

# **Stoffflussmodellierung zur Abschätzung der Gesamtemissionen an Mikroschadstoffen in Oberflächengewässer**

H. Knerr<sup>1)</sup>, O. Gretschez<sup>1)</sup>, Y. Taudin<sup>2)</sup>, T. G. Schmitt<sup>1)</sup>, G. Kolisch<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> tectraa - Zentrum für innovative AbWassertechnologien an der TU Kaiserslautern

<sup>2)</sup> WiW - Wupperverbandgesellschaft für integrale Wasserwirtschaft mbH, Wuppertal

## **Kurzfassung**

Mikroschadstoffe werden in vielen Fließgewässern nachgewiesen. Die Angaben über Vorkommen und Verbleib der Stoffe sind jedoch zeitlich und räumlich limitiert. Für Rheinland-Pfalz wurde daher eine flächendeckende Situationsanalyse mittels eines georeferenzierten Stoffflussmodells durchgeführt. Der Ist-Zustand zeigt deutlichen Handlungsbedarf, da für bestimmte Einzelsubstanzen kritische Gewässerkonzentrationen überschritten werden können.

## **1 Einleitung**

Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, dass die aquatische Umwelt zunehmend durch Mikroschadstoffe belastet wird (u. a. Bergmann und Götz, 2013; UBA, 2014). Einige Stoffe liegen dabei in Konzentrationen deutlich über den ökotoxikologisch abgeleiteten, substanzspezifischen Null-Effekt-Konzentrationen (PNEC) vor. In Rheinland-Pfalz (RLP) wurde in den zurückliegenden Jahren an Gewässermessstellen in dicht besiedelten Einzugsgebieten eine Überschreitung des Jahresmittelwertes der als Umweltqualitätsnorm (UQN) für das Analgetikum Diclofenac (DCF) diskutierten Konzentration von 0,1 µg/L festgestellt. Aufgrund der Stoffvielfalt und der unterschiedlichen Eintragspfade sind die Abschätzung der Gesamtemissionen an Mikroschadstoffen und eine flächendeckende Bewertung der Gewässerbelastung für größere Gewässersysteme allein durch Monitoringprogramme nicht praktikabel. Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten RLP (MULEWF) wurde daher im Rahmen des Projektes „Mikro\_N“, beispielhaft für das Gewässereinzugsgebiet der Nahe (Nebenfluss des Rheins), die Gesamtemissionen an ausgewählten Mikroschadstoffen anhand einer Bilanz überprüft. Das Projekt verfolgt das Ziel die Belastungssituation der Fließgewässer im Einzugsgebiet (EZG) der Nahe flächendeckend und nach vergleichbaren Kriterien zu beurteilen,

Maßnahmenoptionen anhand einer Szenarienbetrachtung und -analyse abzuschätzen und Handlungsempfehlungen für RLP abzuleiten (Knerr et al. 2015). Zur Bilanzierung wurde ein georeferenziertes Stoffflussmodell verwendet. Im vorliegenden Manuskript werden die Ergebnisse der Simulation des Ist-Zustands dargestellt und diskutiert.

## **2 Methodik**

Die Stoffflussmodellierung erfolgt mit dem Modellsystem GREAT-ER, das zur Abschätzung und Risikobewertung von Umweltkonzentrationen chemischer Stoffe in Oberflächengewässern entwickelt wurde und für die Verwendung im EZG der Nahe adaptiert wurde. Den Kern des Systems bildet ein Emissions- und Gewässermodell, welches die Eintragspfade und den Verbleib von Chemikalien in Oberflächengewässern georeferenziert mit einer räumlichen Auflösung von maximal zwei Kilometern Flusslänge abbildet. Die Modellgleichungen verfolgen die Chemikalien von den Emissionsquellen über die Verbreitungspfade in die Fließgewässer. Als Emissionsquellen können neben punktuellen Einträgen, z. B. Kläranlagen (KA) und Mischwasserentlastungen (MWE), auch diffuse Einträge, z. B. Abschwemmung landwirtschaftlich genutzter Flächen, berücksichtigt werden (Kehrein et al., 2014).

Die Gewässerkonzentrationen (PEC = predicted environmental concentration) werden unter Annahme eines Fließgleichgewichts mit Massenerhaltung berechnet. Als Eingangswerte des Modells dienen einwohnerspezifische Verbrauchsmengen. Für abwasserbürtige Stoffe wurden diese im Projekt an fünf ausgewählten KAs erhoben (Knerr et al. 2015) und auf das EZG hochgerechnet. Neben Verlust- und Abbauprozessen in den Gewässern, wird im Modell die Elimination der Substanzmenge während der Abwasserbehandlung berücksichtigt. Die Berechnung der Gewässerbelastung kann für verschiedene Abflusssituationen erfolgen und stellt für den jeweiligen Abfluss eine durchschnittliche Belastung dar (Kehrein et al., 2014).

Zur Modellkalibrierung wurden Gewässermessdaten herangezogen, die korrespondierend zu den Messungen an den KAs erhoben wurden. Zusätzlich wurden Daten aus Monitoringprogrammen des Landes RLP verwendet. Für die im Rahmen des Projektes ausgewählten gebietsspezifischen Referenzsubstanzen (Tab. 1) standen insgesamt 3.636 Messwerte zur Verfügung, verteilt auf 12 Gewässermessstellen. Die Kalibrierung des Modells erfolgte bei mittlerem Abfluss (MQ). Es wurden insgesamt 1.515 Fließkilometer im EZG der Nahe abgebildet.

Tab. 1: Für die Risikoabschätzung verwendete Qualitätskriterien (grau markiert)

Kategorie	Substanz	Abkürzung	PNEC [µg/L]	JD-UQN* [µg/L]	GOW** [µg/L]	WRRL [µg/L]
Arzneimittel- wirkstoffe	Amidotrizesäure	DIATR	0,01		1,0	
	Bezafibrat	BZF		0,46		
	Carbamazepin	CBZ	0,5	0,5	0,3	
	Diclofenac	DCF	0,1	0,05	0,3	
	Metoprolol	MTP	8,0	64		
	Sulfamethoxazol	SMX		0,6		
Pestizide	Carbendazim	CBD		0,34		
	Diethyltoluamid	DEET		41		
	Diuron	DRN		0,02		0,2
	Glyphosat	GPS		108		
	Isoproturon	IPT				0,3
	Mecoprop	MCP				0,1***
	Terbutryn	TBT		0,065		0,065
	Perfluorooctansulfonat	PFOS		0,23		0,00065

\* oekotoxzentrum (2013), \*\* Umweltbundesamt (2014), \*\*\* OGewV (2011)

### 3 Ergebnisse der Stoffflussmodellierung

#### 3.1 Ist-Zustand

Zur Risikoabschätzung wird der Risikoquotient (RQ) herangezogen. Hierzu wird der Quotient aus PEC und dem Qualitätskriterium gebildet, bei dem nach derzeitigem Stand der Wissenschaft eine chronische Schädigung von Wasserorganismen ausgeschlossen werden kann (JD-UQN). Für Amidotrizesäure (DIATR) wurde ersatzweise der Gesundheitliche Orientierungswert (GOW) angesetzt, für DCF der als UQN diskutierte PNEC-Wert und für Diuron (DRN), Isoproturon (IPT) und Terbutryn (TBT) die jeweilige UQN. Für Perfluorooctansulfonat (PFOS) wurde JD-UQN anstelle UQN angesetzt, da der UQN-Wert unterhalb der Nachweisgrenze für PFOS liegt (Tab. 1).

In Abb. 1 sind die für den Ist-Zustand bei MQ resultierenden RQs exemplarisch für DCF dargestellt. Blaue Gewässerabschnitte zeigen keine Belastung auf (RQ = 0). Grüne Abschnitte bedeuten, dass die DCF-Konzentration kleiner als das angesetzte

Qualitätskriterium ist ( $RQ < 1$ ) und gelbe, orange und rote Abschnitte weisen  $RQs > 1$  auf und damit eine potenzielle Gefährdung der Gewässerorganismen.

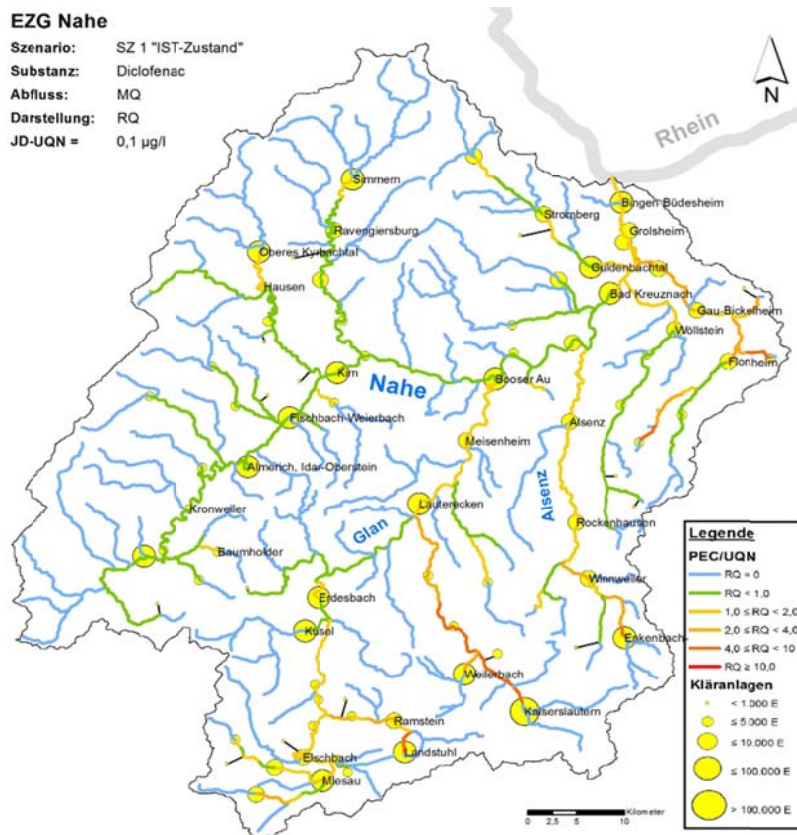


Abb. 1: Simulierte DCF-Konzentration bei MQ relativ zu PNEC für das Nahe-EZG

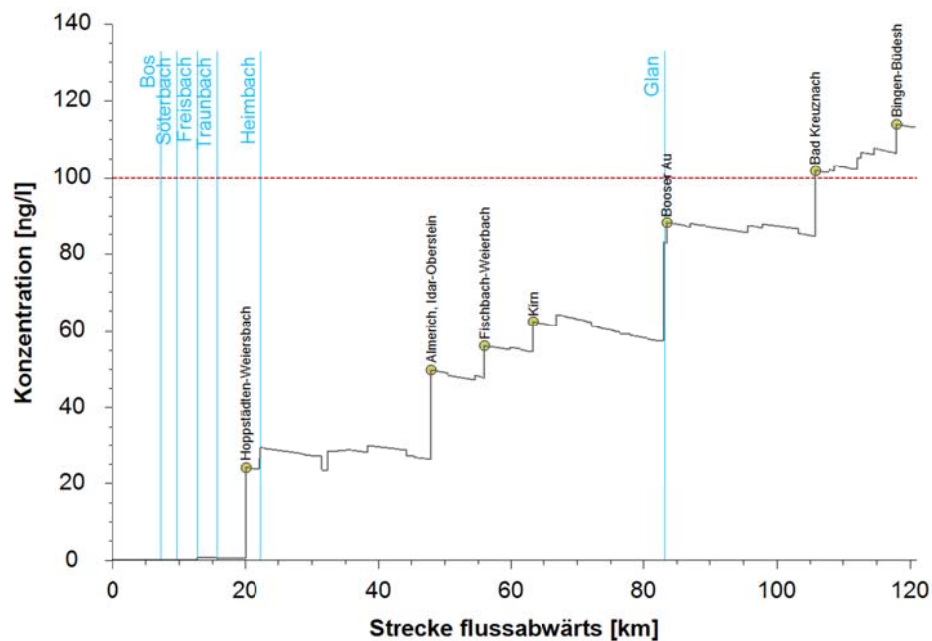


Abb. 2: Profil der simulierten DCF-Konzentration für die Nahe

Die Simulationsergebnisse des Ist-Zustandes ergeben bei MQ für DCF für ca. 17 % des abgebildeten Gewässersystems, teilweise über lange Fließstrecken, eine Überschreitung des PNEC-Wertes. Starke Belastungen mit  $RQ > 2$  sind im Jahresdurchschnitt insbesondere in den Oberläufen von Gewässern mit hoher Abwasserlast zu erwarten. In Abb. 2 ist das Profil der simulierten DCF-Konzentration für die Nahe von der Quelle bis zur Mündung in den Rhein dargestellt. Diese wird während der Fließstrecke durch Abbau im Gewässer, Emissionen von KAs und MWEs sowie Verdünnung durch Zusammenfluss von Nebengewässern verändert. Erst unmittelbar vor der Mündung in den Rhein wird das Qualitätskriterium überschritten. Im Ist-Zustand resultiert eine Emission in den Rhein von 98,9 kg/a für DCF.

Die relative Verteilung der resultierenden RQs bezogen auf die abgebildeten Fließkilometer ist zusammenfassend für die im Projektes ausgewählten Referenzparameter in Abb. 3 für MQ und MNQ (mittlerer Niedrigwasserabfluss) dargestellt.

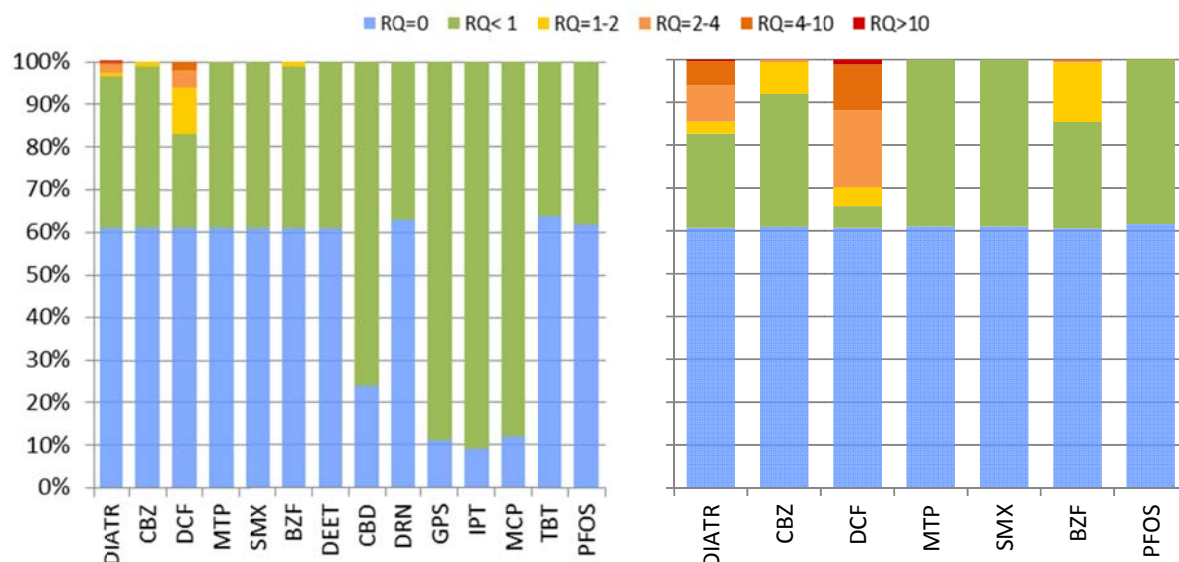


Abb. 3: Relative Verteilung der RQs für die Referenzsubstanzen auf die abgebildeten Fließkilometer (links: MQ, rechts: MNQ)

Für die abwasserbeeinflussten Gewässer im EZG (39 %) ergeben sich durchgängig  $RQs > 0$ . Pestizide sind dagegen in nahezu dem gesamten Gewässernetz feststellbar, mit Konzentrationswerten, die von der Flächennutzung und der einzelnen Substanz abhängen. Infolge Abschwemmung nach Niederschlagsereignissen wird bspw. IPT, welches in der Landwirtschaft als Herbizid und im urbanen Bereich als Fassadenschutz eingesetzt wird, bei MQ in 89 % der betrachteten Gewässerabschnitte nachgewiesen. Die höchsten RQs werden für DIATR (23,9) und DCF (9,5) ermittelt.

Bei MQ liegt in 17 % der bewerteten Fließgewässer bzw. 44 % der abwasserbeeinflussten Fließgewässer eine Überschreitung des Qualitätskriteriums für DCF vor, in 3,5 % bzw. 9,1 % für DIATR und in 0,24 % bzw. 1,0 % für Bezafibrat (BZF) und Carbamazepin (CBZ).

Der Substanzvergleich für den IST-Zustand bei MNQ zeigt, dass neben DCF auch andere pharmazeutische Wirkstoffe wie CBZ, BZF und auch das Röntgenkontrastmittel DIATR in Bereiche mit deutlichen Überschreitungen der jeweils angesetzten Qualitätskriterien kommen. Zwar sind die resultierenden Gewässerkonzentrationen aus humantoxikologischer Sicht derzeit noch unbedenklich, Trockenperioden mit Niedrigwasserabfluss können aber auch über längere Zeit anhalten, wodurch temporär kritische Zeiträume für Gewässerorganismen erreicht werden können. Lediglich für MTP und SMX kommt es auch bei MNQ zu keinen RQs > 1,0.

### 3.2 Auswirkungen des demografischen Wandels auf die Gewässerbelastung

Um den Effekt der Bevölkerungsentwicklung auf die Gewässerbelastung abzuschätzen, wurden Daten zum Arzneimittelkonsum (Schwabe und Paffrath, 2012) mit demografischen Daten (Statistisches Landesamt, 2012) verschnitten.

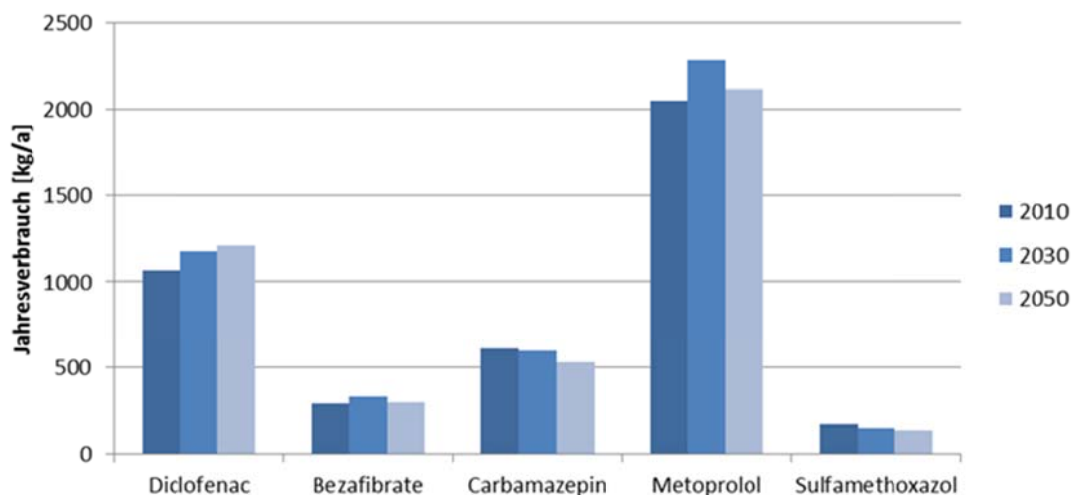


Abb. 4: Entwicklung des Medikamentenverbrauchs im EZG der Nahe infolge des demografischen Wandels

Abb. 4 zeigt, dass die Entwicklung des Arzneimittelkonsums für verschiedene Arzneimittel unterschiedlich ist. Für DCF resultiert infolge des demografischen Wandels und der damit einhergehenden Verschiebung der Altersstruktur (Knerr, 2013) eine Zunahme der jährlichen Verbrauchsmenge bis 2050 um etwa 146 kg und daraus re-

sultierend eine zunehmende Belastung der aquatischen Umwelt (Abb. 5). Die Simulation ergibt für 2050 eine DCF-Gesamtemission in den Rhein von 108,8 kg/a, was einer Steigerung gegenüber dem Ist-Zustand um etwa 10 % entspricht. Dagegen resultiert bspw. für das Antiepileptikum CBZ im gleichen Betrachtungszeitraum ein Rückgang des Konsums und damit eine Entlastung der Umwelt.

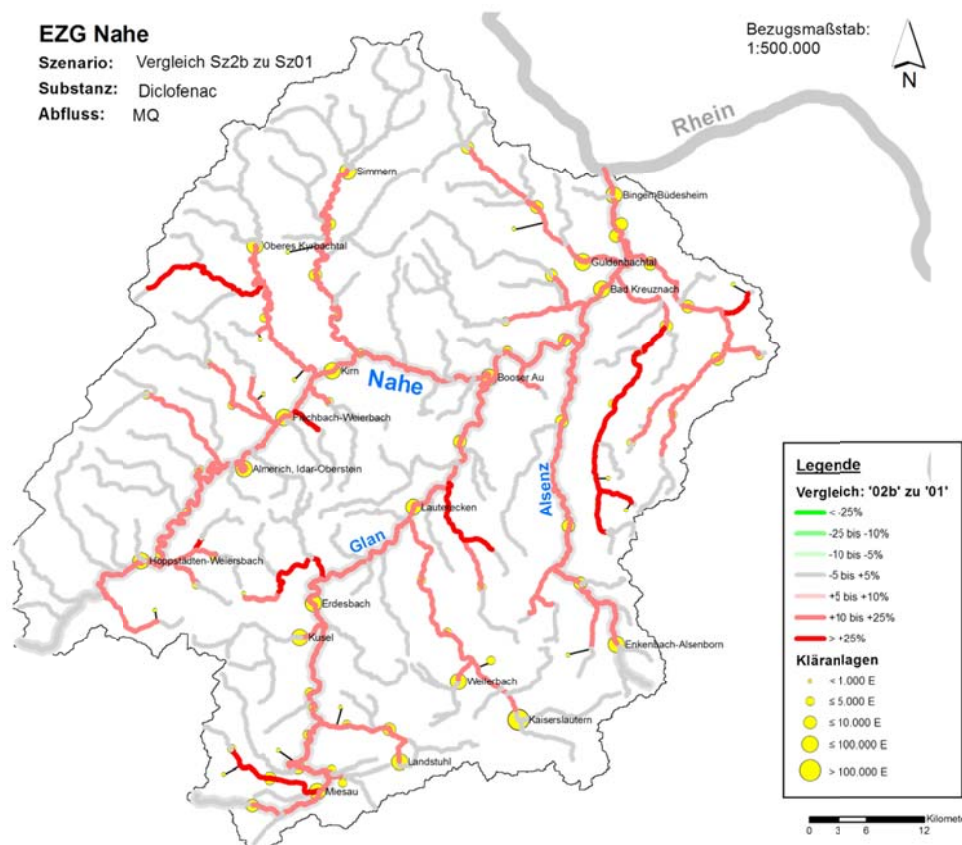


Abb. 5: Prozentuale Erhöhung der DCF-Konzentrationen in den Gewässern der Nahe infolge des demografischen Wandels (Prognosejahr 2050)

## 4 Schlussfolgerungen

Wie aus den Ergebnissen der Stoffflussmodellierung hervorgeht, kann die Gewässerqualität im EZG der Nahe unter Berücksichtigung verschiedener Qualitätskriterien zum Schutz der aquatischen Umwelt oft nicht erreicht und auch zukünftig nicht eingehalten werden. Der Ist-Zustand zeigt bei MQ hinsichtlich der chronischen Gewässerbelastung, insbesondere mit DIATR und DCF, einen deutlichen Handlungsbedarf. Bei MNQ können sogar Belastungszustände auftreten, die akut toxisch auf Gewässerorganismen wirken. Zusammenfassend zeigt die Analyse des Ist-Zustandes, dass eine Reduzierung der Einträge von Mikroschadstoffen in rheinlandpfälzische Gewässer



ser aus Vorsorgegründen sowie im Sinne eines nachhaltigen Schutzes der natürlichen Wasservorkommen geboten ist. Die sich in den ländlichen Regionen von RLP abzeichnende demographische Entwicklung, verschlechtert die oben beschriebene Situation teilweise, da substanzspezifisch der zukünftig erhöhte Arzneimittelkonsum der alternden Bevölkerung nicht durch den prognostizierten Bevölkerungsrückgang ausgeglichen werden kann. Auf Basis der Ergebnisse der Stoffflussmodellierung werden daher in einem nächsten Arbeitsschritt für die ausgewählten Schadstoffe Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung des Stoffeintrags in die Gewässer abgeleitet und diese hinsichtlich ihrer Wirksamkeit, Kosten und Nutzen bewertet.

## Literatur

- Bergmann S. und Götz C. W. (2013): Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser, Flächendeckende Situationsanalyse der Gewässerbelastungen und Reduzierungsmöglichkeiten in Nordrhein-Westfalen, KW Korrespondenz Wasserwirtschaft, 2013, 6(3), 139-144
- Kehrein N., Berlekamp J. und Klasmeier J. (2014): Modelling the fate of down the-drain chemicals in whole watersheds: New version of the GREAT-ER software. Environ. Modell. Softw., 2014(64), 1-8
- Knerr, H. (2013): Wert- und Schadstoffmanagement in der Abwasserreinigung, Tagungsband „Siedlungswasserwirtschaft 20..40..60 - Herausforderungen & Perspektiven“, Schriftenreihe des Fachgebiets Siedlungswasserwirtschaft, TU Kaiserslautern, Band 36, 91-119
- Knerr H., Kolisch G. und Jung T. (2015): Mikroschadstoffe aus Abwasseranlagen in Rheinland-Pfalz, Wasser und Abfall, 2015, 17(1-2), 23-28
- Schwabe U. und Paffrath D. (2011): Arzneiverordnungs-Report 2010, Springer Medizin Verlag Berlin, Heidelberg
- Statistisches Landesamt (2012): Statistische Analysen - Rheinland-Pfalz 2060, Statistische Landesamt Rheinland-Pfalz (Hrsg.), Nr. 25, 2012, Bad Ems
- UBA (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer, Kurzbericht, Umweltbundesamt (Hrsg.), UBA Texte 86/2104
- oekotoxzentrum (2013): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. Online verfügbar unter: <http://www.oekotoxzentrum.ch>, (05.06.2013).
- Umweltbundesamt (2014): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter: <http://www.umweltbundesamt.de>, (13.10.2014).

### Korrespondierender Autor:

Dr.-Ing. Henning Knerr  
tectraa - Zentrum für innovative AbWassertechnologien an der TU Kaiserslautern  
Paul-Ehrlich-Straße 14  
D-67663 Kaiserslautern  
[henning.knerr@bauing.uni-kl.de](mailto:henning.knerr@bauing.uni-kl.de)