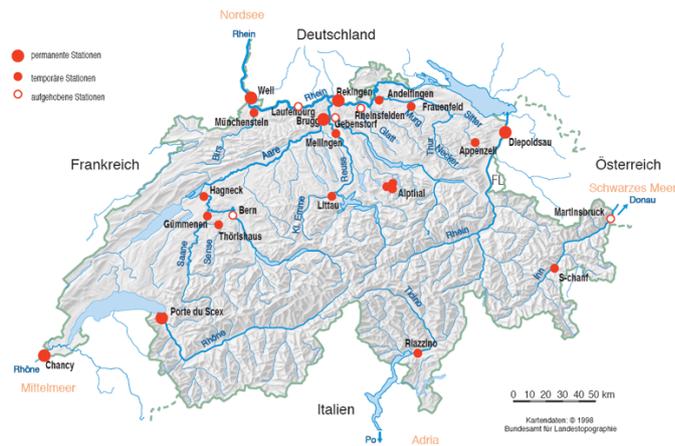


Organische Spurenstoffe im Rahmen von NADUF Machbarkeitsstudie - Schlussbericht

Studie im Auftrag des BAFU



Christian Stamm, Ruth Scheidegger
Jürgen van der Voet, Heinz Singer, Hans-Peter Bader

Februar 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Empirischer Teil	3
2.1	Studiendesign	3
2.1.1	Stoffauswahl	3
2.1.2	Analytische Methode	3
2.1.3	Untersuchungsgebiet	3
2.2	Ergebnisse	5
2.2.1	Praktische Aspekte	5
2.2.2	Konzentrationsbereiche	5
2.2.3	Raum-zeitliche Fracht- und Konzentrationsmuster	7
2.3	Schlussfolgerungen Messkampagne	10
3	Stofffluss-Modellierung	14
3.1	Modellierungskonzept	14
3.2	Modellanwendung	15
3.2.1	Inputdaten und Parameterisierung	16
3.3	Ergebnisse	18
3.3.1	Praktische Aspekte	18
3.3.2	Humanpharmaka	18
3.3.3	Herbizide und Biozide	19
3.3.4	Schlussfolgerungen Modellierung	23
4	Empfehlungen & Ausblick	26
4.1	NADUF im Rahmen der integrierten Gewässerbeobachtung	26
4.2	Rolle der Modellierung	27
4.3	Strategische Planung der Gewässerüberwachung	29

1 Einleitung

Das Programm „Nationale Daueruntersuchung der schweizerischen Fliessgewässer“ (NADUF) verfolgt seit 1972 die Entwicklung der Konzentrationen und Frachten relevanter Wasserinhaltsstoffe in wichtigen Fliessgewässern. Es trägt damit wesentlich zur Erfüllung des Bundesauftrages bei, Erhebungen über die Wasserqualität durchzuführen (Gewässerschutzgesetz vom 24. Januar 1991, Art. 57 Absatz 1). In der Vergangenheit standen vor allem die klassischen Problemstoffe (Nährstoffe, Schwermetalle) im Vordergrund. Heute sind aber auch organische Mikroverunreinigungen ins Zentrum der Diskussion gerückt. Aus diesem Grund soll auch mit der anstehenden Revision des Gewässerschutzgesetzes durch den gezielten Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen (ARAs) der Eintrag von Mikroschadstoffen in die Gewässer vermindert werden. Im diesem Zusammenhang wurde diese Machbarkeitsstudie lanciert, um zu überprüfen, welche Rolle NADUF bei der Überwachung der Gewässerqualität im Hinblick auf Mikroschadstoffe spielen kann und soll.

Die Zielsetzungen des Projekts wurden konkret wie folgt definiert:

- Aufzeigen der Machbarkeit von systematischen und interpretierbarer Messungen organischer Mikroverunreinigungen im Rahmen von NADUF
- Diskussionsgrundlagen für eine thematische Weiterentwicklung von NADUF im Zusammenhang mit aktuellen Gewässerschutzproblemen (organische Spurenstoffe)
- Verbreiterung der systematischen Datenbasis zu Mikroverunreinigungen in schweizerischen Oberflächengewässern

Um die Machbarkeit abzuklären, sollten dabei u.a. die folgenden Fragen geklärt werden:

Messungen:

1. Sind die Probenvolumina genügend für den ganzen Ablauf der Analyse der Mikroverunreinigungen ohne Beeinträchtigung der NADUF-Standardanalytik?
2. Sind die Konzentrationen der Mikroverunreinigungen mit vorhandenen analytischen Methoden nachweisbar?

Modellierung:

1. Braucht es dynamische und prozess-orientierte Simulationsmodelle, um den Eintrag der Mikroverunreinigungen in die Gewässer und deren Verhalten im aquatischen System hinlänglich genau zu beschreiben oder reichen einfachere Modellansätze?

2. Ist der Einsatz dynamischer, prozess-orientierte Simulationsmodelle mit sinnvollem Aufwand routinemässig im Rahmen von NADUF einsetzbar?
3. Reichen allgemein verfügbare Inputdaten aus, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten?

2 Empirischer Teil

2.1 Studiendesign

Um zu testen, ob Mikroverunreinigungen mit dem existierenden Probenahmeprogramm von NADUF sinnvoll gemessen werden können, wurde an fünf ausgewählten NADUF-Standorten (s. Abschnitt 2.1.3) ein Teil des Probenvolumens während eines Jahres (Januar bis Dezember 2009) für die entsprechende organische Spurenanalytik (s. Abschnitt 2.1.2) verwendet. Dabei konnte das Probenvolumen nicht erhöht werden. Die Probenahme von NADUF liefert für die einzelnen Stationen Wochen- (Appenzell, Frauenfeld, Rheinsfelden, Freienstein) oder Zweiwochenmischproben (Andelfingen, Rekingen).

2.1.1 Stoffauswahl

Aus der Vielzahl organischer Mikroverunreinigungen wurden 12 Substanzen ausgewählt, die verschiedene Einsatzbereiche (Haushalt, Herbizide aus der Landwirtschaft, Biozide aus dem urbanen Materialschutz) und Eintragspfade ins Gewässer (Kläranlagen, Regenkanalisation, diffuse Einträge aus der Landwirtschaft) repräsentieren (Tab. 2.1). Zudem wurden Stoffe gewählt, von denen einerseits angenommen werden konnte, dass sie aufgrund eines hohen Stoffeinsatzes auch tatsächlich in den Gewässern mit existierenden analytischen Methoden nachweisbar sein würden. Andererseits mussten die Stoffe hinlänglich in wässrigen Proben stabil sein, dass eine Lagerung von bis zu 14 Tagen in der gekühlten Probeflasche keinen nennenswerten Stoffabbau hervorrufen würde.

2.1.2 Analytische Methode

Die ausgewählten Substanzen wurden mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie gemessen. Für die Analysen reichen 20 mL Probenvolumen. Ausser für 4,5-Methyl-Benzotriazol wurden für alle Substanzen isoptopenmarkierte interne Standards verwendet, um eine hohe Verlässlichkeit der Konzentrationsdaten zu gewährleisten. Die Methode ist detailliert in Singer et al. (2010) beschrieben.

2.1.3 Untersuchungsgebiet

Um die Ergebnisse verschiedener Messstellen direkt miteinander in Beziehung setzen zu können, wurden fünf in einander geschachtelte Einzugsgebiete (EZG) von NADUF-Messstellen (Rhein - Rekingen, Glatt - Rheinsfelden, Thur - Andelfingen, Murg - Frauenfeld, Sitter - Appenzell, s. Abb. 2.1) sowie einer kantonalen Messstelle (Freienstein, AWEL Zürich) ausgewählt. Diese Stellen wurden durch die Messstelle des Kantons Zürich (AWEL) an der Töss bei Freienstein ergänzt. Die EZG sind in Tab. 2.2 charakterisiert.

Tabelle 2.1: Liste der analysierten Substanzen, ihr Anwendungsbereich, sowie die analytischen Quantifizierungsgrenzen (Limits of Quantification, LOQ). Die LOQ-Werte variieren etwas je nach Messserie. H: Herbizid, F: Fungizid, †: Mecoprop ist im rechtlichen Sinn kein Biozid, da es aber im Materialschutz eingesetzt ist (Durchwurzelungsschutz), haben wir es hier den Bioziden zugeordnet.

Substanz	Biozid	Pflanzenschutzmittel	Pharmaka	Andere	LOQ [ng L ⁻¹]
Diuron	X	X (H)			2 - 5
Carbendazim	X	X (F)			3 - 12
Mecoprop	X†	X (H)			3 - 15
Terbutryn	X				1 - 5
Isoproturon	(X)	X (H)			1 - 10
Atrazin		X (H)			1 - 5
Metolachlor		X (H)			1 - 5
Carbamazepin			X		1 - 3
Diclofenac			X		2 - 20
Sulfamethoxazol			X		2 - 10
Benzotriazol				X	40 - 150
4,5-Methyl-Benzotriazol				X	5 - 25

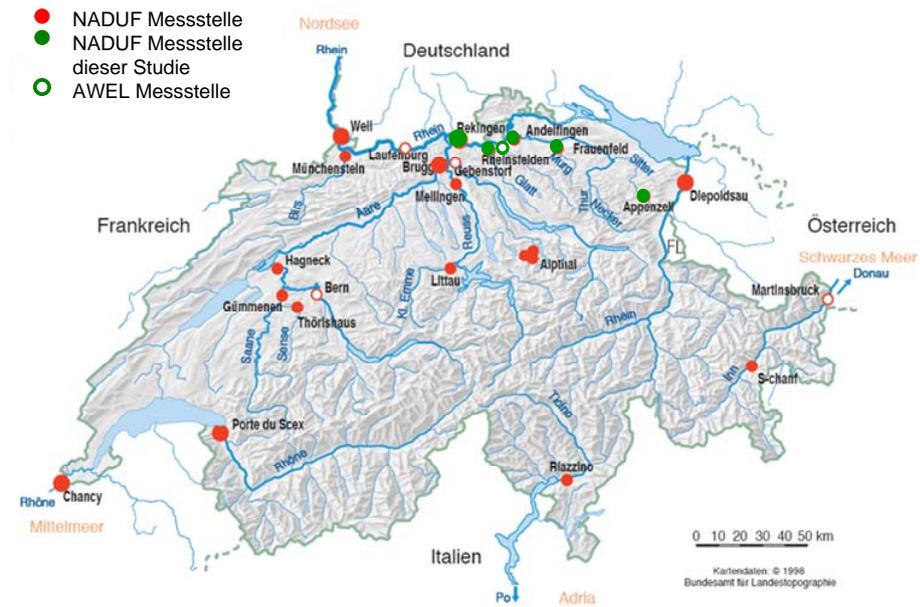


Abbildung 2.1: Räumliche Verteilung aller NADUF-Messstellen sowie der Messstellen dieser Untersuchung.

Tabelle 2.2: Beschreibung der Untersuchungsgebiete.

Einzugsgebiet (Messstelle)	Fläche [†] [km ²]	Abfluss- koeffizient [‡] [-]	Flächenspez. EWG [§] [km ⁻²]	Flächenanteil intensive LW [¶] [%]
Sitter (Appenzell)	74	0.78	0	18.8
Murg (Frauenfeld)	212	0.51	235	53.6
Thur (Andelfingen)	1696	0.62	213	45.7
Töss (Freienstein)	403	0.54	430	35.3
Glatt (Rheinsfelden)	416	0.55	686	42.5
Rhein (Rekingen)	14718	0.75	155	25.6

[†]: BAFU (2009) [‡]: Berechnet aus mittleren Niederschlägen 1965 - 2005 (C. Frei, swissmeteo, 2 × 2 km Raster) und Abflüssen 1971 - 2005 (Hydrologische Jahrbücher). [§]: Daten CH: Maurer & Herlyn (2006), Daten A: Landeswasserbauamt Bregenz (2003), Daten D: bezogen beim Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (J. Ruf). [¶]: Daten CH: Bundesamt für Statistik (BFS): ha Raster, Daten EU: European Environmental Agency (EEA) ha-Raster, Daten FL: Amt für Statistik FL (1996).

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Praktische Aspekte

Trotz des zusätzlichen Bedarfs an Probevolumen für die Analysen der Mikroverunreinigungen reichten die Proben in den allermeisten Fällen aus, um eine Analyse zu ermöglichen. Konkret hiess das, dass mindestens 100 mL Probe vorlag, im Idealfall wurden 3 mal 150 mL verwendet. In Tab. 2.3 ist der Prozentsatz an erfolgreichen Probenahmen für dieses Projekt für die sechs Messstellen zusammengestellt. Da in der Zwischenzeit der Bedarf an Probevolumen nochmals gesunken ist, kann heute davon ausgegangen werden, dass die Probenahme-Strategie ein Monitoring solcher Mikroverunreinigungen grundsätzlich erlaubt.

Auch die analytischen Quantifizierungsgrenzen waren an fast allen Stellen ausreichend, um eine konsistente Datenreihe zu ermöglichen (s. Abb 2.2). Die Ausnahmen bildete die Station Sitter - Appenzell, die als Referenzstelle (ohne Ackerbau oder Kläranlage im EZG) in die Studie aufgenommen wurde. Hier wurden nur Spuren von Diuron, Atrazin (beide < 10 ng L⁻¹) sowie Mecoprop gefunden. Diese letzte Substanz wies einzelne Werte im Bereich von 30 bis 50 ng L⁻¹ auf.

2.2.2 Konzentrationsbereiche

Für die meisten Stoffe lagen die Konzentrationen mehrheitlich unter 100 ng L⁻¹ (s. Abb. 2.3). Dabei wiesen die beiden Humanpharmaka Carbamazepin und Diclofenac durchschnittlich höhere Konzentrationen auf als Herbizide oder Biozide. Trotz deren generell tieferen Konzentrationen ist zu beachten, dass auch Herbizide während der Applikationsperiode in Konzentrationen > 100 ng L⁻¹ in der Murg, Glatt und Töss festgestellt wurden. Kurzfristig dürfte damit noch höhere Konzentrationsspitzen aufgetreten

Tabelle 2.3: Übersicht über die erfolgte Probenahme. †: in Freienstein wurde die Beprobung für dieses Projekt später gestartet. Die maximale Probenzahl bezeichnet die theoretisch zu erwartende Probenzahl im Untersuchungszeitraum, die effektive, die Anzahl der Proben, die tatsächlich im Labor zu Analyse kamen.

Einzugsgebiet (Messstelle)	Effektive Proben	Maximale Probenzahl	Erfolgsquote [%]
Sitter (Appenzell)	25	25	100
Murg (Frauenfeld)	48	51	94
Thur (Andelfingen)	25	25	100
Töss (Freienstein)	39	40 [†]	97.5
Glatt (Rheinsfelden)	40	51	78
Rhein (Rekingen)	46	51	90

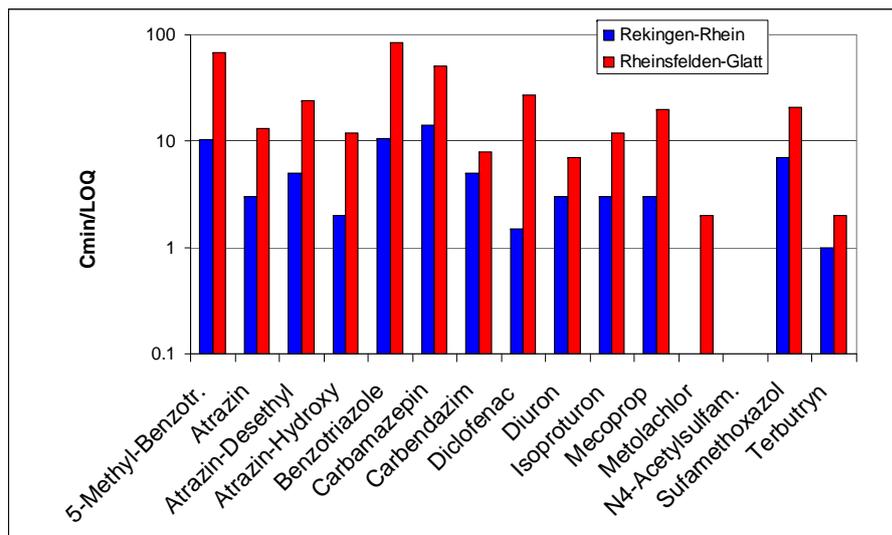


Abbildung 2.2: Verhältnis der mittleren Konzentrationen der einzelnen untersuchten Substanzen zur substanz-spezifischen Quantifizierungsgrenze (LOQ) für die Messstellen Glatt (Rheinsfelden) und Rhein (Rekingen). Die Substanzliste ist hier erweitert verglichen mit Tab. 2.1.

sein. Ständig hohe Konzentrationen (mehrere hundert ng L^{-1}) wurden für das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol gemessen, welches in der Glatt durchschnittlich Werte $> 1\mu\text{g L}^{-1}$ aufwies.

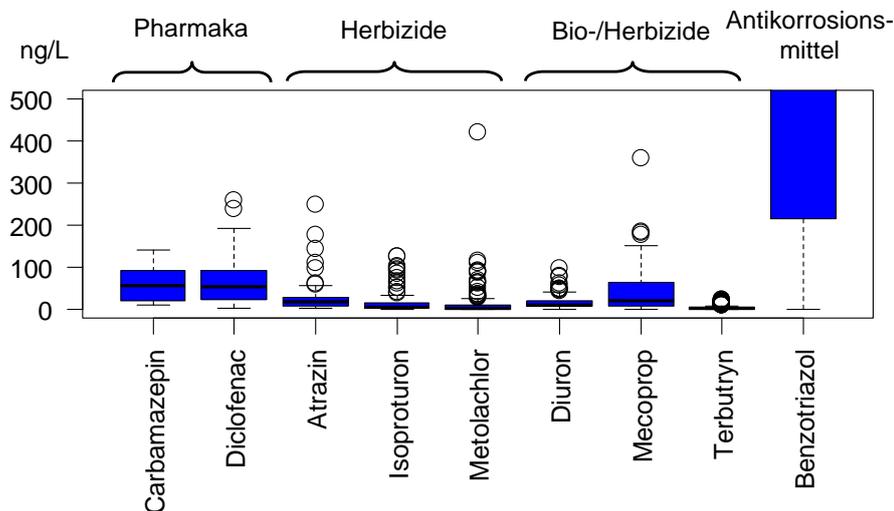


Abbildung 2.3: Boxplots der gemessenen Stoffkonzentrationen an allen Stationen (ausser Sitter-Appenzell).

Die Konzentrationen variierten erheblich zwischen den Standorten. Dabei zeigt sich ein klarer Zusammenhang mit der Landnutzung. Die Median-Werte oder Mittelwerte der Konzentrationen sind für urban eingesetzte Substanzen stark mit der Bevölkerungsdichte korreliert (s. Abb. 2.4). Ein solches Ergebnis ist nur zu erwarten, wenn einerseits der Verbrauch pro Person und die Austragsraten regional ähnlich sind.

Weniger klar ist der Zusammenhang zwischen dem Flächenanteil intensiver Landwirtschaft und mittleren oder maximaler Herbizidkonzentrationen. Hier ist jedoch zu beachten, dass für den Herbizideinsatz die Flächenanteile spezifischer Kulturen ausschlaggebend sind (s. Abschnitt 3.2.1).

2.2.3 Raum-zeitliche Fracht- und Konzentrationsmuster

Nicht nur die Konzentrationsniveaus variierten zwischen den verschiedenen Messstellen und den untersuchten Substanzen. Auch die zeitliche Dynamik der Frachten und der Konzentrationen zeigten klare raum-zeitliche Muster. Diese Muster können aus dem Zusammenspiel von drei zentralen Einflussfaktoren erklärt werden:

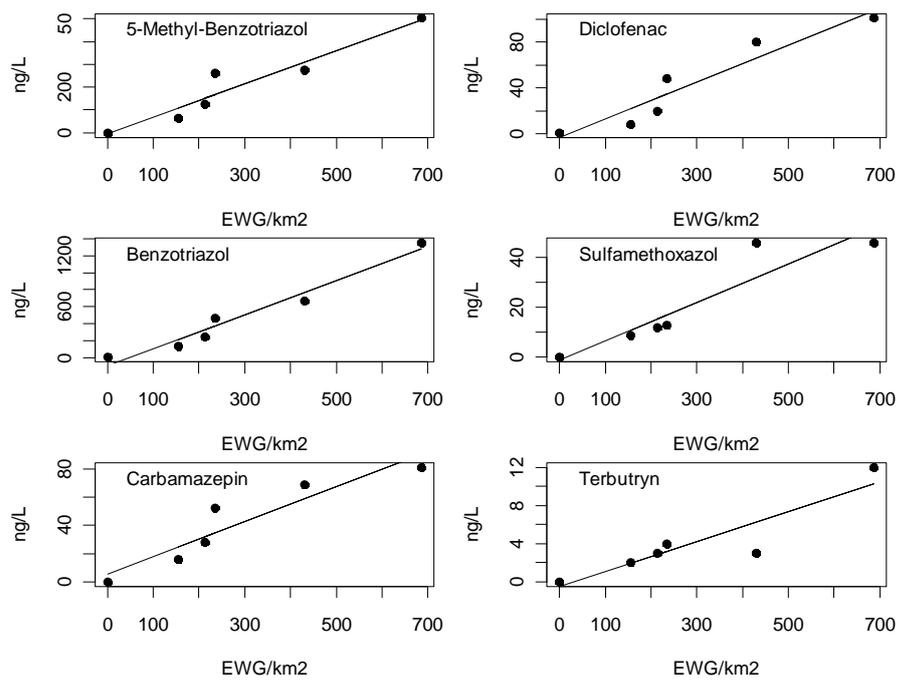


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen Bevölkerungsdichte (ausgedrückt in an Kläranlagen angeschlossene Einwohnergleichwerte (EWG)) und der Median-Konzentration verschiedener Substanzen an den sechs Messstellen.

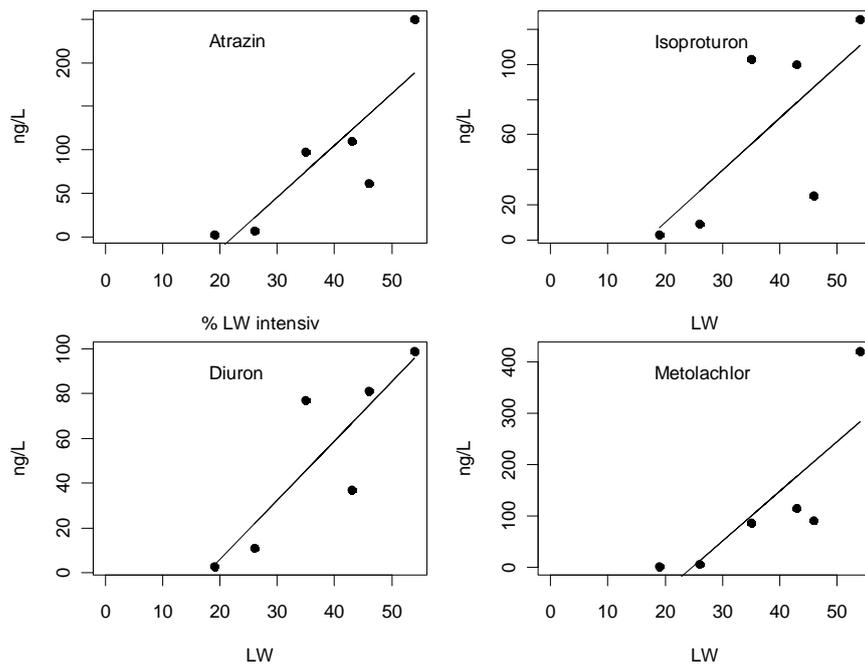


Abbildung 2.5: Zusammenhang zwischen dem Prozentsatz an intensiv genutztem Landwirtschaftsland und den maximalen Konzentrationen verschiedener Herbizide.

Stoffquelle und Eintragspfad Die Verwendung der einzelnen Substanzen bestimmt, wann diese überhaupt vorhanden sind und damit ein Potential für einen Eintrag ins Gewässer besteht. Die Verwendung bestimmt auch, welche Eintragspfade möglich sind und welche Eintragsdynamik sich daraus ergibt. Humanpharmaka wie Carbamazepin, die ständig eingesetzt werden und via Kläranlagen in die Gewässer eingeleitet werden, zeigen deshalb eine konstante Fracht über die Zeit (Abb. 2.6) im Gegensatz zu landwirtschaftlichen Herbiziden wie z.B. Isoproturon. Diese Substanz wird im Getreideanbau im Frühling und Herbst gespritzt. Zudem ist der Eintrag in Gewässer regengetrieben. Daraus ergibt sich eine starke Saisonalität der Einträge sowie Frachtspitzen, die mit Abflussereignissen einhergehen (s. Abb. 2.7).

Fliesszeiten Dieses Muster können jedoch durch eine Erhöhung der Aufenthaltszeit im System beim Durchfluss durch einen See (hier Boden- oder Greifensee) erheblich modifiziert werden. Das ist gut für Carbamazepin erkennbar. Während diese Substanz in reinen Flusssystemen eine konstante Fracht aufweist (Abb. 2.6), führen Seen zu einer Saisonalität (Abb. 2.8). Der konstante Eintrag in die Seen führt beim persistenten Carbamazepin zu einer mehr oder weniger konstanten Konzentration im Epilimnion des Sees. Da der Seeabfluss eine wichtige, bei der Messstelle Rheiningen sogar dominante Abflusskomponente darstellt, folgt die Carbamazepin-Fracht der Saisonalität des Abflusses aus dem See.

Stoffeigenschaften Diese saisonale Verknüpfung der Frachten mit dem Abfluss gilt aber nicht für alle Substanzen. Sie wird nur beobachtet, wenn der Eintrag konstant ist und die Substanz im See stabil ist. Das gilt nicht für Diclofenac. Dieses Schmerzmittel hat zwar einen konstanten Eintrag (wie Carbamazepin), wird aber photolytisch im Wasser abgebaut. Dementsprechend nehmen die Konzentrationen im See während des Sommers ab (Tixier et al. (2003)), was zu einer markanten Abnahme der Frachten im Rhein bei Rekingen führt (Abb. 2.8).

2.3 Schlussfolgerungen Messkampagne

Grundsätzlich hat die Messkampagne gezeigt, dass die bestehende NADUF-Probenahme ausreicht, um organische Mikroverunreinigungen in diesen Mischproben nachzuweisen. Die Ergebnisse von Substanzen wie Carbamazepin zeigen auch die hohe Qualität der Probenahme wie der durchgeführten Analytik. Obwohl sich die ermittelten Frachten aus zwei unabhängig gemessenen Grössen (Abfluss, Konzentration) ergibt und der Abfluss sehr stark geschwankt hat (s. Abb. 2.6), ist die ermittelte Fracht sehr konstant und entspricht damit der Erwartung für ein persistentes Humanpharmaka mit konstantem Verbrauch.

Insgesamt demonstrieren die Daten, dass NADUF wie für Nährstoffe und andere klassische Wasserinhaltsstoffe auch für organische Mikroverunreinigungen verwendet werden kann, um verlässliche Frachten zu ermitteln. Allerdings muss vorausgesetzt werden, dass die ausgewählten Substanzen aufgrund ihrer Einsatzmengen in messbaren Konzentrationen zu erwarten sind. Während diese Bedingung generell für Monitoring-Programme zu

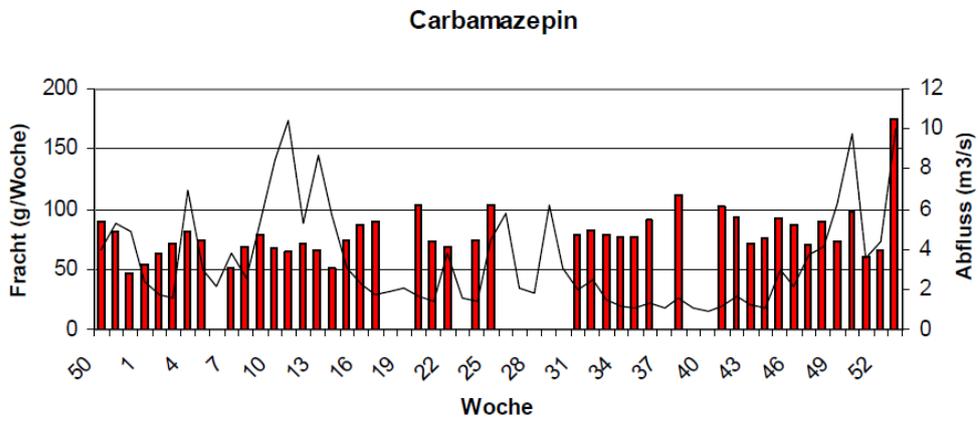


Abbildung 2.6: Zeitreihe der Carbamazepin Wochenfrachten an der Messstelle Murg-Frauenfeld. Rote Balken: Wochenfrachten. Schwarze Linie: mittlerer Wochenabfluss.

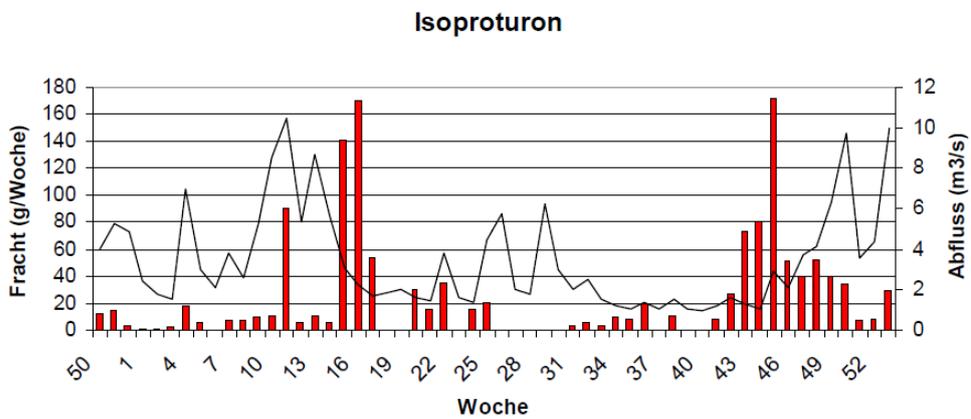


Abbildung 2.7: Zeitreihe der Isoproturon Wochenfrachten an der Messstelle Murg-Frauenfeld. Rote Balken: Wochenfrachten. Schwarze Linie: mittlerer Wochenabfluss.

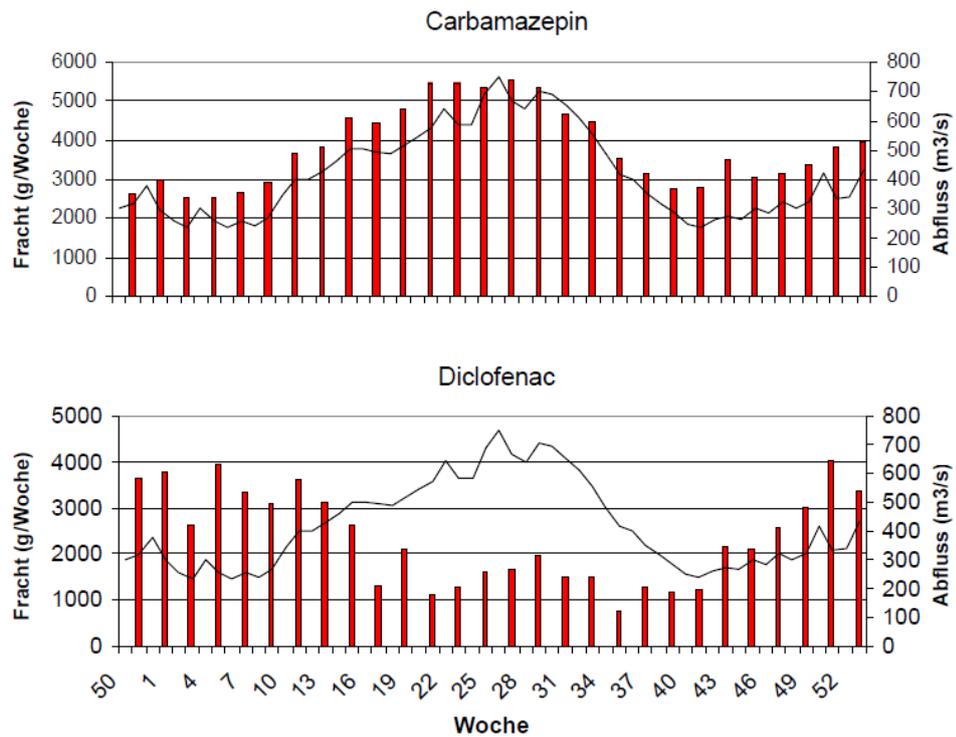


Abbildung 2.8: Zeitreihe der zweiwöchentlichen Frachten von Carbamazepin und Diclofenac an der Messstelle Rhein-Rekingen. Rote Balken: Frachten. Schwarze Linie: mittlerer Abfluss.

beachten ist, muss bei NADUF stärker darauf geachtet werden, dass die untersuchten Substanzen hinreichend stabil sind. Sie dürfen während der Dauer der (zwei-)wöchentlichen Probenahme bei 4 °C nicht abgebaut werden. Entsprechende Substanzlisten liegen jedoch vor (z.B. Goetz et al. (2009)).

3 Stofffluss-Modellierung

3.1 Modellierungskonzept

Das Konzept der Modellierung beruhte auf der Kombination zweier bestehender Modelle zur dynamischen Stoffflusssimulation. Das erste Modell (Rexpo, Wittmer (2010), implementiert in SIMBOX (Baccini & Bader (1996))) beschreibt den Eintrag urbaner und landwirtschaftlicher Biozide und Pflanzenschutzmittel in die Gewässer. Das zweite Modell (Aquasim, Reichert (1994)) beschreibt den Transport innerhalb der Gewässer. Die beiden Modelle wurde sequentiell gekoppelt: mit dem Rexpo-Modell wurden zeitlich hoch aufgelöst die Stofffrachten in das Gewässernetz simuliert. Diese Zeitreihen mit simulierten Stoffflüssen wurden als Input für die Berechnungen mit Aquasim verwendet (s. Abb. 3.1).

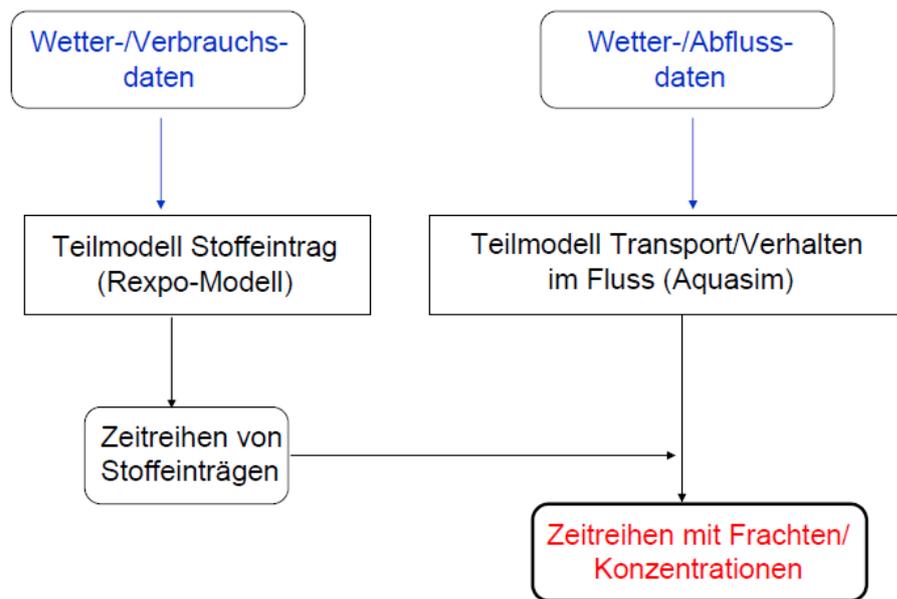


Abbildung 3.1: Konzept der Modellkopplung im Rahmen dieses Projekts.

Das Rexpo-Modell fasst innerhalb eines simulierten Teil-EZG Flächen gleicher Nutzung und gleichen Austragsrisikos zusammen und berechnet den Stoffverlust aus diesen zusammengefassten Flächen. In dieser Anwendung wurde für die Kulturen zwischen drainierten und nicht drainierten Flächen unterschieden. Im urbanen Bereich werden verschiedene Quellen unterschieden (Gärten, Haushalt, Materialschutz auf Flachdächern

etc.). Abb 3.2 gibt die entsprechenden Speicher und Stoffflüsse schematisch wieder. Entsprechend den zahlreichen Komponenten des Modells benötigt es in seiner jetzigen Form eine hohe Zahl an Parametern pro Teil-EZG (mehreren hundert Parameter bei mehreren Substanzen, s. Wittmer (2010) für Details).

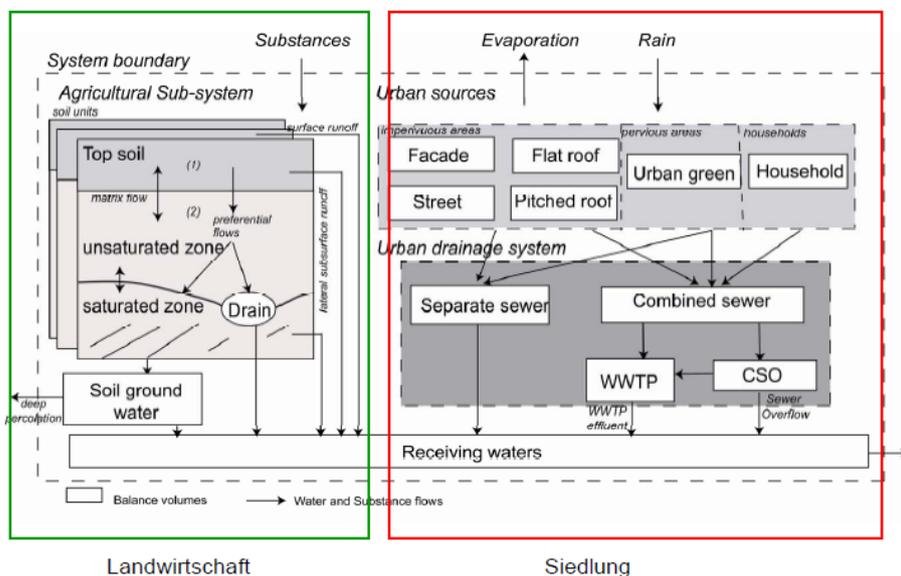


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Stoffflüsse im Rexpo-Modell (modifiziert aus Wittmer (2010)).

3.2 Modellanwendung

Dieses Modellierungskonzept wurde auf das Einzugsgebiet der Thur angewendet. Aus Aufwandsgründen wurde fünf Testsubstanzen herausgegriffen, die unterschiedliche Anwendungen und Umweltverhalten aufweisen:

Carbamazepin: Ist ein Antiepileptikum, welches einen zeitlich sehr konstanten Eintrag aufweist und in den Gewässern stabil ist. Daher ist Verdünnung der einzige wesentliche Faktor für Konzentrationsschwankungen. Diese Substanz eignet sich damit, die korrekte Simulation der Verdünnung mit Aquasim zu testen.

Diclofenac: Ist ein Schmerzmittel, welches einen zeitlich konstanten Eintrag aufweist aber im Gegensatz zu Carbamazepin in den Gewässern photolytisch abgebaut wird. Um das Verhalten zu simulieren, reicht es deshalb, die Verdünnung sowie den photolytischen Abbau mit Aquasim zu berechnen.

Atrazin: Repräsentiert ein zum Zeitpunkt der Messungen wichtiges Maisherbizid (heute ist es nicht mehr auf dem Markt). Da es rein landwirtschaftlich und nur in einer Kultur angewendet wird, kann die Applikationsperiode klar zugeordnet werden.

Weil der Stoffeintrag regengetrieben erfolgt, muss das Rexpo-Modell verwendet werden.

Isoproturon: Repräsentiert ein wichtiges Getreideherbizid. Die Substanz weist zwei Applikationsperiode auf, wird aber nur in der Landwirtschaft eingesetzt. Da der Stoffeintrag regengetrieben erfolgt, muss das Rexpo-Modell verwendet werden.

Diuron: Repräsentiert ein landwirtschaftliches Herbizid und ein wichtiges Biozid im Materialschutz (Algenschutz in Fassaden). Da der Stoffeintrag regengetrieben erfolgt, muss das Rexpo-Modell verwendet werden.

Bei der Modellanwendung wurde zweistufig vorgegangen. In einem ersten Schritt wurde das Verhalten der beiden Humanpharmaka (Carbamazepin, Diclofenac) simuliert. Da in diesen Fällen der Eintrag eindeutig den Kläranlagen zugeordnet werden kann und keine wesentliche Eintragsdynamik auftritt, reichte es, Aquasim zu verwenden. Für die restlichen drei Substanzen wurde das Rexpo-Modell sowie die Kopplung Rexpo-Aquasim verwendet.

3.2.1 Inputdaten und Parameterisierung

Die Verwendung dynamischer, räumlich verteilter Simulationsmodelle setzt voraus, dass dementsprechend flächenhafte, zeitlich aufgelöste Inputdaten zur Verfügung stehen. Für die räumliche Diskretisierung wurde das Thurgebiet in 23 Teileinzugsgebiete unterteilt (Abb. 3.3). Inputdaten wie Wetterdaten und Stoffeinsatz wurde auf diese Gebiete aggregiert.

Inputdaten

Die wichtigsten räumlichen Inputdaten für das Modell sind Wetterdaten und Verbrauchsmengen der untersuchten Substanzen.

Wetterdaten Zeitlich hochaufgelöste Wetterdaten (Niederschlag, Temperatur, potentielle Verdunstung) wurden durch die WSL (M. Zappa) für den Zeitraum Januar bis Dezember 2009 zur Verfügung gestellt. Die Daten wurden dabei auf die erwähnten Teil-EZG aggregiert. Die entsprechende Methodik ist in Viviroli et al. (2009) beschrieben.

Stoffdaten Verbrauchsmengen der untersuchten Substanzen wurden indirekt ermittelt. Bei den Humanpharmaka wurde der Einsatz (M_{In}) pro Teil-EZG aus der Einwohnerzahl (EWG) und den durchschnittlichen schweizerischen Verkaufszahlen (u_{mittel}) hergeleitet (s. Vochezer (2009)):

$$M_{In} = u_{mittel} \times EWG \quad (3.1)$$

Bei landwirtschaftlichen Herbiziden wurde der Einsatz über Statistiken zur räumlichen Verteilung der entsprechenden Kulturen pro Teil-EZG (F_i) und der Kopplung mit gesamtschweizerischen Verkaufszahlen (M_{CH_j}) ermittelt:

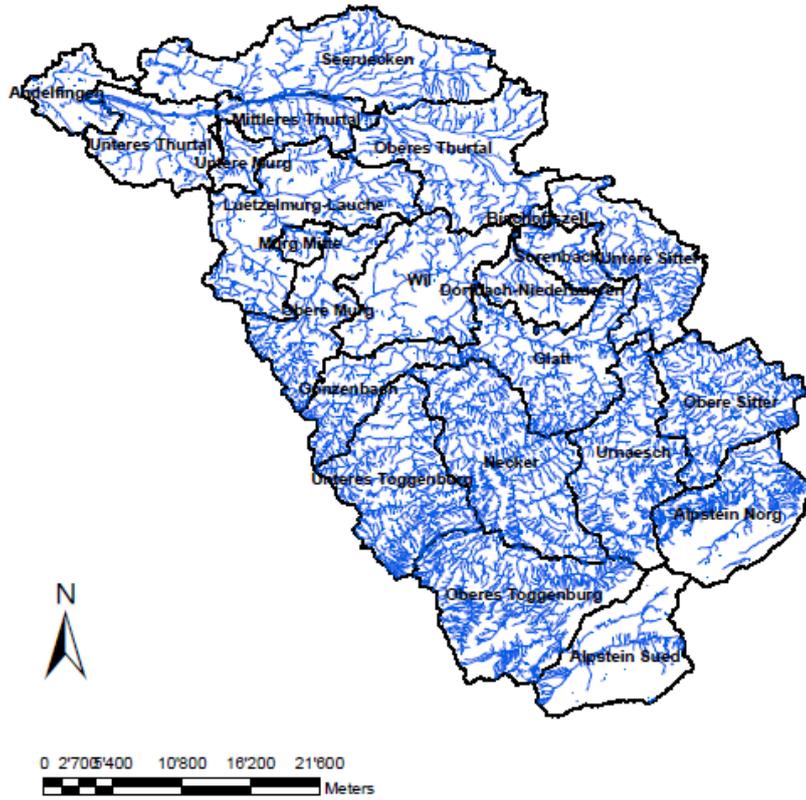


Abbildung 3.3: Aufteilung des Gesamtgebiets in Teileinzugsgebiete.

$$M_{In} = \sum_i \left(\frac{F_i}{F_{i_CH}} \right) \times M_{CH_j} \quad (3.2)$$

wobei F_{i_CH} die Gesamtfläche der entsprechenden Kultur i in der Schweiz ist. Die zeitliche Verteilung der Anwendungen wurden mit einem Pflanzenschutzexperten (M. Hochstrasser, Strickhof ZH) unter Beizug der Wetterdaten im Herbst 2011 abgeschätzt.

Für Diuron, welches sowohl als landwirtschaftliches Herbizid wie als urbanes Biozid eingesetzt wird, wurde der urbane Einsatz über Stastiken zu Gebäudetypen (G_i) und der Kopplung mit gesamtschweizerischen Verkaufszahlen (M_{CH_j}) ermittelt (Wittmer (2010)):

$$M_{Inurban} = \sum_i \left(\frac{G_i}{G_{i_CH}} \right) \times M_{CH_j} \quad (3.3)$$

wobei G_{i_CH} die Gesamtzahl des entsprechenden Gebäudetyps i in der Schweiz ist.

Daneben wurde die Hydrologie in der Teilstudie zu den Humanpharmaka durch gemessene Abflüsse getrieben (Vochezer (2009)).

Parameterisierung und Kalibration

Die Parameterisierung des Rexpo-Modells wurde aus einer vorangegangenen Studie aus der Region Greifensee (Wittmer (2010)) übernommen. Die Parameterwerte für Aquasim wurden einerseits aus GIS-Daten zur Topographie und spezifischen Daten zur Gewässermorphologie abgeleitet (s. Vochezer (2009) für Details). Andererseits wurden die Parameter zur Beschreibung der Photolyse von Diclofenac aus einer früheren Studie im Greifensee übernommen (s. Vochezer (2009), Tixier et al. (2003) für Details).

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Praktische Aspekte

Die Beschaffung der Daten für die Modell-Parameter und Inputvariablen ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Dabei kommt es stark darauf an, was bereits an Daten vorhanden ist. Kann man sich beispielsweise auf vorhandene Bodendaten und Regendaten oder Applikationsdaten stützen, ist der Aufwand für die restlichen Daten gering. Müssen alle Daten beschafft werden, braucht man für ein Untereinzugsgebiet zwei Wochen oder mehr.

Im Vergleich dazu fallen die reinen Rechenzeiten weniger ins Gewicht. Für ein typisches Beispiel mit vier Typen von Feldern in einem Teil-EZG, einer Siedlung und einer Substanz, beträgt die Rechenzeit für das Rexpo-Modell auf einem 3 GHz Prozessor ca 5-6 Minuten, wenn ein Jahr mit stündlichen Zeitschritten berechnet werden. Die Kopplung mit Aquasim macht die Simulationen jedoch viel langsamer. Statt Minuten dauern die Berechnungen mehrere Stunden.

3.3.2 Humanpharmaka

Die gemessenen und berechneten Carbamazepin-Konzentrationen stimmen sowohl an der Messstelle Murg-Frauenfeld (s. Abb. 3.4) wie Thur-Andelfingen gut überein. Das zeigt, dass die Verdünnung mit Aquasim korrekt wiedergegeben ist. Anders sieht es für Diclofenac aus (Abb. 3.5). Während im Winter die Simulationen und die Messungen gut übereinstimmen, wird die Fracht im Sommer z.T. erheblich überschätzt. Wird das Ausmass der Überschätzung gegen den Abfluss aufgetragen (s. Vochezer (2009)) zeigt sich, dass der Fehler um so grösser ist, je tiefer der Abfluss ist. Das deutet stark darauf hin, dass die Photolyserate unterschätzt wird, was sich bei geringerem Abfluss und damit längeren Fließzeiten stärker auswirkt. Das ist durchaus plausibel, da das Thurwasser bei Niedrigwasser weniger trüb ist als der Greifensee im Sommer. Damit ist anzunehmen, dass die Photolyse in der Thur stärker wirkt als im Greifensee, für den die Parameter ursprünglich geschätzt wurden. Diese Erklärung müsste jedoch durch weitere (experimentelle) Untersuchungen überprüft werden.

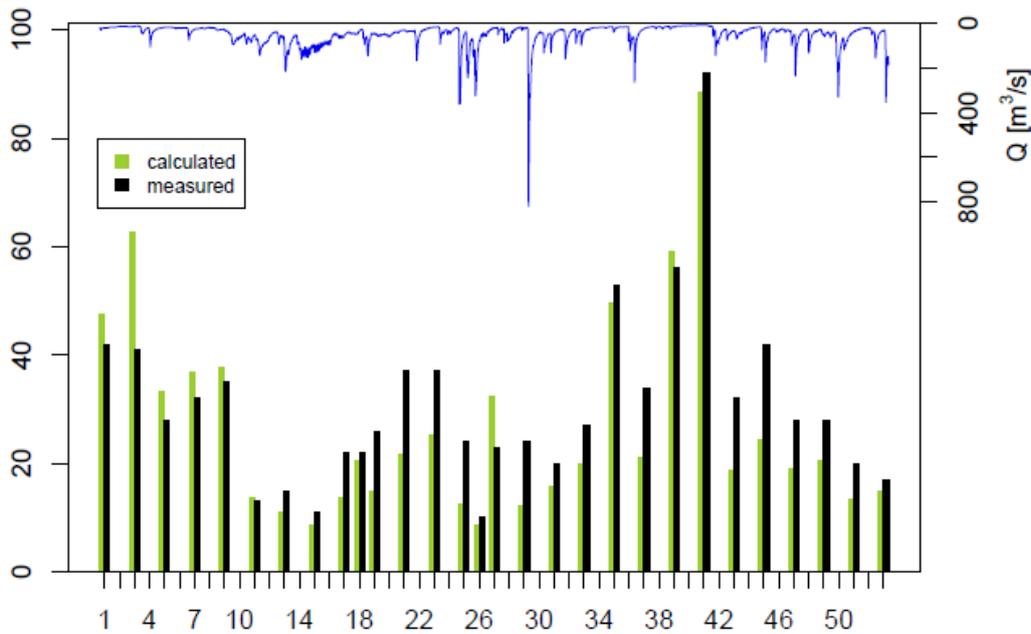


Abbildung 3.4: Vergleich gemessener und berechneter Carbamazepin-Konzentrationen (in ng L^{-1}) an der Messstelle Murg-Frauenfeld. grüne Balken: berechnete Konzentrationen, schwarze Balken: gemessene Konzentrationen, blaue Linie: Abfluss. Abb. aus: Vochezer (2009).

3.3.3 Herbizide und Biozide

Für diese Substanzen wurde sowohl das Rexpo-Modell alleine wie die Kopplung Rexpo-Aquasim verwendet. Dabei zeigte es sich, dass die Fließzeiten während Niederschlagsereignissen so kurz sind, dass kaum Unterschiede zwischen beiden Modellvarianten auftreten. Die Dynamik wird durch die variablen Wetterbedingungen getrieben, die in beiden Varianten gleich abgebildet ist. Im Folgenden werden deshalb nur die Ergebnisse der Rexpo-Simulationen dargestellt.

Stofffrachten

Beispielhaft für die Ergebnisse sind in Abb. 3.6 die gemessenen und berechneten Wochenfrachten von Atrazin, Diuron und Isoproturon für die Messstelle Thur-Andelfingen dargestellt. Obwohl das Modell nicht kalibriert wurde, stimmen die Frachten von der Größenordnung recht gut überein. Die übers Jahr kumulierten Frachten liegen zwischen um einen Faktor von 1.6 (Isoproturon) und bis 2.8 (Diuron) auseinander. Bei Atrazin ist zu beachten, dass im Modell der Beitrag über das Grundwasser (aus vorjährigen Anwendungen) nicht berücksichtigt ist. Wird eine wöchentliche Grundwasserfracht von 150 g berücksichtigt, liegen die gemessenen Frachten rund das Doppelte über den gemessenen Werten (Faktor 2.1). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sowohl die Abschätzungen

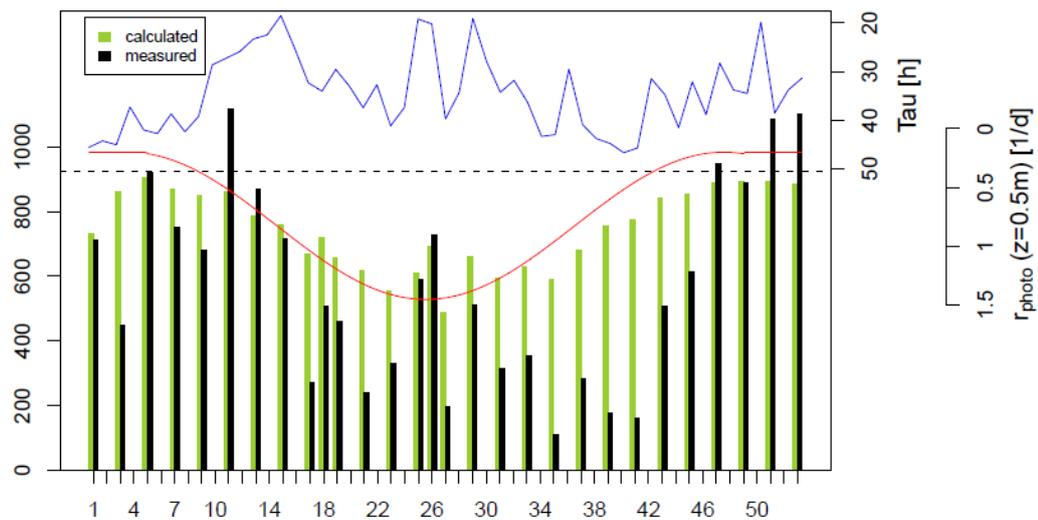


Abbildung 3.5: Vergleich gemessener und berechneter Diclofenac-Frachten (in g Woche^{-1}) an der Messstelle Thur-Andelfingen. grüne Balken: berechnete Konzentrationen, schwarze Balken: gemessene Konzentrationen, blaue Linie: Abfluss, rote Linie: berechnete Photolysekonstante. Abb. aus: Vochezer (2009).

des Stoffeinsatzes jeweils in der richtigen Grössenordnung liegen und auch die Verlustraten in etwa richtig wiedergegeben werden. Allerdings zeigen sich auch deutliche Abweichungen zwischen den Messungen und den Simulationen. Das zeigt sich z.B. deutlich bei Isoproturon: während die Messungen klar zeigen, dass sowohl im Frühling wie im Herbst etwa gleiche Mengen eingesetzt werden, fehlt in den Berechnungen die Frühlingspitze. Das geht auf eine sehr geringe angenommene Einsatzmenge dieses Herbizids im Frühling zurück.

Das Modell eröffnet im Vergleich zu den Messungen die Möglichkeit, die Frachtdynamik auf unterschiedlichen Zeitskalen zu betrachten. Werden die Simulationen auf Tages- statt Wochen bzw. Zweiwochenfrachten aggregiert, zeigt sich erwartungsgemäss eine viel höhere Dynamik. Für die Messstelle Andelfingen liegen die maximalen Tagesmittelkonzentrationen für Diuron, Atrazin und Isoproturon etwas das Doppelte bis das Vierfache über den Maximalwerten der simulierten Wochenwerten (s. Abb. 3.7).

Gemessene und simulierte Konzentrationen

Werden die Konzentrationen als kumulative Verteilungen dargestellt, zeigen sich die Abweichungen zwischen Messungen und Berechnungen ebenfalls (Abb. 3.8). Es fällt auf, dass die gemessenen Werte über den ganzen Bereich i.A. höher lagen als die Simulationen. Die letzteren sind sowohl bei den Wochenwerten wie bei den Tageswerten tiefer als die gemessenen Werte. Für diese Abweichungen kommen verschiedene Erklärungen in Frage. Einerseits kann eine Unterschätzung der Verbrauchsmengen dazu beigetragen haben. Andererseits dürften auch Effekte der räumlichen Aggregation auf der Skala der

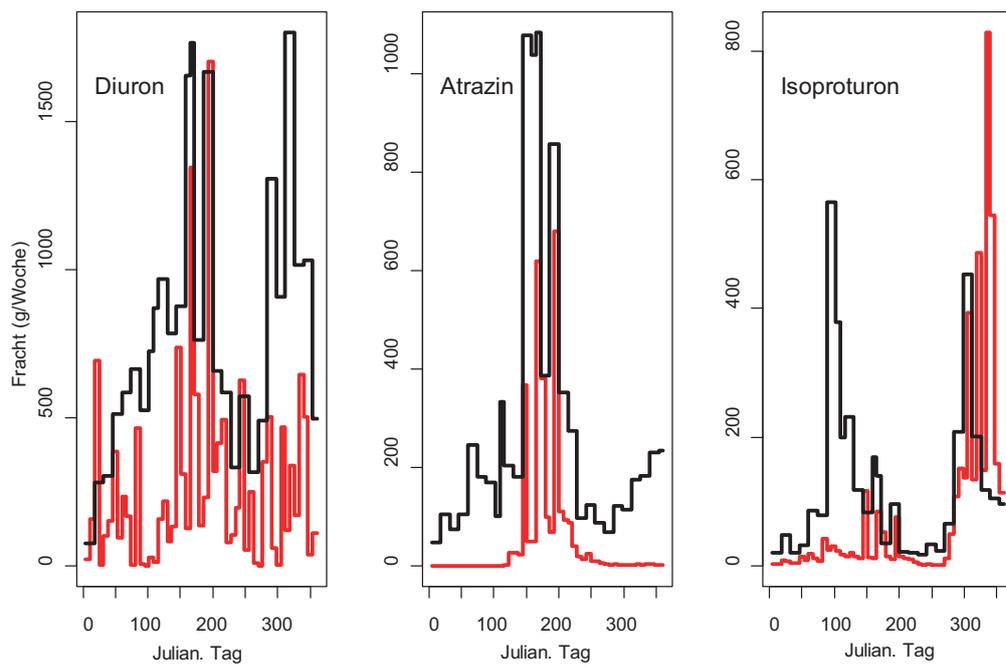


Abbildung 3.6: Vergleich der gemessenen und berechneten Wochenfrachten von Diuron (links), Atrazin (mitte) und Isoproturon (rechts) in der Thur bei Andelfingen. rot: simulierte Werte, schwarz: gemessene Werte.

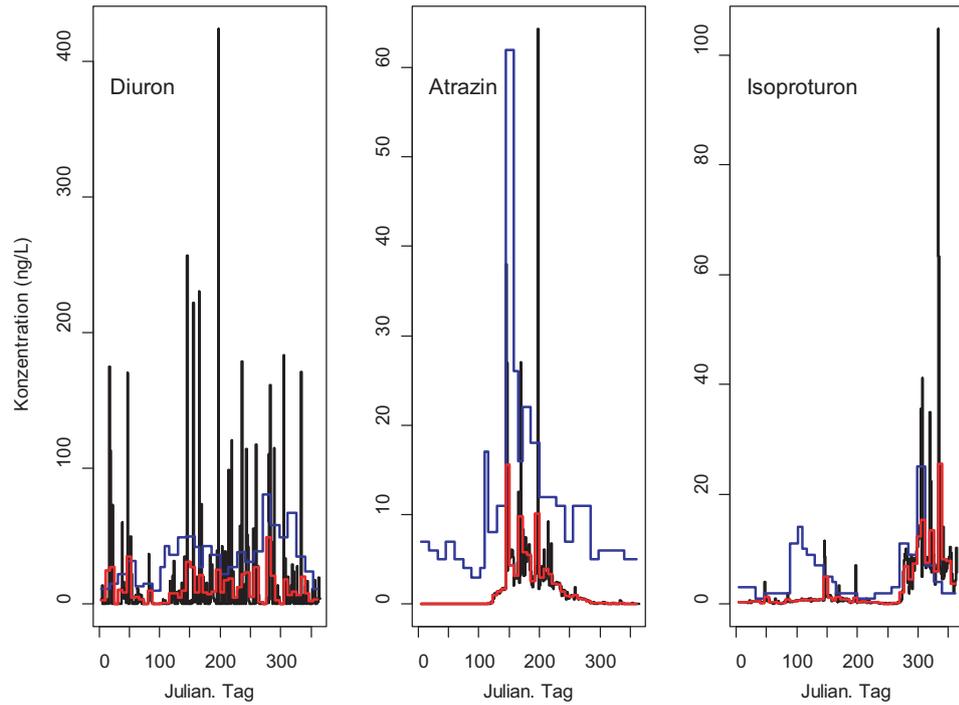


Abbildung 3.7: Vergleich der gemessenen und berechneten mittleren Wochenkonzentrationen sowie der simulierten Tageswerten von Diuron (links), Atrazin (mitte) und Isoproturon (rechts) in der Thur bei Andelfingen. rot: simulierte mittlere Wochenkonzentrationen, schwarz: simulierte mittlere Tageskonzentrationen, blau: gemessene mittlere Wochenkonzentrationen.

Teil-EZG hineinspielen. Diese Teil-EZG haben eine durchschnittliche Grösse von rund 75 km². Treten kleinere Niederschlagsgebiete auf, kann es vorkommen, dass durch die räumliche Mittelung die Niederschläge so gering sind, dass im Modell kaum Stofftransport simuliert wird. In Realität können aber kleinräumig Stoffverluste auftreten, die sich dann in der Messung niederschlagen.

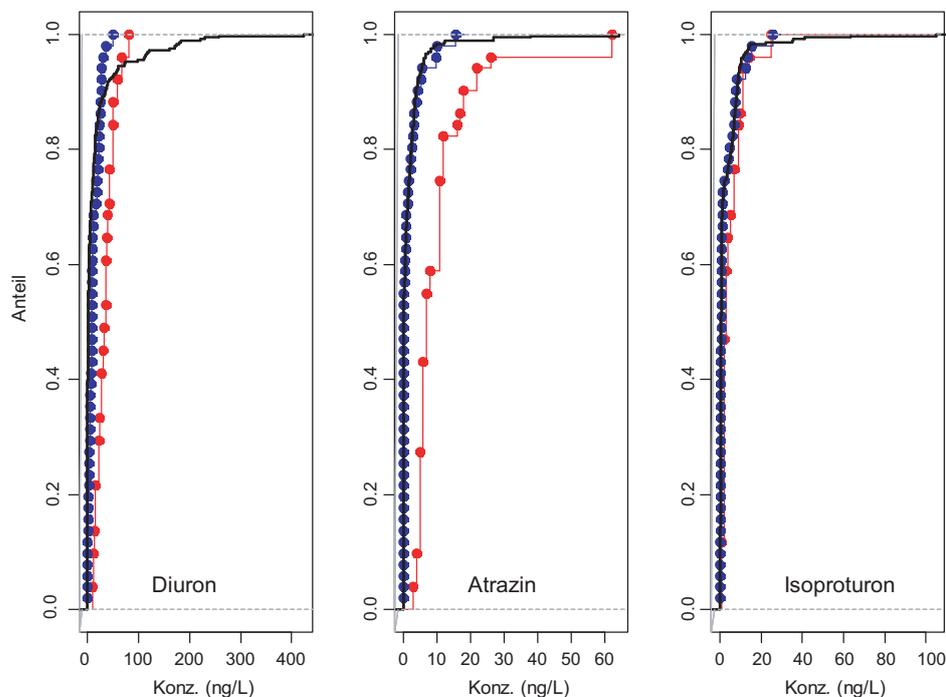


Abbildung 3.8: Vergleich der kumulativen Verteilungen der gemessenen und berechneten Konzentrationen von Diuron, Atrazin und Isoproturon in der Thur bei Andelfingen. rot: gemessen (Wochenwerte), blau: simulierte Wochenwerte, schwarz: berechnete Tageswerte.

3.3.4 Schlussfolgerungen Modellierung

Aus den hier gezeigten Ergebnissen lassen sich verschiedene Schlussfolgerungen ziehen.

- Die Parameterisierung des Rexpo-Modells scheint innerhalb des Mittellandes recht gut übertragbar zu sein. Ohne gebietsspezifische Kalibration lieferte das Modell Jahresfrachten, die auf etwa einen Faktor von zwei bis drei mit den Messungen übereinstimmen. Auch die Saisonalität wird recht gut vom Modell vorhergesagt.
- Ein Boxmodell ohne räumliche Differenzierung scheint zur Abbildung der Dynamik regengetriebener Einträge in mittleren EZG (50 - 250 km²) auszureichen. Auf der anderen Seite ist eine explizite Betrachtung der Prozesse im Gewässer notwendig,

um Abbau korrekt beschreiben zu können. Je nach Prozess und Fragestellung sind daher unterschiedliche räumliche und zeitliche Auflösungen notwendig.

- Die Ergebnisse deuten auf erhebliche Unsicherheiten bei den Inputdaten hin. Ohne weitere (empirische) Daten kann hier aber keine Klärung herbeigeführt werden. Das setzt Grenzen, inwieweit die Qualität des Modells anhand der Messungen tatsächlich getestet werden kann.

Aus den Tatsachen, dass erstens das Rexpo-Aquasim Modell zwar die Messungen in groben Zügen richtig wiedergibt, im Detail aber erheblich von den Messungen abweichen kann, dass zweitens das Modell einen erheblichen Datenbedarf für die Parameterisierung aufweist, und dass drittens erhebliche Unsicherheiten bei den Inputdaten bestehen, kann die Frage gestellt werden, welche Modellkomplexität dieser Situation für praktische Anwendungen gerecht wird. In Tab. 3.1 haben wir zusammengestellt, welche Art von Modellen (plus konkrete Beispiele) für welche Fragestellung notwendig sind. Zudem haben wir angegeben, wie und mit welchem Aufwand die entsprechenden Modelle betrieben werden können.

Momentan ist wohl nur das Modell von C. Ort Ort et al. (2009) für die Praxis direkt verfü- und anwendbar. Damit ist die Modellierung aber auf persistente Substanzen mit konstantem Eintrag limitiert. Um dynamische Einträge zu modellieren, ist mit den existierenden Modellen ein erheblicher Aufwand notwendig. Dabei stellt sich die Frage, ob sich dieser Aufwand bei den gegebenen Inputunsicherheiten für die Praxis momentan lohnt oder ob er nur bei spezifischen Forschungsfragen betrieben werden soll. Einfachere Ansätze, um dynamische Einträge empirisch-statistisch zu beschreiben (z.B. durch Anzahl Ereignisse mit erhöhten Pestizid-Konzentrationen), könnten für die Praxis hilfreicher sein, müssten aber zuerst entwickelt werden.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung von Faktoren, welche die Anforderungen für Stoffflussmodelle massgeblich beeinflussen sowie Beispiele möglicher Modelle. Referenzen zu den Modellen/Simulationsumgebungen: Aquasim: Reichert (1994), GREAT-ER: Berlekamp et al. (2007), Ort-Modell: Ort et al. (2009), Rexpo: Wittmer (2010). Abkürzungen: D: hoher Datenbedarf, E: einfach anwendbar, F: Forschungs- und Entwicklungsbedarf, R: rechenaufwändig, V: verfügbar.

Eintragsdynamik	Substanzstabilität	Beispielsubstanz	EZG-typ	Modell		Modell-Status
				Statisch/statistisch	Dynamisch	
konstant	hoch	Carbamazepin	beliebig	Ort-Modell		V
konstant	hoch	Carbamazepin	beliebig		Ort-Modell + Q-Daten	V
konstant	gering	Diclofenac	klein	Ort-Modell		V
konstant	gering	Diclofenac	mittel-gross	GREAT-ER		V, D
konstant	gering	Diclofenac	mittel-gross	Ort-Modell + Weiterentwicklung		F
konstant	gering	Diclofenac	mittel-gross		Aquasim	V, D, R
konstant	gering	Diclofenac	mit See		Aquasim	V, D, R
dynamisch	hoch	Atrazin	klein - mittel	CQ-Beziehungen		F
dynamisch	hoch	Atrazin			Rexpo	V, D
dynamisch	hoch	Atrazin	mit See		Aquasim + Rexpo	V, D, R

4 Empfehlungen & Ausblick

4.1 NADUF im Rahmen der integrierten Gewässerbeobachtung

Ein Hauptziel dieses Projektes bestand darin, Diskussionsgrundlagen für die thematische Weiterentwicklung von NADUF im Zusammenhang mit aktuellen Gewässerschutzproblemen zu liefern. Darum ist es sinnvoll, die mögliche Weiterentwicklung von NADUF im Kontext von zwei momentan wichtigen Diskussionspunkten im qualitativen Gewässerschutz zu betrachten: einerseits des zukünftigen Ausbaus von Kläranlagen zur Verminderung der Belastung mit Mikroverunreinigungen, andererseits der Bemühungen für eine zielgerichtere Strategie von Bund und Kantonen zur Erfassung der diffusen Gewässerbelastung. Der erste Punkt ist eng mit der Beobachtung von Trends der Gewässerqualität verknüpft, der zweite zudem mit der Frage einer Risikoabschätzung für das aquatische Ökosystem.

Diese Machbarkeitsstudie hat klar gezeigt, dass das bestehende NADUF-Probenahmeprogramm verwendet werden kann, um zuverlässig Frachten und mittlere Konzentrationen von organischen Mikroverunreinigungen zu erfassen. Allerdings ist der analytische Aufwand nicht zu unterschätzen. Realistischerweise kann dieser nur von einem Labor geleistet werden, welches die ausgewählten Substanzen ohnehin routinemässig in Umweltprouben misst. Aufgrund dieses Aufwands scheint es uns sinnvoll, organische Mikroverunreinigungen nur an ausgewählten NADUF-Messstellen standardmässig ins Programm aufzunehmen. Von solchen Messungen könnten die kantonale, meist stichprobenbasierte Monitoring-Programme profitieren, da deren Daten und daraus abgeleiteten Frachtschätzungen mit zuverlässigen Daten auf grösserer Skala plausibilisiert werden können. Von solchen qualitativ hochstehenden Daten können sowohl Monitoring-Programme zur Erfolgskontrolle des ARA-Ausbaus wie zur Erfassung der diffusen Gewässerbelastung profitieren.

Über die letzten Jahre hin wurden die Möglichkeiten für organische Spurenanalytik an der Rheinüberwachungsstation (RÜS) in Basel gezielt ausgebaut (ev. zukünftig auch mit Non-target Screening mittels eines Orbitrap-Geräts), und diese Methoden werden täglich angewendet. Darum schlagen wir vor, zukünftig an fünf NADUF-Messstellen - mit dem normalen Probenahme-Rhythmus - organischen Mikroverunreinigungen mittels der Orbitrap-Methode an der RÜS zu messen. Dabei wäre darauf zu achten, dass die untersuchten Substanzen im NADUF-Programm mit den Leitsubstanzen für die RÜS abgeglichen werden. Die vorgeschlagene analytische Methode würde die Möglichkeit bieten, durch periodisches Screening die Substanzauswahl breit zu überprüfen. Darüber hinaus würde sich die Möglichkeit bieten, die Quelle von in Basel detektierte, auffällige

Substanzen anhand von NADUF-Proben räumlich einzugrenzen. In Abb. 4.1 haben wir mögliche Messstellen eingetragen. Von uns aus gesehen sollte eine Standortauswahl jedoch in ein nationales Messkonzept zur Überwachung der Gewässerqualität eingebettet sein (s. Abschnitt 4.3).

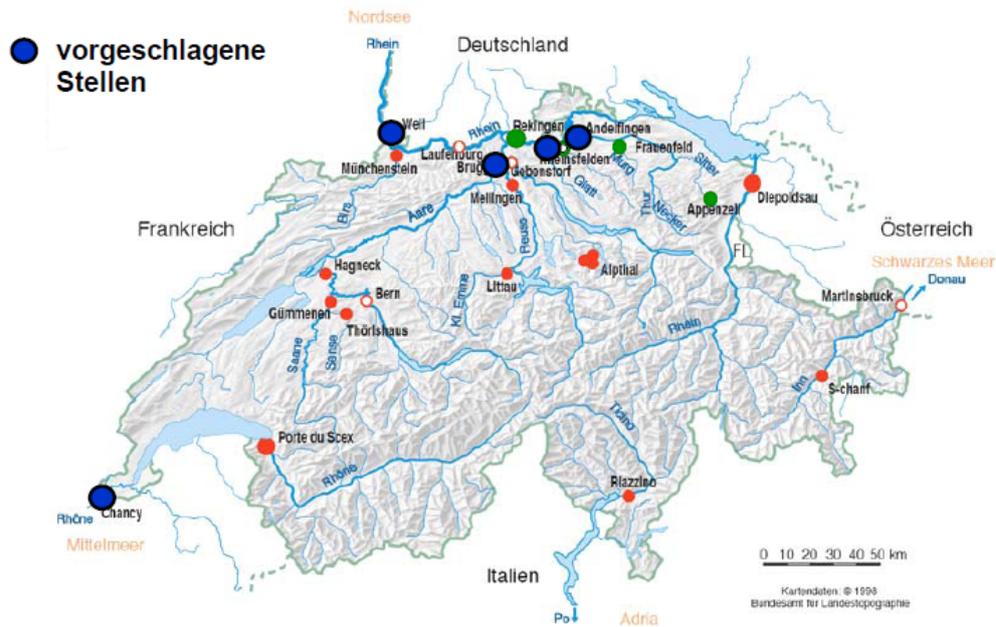


Abbildung 4.1: Vorschlag zur räumlichen Verteilung der NADUF-Messstellen für das Monitoring von Mikroverunreinigungen.

4.2 Rolle der Modellierung

Im Anschluss an den vorangegangenen Abschnitt zur Rolle von NADUF im Zusammenhang mit dem Monitoring von Mikroverunreinigungen stellt sich die Frage, welche Rolle der Stoffflussmodellierung zukommen soll und welcher Handlungsbedarf in diesem Bereich besteht.

Grundsätzlich halten wir fest, dass Messen und Modellieren zwei komplementäre Herangehensweisen sind. In den seltensten Fällen kann das eine das andere vollständig ersetzen. Während in der Praxis der Wert von Messwerten selten in Frage gestellt wird, ist der Gewinn, der aus Modellen gezogen werden kann, für die Praxis oftmals weniger klar. Aus diesem Grund führen wir hier wichtige allgemeine Aspekte auf, die einen Mehrwert der Modellierung bedeuten. Zudem beurteilen wir, welche dieser Aspekte für die Aufgabe von NADUF welche Rolle spielt und welcher Bedarf an Modellierung vorhanden ist.

Kohärente Analyse von Messdaten. Eine kohärente und quantitative Analyse von Messergebnissen setzt im Allgemeinen eine (implizite) Modellvorstellung voraus, wie

verschiedene Messgrößen zusammenhängen. Ein Stoffflussmodell kann hier sehr hilfreich sein, da es auf kohärente und explizite Weise den Stofffluss quantitativ abbilden kann. Für die Überwachung der Gewässerqualität bezüglich Mikroverunreinigungen aus Kläranlagen dürften (quasi-)statische Modelle ausreichen. Der Aufwand für ein dynamisches Stoffflussmodell, wie wir es in diesem Projekt angewendet haben, lohnt sich (momentan) wohl nur bei spezifischen Forschungsfragen.

Vertiefung des quantitativen Systemverständnisses. Modelle sind kaum zu ersetzen, wenn es darum geht, Einsicht in Zusammenhänge zu gewinnen, Verständnislücken aufzuzeigen und kritische Parameter und Prozesse zu erkennen. Für diese Fragestellungen dürften die oben erwähnten (quasi-)statische Modelle nicht ausreichen. An deren Stelle müssen oft dynamische, komplexere Stoffflussmodelle treten. Solche Aufgaben sind typischerweise mit Forschungsfragen verbunden, nicht aber mit der Gewässerüberwachung wie sie im Rahmen von NADUF betrieben wird.

Prognosen für zukünftige Entwicklungen. Modelle sind die einzigen Werkzeuge, um Prognosen zu erstellen und damit auch mögliche Auswirkungen von Handlungsalternativen zu prüfen. Es wäre deshalb durchaus wünschenswert, über ein Modell zu verfügen, um die Effekte verschiedener Gewässerschutzmassnahmen zu simulieren. Für diesen Zweck dürften jedoch einfache Modelle mit weniger Aufwand gleich viel erbringen wie ein allgemeines, dynamisches Modell. Die Gründe dafür liegen einerseits in den Unsicherheiten in den Prognosen, die nur schon durch die Unsicherheit der Inputdaten gegeben sind. Diese gelten für einfache wie komplexere Modelle gleichermaßen. Andererseits sind Modellunsicherheiten (z.B. Beck (1987)) von komplexen Modellen oftmals so gross, dass Prognosen nur durch aufwändige Spezialstudien mit genügender Verlässlichkeit möglich sind. Allerdings ist momentan eine solche einfache Modellierung auf persistente Substanzen mit konstantem Eintrag limitiert (s. Tab. 3.1). Einfache, leicht durch die Praxis ohne grossen Datenaufwand verwendbare Modelle, um dynamische Einträge empirisch-statistisch zu beschreiben, müssten zuerst entwickelt werden.

Für das weitere Vorgehen ist ein weiterer Punkt zu beachten. Obwohl mit dem Modell von C. Ort (Ort et al. (2009)) für das Gewässernetz der Schweiz ein praxistaugliches, einfaches Modell zur Beschreibung persistente Substanzen mit konstantem Eintrag vorliegt, ist der Unterhalt des Modells (inkl. einer einfachen Schnittstelle zur Aktualisierung der Grundlagendaten) nicht gewährleistet. So lange hier keine dauerhafte Lösung vorliegt, scheint eine weitergehende Modellentwicklung hin zu in der Praxis verwendeten Werkzeugen nicht sehr sinnvoll. Wir schlagen deshalb folgende Schritte vor, um zu praxistauglichen Modellen innerhalb von NADUF (und verwandten Monitoring-Aktivitäten, s. Abschnitt 4.3) zu kommen:

1. Das Ort-Modell öffentlich zugänglich zu machen (als Download von einer BAFU bzw. NADUF-Webseite)
2. den Unterhalt des Modells inkl. Aktualisierung der Grundlagendaten (ARA-Daten) dauerhaft sicherzustellen.

3. Erfahrungen bei den Programm-Benutzern abzufragen.
4. Bedarfsabklärung zur Bereitstellung von Modellen zur Beschreibung dynamischer Stoffeinträge.

4.3 Strategische Planung der Gewässerüberwachung

Wie oben erwähnt, sollte die Auswahl von zu messenden organischen Mikroverunreinigungen sowie die ausgewählten NADUF-Messstellen in ein nationales Messkonzept zur Überwachung der Gewässerqualität eingebettet sein. Auch von der Modellierungsseite macht es wenig Sinn, ein Werkzeug nur für NADUF zu entwickeln und bereit zu stellen. Es wäre hingegen sinnvoll, ein einfaches Modell zur Verfügung zu haben, welches auch den Kantonen hilft, ihre Messungen zu planen, auszuwerten und zu interpretieren. Eine solche Koordination von Messungen und Modellen setzt deshalb eine gemeinsame strategische Planung voraus. Dementsprechend schlagen wir vor, zukünftig die strategische Planung von NADUF und den kantonalen TREND/SPEZ Netzwerken in einem einzigen Gremium zusammenzuführen. Die einzelnen Programme bleiben jedoch mit spezifischen Gremien ausgestattet, welche die operative Umsetzung der Strategie sicherstellen und überwachen. Zudem sollte eine Absprache mit der RÜS als international betriebener Messstelle vorgenommen werden.

Danksagung

Wir möchten uns beim AUA Team der Eawag (Madeleine Langmeier, Richard Illi) herzlich für die gute Zusammenarbeit beim Management der Proben bedanken. Stefan Koepke (Uchem, Eawag) hat einen ersten Teil der Proben analysiert, Ursula Schönenberger (W+T, Eawag) hat die GIS-Analysen zur Einzugsgebiet charakterisiert und Massimiliano Zappa (WSL) hat uns freundlicherweise die Wetterdaten für die modellierten Teileinzugsgebiete aufbereitet und zur Verfügung gestellt. Klaus Vochezer hat im Rahmen seiner Masterarbeit in Uppsala, Hohenheim und der Eawag die Modellierung von Carbamazepin und Diclofenac durchgeführt. Dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) danken wir für die Projektfinanzierung und dem AWEL Zürich für die Bereitstellung der Proben an der Messstelle Freienstein.

Literaturverzeichnis

- Amt für Statistik Fürstentum Lichtenstein, 1996. Statistisches Jahrbuch Lichtensteins 1996, Vaduz.
- BAFU (Hrsg.), 2009. Hydrologisches Jahrbuch der Schweiz 2008. Umwelt-Wissen Nr. 0921. Bundesamt für Umwelt, Bern. 578 S.
- Baccini, P and Bader, H.-P., 1996. Regionaler Stoffhaushalt, Spektrum Verlag, Heidelberg, 420 S.
- Beck, M., 1987. Water quality modeling: A review of the analysis of uncertainty Water Resources Research, 23: 1393 - 1442.
- Berlekamp, J., Lautenbach, S., Graf, N., Reimer, S., Matthies, M., 2007. Integration of MONERIS and GREAT-ER in the decision support system for the German Elbe river basin. Environmental Modelling & Software, 22: 239-247.
- Götz, C., C. Stamm, K. Fenner, H. Singer, M. Schärer, and J. Hollender. 2009. Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. Environmental Science and Pollution Research, DOI 10.1007/s11356-009-0167-8.
- Landeswasserbauamt Bregenz, 2003. Abwasserreinigungsanlagen in Vorarlberg - Jahresbericht 2003. Bregenz S. 13 - 15.
- Maurer, M., Herlyn, A., 2006. Zustand, Kosten und Investitionsbedarf der schweizerischen Abwasserentsorgung. Schlussbericht, Eawag, Dübendorf. 63 S.
- Ort, C., J. Hollender, M. Schaerer, and H. Siegrist. 2009. Model-based evaluation of reduction strategies for micropollutants from wastewater treatment plants in complex river networks. Environmental Science & Technology, 43: 3214-3220.
- Reichert, P 1994. Aquasim - a tool for simulation and data-analysis of aquatic systems. Water Science and Technology, 30: 21 - 30.
- Singer, H., S. Jaus, I. Hanke, A. Lück, J. Hollender, and A.C. Alder. 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. Environmental Pollution, 158: 3054 - 3064.
- Tixier C., H. P. Singer, S. Öllers, and S. R. Müller, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, Environmental, Science & Technology, 37: 10611068.

- Viviroli, D., M. Zappa, J. Gurtz, R. Weingartner. 2009. An introduction to the hydrological modelling system PREVAH and its pre- and post-processing-tools. *Environmental Modelling & Software*, 24: 1209-1222
- Vochezer, K. 2009. Modelling of carbamazepine and diclofenac in a river network. Uppsala, Swedish University of Agricultural Sciences. Master Thesis: 58 pp.
- Wittmer, I. 2010. Influence of agricultural pesticide and urban biocide use on load dynamics in surface waters, PhD Thesis 19323 ETH Zurich, Zürich. <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:2740/eth-2740-01.pdf>.