

TEXTE

52/2018

Ubiquitäre Schadstoffe – Eintragsinventare, Umweltverhalten und Eintragsmodellierung

Abschlussbericht

TEXTE 52/2018

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3714 21 200 0
UBA-FB 002648

Ubiquitäre Schadstoffe – Eintragsinventare, Umweltverhalten und Eintragsmodellierung

Abschlussbericht

von

Stephan Fuchs, Shari Rothvoß, Snezhina Toshovski
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung/Karlsruher Institut für
Technologie, Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
Gotthard-Franz-Str. 3, Geb. 50.31
76131 Karlsruhe

Abschlussdatum:

März 2018

Redaktion:

Fachgebiet II 2.2 Stoffhaushalt Gewässer
Antje Ullrich

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Juli 2018

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Durch unterschiedlichste anthropogene Nutzungen ist eine Vielzahl von insbesondere persistenten Stoffen ubiquitär in allen Umweltmedien verteilt. Um festgelegte Umweltziele zu erreichen sind wirksame Maßnahmen umzusetzen. Hierfür ist stoffspezifisch die Kenntnis der wichtigsten Quellen und Eintragspfade zwingend notwendig. Modelle sind hier wichtige Werkzeuge, um regional spezifisch grundlegende Aussagen zu liefern. Deutschlandweit wird für den Wasserbereich vom Umweltbundesamt das Modell MoRE (Modelling of Regionalized Emissions) verwendet. Dabei sind Modellaussagen insbesondere für ubiquitäre Stoffe bisher mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Grund sind die nach wie vor bestehenden Datenlücken, sowohl bezogen auf die stoffspezifischen Eingangsdaten, als auch die Validierungsdaten. Um die daraus resultierenden Unsicherheiten zu reduzieren, wurde für die Eingangsdaten, basierend auf dem Umweltverhalten der Stoffe, ein systematischer Plausibilisierungsansatz erarbeitet und auf die bestehenden Datengrundlagen angewendet. Ein Gewässermonitoring mit Langzeitmischproben wurde durchgeführt, um die verfügbaren Validierungsdaten besser interpretieren zu können. Im Ergebnis wurden, mit Blick auf die Verbesserung der Aussagefähigkeit der Modellergebnisse, notwendige Arbeitsschritte für zukünftige Modellierungsarbeiten bzw. künftige Bestandsaufnahmen für ubiquitäre Stoffe formuliert.

Als weiterer wichtiger Baustein für die Prüfung der Einhaltung von Umweltzielen in Fließgewässern, wurde ein Gewässergüteansatz hinsichtlich der Umsetzung in der deutschlandweiten Modellierung geprüft und Empfehlungen für die Umsetzung formuliert.

Abschließend wurde MoRE erfolgreich erweitert um eine separate Modellierung für den PAK Vertreter Benzo[a]pyren. Hintergrund ist, dass in der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (2013/39/EU) Benzo[a]pyren als Leitparameter für weitere PAK-Vertreter beschrieben wird.

Abstract

Due to various anthropogenic uses, a large number of persistent substances are ubiquitously distributed in all environmental media. Effective measures must be implemented in order to achieve defined environmental goals. For this substance-specific knowledge of the most important sources and pathways of emissions is absolutely necessary. Models are important tools for providing regionally specific statements on substance emissions. The MoRE (Modeling of Regionalized Emissions) model is used throughout Germany by the Federal Environment Agency. Model statements, especially for ubiquitous substances, are always associated with considerable uncertainties. The reason for this is the existing data gap, for both the substance-specific input data and the validation data. In order to reduce the resulting uncertainties, a systematic plausibility check was developed. All substance specific input data were clustered according to their environmental behavior and a logic order of expected concentrations was developed. A monitoring with long-term mixed samples at two river gauges was performed to create a basis for a better interpretation of the available validation data from the federal state routine monitoring. Necessary work packages for a further improvement of future modeling work and inventories of ubiquitous substances were formulated.

Another important task of this study was to examine the options for implementation of water quality module in MoRE. Based on two case studies in Hesse and Baden-Wuerttemberg recommendations for a Germany-wide implementation were formulated. A realistic consideration of the internal processes of surface water would significantly improve the assessment of compliance of model results with environmental quality standards.

Finally, MoRE was successfully extended by a separate modeling for the PAH representative benzo[a]pyrene. The background to this is that the Directive on Environmental Quality Standards (2013/39/EU) describes benzo[a]pyrene as a key parameter for other PAHs.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	8
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungsverzeichnis	13
Zusammenfassung.....	16
Summary.....	24
1 Einleitung	31
2 Konzept zur systematischen Plausibilisierung der Modelleingangsdaten.....	33
2.1 Ausgangssituation.....	33
2.2 Das Umweltverhalten	39
2.2.1 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften.....	39
2.2.2 Ableitung von Verhaltensfamilien.....	42
2.2.3 Plausibilisierung des angenommenen Umweltverhaltens.....	45
2.3 Ableitung von Kriterien für die Plausibilisierung stofflicher Eingangsdaten	46
2.4 Ergebnisse der Plausibilitätskontrollen	47
2.4.1 Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe	47
2.4.2 Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe	54
2.5 Zusammenfassung	56
3 Konzentrationsmessungen im Gewässer.....	58
3.1 Monitoring-Konzept.....	58
3.2 Ergebnisse des Gewässermonitorings	62
3.2.1 Abfluss und Feststoffe.....	62
3.2.2 Schadstoffe.....	66
3.2.3 Vergleich mit Daten der Güteüberwachung	71
3.2.4 Schlussfolgerungen	72
4 Machbarkeitsprüfung für die Integration einer Gewässergütemodellierung in der deutschlandweiten Stoffeintragsmodellierung (MoRE)	73
4.1 Umsetzung von Retentions- und Transformationsprozessen	73
4.1.1 Kenntnisstand und Ausgangssituation	73
4.1.2 Strukturelle Umsetzung des Knoten-Kanten-Ansatzes	75
4.1.3 Erprobung der Ansätze zur Beschreibung der Retentions- und Umwandlungsprozesse.....	75
4.2 Prüfung der Datenverfügbarkeit.....	76
4.2.1 Verfügbarkeit der Daten zur Ableitung des Knoten-Kanten Modells	76
4.2.2 Verfügbarkeit der Daten zur Beschreibung gewässerinterner Prozesse	77
4.3 Zusammenfassung	78

5	Modellierung von Benzo[a]pyren-Einträgen	80
5.1	Eingangsdaten und Plausibilisierung	80
5.1.1	Kanalisationssysteme und kommunale Kläranlagen.....	80
5.1.2	Industrielle Direkteinleiter	81
5.1.3	Direkte atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen	82
5.1.4	Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen	85
5.1.5	Erosion.....	86
5.1.6	Binnenschifffahrt.....	96
5.2	Modellierte Benzo[a]pyren-Einträge in Oberflächengewässer	97
5.3	Vergleich Modellergebnisse mit Gewässerfrachten.....	103
5.4	Relation von Benzo[a]pyren und weiteren PAK-Vertretern	104
6	Schlussfolgerungen und Empfehlungen für künftige Bestandsaufnahmen	107
6.1	Empfehlungen für kurzfristig umsetzbare Arbeitsschritte	107
6.2	Empfehlungen für zukünftige Bestandsaufnahmen	107
7	Quellenverzeichnis.....	109
8	Anhang.....	116
8.1	Stoffsteckbriefe.....	116
8.2	Monitoringdaten.....	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Pfadspezifischer mittlerer prozentualer Anteil der Stoffeinträge in Deutschland berechnet mit MoRE -(Schwermetalle und PAK ₁₆ als Mittel der Jahre 2012-2014, Diuron, Isoproteron, Terbutryn, DEHP und Nonylphenol 2008	34
Abbildung 2:	Zur Modellierung in MoRE verwendete Flächen unterschiedlicher Landnutzung (CORINE Land Cover 2012) in Deutschland im Zeitraum 2012-2014	36
Abbildung 3:	Modellierter mittlerer Jahresabfluss in Deutschland im Zeitraum 2012-2014 differenziert nach Abflusskomponenten.....	36
Abbildung 4:	Prozesse und Verteilung von Stoffen zwischen den Umweltkompartimenten Luft, Wasser, Boden sowie Biota und dabei relevante Stoffeigenschaften	40
Abbildung 5:	Relation der in MoRE verwendeten mittleren Konzentrationen von Schwermetallen und PAK ₁₆ im Niederschlags- Drän- und Grundwasser, normiert auf den jeweils höchsten Wert	48
Abbildung 6:	Relation der in MoRE verwendeten mittleren Konzentrationen für Nickel, DEHP und Nonylphenol im Kläranlagenzulauf, im Regenwasserkanal, Mischwasserüberlauf und Kläranlagenablauf, normiert auf den jeweils höchsten Wert.....	52
Abbildung 7:	Relation der Konzentrationen von Schwermetallen, PAK ₁₆ und DEHP im Regenwasserkanal und Mischwasserüberlauf sowie im Kläranlagenablauf	53
Abbildung 8:	Relation der Oberbodengehalte für Schwermetalle und PAK ₁₆ von natürlich bedeckten und landwirtschaftlich genutzten Flächen	54
Abbildung 9:	Relation der Konzentrationen von Diuron, Isoproturon und Terbutryn im Regenwasserabfluss und Mischwasserüberlauf sowie im Kläranlagenzu- und -ablauf.....	55
Abbildung 10:	Landnutzung in den untersuchten Einzugsgebieten (EZG) der Messstellen am Kraichbach in Ubstadt und in der Alb bei Ettlingen	59
Abbildung 11:	Beprobungskampagnen mit unterschiedlicher Abflusscharakteristik.....	63
Abbildung 12:	Zusammenhang zwischen Ereignischarakteristik und Feststoffkonzentration (AFS) im Kraichbach (oben) und in der Alb (unten)	65
Abbildung 13:	Diclofenac- und Isoproturon-Konzentration im Kraichbach und in der Alb (BG-Bestimmungsgrenze)	70
Abbildung 14:	Benzo[a]pyren Konzentrationen an ausgewählten Gütemessstellen der Länder.....	71
Abbildung 15:	Schematische Darstellung eines Knoten-Kanten-Modells.....	74
Abbildung 16:	Schematische Darstellung der Depositionsformen	82
Abbildung 17:	Vergleich der Gesamtdeposition und der spezifischen Deposition auf Gewässerflächen von Benzo[a]pyren (B[a]P) in Deutschland 2014	84

Abbildung 18:	Räumliche Verteilung der Probenahmepunkte zur Messung der Oberbodengehalte in Acker-, Grünland- und Wald-Oberböden	87
Abbildung 19:	Nach Landnutzung und Humusklasse klassifizierte Benzo[a]pyren und PAK ₁₆ Oberbodengehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen	88
Abbildung 20:	Nach Landnutzung und Humusklasse klassifizierte Benzo[a]pyren und PAK ₁₆ Oberbodengehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen	89
Abbildung 21:	Räumliche Verteilung der aggregierten Landnutzungs- und Humusklassen in Deutschland	91
Abbildung 22:	Mittlere PAK ₁₆ -Oberbodengehalte pro Bundesland für a) landwirtschaftliche Nutzflächen und b) natürlich bedeckte Flächen	93
Abbildung 23:	Mittlere Benzo[a]pyren (B[a]P)-Oberbodengehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen und natürlich bedeckter Flächen in den Bundesländern im Vergleich	94
Abbildung 24:	Anhand von Landnutzung und Humusklassen regionalisierte Oberbodengehalte von Benzo[a]pyren (B[a]P) und PAK ₁₆ in Deutschland	95
Abbildung 25:	Benzo[a]pyren-Einträge über verschiedene Eintragspfade in Deutschland im Zeitraum 2006 - 2014	98
Abbildung 26:	Benzo[a]pyren-Einträge in Deutschland im Zeitraum 2006 - 2014 unter der Annahme, dass bei der Bodenpassage eine vollständige Festlegung stattfindet	99
Abbildung 27:	Räumliche Verteilung der modellierten mittleren Benzo[a]pyren (B[a]P)-Einträge in Deutschland im Zeitraum 2011-2014 (links: unter Berücksichtigung der recherchierten Konzentrationen Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen und rechts: ohne Berücksichtigung der der Pfade Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen)	101
Abbildung 28:	Vergleich mittlerer beobachteter und mittlerer modellierter Benzo[a]pyren-Gewässerfrachten an ausgewählten Gütemessstellen im Zeitraum 2006-2014	103
Abbildung 29:	Anteil der PAK-Einzelvertreter am Summenparameter PAK ₁₆ , basierend auf den in Tabelle 28 aufgeführten Daten	105
Abbildung 30:	Vielfaches der Benzo[a]pyren Konzentrationen, basierend auf den in Tabelle 28 aufgeführten Daten	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gewichtete Mittelwerte der aktuell in MoRE für die deutschlandweite pfadspezifische Eintragsmodellierung verwendeten Eingangsdaten für Schwermetalle, PAK ₁₆ , DEHP, Nonylphenol (NP), Diuron, Isoproturon (IS) und Terbutryn.....	38
Tabelle 2:	Kriterien zur Identifikation von persistenten, bioakkumulierenden, toxischen Substanzen (PBT) und sehr persistenten, sehr bioakkumulierenden Substanzen (vPvB) nach REACH.....	41
Tabelle 3:	Ausprägung der wichtigsten für die überregionale, empirische Stoffeintragsmodellierung relevanten Eigenschaften Sorption, Abbaubarkeit und Volatilisation und Herkunftsbereiche	43
Tabelle 4:	Mittlere Konzentrationen von Schwermetallen, PAK, DEHP, Nonylphenol sowie Pflanzenschutzmitteln/Bioziden in der kommunalen Kläranlage und im Straßenabfluss	45
Tabelle 5:	Relation zwischen atmosphärischer Deposition und Oberflächenpotential außerhalb von Agglomerationsräumen für Schwermetalle und PAK ₁₆	50
Tabelle 6:	Relation zwischen Konzentration im Regenwasserabfluss von unbefestigten(= Niederschlagskonzentration) und befestigten Flächen für Schwermetalle, DEHP, Nonylphenol und PAK ₁₆	51
Tabelle 7:	Ergebnisse der Plausibilitätsprüfung hinsichtlich der Relation der mittleren pfadspezifischen Eingangsdaten.....	57
Tabelle 8:	Abflusskennwerte der Alb am Pegel Ettlingen und des Kraichbach am Pegel Ubstadt.....	60
Tabelle 9:	Liste der untersuchten Stoffe und ihrer Bestimmungsgrenzen in der wässrigen Phase.....	61
Tabelle 10:	Probenahmekennwerte am Kraichbach, Pegel Ubstadt.....	62
Tabelle 11:	Probenahmekennwerte in Ettlingen in der Alb	62
Tabelle 12:	Feststoffkonzentrationen (AFS) und Abflusskennwerte der Beprobungskampagnen im Kraichbach und in der Alb	64
Tabelle 13:	Gelöste und partikelgebundene Zink-Konzentration im Kraichbach und in der Alb	67
Tabelle 14:	Gelöste und partikelgebundene Benzo[a]pyren (B[a]P)-Konzentrationen im Kraichbach und in der Alb (kursiv: halbe Bestimmungsgrenze (BG))	68
Tabelle 15:	Gelöste und partikelgebundene DEHP-Konzentrationen im Kraichbach und in der Alb (kursiv: halbe Bestimmungsgrenze (BG))	68
Tabelle 16:	Benötigte Daten zur Ableitung der bundesweiten Knoten-Kanten-Struktur	77
Tabelle 17:	Notwendige Datengrundlagen zur bundesweiten Beschreibung gewässerinterner Prozesse und deren Verfügbarkeit	78

Tabelle 18:	Gemessene Benzo[a]pyren-Konzentrationen im Regenwasserkanal unterschiedlicher Einzugsgebiete.....	81
Tabelle 19:	Modellierte flächengewichtete jährliche Gesamtdositionsraten für Benzo[a]pyren in Deutschland und zugehörigen europäischen Einzugsgebieten.....	83
Tabelle 20:	Vergleich der flächengewichteten, mittleren Gesamtdositionsraten und der mittleren, ökosystemspezifischen Dositionsraten auf Gewässerflächen, sowie der modellierten Einträge auf Gewässerflächen von Benzo[a]pyren im Zeitraum 2012-2014 (Deutschland).....	84
Tabelle 21:	Mittlere Benzo[a]pyren-Konzentrationen im Niederschlag (aus Meldungen an EMEP)	85
Tabelle 22:	Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK ₁₆ -Oberbodengehalte klassifiziert nach Landnutzung und Humusgehalt	89
Tabelle 23:	Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK ₁₆ -Oberbodengehalte klassifiziert nach Waldtyp und Humusgehalt	90
Tabelle 24:	Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK ₁₆ -Oberbodengehalte in Verdichtungsräumen	90
Tabelle 25:	Zuordnung der Landnutzungsklassen des CORINE-Datensatzes zu den Landnutzungsklassen in MoRE und Zuordnung Benzo[a]pyren-Hintergrundwerte zu den Landnutzungsklassen	92
Tabelle 26:	Eingangsdaten des erosionsbedingten Stoffeintrags für Benzo[a]pyren nach Behrendt et al. 1999 und mögliche Korrektur in Bezug auf das Sedimenteintragsverhältnis (SDR) von natürlich bewachsenen Flächen (kursiv).....	96
Tabelle 27:	Gewichtete Mittelwerte der aktuell in MoRE für die deutschlandweite, pfadspezifische Eintragsmodellierung verwendeten Eingangsdaten für Benzo[a]pyren in zwei Varianten	102
Tabelle 28:	Mediane Konzentrationen von PAK-Einzelvertretern und den Summenparametern PAK ₆ und PAK ₁₆ im Niederschlag, Regenabfluss sowie im Kläranlagenzu- und -ablauf	104
Tabelle 29:	Stoffsteckbrief Schwermetalle.....	116
Tabelle 30:	Stoffsteckbrief Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	118
Tabelle 31:	Stoffsteckbrief polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Fortsetzung	121
Tabelle 32:	Stoffsteckbrief Biozide, Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien	124
Tabelle 33:	Probenkenndaten und Feststoffcharakterisierung der Proben aus der Alb bei Ettlingen.....	127
Tabelle 34:	Spurenstoffgehalte der Feststoffproben aus der Alb bei Ettlingen.....	128
Tabelle 35:	Spurenstoffgehalte der filtrierten Wasserproben aus der Alb bei Ettlingen.....	130

Tabelle 36:	Probenkenndaten und Feststoffcharakterisierung der Proben aus dem Kraichbach bei Ubstadt	132
Tabelle 37:	Spurenstoffgehalte der Feststoffproben aus dem Kraichbach bei Ubstadt	133
Tabelle 38:	Spurenstoffgehalte der filtrierten Wasserproben aus dem Kraichbach bei Ubstadt	135

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
AFS	abfiltrierbare Stoffe
AU	Analysegebiet (MoRE)
BCF	Biokonzentrationsfaktor, Verhältnis der Konzentrationen in Organismen und Wasser
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BG	Bestimmungsgrenze
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BKG	Bundesamt für Kartographie
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BW	Baden-Württemberg
C_{org}	Organischer Kohlenstoff
CORINE	coordination of information on the environment
DEHP	Bis(2ethyl-hexyl)phthalat
DT₅₀	dissipation time, Halbwertszeit
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EC	European Commission
ECHA	European Chemicals Agency
EEA	European Environment Agency
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EU	Europäische Union
EW	Einwohnerwert
EZG	Einzugsgebiet
FSS	Feststoffsammler
g	Gramm
h	Stunde
ha	Hektar
HQ1	Hochwasserabfluss – 1-jährig
HQ2	Hochwasserabfluss – 2-jährig
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rhein
IS	Isoproturon
K_d	Dissoziationskonstante
K_H	Henrykonstante
K_{OW}	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
K_{OC}	Adsorptionskoeffizient

KIT-IWG-SWW	Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
km²	Quadratkilometer
l	Liter
LABO	Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LLUR	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein
kg	Kilogramm
LogK_{ow}	Log Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
m³	Kubikmeter
mg	Milligramm
Mio.	Millionen
MNQ	Mittlerer Niedrigwasserabfluss
MoRE	Modelling of Regionalized Emissions
MQ	Mittelwasserabfluss
MSC-East	Meteorological Synthesizing Centre - East
MW	Mischwasser
NCBI	National Center for Biotechnology Information
ng	Nanogramm
NH₄	Ammonium
NILU	Norwegian Institute for Air Research
NO₂	Nitrit
NO₃	Nitrat
NOEC	No Observed Effect Level oder Concentration
NP	Nonylphenol
NSE	Nash-Sutcliffe-Effizienz
oPO₄	Orthophosphat
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	persistente, bioakkumulierende, toxische Substanzen
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register (Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregister)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RL	Richtlinie
RMSE	Root mean square error
RW	Regenwasserabfluss
s	Sekunde

SDR	Sediment Delivery Ratio (Sedimenteintragsverhältnis)
TS	Trockensubstanz
TKN	Summe aus organischem Stickstoff und Ammonium
TNb	gesamter gebundener Stickstoff
TZW	DVGW Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
vPvB	sehr persistente, sehr bioakkumulierende Substanzen
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
WSV	Wasserstraßen- und Schifffahrtsverwaltung
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer

Zusammenfassung

Durch unterschiedliche Produktions- und Konsumaktivitäten wird eine Vielzahl von Stoffen in die Umwelt eingetragen. Viele davon sind mittlerweile weltweit und in allen Umweltmedien (Wasser, Boden, Luft), d.h. ubiquitär, zu finden. In der Regel sind diese Stoffe persistent, d.h. sie werden nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut. Selbst wenn ihre Nutzung auf Grund von gesetzlichen Vorgaben eingestellt wurde, werden sie daher auch weiter in der Umwelt gefunden. Aufgrund ihres Gefährdungspotentials für die Umwelt und die menschliche Gesundheit, liegen für einen Teil dieser Stoffe Zielvereinbarungen, Umweltgrenzwerte und/oder gesetzliche Regelungen bis hin zu Verwendungsverböten vor. Zur Einhaltung von Zielwerten ist eine Reihe von Maßnahmen zur Reduzierung der Stoffeinträge in die Umwelt notwendig. Um wirksame Maßnahmen entwickeln zu können, ist stoffspezifisch die Kenntnis der wichtigsten Quellen und Eintragspfade zwingend notwendig. Modelle können die Grundlagen zur Einschätzung und Bewertung der Eintragsituation sowie zur Beurteilung der Effizienz von Maßnahmen liefern. Im Jahr 2013 wurde erstmals deutschlandweit eine Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste auf der Ebene der Flussgebietseinheiten¹ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) für die prioritären Stoffe der Richtlinie (RL) der Europäischen Union (EU) über Umweltqualitätsnormen (UQN) in der Wasserpolitik (EU 2008, EU 2013) durchgeführt (Umweltbundesamt 2016a). Die Arbeiten wurden durch eine Bund/Länder Arbeitsgruppe koordiniert. Für eine Reihe von Stoffen wurden die wichtigsten Quellen und Eintragspfade ausgewiesen. Dabei kam u.a. das Modell MoRE (Modelling of Regionalized Emissions), das vom Umweltbundesamt (UBA) deutschlandweit verwendet wird, zum Einsatz.

MoRE wurde basierend auf Ansätzen von Behrendt et al. (1999) entwickelt und im Auftrag des UBA und der Länder beständig weiter entwickelt. Auf der Ebene von Flussgebieten können mit MoRE regionalisiert und eintragspfadspezifisch diffuse und punktförmige Schadstoffeinträge (Fuchs et al. 2010) berechnet und die Effizienz von Maßnahmen zur Stoffeintragsreduzierung abgeschätzt werden (Fuchs et al. 2017). Derzeit können mit MoRE für die folgenden Stoffe Aussagen zu Einträgen getroffen werden:

Schwermetalle (Cadmium, Blei, Quecksilber, Nickel und ihre Verbindungen), 16 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Summenparameter (PAK₁₆) der United States Environmental Protection Agency (US-EPA), Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Nonylphenol, die Pestizide Diuron, Isoproturon und Terbutryn sowie für Triclosan und die Arzneimittelstoffe Ibuprofen, Diclofenac, Iomeprol und Sulfamethoxazol.

Die Einträge ins Oberflächengewässer werden in MoRE über die folgenden Eintragspfade abgebildet:

- ▶ Grundwasser
- ▶ Dränagen
- ▶ Oberflächenabfluss
- ▶ atmosphärische Deposition direkt auf Gewässeroberflächen
- ▶ Erosion
- ▶ Kanalisationssysteme
 - Regenwasserkanalisation
 - Mischwasserüberläufe

¹ Ein als Haupteinheit für die Bewirtschaftung von Einzugsgebieten festgelegtes Land- oder Meeresgebiet, das aus einem oder mehreren benachbarten Einzugsgebieten und den ihnen zugeordneten Grundwässern und Küstengewässern besteht (vgl. Art. 3 Abs. 1 WRRL, § 3 Nr. 15 WHG). Es ist die größte nach der WRRL zu bewirtschaftende Raumeinheit. In Deutschland wurden 10 Flussgebietseinheiten ausgewiesen (Donau, Eider, Elbe, Ems, Maas, Oder, Rhein, Schlei/Trave, Warnow/Peene und Weser).

- nicht an Kanalisation und öffentliche Kläranlagen angeschlossene Bevölkerung
- an Kanalisation, aber nicht an öffentliche Kläranlagen angeschlossene Bevölkerung
- ▶ kommunale Kläranlagen
- ▶ industrielle Direkteinleiter.

Bei Schwermetallen werden außerdem Einträge über Altbergbau und bei den PAK₁₆ Einträge über die Binnenschifffahrt berücksichtigt.

Aufgrund von nach wie vor bestehenden Datenlücken ist die Abschätzung der Einträge von Schadstoffen in die Gewässer weiterhin mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Mit ausreichend sensibler Analytik kann heute eine Vielzahl von Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Dennoch besteht mit Blick auf die Eintragsmodellierung für diese Stoffe häufig ein Defizit an repräsentativen Daten. Ursächlich hierfür ist insbesondere, dass für viele Stoffe kein standardisiertes Monitoring in allen relevanten Umweltkompartimenten und mit ausreichend sensiblen analytischen Methoden durchgeführt wird. Die verfügbaren Daten resultieren aus Einzelinitiativen von Umweltbehörden oder Forschungseinrichtungen, sind immer unvollständig und bisweilen mit Methoden erhoben, die für die Aufgaben der Stoffbilanzierung ungeeignet sind.

Damit entsteht das Grundproblem, dass bei limitierter Kenntnis- und Datenlage eine räumlich differenzierte Beschreibung des mittleren Systemverhaltens durchzuführen ist. Dies ist zwangsläufig mit Unsicherheiten in den Modellaussagen und dem Risiko verbunden, dass die Maßnahmenpriorisierung fehlerhaft ist. Die fachlich begründete Reduzierung der bestehenden Unsicherheiten ist daher eine Daueraufgabe der Stoffeintragsmodellierung.

Plausibilisierung stofflicher Eingangsdaten

In diesem Vorhaben wurden insbesondere für die in MoRE integrierten ubiquitären Stoffe (Schwermetalle, PAK, DEHP, Nonylphenol, Diuron, Isoproturon und Terbutryn) systematisch die Schwachstellen der Modellierung aufgearbeitet und geeignete Schritte zur Verbesserung für zukünftige Arbeiten vorbereitet. Ein Hauptaugenmerk der Arbeiten lag darauf, die stofflichen Eingangsdaten für das Modellsystem MoRE zu verbessern. Hierfür wurde ein auf dem Umweltverhalten der Stoffe basierender Plausibilisierungsansatz erarbeitet.

Die betrachteten Stoffe wurden nach ihrem Umweltverhalten, das sich in den für die Modellierung wichtigsten Eigenschaften (Abbaubarkeit, Sorptionsfähigkeit und Volatilisation) niederschlägt, in zwei Gruppen (Verhaltensfamilien) zusammengefasst:

- ▶ Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe und
- ▶ Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe.

Unter Berücksichtigung der genannten Stoffeigenschaften, der Herkunftsbereiche und der Art der Primäremissionen, wurden für die Verhaltensfamilien logische Zusammenhänge bezüglich der Relation der Konzentrationen der Stoffe für unterschiedliche Eintragspfade und in verschiedenen Umweltkompartimenten entwickelt. In der Gruppe der persistenten, vorwiegend partikulär gebundenen Stoffe wurden die Schwermetalle, die PAK, DEHP und Nonylphenol zusammengefasst. Für diese Stoffe ist zu erwarten, dass der Rückhalt bei der Bodenpassage grundsätzlich zu geringen Konzentrationen in Drainage- und Grundwasser führt, wenn keine geogenen Quellen vorliegen. Gleichzeitig sind in sehr geringem Maße gelöste Konzentrationen im Oberflächenabfluss zu erwarten. Die Elimination aus dem Abwasser durch Sorption an Klärschlamm führt zu geringen Konzentrationen im Kläranlagenablauf. Mit Blick auf das Vorkommen der Stoffe sollten in den unterschiedlichen Medien für die Eingangsdaten die folgenden Kriterien gegeben sein:

1. Niedrige Konzentrationen im Niederschlags-, Drainage- und Grundwasser
2. Konzentration im Grundwasser < Drainageablauf
3. Konzentration Drainageablauf < Niederschlagswasser

4. Atmosphärische Depositionsrates < Oberflächenpotenzial versiegelter Flächen
5. Konzentration im Regenabfluss von unbefestigten Flächen < Regenabfluss befestigter Flächen
6. Konzentration im Kläranlagenablauf << Kläranlagenzulauf
7. Im urbanen Raum über Schmutzwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Regenwasserkanal < Mischwasserüberlauf < Kläranlagenzulauf
8. Im urbanen Raum über Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf < Kläranlagenzulauf ≤ Mischwasserüberlauf < Regenwasserkanal.

Der Gruppe der persistenten, vorwiegend gelösten Stoffe wurden Diuron, Isoproturon und Terbutryn zugeordnet. Für diese Stoffe findet in der Bodenpassage nur ein geringer Rückhalt durch Sorption statt, sodass die Stoffe mit dem Sickerwasser den Drainageablauf und das Grundwasser erreichen können. Der geringe Rückhalt im Oberboden führt zu einer größeren Bedeutung der gelösten Stoffeinträge über Oberflächenabfluss. Die geringe Elimination aus dem Abwasser durch Sorption an Klärschlamm und der geringe Abbau in Kläranlagen ohne vierte Reinigungsstufe führen zu Konzentrationen im Kläranlagenablauf, die nahe der Zulaufkonzentration sind. Für diese Stoffgruppe sollten mit Blick auf die Modelleingangsdaten die folgenden Kriterien gegeben sein:

1. Konzentration im Grundwasser ≤ Regenwasser und Drainageablauf
2. Atmosphärische Depositionsrates < Oberflächenpotenzial versiegelter Flächen
3. Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf < Abfluss Gewerbeflächen
4. Im urbanen Raum über Schmutzwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Regenwasserkanal < Mischwasserüberlauf < Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf
5. Im urbanen Raum über Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf ≤ Mischwasserüberlauf < Regenwasserkanal.

In einem anschließenden Arbeitsschritt wurde der beschriebene systematische Ansatz zur Plausibilitätsprüfung der Modelleingangsdaten für jeden der Stoffe angewendet. Die Ergebnisse der systematischen Plausibilitätsprüfung zeigen, dass für eine Reihe der derzeit verwendeten Modelleingangsdaten eine weitere Prüfung der Repräsentativität der Primärdaten dringend erforderlich und weitere Arbeitsschritte bezogen auf zukünftige Modellierungsaktivitäten notwendig sind. Für Niederschlag, Drainageablauf und Grundwasser wurden insbesondere für die Schwermetalle mit Ausnahme von Zink und Blei die Eingangsdaten als *weiter zu prüfen* und einzelne sogar als *unplausibel* eingeschätzt. Für kommunale Kläranlagen und die Kanalisationssysteme sind insbesondere die Eingangsdaten für Terbutryn, die PAK₁₆ und DEHP im Vergleich zueinander *unplausibel*. Die aktuell verwendeten Werte für das gewerbliche Schmutzwasser erscheinen grundsätzlich zu hoch. Darüber hinaus erscheinen die Oberbodengehalte für Quecksilber und PAK₁₆ auf natürlich bedeckten Flächen im Vergleich zu landwirtschaftlich genutzten Flächen als eher *unplausibel*. Für die PAK₁₆ konnte hier im Verlauf des Vorhabens eine neue Datenbasis implementiert und diese Unplausibilität damit eliminiert werden.

Im Rahmen dieses Vorhabens konnte ein anwendbarer Ansatz zur systematischen Prüfung bestehender oder neuer stofflicher Eingangsdaten entwickelt werden. Durch einen Kriterienkatalog zur Beschreibung des Umweltverhaltens von Stoffen wurde eine übertragbare Grundlage geschaffen, um für alle in der Stoffeintragsmodellierung berücksichtigten Stoffe ein in sich logisches Zahlengerüst abzuleiten. Die Basis sind selbstverständlich valide Messdaten in ausreichendem Umfang, nicht nur für die Modellierung der Einträge, sondern auch zur Berechnung der im Gewässer transportierten Schadstofffrachten. Die Validierung der Modellergebnisse anhand von validen Gewässerfrachten ist unverzichtbar zur Einschätzung ihrer Plausibilität.

Insbesondere bei Stoffen, die vorwiegend partikelgebunden transportiert werden, ist aber die Gewässerfracht häufig unterschätzt, da Tage mit erhöhtem Abfluss in den verfügbaren Daten unterrepräsentiert sind. Bei Stoffen, die im Wesentlichen aus Punktquellen eingetragen werden (Arzneimittelstoffe), kann es aus dem gleichen Grund zu einer deutlichen Überschätzung der tatsächlichen Gewässerfracht-

ten kommen. Ein grundsätzliches Problem der realitätsnahen Quantifizierung der Stoffeinträge ergibt sich bei ubiquitären Stoffen und allgemein Spurenstoffen aus den niedrigen Umweltkonzentrationen. Das führt dazu, dass die Messwerte häufig unterhalb der verwendeten analytischen Bestimmungsgrenze (BG) liegen.

Angepasstes Gewässermonitoring

Festzuhalten bleibt, dass die aus Standardprogrammen verfügbaren Monitoringdaten häufig lückenhaft und nur bedingt geeignet sind, um verlässliche jährliche Gewässerfrachten abzuleiten. Um aber verfügbare Validierungsdaten besser interpretieren zu können, wurde im Rahmen dieses Vorhabens ein Monitoring mit Feststoffsammlern (FSS) zur Herstellung abflussgewichteter Langzeitmischproben an zwei Standorten durchgeführt. Ziel dieses Monitorings war es, für zwei Beispielgebiete (Ettlingen an der Alb und Ubstadt am Kraichbach) eigene Konzentrationsdaten zu erzeugen, um Unsicherheiten von Immissionsdaten für ubiquitäre Stoffe als Basis für die Modellvalidierung besser abzuschätzen. Um einen möglichst repräsentativen Teil des Abflussgeschehens zu beproben, wurden Probenahmesammler konstruiert, die abflussgewichtet, großvolumige Mischproben gewinnen können. Die gewählte Probenahmestrategie ermöglichte eine getrennte Untersuchung von Flüssig- und Festphase. Durch die Untersuchung der Festphase können für partikelgebundene Schadstoffe analytisch besonders niedrige BG erreicht werden.

Das umgesetzte Monitoringkonzept in Verbindung mit sensiblen Analysemethoden (niedrige BG) ist geeignet, um valide Konzentrationsdaten in Oberflächengewässern zu erzeugen. Die durch das große Volumen gegebene Option der getrennten Analyse von Feststoffen und Wasserphase erlaubt für vorwiegend partikelgebundene Schadstoffe, insbesondere bei geringen Umweltkonzentrationen, eine deutlich zuverlässige Bestimmung der im Gewässer vorherrschenden Gesamtkonzentrationen. Über die Langzeitmischproben kann die Variabilität der Einzelbefunde deutlich reduziert werden. Das Ziel des Monitorings, für verschiedene Abflusssituationen repräsentative Konzentrationen abzuleiten, konnte nicht vollumfänglich erreicht werden, da der kurze Untersuchungszeitraum vor allem durch Niedrig- und Mittelwasserabflüsse geprägt war. Ein angepasstes Monitoringkonzept sollte daher mindestens über ein Jahr andauern und sich in mehrere Untersuchungsphasen gliedern. Es sollte mit einer Phase starten, die in ausreichender Anzahl Daten zu Niedrig- und Mittelwasserabflüssen enthält. Anschließend sollten nur noch Abflüsse untersucht werden, die ein Vielfaches (z.B. 2fach) des gewässerspezifischen Mittelwasserabfluss (MQ) überschreiten. Auf diese Weise könnten für verschiedene kategorisierte Abflusssituationen repräsentative Konzentrationen erzeugt werden, die die stoffspezifisch unterschiedlichen Abhängigkeiten zwischen Abfluss und Stoffkonzentrationen abbilden. Da ein hoher Bedarf an validen Konzentrationsdaten besteht, um eine Plausibilisierung der Ergebnisse der Eintragsmodellierung durchführen zu können, erscheint eine gezielte Beprobung verschiedener Abflusssituationen ein hierfür praktikabler Weg. Mit leistbarem Aufwand kann so eine belastbare Datenbasis erzeugt werden. Dies kann grundsätzlich auch durch ein hochfrequentes Monitoring erreicht werden, das jedoch aufgrund der damit verbundenen Kosten kaum umsetzbar ist.

Berücksichtigung gewässerinterner Prozesse

Um einen Vergleich zwischen Eintrag und Gewässerfracht durchführen zu können, ist es erforderlich die gewässerinternen Prozesse, die ggf. zu einer deutlichen Minderung der Einträge führen, adäquat abzubilden. Nur so kann, mit Blick auf die Bewirtschaftung von Flusseinzugsgebieten, die Einhaltung von gewässerrelevanten Umweltzielen, beispielsweise Umweltqualitätsnormen, bei entsprechender Eintragungssituation, geprüft werden. Gewässerinterne Prozesse, wie Abbau oder dauerhafte Retention, werden in MoRE für Schadstoffe bisher nach einem sehr einfachen methodischen Ansatz abgebildet. Es werden stoffspezifische Koeffizienten abgeleitet, welche die Differenz zwischen modellierten und beobachteten Frachten unter Berücksichtigung hydraulischer Kenngrößen erklären können.

Ziel für die bundesweite MoRE-Anwendung sollte es sein die gewässerinternen Prozesse angemessen, d.h. unter Berücksichtigung der betrachteten Maßstabsebene und der verwendeten empirischen An-

sätze und der Eingangsdaten, zu betrachten. Aus diesem Grund sollen künftig auch in der deutschlandweiten Modellierung gewässerinterne Retentions- und Umwandlungsprozesse entlang von Gewässerstrecken regionalisiert modelliert werden, sofern die verfügbaren Daten dies ermöglichen. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden daher auf Basis des aktuellen Kenntnisstandes zu verfügbaren Ansätzen und Eingangsdaten, Empfehlungen für die bundesweite Modellierung abgeleitet. Ein weit verbreiteter Ansatz zur Abbildung von Retentions- und Umwandlungsprozessen sind Knoten-Kanten-Modelle, die das Gewässernetz in Knoten (Mündungen, Messstationen, Punktquellen) und Kanten (Gewässerabschnitte) unterteilen. Im Knoten-Kanten-Modell werden Stoffe im Gewässer entlang des Abflussbaumes weitergereicht. Die Knoten bilden dabei unter anderem Bilanzpunkt, entlang der Kanten werden die gewässerinternen Retentions- und Umwandlungsprozesse modelliert. Da stets das gesamte oberliegende Einzugsgebiet berücksichtigt wird, kann an den Knoten mit Gütemessstellen und Pegeln eine Validierung der Frachten und Konzentrationen durchgeführt werden.

Die bisher realisierte Eintragsberechnung auf Basis von Analysegebieten und die Tatsache, dass MoRE die Stoffeinträge auf Jahresebene berechnet, führt zu fachlichen und technischen Problemen bei der Umsetzung von Prozessen im Gewässerschlauch. Die Umsetzung eines Ansatzes zur Berücksichtigung der Gewässergüte erfordert beispielsweise eine zeitlich höher aufgelöste Betrachtung. Eine Möglichkeit dies umzusetzen wäre eine quartalsweise Modellierung der Einträge. Sowohl bezogen auf die räumliche Umsetzung eines Knoten-Kanten-Ansatzes, als auch auf eine höhere zeitliche Auflösung, ist eine Anpassung der aktuellen MoRE-Struktur erforderlich. Darüber hinaus ist es notwendig zu prüfen, ob die notwendigen Eingangsdaten bundesweit verfügbar vorliegen. Wichtige Einflussgrößen für Retentions- und Umwandlungsprozesse sind insbesondere:

- ▶ Temperatur
- ▶ Globalstrahlung
- ▶ Aufenthaltszeit als Funktion von Fließgeschwindigkeit und Gewässerprofil

Die Arbeit in anderen Projekten hat gezeigt, dass der Ansatz der Knoten-Kanten-Modelle zur Berücksichtigung gewässerinterner Prozesse mit MoRE geeignet ist. Alle notwendigen strukturellen Anpassungen wurden bereits umgesetzt und können auf eine bundesweite Anwendung übertragen werden. Darüber hinaus wurden geeignete Ansätze zur Abbildung von Retentions- und Umwandlungsprozessen an zwei Stoffen unterschiedlicher Eigenschaften erprobt.

Die Prüfung der Datenverfügbarkeit hat ergeben, dass die notwendigen Eingangsdaten für die Erstellung eines bundesweiten Knoten-Kanten-Modells aktuell noch nicht vorliegen. Insbesondere fehlen die Geodaten eines geeigneten Gewässernetzes und Informationen zu wichtigen Querbauwerken. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit eines konsistenten Wasserhaushaltes, sowie davon abgeleiteten mittleren Aufenthaltszeiten des Wassers zwischen zwei Knoten eine essentielle Voraussetzung für die bundesweite Umsetzung eines Güteansatzes zur Abbildung von relevanten Retentionsprozessen.

Modellierung von Benzo[a]pyren

Ein weiterer wichtiger Schwerpunkt dieses Vorhabens war es zu prüfen, ob die Integration von Benzo[a]pyren als PAK-Einzelvertreter in MoRE möglich ist. Bisher wurden keine PAK-Einzelvertreter, sondern nur die 16 EPA-PAK als Summenparameter in MoRE berücksichtigt. Mit der Fortschreibung der UQN-RL und mit Blick auf die kommenden Bestandsaufnahmen der Emissionen, Einleitungen und Verluste scheint dies allerdings ein wichtiger Schritt, da Benzo[a]pyren als Leitparameter für die in Anhang II unter Nr. 28 gelisteten PAK definiert wurde.

Für die Modellierung der Einträge kann davon ausgegangen werden, dass Benzo[a]pyren über alle neun auch PAK₁₆-relevanten Eintragspfade in die Gewässer eingetragen wird und für diese Pfade Eingangsdaten benötigt werden. Hinsichtlich des Umweltverhaltens ist Benzo[a]pyren wie die anderen PAK der Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe“ zuzuordnen. Mit seinen fünf Ringen neigt es stark zur Sorption und ist sehr schwer abbaubar. Dies sollte sich in den

verwendeten Eingangsdaten widerspiegeln. Als verkehrsbürtiger Schadstoff wird Benzo[a]pyren hauptsächlich über den Luftpfad (Abgase) oder Reifenabrieb freigesetzt. Von versiegelten Flächen, auf denen Benzo[a]pyren deponiert, wird es bei Regenereignissen in die Kanalisationssysteme und die kommunalen Kläranlagen eingetragen, wo es zu großen Teilen zurückgehalten wird.

Im Ergebnis der Arbeiten konnten für alle Eintragspfade mit Ausnahme für die industriellen Direkteinleiter plausible Eingangsdaten abgeleitet werden. Auch der Beitrag der industriellen Indirekteinleiter konnte wegen fehlender Eingangsdaten nicht berücksichtigt werden. Allerdings ist davon auszugehen, dass das Fehlen dieses Eingangsdatums, bezogen auf den Gesamteintrag, nur wenig Einfluss hat.

Insbesondere zur Berücksichtigung der Einträge über die atmosphärische Deposition direkt auf Gewässerflächen, konnte ein neuer und aus fachlicher Sicht plausiblerer Datensatz verwendet werden als bisher. Bisher wurde für diesen Eintragspfad die Gesamtdeposition nach European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) verwendet. Seit einiger Zeit modelliert EMEP für ausgewählte Stoffe ökosystemspezifische Depositionsraten. Für Gewässerflächen werden dabei im Vergleich zur Gesamtdeposition geringere Depositionsraten modelliert. Das erscheint plausibel, da der atmosphärische Direkteintrag von der trockenen Deposition dominiert wird, die im Gegensatz zur nassen Deposition stark rezeptorabhängig ist. Glatte Oberflächen, wie beispielsweise Gewässer, nehmen daher deutlich weniger Schadstoffe auf als Flächen mit hoher Rauigkeit. Diese ökosystemspezifischen Depositionsraten liegen auch für die Schwermetalle Cadmium, Blei und Quecksilber vor.

Auch für die Oberbodengehalte liegt ein aktueller, hochaufgelöster Eingangsdatensatz vor, der zur erheblichen Verbesserung der Modellaussagen geführt hat. Er ermöglichte es weiterhin das im Rahmen der Plausibilitätsprüfung identifizierte unplausible Verhältnis der PAK₁₆ Oberbodengehalte auf natürlich bedeckten und landwirtschaftlich genutzten Flächen aufzulösen. Im Zusammenhang mit der Nutzung der neuen Eingangsdaten wurde der methodische Ansatz zur Beschreibung der erosiven Einträge von natürlich bedeckten Flächen, insbesondere für überwiegend luftbürtige Stoffe, angepasst. Der Sedimenteintrag von natürlich bedeckten Flächen wird zukünftig analog zum Sedimenteintrag von Grünlandflächen berechnet

Diese Anpassungen hinsichtlich der Modelleingangsdaten und der methodischen Ansätze wurden rückwirkend bis zum Jahr 2010 durchgeführt und resultieren im Zeitraum 2006–2010 in einem mittleren Benzo[a]pyren Eintrag von 359 kg pro Jahr (a) und im nachfolgenden Berechnungszeitraum (2011–2014) von 285 kg/a. Aufgrund der nicht quantifizierbaren industriellen Direkteinleiter ist davon auszugehen, dass die ausgewiesenen Jahresfrachten um wenige Prozentpunkte (1 - 3 %) unterschätzt werden.

In der Wichtung der einzelnen Eintragspfade zeigt sich, dass über die Kanalisationssysteme im urbanen Raum die höchsten Einträge (zwischen 31 und 47 % der Gesamteinträge) erfolgen. Die Kläranlagen als Punktquellen, die Binnenschifffahrt und die Dränagen spielen eine untergeordnete Rolle, während die Pfade Erosion, Grundwasser, Oberflächenabfluss und atmosphärische Deposition mit 10 bis 20 % der Gesamteinträge ähnlich relevant sind. Für Benzo[a]pyren ist allerdings aufgrund seiner Stoffeigenschaften von einer nahezu vollständigen Festlegung auszugehen. Um dies abzubilden wurde in einer Variantenbetrachtung eine Neuberechnung der Benzo[a]pyren-Einträge durchgeführt. Es wurde angenommen, dass die Konzentrationen im partikelfreien Oberflächen-, Drainage- und Grundwasserabfluss Null sind. Mit diesen Annahmen sinkt der Eintrag im Jahresmittel (2011–2014) um 85 kg/a. Die Kanalisationssysteme wären im gleichen Zeitraum für zweidrittel der Einträge verantwortlich. Das Beispiel verdeutlicht abermals die Notwendigkeit der Plausibilisierung aller Eingangsdaten anhand des Umweltverhaltens der betrachteten Stoffe. Es zeigt weiterhin, dass selbst dann, wenn das Konzentrationsniveau der abgeleiteten Konzentrationsdaten einen scheinbar logischen Zusammenhang ergibt, die Frachtberechnung offensichtliche Unplausibilitäten offenlegt.

Um die Ergebnisse der Eintragsberechnung zu plausibilisieren, wurden die mittleren Jahreseinträge den aus Abfluss- und Gütemessungen berechneten mittleren Gewässerfrachten gegenüber gestellt. Es

zeigt sich dabei für die Mehrzahl der Pegel eine gute Übereinstimmung. Allerdings weichen die Einträge an einigen Pegeln sowohl im Bereich geringer als auch hoher Werte signifikant von den Gewässerfrachten ab. Die Abweichung ist dabei gegenläufig. Es konnte insbesondere für dieses Verhalten bisher keine abschließende Erklärung gefunden werden. Eine systematische Unter- oder Überschätzung der Benzo[a]pyren-Einträge kann nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend wird die Implementierung von Benzo[a]pyren in MoRE als erfolgreich und die erzeugten Ergebnisse zu den pfadspezifischen Einträgen, unter Berücksichtigung und transparenter Beschreibung der bestehenden Datenunsicherheiten, als plausibel angesehen.

Da nicht für alle Umweltmedien Messdaten für alle PAK Einzelvertreter vorliegen, wurde im Rahmen dieses Vorhabens geprüft, ob auf Basis von Messwerten eines einzelnen PAK-Vertreter Aussagen zu möglichen Konzentrationen anderer PAK-Einzelvertreter oder von PAK-Summenparametern getroffen werden können. Für diese Prüfung wurden Untersuchungen in spezifischen Umweltmedien herangezogen, die einen hohen Anteil von Messwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen (z.B. verfügbare Niederschlagsdaten, Messungen im Regenabfluss und Kläranlagenuntersuchungen).

Betrachtet man zunächst den Leitparameter Benzo[a]pyren, so ist festzustellen, dass sein Anteil am Summenparameter PAK₁₆ in den untersuchten Datensätzen vergleichsweise wenig schwankt. Im Niederschlag beträgt er 0,02, in Regenabflüssen 0,03, für den Kläranlagenzulauf 0,04 und für den Kläranlagenablauf 0,02. Dies gilt mit Ausnahmen des Niederschlags auch für die PAK₆. Der Benzo[a]pyren-Anteil schwankt hierfür lediglich zwischen 0,10 und 0,11 %. Die Abschätzung einer Konzentration für die Summenparameter PAK₆ und PAK₁₆ auf der Grundlage von gemessenem Benzo[a]pyren scheint daher für die verschiedenen Umweltmedien durchaus möglich. Die Ableitung von Konzentrationen weiterer PAK-Vertreter ist im Vergleich hierzu mit deutlich größeren Unsicherheiten behaftet. Dies ist derzeit vor allem durch die sehr limitierte Datenbasis begründet.

Grundsätzlich ist die Übertragung eines bekannten PAK-Verteilungsmusters im Zulauf einer kommunalen Kläranlage auf die Komponenten Niederschlag und Regenabfluss möglich, da der PAK-Eintrag in die Kanalisation vor allem durch die trockene und nasse Deposition stattfindet und die Schmutzwasseranteile primär verdünnend wirken ohne das Muster maßgeblich zu verändern.

Sowohl im Ergebnis der systematischen Plausibilitätsprüfung der aktuellen Modelleingangsdaten als auch durch die Modellerweiterungen wurde weiterer Prüfbedarf und entsprechend notwendige weitere Arbeitsschritte identifiziert, um für künftige Bestandsaufnahmen ubiquitärer Stoffe bundesweit zu plausibleren und aussagekräftigeren Ergebnissen zu kommen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen kurzfristig umsetzbaren Arbeitsschritten und auf Grund des Umfangs mittel- bis langfristig angelegten Arbeiten.

Mit kurzfristigem und überschaubarem Aufwand konnten durch die Erweiterung der Modellierung um den PAK-Einzelvertreter Benzo[a]pyren einzelne Datengrundlagen verbessert und bei der Plausibilitätsprüfung identifizierte Datenunsicherheiten bereits bearbeitet werden. Dazu zählen:

- Die Verwendung der ökosystemspezifischen Depositionsraten für den direkten atmosphärischen Eintrag auf Gewässerflächen für die Stoffe PAK₁₆, Cadmium, Quecksilber und Blei.
- Die Verwendung neuer Oberbodengehalte für die PAK₁₆ und damit die Auflösung der Unplausibilität im Vergleich der Werte für natürlich bedeckte und landwirtschaftlich genutzte Flächen.
- Die Anpassung des Sedimenteintragsverhältnisses für natürlich bedeckte Flächen.

Darüber hinaus können durch die Integration der Ergebnisse aus aktuell laufenden und in naher Zukunft abgeschlossenen Projekten weitere Verbesserungen der Modellaussagen erreicht werden. Dazu zählen:

- ▶ Die Verwendung aktueller Emissionsfaktoren für den Eintrag aus kommunalen Kläranlagen auf Basis der Ergebnisse eines deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhabens.
- ▶ Die stoffliche Erweiterung des Modells für kommunale Kläranlagen für die Stoffe aus einem deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhaben (neue Stoffe der UQN-RL (2013/39/EU) und weitere Biozide).

Die bei der Plausibilitätsprüfung aufgedeckten Datenunsicherheiten bis hin zu den als unplausibel eingeschätzten Eingangsdaten, können teilweise nur mit größerem zeitlichem Aufwand weiteren Prüfungen unterzogen werden. Langfristiges Ziel sollte es sein eine vollständige Plausibilität der verwendeten Eingangsdaten zu erreichen. Der erste Schritt hierfür ist, die Ergebnisse der Plausibilitätsprüfung aufzugreifen und, bezogen auf jedes der in der Prüfung angewendeten Kriterien, die vertrauenswürdigste Datenquelle zu identifizieren. Die anderen Eingangsdaten sind dann unter Berücksichtigung des über das Umweltverhalten abgeleiteten Kriterien, anzupassen. Dies sollte in Form von Variantenberechnungen erfolgen, die im Modell dokumentiert werden. Über die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse sind anschließend Empfehlungen für das weitere Vorgehen abzuleiten.

Ein weiterer wichtiger Schritt wäre die Umsetzung eines bundesweiten Ansatzes für eine Gewässergütemodellierung für Schadstoffe. Dies ermöglicht nicht nur eine bessere Ergebnisvalidierung, sondern eröffnet weitere Möglichkeiten zur Beurteilung des Erreichens festgelegter gewässerrelevanter Umweltziele bei entsprechender Eintragssituation. In diesem Sinne ist dies ein wichtiger Baustein u.a. für die Beurteilung der Wirksamkeit von Eintragsminderungsmaßnahmen.

Langfristig sollte auch die Fortschreibung der Liste der in MoRE integrierten Stoffe erfolgen z.B. Arzneimittelstoffe und Biozide.

Summary

A variety of substances are discharged into the environment by production and consumption activities. Since then, many of them are found ubiquitously in all environmental media (water, soil, air). In general, these substances are persistent, which means they are only broken down very slowly or not at all. Even if their use has been discontinued due to legal requirements they are still found in the environment. Because of their hazard potential for the environment and risk to human health, target agreements, environmental quality standards and/or legal regulations up to prohibition of use are defined for a few of these substances. To comply with the target values, measures to reduce the input into the environment are still needed for a number of substances. Substance-specific knowledge of the most important sources and pathways is absolutely necessary to be able to develop effective measures. Models provide the basis for assessing and evaluating the emissions as well as evaluating the efficiency of the measures. In 2013, an inventory of emissions, discharges and losses on the level of river basins² of the Water Framework Directive was carried out for the first time across the whole of Germany for priority substances of the European Union directive on environmental quality standards (EQS) in the field of water policies (EU 2008, EU 2013). The work was coordinated by an working group of the Federal States and the Federal Government. The most important sources and pathways for several substances were identified (Umweltbundesamt 2016a). Amongst others, the MoRE (Modeling of Regionalized Emissions) model was implemented, used by the Federal Environmental Agency (UBA) throughout Germany.

MoRE was developed based on an approach by Behrendt et al. (1999) and has consistently been developed on behalf of the UBA and the federal states. On the level of river basins, MoRE calculated regionalised and pathway-specific diffuse and point source emissions (Fuchs et al. 2010) and the efficiency of measures to reduce those pollutant emissions could be estimated (Fuchs et al. 2017). Currently, MoRE can provide statements on the emissions of the following substances:

Heavy metals (cadmium, lead, mercury, nickel and their compounds), PAH₁₆, bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), nonylphenol, the pesticides diuron, isoproturon and terbutryn as well as triclosan and the pharmaceuticals ibuprofen, diclofenac, iomeprol and sulfamethoxazole.

In MoRE the emissions into surface waters are depicted via the following pathways:

- ▶ groundwater
- ▶ tile drainages
- ▶ surface runoff (overland flow)
- ▶ atmospheric deposition directly on water surfaces
- ▶ soil erosion
- ▶ sewer systems
 - storm sewers in the separate sewer system
 - combined sewer overflows
 - population connected to a sewer system but not to waste water treatment plants
 - population not connected to a sewer system
- ▶ municipal waste water treatment plants
- ▶ industrial direct dischargers.

² A land or maritime area set as main unit for the management of catchment areas, existing of one or more adjacent catchment areas and their assigned groundwaters and coastal waters (comp. art. 3 (1) WFD, § 3 no. 15 WHG / Federal Water Act). It is the largest manageable area according to the Water Framework Directive. In Germany, ten river basins were established (Danube, Eider, Elbe, Ems, Meuse, Odra, Rhine, Schlei/Trave, Warnow/Peene and Weser).

In the case of heavy metals, emissions from historic mining activities are considered, for PAH₁₆ emissions from inland navigation are considered.

Due to persisting gaps in the data, the estimation of pollutants emitted into the surface waters still entails considerable uncertainties. Nowadays, sensitive analytics can determine a wide range of substances in different environmental compartments. But there is still a deficit of representative data for modelling emissions for these substances. This is mainly due to the fact that there is no standardised monitoring in all relevant environmental compartments with sufficient sensitive analytical methods. The available data results from individual efforts of environmental agencies or research facilities are always incomplete and so far are following methods that are unsuitable for the purpose of emissions balancing.

This creates the general problem that, given a limited knowledge and data situation, a spatially differentiated description of the average system behaviours has to be carried out. This is inevitably linked to uncertainties in the model statements and leads to the risk of a faulty prioritising of measures. The professionally justified reduction of existing uncertainties and is therefore a continuous task of emission modelling.

Plausibility check of substance related input data

This project systematically worked on the weak points of the modelling especially for the ubiquitous substances integrated into MoRE (heavy metals, PAH, DEHP, nonylphenol, diuron, isoproturon and terbutryn) and elaborated appropriate steps to improve it for further research. A main aspect of the work was to improve the substance related input data for the MoRE model system. For this purpose a plausibility approach was developed based on the environmental behaviour of the substances.

The substances considered were grouped into two groups (groups with the same behaviour) according to their environmental behaviour, which reflects the relevant properties for the modelling (degradability, sorption capacity and volatilisation):

- ▶ persistent, predominantly particulate bound substances
- ▶ persistent, predominantly dissolved substances

Considering the mentioned substance properties, the origin and the type of primary emissions, logical correlations concerning the substance concentrations for different pathways and in different environmental compartments were derived for the groups with the same behaviour. In the group of the persistent, predominantly particulate bound substances the heavy metals, PAH, DEHP and nonylphenols were combined. For these substances it is expected that the retention during infiltration generally leads to low concentrations in tile drainage and groundwater runoff if there are no geogenous sources. At the same time, very low solute concentrations are expected in the surface runoff. The elimination from waste water by sorption on sewage sludge leads to low concentrations in the discharge of the waste water treatment plants. Therefore, with regard to the occurrence of those substances in the different media, the following criteria should be given for the input data.

1. low concentrations in precipitation, tile drainage and groundwater runoff
2. concentrations in groundwater < tile drainage runoff
3. concentrations in tile drainage runoff < precipitation runoff
4. atmospheric deposition rate < surface load of sealed areas
5. concentrations in rainfall runoff from unpaved areas < rainfall runoff from sealed areas
6. concentration in effluent of waste water treatment plant << inflow of waste water treatment plant
7. emissions in urban areas via sewage runoff: concentrations in effluent of waste water treatment plant ≤ storm sewers < combined sewer overflows < inflow of waste water treatment plant
8. emissions in urban areas via precipitation runoff: concentrations in effluent of waste water treatment plant < concentrations in inflow of waste water treatment plant ≤ combined sewer overflow < storm sewers

Diuron, isoproturon and terbutryn were assigned to the group of persistent, predominantly dissolved substances. These substances only have a low retention by sorption in the soil passage, so that those substances can reach the tile drainage runoff and groundwater with the seepage water. Low retention in the topsoil leads to a greater importance of the solved emissions via surface runoff. The low elimination from the waste water by sorption on sewage sludge and the low degradation in waste water treatment plants without a fourth treatment stage leads to concentrations in the effluent of waste water treatment plant being close to the inflow concentrations. Therefore, the following criteria should be given for this substance group with regards to the model input data:

1. concentrations in groundwater $\leq$ rainwater and tile drainage runoff
2. atmospheric deposition rate $<$ surface load of sealed areas
3. concentration in effluent of waste water treatment plant $\leq$ inflow of waste water treatment plant $<$ runoff from commercial sites
4. emissions in urban areas via sewage runoff: concentration in storm sewers $<$ combined sewer overflows $<$ effluent of waste water treatment plant $\leq$ inflow of waste water treatment plant
5. emissions in urban areas via precipitation runoff: concentration in effluent of waste water treatment plant $\leq$ inflow of waste water treatment plant $\leq$ combined sewer overflows $<$ storm sewers

In a subsequent process the described systematic approach was applied to the plausibility check for the modelling input data for each of the substances. The results of the systematic plausibility check showed that a further verification of the representativeness of the primary data is required for a number of model input data. And further steps must be taken towards the future modelling activities. For precipitation, tile drainage runoff and groundwater the input data for heavy metals, with exception of zinc and lead, were estimated to be further examined and some even as implausible. For municipal waste water treatment plants and sewer systems, especially the input data for terbutryn, PAH₁₆ and DEHP compared with each other are implausible. The currently used values for the industrial waste water generally seemed too high. In addition, the input data in topsoil for mercury and PAH₁₆ on naturally covered areas compared to agricultural areas seem rather implausible. During this project a new database was implemented for PAH₁₆ which eliminated this implausibility.

In the framework of this project, an applicable approach for the systematic examination of existing or new substance related input data could be developed. With a catalogue of criteria describing the environmental behaviour of substances, an approach was developed allowing a logical number structure to be derived for all substances included in the emission modelling. Of course, the base is still valid measured data to a sufficient extent, not just for emission modelling but also for calculating river loads. The validation of model results based on valid observed river loads is indispensable for assessing its plausibility.

Especially for substances mainly transported particle-bound, the observed river load tends to be underestimated as the days with a higher discharge are underrepresented in the available data. Substances that are generally discharged via point sources (pharmaceutical substances) can also lead to a clear overestimation of the observed river loads for that same reason. A further general problem for the quantification of emissions for ubiquitous substances is related to the very low environmental concentrations. This leads to measured data often being below the applied analytical limit of determination (LOD).

Adapted monitoring of river concentrations

What remains to be noted is that the available monitoring data is often incomplete and of limited suitability to be able to derive reliable annual observed river loads. But to be able to interpret the available validation data better, a monitoring with large volume samplers for the generation of discharge-weighted long-term mixed samples at two sites was conducted within the framework of this project. The aim of this monitoring was to create own concentration data set for two exemplary areas

(Ettlingen on the Alb River and Ubstadt on the Kraichbach River) in order to facilitate the assessment of uncertainties in imission data for ubiquitous substances as a base for the validation of models. To be able to sample a part of the runoff as representative as possible, sampling collectors were composed that can take discharge-weighted large volume mixed samples. The chosen way to collect the samples allowed a separate examination of liquid and solid phase. By examining the solid phase especially low LOD were reached for particle-bound pollutants.

The implemented monitoring concept in connection with sensitive analysis methods (low LOD) is suitable for generating valid concentration data in surface water. The option of the separate analysis of solids and liquid phase allows a clearly reliable determination of the prevailing total concentration of predominantly particle-bound contaminants, especially when in low environmental concentrations, in the water. Long-term mixed samples can reduce the variability of the isolated findings significantly. The aim of the monitoring, to derive representative concentrations for different discharge situations, could not be reached entirely, as the short research period was characterised by low and mean discharges. Therefore, an adapted monitoring concept should last at least one year and be divided into several stages. It should start with a phase that includes sufficient data for low and mean discharges. Subsequently only discharges should be researched that exceed a multiple (e.g. double) of the river-specific mean discharge. This way, representative concentrations can be generated for different discharges classes which illustrate the different substance-specific dependencies between discharge and substance concentrations. As there is a high demand for valid concentration data for the plausibility checks of the results of emissions modelling, a target-oriented sampling of different discharge situations seems to be a practical approach. With affordable effort, a reliable database can be generated. This can also generally been reached by high-frequent monitoring, however this is hardly conceivable due to the associated costs.

Consideration of processes within river systems

To be able to compare the emissions and river loads it is required to adequately depict the processes within river systems that could lead to a reduction in emissions. Only then, regarding the management of river basins, the compliance with water-related environmental objectives, for example environmental quality standards, for appropriate emission situations, can be examined. So far, in MoRE processes within river systems such as degradation or permanent retention are depicted using a very simple methodological approach. Substance-specific coefficients are derived which can explain the difference between modelled and observed river loads considering hydraulic parameters.

The aim for a nationwide use of the MoRE application should be to enable the adequate consideration of processes within river systems, in other words taking into account the observed scale level and the empirical approaches as well as the input data. For this reason, the retention and transformation processes within river systems throughout Germany should be modelled regionalised, as far as the available data allows this. In the framework of this project, recommendations were derived on the basis of the current state of knowledge on available approaches and input data. A widely spread approach for depicting retention and transformation processes are node-segment-models that represent the river network as nodes (estuaries, monitoring stations and point sources) and segments (river sections). In the node-segment-model substances are passed down along the runoff tree. The nodes form a balance point, retention and transformation processes are modelled along the segments. As the upper catchment area is considered, a validation of river loads and concentrations can be carried out at the nodes with quality and quantity monitoring points.

Emissions calculations so far were based on analytical units and the fact that MoRE calculated the substance emissions on a yearly basis. This leads to scientific and technical problems when implementing in-stream processes. The implementation of a water quality approach does require, e.g., a temporally higher resolved modelling. One possibility would be a quarterly emission modelling. The current MoRE structure will have to be adapted both in terms of the spatial implementation of a node-

segment-approach as well as a higher temporal resolution. Furthermore, it has to be examined whether the necessary input data is available nationwide. Important factors for retention and transformation processes are especially:

- ▶ temperature
- ▶ global radiation
- ▶ flow time as a function of flow velocity and river profile

Work in other projects has shown that the approach with node-segment-models for considering processes within rivers with MoRE is suitable. All necessary structural adjustments have already been implemented and can be transferred to a nationwide application. Furthermore, the appropriate approach to depict retention and transformation processes was tested on two substances, each with different behaviour.

Checking the data available revealed that there is no input data to create a nationwide node-segment-model. In particular, the geodata of an appropriate river network and information on important transverse structures are missing. Additionally, the availability of a consistent water balance as well as mean flow times between nodes is an essential prerequisite for the nationwide implementation of a quality approach to the mapping of relevant processes within river systems.

Modelling benzo[a]pyrene

Another important focus of this project was to test whether the integration of benzo[a]pyrene as sole PAH representative would be possible in MoRE. So far nor single PAH representative was considered in MoRE, only the 16 EPA-PAH as sum parameter. With the updating of the EQS Directive and with a view to the upcoming inventory of emissions, discharges and losses this does seem to be an important step, as benzo[a]pyrene was defined as key parameter for the listed PAH in appendix II under no. 28.

When modelling the emissions it can be assumed that benzo[a]pyrene is discharged via all nine also PAH₁₆-relevant pathways into the waterways and input data will be needed for these pathways. Regarding the environmental behaviour, benzo[a]pyrene, just as the other PAH, are classified in the group of “persistent, predominantly particulate bound substances”. With its five rings it strongly tends to sorb and is hardly degradable. This should reflect in the input data used. As traffic-borne pollutant benzo[a]pyrene is mainly released into the air (exhaust) or from tyre wear. It is then washed off sealed areas, on which benzo[a]pyrene deposits, by rain into the sewerage systems and discharged into the municipal waste water treatment plants, where most of it is retained.

The results of this project show that plausible data could be derived almost for all pathways with exception of direct industrial discharges. Also, the contribution of direct industrial discharges could not be taken into consideration due to missing input data. It can, however, be assumed that the lack of missing data has very little influence regarding the overall emissions.

A newer and from a professional view more plausible dataset was used, in particular, for considering emissions from direct atmospheric deposition onto water surfaces than previously. For some time the EMEP has been modelling ecosystem-specific deposition rates for different substances. This seems plausible as the direct atmospheric emissions are dominated by the dry depositions, which are, compared to wet depositions, hugely dependent on receptors. Therefore, smooth surfaces, such as surface waters, absorb significantly fewer pollutants than rougher areas. These ecosystem-specific deposition rates are also available for the heavy metals cadmium, lead and mercury.

There is also a new and high-resolution input data set for top soil concentrations available, which has led to a substantial improvement of the model statements. In the context of plausibility checks, it still allows to identify implausible conditions of PAH₁₆ in topsoil on naturally covered as well as agricultural areas. In the context of the use of the new input data, the methodological approach describing erosive emissions from naturally covered areas was adapted, especially for predominantly airborne sub-

stances. In future, sediment from naturally covered areas will be calculated analogous to sediment delivery from grasslands.

These adjustments concerning the model input data and the methodological approaches were carried out retrospectively until 2010 and resulted in a mean benzo[a]pyrene emission of 359 kg/a in the time frame of 2006–2010 and 285 kg/a in the subsequent calculation period (2011–2014). Due to the missing direct industrial emissions it is expected that the declared annual emissions are underestimated by a few percent (1 %-3 %).

Weighting the individual pathways shows that the highest emissions (between 31 and 47 % of the total emissions) came from sewer systems in urban areas. The waste water treatment plants as point sources, inland navigation and tile drainage play a subordinate role, whereas pathways such as erosion, groundwater, surface runoff and atmospheric deposition are similarly relevant with 10 to 20 % of total emissions.

According to its environmental behaviour, however, a nearly complete retention at top soil can be assumed for benzo [a] pyrene. In order to illustrate this, a recalculation of the benzo [a] pyrene inputs was carried out in a variant analysis. It was assumed that the concentrations in the particle-free surface runoff, drainage and groundwater flow are zero. With these assumptions, the annual average (2011–2014) falls by 85 kg/a. The sewage systems would be responsible for two-thirds of the entries during the same period. The example illustrates again the necessity of the plausibility check of all input data on the basis of their environmental behavior. It also shows that even if the concentration level of the derived concentration data seems to be plausible, the load computation reveals obvious implausibilities.

In order to validate the modelling results, the mean annual emissions were compared to the mean surface water loads calculated from runoff and quality measurements. It showed they corresponded well for most of the gauges. However at some gauges a significant deviation between the surface water loads and the modelled emissions is obvious. No conclusive explanation could be found for this specific behaviour. A systematic under or overestimation of benzo[a]pyrene emissions could not be detected.

In summary, the implementation of benzo[a]pyrene in MoRE is considered to be successful, and the generated results for the pathway-specific emissions are considered plausible when considering and transparently describing the existing data uncertainties.

As measurement data is not available for all environmental media for all single PAH representatives, this project examined whether statements on possible concentrations of other single PAH representatives or PAH sum parameters can be made on the basis of measurements of one single PAH representative. For this examination, studies in specific environmental media were used that show a high percentage of measurement data above the determination limit. (e.g. available rainfall data, measurements in rainwater runoff and waste water treatment plant).

Taking the key parameter benzo[a]pyrene first, it can be seen that its share in the sum parameter PAH₁₆ fluctuates to a comparatively small degree in the studied datasets. In rainfall 0.02, in rainfall runoff 0.03, for waste water treatment plant intake 0.04 and for waste water treatment plant discharge 0.02. With the exception of rainfall this also applies to PAH₆. The share of benzo[a]pyrene only lies between 0.10 and 0.11. Therefore, estimating a concentration for the sum parameters PAH₆ and PAH₁₆ based on benzo[a]pyrene seems quite possible for the different environmental media. Whereas deriving concentrations of further PAH representatives shows comparatively greater uncertainties. At the moment this is especially due to a very limited database.

In general, transferring a known PAH representative in municipal waste water treatment plant intakes to the components rainfall and rainfall runoff is possible, as the PAH emission into the sewerage system occurs by dry and wet deposition and the sewage proportion primarily dilutes without significantly changing the sample.

We found further aspects that need to be examined both in the systematic plausibility check on the current modelling input data as well as the model extensions, and have therefore identified additional work steps, to be able to retrieve more plausible and more conclusive results for future inventories of ubiquitous substances nationwide.

It is important to distinguish between short-term feasible work steps and medium to long-term steps due to their scope.

Short-term changes with a reasonable effort in regard to the single PAH representative benzo[a]pyrene and input data uncertainties have already been put into practice: These include:

- ▶ the use of ecosystem-specific deposition rates for the direct atmospheric emission on to water surfaces for PAH₁₆, cadmium, mercury and lead.
- ▶ the use of new top soil concentrations for PAH₁₆ therefore closing the implausibility compared to levels for naturally covered and agricultural areas.
- ▶ the adjustment of the sediment delivery ratio for naturally covered areas.

In addition, the integration of the results from currently ongoing projects and projects completed in the near future will add further improvements to the statements made by the model. These include:

- ▶ the use of emission factors for emissions from municipal sewage treatment plants based on the results of the nationwide sewage treatment plant monitoring project.
- ▶ increased amount of substances for the model for municipal sewage treatment plants by the substances from the nationwide sewage treatment plant monitoring project (new substances of the EQS Directive (2013/39/EU) and further biocides).

The uncertainties in the data revealed in the plausibility check up to the input data predicted as implausible could only be checked partially and with high time expenditures. It should be a long-term aim to reach a complete plausibility for all used input data. The first step being to pick the results of the plausibility check and identify the most trusted data source for each of the criteria used in that check. The other input data should then be adjusted taking into account the criteria derived from the environmental behaviour. This should be done in form of variant calculations which are documented in the model. By evaluating and discussing the results further recommendations can be derived for the further course of action.

A next step would be to implement nationwide water quality module for pollutants. That would not only facilitate a better validation but would open up further possibilities to reach a set water-relevant environmental aims for specific emission situations. In this sense it is an important element for assessing the effectiveness of emission reduction measures among other things.

In the long term, the list of substances integrated into MoRE should be perpetuated, e.g. pharmaceutical substances and biocides.

1 Einleitung

Eine Reihe von Stoffen ist auf Grund aktueller und früherer Nutzungen und ihrer spezifischen Stoffeigenschaften in geringen Konzentrationen überall, d.h. global und in allen Umweltmedien, also ubiquitär, messbar. Häufig sind diese Stoffe persistent, d.h. sie werden nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut. Selbst wenn ihre Nutzung auf Grund von Verboten bereits eingestellt wurde, werden sie daher auch weiter in der Umwelt gefunden. Aufgrund ihres Gefährdungspotentials für die Umwelt und die menschliche Gesundheit, liegen für einen Teil dieser Stoffe Zielvereinbarungen, Umweltgrenzwerte und/oder gesetzliche Regelungen vor. Um diese Zielwerte einzuhalten, ist für einen Teil der Stoffe nach wie vor eine Reduzierung der Einträge notwendig. Um das zu erreichen, muss bekannt sein aus welchen Quellen und über welche Pfade die Stoffe in die Umwelt eingetragen und dort transportiert werden.

Eine erste deutschlandweite Bestandsaufnahme für prioritäre Stoffe wurde entsprechend der Richtlinie (RL) der Europäischen Union (EU) über Umweltqualitätsnormen (UQN) in der Wasserpolitik (EU 2008, EU 2013) durch eine Bund/Länder Arbeitsgruppe in einem zweistufigen Vorgehen erstellt (Umweltbundesamt 2016a). Bei einem Teil der Stoffe der UQN-RL handelt es sich um ubiquitäre Stoffe. Für die Bestandsaufnahme wurden in einem ersten Arbeitsschritt auf Ebene der Flussgebietseinheiten³ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2000) Stoffe identifiziert, die derzeit und in absehbarer Zeit von geringer Relevanz sind, um den Aufwand für die Datenaufnahme und -verdichtung auf relevante Stoffe zu konzentrieren. Für die relevanten Stoffe erfolgte in einem zweiten Schritt die Quantifizierung der Stoffeinträge in die Gewässer. Stoff- und eintragspfadspezifisch kamen hierbei entsprechend der Empfehlung des EU Guidance Dokumentes (European Commission 2012) unterschiedliche Ansätze zum Einsatz:

- ▶ Fließgewässerfrachtbezogener Ansatz,
- ▶ Regionalisierte Pfadanalyse und
- ▶ Stoffflussanalyse.

Mit dem Modellinstrument MoRE (Modelling of Regionalized Emissions) kann eine regionalisierte Pfadanalyse zur Bilanzierung der Gewässereinträge für eine Reihe von Stoffen der UQN-RL, wie die Schwermetalle Cadmium, Blei, Quecksilber, Nickel und ihre Verbindungen, die 16 US-EPA (United States Environmental Protection Agency) Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK₁₆), Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Nonylphenole und die Pestizide Diuron, Isoproturon und Terbutryn (Hillenbrand et al. 2016) sowie für weitere Stoffe (Triclosan und die Arzneimittelstoffe Ibuprofen, Diclofenac, Iomeprol, Sulfamethoxazol) durchgeführt werden.

MoRE wurde basierend auf Ansätzen von Behrendt et al. (1999) entworfen und im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) und der Länder beständig weiterentwickelt. Auf der Ebene von Flussgebieten können mit MoRE regionalisiert und eintragspfadspezifisch diffuse und punktförmige Schadstoffeinträge (Fuchs et al. 2010) berechnet und Maßnahmen zur Stoffeintragsreduzierung abgebildet werden (Fuchs et al. 2017). Die MoRE-Datenbank wurde regelmäßig aktualisiert, sodass derzeit jährliche Stoffeinträge für Nährstoffe, Schwermetalle und PAK₁₆ bis einschließlich des Jahres 2014 quantifiziert werden können. Weitere Stoffe sind bislang nicht in den regelmäßigen Aktualisierungsprozess aufgenommen.

³ Ein als Haupteinheit für die Bewirtschaftung von Einzugsgebieten festgelegtes Land- oder Meeresgebiet, das aus einem oder mehreren benachbarten Einzugsgebieten und den ihnen zugeordneten Grundwässern und Küstengewässern besteht (vgl. Art. 3 Abs. 1 WRRL, § 3 Nr. 15 WHG). Es ist die größte nach der WRRL zu bewirtschaftende Raumeinheit. In Deutschland wurden 10 Flussgebietseinheiten ausgewiesen (Donau, Eider, Elbe, Ems, Maas, Oder, Rhein, Schlei/Trave, Warnow/Peene und Weser).

Aufgrund von nach wie vor bestehenden Datenlücken ist die Abschätzung der Einträge von Schadstoffen in die Gewässer weiterhin mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Dies gilt insbesondere für die ubiquitären Stoffe, bei denen bislang Neueinträge, etwa durch Ferntransport oder Verlagerung von Bodendepots und die Remobilisierung interner Depots kaum zu separieren sind. In diesem Vorhaben sollen insbesondere für die ubiquitären Stoffe systematisch die Schwachstellen des ersten Inventars aufgearbeitet und geeignete Schritte zur Verbesserung im zweiten Inventar vorbereitet werden. Ein Hauptaugenmerk der Arbeiten liegt darauf, die Eingangsdaten und Berechnungsansätze im Modellsystem MoRE zu verbessern. Hierzu wurden in einem ersten Schritt die Ergebnisse der Bestandaufnahme von 2013 analysiert und ausgewertet. Zur Prüfung der Datenkonsistenz wurden Plausibilitätskontrollen der in MoRE verwendeten Eingangsdaten und der erzeugten Ergebnisse durchgeführt. Zudem wurden die Ergebnisse aktueller Studien zu relevanten Eintragspfaden für prioritäre Stoffe gesichtet, um die Eingangsdaten entsprechend neuer Erkenntnisse fortzuschreiben. Zusätzlich wurde eine eigene Messkampagne initiiert, um eine Bewertungsgrundlage für die zur Modellvalidierung herangezogenen Literaturdaten zu schaffen. Des Weiteren wurden gewässerinterne Prozesse, wie Sedimentation und Mineralisierung näher betrachtet und geprüft, ob die Gewässergütedaten in deutschlandweit ausreichender Qualität vorliegen. Da Benzo[a]pyren in der Fortschreibung der UQN-Richtlinie als Leitsubstanz für die in Anhang II unter Nr. 28 gelisteten PAK definiert wurde, wurde in einem weiteren, wichtigen Arbeitsschritt geprüft, in wieweit es die verfügbare Datenbasis erlaubt, Benzo[a]pyren als Einzel-PAK im Model abzubilden und ob die Einträge von Benzo[a]pyren als Marker für die anderen PAK herangezogen werden können.

Aus den oben beschriebenen Arbeiten ergeben sich die folgenden Einzelziele:

- ▶ Verbesserung der Modellaussagen durch die Überprüfung der Konsistenz der Datenbasis mit standardisierten Plausibilitätskontrollen sowohl für aktuelle Eingangsdaten und Ergebnisse, als auch für neue Eingangsdaten und zukünftige stoffliche Erweiterungen des Modells: Hierfür soll ein Konzept für eine systematische Plausibilitätsprüfung erarbeitet werden. Ausgangspunkt ist das auf ihren spezifischen Eigenschaften basierende Umweltverhalten der Stoffe. Ziel ist es, Stoffgruppen mit ähnlichem Umweltverhalten abzuleiten und für diese Gruppen ein Set an Plausibilitätskriterien zu entwickeln, die auf aktuelle und zukünftige Eingangsdaten und Ergebnisse angewendet werden können.
- ▶ Abschätzung der Unsicherheiten von Immissionsdaten für ubiquitäre Stoffe als Basis für die Modellvalidierung.
- ▶ Prüfung der Möglichkeiten zur Implementierung von Ansätzen zur Berücksichtigung der gewässerinternen Prozesse mit dem Ziel, regionalisierte Gewässerkonzentrationen zu berechnen und die Einhaltung von Umweltqualitätsnormen prüfen zu können.
- ▶ Modellerweiterung: Die Modellierung des PAK Einzelvertreter Benzo[a]pyren soll in das Modell integriert werden. Dabei ist zu prüfen, inwieweit die Ergebnisse für diesen Stoff verwendet werden können, um die Einträge anderer PAK Einzelvertreter abzuschätzen.
- ▶ Verbesserung der Modellaussagen durch die Fortschreibung bestehender Eingangsdaten anhand aktueller Studien. Ziel ist die Prüfung alternativer Varianten von Eingangsdaten für verschiedene Umweltkompartimente.

2 Konzept zur systematischen Plausibilisierung der Modelleingangsdaten

2.1 Ausgangssituation

Wie bereits eingangs beschrieben sind derzeit in MoRE Informationen zu unterschiedlichen prioritären, zum großen Teil ubiquitär vorkommenden, Stoffen hinterlegt (Schwermetalle, PAK₁₆, Diuron, Isoproturon, Terbutryn, DEHP, Nonylphenol). Ziel der Modellanwendung ist es, Stoffeinträge über die unterschiedlichen Eintragspfade räumlich differenziert zu quantifizieren, um anschließend effiziente Maßnahmen zur Reduktion der Einträge ableiten zu können. Insbesondere mit Blick auf die Effizienz der Maßnahmenausweisung (räumlich und eintragspfadspezifisch) ist es wichtig, die einzelnen Eintragsquellen und Eintragspfade eines Stoffes plausibel beschreiben zu können. Mit ausreichend sensibler Analytik kann heute eine Vielzahl von Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Dennoch besteht mit Blick auf die Eintragsmodellierung für die prioritären Stoffe häufig ein Defizit an aussagekräftigen bzw. repräsentativen Daten. Ursächlich hierfür ist insbesondere, dass für viele Stoffe kein standardisiertes Monitoring in allen relevanten Umweltkompartimenten durchgeführt wird. Die verfügbaren Daten resultieren damit aus Einzelinitiativen von Umweltbehörden oder Forschungseinrichtungen, sind immer unvollständig und bisweilen mit Methoden erhoben, die für die Aufgaben der Stoffbilanzierung ungeeignet sind. Damit entsteht das Grundproblem, dass bei limitierter Kenntnis- und Datenlage eine Beschreibung des mittleren Systemverhaltens und darüber hinaus eine räumliche Differenzierung der Aussagen zu ermöglichen ist. Dies führt zwangsläufig zu Unsicherheiten in den Modellaussagen und zu dem Risiko, dass die Maßnahmenpriorisierung fehlerhaft ist. Die fachlich begründete Reduzierung der hier skizzierten Unsicherheiten ist eine Daueraufgabe der Stoffeintragsmodellierung.

Die Validierung der Modellergebnisse erfolgt in der Regel durch eine Gegenüberstellung der modellierten und der aus Messungen abgeleiteten Gewässerfrachten. Eine umfassende systematische Plausibilisierung der stofflichen Eingangsdaten für die einzelnen Eintragspfade hat bisher auch vor dem Hintergrund der teilweise defizitären Datenlage nicht stattgefunden. Diese Lücke soll im Rahmen dieses Vorhabens zumindest teilweise geschlossen werden. Es soll ein Konzept entwickelt werden, um die Plausibilität der vorliegenden Eingangsdaten und Modellergebnisse unter Berücksichtigung der Datenverfügbarkeit zu bestätigen bzw. zu verbessern. Dieses Konzept soll auch mit Blick auf zukünftige stoffliche Erweiterungen von MoRE anwendbar sein.

Ein wichtiger Ansatzpunkt für diese Plausibilisierung ist die Kenntnis des Umweltverhaltens der Stoffe, unter Berücksichtigung der erwarteten Transport- und Abbauprozesse. Darüber hinaus sind bei der Plausibilisierung stoffspezifisch die Hauptherkunftsbereiche und die Primäremissionen zu berücksichtigen. Durch die Zusammenführung dieser Informationen sollen die stofflichen Eingangsdaten in eine Relation zueinander gesetzt werden.

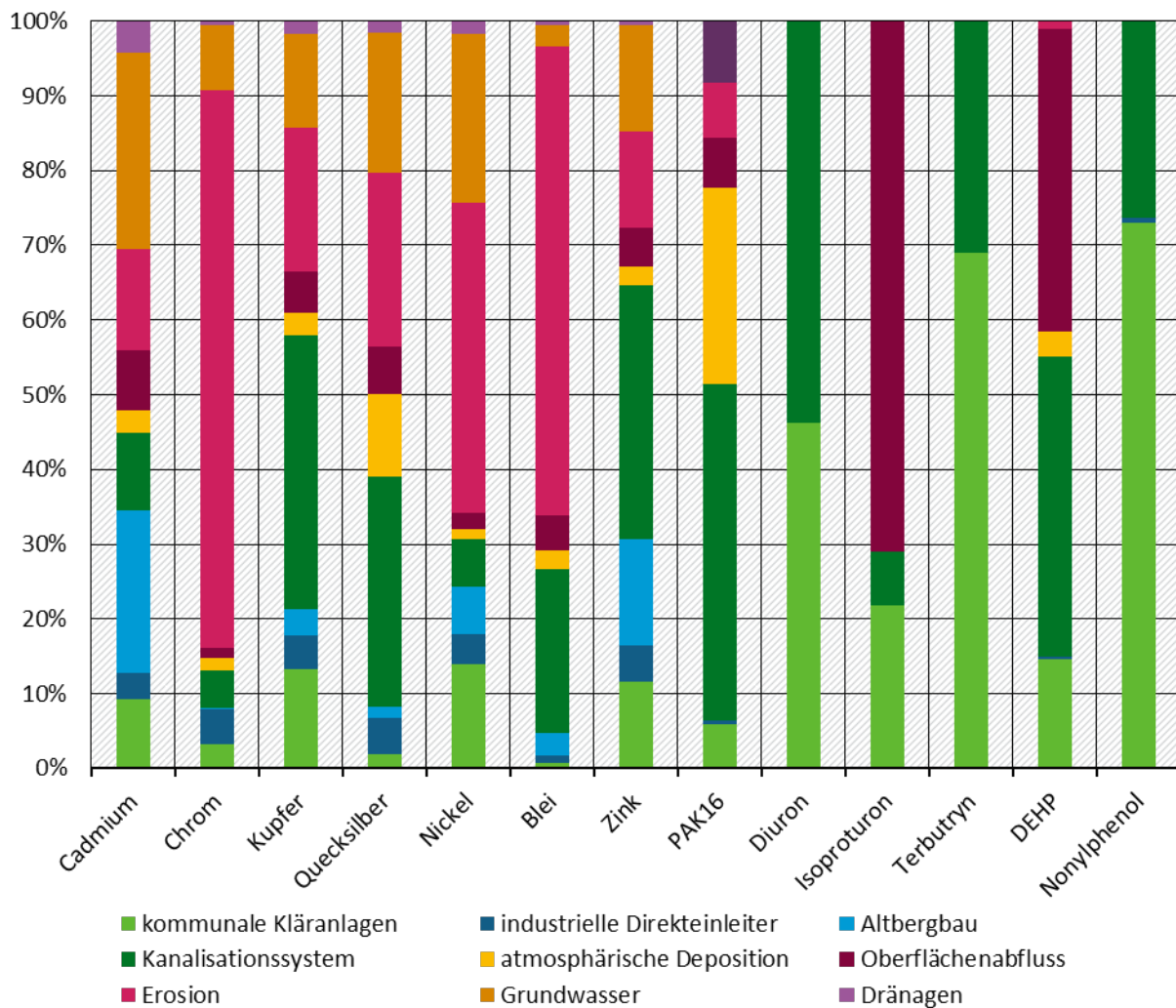
Abbildung 1 zeigt den aktuellen Stand der Ergebnisse der Modellierung mit MoRE für die bisher integrierten Stoffe. Standardmäßig werden in MoRE acht Eintragspfade in die Gewässer abgebildet:

- ▶ Grundwasser,
- ▶ Dränagen,
- ▶ Oberflächenabfluss,
- ▶ atmosphärische Deposition direkt auf Gewässeroberflächen,
- ▶ Erosion,
- ▶ Kanalisationssysteme,
 - Regenwasserkanalisation,
 - Mischwasserüberläufe,
 - nicht an Kanalisation und öffentliche Kläranlagen angeschlossene Bevölkerung
 - an Kanalisation, aber nicht an öffentliche Kläranlagen angeschlossene Bevölkerung

- kommunale Kläranlagen sowie
- industrielle Direkteinleiter.

Bei Schwermetallen werden außerdem Einträge über Altbergbau und bei den PAK₁₆ Einträge über die Binnenschifffahrt berücksichtigt.

Abbildung 1: Pfadspezifischer mittlerer prozentualer Anteil der Stoffeinträge in Deutschland berechnet mit MoRE -(Schwermetalle und PAK₁₆ als Mittel der Jahre 2012-2014, Diuron, Isoproteron, Terbutryn, DEHP und Nonylphenol 2008



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Zur Berechnung des Eintrags über die Eintragspfade Grundwasser und Dränagen werden gemessene Stoffkonzentrationen herangezogen. Der Eintrag ergibt sich aus einem regionalisierten Konzentrationswert und der Höhe des Zuflusses aus Grundwasser und Dränagen in die Gewässer.

Für die Berechnung der Einträge über den Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen werden, da keine Konzentrationsmessungen direkt im Oberflächenabfluss vorliegen, gemessene Konzentrationen im Niederschlag verwendet. Die räumlich differenziert vorliegenden Niederschlagskonzentrationen umfassen aber in der Regel die partikulären und gelösten Anteile eines Stoffes. Mögliche Interaktionen mit der Bodenmatrix, die zu einer Erhöhung oder Verringerung der Stoffkonzentration im Oberflächenabfluss führen können, sind bisher nicht berücksichtigt.

Die Einträge über atmosphärische Deposition direkt auf Gewässerflächen werden über räumlich differenzierte Depositionsraten und die Größe der Gewässerflächen abgeschätzt.

Zur Quantifizierung des erosionsbedingten Eintrags werden regionalisierte Oberbodengehalte verwendet. Die Einträge über diesen Pfad ergeben sich aus dem Anteil des Bodenabtrages, der die Gewässer erreicht, den Oberbodengehalten und einem Anreicherungsfaktor.

Zur Berechnung der Einträge über die Teilpfade des Kanalisationssystems werden in der Regel aus Messwerten im Regenwasserkanal abgeleitete flächenspezifische Frachten ($\text{g}/(\text{ha}\cdot\text{a})$), sogenannte Oberflächenpotenziale, und im Mischsystem zusätzlich spezifische Einwohnerfrachten verwendet. Bei den Oberflächenpotentialen wird angenommen, dass diese Fracht vollständig mobilisiert wird. Für Stoffe mit ausreichender Datendichte werden die Oberflächenpotenziale differenziert für versiegelte Flächen in und außerhalb von Agglomerationsräumen abgeleitet. Eine Minderung des Gewässereintrags findet ggf. aufgrund der Wirksamkeit von Regenwasserbehandlungsanlagen statt. Die Gewerbeflächenanteile werden herangezogen, um Einträge durch Indirekteinleiter in das Mischsystem abzuschätzen.

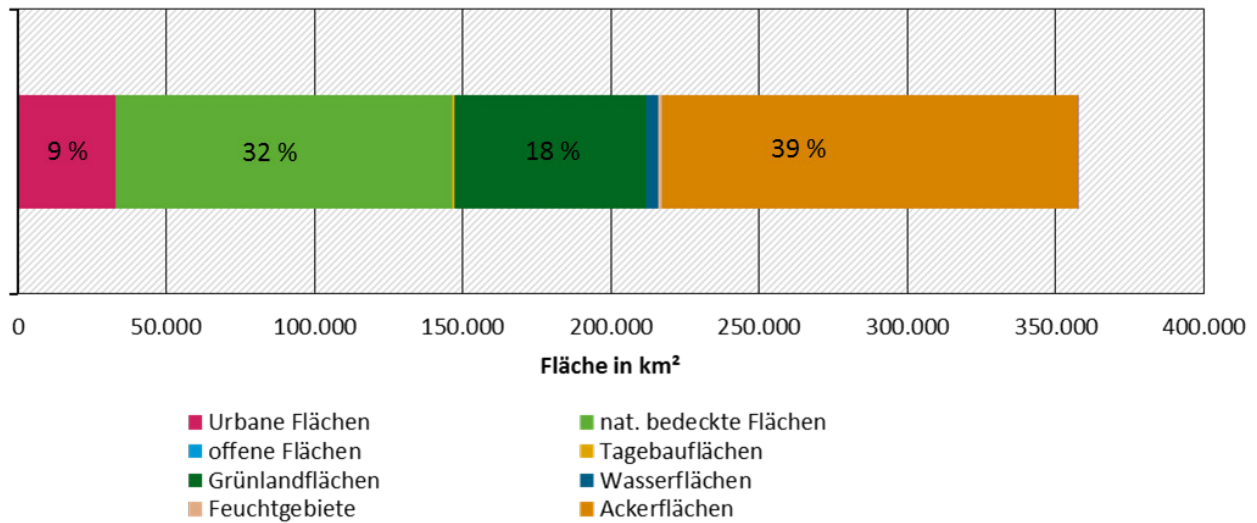
Die Einträge über kommunale Kläranlagen werden mithilfe von Konzentrationen im Kläranlagenablauf und der behandelten Abwassermenge berechnet. Für die in diesem Bericht betrachteten Stoffe wurde aus national und international vorliegenden Studien für Deutschland eine mittlere Ablaufkonzentration abgeleitet. Die verwendeten Studien wurden nach vorab festgelegten Qualitätskriterien ausgewählt. Eine Beschreibung der Auswahlkriterien und des methodischen Vorgehens findet sich in Lambert et al. (2014). Auf Basis der aktuellen Datenlage war eine Ableitung differenzierter mittlerer Ablaufkonzentrationen bisher nicht möglich. Das wird Gegenstand weiterer Arbeiten, insbesondere eines deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhabens, sein.

Für die Pfade Binnenschifffahrt (PAK), Altbergbau (Schwermetalle) und industrielle Direkteinleiter gehen direkt Tonnagen als Eingangsdatum in die Modellierung ein.

Diese skizzenhafte Erläuterung verdeutlicht, dass MoRE stoffspezifische Eingangsdaten mit Daten, die sich aus Einzugsgebietseigenschaften, wie Landnutzung und Abflusskomponenten ergeben, verknüpft. Niedrige Stoffkonzentrationen können daher bei großen Flächenausdehnungen einer spezifischen Landnutzung oder bei hohen Abflussanteilen einer spezifischen Abflusskomponente zu relevanten Stoffeinträgen führen. Aus diesem Grund ist die sorgfältige Prüfung der stofflichen Eingangsdaten für eine plausible Abschätzung des Eintragsgeschehens essentiell.

Abbildung 2 zeigt die Verteilung der Landnutzungsklassen in Deutschland. Landwirtschaftlich genutzte Flächen (Acker und Grünland) und natürlich bedeckte Flächen (inklusive Wald) bedecken knapp 90 % der Gesamtfläche. Aus diesen Flächen resultieren Einträge über die Pfade Erosion, Oberflächenabfluss, Dränagen und Grundwasser. Die verbleibende Fläche entfällt zu ca. 9 % auf urbane Flächen, wovon etwa die Hälfte versiegelt ist, und zu ca. 1 % auf Gewässeroberflächen.

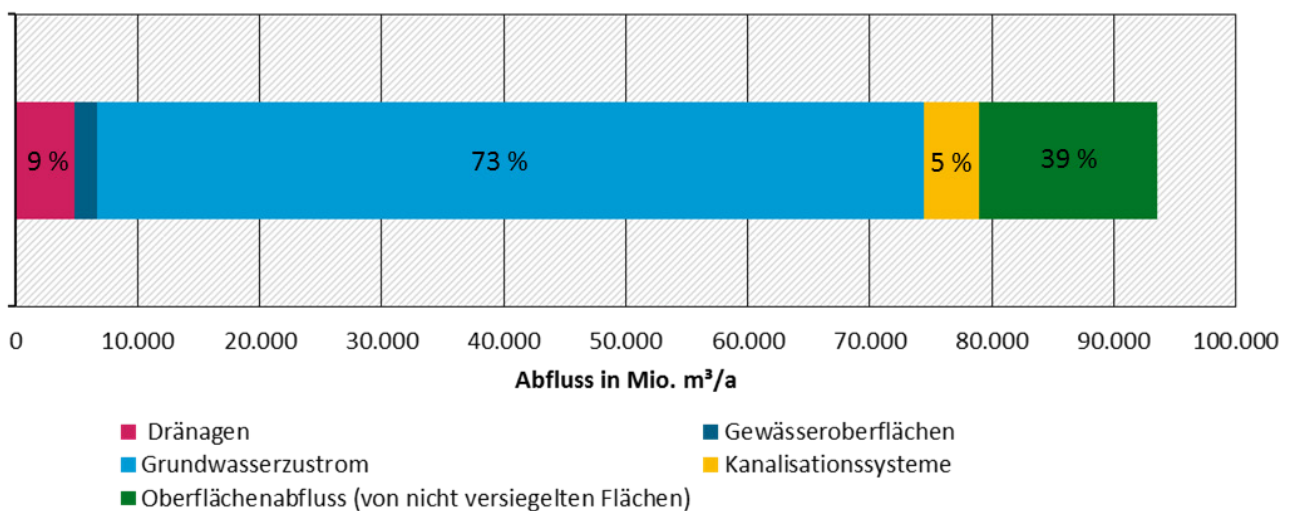
Abbildung 2: Zur Modellierung in MoRE verwendete Flächen unterschiedlicher Landnutzung (CORINE Land Cover 2012) in Deutschland im Zeitraum 2012-2014



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Abbildung 3 zeigt die mittleren Anteile der einzelnen Abflusskomponenten am Gesamtabfluss für Deutschland für den Zeitraum 2012-2014. Etwa 73 % des jährlichen Abflusses werden dem Grundwasserzustrom zugerechnet, 16 % entfallen auf Oberflächenabfluss und jeweils 5 % auf Drainageablauf sowie Kanalisationssysteme. Im Gesamtabfluss ist außerdem der mittlere Kläranlagenablauf in Höhe von 9.389 Millionen (Mio.) m³/a enthalten, was rund 10 % des Gesamtabflusses entspricht. Somit werden die anderen Komponenten in ihrer absoluten und relativen Bedeutung leicht überschätzt.

Abbildung 3: Modellierter mittlerer Jahresabfluss in Deutschland im Zeitraum 2012-2014 differenziert nach Abflusskomponenten



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Da die Landnutzungsverteilung ebenso wie die relative Bedeutung der einzelnen Abflusskomponenten im Zusammenspiel mit den stofflichen Eingangsdaten maßgeblich das Eintragsgeschehen bestimmt, ist eine realitätsnahe Abschätzung unter Berücksichtigung der Anforderungen des betrachteten Maß-

stabsreiches von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zu den stofflichen Eingangsdaten liegen hierfür umfangreiche und valide Eingangsdatensätze vor.

Der Fokus der Verbesserung der Modellaussagen liegt daher, insbesondere für die ubiquitären Stoffe, auf der Prüfung der Plausibilität der verfügbaren stofflichen Eingangsdaten. Diese Plausibilitätsprüfung kann nur für Eingangsdaten erfolgen, die in Form von Konzentrationswerten in das Modell eingehen und für die Messdaten aus verschiedenen Quellen verfügbar sind. Werden absolute Einträge verwendet, wie bei industriellen Direkteinleitungen, PAK-Einträgen über Binnenschifffahrt oder Schwermetalleinträge über Altbergbau, kann eine Plausibilitätsprüfung in der vorgestellten Form nicht erfolgen, da die Primärdaten Abfluss und Konzentration nicht zur Verfügung stehen.

Die derzeit für die Eintragsmodellierung verwendeten stoffbezogenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In einigen Zeilen von Tabelle 1 sind keine Daten hinterlegt. Dies kann verschiedene Gründe haben. Für einzelne Stoffe sind beispielsweise auf Grund ihrer Herkunftsbereiche und des Emissionsmusters nur einzelne Eintragspfade relevant. Dies gilt insbesondere für Nonylphenol, für das sich der Gewässereintrag aus Kläranlageneinleitungen, Mischwasserüberläufen (Importtextilien) und zu einem kleinen Anteil aus industriellen Anwendungen (Kunststoff-, Klebstoffproduktion) ergibt. Für andere Stoffe mit hoher Feststoffaffinität, wie DEHP, kann unterstellt werden, dass eine flächendeckend messbare Belastung unterirdischer Abflusskomponenten nicht vorliegt. Letztlich können für einzelne Stoffe bestimmte Eintragspfade nicht abgebildet werden, da die hierfür erforderliche Datenbasis nicht vorliegt. So liegen beispielsweise keine Daten zum Diuron-Eintrag auf Grund landwirtschaftlicher Anwendungen vor.

Eine Zusammenstellung der aktuell in MoRE verwendeten pfadspezifischen stofflichen Eingangsdaten findet sich in Tabelle 1. Um diese Daten im Rahmen der Plausibilitätsprüfung in einen logischen Gesamtzusammenhang bringen zu können, wurden räumlich differenziert vorliegende Eingangsdaten hier zu gewichteten Mittelwerten für Deutschland zusammengefasst. Dies bezieht sich beispielsweise auf die Grundwasser- und Niederschlagskonzentrationen sowie auf die Depositionsraten und Oberbödengehalte. Nur über diese räumliche und auch zeitliche Integration können grundlegende Muster und Zusammenhänge erkannt werden. Die im Weiteren durchgeführten Plausibilitätsprüfungen sind nicht geeignet, um regionale oder lokale Besonderheiten auszuweisen.

Die Eingangsdaten (Tabelle 1) für Schwermetalle und PAK₁₆ umfassen den Zeitraum 2012–2014 (Fuchs et al. 2016), während Eingangsdaten für Nonylphenol den Zeitraum 2008–2010 (Hillenbrand et al. 2014) und DEHP und Pflanzenschutzmittel/Biozide das Jahr 2008 beschreiben (Wurstthorn et al. 2013).

Diese pfadspezifischen stofflichen Eingangsdaten sollen im Folgenden einer Plausibilitätskontrolle unterzogen werden. Zur Erarbeitung eines entsprechenden Plausibilitätskonzeptes, das auch zukünftig anwendbar ist, wird im ersten Schritt das Umweltverhalten der einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen analysiert.

Tabelle 1: Gewichtete Mittelwerte der aktuell in MoRE für die deutschlandweite pfadspezifische Eintragsmodellierung verwendeten Eingangsdaten für Schwermetalle, PAK₁₆, DEHP, Nonylphenol (NP), Diuron, Isoproturon (IS) und Terbutryn

Stoff	Konzentration in µg/l								Depositionsrate in g/(ha·a)		Oberflächenpo- tenzial in g/(ha·a)		Oberbodengehalt in mg/kg	
	Grund- wasser	Nieder- schlag	Dräna- ge- ablauf	Kläran- lagen- ablauf	Regen- wasser- kanal	Misch- was- serüber- lauf	Kläran- lagenzu- lauf	Gewerb- liches Schmutz- wasser	Agg- lome- ra- tion	außer- halb	Agglo- meratio- n	außer- halb	Nat. Flächen	Land- wirt. Flächen
Cad- mium	0,026	0,033	0,06	0,08	0,15	0,17	0,21	5	0,36		0,56	0,56	0,16	0,23
Chrom	0,32	0,17	0,25	0,81	3,0	2,8	-	44	5,8		11,4	11,4	32	27
Kupfer	0,69	1,0	1,3	5,2	31	33	-	149	17,7		180	101	10,8	13,9
Queck- silber	0,003	0,004	0,003	0,002	0,05	0,08	0,066	1,5	0,17		0,26	0,19	0,02	0,08
Nickel	0,95	0,38	1,0	3,2	4,2	4,1	9,2	50	5,96		15,9	15,9	20,2	17,8
Blei	0,11	0,83	0,28	0,28	14,1	12,5	10	152	11,9		53	53	31	29
Zink	5,4	8,2	2,8	31	206	200	306	523	98,9		1.501	584	60	56
PAK ₁₆	0,002	0,06	0,002	0,01	1,5	1,9	1,9	-	7,9		8,4	6,7	0,20	0,32
DEHP	-	0,80	-	0,40	3,0	10	18	-	3,7	1,7	-	-	0,13	0,13
NP	-	-	-	0,16	0,37	0,70	1,2	-	-		-	-	-	-
Diuron	-	-	-	0,05	0,35	0,32	0,07	-	-		-	-	-	-
IS	-	-	-	0,03	0,04	0,03	0,03	-	-		-	-	-	-
Terbutr yn	-	-	-	0,05	0,05	0,06	0,10	-			-	-	-	-

Die Konzentrationen im Regenwasserkanal und Mischwasserüberlauf wurden für Schwermetalle und PAK aus modellierten Einträgen rückgerechnet.

2.2 Das Umweltverhalten

Um das Umweltverhalten der betrachteten Stoffe zu beschreiben wurden zunächst die physikalisch-chemischen Eigenschaften ausgewählt, anhand derer das theoretische Umweltverhalten von Stoffen beschrieben werden kann. Basierend auf den wichtigsten Eigenschaften, wurden die Stoffe in Gruppen (Verhaltensfamilien) ähnlichen Umweltverhaltens zusammengefasst. Anschließend wurde anhand von Monitoringdaten geprüft, ob sich das angenommene Umweltverhalten bestätigt.

2.2.1 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

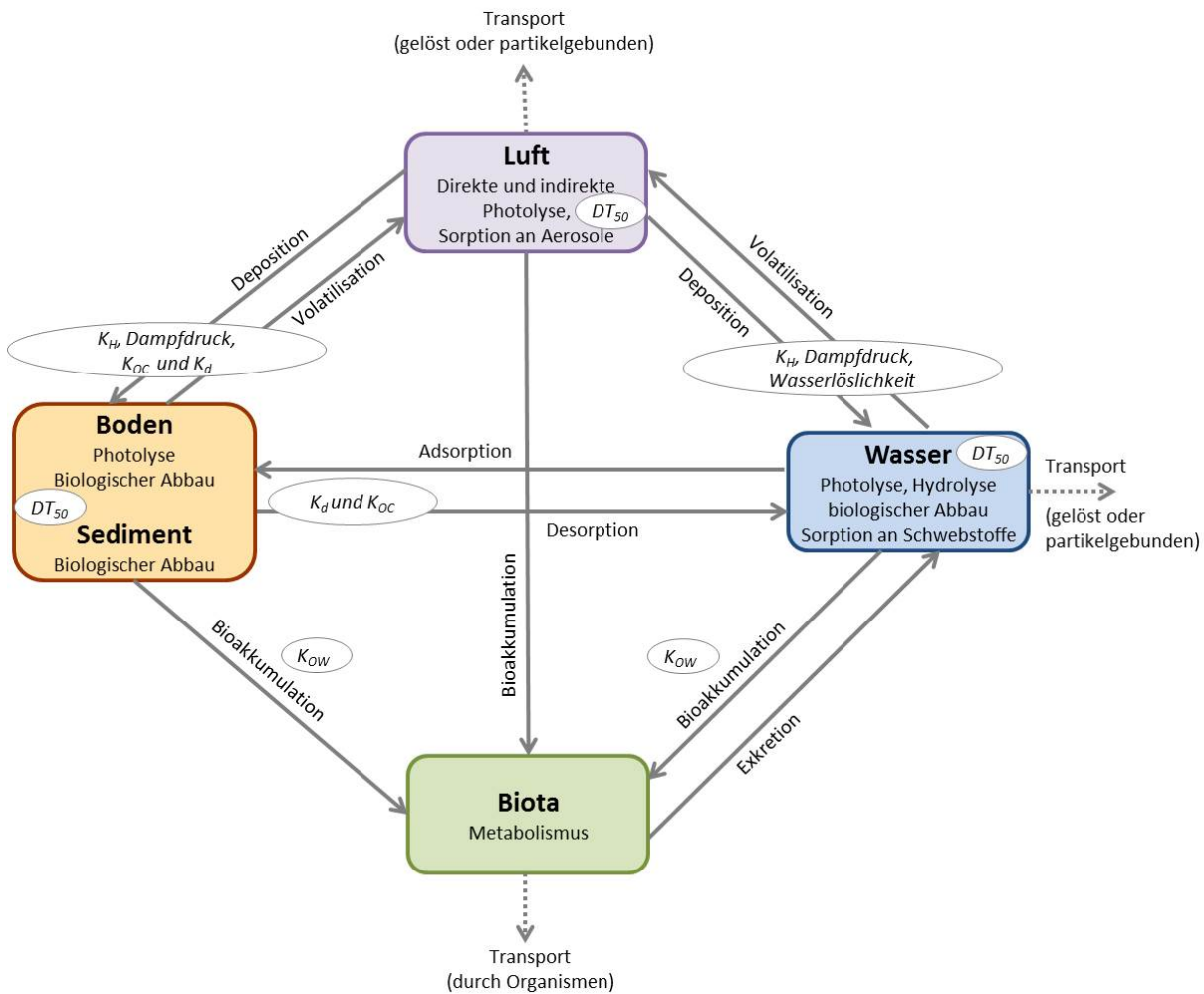
Der Verbleib einer Substanz in der Umwelt ist abhängig von ihrer substanzspezifischen Verteilung zwischen den Umweltkompartimenten Luft, Boden, Wasser, Sediment und Biota sowie ihrer Persistenz (Verweildauer) (Mackay et al. 2006). Zwischen den Umweltkompartimenten kann in Abhängigkeit von der substanzspezifischen Mobilität ein Transport oder Transfer stattfinden, bei dem die Substanz unverändert bleibt (Fent 2013). Bei einigen Stoffen ist außerdem eine chemische oder biologische Transformation möglich, welche die Struktur der Substanz verändert (Fent 2013).

Die Mobilität und somit die Verteilung innerhalb und zwischen den Kompartimenten wird maßgeblich durch Sorptionsprozesse beeinflusst. Unter Adsorption wird die reversible oder dauerhafte Bindung zwischen einer Substanz und einer Oberfläche (z.B. Partikel, Sediment) aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbindungen zu Hydroxylgruppen, ionischen Wechselwirkungen, kovalenten Bindungen etc. verstanden. Die gelöste Stoffkonzentration im Oberflächengewässer kann sich somit deutlich von der an Schwebstoffen und im Sediment gebundenen Konzentration unterscheiden. Durch Desorption können Stoffe jedoch auch remobilisiert werden (Fent 2013; European Chemicals Agency (ECHA) 2015). Die substanzspezifische Sorption hat außerdem Einfluss auf die Persistenz eines Stoffes, da stark gebundene Substanzen in Boden und Sediment eine geringere Bioverfügbarkeit aufweisen und der Abbau folglich erschwert wird (European Chemicals Agency (ECHA) 2015).

Stoffe können auch durch Transfer in Biota (temporär) dem System entzogen werden: Bioakkumulation beschreibt die Stoffaufnahme in einen Organismus aus allen Umweltquellen inklusive Wasser, Nahrung und Sediment.

Abbildung 4 zeigt zusammenfassend die Prozesse und Verteilung von Stoffen zwischen den Umweltkompartimenten.

Abbildung 4: Prozesse und Verteilung von Stoffen zwischen den Umweltkompartimenten Luft, Wasser, Boden sowie Biota und dabei relevante Stoffeigenschaften



Quelle: Abbildung nach (Fent 2013) verändert und erweitert: Transferprozesse zwischen den Kompartimenten sind mithilfe von Pfeilen dargestellt, Transformationsprozesse finden innerhalb des Systems (Boxen) statt. Zugeordnete, relevante Stoffeigenschaften sind kursiv gedruckt. (Abkürzungen: DT_{50} - Halbwertszeit; K_{ow} - Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient; K_{OC} - Adsorptionskoeffizient; K_d - Dissoziationskonstante; K_H - Henrykonstante)

Im Sinne der Zielsetzung dieses Projektes sind insbesondere die Prozesse von Bedeutung, die den Transport zwischen den Kompartimenten beeinflussen oder zu einer nennenswerten Minderung oder Mehrung von Massenflüssen führen. Die temporäre Speicherung in Biomasse wäre damit nicht relevant. Sie ist allerdings zu berücksichtigen, wenn die Wirkung von Stoffkonzentrationen im Vordergrund steht. Tabelle 2 fasst Schwellenwerte zusammen, mit deren Hilfe die REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) Stoffe im Hinblick auf Abbaubarkeit bzw. Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität bewertet.

Tabelle 2: Kriterien zur Identifikation von persistenten, bioakkumulierenden, toxischen Substanzen (PBT) und sehr persistenten, sehr bioakkumulierenden Substanzen (vPvB) nach REACH

Kriterium	PBT-Kriterien	vPvB-Kriterien
Persistenz	Meerwasser: $DT_{50} > 60$ Tage Süßwasser: $DT_{50} > 40$ Tage Marines Sediment: $DT_{50} > 180$ Tage Süßwassersediment: $DT_{50} > 120$ Tage	Meerwasser: $DT_{50} > 60$ Tage Süßwasser: $DT_{50} > 60$ Tage Marines Sediment: $DT_{50} > 180$ Tage Süßwassersediment: $DT_{50} > 180$ Tage
Bioakkumulation	$BCF > 2.000$ $\log K_{ow} > 4,5$	$BCF > 5.000$
Toxizität	chronische NOEC $< 0,01$ mg/l kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch endokrine Wirkung	Nicht anwendbar

Quelle: European Commission - Joint Research Centre (EC) 2003; Abkürzungen: DT_{50} – Halbwertszeit, BCF – Biokonzentrationsfaktor, $\log K_{ow}$ – Log Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, NOEC – No Observed Effect Concentration

Um zuverlässige Aussagen zum Verbleib der Stoffe in der Umwelt ableiten zu können, sind möglichst viele Stoffeigenschaften gemeinsam zu betrachten, da z.B. trotz geringer Volatilität durch die langen Aufenthaltszeiten persistenter Stoffe ein Übergang in die Atmosphäre stattfinden kann (Götz et al. 2010). Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Stoffeigenschaften auch von den vorherrschenden Umweltbedingungen (z.B. pH-Wert, Vorhandensein von Liganden, Mikroorganismen) beeinflusst werden. Da in der großräumigen Modellierung mittlere Bedingungen abgebildet werden, werden auch bei der Beurteilung der Stoffeigenschaften mittlere Umweltbedingungen angenommen.

Aufbauend auf den oben genannten Stoffeigenschaften haben von der Ohe und Dulio (2014) Kriterien zur Abschätzung der Verteilung von Stoffen auf die Wasser- bzw. Feststoffphase entwickelt:

- ▶ Bei einem $\log K_{ow} \leq 3$ und einer Wasserlöslichkeit > 1 mg/l ist Wasser das relevante Transportmedium, während
- ▶ ein $\log K_{ow} > 5$ und $KOC_{max} > 1.000$ l/kg auf eine Bindung an Feststoffe hinweist.

Ähnliche Kriterien wurden von Götz et al. (2010)⁴ abgeleitet:

- ▶ Bei $\log K_{ow} < 5,38$ sind mehr als 90 % des Stoffs in der Wasserphase gelöst, während
- ▶ bei $\log K_{ow} > 7,38$ mehr als 90 % des Stoffs partikulär gebunden vorliegen.
- ▶ Eine gleichmäßige Verteilung zwischen Partikel- und Wasserphase ist etwa bei einem $\log K_{ow}$ von 6,38 zu erwarten.

Die genannten physikalisch-chemische Stoffeigenschaften bilden die Grundlage zur Gruppierung der Stoffe entsprechend ihres zu erwartenden Umweltverhaltens zu sogenannten Verhaltensfamilien. Dies ist wiederum eine Voraussetzung, um die Plausibilität von Stoffkonzentrationen prüfen zu können und Berechnungsansätze so zu systematisieren, dass sie das gemeinsame Umweltverhalten einer Stoffgruppe widerspiegeln.

⁴ Den Berechnungen liegen die Annahmen zugrunde, dass der Zusammenhang zwischen K_{oc} und K_{ow} mit dem Faktor $a = 0,41$ beschrieben werden kann und eine Partikelkonzentration von 6 mg/l mit einem organischen Kohlenstoffanteil von 16,7 % vorliegt.

2.2.2 Ableitung von Verhaltensfamilien

Zur Ableitung von Verhaltensfamilien, wurden in einem ersten Schritt die bereits vorliegenden Stoffsteckbriefe von Hillenbrand et al. (2007) und Tettenborn und Hillenbrand (2014) ergänzt bzw. erweitert (Anhang 8.1). Bei den Recherchen wurde deutlich, dass bei den unterschiedlichen Stoffen verschiedene Eigenschaften im Fokus stehen und der aktuelle Stand der Forschung unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Viele der relevanten Stoffeigenschaften wurden aus Laboruntersuchungen unter standardisierten Bedingungen abgeleitet. Aufgrund der komplexen Interaktionen verschiedener Umweltfaktoren, können die ermittelten exakten Zahlenwerte, beispielsweise zu Adsorptionskoeffizienten nicht unmittelbar auf Umweltsysteme übertragen werden. Sie liefern aber Hinweise zum vorherrschenden Transport der zu betrachtenden Stoffen und insbesondere zu möglichen Transformations- oder Retentionsprozessen in unterschiedlichen Umweltkompartimenten und/oder Transportpfaden.

Zusammenfassend sind mit Blick auf die Stoffeintragsmodellierung in Flussgebieten und die benötigten Eingangsdaten die folgenden Stoffeigenschaften von besonderer Bedeutung:

- ▶ Sorptionsfähigkeit, die verknüpft ist mit der Wasserlöslichkeit,
- ▶ Abbaufähigkeit und
- ▶ Volatilisation.

Neben diesen Eigenschaften, bestimmen die Herkunftsbereiche sowie die Form der Primäremission (z.B. gasförmig, partikulär) das Vorkommen der Stoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. Eine Zusammenfassung der wichtigsten, das Umweltverhalten beeinflussenden Eigenschaften der derzeit mit MoRE modellierten Stoffe sowie ihre wesentlichen Herkunftsbereiche, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ausprägung der wichtigsten für die überregionale, empirische Stoffeintragsmodellierung relevanten Eigenschaften Sorption, Abbaubarkeit und Volatilisation und Herkunftsbereiche

Stoffe	Stoffeigenschaften			Herkunftsbereich
	Sorption	Abbaubarkeit	Volatilisation	
Cadmium	+	-	-	Verbrennungsprozesse, Düngung
Blei	+++	-	-	Verkehr, Gebäude
Kupfer	++	-	-	Verkehr, Gebäude
Quecksilber	++	-	-	Verbrennungsprozesse
Chrom	++	-	-	Verbrennungsprozesse, Industrie
Zink	++	-	-	Verkehr, Gebäude, geogener Hintergrund
Nickel	++	-	-	Verbrennungsprozesse, Verkehr, geogener Hintergrund
PAK (2-3 Ringe)	++	+	+	Verbrennungsprozesse
PAK (4-6 Ringe)	+++	-	-	
DEHP	+++	-	-/+	Ausgasung und Abrieb von Kunststoffen
Nonylphenol	++	-	-	Schmutzwasser
Diuron	-/+	-	-	Gebäude
Isoproturon	-	-	-	landwirtschaftliche Nutzung
Terbutryn	-/+	-	-	Gebäude

Angaben von Ausprägung nicht vorhanden (-) bis Ausprägung sehr stark (+++)

Die Gruppe der **Schwermetalle** ist charakterisiert durch eine hohe Sorptionsneigung, keine Abbaubarkeit und keine Volatilität. Auch wenn einzelne Metalle zu nennenswerten Anteilen in gelöster Form freigesetzt werden (z.B. von Metalldachflächen) findet während des Transports in der Regel eine starke Partikelbindung statt.

Das Stoffverhalten der **Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe – PAK** ändert sich mit zunehmender Ringanzahl. Dennoch weist die Stoffgruppe ein gemeinsames Verhaltensmuster auf. PAKs neigen zu starker bis sehr starker Sorption und sind dementsprechend wenig wasserlöslich. Einige Vertreter der niedermolekularen PAK sind zu einem gewissen Maße volatil. Die Abbaubarkeit von PAK nimmt mit zunehmender Ringanzahl ab, sodass höhermolekulare PAK als persistent angesehen werden.

DEHP neigt stark zur Sorption und ist nur schwer flüchtig. Dennoch findet eine langfristige Ausgasung aus Kunststoff- und Gummiprodukten statt. Ein Abbau findet sehr langsam statt.

Nonylphenol zeigt bei einer geringen Wasserlöslichkeit eine starke Neigung zur Sorption. Es ist weder volatil noch gut abbaubar.

Diuron, Isoproturon und Terbutryn weisen ähnliche Eigenschaften auf. Sie sind wasserlöslich, sorbieren mäßig und neigen kaum zur Volatilisation. Gleichzeitig sind sie mäßig persistent. In Bezug auf die Stoffeigenschaften muss jedoch berücksichtigt werden, dass sie insbesondere als Pflanzenschutzmittel in bestimmten Formulierungen (z.B. Granulat, Pulver, Köder, Tablette) angeboten werden, die aus dem Wirkstoff, Zusatzstoffen und weiteren Beistoffen bestehen. Beistoffe sind für die Eigenschaften des Produkts entscheidend und beeinflussen somit auch das Umweltverhalten maßgeblich (Vinke 2014). Aufgrund der Fülle von Pflanzenschutzmitteln auf dem Markt können in diesem Rahmen jedoch nur die Eigenschaften des Wirkstoffs betrachtet werden.

Basierend auf den genannten Stoffeigenschaften können die betrachteten Stoffe in zwei Verhaltensfamilien gruppiert werden: persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe und persistente vorwiegend gelöste Stoffe. Die Stoffe innerhalb der Verhaltensfamilie sind auf Grund ihrer Eigenschaften durch ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Verteilung und Persistenz gekennzeichnet. Da alle betrachteten Stoffe relativ persistent sind, ist vor allem die Verteilung zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase relevant. Eine Zuordnung der betrachteten Stoffe in die Verhaltensfamilien wurde wie folgt vorgenommen:

a) Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe:

Dazu zählen Schwermetalle, PAK, DEHP und Nonylphenol. Basierend auf dem durch die Stoffeigenschaften angenommenen Umweltverhalten wird für die Verhaltensfamilie der folgende Stoffverbleib in den Umweltkompartimenten (bzw. Eintragspfaden) erwartet:

1. Der Rückhalt durch Sorption bei der Bodenpassage führt für Stoffe ohne geogene Quellen zu geringen Konzentrationen in Dränage- und Grundwasser.
2. Der Rückhalt durch Sorption im Oberboden reduziert Stoffeinträge über Oberflächenabfluss und erhöht Stoffeinträgen über Erosion.
3. Die Elimination aus dem Abwasser durch Sorption an Klärschlamm führt zu geringen Konzentrationen im Kläranlagenablauf.
4. Im Gewässer wird eine Sorption an Schwebstoffe erwartet.
5. Eine Frachtminderung durch Sedimentation kann stattfinden. Eine Resuspension sedimentierter Partikel ist möglich.

b) Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe:

Dazu zählen Diuron, Isoproturon und Terbutryn. Basierend auf dem durch die Stoffeigenschaften angenommenen Umweltverhalten wird für die Verhaltensfamilie der folgende Stoffverbleib in den Umweltkompartimenten (bzw. Eintragspfaden) erwartet:

1. In der Bodenpassage findet nur ein geringer Rückhalt durch Sorption statt, sodass die Stoffe mit dem Sickerwasser den Dränageablauf und das Grundwasser erreichen.
2. Der geringe Rückhalt im Oberboden resultiert bevorzugt in Stoffeinträgen über Oberflächenabfluss anstelle von Erosion.
3. Die geringe Elimination aus dem Abwasser durch Sorption an Klärschlamm und der geringe Abbau in Anlagen ohne vierte Reinigungsstufe resultieren in Konzentrationen im Kläranlagenablauf, die nahe der Zulaufkonzentration sind.
4. Im Gewässer findet der gelöste Transport in der Wassersäule statt.

Im Anschluss an diese theoretische Arbeit wird anhand verfügbarer Monitoringdaten geprüft, ob sich das angenommene Umweltverhalten der betrachteten Stoffe innerhalb der Verhaltensfamilien in der Realität bestätigt.

2.2.3 Plausibilisierung des angenommenen Umweltverhaltens

Kommunale Kläranlagen bzw. das kommunale Abwassersystem sind ein Ort an dem das Verhaltensmuster von Stoffen hinsichtlich ihrer Eigenschaften gut untersucht werden kann. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer von den Ländern finanzierten Kläranlagenuntersuchung (insgesamt drei Anlagen) (Lambert et al. 2014) dargestellt. Für Chrom, Kupfer und Terbutryn liegen keine vergleichbaren Daten vor. Weiterhin liefern auch die mittleren Gehalte in der gelösten und partikulären Phase aus einer Untersuchung von Straßenabflüssen durch Grotehusmann et al. (2014) für einzelne Schwermetalle, PAK, DEHP und Nonylphenol einen wichtigen Hinweis zur Phasenverteilung der Stoffe.

Die beiden Studien werden herangezogen, da in beiden Fällen das gesamte Prozedere von der Gewinnung der Proben über die Probenaufbereitung bis zur Analytik bekannt und umfangreich dokumentiert ist. Beide Vorhaben hatten das Ziel, repräsentative mittlere Konzentrationen zu erarbeiten. Die in Tabelle 4 aufgeführten Daten repräsentieren nicht einen für Deutschland, sondern nur einen für die untersuchten Standorte gültigen Wert. Sie stellen aber einen in sich konsistenten Datensatz dar, der gut geeignet ist, um das Umweltverhalten der Stoffe und die bei der Beschreibung der Verhaltensfamilien getroffenen Annahmen zu prüfen.

Tabelle 4: Mittlere Konzentrationen von Schwermetallen, PAK, DEHP, Nonylphenol sowie Pflanzenschutzmitteln/Bioziden in der kommunalen Kläranlage und im Straßenabfluss

Stoff	Kläranlage (Lambert et al. 2014)				Straßenabfluss Grotehusmann et al. (2014)		
	Zulauf µg/l	Ablauf µg/l	Primär- schlamm µg/kg TS	Faulschlamm µg/kg TS	partikulär µg/l	gelöst µg/l	Anteil gelöst %
Cadmium	0,21	0,016	705	1.027	0,11	0,14	56
Kupfer	-	-	-	-	99,0	21,0	18
Quecksilber	0,086	0,001	278	470	-	-	-
Nickel	10	3,7	22.000	30.000	-	-	-
Blei	11	0,32	48.700	63.800	17,0	1,2	1
Zink ¹⁾	306	42,8	-	-	275	79,6	22
PAK (2-4 Ringe)	0,45	0,06	2.400	2.800	-	-	-
PAK (5-6 Ringe)	0,11	< BG	1.300	1.700	3,37	0,09	3
DEHP	7,90	0,32	19.450	19.000	8,27	0,94	10
Nonylphenol	0,72	0,19	1.900	4.400	0,22	0,02	8
Diuron	0,08	0,06	12	14	-	-	-
Isoproturon	0,05	0,05	72	35	-	-	-

¹⁾ ergänzt aus unveröffentlichter Untersuchung; TS – Trockensubstanz, BG – Bestimmungsgrenze

Für die Gruppe der **persistenten, vorwiegend partikulär gebundenen Stoffe** belegt der Vergleich der mittleren Konzentrationen im Zu- und Ablauf von kommunalen Kläranlagen deren hohe Sorptionsneigung (Tabelle 4). Die insgesamt hohe Eliminierungsleistungen der Kläranlage setzt sich zusammen aus der Sedimentation von partikelgebundenen Stoffen und einer zusätzlichen Sorption an die Biomasse des Belebungsbeckens.

Für die Schwermetalle wird im Mittel eine Elimination von > 87 % erreicht, wobei Nickel mit 62 % deutlich schlechter zurück gehalten wird. Die untersuchten PAK werden mit wenigen Ausnahmen zu über 90 % in der Kläranlage eliminiert, wobei sich mit zunehmender Ringanzahl steigende PAK-Gehalte im Klärschlamm finden. DEHP wird in der Kläranlage im Mittel zu 96 % eliminiert. Auch Clara et al. 2010 kommen in Österreich für DEHP zu ähnlichen Ergebnissen (95 % Eliminierung) und begründen dies mit biologischem Abbau sowie Adsorption an den Klärschlamm. Nonylphenol wird in den untersuchten Kläranlagen zu 77 % zurück gehalten.

Auch die Daten zu untersuchten Straßenabflüssen (Grotehusmann et al. 2014) unterstreichen außer für Cadmium die starke Partikelaffinität der Schwermetalle, PAK, DEHP und von Nonylphenol. Sie zeigen aber auch eine deutliche Differenzierung des Umweltverhaltens der Einzelsubstanzen. So wurde in dieser Untersuchung Blei nur zu 1 % in der gelösten Phase gemessen, während Cadmium zu 56 % gelöst vorlag (Tabelle 4).

Weitere Studien zu niederschlagsbedingten Abflüssen von urbanen Flächen insgesamt zeigen, dass Cadmium mit einem gelösten Anteil von etwa 60 % vorliegt, während Zink, Kupfer und Nickel zu mehr als 50 % und Blei sowie Chrom zu mehr als 80 % partikulär gebunden auftreten (Helmreich et al. 2010; Bressy et al. 2012; Wicke et al. 2016). PAK sind im Abfluss von urbanen Flächen zu mehr als 90 % an Partikeln gebunden vorzufinden (Bressy et al. 2012). Für Nonylphenol ergibt sich ein etwas unschärferes Bild, in der Summe ist aber ebenfalls von einer Tendenz zur Sorption an Partikeln auszugehen. Im urbanen Gesamtabfluss liegt Nonylphenol zu 27 % partikulär gebunden vor, wobei im Gebäudeabfluss 35 % und im Straßenabfluss 14 – 70 % partikulär vorliegen (Bressy et al. 2012). Dieses Beispiel unterstreicht einen Befund, der für alle sorbierenden Stoffe von Bedeutung ist. Die Frage, ob ein Stoff in gelöster oder partikulärer Form transportiert wird hängt neben den Stoffeigenschaften auch von der Menge und Qualität der in der Probe vorliegenden Partikel ab. Die hohe Bandbreite der berichteten Partikelgebundenheit von Nonylphenol ist sehr wahrscheinlich durch variierende Partikelkonzentrationen zu erklären.

Generell wurde eine starke Partikelbindung der genannten Stoffe auch in anderen Studien untersucht. So ist die Bindung von anthropogenen Schwermetallen, PAK, DEHP und Nonylphenol an den Oberboden und die Relevanz des Eintragspfades Erosion durch eine Vielzahl von Studien belegt (z.B. Rommel et al. 1998; Thieme 2016; Quinton und Catt 2007; National Center for Biotechnology Information (NCBI) 2015; European Commission - Joint Research Centre (EC) 2008a; Scheffer et al. 2010; Elrashidi et al. 2015; Milinovic et al. 2015).

Für die Gruppe der **persistenten, vorwiegend gelösten Stoffe** belegen die Untersuchungen an Kläranlagen die geringe Sorptionsneigung von Diuron und Isoproturon. Lambert et al. 2014 haben in den untersuchten Kläranlagen nur geringe Eliminierungsleistungen nachweisen können (1 - 3 %). Messungen des Erftverbandes (2013) an vier Kläranlagen im Einzugsgebiet der Swist bestätigen diesen Befund. Hier wurde keine Entfernung der beiden Stoffe nachgewiesen. Die in der Relation zu Zulaufkonzentrationen geringen Schlammgehalte belegen die geringe Sorptionstendenz dieser Stoffe. Gleichzeitig ist der mikrobiologische Abbau so langsam, dass eine bedeutende Elimination auf der Kläranlage nicht stattfindet.

2.3 Ableitung von Kriterien für die Plausibilisierung stofflicher Eingangsdaten

Unter Berücksichtigung des in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen stoffspezifischen Umweltverhaltens, der Herkunftsbereiche und der Art der Primäremissionen, können für die identifizierten Verhaltensfamilien Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der Eingangsdaten für die unterschiedlichen Eintragspfade (Tabelle 1) abgeleitet und für eine systematische Plausibilisierung der Werte genutzt werden.

Sofern für die jeweiligen Stoffe alle Eintragspfade relevant sind, sollten für Eingangsdaten zu **persistenten, vorwiegend partikulär gebundenen Stoffen** (hier: Schwermetalle, PAK, DEHP und Nonylphenol) die folgenden Kriterien gegeben sein:

1. Niedrige Konzentrationen im Niederschlags-, Drainage- und Grundwasser
2. Konzentration im Grundwasser < Drainageablauf
3. Konzentration Drainageablauf < Niederschlagswasser
4. Atmosphärische Depositionsrate < Oberflächenpotenzial versiegelter Flächen
5. Konzentration im Regenabfluss von unbefestigten Flächen < Regenabfluss von befestigten Flächen
6. Konzentration im Kläranlagenablauf << Kläranlagenzulauf
7. Im urbanen Raum über Schmutzwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Regenwasserkanal < Mischwasserüberlauf < Kläranlagenzulauf
8. Im urbanen Raum über Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf < Kläranlagenzulauf ≤ Mischwasserüberlauf < Regenwasserkanal

Für die Verhaltensfamilie **persistente, vorwiegend gelöste Stoffe** ergeben sich die folgenden Kriterien:

1. Konzentration im Grundwasser ≤ Regenwasser und Drainageablauf
2. Atmosphärische Depositionsrate < Oberflächenpotenzial versiegelter Flächen
3. Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf < Abfluss Gewerbeflächen
4. Im urbanen Raum über Schmutzwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Regenwasserkanal < Mischwasserüberlauf < Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf
5. Im urbanen Raum über Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf ≤ Kläranlagenzulauf ≤ Mischwasserüberlauf < Regenwasserkanal

2.4 Ergebnisse der Plausibilitätskontrollen

Die Plausibilitätsprüfung der stofflichen Eingangsdaten wurde anhand der aufgestellten Kriterien für die Stoffe innerhalb der Verhaltensfamilien systematisch umgesetzt. Dabei wurde ein relativer Vergleich der Eingangsdaten (Einzelwerte oder gewichtete Mittelwerte) der verschiedenen Eintragspfade zueinander durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die definierten Verhaltensfamilien näher erläutert.

2.4.1 Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe

Trotz spezifischer Unterschiede zwischen den Stoffen innerhalb der Gruppe bspw. aufgrund unterschiedlicher Herkunftsbereiche und Transportpfade, ist ein gemeinsames Muster in den Eingangsdaten der verschiedenen Teilpfade erkennbar.

1. Kriterium 1-3:

- ▶ Niedrige Konzentrationen in Niederschlags-, Drainage- und Grundwasser
- ▶ Konzentration im Grundwasser ist kleiner als die Konzentration im Drainagewasser
- ▶ Konzentration im Drainagewasser ist kleiner als die Konzentration im Niederschlagswasser

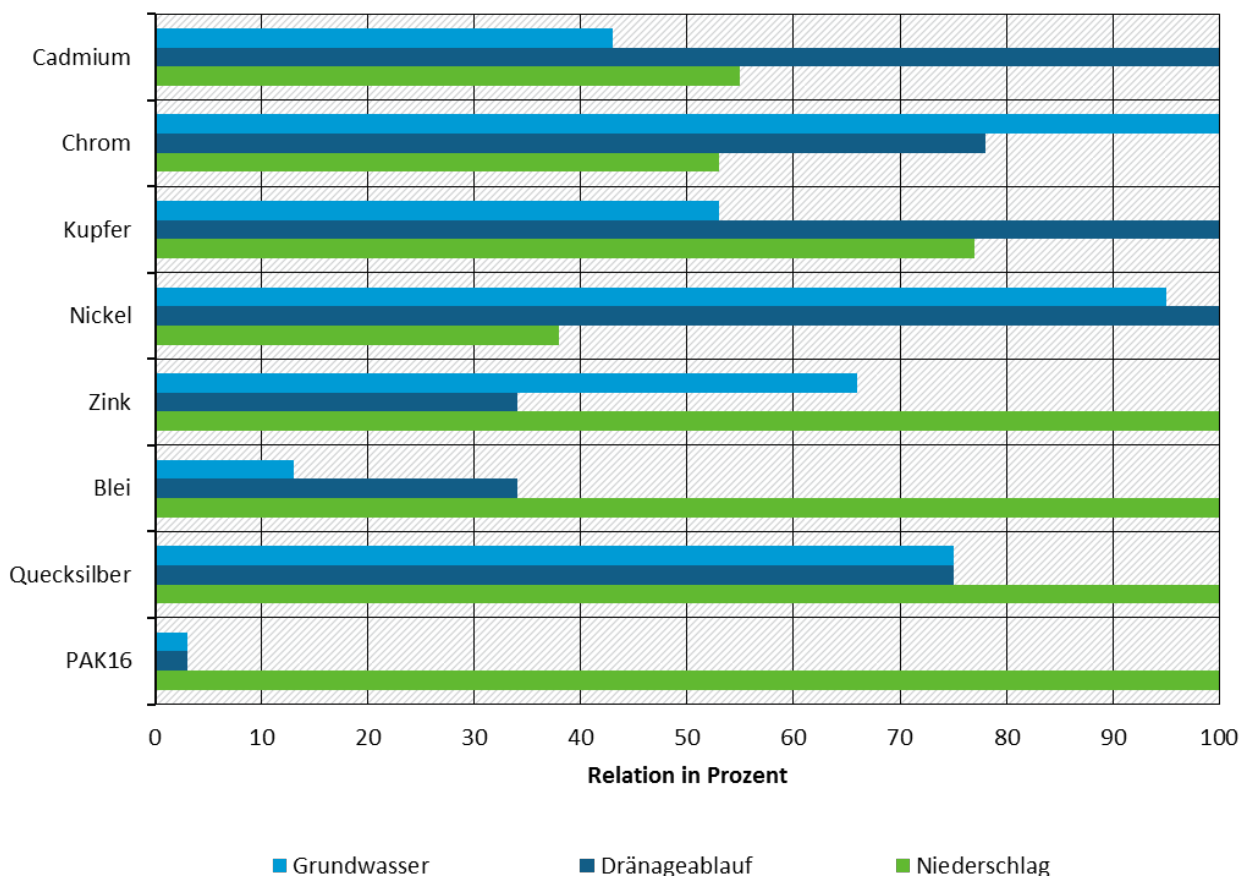
Für DEHP und Nonylphenol liegen keine Messdaten vor, die es erlauben eine Plausibilitätsprüfung anhand der genannten Kriterien durchzuführen.

Bei allen Schwermetallen und den PAK₁₆ sind die Konzentrationswerte im Niederschlags-, Drainage- und Grundwasser niedriger als in anderen Abflusskomponenten (Tabelle 1). Damit ist das **Kriterium 1** für diese Stoffe erfüllt.

Zur Prüfung der Kriterien 2 und 3 fasst Abbildung 5 die Relation der in MoRE verwendeten Konzentrationswerte für Niederschlags-, Drän- und Grundwasser zusammen. Für diese vergleichende Darstel-

lung wurde stoffspezifisch jeweils die höchste Konzentration zu 100 % gesetzt. Auch wenn die Verhältnisse bei den Schwermetallen elementspezifisch schwanken, da die Sorption an die Bodenmatrix je nach Umweltbedingungen (z.B. pH-Wert) unterschiedlich stark ausfällt (European Commission - Joint Research Centre (EC) 2008b, 2004, 2008c; U.S. National Library of Medicine 2015; Scheffer et al. 2010), sind plausible und unplausible Zusammenhänge eindeutig erkennbar.

Abbildung 5: Relation der in MoRE verwendeten mittleren Konzentrationen von Schwermetallen und PAK₁₆ im Niederschlags- Drän- und Grundwasser, normiert auf den jeweils höchsten Wert



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Kriterium 2: Abbildung 5 zeigt, dass für die Schwermetalle Zink und Chrom der Grundwasserpfad im Vergleich zum Dränagewasser mit einem höheren Konzentrationswert belegt ist. Für Zink ist der Konzentrationswert im Grundwasser nahezu doppelt so groß wie der Wert für den Dränageabfluss. Für Quecksilber und die PAK₁₆ wird für die Eintragspfade Grundwasser und Dränagen der gleiche Konzentrationswert verwendet. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass für Quecksilber und PAK₁₆ aufgrund der geringen Anzahl von Messwerten > BG keine validen Sickerwasser- und Grundwasserkonzentrationen abgeleitet werden können.

Das **Kriterium 3** ist für die PAK₁₆ und die Schwermetalle Quecksilber, Blei und Zink erfüllt. Für die Metalle Nickel, Kupfer, Chrom und Cadmium leiten sich aus den verfügbaren Literaturdaten Konzentrationen im Dränageabfluss ab, die teilweise signifikant höher sind als der Input durch den Niederschlag. Dies bedeutet für alle vier Metalle und insbesondere für Chrom, dass die verwendeten Eingangsdaten zur Quantifizierung der Einträge über Dränagen einer weitergehenden Prüfung bedürfen. Für die Verhaltensfamilie persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe ergeben sich nach der Prüfung der Kriterien 1 bis 3 die folgenden Schlussfolgerungen:

- ▶ Für die PAK und Quecksilber sind die Dränage- und Grundwasserkonzentrationen aufgrund des geringen Umfangs an Monitoringdaten und der herausfordernden Analytik mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Eine Verbesserung dieser Datengrundlagen ist auch zukünftig im Auge zu behalten und sobald möglich umzusetzen. Insgesamt erscheinen die Eingangsdaten für diese Stoffe aber plausibel.
- ▶ Für Zink ist der Konzentrationswert im Grundwasser nahezu doppelt so groß wie der Wert für den Dränageabfluss. Ein wesentlicher Herkunftsbereich für Zink sind Verkehrsaktivitäten und Konstruktionsmaterialien. Allerdings kann auch der geogene Hintergrund (Duijnisveld et al. 2008) eine relevante Quelle sein, was zu einer erhöhten Konzentration im Grundwasser im Vergleich zum Niederschlags- und Dränwasser führen kann. Die Werte für Zink sind bei der vorliegenden Datenlage daher als plausibel anzusehen.
- ▶ Für Kupfer und Cadmium zeigt sich eine Abweichung von den aufgestellten Kriterien hinsichtlich der höheren Konzentrationswerte im Dränagewasser. Die Plausibilität dieser aus Monitoringdaten abgeleiteten Eingangsdaten ist daher kritisch zu hinterfragen. Ein wesentlicher Herkunftsbereich dieser Stoffe ist die Atmosphäre, so dass zu prüfen ist, ob die Konzentrationen im Sicker- und Dränagewasser bis zu doppelt so hoch sein können wie die Konzentration im Niederschlag. Allerdings ist für diese Stoffe ein möglicher signifikanter Eintrag mit dem Dünger zu prüfen. Cadmium kann insbesondere über mineralische Phosphordünger auf die landwirtschaftlichen Flächen gelangen.
- ▶ Chrom zeigt basierend auf den verwendeten Konzentrationen ein zu den aufgestellten Kriterien umgekehrtes Verhalten. Der wichtigste Herkunftsbereich für Chrom, bezogen auf die betrachteten Eintragspfade, sind Verbrennungsprozesse, so dass eine stetig abnehmende Konzentration von Niederschlag zum Grundwasser anzunehmen wäre. Die verwendeten Grundwasserdaten erscheinen nach Duijnisveld et al. (2008) plausibel, so dass die Höhe der Dränagewasser- und vor allem der Niederschlagskonzentrationen zu überprüfen sind.
- ▶ Auch für Nickel werden die festgelegten Kriterien nicht erfüllt. Für den Niederschlagsabfluss leitet sich aus den bisher verfügbaren Daten, die im Vergleich zu Dränage- und Grundwasser mit Abstand niedrigste Konzentration ab. Wie für die Mehrzahl der ubiquitären Stoffe ist der atmosphärische Eintrag (Verbrennungsprozesse) bedeutend und im Vergleich zur Niederschlagskonzentration ist zu erwarten, dass die Nickelkonzentrationen mit der Bodenpassage abnehmen. Allerdings besitzen auch geogene Quellen für Nickel eine große Bedeutung (Hillenbrand et al. 2007). Trotzdem sind im Vergleich auch hier die hohen Konzentrationswerte für Dränage- und Grundwasser kritisch zu hinterfragen.

2. Kriterium 4: Die atmosphärische Depositionsrate ist kleiner als das Oberflächenpotential versiegelter Flächen

Für DEHP werden anstelle von Oberflächenpotenzialen versiegelter Flächen mittlere Konzentrationen im Regenwasserkanal und Mischwasserüberlauf für die Modellierung verwendet. Für Nonylphenol werden Einträge durch Abschwemmung von befestigten Flächen mit dem Regenwasser auf Grund der Herkunftsbereiche und der angenommenen Emissionsmuster nicht berücksichtigt. Daher ist für diese beiden Stoffe dieses Kriterium nicht anzuwenden.

Für alle Schwermetalle ist das Kriterium erfüllt, d.h. der Wert für die mittlere atmosphärische Depositionsrate ist kleiner als das Oberflächenpotenzial versiegelter Flächen, sowohl innerhalb als auch außerhalb von Verdichtungsgebieten (Agglomerationen) (. Für diese Stoffgruppe und insbesondere für die Elemente Zink, Kupfer und Blei ergibt sich die Schmutzfracht auf versiegelten Flächen aus atmosphärischer Deposition sowie lokalen Emissionen von Verkehr und Infrastrukturelementen (u.a. Reifen- und Bremsabrieb, Oberflächenkorrosion von Dächern, Rohren und Fassaden) (Hillenbrand et al. 2005). Die verwendeten Eingangsdaten können daher als plausibel bezeichnet werden. Für Cadmium, Chrom, Blei und Nickel war bisher auf Grund der verfügbaren Datenbasis keine Differenzierung der Oberflächenpotentiale in Agglomeration und außerhalb Agglomeration möglich. Daher ist für diese

Stoffe zu berücksichtigen, dass modellierte Depositionsraten mit einer räumlichen und zeitlichen Varianz konstanten Oberflächenpotenzialen gegenüberstehen. Die Depositionsrate kann dabei das Oberflächenpotenzial in einzelnen Regionen übersteigen. Für die Schwermetalle ist auf jeden Fall eine Regionalisierung des Oberflächenpotenzials anzustreben, so dass sich an dieser Stelle ein weiterer Prüfbedarf ergibt.

Für die PAK ist die rechnerische, mittlere atmosphärische Depositionsrate innerhalb von Verdichtungsgebieten lediglich geringfügig niedriger und außerhalb von Verdichtungsgebieten sogar höher als das Oberflächenpotential (Tabelle 1 und Tabelle 5). Bei der Bewertung dieser Befunde ist zu berücksichtigen, dass die modellierte atmosphärische Depositionsrate für die PAK eine sehr breite Streuung und insgesamt sehr hohe Werte aufweist. Der Ferntransport und saisonale Schwankungen spielen hier eine größere Rolle als bei den Schwermetallen. Wird weiterhin berücksichtigt, dass die PAK hauptursächlich bei Verbrennungsprozessen in die Luft emittiert werden, scheinen die Werte nicht unplausibel. Nichts desto trotz sind insbesondere aus einer europaweiten Modellierung resultierenden Eingangsdaten in Bezug auf den Umfang der dahinterstehenden Messdaten kritisch zu hinterfragen. Parallel dazu ist eine stärkere Regionalisierung des Oberflächenpotentials anzustreben, um der durch die Deposition vorgegebenen räumlichen Differenzierung gerecht zu werden.

Tabelle 5 fasst die Daten zur Abbildung einer mittleren Situation nochmals zusammen.

Tabelle 5: Relation zwischen atmosphärischer Deposition und Oberflächenpotential außerhalb von Agglomerationsräumen für Schwermetalle und PAK₁₆

Stoff	Depositionsrate in g/(ha·a)	Oberflächenpotential außerhalb von Agglomerationen in g/(ha·a)	Relation Oberflächenpotential/ Deposition
Cadmium	0,36	0,56	1,6
Chrom	5,8	11,4	2,0
Kupfer	17,7	101	5,7
Quecksilber	0,17	0,19	1,1
Nickel	5,96	15,9	2,7
Blei	11,9	53	4,5
Zink	98,9	584	5,9
PAK ₁₆	7,9	6,7	0,8

3. Kriterium 5: Die Konzentration im Regenabfluss von unbefestigten Flächen (Niederschlag) ist kleiner dem Regenabfluss auf befestigten Flächen (Regenwasserkanal).

Dieses Kriterium trifft für alle Stoffe dieser Verhaltensfamilie zu (Tabelle 1). Tabelle 6 zeigt, dass während des Niederschlagsabflusses über befestigte Flächen eine deutliche Aufstockung der Konzentration im Regenabfluss stattfindet. Erwartungsgemäß ist diese Aufstockung für Stoffe, die in großen Mengen eingesetzt und vor allem aus Verkehrsaktivitäten emittiert werden, am höchsten.

Tabelle 6: Relation zwischen Konzentration im Regenwasserabfluss von unbefestigten (= Niederschlagskonzentration) und befestigten Flächen für Schwermetalle, DEHP, Nonylphenol und PAK₁₆

Stoff	Relation Regenwasserabfluss unbefestigt/befestigt
Cadmium	4,5
Chrom	17
Kupfer	31
Quecksilber	12
Nickel	11
Blei	17
Zink	25
PAK ₁₆	25
DEHP	3,7

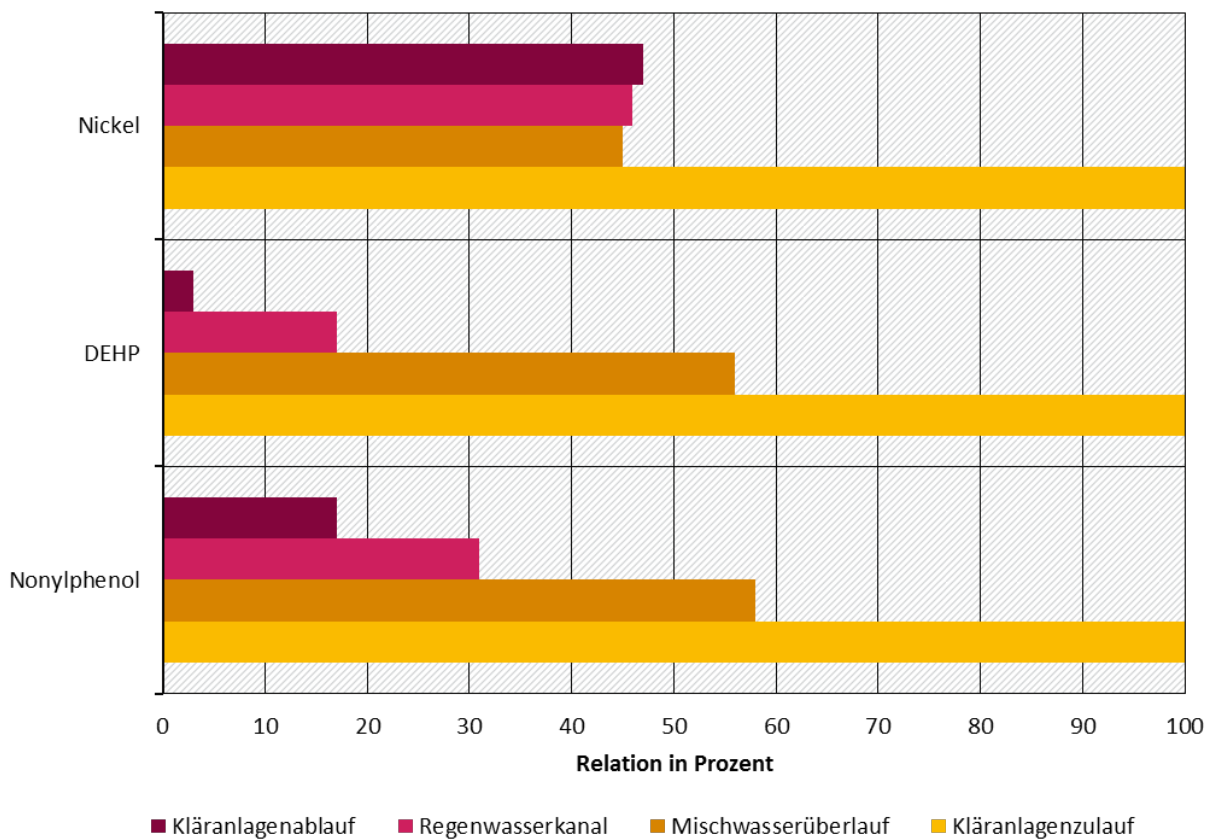
4. Kriterium 6: Die Konzentration im Kläranlagenablauf ist deutlich kleiner der im Kläranlagenzulauf.

Dieses Kriterium ist für alle Stoffe dieser Verhaltensfamilie erfüllt (siehe auch Tabelle 1).

5. Kriterium 7: Im urbanen Raum über den Schmutzwasserabfluss eingetragene Stoffe: Die Konzentration im Kläranlagenablauf kleiner oder gleich dem Regenwasserkanal ist kleiner dem Mischwasserüberlauf ist kleiner dem Kläranlagenzulauf.

Diese Annahme ist vorrangig auf die Stoffe Nickel, Nonylphenol und teilweise DEHP zu beziehen (Abbildung 6). Für DEHP und Nonylphenol wird der angenommene Zusammenhang durch die in der Modellierung verwendeten mittleren Werte bestätigt. Die für Nickel aus den verfügbaren Messdaten abgeleiteten Werte für den Kläranlagenablauf, den Regenwasserkanal und den Mischwasserüberlauf sind nahezu identisch. Der unterstellte Zusammenhang kann damit nicht bestätigt werden. Eine Prüfung der Konzentrationen im Regenwasserkanal und in Mischwasserüberläufen ist anhand aktueller Studien weiter zu prüfen.

Abbildung 6: Relation der in MoRE verwendeten mittleren Konzentrationen für Nickel, DEHP und Nonylphenol im Kläranlagenzulauf, im Regenwasserkanal, Mischwasserüberlauf und Kläranlagenablauf, normiert auf den jeweils höchsten Wert

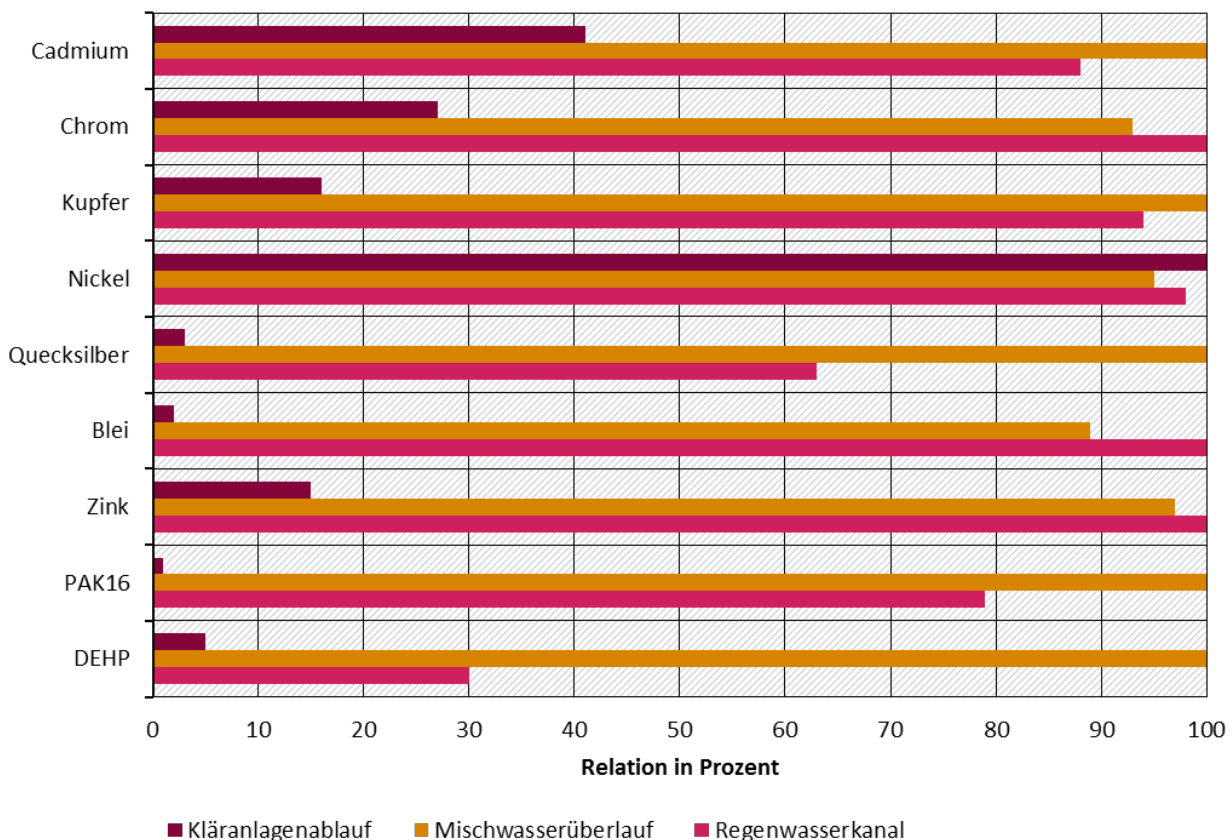


Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

6. Kriterium 8: Im urbanen Raum über den Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Die Konzentration im Kläranlagenablauf ist kleiner oder gleich dem Mischwasserüberlauf ist kleiner dem Regenwasserkanal.

Dieses Kriterium betrifft die Stoffe Zink, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Blei, Zink, PAK₁₆ und teilweise DEHP. Bei DEHP wird von einer ausgeglichenen Quellenstärke zwischen Regen- und Schmutzwasserabfluss ausgegangen.

Abbildung 7: Relation der Konzentrationen von Schwermetallen, PAK₁₆ und DEHP im Regenwasserkanal und Mischwasserüberlauf sowie im Kläranlagenablauf



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

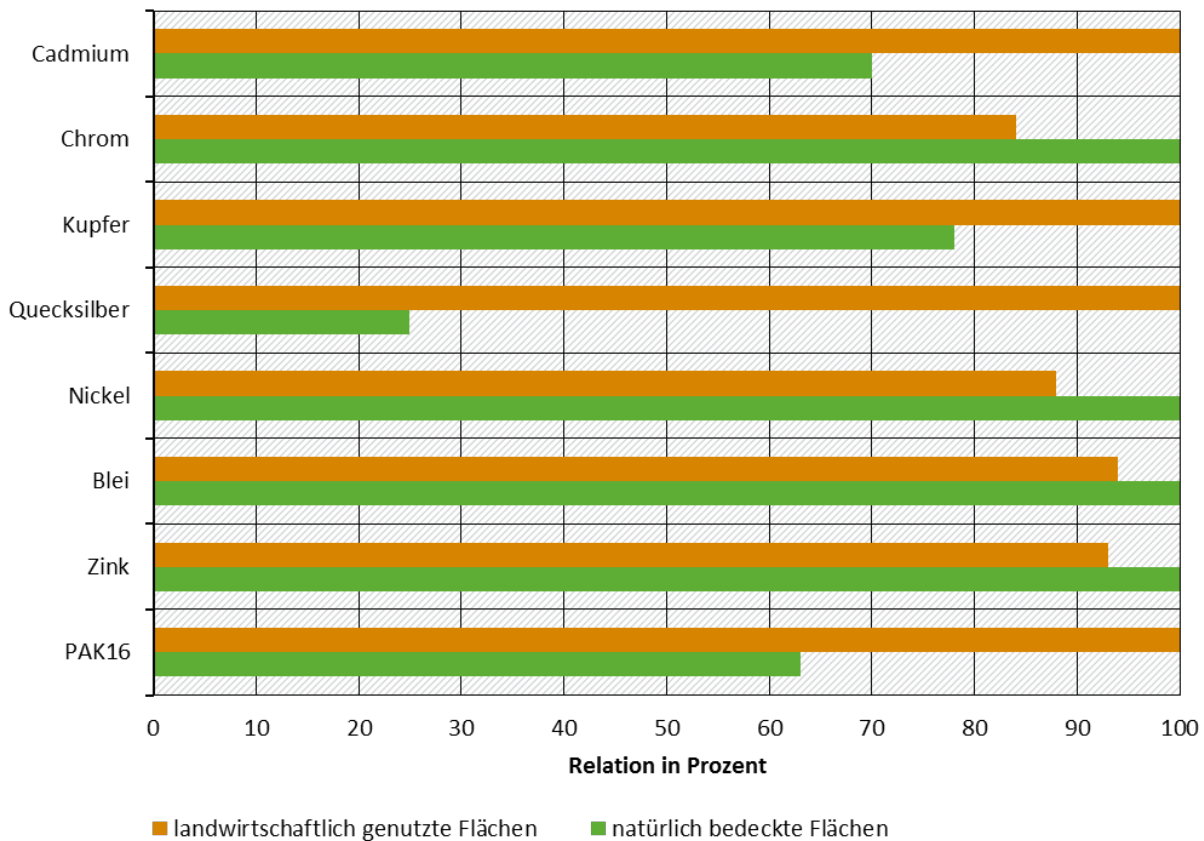
Das Kriterium wird nur für die Stoffe Chrom, Nickel, Blei, Zink erfüllt (Abbildung 7). Für alle weiteren Stoffe ergeben sich nach Auswertung der verfügbaren Messdaten die höchsten Konzentrationen für den Pfad Mischwasserüberlauf. Die im Vergleich zum Regenabfluss hohen Konzentrationen im Mischwasserüberlauf erscheinen insbesondere für die PAK₁₆, aber auch für alle weiteren davon betroffenen Stoffe nicht plausibel, da sowohl die Hauptherkunftsbereiche als auch die relevanten Transportpfade nicht auf bedeutende Quellen im kommunalen Schmutzwasser hinweisen. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die absoluten Unterschiede der Konzentrationen im entlasteten Mischwasser (MW) und im Regenwasserabfluss (RW) minimal sind (z.B. Cadmium: MW 1,7 µg/l, RW 1,5 µg/l), so dass die Prüfung an ihre Grenzen stößt.

Weitere Unsicherheiten in Bezug auf die Stoffkonzentrationen im entlasteten Mischwasser ergeben sich aus den nur unzureichend abschätzbaren Beiträgen durch Schmutzwasser von industriellen Indirekteinleitern. Die Schwermetall-Konzentrationen im industriellen Schmutzwasser wurden in den 1990er Jahren für ein Siedlungsgebiet in Karlsruhe abgeleitet (Schäfer 1999) und sind somit als veraltet und nicht mehr repräsentativ zu betrachten. Für PAK fehlen Eingangsdaten bisher vollständig. Die Abwassermengen werden derzeit anhand der Fläche innerörtlich versiegelter Gewerbegebiete mit Anschluss an das Mischsystem ermittelt (Tabelle 1). Somit sind alle verwendeten Eingangsdaten derzeit als unplausibel einzuschätzen und dringend zu überprüfen und zu aktualisieren.

Als letzten Schritt für diese Verhaltensfamilie werden die Werte der Oberbodengehalte für natürlich bedeckte Flächen und landwirtschaftlich genutzte Flächen gegenübergestellt. Für die in dieser Verhaltensfamilie subsumierten Stoffe, deren Eintrag in den Boden insbesondere über die atmosphärische Deposition erfolgt, wäre zu erwarten, dass die Bodengehalte der natürlich bewachsenen Flächen höher sind als die der landwirtschaftlich genutzten Flächen. Ursächlich hierfür ist die höhere spezifische

Oberfläche der natürlich bewachsenen Flächen und der Umstand, dass im Vergleich zur landwirtschaftlichen Flächen ein minimaler Entzug über Bodenabtrag und Erntegut erfolgt. Abbildung 9 zeigt den Vergleich beider Flächennutzungen für die Schwermetalle und PAK₁₆.

Abbildung 8: Relation der Oberbodengehalte für Schwermetalle und PAK₁₆ von natürlich bedeckten und landwirtschaftlich genutzten Flächen



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Für Chrom, Blei, Nickel und Zink ergeben sich aus der Datenanalyse tatsächlich höhere Oberbodengehalte für die natürlich bewachsenen Flächen. Für Cadmium, Kupfer, Quecksilber und die PAK₁₆ werden dagegen im Mittel höhere Gehalte für landwirtschaftlich genutzte Flächen abgeleitet. Da bei Cadmium und Kupfer neben dem atmosphärischen Eintrag ein zusätzlicher Eintrag durch die Verwendung von Wirtschafts- und Mineraldüngern erfolgt, sind die erhöhten Werte in landwirtschaftlich genutzten Böden plausibel (Kratz und Schnug 2005). Für die PAK₁₆ entspricht das Ergebnis des Vergleichs der Oberbodengehalte jedoch in keiner Weise den Erwartungen und bedarf einer weiteren Prüfung der zugrundeliegenden Primärdaten. Dies ist für Quecksilber nicht möglich, da die erkennbaren Unterschiede vor allem auf den Mangel an validen Messdaten zurückzuführen sind.

2.4.2 Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe

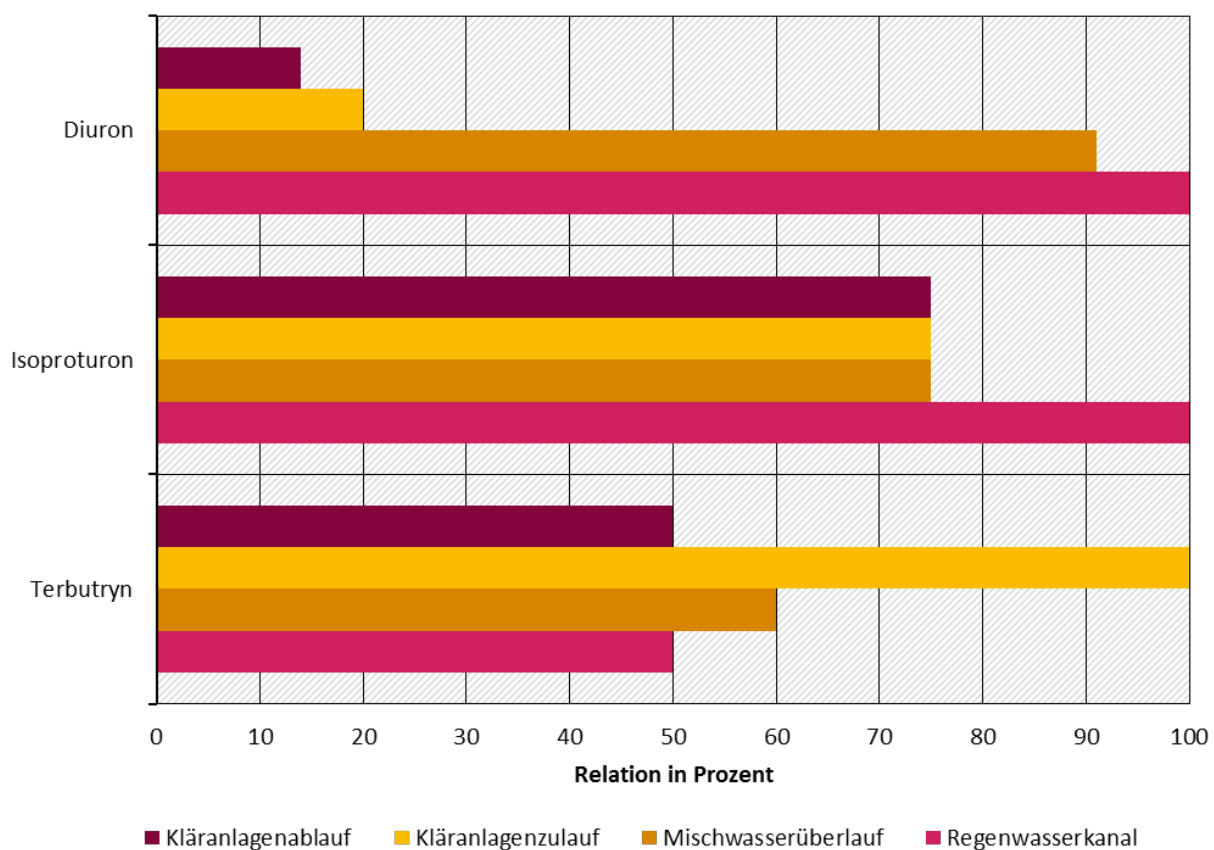
Für die bereits in MoRE integrierten Stoffe dieser Verhaltensfamilie ist eine Prüfung der Kriterien 1 und 2 nicht möglich, da die betreffenden Eintragspfade nicht abgebildet werden. Das Kriterium 3 hat sich für die betreffenden Stoffe bereits bestätigt. Darüber hinaus werden die in MoRE integrierten Stoffe dieser Verhaltensfamilie eher mit dem Regenwasser als mit dem Schmutzwasser eingetragen. Daher ist hier nur das Kriterium 4 zu prüfen.

4. Im urbanen Raum über Regenwasserabfluss eingetragene Stoffe: Konzentration im Kläranlagenablauf ist kleiner oder gleich dem Kläranlagenzulauf ist kleiner oder gleich dem Mischwasserüberlauf ist kleiner oder gleich dem Regenwasserkanal

Für Diuron und Isoproturon ist dieses Kriterium erfüllt (Abbildung 9). Die höchsten Konzentrationen treten im Regenwasserabfluss von versiegelten Flächen (Regenwasserkanal) auf, der Schmutzwasseranteil im Mischsystem wirkt eher verdünnend und die Eliminationsleistung der Kläranlage ist gering bis nicht vorhanden.

Für Terbutryn wird für den Kläranlagenzulauf die höchste Konzentration angenommen. Dies würde bedeuten, dass der Stoff hauptsächlich über die Schmutzwasserkomponenten in das urbane Entwässerungssystem eingetragen wird. Aufgrund des Hauptanwendungsbereichs des Stoffes als Algizid im Fassadenschutz ist aber der Eintrag über den Regenwasserabfluss als bedeutendste Quelle anzusehen. Weiterhin würde sich aus der Relation Kläranlagenzulauf und – ablauf ableiten, dass Terbutryn zu 50 % in kommunalen Kläranlagen eliminiert werden kann. Terbutryn, wie auch Diuron, und Isoproturon können nach Untersuchungen des Landes Baden-Württembergs (LUBW 2014) allerdings mit Eliminationsraten von lediglich 10 bis 20 % in kommunalen Kläranlagen zurückgehalten werden.

Abbildung 9: Relation der Konzentrationen von Diuron, Isoproturon und Terbutryn im Regenwasserabfluss und Mischwasserüberlauf sowie im Kläranlagenzu- und -ablauf



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Die Eingangsdaten für Isoproturon und Diuron für den urbanen Raum sind entsprechend des aufgestellten Kriteriums als plausibel anzusehen. Die für Terbutryn abgeleiteten Eingangsdaten sind nicht plausibel, da sie auf einen relevanten schmutzwasserbedingten Eintrag hinweisen, so dass eine weitere Überprüfung der Primärdaten erforderlich ist.

2.5 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ein Ansatz zur Prüfung der Plausibilität bestehender oder neuer stoffspezifischer Eingangsdaten entwickelt. Durch die Entwicklung eines Kriterienkatalogs zur Beschreibung des Umweltverhaltens von Stoffen, wurde eine übertragbare Grundlage geschaffen, um für alle in der Stoffeintragsmodellierung berücksichtigten Stoffe ein in sich logisches Zahlengerüst abzuleiten. Dies erfordert selbstverständlich das Vorhandensein valider Messdaten in ausreichendem Umfang. Für eine Reihe von Stoffen und Umweltkompartimenten bzw. Abflusskomponenten ist dies nicht gegeben. Einer Plausibilisierung der Eingangsdaten sind dann Grenzen gesetzt und es bedarf primär einer Harmonisierung und Vervollständigung des Umweltmonitorings.

Der Ansatz zur Plausibilitätsprüfung wurde für ausgewählte, in MoRE implementierte stofflichen Eingangsdaten angewendet. In der Zusammenfassung (s. Tabelle 7) ergeben sich aus der systematischen Plausibilitätsprüfung die folgenden Ergebnisse und weiteren Arbeitsschritte bezogen auf zukünftige Modellierungsaktivitäten. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine Reihe von Modelleingangsdaten eine weitere Prüfung der Repräsentativität der Primärdaten dringend erforderlich ist. Eine Grundlage hierfür bieten die derzeit laufenden Monitoringvorhaben zu Konzentrationen in Mischwasserüberläufen in Bayern und in Abläufen kommunaler Kläranlagen (deutschlandweites Kläranlagenmonitoring).

Tabelle 7: Ergebnisse der Plausibilitätsprüfung hinsichtlich der Relation der mittleren pfadspezifischen Eingangsdaten

Stoff	Konzentration in µg/l								Depositionsrates in g/(ha·a)		Oberflächenpotenzial in g/(ha·a)		Oberboden-gehalt in mg/kg	
	Grundwasser	Niederschlag	Dränage	Kläranlagenablauf	Regenwasserkanal	Mischwasserüberlauf	Kläranlagenzulauf	gewerbl. Schmutzwasser	Agglomeration	außerhalb	Agglomeration	außerhalb	Nat. Fläche	Landwirt. Fläche
Cadmium	0,026	0,033	0,06	0,08	0,15	0,17	0,21	5	0,36		0,56	0,56	0,16	0,23
Chrom	0,32	0,17	0,25	0,81	3,0	2,8	-	44	5,8		11,4	11,4	32	27
Kupfer	0,69	1,0	1,3	5,2	31	33	-	149	17,7		180	101	10,8	13,9
Quecksilber	0,003	0,004	0,003	0,002	0,05	0,08	0,066	1,5	0,17		0,26	0,19	0,02	0,08
Nickel	0,95	0,38	1,0	3,2	4,2	4,1	9,2	50	5,96		15,9	15,9	20,2	17,8
Blei	0,11	0,83	0,28	0,28	14,1	12,5	10	152	11,9		53	53	31	29
Zink	5,4	8,2	2,8	31	206	200	306	523	98,9		1.501	584	60	56
PAK ₁₆	0,002	0,06	0,002	0,01	1,5	1,9	1,9	-	7,9		8,4	6,7	0,20	0,32
DEHP	-	0,80	-	0,40	3	10	18	-	3,7	1,7	-	-	0,13	0,13
NP	-	-	-	0,16	0,37	0,70	1,2	-	-		-	-	-	-
Diuron	-	-	-	0,05	0,35	0,32	0,07	-	-		-	-	-	-
IS	-	-	-	0,03	0,04	0,03	0,03	-	-		-	-	-	-
Terbutryn	-	-	-	0,05	0,05	0,06	0,10	-	-		-	-	-	-

plausibel	weiter zu prüfen	unplausibel	Pfad nicht modelliert
-----------	------------------	-------------	-----------------------

3 Konzentrationsmessungen im Gewässer

Zur Validierung der modellierten Stoffeinträge wird unter Berücksichtigung von Retentionsprozessen im Gewässer eine modellinterne Gewässerfracht (modellierte Fracht) berechnet, die den aus gemessenen Güte- und Abflussdaten ermittelten Gewässerfrachten (beobachtete Fracht) gegenübergestellt wird. Neben der Plausibilität der in der Modellierung verwendeten Eingangsdaten spielt hierbei die Verfügbarkeit und Qualität von gemessenen Abfluss- und Konzentrationsdaten eine entscheidende Rolle. Wichtig ist hier, dass eine Gesamtfracht im Gewässer aus den verfügbaren Messdaten möglichst zuverlässig abgeschätzt werden kann.

Für die Mehrheit der unter dem Begriff ubiquitär subsumierten Stoffe ist die Verfügbarkeit von Konzentrationsdaten im Gewässer allerdings sehr limitiert und es kann darüber hinaus davon ausgegangen werden, dass die verfügbaren Daten hohe Gewässerabflüsse nicht repräsentieren. In vielen Monitoringprogrammen erfolgt die Probenahme in Stichproben oder zeitproportional. Dies deckt i.d.R. nicht alle Abflusssituationen ab (Fuchs et al. 2012; Horowitz 2013). Insbesondere bei Stoffen, die vorwiegend partikelgebunden transportiert werden, ist es wichtig auch Situationen mit erhöhten Abflüssen zu beproben, da sonst die Gewässerfracht deutlich unterschätzt werden kann. Bei Stoffen, die im Gewässer lediglich einer Verdünnung unterliegen, kann es im gleichen Fall zu einer deutlichen Überschätzung der tatsächlichen Gewässerfrachten kommen. Ein weiteres Problem bei ubiquitären Stoffen stellen die niedrigen Umweltkonzentrationen dar, die häufig unterhalb der verwendeten BG liegen.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieses Vorhabens ein eigenes Monitoringprogramm zur Erzeugung abflussgewichteter Langzeitmischproben an zwei Standorten durchgeführt. Ziel dieses Monitorings war es, anhand von Mischproben für unterschiedliche Abflusssituationen eine möglichst vollständige Erfassung des Stofftransports im Gewässer zu gewährleisten. Dies ist die Basis für eine solide Ermittlung der beobachteten Gewässerfracht und soll gleichzeitig als Interpretationshilfe im Umgang mit Gütedaten aus dem Monitoring Dritter dienen. In der Summe sollen die bestehenden Unsicherheiten bei der Ermittlung der Gewässerfrachten aus Abfluss- und Gütedaten durch die eigenen Monitoringaktivitäten reduziert werden.

3.1 Monitoring-Konzept

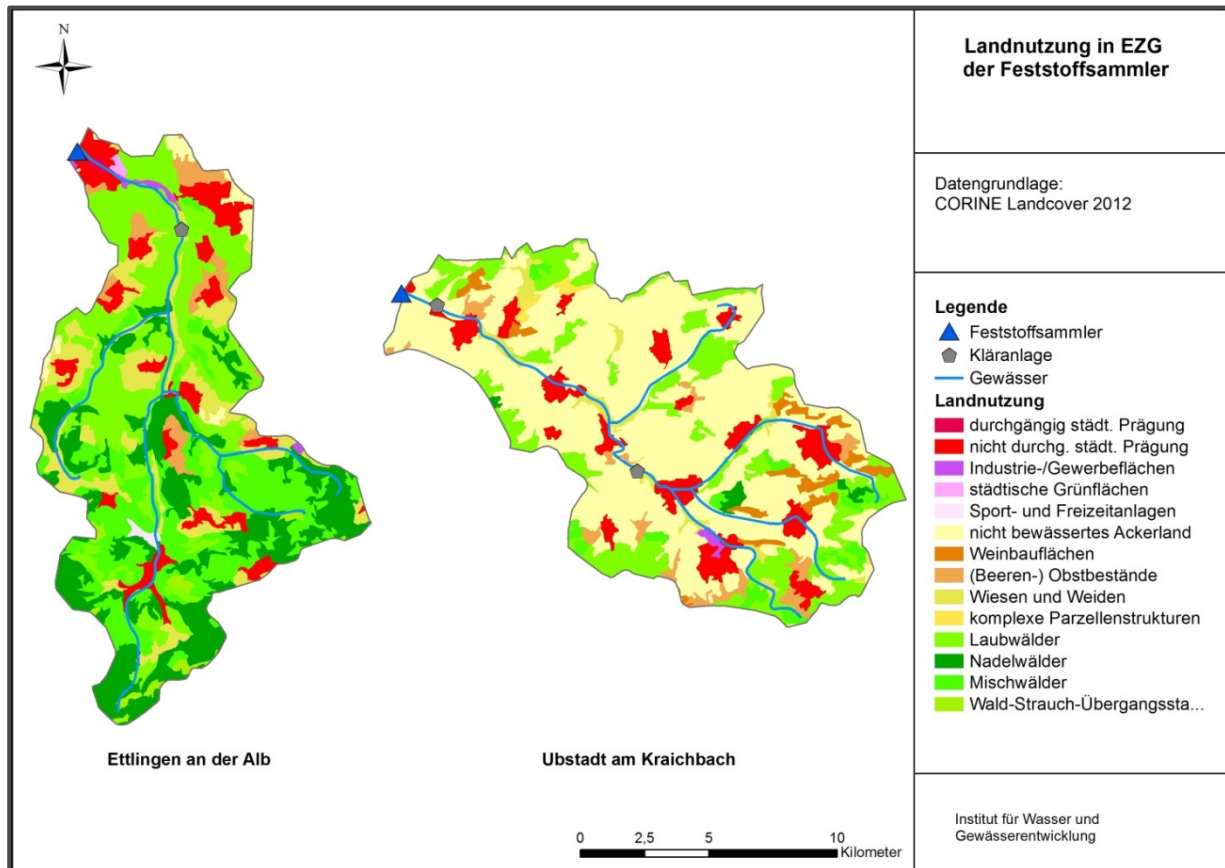
Um einen möglichst repräsentativen Teil des Abflussgeschehens zu beproben, wurden großvolumige Sammler eingesetzt, die abflussproportional Mischproben gewinnen und über ihre Steuereinheit bei unterschiedlichen Abflusssituationen aktiviert werden können. Durch den Einsatz dieser sogenannten Feststoffsammler (FSS) mit einem Fassungsvermögen bis zu 1000 l kann in der Regel eine ausreichende Menge Feststoff gewonnen werden, um eine getrennte Untersuchung von Flüssig- und Festphase zu ermöglichen. Die Untersuchung der Festphase ist für vorwiegend partikelgebundene Schadstoffe mit insgesamt geringen Umweltkonzentrationen von Interesse. Es kann so gewährleistet werden, dass für diese Stoffe eine große Anzahl von Befunden größer der BG möglich ist.

Als Standorte für das Monitoring wurden die Abflusspegel in Ettlingen an der Alb und in Ubstadt am Kraichbach ausgewählt, deren Einzugsgebiete mit 154 km² bzw. 161 km² ähnlich groß sind. Die beiden Pegel werden von der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) betrieben und liefern langfristig geprüfte hydrologische Daten.

Die Einzugsgebiete unterscheiden sich maßgeblich in Bezug auf ihren geologischen Hintergrund (Alb: silikatisch, Kraichbach: karbonatisch) und die Hauptkomponenten der Landnutzungen (Abbildung 10). Beides lässt eine deutlich unterschiedliche Eintragssituation erwarten. Das Einzugsgebiet der Alb bis Ettlingen liegt im Schwarzwald und wird von ausgedehnten Waldflächen (ca. 70 %) dominiert. Landwirtschaftliche Nutzung findet auf knapp 18 % der Fläche statt, während die restliche Fläche von ca. 10 % städtisch geprägt ist. Oberhalb des FSS befindet sich die kommunale Kläranlage Ettlingen-Neurod, in der jährlich etwa 7 Millionen (Mio.) m³ Abwasser behandelt werden (Umweltbundesamt

2013b, 2016b). Das Einzugsgebiet des Kraichbachs bis Ubstadt ist stark durch landwirtschaftliche Nutzung geprägt (knapp 70 %). Auf Waldflächen entfallen weitere 20 %, sowie rund 9 % auf urbane Flächen. In den Kraichbach leiten oberhalb des FSS die Kläranlage Oberderdingen-Flehhingen mit einer Jahresabwassermenge von 3,3 Mio. m³ und die Kläranlage Kraichtal mit einer Jahresabwassermenge von 2,4 Mio. m³ ein (Umweltbundesamt 2013b, 2016b).

Abbildung 10: Landnutzung in den untersuchten Einzugsgebieten (EZG) der Messstellen am Kraichbach in Ubstadt und in der Alb bei Ettlingen



Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf CORINE Landcover (European Environment Agency (EEA) 2016).

Die FSS bestehen aus Edelstahl und wurden mit einer Steuereinheit für die abflussproportionale Probenahme ausgestattet. Diese Steuerungseinheit wurde so programmiert, dass der Edelstahltank (1.000 l Volumen) mit rund 100 Teilproben von jeweils ca. 10 l Volumen gefüllt wurde. Bei mittleren Abflussverhältnissen sollte der Sammler nach 14 Tagen gefüllt sein. Auf das vollständige Befüllen des FSS, folgte eine mehrtägige Sedimentationszeit, in der sich suspendierte Partikel absetzen können. Der Fortschritt der Sedimentation wurde vor Ort geprüft. Im Anschluss an die Sedimentationszeit (min. 5 – max. 18 Tage) wurde die Probe aus dem Sammler entnommen und der nächste Beprobungszeitraum konnte beginnen. Ein Nachteil dieses Vorgehens, insbesondere der mehrtägigen Sedimentationszeit im FSS, ist, dass einzelne Abflussspitzen, die im Sedimentationszeitraum auftraten, nicht erfasst werden konnten.

Die Kennwerte in Tabelle 8 charakterisieren die Abflusssituation an den Pegeln in der Alb bei Ettlingen und am Kraichbach bei Ubstadt. Da große Unterschiede zwischen Niedrigwasser-, Mittelwasser- und Hochwasserabflüssen bestehen, wurde angestrebt, im Monitoring möglichst unterschiedliche Abflusssituationen abzudecken.

Aus den Jahresabwassermengen der Kläranlagen im Einzugsgebiet wurde ermittelt, dass der Kläranlagenablauf bei mittlerem Niedrigwasserabfluss (MNQ) ca. 28 % der Wassermenge an der Alb und 29 % der Wassermenge am Kraichbach zum Pegelabfluss beiträgt.

Tabelle 8: Abflusskennwerte der Alb am Pegel Ettlingen und des Kraichbach am Pegel Ubstadt

Abflusskennwerte	Abfluss in m³/s	
	Alb am Pegel Ettlingen	Kraichbach am Pegel Ubstadt
Mittlerer Niedrigwasserabfluss (MNQ)	0,80	0,62
Mittelwasserabfluss (MQ)	2,39	1,10
Hochwasserabfluss – 1 jährlich (HQ1)	6,8	3,3
Hochwasserabfluss – 2-jährlich (HQ2)	26,4	7,79

Die Probenahmen erfolgten über einen Zeitraum von Februar 2017 bis Oktober 2017. Die Proben wurden getrennt nach Feststoffen und Überstandswasser aufbereitet und analysiert. Das Überstandswasser wurde mit Gefäßen aus Edelstahl aus den FSS abgeschöpft und für die Stoffanalytik sowohl in Glas- als auch in Plastikflaschen gefüllt und teilweise mit einer entsprechenden Vorlage stabilisiert. Die Liste der in der Feststoff- und Wasserphase berücksichtigten Parameter umfasst Schwermetalle (Quecksilber, Cadmium, Blei, Nickel, Chrom, Kupfer, Zink), PAK₁₆ als Einzelparameter, DEHP sowie ausgewählte Pflanzenschutzmittel und Arzneimittelstoffe (Tabelle 9).

Für die Feststoffproben wurden verschleißbare Edelstahlkannen (15 l) verwendet. Die Feststoffproben der einzelnen Kampagnen wurden homogenisiert und geteilt. Ein Teil der Probe wurde gefriergetrocknet und zusammen mit einem Teil der Überstandwasserproben zur Schadstoffanalytik zum DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW) gebracht. Dort wurden neben den Schadstoffen im Überstandswasser außerdem die nicht abgesetzten Feststoffe als abfiltrierbare Stoffe (AFS), die Stickstoffparameter Ammonium (NH₄), Nitrat (NO₃), Nitrit (NO₂) und gesamter gebundener Stickstoff (TNb) sowie Orthophosphat (oPO₄) analysiert.

Der verbleibende Teil der Feststoffprobe wurde genutzt um im Labor des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG) Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütwirtschaft (SWW) die Feststoffkonzentration, die Korngrößenverteilung sowie den organischen Teil der Feststoffe in Form des Glühverlusts zu bestimmen. Weiterhin wurde in allen Feststoffproben der Gesamtposphor- und TKN- Gehalt analysiert (Summe aus organischem Stickstoff und Ammonium).

Tabelle 9: Liste der untersuchten Stoffe und ihrer Bestimmungsgrenzen in der wässrigen Phase

Stoffgruppe	Stoff	Bestimmungsgrenze in µg/l für wässrige Phase
Schwermetalle	Blei	0,01
Schwermetalle	Cadmium	0,001
Schwermetalle	Chrom	0,02
Schwermetalle	Kupfer	0,01
Schwermetalle	Nickel	0,01
Schwermetalle	Quecksilber	0,0001
Schwermetalle	Zink	0,01
PAK ₁₆	Acenaphthen	0,0005
PAK ₁₆	Acenaphthylen	0,0005
PAK ₁₆	Anthracen	0,0005
PAK ₁₆	Benzo(a)anthracen	0,0005
PAK ₁₆	Benzo(a)pyren	0,0003
PAK ₁₆	Benzo(b)fluoranthren	0,0005
PAK ₁₆	Benzo(ghi)perylene	0,0003
PAK ₁₆	Benzo(k)fluoranthren	0,0005
PAK ₁₆	Chrysen	0,0005
PAK ₁₆	Dibenz(ah)anthracen	0,0005
PAK ₁₆	Fluoranthren	0,0005
PAK ₁₆	Fluoren	0,0005
PAK ₁₆	Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,0003
PAK ₁₆	Naphthalin	0,01
PAK ₁₆	Phenanthren	0,0005
PAK ₁₆	Pyren	0,0005
Pestizide	Atrazin	0,01
Pestizide	Carbendazim	0,01
Pestizide	Diuron	0,01
Pestizide	Isoproturon	0,01
Pestizide	MCPP (Mecoprop)	0,01
Pestizide	Terbutryn	0,01
Arzneimittelstoffe	Carbamazepin	0,01
Arzneimittelstoffe	Diclofenac	0,01
Arzneimittelstoffe	Metoprolol	0,01
Phthalate	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	0,1
Benzotriazole	Benzotriazol	0,01
Benzotriazole	4-Methylbenzotriazol	0,01
Benzotriazole	5-Methylbenzotriazol	0,01

3.2 Ergebnisse des Gewässermonitorings

3.2.1 Abfluss und Feststoffe

Tabelle 10 und Tabelle 11 fassen die Kennwerte der Probenahme im Kraichbach und in der Alb zusammen. An beiden Standorten konnten innerhalb des Untersuchungszeitraumes keine diskreten Ereignisse mit Abflüssen deutlich oberhalb von MQ (vgl. Tabelle 8) erfasst werden. Allerdings traten während der sehr lange andauernden Beprobungskampagnen sowohl im Kraichbach, als auch an der Alb, Abflusspeaks auf, die zumindest in den Bereich eines einjährigen Hochwassers reichen.

Tabelle 10: Probenahmekennwerte am Kraichbach, Pegel Ubstadt

Nr.	Probenahme- beginn	Probenahme- ende	Dauer in h	Abfluss in m ³ /s	Datum der Probe- entnahme
1	09.03.2017	16.03.2017	164	1,56	21.03.2017
2	21.03.2017	29.03.2017	186	1,38	05.04.2017
3	05.04.2017	14.04.2017	217	1,16	27.04.2017
4	27.04.2017	06.05.2017	222	1,19	16.05.2017
5	16.05.2017	27.05.2017	253	0,995	08.06.2017
6	08.06.2017	23.06.2017	362	0,74	11.07.2017
7	11.07.2017	27.07.2017	378	0,773	08.08.2017
8	08.08.2017	21.08.2017	315	0,83	05.09.2017
9	05.09.2017	20.09.2017	352	0,88	29.09.2017

Im Kraichbach konnten im Zeitraum von März bis September 9 auswertbare Beprobungskampagnen durchgeführt werden. Aufgrund technischer Probleme mit der Software der Steuereinheit, konnten in der Alb, in einem bis November 2017 ausgedehnten Zeitraum, nur 4 Kampagnen durchgeführt werden, für die stoffliche und hydraulische Daten vorlagen.

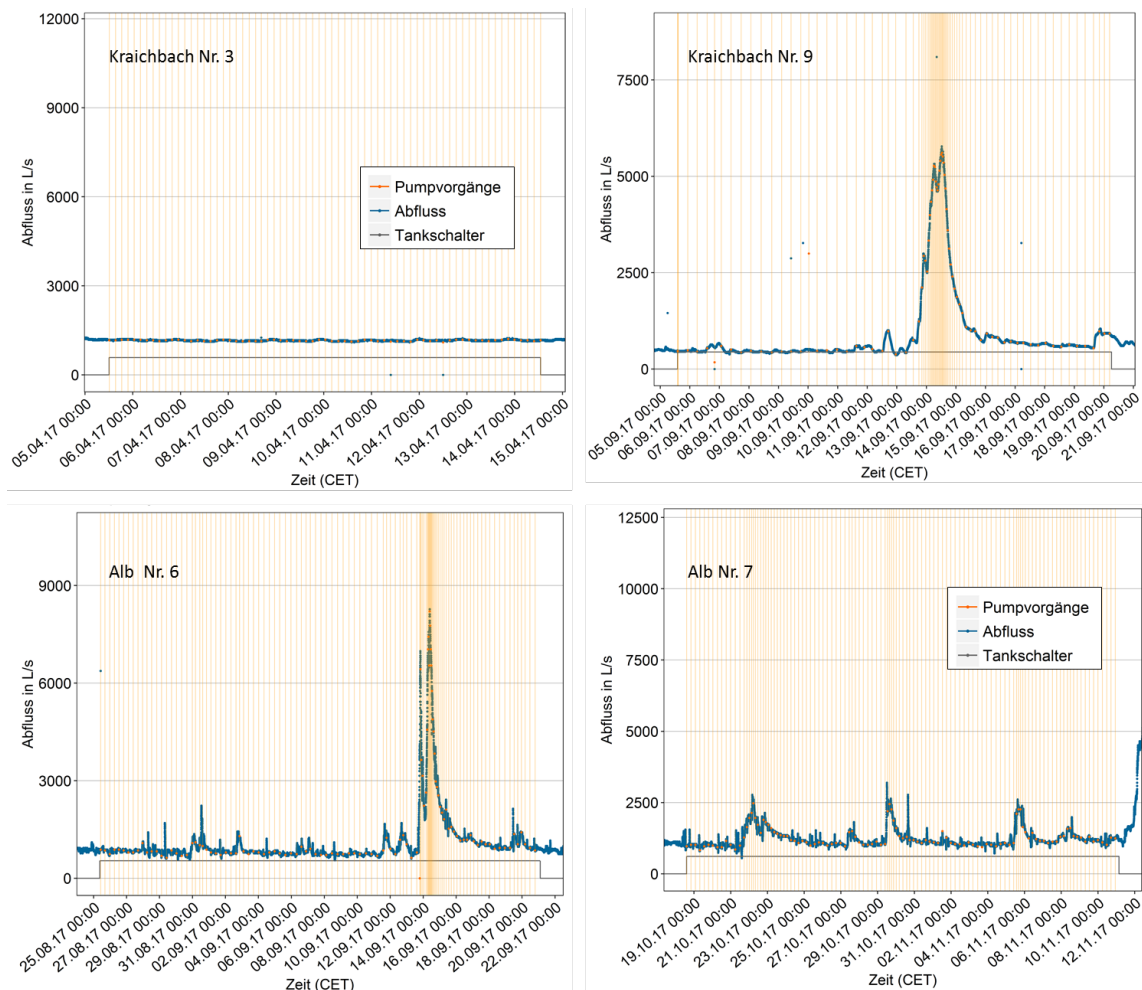
Tabelle 11: Probenahmekennwerte in Ettlingen in der Alb

Nr.	Probenahme- beginn	Probenahme- ende	Dauer in h	Abfluss in m ³ /s	Datum der Probenahme	Bemerkung
1	22.02.2017	08.03.2017	-	-	13.03.2017	Schwimmschalter defekt
2	05.05.2017	22.05.2017	-	-	26.05.2017	Logfile defekt
3	26.05.2017	19.06.2017	-	-	22.06.2017	Logfile defekt
4	22.06.2017	25.07.2017	784	0,89	28.07.2017	
5	28.07.2017	20.08.2017	552	1,23	25.08.2017	
6	25.08.2017	21.09.2017	641	1,07	18.10.2017	
7	18.10.2017	11.11.2017	565	1,22	21.11.2017	

Aufgrund der sehr langen Beprobungszeiträume der Kampagnen, sind die in Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellten mittleren Abflüsse nicht geeignet, um die Abflusssituation während der Probenahme hinreichend genau zu charakterisieren. Im Untersuchungszeitraum traten an beiden Pegeln nach Niederschlägen immer wieder stark erhöhte Abflüsse auf. Eine Mittelwertbildung über den gesamten Beprobungszeitraum nivelliert allerdings den Effekt von Abflusspeaks, so dass es scheint die

beprobten Ereignisse hätten alle eine sehr ähnliche Charakteristik. Tatsächlich ist das nicht der Fall, wie die Beispiele in Abbildung 11 belegen.

Abbildung 11: Beprobungskampagnen mit unterschiedlicher Abflusscharakteristik



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

In beiden Einzugsgebieten stieg der Gewässerabfluss am 14.09.2017 auf ein Vielfaches des MQ an. Im Kraichbach wurde der MQ um den Faktor 5,23 in der Alb um den Faktor 3,67 überschritten. Der mittlere Abfluss über den gesamten Beprobungszeitraum liegt sowohl in der Alb, als auch im Kraichbach geringfügig über den MNQ Werten (Alb: 0,80 m³/s, Kraichbach 0,62 m³/s). Die von den Mittelwerten deutlich abweichende Ereignischarakteristik ist besonders dann zu berücksichtigen, wenn für stoffliche Parameter Konzentrations-Abfluss-Beziehungen abgeleitet und zur Plausibilisierung von Messdaten herangezogen werden sollen.

Für die Feststoffe und für alle feststoffassoziierten Schadstoffe, die nicht über Punktquellen eingetragen werden, ist anzunehmen, dass die im Gewässer auftretende Stoffkonzentration positiv mit dem Abfluss korreliert ist. Diese Annahme kann für die AFS nicht bestätigt werden, wenn die ermittelten Konzentrationen mit den mittleren Abflüssen während des Beprobungszeitraumes korreliert werden. Wird jedoch die Ereignischarakteristik in Form des Quotienten der 95 %-Perzentil- und Medianwerte der Abflüsse während der Kampagnen berücksichtigt, ergibt sich der erwartete Zusammenhang. In beiden Einzugsgebieten ergibt sich eine positive Korrelation zwischen Abfluss und Feststoffkonzentra-

tion im Gewässer. Tabelle 12 fasst die mittleren AFS-Konzentrationen und die hydraulischen Kennwerte der Beprobungen für den Kraichbach und die Alb zusammen.

Tabelle 12: Feststoffkonzentrationen (AFS) und Abflusskennwerte der Beprobungskampagnen im Kraichbach und in der Alb

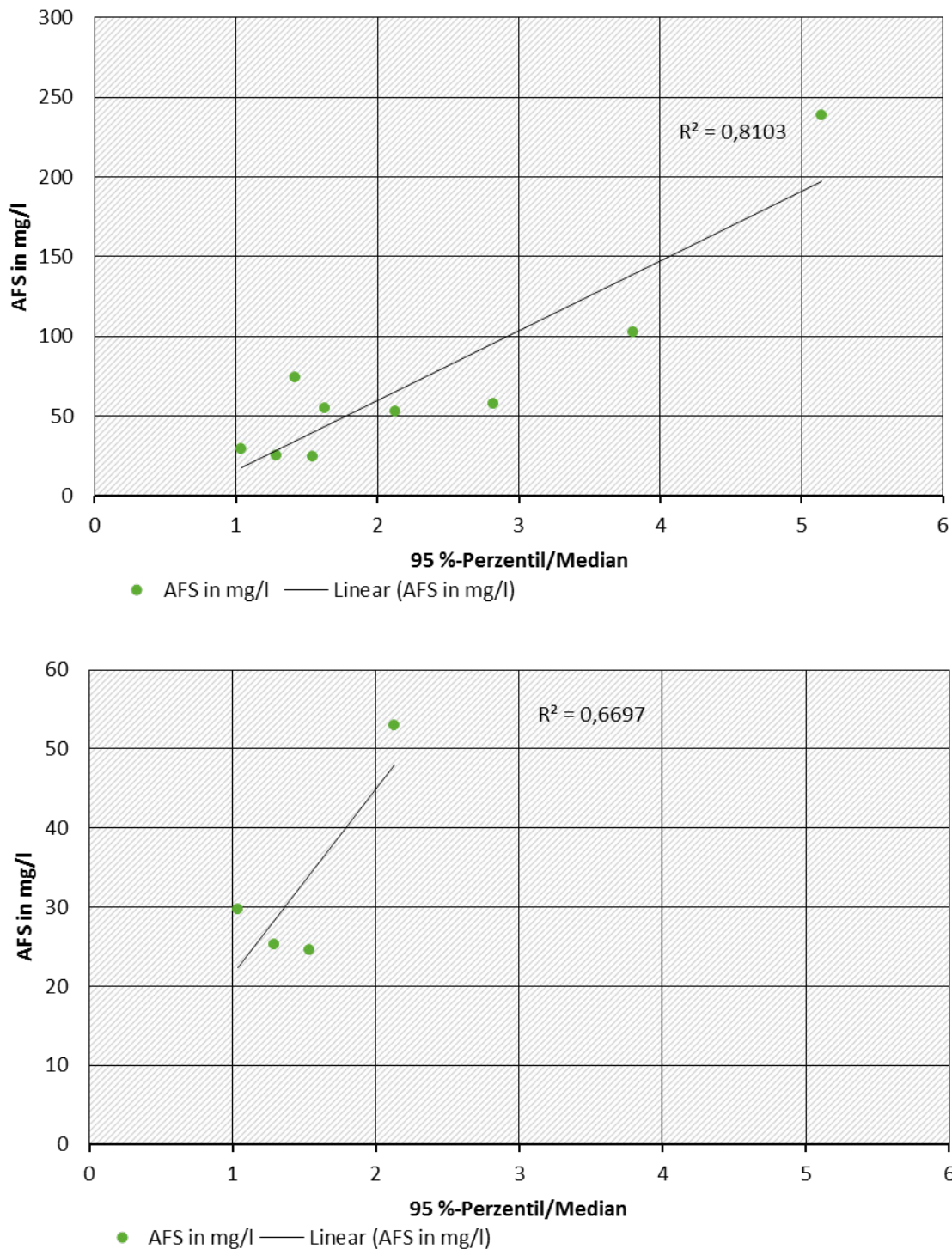
Nr.	Kraichbach			Alb		
	Mittlerer Abfluss in m ³ /s	95%-Perzentil / Median	AFS in mg/l	Mittlerer Abfluss in m ³ /s	95%-Perzentil / Median	AFS in mg/l
1	1,56	2,13	52,98	-	-	34,3
2	1,38	1,54	24,6	-	-	12,2
3	1,16	1,04	29,7	-	-	32,1
4	1,19	1,29	25,3	0,89	1,99	12,3
5	0,995	1,63	55,2	1,23	2,24	14,7
6	0,74	1,42	74,5	1,07	2,39	20,6
7	0,773	3,81	102,3	1,22	1,71	3,4
8	0,83	2,82	57,6	-	-	-
9	0,88	5,14	238,6	-	-	-

Bemerkenswert sind die sehr geringen Feststoffkonzentrationen in der Alb auch bei Ereignissen, die durch einen deutlichen Abflusspeak gekennzeichnet sind. Dies ist unmittelbar auf die geologischen und pedologischen Eigenschaften, sowie die Hauptnutzung des Einzugsgebiets der Alb zurückzuführen. Die Ton- und Schluffanteile der Oberböden sind deutlich geringer als im Einzugsgebiet des Kraichbachs. Darüber hinaus fehlen Flächen mit einem potentiell hohen Bodenabtrag. Beides bedeutet, dass während der untersuchten Zeiträume hauptsächlich autochthones Material transportiert wird.

Die mittleren Glühverluste der Feststoffe der Fraktion < 63 µm unterstreichen den Zusammenhang mit diesen Einzugsgebietseigenschaften. Im Kraichbach liegt der Glühverlust im Mittel bei 12 % und zeigt somit an, dass überwiegend mineralische Feststoffe transportiert werden. In der Beprobungskampagnen Nr. 9, die durch einen ausgeprägten Abflusspeak gekennzeichnet ist und in der die höchste AFSKonzentration gemessen wurden, sinkt der Glühverlust der Fraktion < 63 µm auf 9 %. Dies ist ein deutliches Indiz für den Eintrag von erodiertem Ackerboden während des Hochwasserabflusses. In der Alb liegen die mittleren Glühverluste der Feinfraktion bei 27 % und zeigen damit an, dass insbesondere fein aufgearbeiteter Detritus transportiert wird. Auch in der Alb sinkt der Glühverlust mit steigender Feststoffkonzentration leicht von im Mittel 27 % auf 22 %. Ein Zusammenhang mit Erosionsereignissen im Einzugsgebiet kann allerdings nicht hergestellt werden. Vielmehr ist hier anzunehmen, dass mit steigendem Gewässerabfluss eben auch der transportierbare mineralische Anteil zunimmt.

In Abbildung 12 sind die Zusammenhänge zwischen der Ereignisscharakteristik und den im Kraichbach und in der Alb gemessenen Feststoffkonzentrationen dargestellt.

Abbildung 12: Zusammenhang zwischen Ereignischarakteristik und Feststoffkonzentration (AFS) im Kraichbach (oben) und in der Alb (unten)



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Trotz der langen Beprobungszeiträume, die den Effekt von Spitzenabflüssen reduzieren, zeigen die Diagramme einen Zusammenhang zwischen Abfluss und Feststoffkonzentration. Aufgrund der kleinen Datenbasis und der Dauer der Beprobung, ist der Zusammenhang in der Alb trotz gutem Be-

stimmtheitsmaß zufallsbehaftet. Im Kraichbach hingegen ist eine klare Abhängigkeit von Prozessen im Einzugsgebiet gegeben.

3.2.2 Schadstoffe

Die Schadstoffanalytik umfasste ein breites Stoffspektrum, von dem fünf Stoffe ausgewählt wurden, um zu prüfen, ob sich das angenommene Umweltverhalten in den Messwerten im Gewässer bestätigt und um den ermittelten Wertebereich in Beziehung zu den aus Literaturdaten verfügbaren Informationen zu setzen. Eine Dokumentation aller Ergebnisse findet sich in tabellarischer Form in Anhang 8.2. Nachfolgend werden die Ergebnisse für die Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe“ (Zink, Benzo[a]pyren, DEHP) und die Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe“ (Isoproturon) sowie den Arzneimittelstoff Diclofenac dargestellt. Die ausgewählten Stoffe repräsentieren neben einem spezifischen Umweltverhalten auch unterschiedliche Herkunftsbe-
reiche.

In Tabelle 13 bis Tabelle 15 sind die Analysedaten für Zink, Benzo[a]pyren und DEHP zusammengefasst. Zur Ermittlung einer Gesamtkonzentration wurden die Feststoffgehalte (mg/kg) unter Verwendung der in Tabelle 12 aufgeführten Feststoffkonzentrationen in eine Konzentration in der Wasserphase (µg/l) umgerechnet. Wurden in der Analyse Werte kleiner der BG festgestellt, sind die Daten mit der halben BG berücksichtigt. Die resultierenden Daten sind rot hervorgehoben und die relevanten BG für die Wasserphase sind in den Tabellenköpfen angegeben.

In der Alb war eine Ermittlung der feststoffgebundenen Schadstoffe nur in zwei der insgesamt sieben Kampagnen möglich, da die Feststoffmenge bei fünf der Proben nicht für die Schadstoffanalytik ausreichte. Die rechnerische Gesamtkonzentration umfasste in diesen Fällen dann nur den gelösten Schadstoffanteil und kann nicht zur Einschätzung der mittleren Gewässerbelastung herangezogen werden.

Tabelle 13: Gelöste und partikelgebundene Zink-Konzentration im Kraichbach und in der Alb

Nr.	Kraichbach (BG = 0,01 µg/l)			Alb (BG = 0,01 µg/l)		
	Zn _{gel} in µg/l	Zn _{part} in µg/l	Zn _{ges} in µg/l	Zn _{gel} in µg/l	Zn _{part} in µg/l	Zn _{ges} in µg/l
1	8,0	18,0	26,0	8,9	11,6	20,5
2	6,1	8,6	14,7	5,6	-	5,6
3	3,0	7,4	10,4	3,9	10,6	14,5
4	4,4	7,6	12,0	5,3	-	5,3
5	3,9	14,3	18,2	5,1	-	5,1
6	3,8	20,1	23,9	5,1	-	5,1
7	22,0	31,7	53,7	5,3	-	5,3
8	38,0	21,9	59,9	-	-	-
9	43,0	74,0	117,0	-	-	-
Mittelwert	14,7	22,6	37,3	5,6	11,1	8,8
Median	6,1	18,0	23,9	5,3	11,1	5,3
Max/Min	14,3	10,0	11,2	2,3	1,1	4,0

gel – gelöst, part – partikelgebunden, ges – gesamt

Das Schwermetall Zink kann sowohl in der Wasser-, als auch in der Feststoffphase sicher bestimmt werden. Die gelösten Anteile liegen in beiden Gewässern im Mittel bei etwa 35 %. Wie für die Feststoffe, ist im Kraichbach auch für Zink ein deutlicher Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentration gegeben. In den Kampagnen 7 bis 9, die durch hohe Abflussspitzen gekennzeichnet waren, traten signifikant höhere Zinkkonzentrationen, sowohl in der gelösten als auch in der feststoffvermittelten Phase, auf. Die Feststoffgehalte selbst zeigen diesen Trend nur stark gedämpft. Der mittlere Gehalt der Kampagnen 1 bis 6 liegt bei 295 mg/kg, und steigt in den Kampagnen 7 bis 9 nur auf 333 mg/kg an. Für die Alb kann eine vergleichbare Analyse aufgrund der zu geringen Feststoffkonzentrationen nicht durchgeführt werden.

Ein deutlicher Unterschied der Zinkbelastung der beiden Gewässer ist nicht feststellbar, so dass eine mittlere Belastung von etwa 30 µg/l angenommen werden kann. Der hohe Wert des Max/Min-Quotienten, gemeinsam mit der Abflussabhängigkeit der Konzentrationen, zeigt allerdings an, dass eine mittlere Konzentration keine geeignete Größe zu Berechnung einer Jahresfracht ist.

Im Gegensatz zu Zink kann Benzo[a]pyren nahezu nur in der Feststoffphase bestimmt werden. Entsprechend des angenommenen Umweltverhaltens liegen die gelösten Konzentrationen mit Ausnahme weniger Ereignisse unterhalb der BG von 0,0003 µg/l. Werte unterhalb der BG werden zur Berechnung einer Gesamtkonzentrationen mit der halben BG angenommen und sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 kursiv dargestellt.

Für die Alb konnten aufgrund der sehr geringen Feststoffkonzentrationen nur zwei Kampagnen herangezogen werden, um eine mittlere Gesamtbelastung abzuschätzen. Sie läge, gemessen am Mittelwert, etwa eine Zehnerpotenz niedriger als im Kraichbach.

Da jedoch auch für Benzo[a]pyren eine strikt positive Korrelation zwischen Abfluss und Gewässerkonzentration besteht, ist die mittlere Belastung wiederum nicht geeignet, um bei Bilanzierungsaufgaben eine möglichst vollständige Gewässerfracht ermitteln zu können.

Tabelle 14: Gelöste und partikelgebundene Benzo[a]pyren (B[a]P)-Konzentrationen im Kraichbach und in der Alb (kursiv: halbe Bestimmungsgrenze (BG))

Nr.	Kraichbach (BG = 0,0003)			Alb (BG = 0,0003)		
	B[a]p _{gel} in µg/l	B[a]p _{part} in µg/l	B[a]p _{ges} in µg/l	B[a]p _{gel} in µg/l	B[a]p _{part} in µg/l	B[a]p _{ges} in µg/l
1	0,00015	0,022	0,0224	0,00070	0,00959	0,0103
2	0,00032	0,010	0,0101	0,00015	-	0,00015
3	0,00015	0,010	0,0099	0,00015	0,00641	0,0066
4	0,00015	0,011	0,0110	0,00015	-	0,00015
5	0,00053	0,020	0,0204	0,00015	-	0,00015
6	0,00015	0,024	0,0240	0,00015	-	0,00015
7	0,00015	0,037	0,0370	0,00015	-	0,00015
8	0,00015	0,025	0,0255	-	-	-
9	0,00015	0,107	0,1075	-	-	-
Mittelwert	0,0002	0,0296	0,0298	0,0002	0,0080	0,0025
Median	0,0002	0,0223	0,0224	0,0002	0,0080	0,0002
Max/Min	3,5	11,0	10,8	4,7	1,5	68,6

gel – gelöst, part – partikelgebunden, ges – gesamt

Für den Parameter DEHP gelten grundsätzlich die gleichen Zusammenhänge wie für Zink und Benzo[a]pyren oder allgemeiner, für alle Schadstoffe, die eine hohe Partikelaffinität haben, persistent sind und mit nennenswerten Anteilen aus diffusen Quellen eingetragen werden. Allerdings wird die Interpretation der gemessenen DEHP-Konzentrationen durch den Umstand erschwert, dass Kontaminationen während der Probenahmen und der Probenaufbereitung immer wieder zu stark erhöhten Konzentrationen führen können. So bleibt insbesondere für die erste Kampagne unklar, ob die in Tabelle 15 aufgeführte Konzentration von 1,38 µg/l aus einer zeitweise erhöhten Gewässerbelastung resultiert oder eben das Ergebnis einer Probenkontamination ist.

Tabelle 15: Gelöste und partikelgebundene DEHP-Konzentrationen im Kraichbach und in der Alb (kursiv: halbe Bestimmungsgrenze (BG))

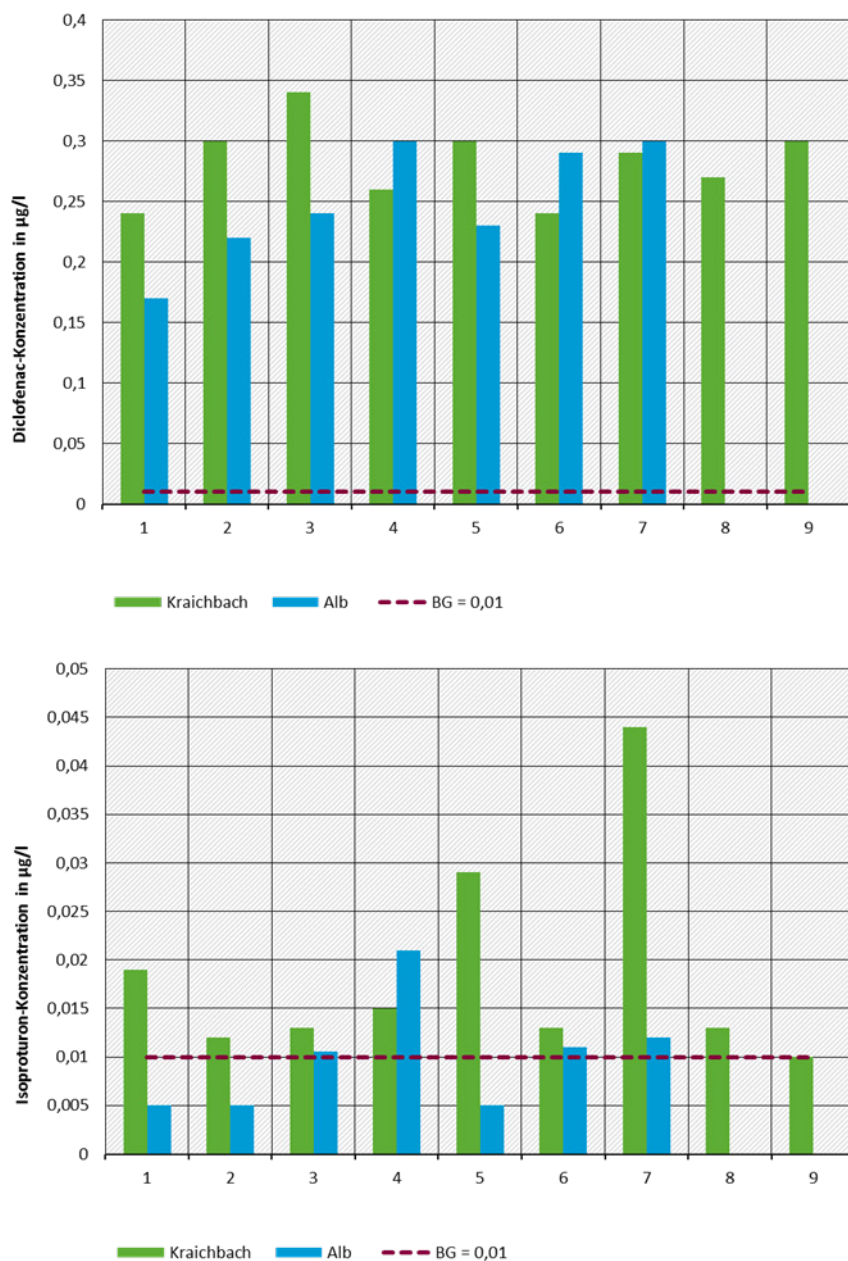
Nr.	Kraichbach (BG = 0,1)			Alb (BG = 0,1)		
	DEHP _{gel} in µg/l	DEHP _{part} in µg/l	DEHP _{ges} in µg/l	DEHP _{gel} in µg/l	DEHP _{part} in µg/l	DEHP _{ges} in µg/l
1	0,11	1,27	1,38	0,30	0,23	0,53
2	0,21	0,42	0,63	0,12	-	0,12
3	0,05	0,36	0,41	0,05	0,24	0,29
4	0,19	0,28	0,47	0,05	-	0,05
5	0,05	0,26	0,31	0,05	-	0,05
6	0,05	0,16	0,21	0,05	-	0,05
7	0,05	0,27	0,32	0,22	-	0,22
8	0,05	0,16	0,21	-	-	-
9	0,05	1,05	1,10	-	-	-
Mittelwert	0,09	0,47	0,56	0,12	0,23	0,19
Median	0,05	0,28	0,41	0,05	0,23	0,12
Max/Min	4,2	8,1	6,7	6,0	1,1	105

gel – gelöst, part – partikelgebunden, ges – gesamt

Für die Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend gelöste Stoffe“ ist ein von den vorwiegend feststoffgebunden Stoffen abweichendes Verhalten zu erwarten. In Abbildung 13 sind die verfügbaren Analyseergebnisse für Diclofenac und Isoproturon dargestellt. Bei einer BG von 0,01 µg/l ist Diclofenac in den Wasserproben beider Gewässer sicher bestimmbar. Eine sichere und reproduzierbare Quantifizierung des Arzneimittelstoffs in der Feststoffphase ist erwartungsgemäß nicht möglich. Der Mittelwert über alle Ereignisse liegt im Kraichbach bei 0,282 µg/l und in der Alb bei 0,250 µg/l. Er kann, da die Werte in den verschiedenen Kampagnen vergleichsweise wenig schwanken (Min/Max Kraichbach = 1,4, Min/Max Alb = 1,8), zuverlässig zur Charakterisierung der Gewässersituation und zur Frachtermittlung herangezogen werden.

Weder für den Kraichbach noch für die Alb ist eine Abhängigkeit zwischen dem Abfluss und den ermittelten Gewässerkonzentrationen erkennbar. Zu erwarten wäre, dass die Gewässerkonzentration mit zunehmendem Abfluss abnimmt. Die langen Beprobungskampagnen bedingen jedoch, dass dieser Verdünnungseffekt nicht sichtbar wird. Eine Auswertung für den Kraichbach zeigt, dass der Abwasseranteil während der Kampagnen nur geringfügig zwischen 7 und 12 % schwankt. Während Ereignissen mit hohen Abflüssen (z.B. HQ1 = 3,3 m³/s) ist natürlich zu erwarten, dass die Gewässerkonzentrationen im Vergleich zur MQ = 1 rechnerisch um den Faktor 3 sinken. Bei der Abschätzung von Gewässerkonzentrationen des Abwasseranteils ist allerdings zu berücksichtigen, dass Diclofenac im Gewässer einem relevanten photolytischen Abbau unterliegt.

Abbildung 13: Diclofenac- und Isoproturon-Konzentration im Kraichbach und in der Alb (BG-Bestimmungsgrenze)



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Wie Diclofenac ist Isoproturon im Kraichbach in der Wasserphase und in allen Kampagnen sicher quantifizierbar. Im Gegensatz hierzu kann Isoproturon in der Alb eigentlich nur während einer Kampagne im Juli 2017 sicher erfasst werden. In allen weiteren Kampagnen liegen die im Gewässer gemessenen Konzentration geringfügig über oder unter der BG (0,01 µg/l). Charakteristisch bei Isoproturon ist, dass periodisch Konzentrationsspitzen im Gewässer auftreten, die in unmittelbarem Zusammenhang mit den Applikationen des Herbizids stehen. Demgemäß liegt der Max/Min-Quotient im Kraichbach bei 4,4 und in der Alb bei 4,2 deutlich höher als die entsprechenden Werte für Diclofenac. Aufgrund des ereignisabhängigen Eintrags von Pflanzenschutzmitteln kann die berechnete mittlere Konzentration von 0,019 µg/l im Kraichbach und insbesondere von 0,010 µg/l in der Alb die Belastung der beiden Gewässer nur unzureichend charakterisieren. Die im Kraichbach festgestellte Maximalkonzent-

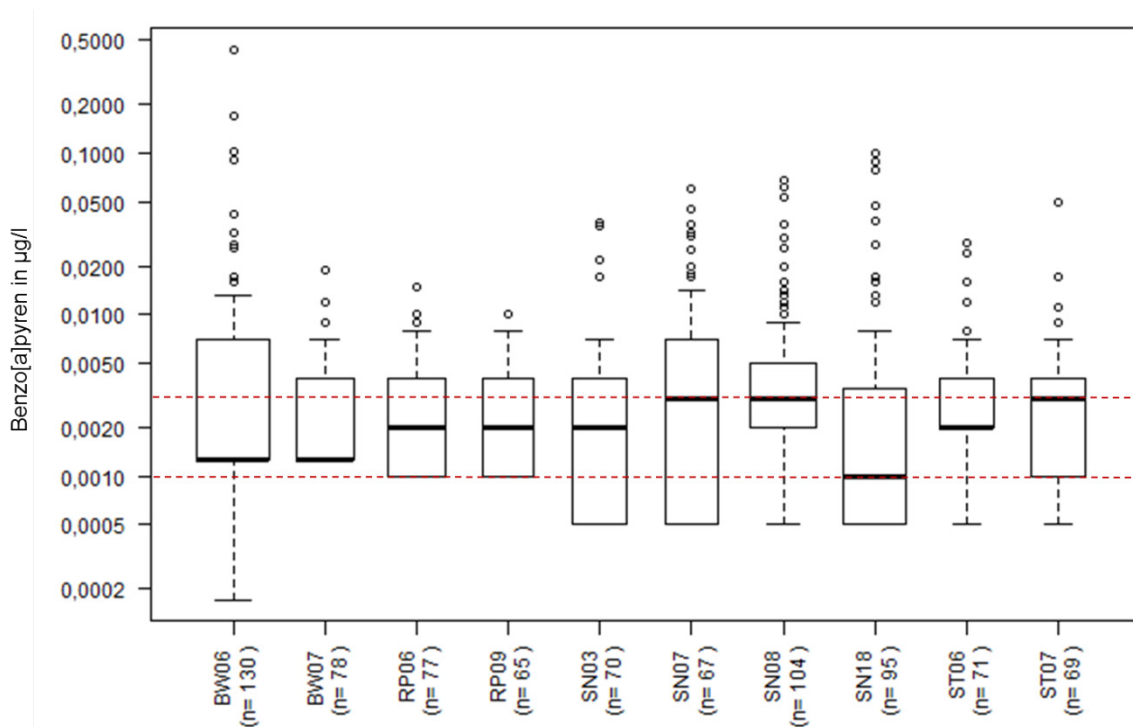
ration von 0,44 µg/l weist auf eine vergleichsweise geringe Belastung hin. Bei Stichproben in zeitlicher Nähe zu Anwendungen wurden Gewässerkonzentrationen bis zu 1,5 µg/l festgestellt (LTZ 2012).

3.2.3 Vergleich mit Daten der Güteüberwachung

Das Gewässermonitoring wurde durchgeführt, um als Interpretationshilfe für die aus den Umweltüberwachungsprogrammen der Länder resultierenden Gütedaten zu dienen. Es sollte weiterhin dazu beitragen, die von den Stoffeigenschaften und Herkunftsbereichen der betrachteten Stoffe abhängige Konzentrations-/Abflussbeziehung zu verdeutlichen. An dieser Stelle soll diskutiert werden in wie weit das umgesetzte Monitoringkonzept zu mit den Länderdaten vergleichbaren Einschätzungen führt und wo ein potentieller Mehrwert zu sehen ist.

Dies kann am Beispiel von Benzo[a]pyren erfolgen, für das in Kapitel 5 eine Eintragsmodellierung nebst Validierung durchgeführt wird. Für die Berechnung der Gewässerfrachten liegen im Zeitraum 2006–2014 BenzoI[a]pyren-Konzentration von 170 Monitoringstationen vor. Nach einem Selektionsprozess, in dem nicht repräsentative und lückenhafte Datensätze ausgeschlossen wurden, konnten für den Vergleich Daten von 10 Monitoringstationen genutzt werden. Abbildung 14 zeigt das Wertespektrum der gemessenen Benzo[a]pyren-Konzentrationen in Form von Box-Plots.

Abbildung 14: Benzo[a]pyren Konzentrationen an ausgewählten Gütemessstellen der Länder



Quelle: Eigene Darstellungen, KIT-IWG-SWW

Die mediane Konzentration von Benzo[a]pyren schwankt an den einzelnen Stationen zwischen 0,001 µg/l und 0,003 µg/l. Der für den Kraichbach ermittelte Medianwert liegt mit 0,02 µg/l deutlich oberhalb dieses Wertebereiches und korrespondiert mit den Werten außerhalb des 95 %-Perzentils. Dies lässt nicht automatisch auf eine besonders hohe Belastung des Kraichbachs schließen. Die kurzen Beobachtungszeiträume, der zeitlichen Anteil von Abflusssituationen $\leq$ MQ, sowie die Dynamik des Partikeleintrags und -transports sind für dieses Ergebnis hauptverantwortlich. Für längere Untersuchungszeiträume wäre immer zu erwarten, dass sich die medianen Konzentrationen, wie auch in Ab-

bildung 14 erkennbar, stark annähern. Aufgrund der geringen Anzahl auswertbarer Ergebnisse kann für die Alb keine Aussage getroffen werden.

Bemerkenswert und für die Fragen der Stoffeintragsmodellierung relevant, sind die Häufigkeit und die Höhe der an den verschiedenen Stationen gemessenen Werte oberhalb des Medians. Aufgrund der sehr langen Beprobungszeiträume der Langzeitmischproben im Kraichbach wird im Maximum der Faktor 4,8 erreicht. Da eine ereignisscharfe oder auf Abflussklassen bezogene Probennahme nicht stattfand, werden Abfluss- und Konzentrationspeaks stark nivelliert. An den verschiedenen Stationen der Länder (Einzelproben) treten mit sehr unterschiedlicher Häufigkeit Konzentrationen auf, die bis um den Faktor 500 oberhalb des Medians liegen. Da für Benzo[a]pyren eine strikt positive Korrelation zwischen Abfluss und Konzentrationen gegeben ist, zeigt die positive und negative Abweichung vom Median letztlich an, wie häufig Ereignisse mit hohen oder auch niedrigen Abflüssen beprobt wurden. Da dies bei Einzelbeprobungen stark zufallsbehaftet ist, kann die Berechnung der Jahresfracht nur sehr bedingt vollständig und repräsentativ sein.

3.2.4 Schlussfolgerungen

Das umgesetzte Monitoringkonzept ist in Kombination mit ausreichend sensitiven analytischen Methoden (niedrige BG) geeignet, um valide Konzentrationsdaten in Oberflächengewässern zu bestimmen. Die durch das große Probenahmenvolumen gegebene Option der getrennten Analyse von Feststoffen und Wasserphase erlaubt für vorwiegend partikelgebundene Schadstoffe, insbesondere wenn diese in geringe Umweltkonzentrationen vorkommen, eine deutlich zuverlässige Bestimmung der im Gewässer vorherrschenden Gesamtkonzentrationen. Über die Langzeitmischproben kann die Variabilität der Einzelbefunde deutlich reduziert werden.

Ziel des Monitorings war es für verschiedene Abflusssituationen repräsentative Konzentrationen abzuleiten. Dieses Ziel konnte nicht vollumfänglich erreicht werden. Hintergrund ist, dass während des Untersuchungszeitraums keine Anpassung der Probenahmestrategie hinsichtlich der zu erfassenden kritischen Abflüsse vorgenommen wurde. Ein angepasstes Monitoring-Konzept sollte mindestens über ein Jahr andauern und sich in Untersuchungsphasen aufgliedern. In einer ersten Phase sollten in ausreichender Anzahl Daten zu MQ- und MNQ-Situationen erzeugt werden. Anschließend wäre die Probenahme so anzupassen, dass nur noch Abflüsse beprobt werden, die ein Vielfaches (z.B. 2fach) des gewässerspezifischen MQ betragen. So könnten die Abhängigkeiten zwischen Abflusssituation und Stoffkonzentrationen deutlich klarer herausgestellt werden als dies auf der Grundlage der Daten dieses Monitorings möglich ist.

Grundsätzlich besteht ein hoher Bedarf an validen Konzentrationsdaten, um vor den Hintergrund der vielfältigen Unsicherheiten bei der Eintragsmodellierung, eine Plausibilisierung der Ergebnisse durchführen zu können. Eine gezielte Beprobung von verschiedenen Abflusssituationen erscheint hierfür der zu bevorzugende Weg, da nur so mit vertretbarem Aufwand eine belastbare Datenbasis erzeugt werden kann. Ein hochfrequentes Monitoring ist aufgrund der damit verbundenen Kosten kaum vorstellbar und meist auch nicht notwendig.

4 Machbarkeitsprüfung für die Integration einer Gewässergütemodellierung in der deutschlandweiten Stoffeintragsmodellierung (MoRE)

Neben der Abschätzung der unmittelbaren Stoffeinträge in Gewässer ist bei der Stoffeintragsmodellierung auch der gewässerinterne Verbleib der Stoffe zu berücksichtigen, insbesondere für die Validierung der Modellergebnisse im Vergleich mit beobachteten Gewässerfrachten. Darüber hinaus ist mit Blick auf die Bewirtschaftung von Flusseinzugsgebieten, die Einhaltung von gewässerrelevanten Umweltzielen, beispielsweise Umweltqualitätsnormen, bei entsprechender Eintragssituation, zu prüfen. Gewässerinterne Prozesse können bisher in MoRE nicht für Schadstoffe, sondern nur für die Nährstoffe nach einem sehr einfachen methodischen Ansatz abgebildet werden (Behrendt et al, 1999). Für die Schadstoffe wurden bisher stoffspezifische Koeffizienten abgeleitet, welche die Differenz zwischen modellierten und beobachteten Frachten in Abhängigkeit von der hydraulischen Belastung erklären können (Fuchs et al. 2010).

Ziel für die bundesweite Modellierung sollte es sein, auch für unterschiedliche Schadstoffe die gewässerinternen Prozesse angemessen, d.h. unter Berücksichtigung der betrachteten Maßstabebene und der verwendeten empirischen Ansätze und Eingangsdaten, zu berücksichtigen. Aus diesem Grund sollen künftig auch in der deutschlandweiten Modellierung gewässerinterne Retentions- und Umwandlungsprozesse entlang von Gewässerstrecken regionalisiert abgebildet werden, sofern die vorhandene Datenbasis dies ermöglicht. Im Rahmen dieses Vorhabens sollen auf Basis des aktuellen Kenntnisstandes zu verfügbaren Ansätzen und Eingangsdaten, Empfehlungen für die bundesweite Modellierung abgeleitet werden.

4.1 Umsetzung von Retentions- und Transformationsprozessen

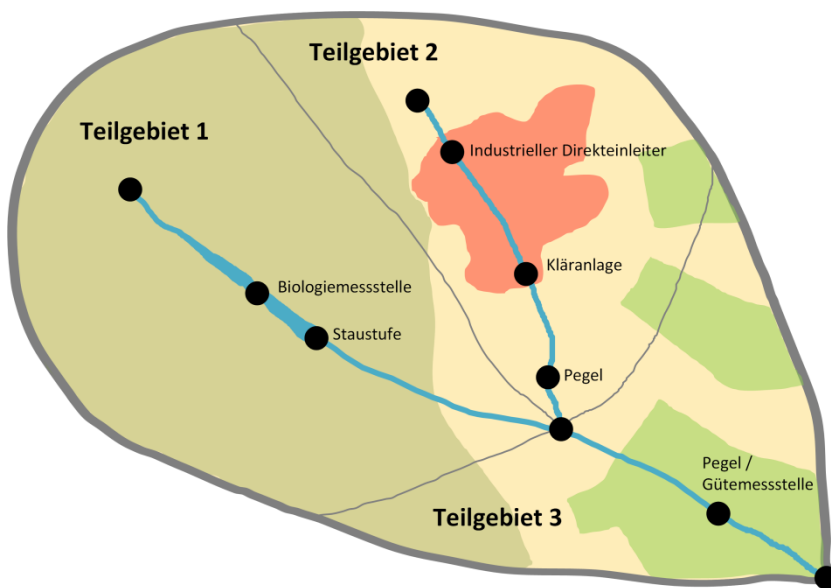
4.1.1 Kenntnisstand und Ausgangssituation

In den letzten Jahrzehnten wurden weltweit verschiedene Modelle zur Simulation der Gewässergüte entwickelt. Die amerikanische Umweltbehörde EPA verwendet die Modelle WASP (aktuell WASP7), QUAL2K, Aquatox und EPD-RIV1. Ein weit verbreiteter Ansatz zur Umsetzung einer Gewässergütebetrachtung sind die Knoten-Kanten-Modelle. Beispiele aus Deutschland hierfür sind das Modell QSim der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), das Gewässergütemodell der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA) und das Modell GREAT-ER der Universität Osnabrück.

Für diese Modelle wird das Gewässernetz in Knoten (wichtige Bezugspunkte im Gewässer wie bspw. Mündungen, Messstationen, Punktquellen) und in Kanten (Gewässerabschnitte) unterteilt. Die Kanten bilden die Gewässerabschnitte entlang derer Stofftransport und -transformation stattfinden. Die Knoten sind die Bilanzpunkte im Modell (Abbildung 15).

Die Berechnungen für die Gewässergüte erfolgen entsprechend der spezifisch aufgestellten Systematik schrittweise für Gewässerknoten und -kanten abwechselnd. An Gewässerknoten, die als Punktquelle definiert sind, werden Einträge aus der Punktquelle mit Frachten aus den oberliegenden Gewässerkanten summiert, während den Gewässerkanten diffuse Einträge aus der Fläche zugeordnet werden. Entlang von Gewässerkanten werden außerdem die gewässerinternen Retentionsprozesse modelliert. Da stets das gesamte oberliegende Einzugsgebiet berücksichtigt wird, kann an den Knoten mit Gütemessstellen und Pegeln eine Validierung der Frachten und Konzentrationen durchgeführt werden.

Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Knoten-Kanten-Modells



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Die bestehenden Gewässergütemodelle arbeiten in der Regel räumlich und zeitlich hoch aufgelöst. Ziel von Standardanwendungen ist es beispielsweise, die zeitliche und räumliche Veränderung der Sauerstoffkonzentration nach einer diskreten Einleitung beurteilen zu können. Im Zusammenhang mit der Stoffeintragsmodellierung soll im Gegensatz hierzu ein Weg gefunden, die berechneten Emissionen unter Berücksichtigung gewässerinterner Prozesse in eine Konzentration zu überführen, die mit Messdaten an Gütepegeln verglichen werden kann.

In einem Expertentreffen mit ModellnutzerInnen u.a. der BfG, des Erftverbandes und der Uni Osnabrück, wurden die offenen Fragen zur Umsetzung einer Gewässergütemodellierung in einer bundesweiten Betrachtung diskutiert. Die wichtigsten Hinweise und Ergebnisse des Treffens waren:

- ▶ Eine zeitlich höher aufgelöste Betrachtung (als die bisher in MoRE realisierte jährliche Auflösung), sowohl der gewässerinternen Prozesse als auch des Eintragsgeschehens, sind notwendig (Empfehlung: Quartal bei Berücksichtigung des hydrologischen Jahres).
- ▶ Wichtige Einflussgrößen für Retentions- und Umwandlungsprozesse im Gewässer sind insbesondere:
 - Temperatur,
 - Globalstrahlung und
 - Gewässertypen/Gewässermorphologie (Fließgeschwindigkeit und Rauigkeit).

Diese Informationen müssten neben weiteren notwendigen Datengrundlagen für eine Umsetzung entsprechend bundesweit verfügbar sein.

Die an den Kanten angenommenen Prozesse richten sich neben dem Eintragsgeschehen und den klimatischen und morphologischen Bedingungen nach den spezifischen Eigenschaften und dem Umweltverhalten der betrachteten Stoffe.

Sowohl bezogen auf die räumliche Umsetzung eines Knoten-Kanten-Ansatzes, als auch eine mögliche höhere zeitliche Auflösung, bedürfen einer Anpassung der aktuellen MoRE-Struktur.

4.1.2 Strukturelle Umsetzung des Knoten-Kanten-Ansatzes

Die Analysegebiete (AU), als kleinste räumliche Betrachtungsebene der bundesweiten MoRE-Modellierung, wurden aus hydrologischen Einzugsgebieten und administrativen Grenzen abgeleitet. Die Eintragsberechnung erfolgt jeweils für das gesamte AU. Dem Abflussbaum folgend werden dann die Einträge der AU aufsummiert. Um im Sinne der Gewässergütemodellierung einzelne Gewässerabschnitte separat betrachten zu können, ist neben den AU eine weitere räumliche Referenz und somit eine Erweiterung der bisherigen Modellstruktur notwendig.

Im Rahmen anderer Forschungsvorhaben wurde für MoRE ein Gewässermodul basierend auf dem Knoten-Kanten-Ansatz entwickelt. Bei diesen Vorhaben handelt es sich um ein Projekt im Auftrag der LUBW in Baden-Württemberg (BW): „Erweiterung und Verbesserung der Stoffeintragsmodellierung mit MoRE für Baden-Württemberg“ und ein Projekt im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF): „Entwicklung eines nachhaltigen Wasserressourcen-Managements am Beispiel des Einzugsgebiets der Nidda (NiddaMan)“. Das hier entwickelte Gewässermodul schafft den strukturellen Rahmen, um gewässerinterne Retentions- und Umwandlungsprozesse entlang von Gewässerstrecken, modellieren zu können. Für das Gewässermodul wurde das verfügbare Gewässernetz in Gewässerknoten und Gewässerkanten unterteilt. Gewässerknoten können dabei innerhalb der AU-Struktur bspw. an folgenden Stellen festgelegt werden (Abbildung 15):

- ▶ an wichtigen Punkten im Gewässernetz (Quelle, Verzweigung, Zusammenfluss, Mündung),
- ▶ an Einleitstellen von Punktquellen (z.B. Kläranlage, industrieller Direkteinleiter, Altbergbaustandort),
- ▶ an Querbauwerken,
- ▶ an Validierungspunkten (Pegel, Gütemessstellen) und
- ▶ an Schnittpunkten der Analysegebietsgrenzen.

Die Festlegung der Knoten und Kanten ist abhängig von der Betrachtungsebene und den verfügbaren Eingangsdaten und kann individuell getroffen werden. Die definierten Knoten und Kanten werden in dem Gewässermodul in MoRE hinterlegt.

Hinsichtlich der zeitlichen Auflösung ist konzeptionell vorgesehen, Eingangsdaten unterschiedlicher zeitlicher Auflösung (Tag, Monat, Jahr) importieren und verarbeiten zu können. Sonderfunktionen ermöglichen die zeitliche Aggregation bzw. Disaggregation der Eingangsdaten.

In BW und im Einzugsgebiet der Nidda wurde das Konzept erprobt. Für das gesamte Bundeslandgebiet BW (rund 36.000 km²) wurde auf der Grundlage von Basiseinzugsgebieten ein sehr hochaufgelöstes umfassendes Modell mit insgesamt knapp 13.000 Knoten und knapp über 13.000 Kanten, definiert. Für das Einzugsgebiet der Nidda (Hessen) mit einer Einzugsgebietsfläche von rund 2.000 km² wurde ein Modell mit 325 Knoten und 324 Kanten erstellt.

Eine solch detaillierte Herangehensweise ist für die bundesweite Modellierung nicht geeignet. Gründe hierfür sind in der Leistungsfähigkeit des Modells und den verfügbaren Eingangsdaten zu sehen. Für die bundesweite Betrachtung muss daher ein deutlich höheres Aggregationsniveau für die Ausweisung der Knoten und Kanten verwendet und erprobt werden. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob die notwendigen Eingangsdaten bundesweit verfügbar sind.

4.1.3 Erprobung der Ansätze zur Beschreibung der Retentions- und Umwandlungsprozesse

Nachdem die strukturellen Voraussetzungen in MoRE geschaffen sind, ist der Stoffabbau/-rückhalt bzw. Transport entlang der Gewässerkanten zu beschreiben. Der Verbleib von Stoffen in der Umwelt ist sowohl von Stoffeigenschaften, als auch von Umweltbedingungen abhängig. Neben einem Stofftransfer zwischen Luft, Wasser, Schwebstoffen und Sediment können biologische und (photo-) chemi-

sche Abbau- und Transformationsprozesse oder die Aufnahme in Biota, die Stoffkonzentrationen im Gewässer ändern.

In dem BMBF-Projekt „NiddaMan“ wurden für das Einzugsgebiet der Nidda beispielhaft Ansätze für die Modellierung der gewässerinternen Retention für die Arzneimittelstoffe Carbamazepin und Diclofenac in MoRE implementiert. Damit wurden zwei Stoffe gewählt, von denen der eine (Carbamazepin) als persistent (Andreozzi et al. 2003) und der andere (Diclofenac) als photolytisch abbaubar anzusehen ist. Für Carbamazepin wird daher entsprechend des Abflussgeschehens nur ein Verdünnungseffekt berücksichtigt. Der Stoff Diclofenac wird dagegen mit einem Abbau erster Ordnung im Gewässer modelliert. In einer ersten Annäherung wurde eine Halbwertszeit von einem Tag für den Abbau angenommen (Kehrein et al. 2015, Andreozzi et al. 2003). Für die Modellierung auf Jahresbasis wurde ein mittlerer, über den Jahresverlauf als konstant angenommener, Wert genutzt.

In dem verwendeten Ansatz für einen Abbau erster Ordnung fließen neben der Halbwertszeit, bzw. der daraus abgeleiteten Abbaurate, die Aufenthalts- bzw. Fließzeit entlang der Gewässerkanten, ein. Haupteintragspfade für Arzneimittelstoffe sind kommunale Kläranlagen und Mischwassereinleitungen, sodass die erforderlichen stofflichen Eingangsdaten aus Messwerten im Zu- und Ablauf von Kläranlagen innerhalb des Untersuchungsgebietes abgeleitet wurden. Die Modellierung innerhalb des Nidda-Einzugsgebiets erfolgte zunächst für das Teileinzugsgebiet der Usa (ca. 1.000 km²).

Im Ergebnis dieser Arbeiten hat sich gezeigt, dass der Ansatz der Knoten-Kanten-Modelle zur Berücksichtigung gewässerinterner Prozesse mit MoRE geeignet ist. Die notwendigen strukturellen Anpassungen wurden bereits in einem entsprechenden Modul umgesetzt. Aktuell fehlt allerdings noch die Möglichkeit einer zeitlich höher aufgelösten Betrachtung der Eintragssituation. Der nächste Schritt wäre nun zu prüfen, ob grundsätzlich die notwendigen Datengrundlagen bundesweit verfügbar sind. Die Gewässergütemodellierung setzt eine adäquate Datenbasis voraus.

4.2 Prüfung der Datenverfügbarkeit

Im Folgenden wurde die aktuelle Datenverfügbarkeit für die Umsetzung einer bundesweiten Gewässergütemodellierung in MoRE geprüft. Dabei wurde für eine bessere Übersichtlichkeit unterschieden in die notwendigen Daten zur Ableitung des Knoten-Kanten-Modells und die notwendigen Daten zur Beschreibung der gewässerinternen Abbauprozesse entlang der Gewässerkanten.

4.2.1 Verfügbarkeit der Daten zur Ableitung des Knoten-Kanten Modells

Neben der AU-Struktur muss ein Modell aus Gewässerknoten und –kanten für alle deutschen Einzugsgebiete abgeleitet werden. Zentrale Voraussetzung ist ein harmonisierter, dokumentierter Geodaten-satz eines Fließgewässernetzes, der alle Hauptgewässer der bestehenden AU aus der Eintragsmodellierung sowie die Nebengewässer, an denen Punktquellen, Pegel oder Gütemessstellen gelegen sind, umfasst. Idealerweise sollten die Fließgewässer z.B. nach ihrer Gewässerkennzahl selektierbar sein, um den Detailgrad des Fließgewässernetzes reduzieren zu können. Ein stark verzweigtes Fließgewässernetz würde durch die Vielzahl der daraus resultierenden Gewässerknoten und –kanten die Datenbank stark vergrößern, jedoch angesichts der großräumigen Modellskala nicht zu einem Erkenntnisgewinn beitragen. Aus dem Geodaten-satz des Gewässernetzes können relevante Punkte im Gewässernetz, wie Quellen, Verzweigungen und Mündungen, abgeleitet werden. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden eine Reihe von Geodaten-sätzen geprüft, wie Daten der BfG, des Bundesamtes für Kartographie (BKG), sowie der europaweiten Organisation EuroGeographics. Die Prüfung ergab, dass diese Daten-sätze nach den ausgeführten Kriterien nicht geeignet sind. Nach Kenntnisstand dieses Vorhabens wurde auch im Rahmen der WRRL kein geeignetes harmonisiertes Gewässernetz erstellt.

Als Punktquellen sind derzeit die Einleitstellen von kommunalen Kläranlagen (≥ 2.000 Einwohnerwerte (EW)) und industriellen Direkteinleitern (Quelle: PRTR – Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregister) sowie Altbergbaustandorte verfügbar. Allerdings ist anzumerken,

dass insbesondere an kleinen Gewässern für bestimmte Stoffe auch kleinere Einleiter (kommunale Kläranlagen < 2.000 EW) von Bedeutung sein können. Pegel und Gütemessstellen der Oberflächengewässer sind ebenfalls verfügbar. Zusätzlich sollten Informationen zu relevanten Querbauwerken (z.B. Wasserkraftanlagen) integriert sein, da diese als stoffliche Senken fungieren können. Dazu liegt bisher zentral und bundesweit kein geeigneter harmonisierter Datensatz vor. Das im Jahr 2005 durch Zumbroich und Müller (2005) zusammengestellte bundesweite Kataster der Querbauwerke ist lückenhaft und nach Kartierungen im Rahmen der WRRL müssten aktuellere Daten vorliegen. Da es zum Zeitpunkt dieser Arbeiten kein einheitliche Erhebungs- und Digitalisierungsmethodik der Länder gab, ist eine Zusammenstellung entsprechend aufwendig. Eine Zusammenfassung der notwendigen Eingangsdaten zur strukturellen Konzeption für ein bundesweites Knoten-Kanten-Model findet sich in Tabelle 16.

Tabelle 16: Benötigte Daten zur Ableitung der bundesweiten Knoten-Kanten-Struktur

Element	Inhalt	Datensatz	Herkunft
Kanten	Gewässernetz	<i>kein geeigneter Datensatz vorhanden</i>	
Knoten	Quelle, Verzweigung/ Ausleitung/ Überleitung, Mündung	<i>kein geeigneter Datensatz vorhanden (siehe Gewässernetz)</i>	
Knoten	Schnittpunkt Analysegebietsgrenze	MoRE-Analysegebiete	Fuchs et al. (2010)
Knoten	Gütemessstellen	Gütemessungen	Umweltbundesamt (2013a)
Knoten	Pegel	Abflussmessungen	Bund und Länder (2016); Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) (2013); Länder (2013)
Knoten	Industrielle Direkteinleiter	PRTR	PRTR (Umweltbundesamt)
Knoten	Einleitstellen kommunaler Kläranlagen	Kommunalabwasserrichtlinie (Anlagen ≥ 2.000 Einwohnerwerte)	Umweltbundesamt (2013b, 2016)
Knoten	Einleitstellen von Altbergbaustandorten	Schwermetallemissionen aus Altbergbau	Marscheider-Weidemann et al. (2013)
Knoten	Querbauwerke	<i>kein geeigneter Datensatz vorhanden</i>	

4.2.2 Verfügbarkeit der Daten zur Beschreibung gewässerinterner Prozesse

Zur Gewässergütemodellierung wird der Abfluss an allen Knoten und Kanten benötigt. Aus der Eintragsmodellierung liegt der berechnete Abfluss am Auslass jedes AU vor. Um den Gesamtabfluss verwenden zu können, müsste dieser sinnvoll auf die Gewässerkanten disaggregiert werden. Die Unsicherheit in dem bestehenden einfachen methodischen Ansatz für die Wasserbilanz in MoRE soll geplant mithilfe des Modells LARSIM-ME (BfG) verringert werden. Es ist zu prüfen, ob mit dem Modell zusätzlich zum Abfluss Fließgeschwindigkeiten oder Aufenthaltszeiten abgeleitet werden können. Diese sind zur Modellierung gewässerinterner Prozesse wie Sedimentation und Abbau wichtig.

Anhand der Lufttemperatur kann die Temperatur im Gewässer abgeschätzt werden, die wiederum wichtig ist zur Beschreibung der Abbauprozesse im Gewässer. Weitere Klimadaten wie beispielsweise

die Globalstrahlung helfen, um zu realistischen Einschätzungen bezüglich des potentiellen photolytischen Abbaus zu kommen.

Die notwendigen stofflichen Eingangsdaten liefert das Modell MoRE selbst. Die Ergebnisse der diffusen Stoffeinträge können für jedes AU abgerufen und auf die Gewässerkanten verteilt werden. Für die Punktquellen werden die Einträge den entsprechenden Gewässerknoten zugewiesen. Je nach dem im Knoten-Kanten-Ansatz umgesetztem Aggregationsniveau, können auch die Einträge mehrerer Punktquellen einem Knoten oder in Abhängigkeit von der Art und Größe der Punktquellen einer Kante zugewiesen werden.

Zur Modellierung der gewässerinternen Retentionsprozesse werden dann in Abhängigkeit von Aufenthaltszeit, -geschwindigkeit und Temperatur entsprechend der Stoffeigenschaften, Sedimentationsraten oder stoffspezifische Abbauraten abgeleitet. Die notwendigen Eingangsdaten fasst Tabelle 17 zusammen.

Tabelle 17: Notwendige Datengrundlagen zur bundesweiten Beschreibung gewässerinterner Prozesse und deren Verfügbarkeit

Element	Inhalt	Datensatz	Herkunft
Kante	Abfluss	Ergebnis der hydrologischen Modellierung	laufendes Vorhaben
Kante	Splittingfaktoren zur Abflussaufteilung bei Verzweigung/Ausleitung/Überleitung	Ergebnis der hydrologischen Modellierung	laufendes Vorhaben
Kante	Fließstrecke	Gewässernetz	-
Kante	Fließgeschwindigkeit <i>oder</i> Aufenthaltszeit	Ergebnis der hydrologischen Modellierung	laufendes Vorhaben
Kante	Temperatur	Lufttemperatur	DWD
Knoten	Kläranlagenablauf	Kommunalabwasserrichtlinie	Umweltbundesamt; Daten der Länder (2013b, 2016)
Knoten	Ablauf industrieller Direkteinleiter	Fracht	PRTR
Knoten	Ablauf Altbergbaustandorte	Fracht	Marscheider-Weidemann et al. (2013)

4.3 Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass die strukturellen Voraussetzungen für eine bundesweite Gütemodellierung mittels eines Knoten-Kanten-Ansatzes mit dem Modell MoRE bereits umgesetzt sind und ebenfalls in kleinen Teileinzugsgebieten an zwei Stoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften erprobt wurden. Damit wurde der Nachweis erbracht, dass eine solche Betrachtung mit MoRE umsetzbar ist. Derzeit ist es allerdings noch nicht möglich die Eintragungssituation zeitlich höher aufgelöst zu berücksichtigen. Hierfür sind weitere strukturelle Modellanpassungen umzusetzen.

Die notwendigen Eingangsdaten für die Erstellung der bundesweiten Knoten-Kanten-Struktur liegen aktuell nur bedingt vor. Hier bedarf es weiterer Recherchen. Insbesondere fehlt hinsichtlich der Geodaten ein geeignetes Gewässernetz und harmonisierte bundesweite Informationen zu wichtigen Querbauwerken.

Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit eines konsistenten Wasserhaushaltes sowie davon abgeleiteten mittleren Aufenthaltszeiten des Wassers zwischen zwei Knoten eine essentielle Voraussetzung für die bundesweite Umsetzung eines Güteansatzes zur Abbildung von relevanten Retentionsprozessen. Diese Informationen sollen in einem laufenden Vorhaben generiert werden.

Die Prüfung der Datenverfügbarkeit zur Abschätzung der stoffspezifischen gewässerinternen Umsetzungsprozesse hat ergeben, dass auch hier weiterer Prüfbedarf besteht, der nicht im Rahmen dieses Vorhabens geleistet werden konnte.

Letztlich ist anzumerken, dass für die Mehrzahl der Schadstoffe bisher zu wenige valide Konzentrationsdaten im Gewässer vorliegen, um die Plausibilität der umgesetzten Abbau- und/oder Retentionsprozesse zu prüfen.

5 Modellierung von Benzo[a]pyren-Einträgen

Wie eingangs beschrieben, wurde Benzo[a]pyren bisher nicht als PAK-Einzelvertreter in MoRE berücksichtigt. Mit der aktuellen Fassung der UQN-RL und der kommenden Bestandsaufnahmen der Emissionen, Einleitungen und Verluste scheint dies allerdings ein wichtiger Schritt.

Für die Modellierung der Einträge kann davon ausgegangen werden, dass Benzo[a]pyren über alle auch für die PAK₁₆-relevanten Eintragspfade in die Gewässer eingetragen wird und für diese Pfade Eingangsdaten benötigt werden. Ziel dieses Vorhabens war die Prüfung der Datenverfügbarkeit und deren Integration in MoRE. Ein wichtiger Bestandteil der Arbeit war darüber hinaus die Prüfung, ob aus den Ergebnissen für Benzo[a]pyren Rückschlüsse auf die Einträge anderer PAK-Vertreter gezogen werden können. Im Folgenden werden die verwendeten Eingangsdaten und deren Herleitung kurz beschrieben.

5.1 Eingangsdaten und Plausibilisierung

Hinsichtlich des Umweltverhaltens ist Benzo[a]pyren wie die anderen PAK der Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe“ zuzuordnen. Mit seinen fünf Ringen neigt es stark zur Sorbtion und ist sehr schwer abbaubar. Dies sollte sich in den verwendeten Eingangsdaten widerspiegeln.

5.1.1 Kanalisationssysteme und kommunale Kläranlagen

Als verkehrsbürtiger Schadstoff wird Benzo[a]pyren hauptsächlich über den Luftpfad (Abgase) oder Reifenabrieb freigesetzt, auf den Flächen deponiert und bei Regenereignissen von versiegelten Oberflächen in die Kanalisationssysteme und die kommunalen Kläranlagen eingetragen. Dort wird Benzo[a]pyren auf Grund der Stoffeigenschaften zu über 90 % zurückgehalten (Lambert et al. 2014). In unterschiedlichen Studien wurden im Ablauf von kommunalen Kläranlagen Werte $< 0,001 \mu\text{g/l}$ gemessen (Clara et al. 2014a; Clara et al. 2014b; Lambert et al. 2014), sodass nur die Größenordnung ihrer Konzentration abgeschätzt werden kann. Aus diesem Grund wird für die Modellierung die halbe BG für alle kommunalen Kläranlagen angenommen, was einer mittleren Ablaufkonzentration von $0,0005 \mu\text{g/l}$ entspricht.

Für die Regenwassereinleitungen und die Mischwasserüberläufe wurden Konzentrationswerte von $0,03 \mu\text{g/l}$ abgeleitet. Diese Werte basieren auf aktuellen Studien zu Benzo[a]pyren-Konzentrationen im Straßenabfluss (i.d.R. im Regenwasserkanal) (Tabelle 18). Die Studien unterscheiden sich hinsichtlich der untersuchten Einzugsgebiete der Regenkanalisation vor allem in ihrer Urbanisierungsdichte, die u.a. eng mit der Verkehrsdichte verwoben ist. Basierend auf diesen Messwerten wurde eine mittlere Konzentration von $0,1 \mu\text{g/l}$ im Abfluss versiegelter Flächen in Agglomerationsräumen und eine Konzentration von $0,01 \mu\text{g/l}$ außerhalb von Agglomerationsräumen abgeleitet. Unter Verwendung der statistischen Daten zu den an die Trennkanalisation angeschlossenen Flächen, und des langjährigen mittleren Abflusses von diesen Flächen, wurden Oberflächenpotenziale für Agglomerationsräume ($0,38 \text{ g}/(\text{ha}\cdot\text{a})$) und Siedlungsflächen außerhalb von Agglomerationsräumen ($0,038 \text{ g}/(\text{ha}\cdot\text{a})$) ausgewiesen.

Tabelle 18: Gemessene Benzo[a]pyren-Konzentrationen im Regenwasserkanal unterschiedlicher Einzugsgebiete

Einzugsgebietscharakteristik	Benzo[a]pyren-Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Art des Wertes	Quelle
Wohn-/Gewerbegebiet; Straßen	0,054	Mittelwert	(Birch et al. 2011)
Autobahn, Landstraße	0,035	Mittelwert	(Clara et al. 2014a)
Straßenabfluss	0,004-0,013	Wertebereich	(Clara et al. 2014a)
Wohngebiet	< 0,010	Mittelwert	(Clara et al. 2014a)
Wohn-/Gewerbegebiet	< 0,010	Mittelwert	(Clara et al. 2014b)
Wohn-/Gewerbegebiet	0,020	Einzelmessung	(Kalmykova et al. 2013)
Autobahnabfluss	< 0,020	Einzelmessung	(Kalmykova et al. 2013)
Straßen und Parkplätze	0,016 - 0,046	Wertebereich	(Nielsen et al. 2011)
Wohn-/Gewerbegebiet	0,090	Mittelwert	(Wicke et al. 2016)
Wohngebiet	0,066	Median	(Zgheib et al. 2011a)
Wohn-/Gewerbegebiet (hoch urban)	0,140	Median	(Zgheib et al. 2011b)
Wohn-/Gewerbegebiet (hoch urban)	0,114	Median	(Zgheib et al. 2011b)
Wohn-/Gewerbegebiet (hoch urban)	0,159	Mittelwert	(Zgheib et al. 2011b)

Hinsichtlich der Plausibilität der verwendeten Daten ist festzustellen, dass die für die Verhaltensfamilie „Persistente, partikulär gebundene Stoffe“ aufgestellten Kriterien (Konzentration im Kläranlagenablauf $\leq$ Mischwasserüberlauf < Regenwasserkanal) nur teilweise erfüllt sind. Die Konzentration im Kläranlagenablauf ist entsprechend des Kriteriums kleiner als die Konzentration im Mischwasserüberlauf. Für Mischwasserüberläufe und den Regenwasserkanal wird allerdings der gleiche Konzentrationswert verwendet. Grund ist, dass die verfügbaren Messdaten derzeit nicht für eine differenzierte Betrachtung dieser beiden Teilströme ausreichen.

5.1.2 Industrielle Direkteinleiter

Für die Abschätzung der Einträge über industrielle Direkteinleiter wurde das deutsche PRTR⁵ herangezogen. Über das PRTR berichten seit 2007 jährlich Betriebe Schadstofffreisetzungen in Wasser, Luft und Boden, sofern sie einer in der PRTR-Verordnung festgelegten Branche angehören, eine bestimmte Größe haben (Kapazitätsschwellenwert) und der Eintrag den jeweiligen Schadstoffschwellenwert überschreitet (PRTR-Verordnung 2006). Ziel des PRTR ist es, 90 % der Gesamtfreisetzungen eines Stoffes über Industriebetriebe zu erfassen.

Bei den PAK sind in der Verordnung Schadstoffschwellenwerte festgelegt für Naphthalin (> 10 kg/a); Anthracen, Fluoranthen und Benzo[g,h,i]perylen (jeweils > 1 kg/a) sowie die Summe aus Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren (> 5 kg/a).

Im Zeitraum 2007–2015 berichteten insgesamt 12 Betriebe, davon sechs kommunale Kläranlagen, Freisetzungen des PAK-Summenparameters in Wasser. Bei den verbleibenden sechs industriellen Betrieben handelt es sich um Betriebe der Branchen Chemische Industrie, Energiesektor und Metallindustrie. Insgesamt wurden über das PRTR im Zeitraum 2007-2015, ohne Berücksichtigung der kom-

⁵ Die Daten des deutschen PRTR werden vom Umweltbundesamt regelmäßig veröffentlicht unter www.thru.de.

munalen Kläranlagen, PAK-Einträge (Summe Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren) in Wasser zwischen rund 76 kg (2007) und rund 8 kg (2015) berichtet. Die tatsächlichen Einträge können allerdings größer sein, da davon ausgegangen werden sollte, dass Einträge unterhalb der berichtspflichtigen Schwellenwerte stattfinden.

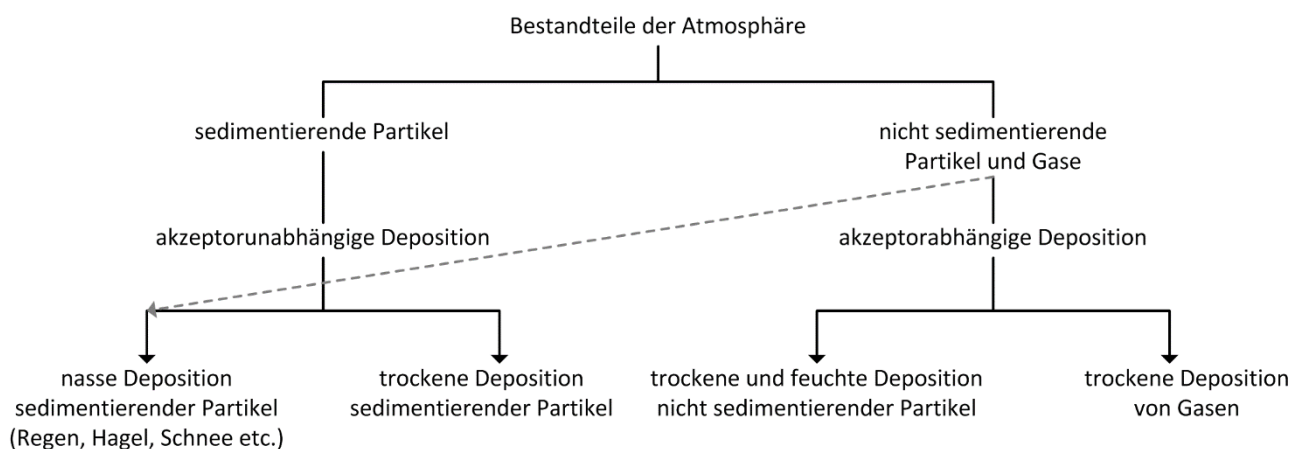
Für insgesamt fünf der Betriebe, die Freisetzungen in Wasser berichtet haben, wurde eine Anfrage zu Benzo[a]pyren-Anteilen an der berichteten PAK-Summe gestellt. Die PRTR-Daten für die Jahre 2014 und 2015 lagen zum Zeitraum der Abfrage noch nicht vor und ein Betrieb meldete nur in 2014 eine Freisetzung über dem Schwellenwert und wurde daher nicht angefragt. Der Rücklauf (zwei von drei Betrieben) genügte nicht, um Rückschlüsse auf die Benzo[a]pyren-Einträge ziehen zu können. Folglich kann für den Eintragspfad Industrielle Direkteinleiter vorerst keine Aussage getroffen werden. Es ist lediglich davon auszugehen, dass die über PRTR-Betriebe in die Gewässer eingeleiteten Benzo[a]pyren-Einträge in den Jahren zwischen 2007-2015 zwischen Null und den angegebenen Gesamtmengen liegen.

5.1.3 Direkte atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen

Lediglich für die Gewässerflächen wird die atmosphärische Deposition direkt als Eingangsdatum in MoRE verwendet. Die Höhe der Einträge wird anhand der Depositionsraten und der Größe der Gewässeroberflächen berechnet. Die atmosphärische Deposition auf anderen Landnutzungen wird dagegen indirekt als Teilmenge der verwendeten Eingangsdaten berücksichtigt.

Zur Quantifizierung der Einträge über diesen Pfad wurden bisher in MoRE die Gesamtdepositionen verwendet. Diese setzt sich aus den in Abbildung 16 dargestellten Depositionsformen zusammen.

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Depositionsformen



Quelle: Vereinfachte Darstellung basierend auf VDI-Richtlinie 4320 (Verein Deutscher Ingenieure) (Blatt 1) (VDI 2010)

Für Benzo[a]pyren liegt die Deposition basierend auf Emissionsdaten des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) vom Meteorological Synthesizing Centre East (MSC-East) mit einer Auflösung von 50 x 50 km modelliert vor (EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) 2012, 2013, 2016). Stofftransport und -deposition werden mit räumlicher und zeitlicher Auflösung basierend auf Emissionskatastern, meteorologischen Eingangsgrößen und Landnutzungsdaten berechnet. Die Ergebnisse beinhalten daher auch die nicht-sedimentierenden Depositionskomponenten und bilden so die Gesamtmasse der atmosphärischen Stoffeinträge räumlich differenziert ab.

Die modellierten Gesamtdepositionsraten für Benzo[a]pyren in den Jahren 2006 bis 2009 und 2011 bis 2013 bewegen sich zwischen 0,024 – 2,69 g/(ha·a) und liegen im Mittel bei 0,20 - 0,41 g/(ha·a)

(Tabelle 19). Der sprunghafte Anstieg zwischen 2009 und 2011 ist unter anderem auf die signifikante Zunahme von Kleinf Feuerungsanlagen (Holzfeuerung) zurückzuführen (Fuchs et al. 2014). Für die Jahre 2010 und 2014 liegen keine modellierten Daten vor. Daher wurden hier für 2010 die Werte aus dem nachfolgenden Jahr 2011 bzw. für 2014 aus dem vorangegangenen 2013 übernommen.

Tabelle 19: Modellierte flächengewichtete jährliche Gesamtdepositionsraten für Benzo[a]pyren in Deutschland und zugehörigen europäischen Einzugsgebieten

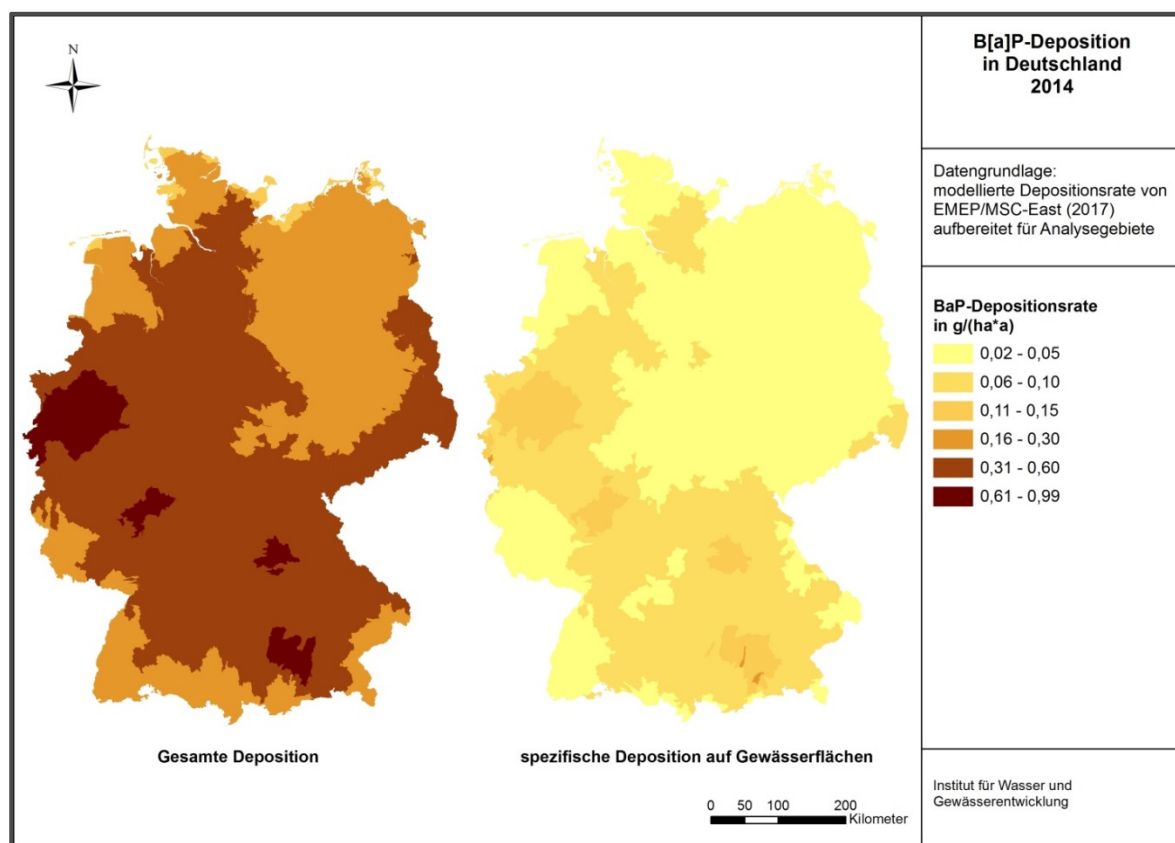
Statistische Kennwerte	Flächengewichtete jährliche Benzo[a]pyren-Depositionsraten in g/(ha·a)								
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Minimum	0,024	0,019	0,022	0,03	-	0,018	0,041	0,034	-
Maximum	0,945	0,896	0,968	0,881	-	2,85	2,055	2,69	-
Mittelwert	0,199	0,196	0,217	0,217	-	0,309	0,417	0,408	-

Quelle: EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MS-C-East) (2012, 2013, 2016)

Seit einiger Zeit modelliert EMEP für ausgewählte Stoffe, einschließlich Benzo[a]pyren, neben der Gesamtdeposition, ökosystemspezifische Depositionsraten. Ziel ist es, Gefährdungspotentiale für unterschiedliche Ökosysteme mit Blick auf Critical Load Überschreitungen ausweisen zu können (Bieber 2017, mündliche Aussage). Für Gewässerflächen werden im Vergleich zur Gesamtdeposition für Benzo[a]pyren und alle weiteren betrachteten Stoffe in Deutschland geringere Depositionsraten modelliert (EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MS-C-East) 2017). Das erscheint plausibel, da der atmosphärische Direkteintrag von der trockenen Deposition dominiert wird, die im Gegensatz zur nassen Deposition stark rezeptorabhängig ist. Das bedeutet, nasse, glatte Oberflächen, wie beispielsweise Gewässer, nehmen deutlich weniger Schadstoffe auf als Flächen mit hoher Rauigkeit.

Abbildung 17 zeigt den Vergleich der unterschiedlichen Depositionsraten für Benzo[a]pyren räumlich differenziert für Deutschland.

Abbildung 17: Vergleich der Gesamtdosition und der spezifischen Dosition auf Gewässerflächen von Benzo[a]pyren (B[a]P) in Deutschland 2014



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Aus fachlicher Sicht scheint die Verwendung ökosystemspezifischer Dositionsraten sinnvoll, so dass diese Datengrundlagen die Quantifizierung der Benzo[a]pyren-Einträge direkt auf Gewässerflächen verwendet werden. Gleiches gilt für die PAK₁₆, deren Dositionsrate, wie in Fuchs et al. (2010) beschrieben, aus den modellierten Benzo[a]pyren-Dositionen extrapoliert wird. Insgesamt reduzieren sich die Dositionsraten sowie die Einträge in die Gewässer über diesen Pfad bei Verwendung der ökosystemspezifischen Informationen für Gesamtdeutschland um ca. 80 % (Tabelle 20).

Tabelle 20: Vergleich der flächengewichteten, mittleren Gesamtdositionsrate und der mittleren, ökosystemspezifischen Dositionsrate auf Gewässerflächen, sowie der modellierten Einträge auf Gewässerflächen von Benzo[a]pyren im Zeitraum 2012-2014 (Deutschland)

Datengrundlage	Mittlere Benzo[a]pyren-Dositionsrate in g/(ha·a)	Benzo[a]pyren-Eintrag auf Gewässerflächen in kg/a
Gesamtdosition	0,394	205
Ökosystemspezifische Dosition auf Gewässerflächen	0,077	38
Prozentuale Differenz zur Gesamtdosition	-80 %	-81 %

Es ist zu vermuten, dass die Einträge über atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen für die PAK, wie auch für weitere Stoffe (Blei, Cadmium und Quecksilber), bei denen der atmosphärische Transport relevant ist, bisher deutlich überschätzt wurden. Sofern spezifische Depositionsraten für Gewässerflächen regelmäßig von MSC-East zur Verfügung gestellt werden können, sollten diese folglich zukünftig zur Modellierung herangezogen werden. In der Konsequenz wird das Verwenden dieser neuen Datengrundlage zu einer Reduzierung sowohl der Einträge als auch der Relevanz dieses Eintragspfades bezogen auf die Gesamteinträge führen.

5.1.4 Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen

Für den **Oberflächenabfluss** von nicht versiegelten Flächen werden Niederschlagskonzentrationen herangezogen. Im UBA-Messnetz werden an fünf Hintergrundmessstellen auch Benzo[a]pyren-Konzentrationen erfasst und an das europäische Monitoring- und Bewertungsprogramm EMEP/NILU (Norwegian Institute for Air research) gemeldet (Tabelle 21). Tschechien und Polen berichten ebenfalls Messdaten an EMEP.

Tabelle 21: Mittlere Benzo[a]pyren-Konzentrationen im Niederschlag (aus Meldungen an EMEP)

Herkunft	Anzahl Messstationen	Benzo[a]pyren-Konzentration in µg/l								
		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Deutschland (UBA-Messnetz)	5	-	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	-
Tschechien	1	0,0009	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	-
Polen	1	-	-	0,024	0,019	0,015	0,022	0,018	-	-

Quelle: (EMEP/Norwegian Institute for Air Research (EMEP/NILU) 2012, 2016)

Die in Tabelle 21 aufgeführten Messwerte liegen alle in einem engen Wertebereich und werden durch Einzelstudien bestätigt. Im Zeitraum 2006–2008 wurden beispielsweise in Brünn, Tschechien, Benzo[a]pyren-Konzentrationen von 0,003 µg/l im Niederschlag gemessen (Škrdlíková et al. 2011). In einer Studie in Österreich lagen die gemessenen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 µg/l (Clara et al. 2014a). Für die Modellierung wird deutschlandweit eine mittlere Konzentration im Niederschlag von 0,003 µg/l verwendet.

Zur Ableitung der Konzentrationen im **Grundwasser** wurden Daten aus den Messnetzen der Länder (Hamburg, Bremen, Saarland, Sachsen-Anhalt, Sachsen und Baden-Württemberg), die am UBA vorliegen, für unterschiedliche Jahre/Zeiträume ausgewertet. Über 95 % aller Werte liegen unterhalb der BG, die bei 0,01 bzw. 0,001 µg/l liegen. Lediglich an wenigen Messstellen in Deutschland wurden Benzo[a]pyren-Konzentrationen bis 0,003 µg/l gemessen. Diese Ergebnisse werden von Clara et al. (2014a, b) bestätigt. Auf Basis der gemessenen Werte, kann grundsätzlich von sehr niedrigen Konzentrationen im Grundwasser ausgegangen werden. Für die Modellierung wird deutschlandweit eine mittlere Konzentration im Grundwasser von 0,0005 µg/l angenommen. Dieser Wert entspricht der Hälfte der niedrigsten verwendeten BG.

Zur Ableitung einer Benzo[a]pyren-Konzentration im **Dränageablauf** konnte im Rahmen dieses Vorhabens nur eine Studie von Duijnvisveld et al. (2008) recherchiert werden. Dort wurden Hintergrundwerte für Norddeutschland in Sickerwasserproben untersucht. Benzo[a]pyren konnte in keiner der analysierten Sickerwasserproben nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 0,01 µg/l). In Gebieten mit stärkerer anthropogener Nutzung könnten jedoch, z.B. durch atmosphärische Deposition oder Klärschlammverwendung in der Landwirtschaft, nachweisbare Konzentrationen im Abfluss über Dränagen auftreten. Aufgrund der fehlenden Datengrundlagen und der niedrigen zu erwartenden Konzentratio-

nen wird in der Modellierung die Benzo[a]pyren-Konzentration, die auch für das Grundwasser verwendet wird (0,0005 µg/l), übernommen.

Hinsichtlich der abgeleiteten Plausibilitätskriterien für die Verhaltensfamilie „Persistente, partikulär gebundene Stoffe“ ist festzustellen:

- ▶ Das Kriterium: Niedrige Konzentrationen in Niederschlags-, Drainage- und Grundwasser ist erfüllt.
- ▶ Das Kriterium: Konzentration im Drainageablauf < Niederschlagswasser ist erfüllt.
- ▶ Das Kriterium: Konzentration im Grundwasser < Drainageablauf ist formal nicht erfüllt, da für beide Pfade die gleiche mittlere Konzentration verwendet wird.

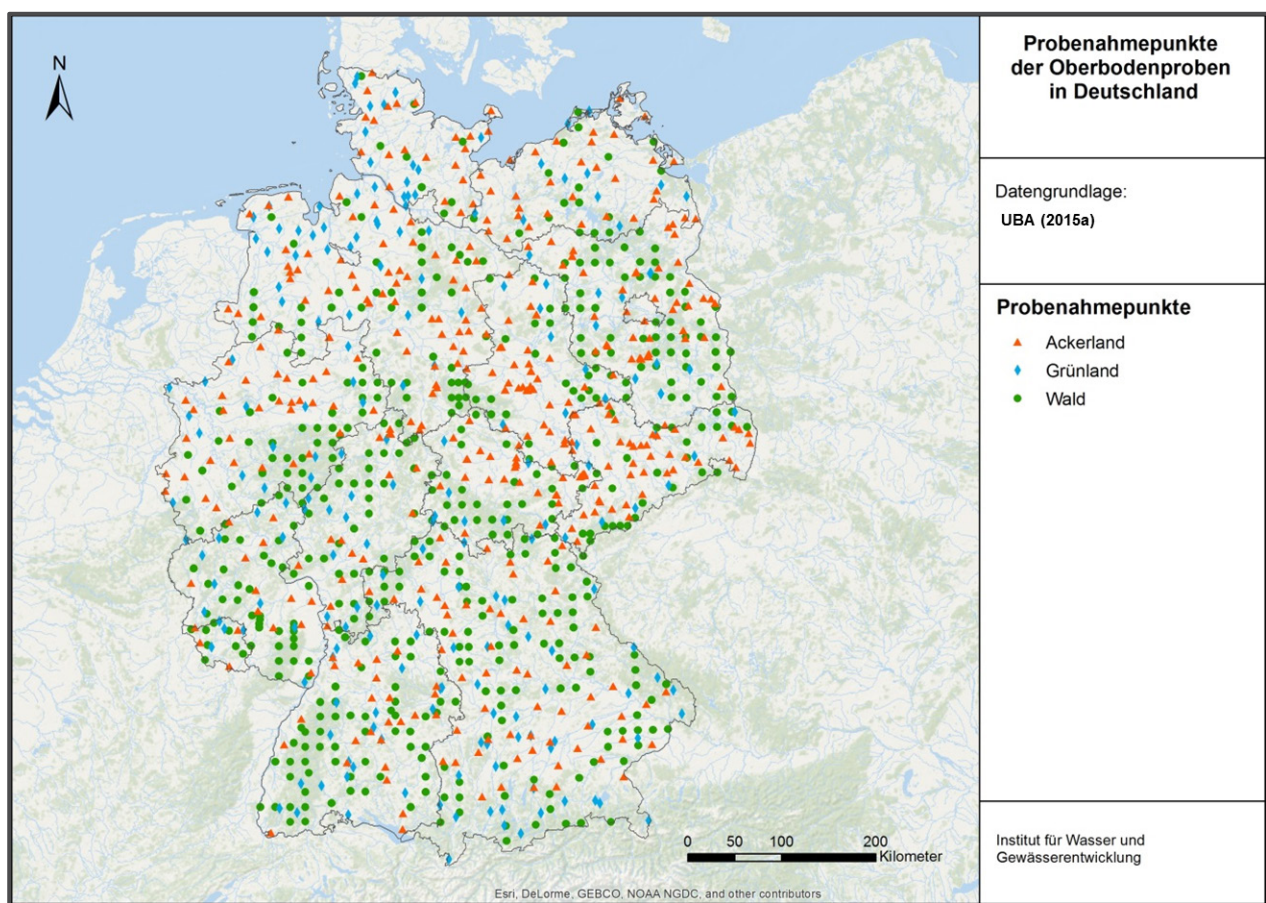
Für die Ableitung repräsentativer Drainageablauf- und Grundwasserkonzentrationen sind die in den verfügbaren Studien bisher verwendeten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nicht ausreichend. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass bis auf wenige Ausnahmen schon nach einer vergleichsweise kurzen Bodenpassage ein nahezu vollständiger Rückhalt stattfindet, so dass es nicht per se unplausibel ist, für Dränagen und Grundwasser die gleichen sehr geringen Konzentrationen anzusetzen.

5.1.5 Erosion

Zur Abschätzung des Stoffeintrags über Erosion werden Benzo[a]pyren-Gehalte im Oberboden herangezogen. Für die PAK₁₆ wurden bisher Oberbodengehalte basierend auf einem Bericht der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) aus dem Jahr 2003 (LABO 2003) in MoRE hinterlegt. In drei Vorhaben des UBA wurden neue PAK-Oberbodengehalten aus dem Zeitraum 2006 - 2012 (Umweltbundesamt 2015) zur Verfügung gestellt. An über Deutschland verteilten Standorten wurden landnutzungsspezifisch (Acker, Grünland, Wald) Oberbodengehalte u.a. der PAK-Einzelvertreter, also auch Benzo[a]pyren, bestimmt (Ruppe et al. 2009; Weinfurtnner 2013; Lehnik-Habrink und Hein 2014). Ziel dieser Vorhaben war die Ableitung von aktuellen Hintergrundwerten. Insgesamt wurden 644 Standorte unter Acker und Grünland (2007-2012) sowie 473 Waldstandorte (2006/2007) untersucht (Abbildung 18). Zu jedem Standort und jeder Bodenprobe wurden weitere Eigenschaften (u.a. Bodenart, Humusgehalt, Nutzung bzw. Waldtyp) erfasst. Eine Auswertung dieser Daten erfolgt hier sowohl für Benzo[a]pyren als auch PAK₁₆.

Zur Nutzung der Daten für die Eintragsmodellierung müssen die Aussagen zu den Untersuchungspunkten in die Fläche übertragen, also regionalisiert werden.

Abbildung 18: Räumliche Verteilung der Probenahmepunkte zur Messung der Oberbodengehalte in Acker-, Grünland- und Wald-Oberböden



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

In einem ersten Schritt wurden die Standorte in Verdichtungsräumen für die Auswertung separiert (31 Waldstandorte, 79 Acker- und Grünlandstandorte). Aus dem verbleibenden Datensatz wurden Bodenproben von Auenstandorten und (Anmoor-)Torfen, sowie Ausreißer mit Benzo[a]pyren-Gehalten $> 500 \mu\text{g/kg}$ (PAK₁₆-Gehalten $> 5.000 \mu\text{g/kg}$), ausgeschlossen. Somit verblieben Datensätze mit 524 Acker- und Grünlandstandorten und 431 Waldstandorten.

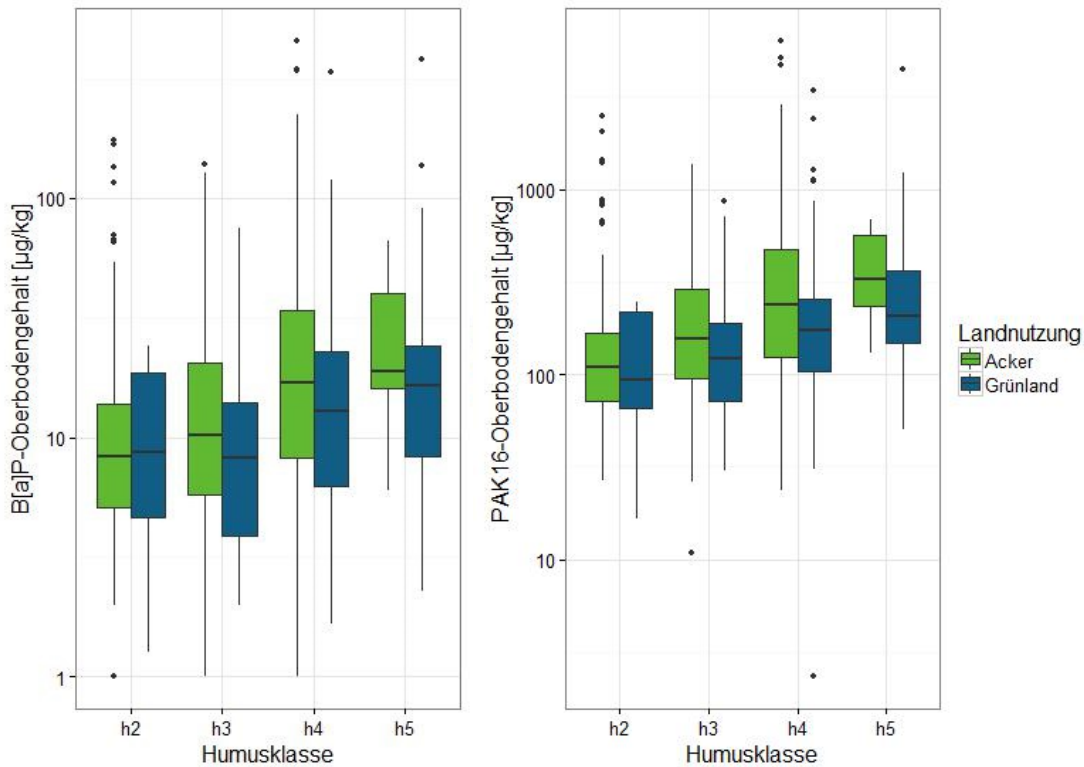
Mit dem Ziel Parameter zur Regionalisierung der Oberbodengehalte auszuwählen, wurden in einem zweiten Schritt die Daten auf einen Zusammenhang zwischen dem PAK-Oberbodengehalt und Boden- bzw. Standorteigenschaften untersucht. Dabei wurden die folgenden Faktoren berücksichtigt:

- Acker- und Grünlandböden: Landnutzung, Naturraum, Großlandschaft, Bodenartenhauptgruppe, Humusklasse, Verdichtungsraum,
- Waldböden: Waldtyp, Naturraum, Humusklasse, Humustyp, Bodentyp, Verdichtungsraum.

Da Oberbodengehalte in einem komplexen Zusammenspiel mit vielen Faktoren stehen, konnten keine Faktoren mit starkem Erklärungswert identifiziert werden. In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist jedoch erkennbar, dass sowohl die Landnutzung bzw. der Waldtyp, als auch die Humusklasse einen Zusammenhang zum Oberbodengehalt aufweisen. So liegen die gemessenen PAK-Gehalte in Ackeroberböden höher als die in Grünlandoberböden. Analog dazu wurden in Oberböden von Laubwäldern höhere PAK-Gehalte gefunden als in Oberböden von Nadelwäldern. Die Auflage wurde dabei

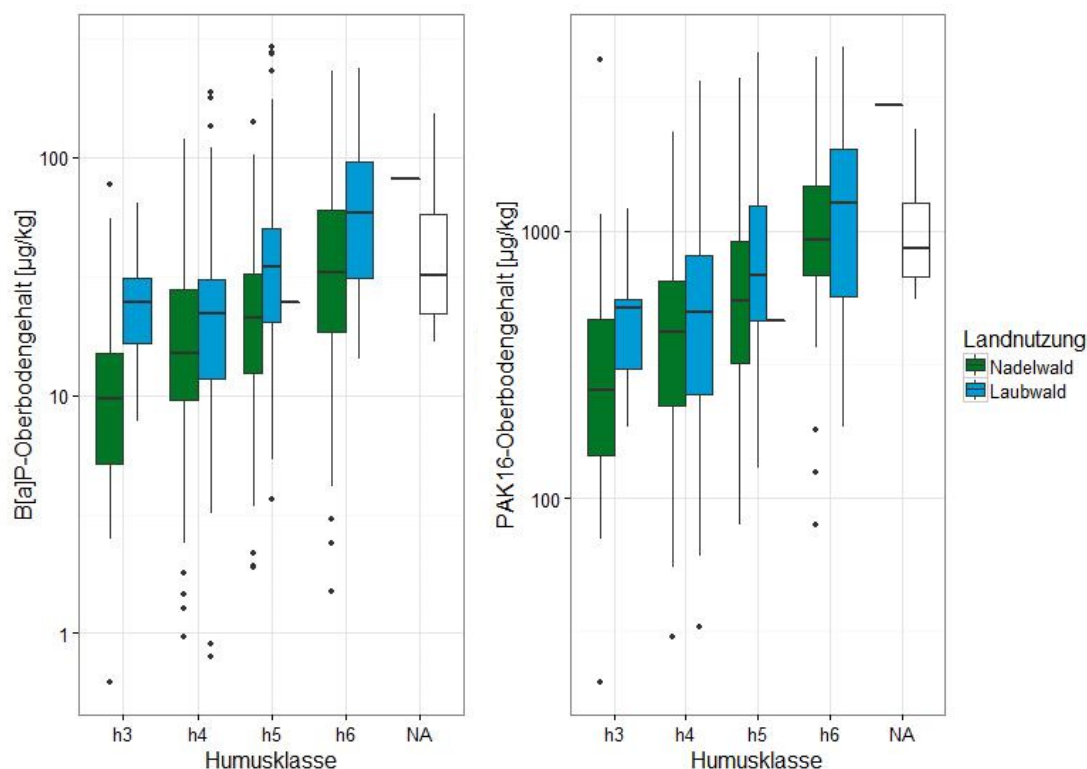
nicht berücksichtigt. Sowohl an landwirtschaftlich genutzten Standorten, als auch an Waldstandorten, wurden steigende PAK-Gehalte mit steigendem Humusgehalt der Oberböden erfasst.

Abbildung 19: Nach Landnutzung und Humusklasse klassifizierte Benzo[a]pyren und PAK₁₆ Oberboden-gehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen



Datenquelle: Umweltbundesamt (2015): Die Humusklassen 1 und 2 sowie 5 – 7 wurden zusammengefasst, eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Abbildung 20: Nach Landnutzung und Humusklasse klassifizierte Benzo[a]pyren und PAK₁₆ Oberboden-
gehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen



Datenquelle: Umweltbundesamt (2015): Die Humusklassen 1 – 3 sowie 6 und 7 wurden zusammengefasst, eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

In einem weiteren Schritt wurden die einzelnen Kriterien miteinander verknüpft. In Verknüpfung der Kriterien Landnutzung bzw. Waldtyp und Humusklasse ergeben sich jeweils 14 Kombinationen. Da in wenigen Bodenproben sehr geringe oder sehr hohe Humusgehalte gemessen wurden, ist die Zusammenfassung der unteren und oberen Humusklassen sinnvoll, um die jeweilige Stichprobenzahl zu erhöhen. Für die verbleibenden Klassen wurden Mediane ermittelt (Tabelle 22 und Tabelle 23). In Verdichtungsräumen wird aufgrund des geringen Stichprobenumfangs nur zwischen Landnutzung bzw. Waldtyp differenziert (Tabelle 24).

Tabelle 22: Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK₁₆-Oberbodengehalte klassifiziert nach Landnutzung und Humusgehalt

Humusklasse	Benzo[a]pyren-Oberbodengehalt in µg/kg		PAK ₁₆ -Oberbodengehalt in µg/kg	
	Acker	Grünland	Acker	Grünland
h1 + h2	8,0	12,0	109	114
h3	9,9	7,0	147	108
h4	16,0	12,5	228	169
h5 + h6 + h7	18,2	16,1	260	206
Gesamt	9,9	11,0	141	164

Tabelle 23: Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK₁₆-Oberbodengehalte klassifiziert nach Waldtyp und Humusgehalt

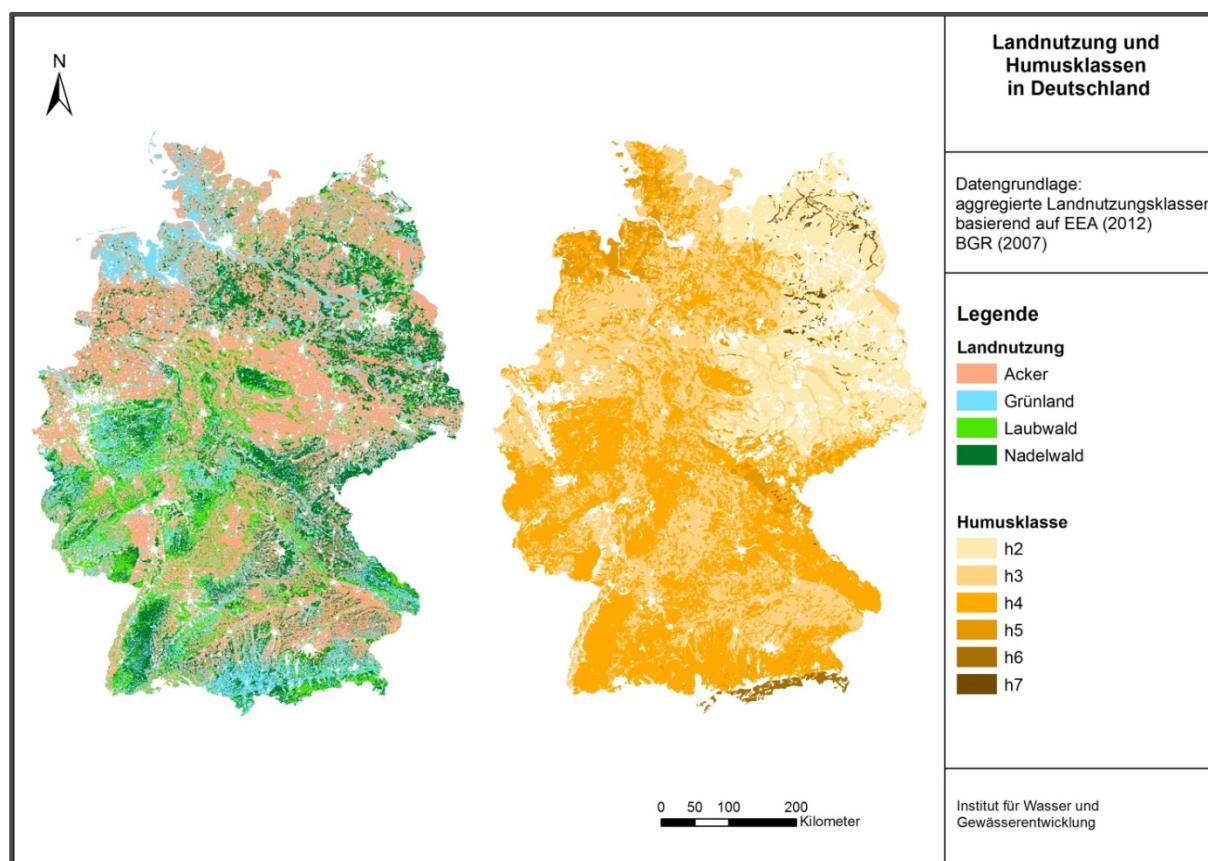
Humusklasse	Benzo[a]pyren-Oberbodengehalt in µg/kg		PAK ₁₆ -Oberbodengehalt in µg/kg	
	Laubwald	Nadelwald	Laubwald	Nadelwald
h1 + h2 + h3	24,6	9,8	513	257
h4	21,2	15,0	492	417
h5	28,7	20,1	647	537
h6 + h7	47,0	32,9	1178	896
Gesamt	27,2	17,5	618	470

Tabelle 24: Mediane der Benzo[a]pyren- und PAK₁₆-Oberbodengehalte in Verdichtungsräumen

	Ackerland	Grünland	Laubwald	Nadelwald
Benzo[a]pyren in µg/kg	15,1	15,5	70,7	73,8
PAK ₁₆ in µg/kg	216	198	2.128	1139

Zur abschließenden Regionalisierung wurden Landnutzungsdaten und Daten zu Humusklassen verwendet. Für die Landnutzung wurde der CORINE-Landcover-Datensatz (European Environment Agency (EEA) 2016) in entsprechende übergeordnete Landnutzungsklassen aggregiert (Tabelle 25) und die Geodaten zu Gehalten organischer Substanz (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) 2007) zu Humusklassen zusammengefasst (Abbildung 21).

Abbildung 21: Räumliche Verteilung der aggregierten Landnutzungs- und Humusklassen in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

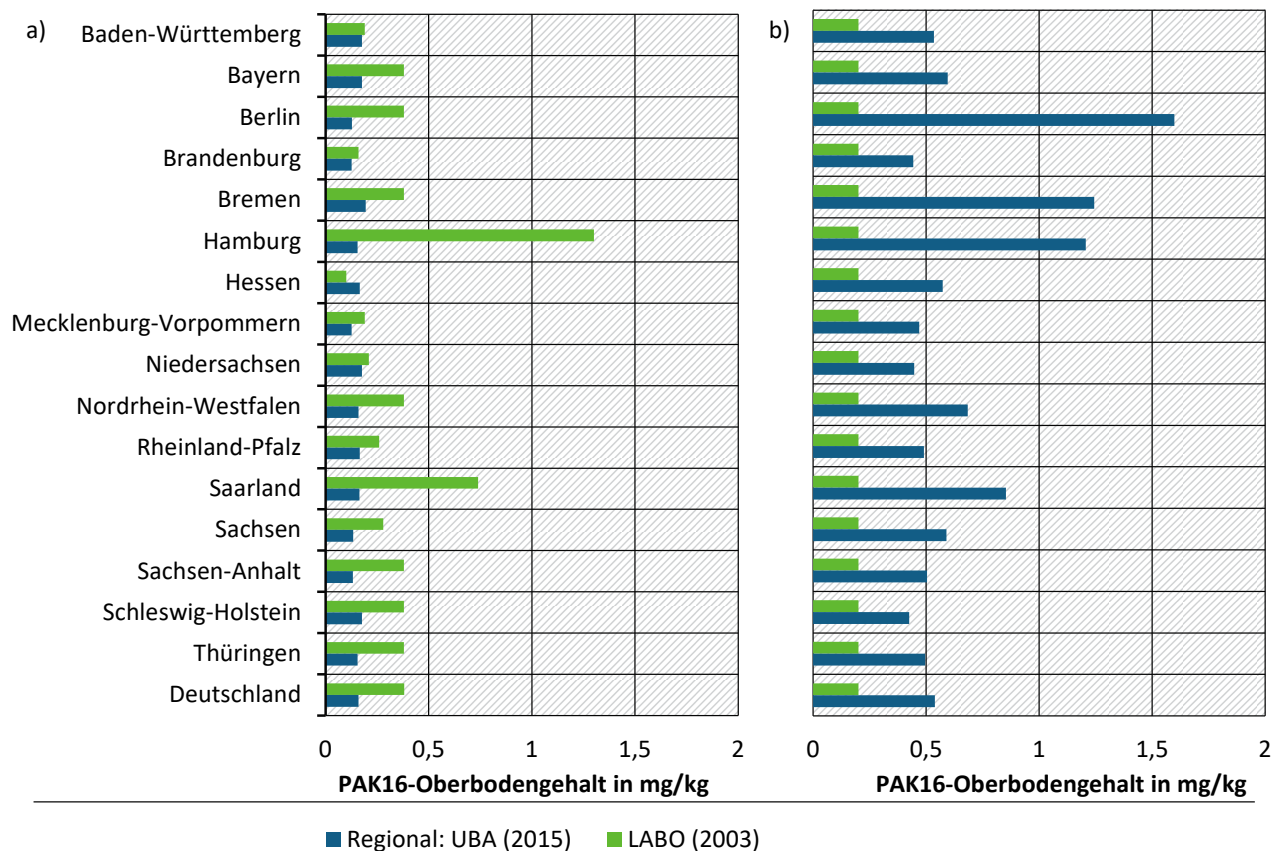
Die Flächen der Landnutzungs- und Humusklassen wurden miteinander verschnitten und die Mediane der Oberbodengehalte zugeordnet. Um Eingangsdaten für MoRE abzuleiten, wurden die Oberbodengehalte anhand der CORINE-Landcover-Flächen gewichtet und für die MoRE-Landnutzungsklassen (Tabelle 25) pro AU gemittelt. Hier wird noch einmal deutlich, dass in MoRE die Landnutzungsklasse Wald bisher nicht separat berücksichtigt, sondern in der Landnutzungsklasse ‚natürlich bedeckte Flächen‘ subsumiert wird. Wird berücksichtigt, dass sich die Oberbodengehalte bspw. für die PAK unter Wald deutlich von denen unter Grünland unterscheiden, sollte dieser Ansatz ebenfalls noch einmal grundlegend überdacht und geprüft werden.

Tabelle 25: Zuordnung der Landnutzungsklassen des CORINE-Datensatzes zu den Landnutzungsklassen in MoRE und Zuordnung Benzo[a]pyren-Hintergrundwerte zu den Landnutzungsklassen

CORINE-Landnutzungsklassen	MoRE-Landnutzungsklassen	Klassen Hintergrundwerte
Nicht bewässertes Ackerland	Ackerland	Ackerland
Weinbauflächen²		
Obst- und Beerenobstbestände		
Wiesen und Weiden	Grünland	Grünland
Komplexe Parzellenstrukturen		
Landwirtschaftlich genutztes Land mit Flächen natürlicher Bodenbedeckung von signifikanter Größe		
Natürliches Grünland		
Heiden und Moorheiden		
Laubwälder	Natürlich bedeckte Flächen	Laubwald
Mischwälder		
Wald-Strauch-Übergangsstadien		
Nadelwälder		Nadelwald

Zum Vergleich der für PAK₁₆ in der Vergangenheit verwendeten Eingangsdaten (LABO 2003) auf Bundeslandebene wurden flächengewichtete PAK₁₆-Oberbodengehalte pro Bundesland aus dem neuen Datensatz abgeleitet (Abbildung 22). Es ergeben sich z.T. deutliche Unterschiede. Für landwirtschaftlich genutzte Flächen sind die neuen Oberbodengehalte im Mittel für Deutschland um 58 % niedriger, während sie für natürlich bedeckte Flächen z.T. deutlich höher sind (169 %). Die neuen Werte scheinen insbesondere mit Blick auf die Ergebnisse der systematischen Prüfung der Eingangsdaten (s. Kapitel 2) plausibel. Damit konnte mittels der neuen Datengrundlagen die für die PAK₁₆ identifizierte Unplausibilität für die Oberbodengehalte aufgelöst werden.

Die auffällig hohen Oberbodengehalte für Berlin, Bremen und Hamburg sind auf ihre Zugehörigkeit zu den Verdichtungsräumen zurückzuführen.

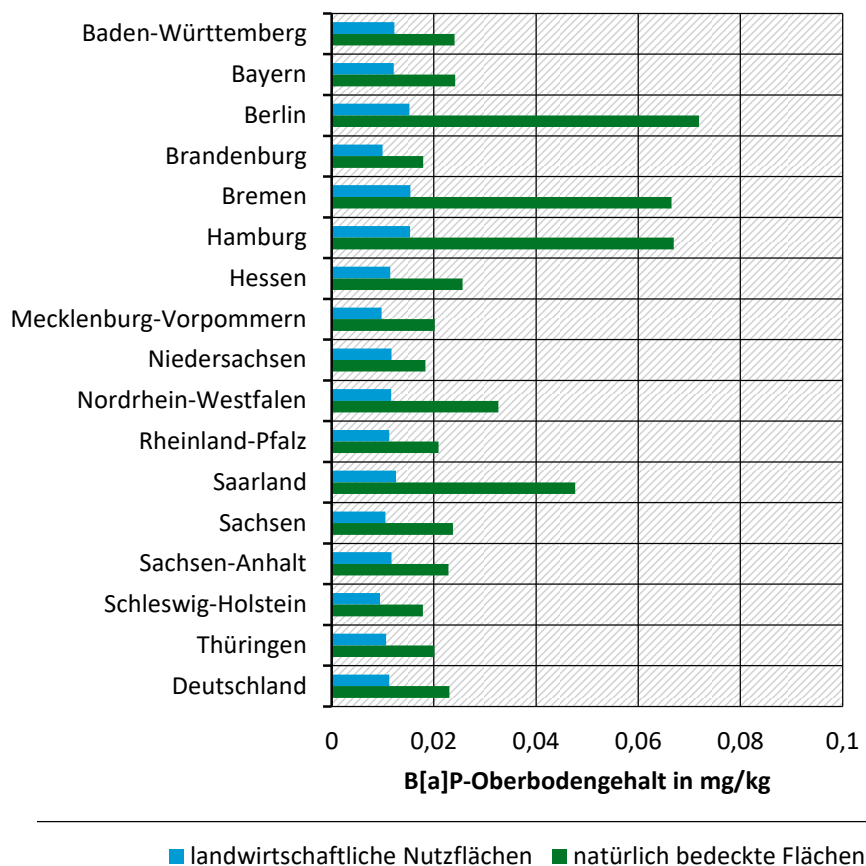
Abbildung 22: Mittlere PAK₁₆-Oberbodengehalte pro Bundesland für a) landwirtschaftliche Nutzflächen und b) natürlich bedeckte Flächen

Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

In Abbildung 23 sind die regionalisierten Oberbodengehalte für Benzo[a]pyren dargestellt. Auch hier liegen die Werte natürlicher Flächen höher (zwischen 0,007 – 0,074 mg/kg (flächengewichtetes Mittel: 0,023 mg/kg)) als die Gehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen (zwischen 0,007 – 0,018 mg/kg (flächengewichtetes Mittel: 0,012 mg/kg)). Besonders hervorzuheben sind auch hier die hohen Gehalte in Berlin, Bremen und Hamburg, da die Flächen den Verdichtungsräumen zuzurechnen sind.

Damit sind die regionalisierten Oberbodengehalte von Landwirtschaftsflächen im Mittel deutlich niedriger als die 2003 von der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO 2003) veröffentlichten Benzo[a]pyren-Gehalte (0,028 mg/kg im deutschlandweiten Mittel). Messungen in Ackeroberböden der Schweiz und stofflich gering beeinflusster Böden in Schleswig-Holstein zeigen mit 0,014 mg/kg und 0,01 mg/kg vergleichbare Werte (Desaules et al. 2008; LLUR 2011). Die Benzo[a]pyren-Gehalte in Grünlandoberböden Österreichs sind im Mittel mit 0,006 mg/kg noch geringer. In Waldböden treten höhere PAK-Gehalte auf, was Freudenschuß et al. (2008) auf das stärkere Akkumulationsvermögen der Humusaufgabe (Organischer Kohlenstoff - C_{org}-Gehalte) zurückführen.

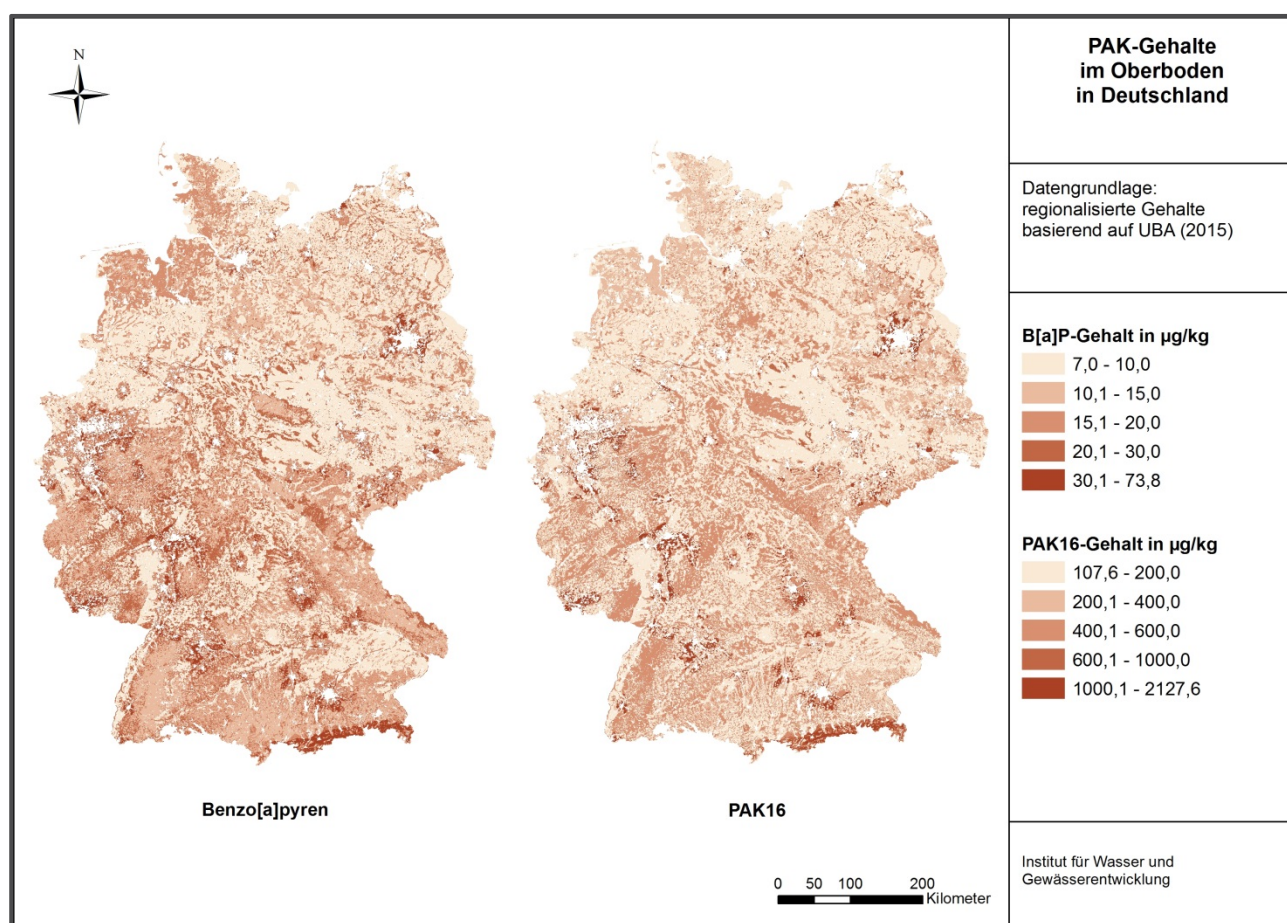
Abbildung 23: Mittlere Benzo[a]pyren (B[a]P)-Oberbodengehalte landwirtschaftlicher Nutzflächen und natürlich bedeckter Flächen in den Bundesländern im Vergleich



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Für die Zuordnung der regionalisierten Oberbodengehalte wurden aus der Kombination aus Landnutzung bzw. Waldtyp und Humusklasse jeweils acht Klassen gebildet. In Verdichtungsräumen wurde aufgrund des geringen Stichprobenumfangs nur zwischen Landnutzungen bzw. Waldtypen differenziert. Basierend auf Landnutzungsdaten (CORINE Landcover von (European Environment Agency (EEA) 2016)) und Humusgehalten (Gehalte organischer Substanz von BGR 2007) wurden die medianen PAK-Oberbodengehalten für die Einzugsgebiete von MoRE regionalisiert (Abbildung 24).

Abbildung 24: Anhand von Landnutzung und Humusklassen regionalisierte Oberbodengehalte von Benzo[a]pyren (B[a]P) und PAK₁₆ in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Da die zugrunde liegende Datenerhebung auf die Erfassung allgemeiner Hintergrundwerte für Acker-, Grünland- und Waldböden abzielte und Oberbodengehalte nur für eine begrenzte Standortanzahl vorlagen, werden spezielle Landnutzungen, Bodentypen und regionale Trends möglicherweise nicht abgebildet und Oberbodengehalte in einigen Regionen unter- bzw. überschätzt. Die für Verdichtungsräume ermittelten Werte stützen sich auf eine sehr schmale Datengrundlage, weshalb die Werte mit Unsicherheiten behaftet sind. Insgesamt ist die Datenbasis jedoch als deutlich aktueller einzuschätzen und erlaubt eine stärkere regionale Differenzierung.

Hinsichtlich der Datenplausibilität ist für Benzo[a]pyren und die PAK₁₆ das Verhältnis der Oberbodengehalte natürlich bedeckter Flächen zu landwirtschaftlich genutzten Flächen innerhalb der Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe“ mit Verwendung der neu vorliegenden Daten nun gegeben. Damit ist der in Kapitel 2 identifizierte Prüfauftrag hinsichtlich der Oberbodengehalte erfüllt.

Zur abschließenden Berechnung der erosiven Einträge wird der Teil des Bodenabtrages, der tatsächlich in die Fließgewässer eingetragen wird, über ein Sedimenteintragsverhältnis (SDR) bestimmt. Das SDR wird im Modell u.a. in Abhängigkeit von der Landnutzung, der Hangneigung und der Entfernung zum Gewässer ausgewiesen. Bisher wird für natürlich bedeckte Flächen ein SDR von 100 % angenommen (Tabelle 26). Dies ist ein Artefakt der Sedimenteintragsberechnung für Nährstoffe nach Behrendt et al. (1999). Nach diesem Ansatz gelangt das erodierte Bodenmaterial von Landwirtschaftsflächen (Acker- und Grünland) zu 0 – 11 % in das Gewässer, während der Bodenabtrag natürlich bedeck-

ter Flächen zu 100 % den Vorfluter erreicht. Dieser Modellansatz, der für die Nährstoffe plausible Ergebnisse erzeugt, kann nicht auf Benzo[a]pyren und die PAK₁₆ übertragen werden. Die hohe akzeptorbedingte Deposition führt in natürlich bedeckten Flächen zu hohen Oberbodengehalten und folglich zu einer massiven Überschätzung des erosionsbedingten Eintrags. Für alle Schadstoffe, die einen bedeutenden Eintrag über den Luftpfad haben, ist daher eine Anpassung des Modellansatzes erforderlich. Aus diesem Grund wird für natürlich bedeckte Flächen das SDR von Grünland auf die natürlich bedeckten Flächen übertragen.

Tabelle 26: Eingangsdaten des erosionsbedingten Stoffeintrags für Benzo[a]pyren nach Behrendt et al. 1999 und mögliche Korrektur in Bezug auf das Sedimenteintragsverhältnis (SDR) von natürlich bewachsenen Flächen (kursiv)

Landnutzungs-kategorie	Mittlerer Oberboden- gehalt in mg/kg	Bodenabtrag in t/(ha·a)	Sedimenteintrags- verhältnis	Anreicherungs- faktor
Acker	0,012	1,9	0 – 11 %	≤ 6
Grünland	0,012	0,3	0 – 11 %	≤ 6
Natürlich bedeckte Flächen	0,023	0,2	100 % <i>SDR von Grünland (0 – 11 %)</i>	-
Alpine Offenflächen	0,012	4	100 %	-

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass der erosionsbedingte Bodeneintrag in Gewässer von natürlich bedeckten Flächen bisher überschätzt wurde. In Abhängigkeit von den verwendeten Oberbodengehalten kann es durchaus auch zu einer Überschätzung der Stoffeinträge gekommen sein. Dies ist weiter zu prüfen und bei Korrektur zukünftig in der Interpretation von Zeitreihen zu berücksichtigen.

5.1.6 Binnenschifffahrt

Da Teer- bzw. PAK-haltige Schiffsanstriche in den 90er Jahren in Deutschland verboten wurden, ist die Relevanz von Schiffsanstrichen für PAK-Einträge ins Gewässer stark gesunken und kann mittlerweile vernachlässigt werden (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) 2002; Fuchs et al. 2010). Auch im Stahlwasserbau geht die Nutzung PAK-haltiger Korrosionsschutzanstriche zurück, weshalb von abnehmenden Eintragsmengen ausgegangen wird. In Fuchs et al. (2010) wurde der PAK₁₆-Eintrag mithilfe der Datenbank der Bundesanstalt für Wasserbau und einer Vielzahl von Annahmen (Farbgewicht, Schichtdicke, Lebensdauer, PAK₁₆-Gehalt des Anstrichs und Diffusion von PAK aus der Farbschicht) abgeschätzt und in Fuchs et al. 2014 unter Annahme eines linear abnehmenden Verlaufs aktualisiert. Da Benzo[a]pyren zu den höhermolekularen und nicht wasserlöslichen PAK gehört, ist ein Herauslösen aus den Anstrichen unwahrscheinlich.

PAK- und Benzo[a]pyren-Einträge über Außenbootmotoren sind dagegen nach wie vor eine relevante Eintragsquelle. Der Eintrag erfolgt mit dem Abgasstrom der direkt in die Gewässer eingebracht wird.

In einer Studie von Horn et al. (2005) wurden Benzo[a]pyren-Emissionen von verschiedenen, für Sportboote typische, Motorentypen in einem Versuchstand gemessen. Die gemessenen Einträge schwankten in Abhängigkeit vom Motortyp zwischen 0,11 – 0,47 mg/h. Da keine Aussagen zur deutschlandweiten Nutzungsverbreitung einzelner Motorentypen möglich sind, wurde für die Eintragsberechnung der Mittelwert dieser Messungen von 0,18 mg/h verwendet.

Die Anzahl an in Deutschland aktiv betriebenen Motorbooten wird insgesamt auf ca. 200.000 geschätzt. Diese Zahl basiert auf der Annahme von ca. 206.000 Liegeplätzen für Sportboote (Watermann et al. 2015) und ca. 225.000 verkauften Außenbordmotoren seit Ende der 90er Jahre (Tracht 2012)

sowie 300.000 Motorbooten (Mell 2008). Werden pro Jahr und Motorboot 60 Betriebsstunden (Fuchs et al. 2010) und eine Fläche der deutschen Bundeswasserstraßen von 151.658 ha (WSV 2012) zugrunde gelegt, ergeben sich jährliche Benzo[a]pyren-Einträge von 2,2 kg/a. Dies entspricht einem Benzo[a]pyren-Eintrag von 0,014 g/(ha·a) bezogen auf die Fläche der Bundeswasserstraßen.

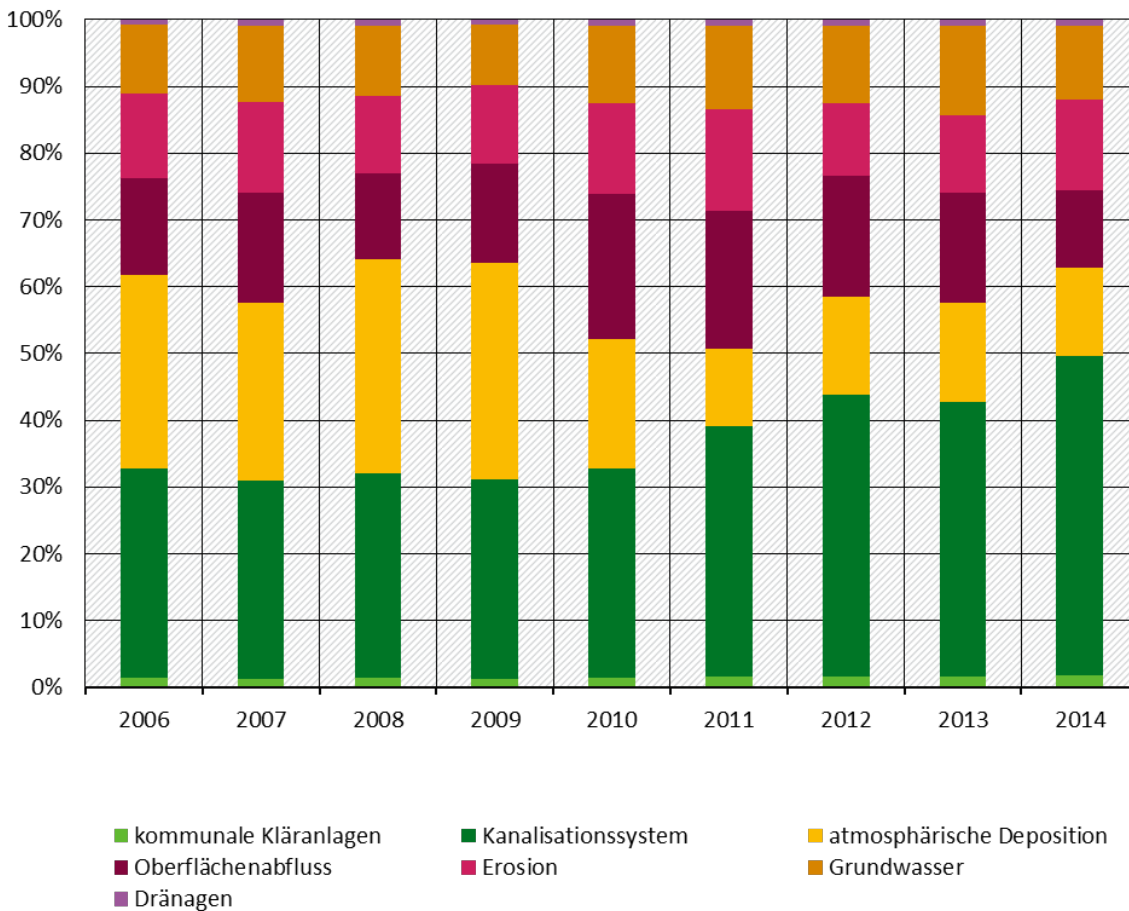
5.2 Modellierte Benzo[a]pyren-Einträge in Oberflächengewässer

Basierend auf den abgeleiteten Eingangsdaten wurden die Einträge von Benzo[a]pyren in Oberflächengewässer unter Verwendung der methodischen Ansätze für die PAK₁₆ modelliert. Dabei wurden die folgenden Modifikationen berücksichtigt:

- ▶ Zur Quantifizierung des Eintrags über die atmosphärische Deposition wurden die ökosystem-spezifischen Depositionsdaten verwendet.
- ▶ Der Sedimenteintrag von natürlich bewachsenen Flächen wurde analog zum Sedimenteintrag von Grünland mit einem regional differenzierten Sedimenteintragsverhältnis von 0 bis 11 % berechnet.

Diese Anpassungen wurden auch rückwirkend bis zum Jahr 2010 durchgeführt und resultieren im Zeitraum 2006–2010 in einem mittleren Benzo[a]pyren-Eintrag von 359 kg/a (in den Einzeljahren zwischen 341 und 376 kg/a) und im nachfolgenden Berechnungszeitraum (2011–2014) von 285 kg/a (in den Einzeljahren zwischen 257 und 300 kg/a). Abbildung 25 zeigt den Beitrag der verschiedenen Eintragspfade in den Einzeljahren. Aufgrund fehlender Eingangsdaten kann kein Eintrag über industrielle Direkteinleiter modelliert werden und Altbergbau spielt für die PAK keine Rolle. Die ausgewiesenen Jahresfrachten werden daher um wenige Prozentpunkte (1 % bis 3 %) unterschätzt.

Abbildung 25: Benzo[a]pyren-Einträge über verschiedene Eintragspfade in Deutschland im Zeitraum 2006 - 2014



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

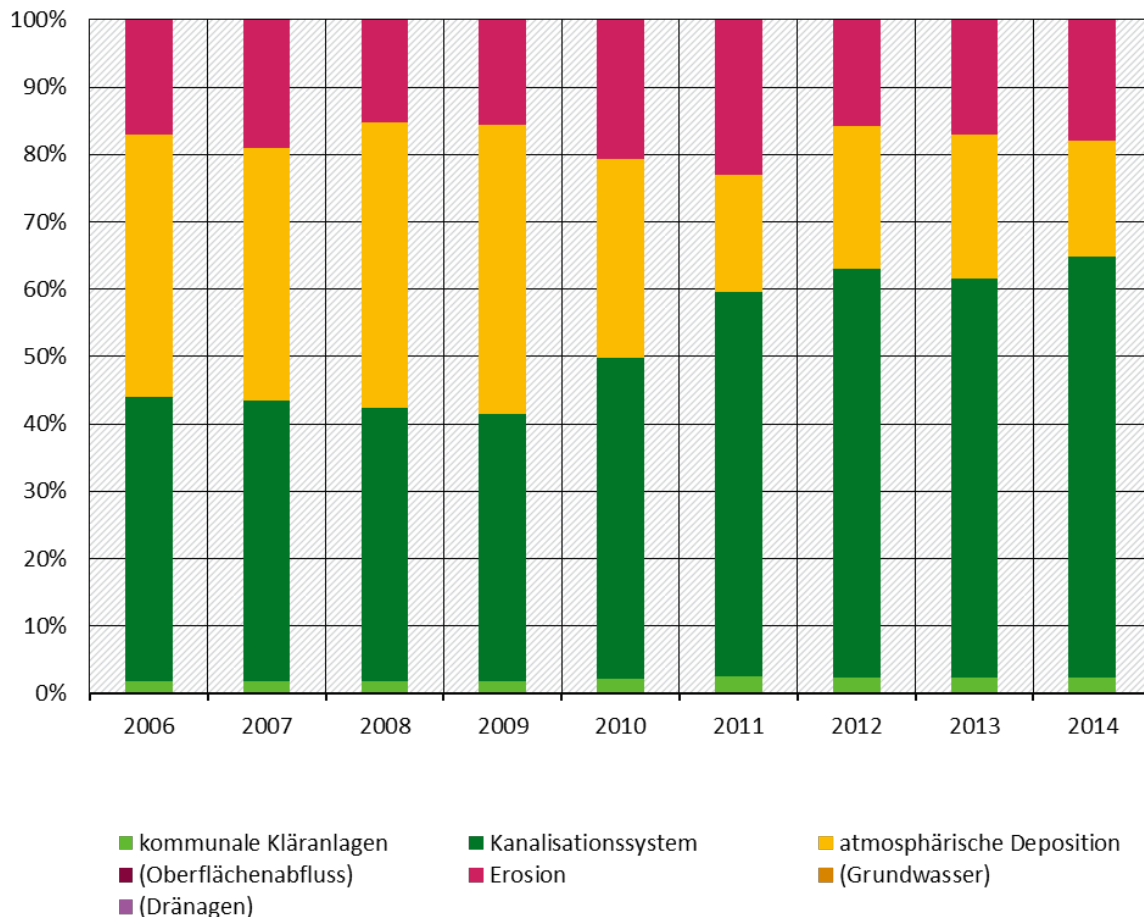
Die Binnenschifffahrt und Dränagen sowie die kommunalen Kläranlagen tragen jeweils mit Anteilen $\leq 3\%$ wenig zum Gesamteintrag von Benzo[a]pyren bei und sind damit für den gesamten Betrachtungszeitraum wenig relevant. Für alle weiteren Eintragspfade verändert sich ihre relative Bedeutung mit den oben beschriebenen Modellanpassungen deutlich. Die berechneten Einträge über die atmosphärische Deposition nehmen von 99 kg/a (2006-2010) auf 38 kg/a (2011-2014) ab und ihr relativer Beitrag zum Gesamteintrag fällt von ca. 30 % auf im Mittel unter 15 %. Die Reduktion der erosionsbedingten Einträge insgesamt für Deutschland ist weniger deutlich erkennbar (2006-2010: 45 kg/a, 2011-2014: 36 kg/a). Insgesamt führen die Veränderungen dazu, dass die relative Bedeutung der Einträge über Kanalisationssysteme zunimmt, im Jahr 2014 stieg diese bis auf ca. 50 % an. Der vergleichsweise hohe Frachtanteil, der im Zeitraum 2011-2014 mit ca. 17 % über den Oberflächenabfluss realisiert wird, ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Konzentration des Abflusses unbefestigter Flächen konventionsgemäß der Niederschlagskonzentration gleichgesetzt wurde. Die konzentrationsmindernde Interaktion zwischen Boden und Abfluss wurde damit bisher nicht berücksichtigt. Für Benzo[a]pyren ist aufgrund seiner Stoffeigenschaften von einer nahezu vollständigen Festlegung auszugehen. Die Ergebnisse des Gewässermonitoring an Kraichbach und Alb unterstützen diese Annahme, so dass in einer Variantenbetrachtung eine Neuberechnung der Benzo[a]pyren-Einträge unter Berücksichtigung der folgenden Festlegungen durchgeführt wurde:

- ▶ Benzo[a]pyren-Konzentration im partikelfreien Oberflächenabfluss wird auf Null gesetzt,
- ▶ Benzo[a]pyren-Konzentration im Drainageabfluss wird auf Null gesetzt und

- Benzo[a]pyren-Konzentration Grundwasser wird auf Null gesetzt.

Abbildung 26 zeigt das Ergebnis der Neuberechnung.

Abbildung 26: Benzo[a]pyren-Einträge in Deutschland im Zeitraum 2006 - 2014 unter der Annahme, dass bei der Bodenpassage eine vollständige Festlegung stattfindet



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Durch die getroffenen Annahmen sinkt der rechnerischen Benzo[a]pyren-Eintrag im Jahresmittel für die Periode 2011-2014 um 85 %kg/a auf 200 kg/a. Die Kanalisationssysteme wären im gleichen Zeitraum für zweidrittel der Einträge verantwortlich. Auch wenn die in Abbildung 26 auf Null gesetzten Pfade zweifellos auch minimale Benzo[a]pyren-Einträge in die Oberflächengewässer verursachen, spiegelt diese Variante die realen Verhältnisse aus Sicht der Autoren besser wider als die in Abbildung 25 gezeigten Berechnungsergebnisse. Die praktischen Auswirkungen wäre in diesem Fall gering. Das Beispiel verdeutlicht jedoch abermals die Notwendigkeit der Plausibilisierung aller Eingangsdaten anhand des Umweltverhaltens der betrachteten Stoffe. Es zeigt weiterhin, dass selbst dann, wenn das Konzentrationsniveau der abgeleiteten Konzentrationsdaten einen scheinbar logischen Zusammenhang ergibt, die Frachtberechnung offensichtliche Unplausibilitäten offenlegt.

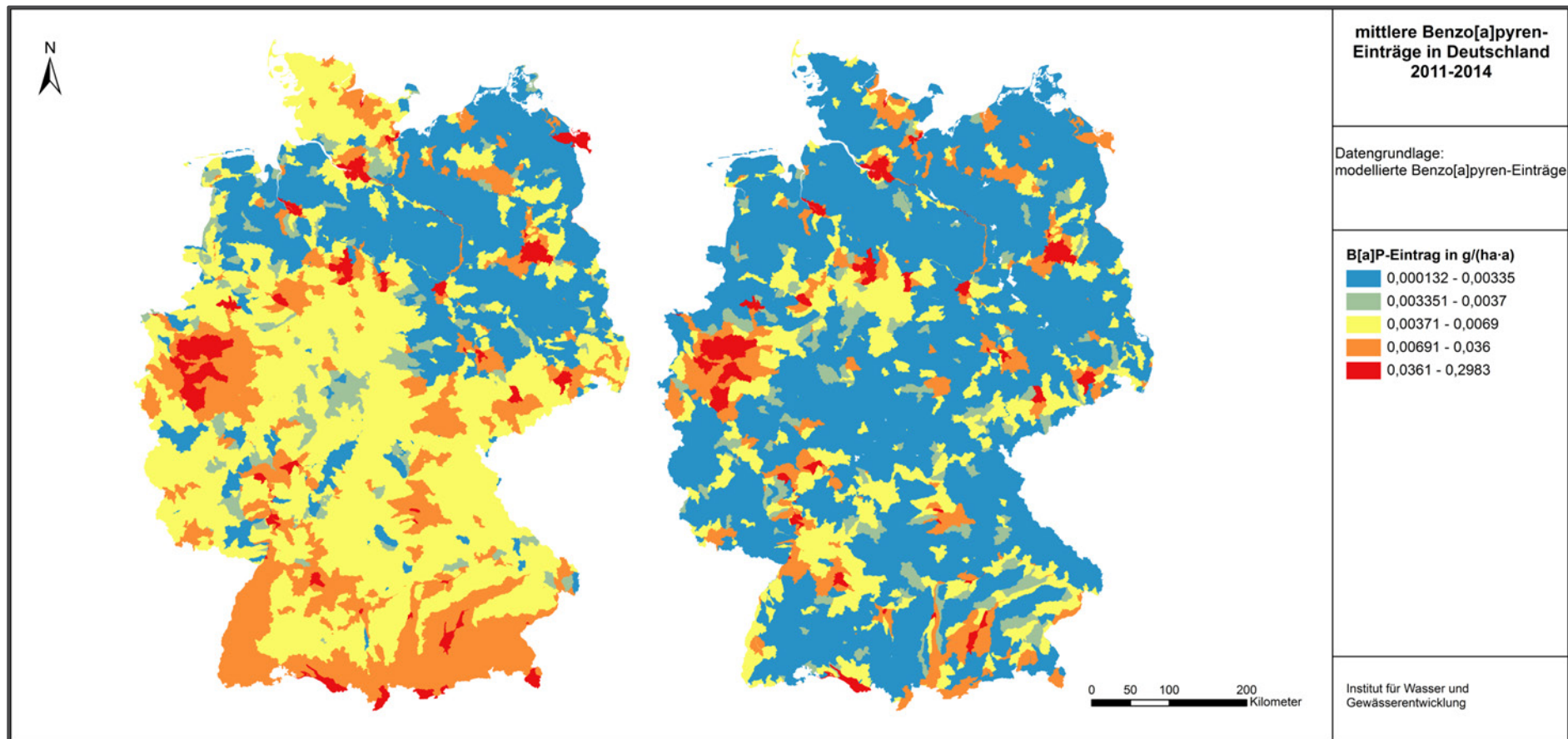
Abbildung 27 (linke Karte) zeigt die räumliche Verteilung der mittleren in Abbildung 25 dargestellten Gesamteinträge für den Zeitraum 2011-2014. Neben den Agglomerationsräumen Hamburg, Berlin, Ruhrgebiet oder allgemeiner der Siedlungsdichte (Beitrag Kanalisation), spiegelt sich vor allem die Verteilung der Niederschlagshöhen in Deutschland (Beitrag Oberflächenabfluss) wider. Im Vergleich zeigt Abbildung 27 (rechte Karte) die mittleren Einträge ohne Berücksichtigung der Eintragspfade

Oberflächenabfluss, Grundwasser und Dränagen (Abbildung 26). Durch die Neuberechnungen treten im räumlichen Muster die Siedlungsbereiche deutlich stärker hervor. Dies entspricht in vollem Umfang der Modelldarstellung zum Umweltverhalten von Benzo[a]pyren.

Tabelle 27 fasst die wesentlichen Modelleingangsdaten für Benzo[a]pyren zusammen. Entsprechend der in Kapitel 2 formulierten Kriterien für einen Stoff der Verhaltensfamilie „Persistente, vorwiegend partikulär gebundene Stoffe“ ergibt sich ein weitgehend logisches und plausibles Zahlengerüst. Die für die Modellierung genutzten Umweltkonzentrationen nehmen von oberflächennahen zu bodenvermitteltenden Abflusskomponenten signifikant ab und die Reinigungsleistung der Kläranlage kann adäquat abgebildet werden. Allerdings bestehen auch bezüglich der Benzo[a]pyren-Konzentrationen für die Komponenten Grundwasser, Dränagen und Regenabfluss von unbefestigten Flächen aufgrund fehlender Messdaten und teilweise auch aufgrund eines fehlenden Prozessverständnisses (Interaktion Boden/Wasser) erhebliche Unsicherheiten. Die Konsequenz ist, dass mit großer Wahrscheinlichkeit die in Abbildung 25 dargestellten Frachtanteile für diese Eintragspfade überschätzt werden. Daher wird eine zweite Variante angenommen, in der die Konzentrationswerte der Modelleingangsdaten für diese Pfade auf Null gesetzt werden. Die tatsächlichen mittleren Konzentrationen werden zwischen Werten der Variante 1 und 2 liegen.

Über die Integration neuer Daten zu den Oberbodengehalten und zur atmosphärischen Deposition konnte eine Modellverbesserung erreicht werden. Die Ableitung von Oberflächenpotentialen für Agglomerationsräume und Siedlungsflächen außerhalb von Agglomerationsräumen erlaubt eine bessere räumliche Differenzierung der Einträge über die Kanalisationssysteme.

Abbildung 27: Räumliche Verteilung der modellierten mittleren Benzo[a]pyren (B[a]P)-Einträge in Deutschland im Zeitraum 2011-2014 (links: unter Berücksichtigung der recherchierten Konzentrationen Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen und rechts: ohne Berücksichtigung der der Pfade Oberflächenabfluss, Grundwasser, Dränagen)



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Tabelle 27: Gewichtete Mittelwerte der aktuell in MoRE für die deutschlandweite, pfadspezifische Eintragsmodellierung verwendeten Eingangsdaten für Benzo[a]pyren in zwei Varianten

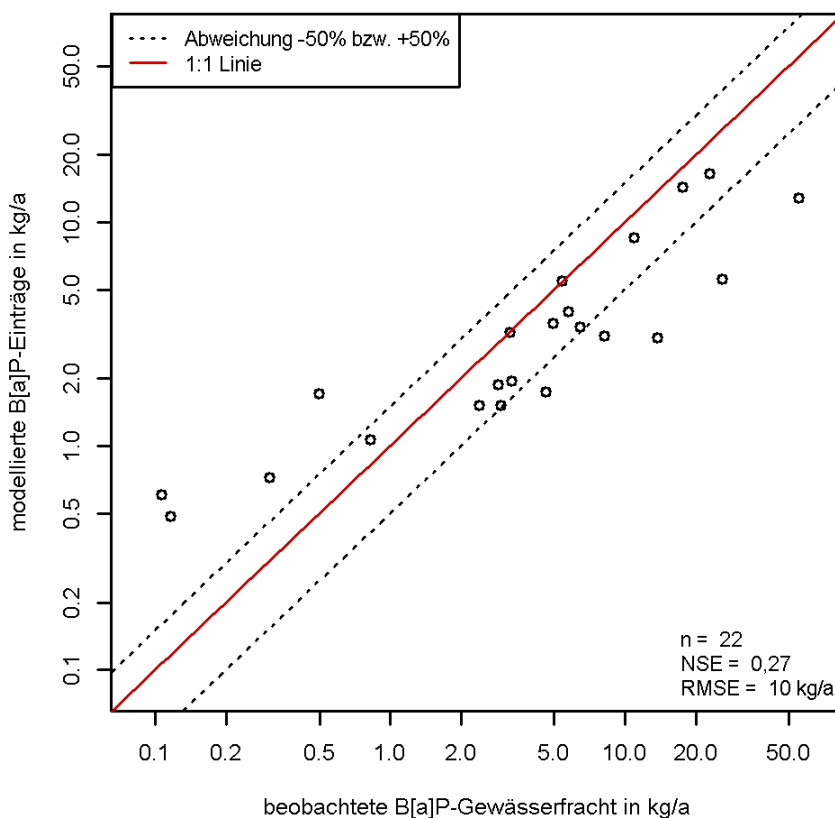
Variante	Konzentration in µg/l							Oberflächenpotenzial in g/(ha·a)		Oberbodengehalt in mg/kg	
	Grund wasser	Nieder- schlag	Dräna- gen	Regenab- fluss von unbefestig- ten Flächen	Kläranla- genablauf	Regen- wasserka- nal	Mischwas- serüberlauf	Agglomerati- on	außerhalb	Nat. Flä- chen	Land- wirt. Flächen
Variante 1	0,0005	0,003	0,0005	0,003	0,001	0,03	0,03	0,38	0,038	0,023	0,012
Variante 2	0	0	0	0,003	0,001	0,03	0,03	0,38	0,038	0,023	0,012

5.3 Vergleich Modellergebnisse mit Gewässerfrachten

Um die Plausibilität der Modellergebnisse zu prüfen, wurden modellierte und beobachtete Gewässerfrachten gegenüber gestellt. Die beobachteten Frachten wurden basierend auf Gütemessungen und Abflussdaten der Länder berechnet. Insgesamt liegen 692 Benzo[a]pyren-Messwerte an 170 Monitoringstationen in Deutschland im Zeitraum 2006–2014 vor. Aus diesem Datensatz wurden die Gütemessstellen ausgewählt, die mindestens zehn Messungen pro Jahr in mindestens vier der neun Jahre aufwiesen und nahe dem Gebietsauslass eines AU gelegen waren. Für die verbleibenden 22 Gütemessstellen wurden mittlere Benzo[a]pyren-Gewässerfrachten für den Zeitraum berechnet und den mittleren modellierten Einträgen (aufsummiert entlang des Abflussbaumes) im Zeitraum 2006–2014 zugeordnet. Dabei wurden nur die AU berücksichtigt, deren Einzugsgebiet zu mindestens 90 % in Deutschland liegt, da die Eingangsdatenqualität bei der Modellierung inländischer Stoffeinträge als besser zu erachten ist.

Abbildung 28 zeigt für die 22 AU den Vergleich der mittleren modellierten und der aus Konzentration und Abfluss berechneten mittleren (beobachteten) Gewässerfrachten.

Abbildung 28: Vergleich mittlerer beobachteter und mittlerer modellierter Benzo[a]pyren-Gewässerfrachten an ausgewählten Gütemessstellen im Zeitraum 2006-2014



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW: Zur Bewertung der Modellgüte sind die Anzahl (n) der Gütemessstellen, Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE) und Root-mean-squared-error (RMSE) angegeben.

An der Mehrzahl der Beobachtungspunkte kann eine gute Übereinstimmung von Eintrag und Gewässerfracht festgestellt werden. Auffällig ist aber auch, dass es in Gebieten mit vergleichsweise geringen Einträgen ebenso wie in Gebieten mit hohen Einträgen zu signifikanten Abweichungen kommt. Die Diskrepanz zwischen modelliertem Eintrag und beobachteter Gewässerfracht nimmt im Bereich einer scheinbaren Unterschätzung der Benzo[a]pyren-Einträge zu, wenn die in Abbildung 26 dargestellten Einträge zugrunde gelegt werden. Es konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, ob die erkenn-

baren Abweichungen auf Unsicherheiten bei den verfügbaren Eingangsdaten der Eintragsmodellierung oder der Bestimmung der Gewässerfracht zurückzuführen sind. Die Ableitung valider Gewässerfrachten bedarf insbesondere bei Stoffen, die vorwiegend partikelgebunden transportiert werden, dass auch Tage mit Abflüssen oberhalb von Mittelwasser beprobt werden. Ein weiteres Problem bei ubiquitären Stoffen stellen die niedrigen Umweltkonzentrationen dar. Das führt dazu, dass die Messwerte häufig unterhalb der verwendeten analytischen BG liegen.

5.4 Relation von Benzo[a]pyren und weiteren PAK-Vertretern

Nicht für alle Umweltmedien liegen Messdaten für die berücksichtigten 16 PAK-Einzelvertreter vor. Es wird daher geprüft, ob auf Basis von Messwerten eines einzelnen PAK-Vertreters Aussagen zu anderen PAK-Einzelvertretern oder von PAK-Summenparametern getroffen werden können.

Für diese Prüfung eignen sich insbesondere Untersuchungen, in denen in einem Umweltmedium nach einheitlicher Vorgehensweise alle PAK-Einzelvertreter berücksichtigt wurden. Weiterhin sollten notwendig sensitive Analyseverfahren mit entsprechend niedrigen BG angewendet worden sein und ein hoher Anteil der Messwerte oberhalb der BG liegen. Dies trifft für vorliegende Studien zu Messungen im Niederschlag (Skrdlíková et al. 2011), im Regenabfluss (Birch et al. 2011, Clara et al. 2014a, Kalmykova et al. 2013 und Wicke et al. 2016), sowie in kommunalen Kläranlagen (Lambert et al. 2014) zu.

Um die Zusammenhänge zwischen der Konzentration für den Leitparameter Benzo[a]pyren und den Konzentrationen weiterer PAK, sowie den Summenparametern PAK₆ und PAK₁₆ darstellen zu können, wurden zunächst die medianen Konzentrationen der in der Trinkwasser- und UQN-Richtlinie genannten PAK berechnet. Tabelle 28 fasst die ermittelten Werte zusammen.

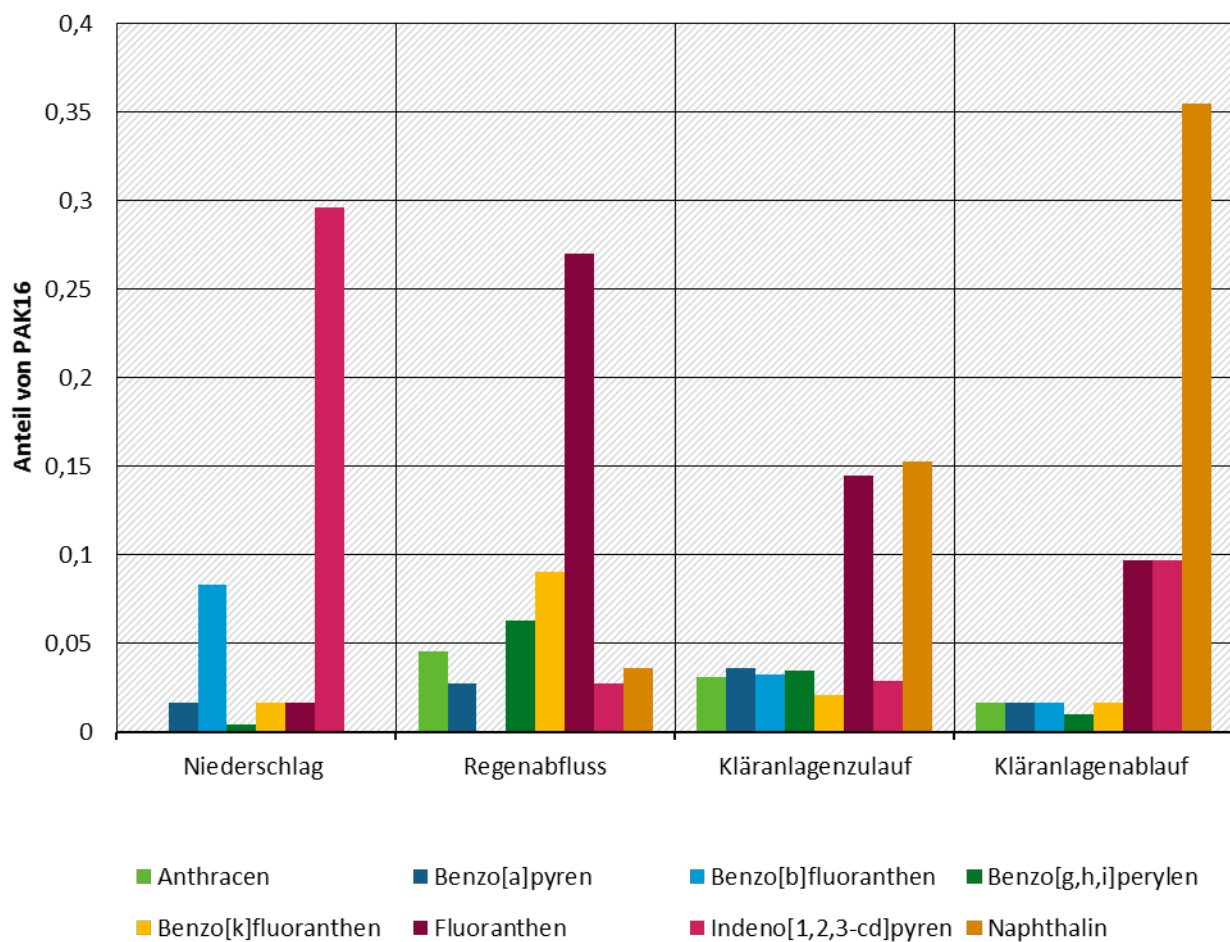
Tabelle 28: Mediane Konzentrationen von PAK-Einzelvertretern und den Summenparametern PAK₆ und PAK₁₆ im Niederschlag, Regenabfluss sowie im Kläranlagenzu- und -ablauf

PAK-Einzelvertreter/PAK-Summenparameter	Mediane Konzentrationen in µg/l			
	Niederschlag	Regenabfluss	Kläranlage Zulauf	Kläranlage Ablauf
Anthracen ³	-	0,025	0,016	0,0005
Benzo[a]pyren ^{1,2}	0,0004	0,015	0,019	0,0005
Benzo[b]-fluoranthren ^{1,2}	0,002	-	0,017	0,0005
Benzo[g,h,i]-perylene ^{1,2}	0,0001	0,035	0,018	0,0003
Benzo[k]-fluoranthren ^{1,2}	0,0004	0,05	0,011	0,0005
Fluoranthren ^{2,3}	0,0004	0,15	0,076	0,003
Indeno[1,2,3-cd]pyren ^{1,2}	0,0071	0,015	0,015	0,003
Naphthalin ³	-	0,02	0,08	0,011
PAK ₆	0,0102	0,14	0,173	0,005
PAK ₁₆	0,024	0,555	0,525	0,031

¹ Nummer 28 PAK der UQN-RL, ² neben Benzo[a]pyren zugehörig zu den PAK₆ der Trinkwasserverordnung, ³ weitere PAK der UQN-RL

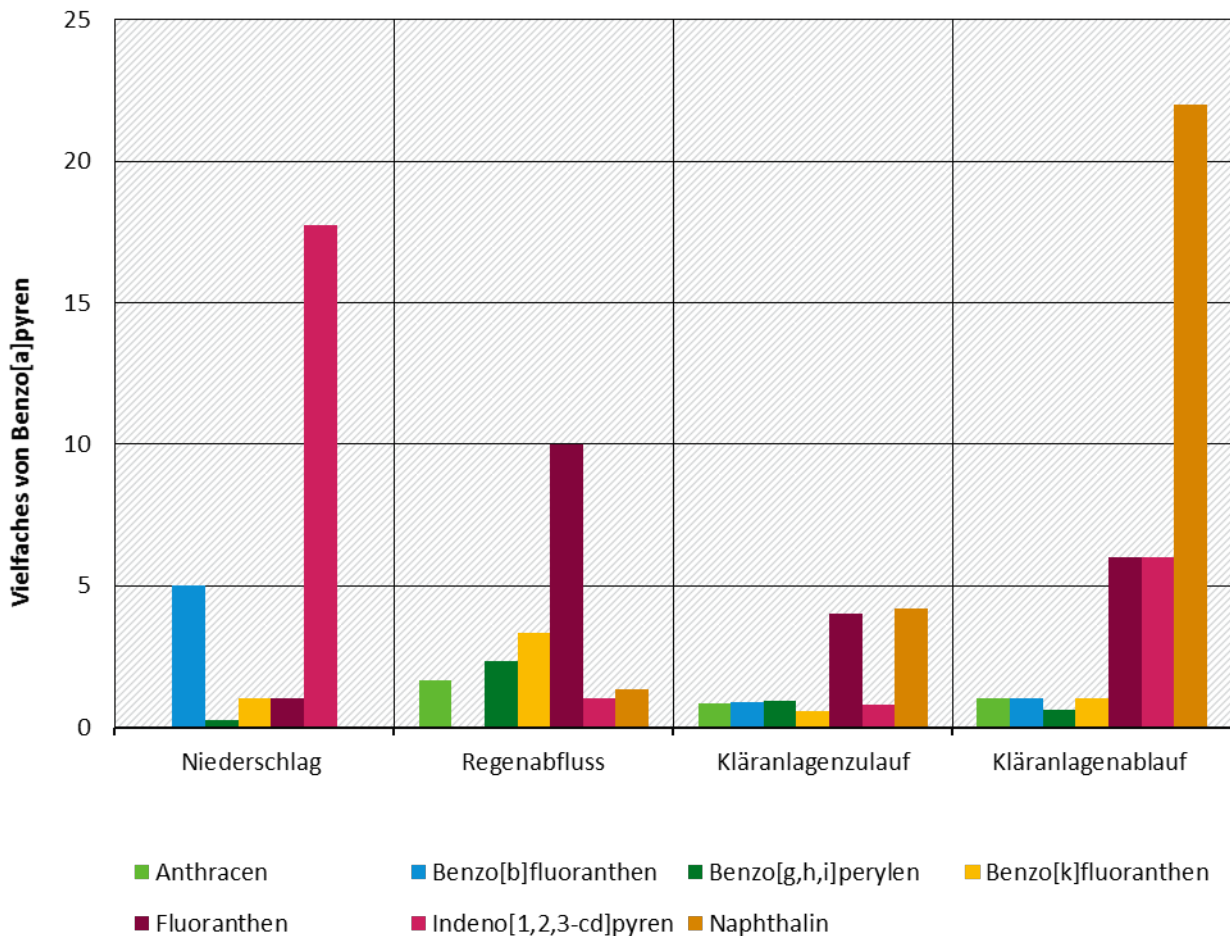
Auf der Basis dieser Daten wurde anschließend der Anteil der gelisteten PAK am Summenparameter PAK₁₆ und die Relation der Einzel- und Summenparameter zum Leitparameter Benzo[a]pyren ermittelt. Beide resultierenden Faktoren sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

Abbildung 29: Anteil der PAK-Einzelvertreter am Summenparameter PAK₁₆, basierend auf den in Tabelle 28 aufgeführten Daten



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Abbildung 30: Vielfaches der Benzo[a]pyren Konzentrationen, basierend auf den in Tabelle 28 aufgeführten Daten



Quelle: Eigene Darstellung, KIT-IWG-SWW

Betrachtet man zunächst den Leitparameter Benzo[a]pyren, so ist festzustellen, dass der Anteil am Summenparameter PAK₁₆ vergleichsweise wenig schwankt. Im Niederschlag beträgt er 0,02, in Regenabflüssen 0,03, für den Kläranlagenzulauf 0,04 und für den Kläranlagenablauf 0,02. Dies gilt mit Ausnahmen des Niederschlags auch für die PAK₆. Der Benzo[a]pyren-Anteil schwankt hier lediglich zwischen 0,10 und 0,11. Die Abschätzung einer Konzentration für die Summenparameter PAK₆ und PAK₁₆ auf der Grundlage von gemessenen Benzo[a]pyren-Konzentrationen scheint daher für die verschiedenen Umweltmedien durchaus möglich (Abbildung 29).

Die Ableitung von Konzentrationen weiterer PAK-Vertreter ist im Vergleich hierzu mit deutlich größeren Unsicherheiten behaftet (Abbildung 30). Dies ist vor allem durch die sehr limitierte Datenbasis begründet. Selbst bei der Betrachtung von Medianwerten, die den Effekt von extremen Einzelmesswerten minimieren, fällt beispielsweise auf, dass die Vertreter Naphthalin, Fluoranthene und Indeno[1,2,3-cd]pyren zu völlig unplausiblen Einschätzungen bezüglich ihrer Relation zu PAK₁₆ und Benzo[a]pyren führen.

Grundsätzlich ist die Übertragung eines bekannten PAK-Verteilungsmusters im Zulauf einer kommunalen Kläranlage auf die Komponenten Niederschlag und Regenabfluss möglich, da der PAK-Eintrag in die Kanalisation vor allem durch die trockene und nasse Deposition stattfindet und die Schmutzwasseranteile primär verdünnend wirken ohne das Muster maßgeblich zu verändern.

6 Schlussfolgerungen und Empfehlungen für künftige Bestandsaufnahmen

Sowohl die Plausibilitätsprüfung der aktuellen Modelleingangsdaten, als auch die Modellerweiterungen haben weiteren Prüfbedarf und notwendige weitere Arbeitsschritte identifiziert, um für künftige Bestandsaufnahmen von ubiquitären Stoffen bundesweit zu plausibleren und aussagekräftigeren Ergebnissen zu kommen. Dabei ist zwischen kurzfristig umsetzbaren Arbeitsschritten und auf Grund des Umfangs mittel- bis langfristig angelegten Arbeiten zu unterscheiden.

6.1 Empfehlungen für kurzfristig umsetzbare Arbeitsschritte

Durch die Erweiterung der Modellierung um den PAK-Einzelvertreter Benzo[a]pyren konnten einzelne Datengrundlagen bereits verbessert und bei der Plausibilitätsprüfung identifizierte Datenunsicherheiten bereits bearbeitet werden. Diese können kurzfristig und mit überschaubarem Aufwand in der bundesweiten Modellierung umgesetzt werden. Dazu zählen:

1. Die Verwendung der ökosystemspezifischen Depositionsraten für den direkten atmosphärischen Eintrag auf Gewässerflächen für die Stoffe PAK16, Cadmium, Quecksilber und Blei. Mit Verwendung der ökosystemspezifischen Depositionsraten wird sich deutschlandweit berechnete Eintrag über diesen Eintragspfad für die PAK16 um ca. 80 % und für die genannten Schwermetalle zwischen 40 und knapp 60 % verringern.
2. Die Verwendung neuer Oberbodengehalte für die PAK16 und damit die Auflösung der Unplausibilität im Vergleich der Werte für natürlich bedeckte und landwirtschaftlich genutzte Flächen.
3. Die Anpassung des Sedimenteintragsverhältnisses für natürlich bedeckte Flächen für alle überwiegend luftbürtigen Stoffe.
4. Die Verwendung aktueller Emissionsfaktoren für den Eintrag aus kommunalen Kläranlagen auf Basis der Ergebnisse des deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhabens. In diesem Vorhaben, an dem alle Bundesländer in der Finanzierung und Umsetzung beteiligt sind, werden insgesamt 49 kommunale Kläranlagen untersucht. Die Ergebnisse sollen Ende 2019 vorliegen und sollten dann in MoRE hinterlegt werden.
5. Die stoffliche Erweiterung des Modells für kommunale Kläranlagen für die Stoffe aus dem deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhaben (neue Stoffe der UQN-RL (2013/39/EU) und weitere Biozide). Die neuen Stoffe der sind mit Ausnahme von Terbutryn bisher nicht in MoRE integriert. Für Terbutryn hat die Plausibilitätsprüfung darüber hinaus einen dringenden Prüfbedarf der Eingangsdaten ergeben. Im Ergebnis des deutschlandweiten Kläranlagenmonitoringvorhabens wird erwartet, dass auch für diese Stoffe für aktuelle und valide Daten MoRE hinterlegt werden können.

6.2 Empfehlungen für zukünftige Bestandsaufnahmen

1. Die bei der Plausibilitätsprüfung aufgedeckten Datenunsicherheiten, bis hin zu als unplausibel eingeschätzten Eingangsdaten, können teilweise nur mit größerem zeitlichem Aufwand vollständig behoben werden. Langfristiges Ziel ist, eine vollständige Plausibilität der verwendeten Eingangsdaten zu erreichen. Bis dies erreicht werden kann, sollten Ergebnisse der Plausibilitätsprüfung so umgesetzt werden dass für jeden Stoff die vertrauenswürdigste Datenquelle identifizieren wird. Die weiteren stofflichen Eingangsdaten für diesen Stoffe sind dann unter Berücksichtigung des Umweltverhaltens anzupassen. Dies sollte in Form von Variantenberechnungen erfolgen, die im Modell dokumentiert werden.
2. Ein weiterer wichtiger Schritt wäre die Umsetzung eines bundesweiten Ansatzes für eine Gewässergütemodellierung für Schadstoffe. Dies ermöglicht nicht nur eine bessere Ergebnisvalidierung, sondern eröffnet weitere Möglichkeiten zur Beurteilung des Erreichens festgelegter gewässerrelevanter Ziele.

vanter Umweltziele bei entsprechender Eintragssituation. In diesem Sinne ist dies ein wichtiger Baustein u.a. für die Beurteilung der Wirksamkeit von Eintragsminderungsmaßnahmen.

3. Langfristig sollte eine Fortschreibung der Liste der in MoRE integrierten Stoffe erfolgen z.B. Arzneimittelstoffe und Biozide.
4. Anpassung der Berechnungsansätze für organische Stoffe mit hoher Affinität zu Partikeln für den Oberflächenabfluss (berücksichtigt gelösten Transport) und für Erosion (berücksichtigt partikulären Transport), um eine realitätsnahe Ausweisung der Anteile der über die beiden Pfade eingetragenen Frachten, vornehmen zu können.
5. Umsetzung eines an die Fragestellung der Frachermittlung besser angepassten Monitorings. Eine zufallsverteilte Stichprobenentnahme führt eklatanten Fehleinschätzungen der Gewässerfrachten und macht damit die Validierung der Eintragsmodellierung unmöglich. Es wird eine strikt abflussabhängige Probenahme in Form von abflussproportionalen Mischproben empfohlen.

7 Quellenverzeichnis

Andreozzi, Roberto; Marotta, Raffaele; Paxéus, Nicklas (2003): Pharmaceuticals in 5STP6 effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. In: *Chemosphere* 50 (10), S. 1319–1330. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5.

Behrendt, Horst; Huber, Peter; Kornmilch, Matthias; Opitz, Dieter; Schmoll, Oliver; Scholz, Gaby; Uebe, Roger (1999): Nährstoffbilanzierung der Flußgebiete Deutschlands. Unter Mitarbeit von W. Pagenkopf, Martin Bach und Ulrike Schweikart. 1. Aufl. 1 Band. Berlin: Umweltbundesamt (TEXTE, 75/99).

Birch, H.; Mikkelsen, P. S.; Jensen, J. K.; Lützhøft, H.-C H. (2011): Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. In: *Water Science & Technology* 64 (2), S. 485. DOI: 10.2166/wst.2011.687.

Bressy, A.; Gromaire, M.-C; Lorgeoux, C.; Saad, Mohamed; Leroy, F.; Chebbo, Ghassan (2012): Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. In: *Water Research* (46), S. 6799–6810. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.017.

Bund und Länder (2016): Die Messwerte für die Abflusspegel für den Zeitraum 2012-2014. Datenlieferung.

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (2007): Gehalte an organischer Substanz in Oberböden Deutschlands 1:1.000.000. Version 2.0.

Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) (Hg.) (2013): Die Messwerte für die Abflusspegel für den Zeitraum 2006-2011. Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG).

Clara, Manfred; Gruber, Günter; Humer, Franko; Hofer, Thomas; Kretschmer, Florian; Ertl, Thomas et al. (2014a): Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Projektbericht SCHTUM. Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien. Online verfügbar unter <http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/wasser/abwasser/Spurenstoffemissionen-aus-Siedlungsgebieten-und-von-Verkehrsflaechen.html>, zuletzt geprüft am 27.10.2014.

Clara, Manfred; Hochedlinger, Gerald; Weiß, Stefan; Windhofer, Georg; Hanefeld, Wolfram; Scheffknecht, Christoph; Zessner, Matthias (2014b): Emissionsmodellierung ausgewählter organischer und anorganischer Parameter im Einzugsgebiet der Dornbirner Ach. Projektbericht. Unter Mitarbeit von Alexandra Freudenschuß, Oliver Gabriel, Sandra Kulcsar, Andrea Sitka, Werner Bader, Florineth et al. Amt der Vorarlberger Landesregierung. Wien, Bregenz. Online verfügbar unter <http://www.vorarlberg.at/pdf/modellierungezgdornbirne2.pdf>, zuletzt geprüft am 12.02.2015.

Clara, Manfred; Windhofer, G.; Hartl, W.; Braun, K.; Simon, M.; Gans, O. et al. (2010): Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. In: *Chemosphere* 78 (9), S. 1078–1084. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.052.

Desaules, André; Ammann, Stefan; Blum, Franziska; Brändli, Rahel C.; Bucheli, Thomas D.; Keller, Armin (2008): PAH and PCB in soils of Switzerland - status and critical review. In: *Journal of environmental monitoring: JEM* 10 (11), S. 1265–1277.

Duijnvisveld, Wilhelmus H. M.; Godbersen, Levke; Dilling, Jörg; Gäbler, Hans-Eike; Uttermann, Jens; Klump, Gunther; Scheeder, Georg (2008): Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser. Hg. v. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Umweltbundesamt (UBA). Hannover. Online verfügbar unter http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Produkte/Schriften/Downloads/2008_Hintergrundkonz_Schadstoffe_in_SIWA.pdf?__blob=publicationFile&v=3, zuletzt geprüft am 24.10.2012.

Elrashidi, Moustafa A.; Seybold, Cathy A.; Wysocki, Doug A. (2015): Effects of Annual Precipitation on Heavy Metals in Runoff from Soils in the US Great Plains. In: *Water Air Soil Pollut* 226 (12). DOI: 10.1007/s11270-015-2684-z.

EMEP/Norwegian Institute for Air Research (EMEP/NILU) (2016): Concentrations of heavy metals and persistent organic pollutants in air and precipitation. Measurement data online. Kjeller. Online verfügbar unter <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>, zuletzt geprüft am 10.02.2016.

EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSCEast) (2012): Bereitstellung von Modellergebnissen zur atmosphärischen Deposition von Benzo[a]pyren. für den Zeitraum 2006-2009. Unter Mitarbeit von Ilia Ilyin. Online verfügbar unter <http://www.msceast.org/>, zuletzt geprüft am 30.07.2014.

EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) (2013): Modellergebnisse zur atmosphärischen Deposition von Benzo[a]pyren. für das Jahr 2011. Daten-Download, 13.11.2013. Online verfügbar unter http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=162&Itemid=29, zuletzt geprüft am 30.07.2014.

EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) (2016): Bereitstellung von Modellergebnissen zur atmosphärischen Deposition von Cadmium, Quecksilber, Blei und Benzo[a]pyren. für den Zeitraum 2012-2013. Unter Mitarbeit von Ilia Ilyin. Online verfügbar unter http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=162&Itemid=29, zuletzt geprüft am 09.02.2016.

EMEP-Meteorological Synthesizing Centre - East (EMEP/MSC-East) (2017): Bereitstellung von Modellergebnissen zur ökosystemspezifischen atmosphärischen Deposition von Cadmium, Quecksilber, Blei und Benzo[a]pyren. für den Zeitraum 2010 - 2014. Unter Mitarbeit von Ilia Ilyin, zuletzt geprüft am 06.04.2017.

Erftverband (2013): Datensatz zur Stoffkonzentrationen im Zulauf von einem Retentionsbodenfilter und einem Regenrückhaltebecken sowie Zu- und Ablaufkonzentrationen von vier Kläranlagen im Einzugsgebiet der Swist. Unter Mitarbeit von Andrea Brunsch.

EU (2008): Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, vom 16. Dezember 2008.

EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik vom 12. August 2013.

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2000): Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates. Vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

European Chemicals Agency (ECHA) (2015): Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Endpoint specific guidance. Chapter R.7a.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2002): European Union Risk Assessment Report. 4-nonyl-phenol (branched) and nonylphenol. EUR 20387 EN. Unter Mitarbeit von B.G. Hansen, S.J. Munn, J. de Bruijn, S. Pakalin, M. Luotamo, F. Berthault et al. European Chemicals Bureau. Luxemburg (2nd Priority List, 10), zuletzt geprüft am August 2015.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2003): Technical Guidance Document on Risk Assessment. Part II. EUR 20418 EN/2. European Chemicals Bureau. Luxemburg.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2003a): European Union Risk Assessment Report. naphthalene. EUR 20763 EN. Unter Mitarbeit von S.J. Munn, R. Allanou, F. Berthault, J. de Bruijn, C. Musset, S. O'Connor et al. European Chemicals Bureau. Luxemburg (1st Priority List, 33), zuletzt geprüft am August 2015.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2004): European Union Risk Assessment Report. zink oxide. EUR 21171 EN. Unter Mitarbeit von S.J. Munn, R. Allanou, K. Aschberger, F. Berthault, J. de Bruijn, C. Musset et al. European Chemicals Bureau. Luxemburg (2nd Priority List, 43), zuletzt geprüft am August 2015.

European Commission (2012): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No 28. Technical Guidance on the preparation of an inventory of emissions, discharges and losses of priority and priority hazardous substances.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2008a): European Union Risk Assessment Report. bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). EUR 23384 EN. Unter Mitarbeit von S. Pakalin, K. Aschberger, O. Cosgrove, B-O. Lund, A. Paya-Perez und S. Vegro. European Chemicals Bureau. Luxemburg (2nd Priority List, 80), zuletzt geprüft am August 2015.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2008b): European Union Risk Assessment Report. cadmium oxide. EUR 22766 EN. Unter Mitarbeit von S.J. Munn, K. Aschberger, O. Cosgrove, W. de Coen, S. Pakalin, A. Paya-Perez und S. Vegro. European Chemicals Bureau. Luxemburg (3rd Priority List, 75), zuletzt geprüft am August 2015.

European Commission - Joint Research Centre (EC) (Hg.) (2008c): European Union Risk Assessment Report. nickel and nickel compounds. European Chemicals Bureau. Luxemburg (2nd Priority List), zuletzt geprüft am August 2015.

European Environment Agency (EEA) (Hg.) (2016): CORINE Land Cover vector data. 2012. Copernicus Land Monitoring Services. European Environment Agency (EEA). Online verfügbar unter <http://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/view>, zuletzt geprüft am 19.04.2016.

EFSA (European Food Safety Authority) (Hg.) (2005): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Diuron (EFSA Scientific Report, 25).

Fent, Karl (2013): Ökotoxikologie. Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie. 4., vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart: Thieme.

Freudenschuß, Alexandra; Obersteiner, Erik; Uhl, Maria (2008): Organische Schadstoffe in Grünlandböden. Wien: Umweltbundesamt GmbH (REPORT, [N.F.], 158).

Fuchs, Stephan; Dimitrova, Snezhina; Kittlaus, Steffen; Wander, Ramona; Reid, Lucas; Tettenborn, Felix; Bach, Martin (2014): Aktualisierung der Stoffeintragsmodellierung (Regionalisierte Pfadanalyse) für die Jahre 2009 bis 2011. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft. Karlsruhe.

Fuchs, Stephan; Scherer, Ulrike; Wander, Ramona; Behrendt, Horst; Venohr, Markus; Opitz, Dieter et al. (2010): Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS. Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. 1. Aufl. 1 Band. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (TEXTE, 45/2010). Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4017.pdf>.

Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina; Wander, Ramona; Kittlaus, Steffen; Reid, Lucas (2016): Aktualisierung der Stoffeintragsmodellierung (Regionalisierte Pfadanalyse) für die Jahre 2012 bis 2014. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft. Karlsruhe.

Fuchs, Stephan; Wander, Ramona; Rogozina, Tatyana; Hilgert, Stephan; Scherer, Ulrike (2012): Methodische Optimierung von Modellansätzen zur Schadstoffbilanzierung in Flussgebietseinheiten zur Förderung der Umsetzungsstrategie zur Wasserrahmenrichtlinie. Endbericht für das Vorhaben FZK: 370 822 202/01. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft. Karlsruhe. Online verfügbar unter <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000051892>.

Fuchs, Stephan; Weber, Tatyana; Wander, Ramona; Toshovski, Snezhina; Kittlaus, Steffen; Reid, Lucas et al. (2017): Effizienz von Maßnahmen zur Reduktion von Stoffeinträgen. Endbericht. 1. Aufl. 1 Band. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (TEXTE, 05/2017). Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/2017-01-17_texte_05-2017_masnahme_neffizienz-stoffeintrage_komp.pdf.

Gangolli, S. D. (Hg.) (1999): Dictionary of Substances and their Effects (DOSE). Unter Mitarbeit von D. Anderson, J. Chadwick, L. Ebdon, D. Gammon, L. King, R. McClellan et al. 2. Aufl. 7 Bände. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

GESTIS-Stoffdatenbank Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) (Hg.) (2015): GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Online verfügbar unter <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>, zuletzt geprüft am August 2015.

Götz, Christian; Hollender, Juliane; Kase, Robert (2010): Mikroverunreinigungen. Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag. Dübendorf. Online verfügbar unter http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/doc/Bericht_Beurteilungskonzept.pdf.

GSBL (2015): Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund / Länder - GSBLpublic -. Online verfügbar unter <http://www.gsbl.de>, zuletzt geprüft am August 2015.

Grotehusmann, Dieter; Lambert, Benedikt; Fuchs, Stephan; Graf, Joseph (2014): Konzentrationen und Frachten organischer Schadstoffe im Straßenabfluss. Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt). unveröffentlicht, zuletzt geprüft am 17.11.2014.

Helmreich, Brigitte; Hilliges, Rita; Schriewer, Alexander; Horn, Harald (2010): Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. In: Chemosphere 80 (9), S. 991–997. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.037.

Hillenbrand, Thomas; Toussaint, Dominik; Böhm, Eberhard; Fuchs, Stephan; Scherer, Ulrike; Rudolphi, Alexander; Hoffmann, Martin (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden. Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. Unter Mitarbeit von Johannes Kreißig und Christine Kotz. 1. Aufl. 1 Band. Dessau (TEXTE, 19/05).

- Hillenbrand, Thomas; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K.; Schaffrin, D. (2007): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie. Stoffdatenblätter. Stoffdatenblätter ; Forschungsbericht 203 21 280. Dessau: Umweltbundesamt (TEXTE, 29).
- Hillenbrand, Thomas; Tettenborn, Felix; Menger-Krug, Eve; Marscheider-Weidemann, Frank; Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina et al. (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. 1. Aufl. 1 Band. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (TEXTE, 85/2014). Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_85_2014_massnahmen_zur_verminderung_des_eintrages_von_mikroschadstoffen_in_die_gewaesser.pdf.
- Hillenbrand, Thomas; Tettenborn, Felix; Menger-Krug, Eve; Marscheider-Weidemann, Frank; Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina et al. (2016): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. Ergebnisse, Projektphase 2. 60/2016. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau (TEXTE). Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/massnahmen-zur-verminderung-des-eintrages-von-1>.
- Horn, Michael; Steven, Heinz; Haberkorn, Ulrich; Schulte, Leif-Erik (2005): Exhaust gas and noise emissions of motorboats – Basis for the update of the European Union directive for the limitation of the emissions of motorboats. Umweltbundesamt (UBA). Berlin.
- Horowitz, Arthur J. (2013): A review of selected inorganic surface water quality-monitoring practices: are we really measuring what we think, and if so, are we doing it right? In: Environmental science & technology 47 (6), S. 2471–2486. DOI: 10.1021/es304058q.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (Hg.) (2002): Antifoulings und Kühlwassersysteme. Synthesebericht. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Koblenz (132).
- Kalmykova, Yuliya; Björklund, Karin; Strömvall, Ann-Margret; Blom, Lena (2013): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. In: Water Research 47 (3), S. 1317–1328. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.054.
- Kehrein, Nils; Berlekamp, Jürgen; Klasmeier, Jörg (2015): Modeling the fate of down-the-drain chemicals in whole watersheds: New version of the GREAT-ER software. In: Environmental Modelling & Software 64 (0), S. 1–8. DOI: 10.1016/j.envsoft.2014.10.018.
- Kratz, Sylvia; Schnug, Ewald (2005): Schwermetalle in P-Düngern. Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Landbauforschung Völkensrode - FAL Agricultural Research, 286). Online verfügbar unter http://literatur.vti.bund.de/digbib_extern/dk036245.pdf, zuletzt geprüft am 25.10.2012.
- LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3. Aufl.
- Lambert, Benedikt; Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina; Sacher, Frank; Thoma, Astrid (2014): Entwicklung eines Bilanzierungsinstrumentes für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer. Forschungsvorhaben gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt und die Länder. Online verfügbar unter <http://bibliothek.dbu.de/libero/WebOpac.cls?VERSION=2&ACTION=DISPLAY&RSN=400017900&DATA=DBU&TOKEN=cC4FMxnML39246&Z=1&SET=1>.
- LLUR (Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein) (Hg.) (2011): Hintergrundwerte stofflich gering beeinflusster Böden Schleswig-Holsteins. Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein (LLUR). Flinbek.
- Länder (Hg.) (2013): Die Messwerte für die Abflusspegel für den Zeitraum 2006-2011. Länder.
- Lehnik-Habrink, P., Hein, S. (2014): Ermittlung repräsentativer Gehalte organischer Spurenstoffe in Waldböden (Teil der Bodenzustandserhebung – BZE II). UBA-Forschungsprojekt FKZ 3707 71 201 (unveröffentlicht). Hg. v. UBA. UBA.
- LTZ (2012): Bericht zur Aufklärung der Funde des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes Isoproturon in den Oberflächengewässern Kocher und Jagst. Landwirtschaftliches Technologisches Zentrum Augustenberg, Karlsruhe.
- LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg) (2014): Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Unter Mitarbeit von Frank Sacher, Astrid Thoma, Markus Lehmann, Isabel Scherer und Katrin Stier. Hg. v. Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg. Online verfügbar unter <http://www.lubw.baden-wuerttem->

berg.de/servlet/is/243039/spurenstoffinventar_2012_2013.pdf?command=downloadContent&filename=spurenstoffinventar_2012_2013.pdf, zuletzt geprüft am 16.10.2014.

Mackay, Donald; Webster, Eva; Gouin, Todd (2006): Partitioning, Persistence and Long-Range Transport of Chemicals in the Environment. In: R. M. Harrison und R. E. Hester (Hg.): Chemicals In The Environment, Bd. 22. Cambridge: Royal Society of Chemistry (Issues in Environmental Science and Technology), S. 132–153.

Marscheider-Weidemann, Frank; Tettenborn, Felix; Hillenbrand, Thomas (2013): Daten zu Schwermetallemissionen aus Altbergbaustandorten. 2006-2011. Karlsruhe.

Mell, Wolf-Dieter (2008): Strukturen im Bootsmarkt. Hg. v. Forschungsvereinigung für die Sport- und Freizeitschifffahrt e.V. (FVSF). Köln (FVSF-Forschungsbericht, 1).

Milinic, J.; Lacorte, S.; Rigol, A.; Vidal, M. (2015): Sorption behaviour of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate in soils. In: Chemosphere 138, S. 952–959. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.037.

National Center for Biotechnology Information (NCBI) (2015) (Hg.): PubChem Compound Database. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Acenaphthene (CID=8418), Acenaphthylene (CID=9161), Anthracene (CID=8418), Benz[a]anthracene (CID=5954), Benzo[a]pyrene (CID=2336), Benzo[b]fluoranthene (CID=9153), Benzo[ghi]perylene (CID=9117), Benzo[k]fluoranthene (CID=9158), Chrysene (CID=9171), Dibenz[a,h]anthracene (CID=5889), Fluoranthene (CID=9154), Fluorene (CID=6853), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (CID=9131), Naphthalene (CID=931), Phenanthrene (CID=995), Pyrene (CID=31423), Pesticides: Diuron (CID=3120), Isoproturon (CID=36679), Terbutryn (CID=13450). Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, zuletzt geprüft am 03.09.2015.

Nielsen, Ulf; Fredskilde, Jette W.L.; Madsen, Kristina Buus; Rasmussen, Jan; Rindel, Kim; Fink, Nis et al. (2011): WP3 Innovative Approaches To Chemical Controls Of Hazardous Substances. Results from chemical analysis, acute and chronic toxicity tests in Case Studies. Danish National Report. COHIBA (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region). Hg. v. DHI.

PPDB (The Pesticide Properties DataBase), University of Hertfordshire (Hg.) (2006-2015): developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). Online verfügbar unter <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>, zuletzt geprüft am August 2015.

PRTR-Verordnung (2006): Verordnung (EG) Nr. 166/2006 Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates.

PubChem (2015): National Center for Biotechnology Information (NCBI) (Hg.). PubChem Compound Database. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Acenaphthene (CID=8418), Acenaphthylene (CID=9161), Anthracene (CID=8418), Benz[a]anthracene (CID=5954), Benzo[a]pyrene (CID=2336), Benzo[b]fluoranthene (CID=9153), Benzo[ghi]perylene (CID=9117), Benzo[k]fluoranthene (CID=9158), Chrysene (CID=9171), Dibenz[a,h]anthracene (CID=5889), Fluoranthene (CID=9154), Fluorene (CID=6853), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (CID=9131), Naphthalene (CID=931), Phenanthrene (CID=995), Pyrene (CID=31423). Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, zuletzt geprüft am 03.09.2015.

Quinton, John N.; Catt, John A. (2007): Enrichment of Heavy Metals in Sediment Resulting from Soil Erosion on Agricultural Fields. In: Environ. Sci. Technol. 41 (10), S. 3495–3500. DOI: 10.1021/es062147h.

Rommel, P.; Rommel, J.; Schneider, J.; Schneider, V. (1998): Literaturstudie zum Transfer von organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanze und Boden/Sickerwasser. Handbuch Boden. Hg. v. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LFU). Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LFU). Karlsruhe.

Ruppe, A., Bahr, C. & Pohl, A. (2009): Fortschreibung von Beurteilungsmaßstäben für den Wirkungspfad Boden-Pflanze: Methodik zur flächenrepräsentativen Erfassung pflanzenverfügbarer Stoffgehalte in unbelasteten Böden und Stoffgehalten in Nahrungs- und Futtermittelpflanzen. UBA-Forschungsprojekt FKZ 206 74 200, UBA-FB-001484. Hg. v. UBA. UBA.

Schäfer, Markus (1999): Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlussfolgerungen. Dissertation. Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), Karlsruhe. Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen.

Scheffer, Fritz; Schachtschabel, Paul; Blume, Hans-Peter (2010): Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Aufl. Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl. (Spektrum Lehrbuch).

Škrdlíková, Lenka; Landlová, Linda; Klánová, Jana; Lammel, Gerhard (2011): Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site. In: Atmospheric Environment 45 (25), S. 4305–4312. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.072.

Tettenborn, Felix; Hillenbrand, Thomas (2014): Neue prioritäre/prioritär gefährliche Stoffe des RL-Vorschlages der Europäischen Kommission. Stoffdatenblätter. Arbeitspapier. Unter Mitarbeit von Eve Menger-Krug, Jutta Niederste-Hollenberg, Sarah Gärtner, Pamela Baur und Jonas Jäger. Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI).

Thieme (2016): RÖMPP Online. Suchworte: Schwermetalle, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei, Zink, PAK, Phthalate, Nonylphenol, Octylphenol, Diuron, Isoproturon, Terbutryn (2001-2016). Stuttgart: Thieme, zuletzt geprüft am 04.05.2016.

Tracht, Jürgen (2012): Außenbordmotoren im deutschen Wassersport, 06.11.2012. E-Mail an Steffen Kittlaus.

Umweltbundesamt (Hg.) (2013a): Die Messwerte für die Gütemessstellen für den Zeitraum 2006 – 2011. UBA.

Umweltbundesamt (2013b): e-Kommunalabwasser. Datenbank zur Berichterstattung zur Kommunalabwasserrichtlinie. Daten der Länder - Auszug aus dem Berichtsjahr 2012 erhalten im Dezember 2013.

Umweltbundesamt (2015): Gehalt organischer Schadstoffe im Oberboden. Messwerte aus bundesweiten Messungen auf Acker, Grünland und Wald. Datenlieferung per E-Mail.

Umweltbundesamt (UBA) (2016a): Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste nach Art. 5 der RL 2008/105/EG bzw. § 4 Abs. 2 OGewV in Deutschland. UBA-Texte 12/2016.

Umweltbundesamt (2016b): e-Kommunalabwasser. Datenbank zur Berichterstattung zur Kommunalabwasserrichtlinie. Daten der Länder - Auszug aus dem Berichtsjahr 2012 erhalten am 24.02.2016.

U.S. National Library of Medicine (2015) (Hg.): Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Heavy metals. Arsenic compounds, cadmium compounds, chromium compounds, copper compounds, lead compounds, mercury compounds, nickel compounds, zink compounds. Online verfügbar unter <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>, zuletzt geprüft September 2015.

USDA (United States Department of Agriculture) (Hg.) (1995): ARS Pesticide Properties. Online verfügbar unter <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14147>, zuletzt aktualisiert am 02.11.2008, zuletzt geprüft am August 2015.

VDI-Richtlinie 4320 (Blatt 1) (2010): Messung atmosphärischer Depositionen - Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern - Grundlagen.

Vinke, Claudia (2014): Bewertung von Untersuchungen an Pflanzenschutzmitteln aus der Marktkontrolle. In: J. Verbr. Lebensm. 9 (1), S. 81–92. DOI: 10.1007/s00003-013-0856-6.

von der Ohe, Peter C.; Dulio, Valeria (2014): NORMAN Prioritisation framework for emerging substances. NORMAN Association. Verneuil en Halatte, zuletzt geprüft am 12.07.2016.

WSV (Wasserstraßen- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes) (2012): Verkehrsnetz der Bundeswasserstraßen. VerNet-BWaStr, Version 2.2.

Watermann, Burkhard; Daehne, Dagmar; Fürle, Constanze; Thomsen, Anja (2015): Sicherung der Verlässlichkeit der Antifouling-Expositionsschätzung im Rahmen des EU-Biozid-Zulassungsverfahrens auf Basis der aktuellen Situation in deutschen Binnengewässern für die Verwendungsphase im Bereich Sportboothäfen. Umweltbundesamt (UBA). Dessau (TEXTE, 68/2015). Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sicherung-der-verlaesslichkeit-der-antifouling>.

Weinfurter, Karlheinz (2013): Flächenrepräsentative Erhebung der Gehalte organischer Stoffe in Böden und Ableitung bundesweiter Hintergrundwerte für organische Stoffe in Böden. UBA-Forschungsprojekt FKZ 3709 71 222 (unveröffentlicht). Hg. v. UBA. UBA.

Wicke, Daniel; Matzinger, Andreas; Rouault, Pascale (2016): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Berlin.

Wurstthorn, Sibylle; Poganietz, Witold-Roger; Bodle, Ralph; Homann, Gesa; Heidmann, Frank; Thom, Andreas et al. (2013): Datenvalidierung/Methodenentwicklung zur verbesserten Erfassung und Darstellung der Emissionssituation im PRTR. Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes. Förderkennzeichen: FKZ 37 10 91 244. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS). Karlsruhe. Online verfügbar unter http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Forschungsdatenbank/fkz_3710_91_244_emissionssituation_prtr_bf.pdf.

Zgheib, Sally; Moilleron, Régis; Chebbo, Ghassan (2011a): Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater. In: Water Science & Technology 64 (7), S. 1450. DOI: 10.2166/wst.2011.770.

Zgheib, Sally; Moilleron, Régis; Saad, Mohamed; Chebbo, Ghassan (2011b): Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? In: *Water Research* 45 (2), S. 913–925. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.032.

Zumbroich, Thomas; Müller, Andreas (2005): Bundesweites Kataster der ökologisch wirksamen, funktional differenzierten Querverbauungen der Fließgewässer. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/bundesweites-kataster-oekologisch-wirksamen>.

8 Anhang

8.1 Stoffsteckbriefe

Tabelle 29: Stoffsteckbrief Schwermetalle

Stoffe	Cadmium	Blei	Nickel	Quecksilber	Chrom	Kupfer	Zink
CAS-Nummer	7440-43-9	7439-92-1	7440-02-0	7439-97-6	7440-47-3	7440-50-8	7440-66-6
Stoffeigenschaft							
Schmelztemp. [°C]	321	327,4	1547-1455	38,9	1875-1890	1083	420
Siedetemp.[°C]	765-769	1740-1741	2732-2837	356,7-357,3	2482-2642	2595	907-908
Aggregatzustand	fest	fest	fest	flüssig	fest	fest	fest
Dichte [g/cm³]	8,6-8,7	11,3	8,8-8,9	13,5-13,6	7,1-7,2	8,9	7,1
Dampfdruck [Pa]	133 (394° C)	133 (973° C)	133 (1810° C)	0,16-0,26 (20° C)			
Wasserlöslichkeit [mg/l]	sehr gering löslich	praktisch unlöslich	praktisch unlöslich	sehr gering löslich	praktisch unlöslich	praktisch unlöslich	sehr gering löslich
LogK _{OC} [-]							
LogK _{OW} [-]							
K _H [Pa·m³/mol]							
Abbau gesamt	nicht abbaubar	nicht abbaubar	nicht abbaubar	nicht abbaubar	nicht abbaubar	nicht abbaubar	nicht abbaubar
Umweltverhalten, Verwendung, Quellen							
Umweltverhalten	Adsorption an Feststoffe und org. Substanz Lösung pH-abhängig	Adsorption an Feststoffe und org. Substanz Lösung pH-abhängig	bei pH > 6,7 immobil im Boden/Sediment bei pH < 6,5 relativ mobil	Elementar und in anorganischen und organischen Verbindungen	Chrom II komplexgebunden und partikulär, Chrom VI weitgehend gelöst	partikulär und in verschiedenen gelösten Formen	Metallische Form weniger wasserlöslich als Zink-Salze
Verwendung	Batterien	Akkumulatoren etc.	Stahlveredelung, Batterien, Pigmente	Chloralkalielektrolyse (Amalgamverfahren), Zahnmedizin,	Farben und Lacke, Anstrichmittel (Korrosionsinhibitor), Akkus, me-	Farben und Lacke, Anstrichmittel (Korrosionsinhibitor), Akkus, me-	Farben und Lacke, Anstrichmittel (Korrosionsinhibitor), Akkus, me-

Stoffe	Cadmium	Blei	Nickel	Quecksilber	Chrom	Kupfer	Zink
				Knopfzellen, Leuchtstofflampen	tallbearbeitende Industrie	tallbearbeitende Industrie	tallbearbeitende Industrie
Herkunftsbereich	Industrie, Verkehr, Verbrennung	Industrie, Verkehr, Verbrennung, Konstruktionsma- terial	Industrie, Verkehr, Verbrennung	Industrie, Verkehr, Müllverbren- nungsanlage	Industrie, Verkehr, Müllverbren- nungsanlage	Industrie, Verkehr, Konstruktionsma- terial	urbane Flächen, Industrie, Verkehr, Konstruktionsma- terial
Eintragspfade							
Atmosphärische Depo- sition auf Gewässer- flächen	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Erosion	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert	ja, persistent, sorbiert
Grundwasser	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)
Dränagen	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)	(nein, Sorption, pH abhängig)
Oberflächenabfluss	wenig, Sorption	wenig, Sorption	wenig, Sorption	wenig, Sorption	wenig, Sorption	wenig, Sorption	wenig, Sorption
Kommunale Kläranla- gen	wenig, Sorption, kaum wasserlöslich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich	wenig, Sorption, kaum wasserlös- lich
Industrielle Direktein- leiter	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Urbane Systeme	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert

Quellen: Hillenbrand et al. (2007), Gangolli (1999), GESTIS-Stoffdatenbank (2015), GSBL-Stoffdatenbank (2015); HSDB, European Commission (2008b), IKS (2009)

Tabelle 30: Stoffsteckbrief Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Stoffe	Naphthalin	Acenaphthylene	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren
CAS-Nummer	91-20-3	208-96-8	83-32-9	86-73-7	85-01-8	120-12-7	206-44-0	129-00-0
Benzolringe	2	2 (+1)	2 (+1)	2 (+1)	3	3	3 (+1)	4
Stoffeigenschaft								
Schmelztemp. [°C]	80	78-95	93-95	113-116	97-101	215-218	105-111	149-156
Siedetemp. [°C]	218	265-280	278-279	295-298	332-340	340-342	375-384	404
Aggregatzustand	fest	fest	fest	fest	fest	fest	fest	fest
Dichte [g/cm³]	1,0-1,2	0,9	1,0-1,2	1,2	1,0-1,2	1,1-1,3	1,3	1,2-1,3
Dampfdruck [Pa]	10,5 (25°C)	0,12	0-2	0-8 (25°C)	0,01-0,02	0,0009	0-1,2 (25°C)	0-0,6 (25°C)
Wasserlöslichkeit [mg/l]	30-32	3,9-16	0-4	1,8-1,9	0,5-1,6	0-1,24	0,20-0,26	0,1-0,9
LogK _{OC} [-]	0,00125					4,47		8,93875
LogK _{OW} [-]	3,3-3,7	4,1	3,9	4,2	4,5	4,5-4,7	5,2	4,9-5,0
K _H [Pa·m³/mol]	44,6	1,2	15,7	10,1	4,3	4,9	0,96	1,2
Abbau gesamt	150					150		
DT ₅₀ Wasser [d]	3.000					30.000		
DT ₅₀ Sediment [d]	300					3.000		
DT ₅₀ Boden [d]								
Umweltverhalten, Verwendung, Quellen								
Umweltverhalten	Atmosphäre: nur gasförmig, Reaktion mit photochemisch produzierten Radikalen Boden: variable Mobilität in	Atmosphäre: nur gasförmig, Reaktion mit photochemisch produzierten Radikalen Boden: niedrige Mobil-	Atmosphäre: nur gasförmig, Reaktion mit photochemisch produzierten Radikalen Boden: wenig mobil (Sorpti-	Ubiquitär Atmosphäre: primär gasförmig, auch parti- kulär, Reaktion mit photoche- misch prodzierten	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen, Depositi- on, direkte Pho-	ubiquitär Atmosphäre: gasförmig und partikulär, di- rekte Photolyse Reaktion mit photochemisch produzierten	ubiquitär Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen, Depositi-	ubiquitär Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reaktion mit photochemisch produzierten Radikalen, di-

Stoffe	Naphthalin	Acenaphthylene	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren
	Abhängigkeit vom Boden, Volatilisation von feuchten Bodenoberflächen, schneller biol. Abbau Wasser: Sorption, schneller biol. Abbau, Volatilisation, Photolyse, keine Hydrolyse	ität (Sorption), Photolyse, recht schneller biol. Abbau Wasser: Sorption, Volatilisation, direkte Photolyse, keine Hydrolyse	on), Photolyse, schneller biol. Abbau Wasser: Sorption, Volatilisation, direkte Photolyse, schneller biol. Abbau	Radikalen, Deposition Boden: Sorption, schneller biol. Abbau Wasser: Sorption, schneller biol. Abbau, Volatilisation, keine Hydrolyse	tolyse Boden: immobil (Sorption), Volatilisation von feuchten Bodenoberflächen, biol. Abbau Wasser: Sorption, Volatilisation, biol. Abbau	Radikalen, Deposition Boden: wenig bis gar nicht mobil (Sorption), Volatilisation von feuchten Oberflächen, biologischer Abbau Wasser: Sorption, Volatilisation, keine Hydrolyse, direkte Photolyse (DT50t < 1h)	on Boden: immobil (Sorption), keine Volatilisation, biol. Abbau langsam Wasser: Sorption, photochemischer Abbau, keine Hydrolyse, hohe bis sehr hoch Biokonzentration in Organismen	rekte Photolyse, Deposition Boden: immobil (Sorption), direkte Photolyse, Volatilisation von nassen Oberflächen, langsamer biol. Abbau Wasser: Sorption, Volatilisation, keine Hydrolyse
Verwendung	Produktion: Farbstoffen, synthetische Harze, Zelluloid, Flammruß, Nitrocellulose, Hydronaphtaline		Farbstoff-Zwischenprodukt, Insektizid und Fungizid, Plastikherstellung, Bestandteil von Weichmacher, Zwischenprodukt bei der Synthese von Naphtalsäure, Harzen und Insektiziden	Sensibilisator für Thermografiepapier, Fotoindustrie, Bestandteil von Weichmacher	Trockenmittel, Sprengstoff, Drogensynthese, biochemische Forschung	Zwischenprodukt für Anthrachinon-Farbstoffe	Bestandteil von Weichmachern, Zwischenprodukt für Farbstoffe und Arzneimittel	Bestandteil von Weichmachern, Zwischenprodukt für Farbstoffe, Bestandteil von Isolatorflüssigkeiten in Transformatoren
Herkunftsbereich	Industrie, Verkehr, sonstige	Industrie, Abwasser	Industrie, Verkehr, Abwasser,			Industrie, Verkehr, Hausbrand	Industrie, Verkehr, Müllver-	Industrie, Verkehr, Hausbrand

Stoffe	Naphthalin	Acenaphthylene	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren
	Verbrennung		Müllverbrennung				brennungsanlage	
Eintragspfade								
Atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen	nein, da gasförmig	nein, da gasförmig	nein, da gasförmig	wenig, da eher gasförmig	wenig, da gasförmig + partikulär	wenig, da gasförmig + partikulär	wenig, da gasförmig + partikulär	wenig, da gasförmig + partikulär
Erosion	wenig, da schneller Abbau, Volatilisation	wenig, da schneller Abbau	wenig, da schneller Abbau	wenig, da schneller Abbau	wenig, da Abbau, Volatilisation	wenig, da Abbau, Volatilisation	ja, Abbau langsam	wenig, Photolyse, Volatilisation
Grundwasser	ja, wasserlöslich	wenig, kaum löslich	wenig, kaum löslich	wenig, kaum löslich	wenig, kaum löslich	wenig, kaum löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich
Dränagen	ja, wasserlöslich	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption
Oberflächenabfluss	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption
Kommunale Kläranlagen	ja, wasserlöslich	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption
Industrielle Direkt-einleiter	ja, wasserlöslich	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Urbane Systeme	ja, wasserlöslich	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert

Quellen: Hillenbrand et al. (2007), Gangolli (1999), Grotehusman et al. (2014), GESTIS-Stoffdatenbank (2015), GSBL (2015), PubChem (2015), European Commission (2003a), European Commission (2008b)

Tabelle 31: Stoffsteckbrief polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Fortsetzung

Stoffe	Benz(a) anthracen	Chrysen	Benzo(b) fluoranthen	Benzo(k) fluoranthen	Benzo(a) pyren	Dibenz(ah) anthracen	Indeno(123cd) pyren	Benzo(ghi) perylen
CAS-Nummer	56-55-3	218-01-9	205-99-2	207-08-9	50-32-8	53-70-3	193-39-5	191-24-2
Benzolringe	4	4 B	4 (+1)	4 (+1)	5	5	5 (+1)	6
Stoffeigenschaft								
Schmelztemp. [°C]	157-162	254-258	168	216-217	175-179	266-270	160-164	276-280
Siedetemp. [°C]	435-438	448	481	480	495	524	536	500-550
Aggregatzustand	fest	fest	fest	fest	fest	fest	fest	fest
Dichte [g/cm ³]	1,3	?	1,3	1,3-1,4	1,2-1,3	1,3	1,3	1,3
Dampfdruck [Pa]	0-0,01 (25°C)	0-0,01 (20°C)	0-0,01 (20°C)	0	0-0,01 (25°C)	0-0,01 (20°C)	0-0,01 (20°C)	0-0,01 (25°C)
Wasserlöslichkeit [mg/l]	0-0,014	0-0,002	0,001	0,001-0,003	0,002-3	0,0005-0,001	0,062	0,000026
LogK _{OC} [-]	5,73-6,27	4,49-5,76		5,51-6,93	2,96-3,55	5,75-6,49	5,04-8,0	4,98
LogK _{OW} [-]	5,6-5,9	5,7-5,9	5,8-6,6	6,1-6,8	6,0-6,4	6,56,8	6,6	6,6-6,9
K _H [Pa·m ³ /mol]	0,811	0,100	0,051	0,059	0,046	0,007	0,035	0,027
Abbau gesamt DT ₅₀ Wasser [d] DT ₅₀ Sediment [d] DT ₅₀ Boden [d]		77-587		65-1400	229-309	750	139-289	173-650
Umweltverhalten, Verwendung, Quellen								
Umweltverhalten	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reak- tion mit photo- chemisch pro- duzierten Radi- kalen

Stoffe	Benz(a) anthracen	Chrysen	Benzo(b) fluoranthen	Benzo(k) fluoranthen	Benzo(a) pyren	Dibenz(ah) anthracen	Indeno(123cd) pyren	Benzo(ghi) perylene
Verwendung	Bestandteil von Weichmachern	Bestandteil von Weichmachern	keine Verwendung	Bestandteil von Weichmachern	Verunreinigung in Kühlschmierstoffen, Bestandteil von Weichmachern in Polymeren, bildet sich beim Vulkanisieren von Kohlenwasserstoffen	-	Begleitsubstanz vieler Weichmacheröle	Bestandteil von Weichmachern
Herkunftsbereich			Verkehr, Hausbrand etc.		Industrie, Verkehr, Vulkanausbruch			Industrie, Kläranlage, Müllverbrennung
Eintragspfade								
Atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen	wenig, da gasförmig + partikulär	ja, da partikulär	wenig, da gasförmig + partikulär	ja, da partikulär	ja, da partikulär	ja, da partikulär	ja, da partikulär	ja, da partikulär
Erosion	wenig, Photolyse, Volatilisation	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam	ja, Abbau langsam
Grundwasser	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich	nein, nicht löslich
Dränagen	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption	nein, nicht löslich, Sorption
Oberflächenabfluss	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption	nein, da Sorption
Kommunale Kläranlagen	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption	wenig, kaum löslich, Sorption
Industrielle Direkt-einleiter	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja

Stoffe	Benz(a) anthracen	Chrysen	Benzo(b) fluoranthen	Benzo(k) fluoranthen	Benzo(a) pyren	Dibenz(ah) anthracen	Indeno(123cd) pyren	Benzo(ghi) perylene
Urbane Systeme	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert

Quellen: Hillenbrand et al. (2007), Gangolli (1999), Grotehusman et al. (2014), GESTIS-Stoffdatenbank (2015), GSBL- Stoffdatenbank, PubChem (2015), European Commission (2003a), European Commission (2008b)

Tabelle 32: Stoffsteckbrief Biozide, Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien

Stoffe	Terbutryn	Diuron	Isoproturon	DEHP	Nonylphenol	Octylphenol
CAS-Nummer	117-81-7	25154-52-3	140-66-9	117-81-7	25154-52-3	140-66-9
Schmelztemperatur [°C]	104-105	158-159	156,5-158	-55 bis -50	-8	72-86
Siedetemperatur [°C]	154-160	180	Zersetzung	384-386	290-320	279-283
Aggregatzustand	fest	fest	fest	flüssig	flüssig	fest
Dichte [g/cm³]	1,12	1,48	1,16	390,6	220,3	206,3
Dampfdruck [Pa]	0,000128-0,00028 (20-25°C)	0,00000023-0,00041 (25°C)	0,0000031-0,0000055 (25°C)	0,000001-0,13 (20°C)	0,1-0,3 (20-25°C)	
Wasserlöslichkeit [mg/l]	22-26 (20-25°C)	35-42 (20-25°C)	70-72 (20°C)	0,003 -0,27 (20-25°C)	6 -35 (20-25°C)	13 - 56 (20-25°C)
LogK _{OC} [-]	3,4	2,67-3,22	2,08	5,2	4,35-5,69	
LogK _{OW} [-]	3,65-3,74	2,68-2,87	2,25-2,87	5,0-8,5	4,5-6,1	4,0-5,6
K _H [Pa·m³/mol]	0,0015-0,0031	0,000002-0,000051	0,000015	4,43	11,02	
Abbau gesamt						
DT ₅₀ Wasser [d]	8-27	4,2-8,8	40	50	150	50
DT ₅₀ Sediment [d]	60	48-232	149	300		
DT ₅₀ Boden [d]	14-140	30-372	12-23			300
Umweltverhalten, Verwendung, Quellen						
Umweltverhalten	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Photolyse (Halbwertszeit 36 h), Deposition Boden: mobil, geringe Volatilität, biol. Abbau Wasser: Sorption, Abbau, keine Volatilisation	Atmosphäre: partikulär, Deposition Boden: wenig mobil, kaum Volatilisation, biol. Abbau durch Adsorption behindert Wasser: Sorption, kaum Volatilisation, Hydrolyse bei niedrigem oder hohem pH	Atmosphäre: partikulär, Deposition Boden: mäßige bis wenig mobil (Sorption), kaum Volatilisation Wasser: geringe Sorption, Abbau, keine Volatilisation	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Photolyse oder Deposition Boden: immobil, keine Volatilisation, mittlerer bis niedriger biol. Abbau, reduziert durch Adsorption u. anaerobe Bedingungen Wasser: Sorption, keine Volatilisation,	Atmosphäre: gasförmig, Reaktion mit Radikalen in Atmosphäre Boden: keine Photolyse, immobil, schneller biol. Abbau im aeroben Milieu Wasser: Sorption, Volatilisation, keine Photolyse, schneller biologischer Abbau	Atmosphäre: gasförmig und partikulär, Reaktion mit Radikalen Boden: weitgehend immobil, biol. Abbau unter aeroben u. anaeroben Bedingungen Wasser: Sorption, Volatilisation, biol. Abbau

Stoffe	Terbutryn	Diuron	Isoproturon	DEHP	Nonylphenol	Octylphenol
				keine Hydrolyse, biologischer Abbau		
Verwendung	Herbizid-Wirkstoff	Herbizid-Wirkstoff zur Vorbeugung	Biozid-Wirkstoff	Weichmacher, Dichtungen, Farben, Lacke, Zellulose, Pappe, Papier, Polymerproduktion, Medizinprodukte	Ethoxylierung, Kunststoffharze, Polymerproduktion, Elektrotechnik, Kühlschmierstoffe, Textil- und Lederproduktion, Papier, Flockungsmittel, Stabilisatoren, Nonylphenolethoxylate in ind. Reinigungsprodukten etc. setzen Nonylphenol frei	Phenolharze, Polymere, Reifen, Isolationslack, Druckfarben, Ölproduktion, Pharmazie und Medizin
Herkunftsbereich	Fassaden und Dachmaterialien	Gartenbau und Landwirtschaft	Landwirtschaft	Weichmacher, Dichtungen, Farben, Lacke, Zellulose, Pappe, Papier, Polymerproduktion, Medizinprodukte	Weichmacher, Dichtungen, Farben, Lacke, Zellulose, Pappe, Papier, Polymerproduktion, Medizinprodukte	Weichmacher, Dichtungen, Farben, Lacke, Zellulose, Pappe, Papier, Polymerproduktion, Medizinprodukte
Eintragspfade						
Atmosphärische Deposition auf Gewässerflächen	ja, auch partikulär	ja, nur partikulär	nein nur partikulär	ja	nein, da gasförmig	ja
Erosion	wenig, da Abbau	ja, persistent	wenig, da Abbau	ja, wenig Abbau	wenig, da schneller Abbau	wenig, da schneller Abbau
Grundwasser	wenig, wasserlöslich aber Sorption	wenig, wasserlöslich aber Sorption	wenig, wasserlöslich aber Sorption	nein, nicht wasserlöslich und sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert
Dränagen	wenig, wasserlöslich aber Sorption	wenig, wasserlöslich aber Sorption	wenig, wasserlöslich aber Sorption	nein, nicht wasserlöslich und sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert
Oberflächenabfluss	nein, Sorption	nein, Sorption	nein, Sorption	nein, Sorption	nein, Sorption	nein, Sorption

Stoffe	Terbutryn	Diuron	Isoproturon	DEHP	Nonylphenol	Octylphenol
Kommunale Kläranlagen	ja, wasserlöslich und sorbiert	ja, wasserlöslich und sorbiert	ja, wasserlöslich und sorbiert	nein, nicht wasserlöslich und sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert	wenig, wasserlöslich aber sorbiert
Industrielle Direktleitungen	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Urbane Systeme	ja, wasserlöslich und partikulär sorbiert	ja, wasserlöslich und partikulär sorbiert	ja, wasserlöslich und partikulär sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert	ja, an Partikel sorbiert

Quellen: Hillenbrand et al. (2007), Gangolli (1999), Grotehusman et al. (2014), GESTIS-Stoffdatenbank (2015), GSBL- Stoffdatenbank (2015), PubChem (2015), USDA (1995), PPDB (2006-2015), EFSA (2005), European Commission (2002), European Commission (2008b)

8.2 Monitoringdaten

Tabelle 33: Probenkenndaten und Feststoffcharakterisierung der Proben aus der Alb bei Ettlingen

Kenndaten und Feststoff- charakteristik	Ettlingen Probe Nr.						
	43	183	230	279	348	405	451
Datum Probenahme	13.03.2017	26.05.2017	22.06.2017	28.07.2017	25.08.2017	18.10.2017	21.11.2017
TR gesamt in g/l	2,19	0,37	1,75	1,03	1,4	2,35	0,02
GV gesamt in %	29,6	48,7	25,91	37,2	32,5	28	100
>6,3mm, TR in g	0,025	0,01	0,002	0,046	0,034	0,068	0,058
2,0-6,3mm, TR in g	0,136	0,136	0,050	0,172	0,077	0,137	0,108
0,63-2,0mm, TR in g	0,106	0,177	0,23	0,154	0,191	0,198	0,052
0,2-0,63mm, TR in g	0,339	0,244	0,238	0,205	0,21	0,333	0,135
0,063-0,2mm, TR in g	1,16	1,04	1,14	0,878	1,29	2,02	0,314
<0,063mm, TR in g	5,78	10,3	6,14	10,5	12,5	17,2	2,61
Gesamt, TR in g	7,55	11,9	7,8	12,0	14,3	19,9	3,27
>6,3mm, GV in %	93,0	NA	NA	NA	NA	0	0
2,0-6,3mm, GV in %	84,2	58,8	NA	71,2	NA	56,7	83
0,63-2,0mm, GV in %	74,6	51,6	37	57,1	49,7	67,5	0
0,2-0,63mm, GV in %	35,9	73,7	37,4	58,4	61,3	54,4	28,1
0,063-0,2mm, GV in %	28,2	70,5	34,1	58,4	57,3	42	26,1
<0,063mm, GV in %	23	34,7	20,1	30	24,4	22,6	33,3
Pges in mg/kg	2.461	NA	2.157	2.480	2.544	1.998	3.180
TKN in mg/kg	6.608	NA	7.520	9.855	9.473	8.034	13.482

TR – Trockenrückstand, GV – Glühverlust; TKN – Summe aus organischem Stickstoff und Ammonium; NA – nicht analysiert

Tabelle 34: Spurenstoffgehalte der Feststoffproben aus der Alb bei Ettlingen

Stoffe	BG	Einheit	Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)						
			43	183	230	279	348	405	451
Benzotriazol	4	µg/kg	21	NA	41	NA	NA	NA	NA
4-Methylbenzotriazol	4	µg/kg	< BG	NA	5	NA	NA	NA	NA
5-Methylbenzotriazol	4	µg/kg	7,4	NA	12	NA	NA	NA	NA
Acenaphthen	20	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA
Acenaphthylen	20	µg/kg	33	NA	26	NA	NA	NA	NA
Anthracen	20	µg/kg	57	NA	46	NA	NA	NA	NA
Benzo(a)anthracen	20	µg/kg	280	NA	200	NA	NA	NA	NA
Benzo(a)pyren	20	µg/kg	320	NA	240	NA	NA	NA	NA
Benzo(b)fluoranthen	20	µg/kg	270	NA	200	NA	NA	NA	NA
Benzo(ghi)perylene	20	µg/kg	220	NA	170	NA	NA	NA	NA
Benzo(k)fluoranthen	20	µg/kg	140	NA	110	NA	NA	NA	NA
Chrysen	20	µg/kg	380	NA	290	NA	NA	NA	NA
Dibenz(ah)anthracen	20	µg/kg	54	NA	40	NA	NA	NA	NA
Fluoranthen	20	µg/kg	660	NA	520	NA	NA	NA	NA
Fluoren	20	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA
Indeno(1,2,3-cd)pyren	20	µg/kg	230	NA	180	NA	NA	NA	NA
Naphthalin	20	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA
Phenanthren	20	µg/kg	270	NA	190	NA	NA	NA	NA
Pyren	20	µg/kg	490	NA	410	NA	NA	NA	NA
Atrazin	4	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA
Carbendazim	4	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA
Diuron	4	µg/kg	< BG	NA	39	NA	NA	NA	NA
Isoproturon	4	µg/kg	< BG	NA	16	NA	NA	NA	NA
MCPP (Mecoprop)	4	µg/kg	< BG	NA	< BG	NA	NA	NA	NA

Stoffe	BG	Einheit	Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)						
			43	183	230	279	348	405	451
Terbutryn	4	µg/kg	7,5	NA	27	NA	NA	NA	NA
Carbamazepin	4	µg/kg	< BG	NA	5,5	NA	NA	NA	NA
Diclofenac	4	µg/kg	6,8	NA	4,9	NA	NA	NA	NA
Metoprolol	4	µg/kg	27	NA	47	NA	NA	NA	NA
Blei	1	mg/kg	55	NA	48	NA	NA	NA	NA
Cadmium	0,1	mg/kg	1,1	NA	1,1	NA	NA	NA	NA
Chrom	1	mg/kg	66	NA	53	NA	NA	NA	NA
Kupfer	10	mg/kg	78	NA	66	NA	NA	NA	NA
Nickel	1	mg/kg	54	NA	45	NA	NA	NA	NA
Quecksilber	0,01	mg/kg	0,18	NA	0,14	NA	NA	NA	NA
Zink	10	mg/kg	340	NA	330	NA	NA	NA	NA
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	50	mg/kg	130	NA	3,50	NA	NA	NA	NA

BG – Bestimmungsgrenze; NA – nicht analysiert

Tabelle 35: Spurenstoffgehalte der filtrierten Wasserproben aus der Alb bei Ettlingen

Stoffe	BG	Einheit	Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)						
			43	183	230	279	348	405	451
Benzotriazol	0,010	µg/l	0,46	0,48	0,59	0,8	0,62	0,88	0,68
4-Methylbenzotriazol	0,010	µg/l	0,034	0,049	0,06	0,067	0,045	0,053	0,054
5-Methylbenzotriazol	0,010	µg/l	0,037	0,058	0,075	0,084	0,056	0,064	0,067
Acenaphthen	0,0005	µg/l	0,0008	0,00094	0,00088	0,00098	0,00120	0,00091	0,00066
Acenaphthylen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,0012
Anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo(a)anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo(a)pyren	0,0003	µg/l	0,0007	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo(b)fluoranthen	0,0005	µg/l	0,00077	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo(ghi)perylene	0,0003	µg/l	0,00084	0,00026	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzo(k)fluoranthen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Chrysen	0,0005	µg/l	0,00088	< BG	< BG	0,00051	0,00053	< BG	< BG
Dibenz(ah)anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluoranthen	0,0005	µg/l	0,0022	0,0018	0,0016	0,0018	0,0017	0,0012	0,00095
Fluoren	0,0005	µg/l	0,00098	0,00083	0,00072	0,00078	0,0009	0,00055	0,00075
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,0003	µg/l	0,00071	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Naphthalin	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Phenanthren	0,0005	µg/l	0,0028	0,0023	0,0022	0,0021	0,0022	0,0016	0,0018
Pyren	0,0005	µg/l	0,0017	0,0013	0,0012	0,0012	0,0012	0,00087	0,0007
Atrazin	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Carbendazim	0,010	µg/l	< BG	< BG	0,02	< BG	0,01	< BG	< BG
Diuron	0,010	µg/l	< BG	0,013	0,015	0,012	< BG	0,01	< BG
Isoproturon	0,010	µg/l	< BG	< BG	0,01	0,021	< BG	0,011	0,012
MCPP (Mecoprop)	0,010	µg/l	< BG	0,014	0,02	0,036	0,02	0,015	< BG

Stoffe	BG	Einheit	Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)						
			43	183	230	279	348	405	451
Terbutryn	0,010	µg/l	< BG	0,015	0,016	0,019	0,02	0,019	0,014
Carbamazepin	0,010	µg/l	0,028	0,052	0,066	0,096	0,058	0,07	0,051
Diclofenac	0,010	µg/l	0,17	0,22	0,24	0,3	0,23	0,29	0,3
Metoprolol	0,010	µg/l	0,12	0,16	0,18	0,22	0,16	0,17	0,18
Blei	0,010	µg/l	0,18	0,07	0,05	0,09	0,09	0,08	0,09
Cadmium	0,001	µg/l	0,015	0,014	0,012	0,008	0,008	0,008	0,008
Chrom	0,02	µg/l	0,45	0,42	0,96	0,35	0,47	1,4	0,4
Kupfer	0,01	µg/l	2,6	2,1	2	2,7	2,3	2,7	1,4
Nickel	0,01	µg/l	1,3	1,4	0,91	0,92	0,99	1,2	0,67
Quecksilber	0,0001	µg/l	0,0018	0,002	0,0017	0,0031	0,0024	0,0023	0,0021
Zink	0,01	µg/l	8,9	5,6	3,9	5,3	5,1	5,1	5,3
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	0,10	µg/l	0,30	0,12	< BG	< BG	< BG	< BG	0,22

BG – Bestimmungsgrenze

Tabelle 36: Probenkenndaten und Feststoffcharakterisierung der Proben aus dem Kraichbach bei Ubstadt

Kenndaten und Feststoffcharakteristik	Kraichbach Probe Nr.								
	83	118	158	176	222	242	282	350	380
Datum Probenahme	21.03.2017	05.04.2017	27.04.2017	16.05.2017	08.06.2017	11.07.2017	08.08.2017	05.09.2017	29.09.2017
TR gesamt in g/l	5,70	2,05	2,82	2,45	3,57	3,62	10,7	8,5	31,6
GV gesamt in %	14,1	16,3	13,9	19,8	18,3	11,3	13,9	14,4	11
>6,3mm, TR in g	0	0	0	0,012	0,0001	0	0,007	0	0,03
2,0-6,3mm, TR in g	0,140	0,007	0	0,027	0,011	0,013	0,047	0,019	0,226
0,63-2,0mm, TR in g	0,067	0,015	0,009	0,016	1,57	4,28	0,180	0,185	0,999
0,2-0,63mm, TR in g	0,109	0,048	0,028	0,083	5,1	13,8	0,244	0,233	0,813
0,063-0,2mm, TR in g	1,38	0,414	2,41	0,724	1,82	1,84	3,25	1,17	11,7
<0,063mm, TR in g	32,2	9,54	12,5	11,0	16,2	19,4	80,9	41,3	198
Gesamt, TR in g	33,9	10,0	14,9	11,9	24,7	39,4	84,6	42,9	211
>6,3mm, GV in %	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0
2,0-6,3mm, GV in %	91,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	82,9
0,63-2,0mm, GV in %	64,7	NA	NA	NA	1,13	0,7	35,6	21,4	72,2
0,2-0,63mm, GV in %	60,4	46,7	NA	NA	1,5	0,7	60,2	35,3	59,8
0,063-0,2mm, GV in %	46,1	54,9	9,8	13,11	17,9	10	40,1	48,4	33,7
<0,063mm, GV in %	11,4	12,8	11,6	51,04	12,8	11,8	12	11,2	9
Pges in mg/kg	2.004	2.316	1797	1.979	1.906	1.678	2.046	1.974	1.352
TKN in mg/kg	5.575	4.806	6.042	4.273	4.010	3.541	4.600	5.502	4.079

TR – Trockenrückstand, GV – Glühverlust; TKN – Summe aus organischem Stickstoff und Ammonium; NA – nicht analysiert

Tabelle 37: Spurenstoffgehalte der Feststoffproben aus dem Kraichbach bei Ubstadt

Stoffe	BG	Einheit	Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)								
			83	118	158	176	222	242	282	350	380
Benzotriazol	4	µg/kg	42	48	41	54	58	32	53	47	31
4-Methylbenzotriazol	4	µg/kg	4,2	6,8	6	9,2	16	4,5	9,4	8,2	4,5
5-Methylbenzotriazol	4	µg/kg	9,1	14	10	16	15	6,5	13	9,1	7,4
Acenaphthen	20	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Acenaphthylen	20	µg/kg	40	42	31	43	38	35	41	39	40
Anthracen	20	µg/kg	72	54	40	63	46	41	57	65	71
Benzo(a)anthracen	20	µg/kg	330	310	250	330	260	240	280	380	420
Benzo(a)pyren	20	µg/kg	420	400	330	430	360	320	360	440	450
Benzo(b)fluoranthen	20	µg/kg	410	400	330	420	350	340	350	460	460
Benzo(ghi)perylene	20	µg/kg	300	290	240	310	260	260	250	340	330
Benzo(k)fluoranthen	20	µg/kg	190	180	150	190	150	170	160	230	240
Chrysen	20	µg/kg	470	440	370	460	390	340	400	470	510
Dibenz(ah)anthracen	20	µg/kg	74	71	59	76	63	68	64	95	96
Fluoranthen	20	µg/kg	730	690	540	800	610	490	710	700	830
Fluoren	20	µg/kg	< BG	< BG	< BG	21	< BG	< BG	< BG	< BG	21
Indeno(1,2,3-cd)pyren	20	µg/kg	340	350	280	350	310	300	320	380	380
Naphthalin	20	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Phenanthren	20	µg/kg	210	190	150	320	190	150	260	200	280
Pyren	20	µg/kg	570	530	410	680	490	380	600	520	640
Atrazin	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Carbendazim	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Diuron	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Isoproturon	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	13	< BG
MCPP (Mecoprop)	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

			Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)									
Stoffe	BG	Einheit	83	118	158	176	222	242	282	350	380	
Terbutryn	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Carbamazepin	4	µg/kg	< BG	< BG	< BG	< BG	4,7	< BG	< BG	< BG	< BG	
Diclofenac	4	µg/kg	< BG	< BG	4,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Metoprolol	4	µg/kg	8,4	12	13	16	11	5,8	11	7,2	10	
Blei	1	mg/kg	28	27	22	26	20	23	27	31	27	
Cadmium	0,1	mg/kg	0,50	0,54	0,43	0,51	0,38	0,35	0,59	0,59	0,53	
Chrom	1	mg/kg	66	91	54	65	50	61	70	66	65	
Kupfer	10	mg/kg	59	58	38	50	37	38	55	70	49	
Nickel	1	mg/kg	40	52	34	45	33	41	39	41	38	
Quecksilber	0,01	mg/kg	0,09	0,094	0,07	0,081	0,063	0,066	0,079	0,082	0,068	
Zink	10	mg/kg	340	350	250	300	260	270	310	380	310	
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	50	mg/kg	24,0	17,0	12,0	11,0	4,80	2,10	2,60	2,80	4,40	

BG – Bestimmungsgrenze

Tabelle 38: Spurenstoffgehalte der filtrierten Wasserproben aus dem Kraichbach bei Ubstadt

			Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)									
Stoffe	BG	Einheit	83	118	158	176	222	242	282	350	380	
Benzotriazol	0,010	µg/l	0,89	1,2	1,3	1,3	1,6	1,8	1,5	1,3	1,2	
4-Methylbenzotriazol	0,010	µg/l	0,10	0,16	0,13	0,22	0,20	0,19	0,22	0,25	0,13	
5-Methylbenzotriazol	0,010	µg/l	0,089	0,18	0,13	0,22	0,18	0,18	0,19	0,2	0,14	
Acenaphthen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	0,00052	< BG	0,00061	0,00073	< BG	< BG	0,0007	
Acenaphthylen	0,0005	µg/l	0,00070	< BG	0,00052	0,00057	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Benzo(a)anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Benzo(a)pyren	0,0003	µg/l	< BG	0,00032	< BG	< BG	0,00053	< BG	< BG	< BG	< BG	
Benzo(b)fluoranthen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	0,00079	< BG	< BG	< BG	< BG	
Benzo(ghi)perylen	0,0003	µg/l	< BG	0,00041	< BG	0,00039	0,00076	0,00025	< BG	< BG	0,00028	
Benzo(k)fluoranthen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	0,00073	< BG	< BG	< BG	< BG	
Chrysen	0,0005	µg/l	0,00056	0,00072	< BG	0,00063	0,00091	0,00076	0,00066	< BG	0,00085	
Dibenz(ah)anthracen	0,0005	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	0,00072	< BG	< BG	< BG	< BG	
Fluoranthen	0,0005	µg/l	0,0024	0,0026	0,0021	0,0022	0,0019	0,0019	0,0016	< BG	0,0044	
Fluoren	0,0005	µg/l	0,00086	0,00070	0,00063	0,00071	< BG	< BG	< BG	< BG	0,00075	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,0003	µg/l	< BG	0,00033	< BG	0,00030	0,00076	< BG	< BG	< BG	< BG	
Naphthalin	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Phenanthren	0,0005	µg/l	0,0020	0,0018	0,0014	0,0013	0,00058	0,00069	< BG	< BG	0,002	
Pyren	0,0005	µg/l	0,0026	0,0025	0,0020	0,0020	0,0023	0,0024	0,0033	0,0016	0,0038	
Atrazin	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	
Carbendazim	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,016	0,011	< BG	
Diuron	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,014	< BG	< BG	
Isoproturon	0,010	µg/l	0,019	0,012	0,013	0,015	0,029	0,013	0,044	0,012	0,01	
MCPP (Mecoprop)	0,010	µg/l	< BG	< BG	< BG	0,043	0,029	0,017	0,069	0,071	0,022	

		Spurenstoffgehalte (Proben-Nr.)										
Stoffe	BG	Einheit	83	118	158	176	222	242	282	350	380	
Terbutryn	0,010	µg/l	< BG	< BG	0,017	0,012	0,025	0,022	0,025	0,026	0,022	
Carbamazepin	0,010	µg/l	0,049	0,066	0,085	0,085	0,11	0,11	0,097	0,11	0,079	
Diclofenac	0,010	µg/l	0,24	0,30	0,34	0,26	0,30	0,24	0,29	0,27	0,30	
Metoprolol	0,010	µg/l	0,24	0,29	0,34	0,33	0,32	0,29	0,31	0,28	0,24	
Blei	0,010	µg/l	0,08	0,07	0,05	0,06	0,020	0,020	0,100	0,070	0,090	
Cadmium	0,001	µg/l	0,008	0,008	0,005	0,01	0,007	0,01	0,039	0,065	0,018	
Chrom	0,02	µg/l	0,56	0,57	0,60	0,50	1,0	1,0	0,6	4,3	1,8	
Kupfer	0,01	µg/l	2,3	1,4	1,3	1,2	1,5	2,5	4,4	4,4	3,4	
Nickel	0,01	µg/l	1,0	0,99	0,91	1,4	1,2	1,2	1,8	3,1	1,9	
Quecksilber	0,0001	µg/l	0,0006	0,0007	0,0005	0,0011	0,0012	0,0016	0,0015	0,0017	0,0021	
Zink	0,01	µg/l	8,0	6,1	3,0	4,4	3,9	3,8	22	38	43	
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	0,10	µg/l	0,11	0,21	< BG	0,19	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	

BG – Bestimmungsgrenze