

Zwischenbericht

zum Projekt

Natürliche Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens

Auftraggeber	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Ansprechpartnerin: Dr. Friederike Vietoris)
Projektleitung	Hansjörg Schuster (Geologischer Dienst NRW)
Projektbearbeitung	Alena Ullmann (Geologischer Dienst NRW)
Datum	14.07.2017

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis	10
1 Veranlassung und Zielsetzung.....	13
2 Einleitung	15
3 Stand der Bearbeitung	16
4 Definition Hintergrundkonzentration	18
5 Stoffpalette	22
5.1 Beurteilungswerte	22
5.2 Stoffkulissee.....	24
5.3 Verhalten von Metallen in der Umwelt.....	25
6 Methodenauswahl	29
6.1 Methodischer Ansatz.....	29
6.2 Auswertungsverfahren	31
6.2.1 Direkte Verfahren	31
6.2.2 Indirekte (statistische) Verfahren	31
6.2.3 Integrierte Verfahren.....	41
6.3 Diskussion und Schlussfolgerung.....	41
7 Datenbasis.....	47
7.1 Gütedaten.....	47
7.1.1 Datenaufbereitung und Zusammenführung.....	50
7.1.2 Darstellung der Datenverteilung	56
7.2 Randdaten	60
8 Präselektion	66

8.1	Mögliche Ausschlusskriterien.....	66
8.1.1	Beschaffenheitskriterien (Stufe 1).....	67
8.1.2	DPSIR (Driving forces · Pressure · State · Impact · Response; Stufe 2)	67
8.1.3	Umweltqualitätsnorm (Stufe 3).....	69
8.2	Diskussion und Schlussfolgerung.....	70
9	Bewertungseinheiten.....	74
9.1	Validierung der Bewertungseinheiten	75
10	Grundlagen der Auswertung.....	79
10.1	Weiteres Vorgehen	82
11	Literaturverzeichnis	84
12	Anlagen	92
	Anlage 1 – Weiterführende Literatur	92
	Anlage 2 – Übersichtskarten Stoffkulisse	96
	Anlage 3 – Methoden	108
	Anlage 4 – Parameterliste.....	113

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeitplan	16
Abbildung 2: Darstellung der parameterspezifische Anzahl an OFWK mit Überschreitung der UQN / des OW in der Schwebstoffphase (3. Zyklus 2012-2014).....	24
Abbildung 3: Darstellung der parameterspezifischen Anzahl an OFWK mit Überschreitung der UQN / des OW in der Wasserphase (3. Zyklus 2012-2014).....	25
Abbildung 4: Schematische Darstellung natürlicher Eintragspfade in die Gewässer	26
Abbildung 5: Stoffeintragspfade in Oberflächengewässer (MKULNV ET AL. 2014)	27
Abbildung 6: Gegenüberstellung des gelösten und partikulär gebundenen Anteils ausgewählter Metalle am Gesamtgehalt (verändert nach ARGE-ELBE 2000)	28
Abbildung 7: Überblick über die methodischen Ansätze	29
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Überlappung zweier Häufigkeitsverteilungen aus überwiegend geogenen und anthropogen beeinflussten Konzentrationen eines Parameters (eigene Darstellung nach SCHLEYER & KERNDORFF 1992)	33
Abbildung 9: Beispiel für die Darstellung der Konzentrationsverteilung eines Parameters (eigene Darstellung nach SCHLEYER & KERNDORFF 1992)	34
Abbildung 10: Grundprinzip der Separation der natürlichen und beeinflussten Komponente von einer beobachteten Konzentrationsverteilung (verändert nach WENDLAND ET AL. 2005).....	35
Abbildung 11: Vom Histogramm (links) über die Summenkurve (Mitte) zum Wahrscheinlichkeitsnetz (rechts) (WAGNER ET AL. 2011 NACH DIN 53804- 1:2002)	38
Abbildung 12: Beispiel - Verteilung von Chloridgehalten im Grundwasserkörper 01R13b (Mitteldeutsche Urstrom- und Nebentäler; verändert nach WAGNER ET AL. 2011)	39
Abbildung 13: Übersichtskarte der GÜS-Messstellen (LANUV 2017) für Nordrhein- Westfalen.....	56
Abbildung 14: Übersichtskarte der zusätzlichen Gewässermessstellen aus Datenlieferung der Wasserverbände (Stand: 23.05.2017)	57
Abbildung 15: Übersichtskarte über die Messpunkte des alten und neuen Geochemischen Atlas für Nordrhein-Westfalen (Daten aus FAUTH ET AL. 1985, BIRKE ET AL. 2006)	58
Abbildung 16: Übersichtskarte über Quellen in Nordrhein-Westfalen (Daten aus HygrisC, GD NRW, Ruhrverband, Erftverband).....	59

Abbildung 17: Faktoren, die im Einzugsgebiet eines Fließgewässers Einfluss auf dessen stoffliche Zusammensetzung nehmen (verändert nach NORRA ET AL. 2000)	60
Abbildung 18: Abfolge der Präselektionsstufen.....	66
Abbildung 19: Schematische Darstellung zur Anwendung von Beschaffenheitskriterien	67
Abbildung 20: Schematische Darstellung zur Anwendung des DPSIR-Ansatzes als Ausschlusskriterium.....	69
Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Anwendung der UQN als Ausschlusskriterium	69
Abbildung 22: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)	70
Abbildung 23: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)	71
Abbildung 24: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Orthophosphat-Phosphor (O-Phosphat-P) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)	71
Abbildung 25: Schematischer Verschnitt der Teileinzugs-gebiete (TEZG) mit Hydrogeochemischen Einheiten (HGC) zu Bewertungseinheiten (BE).....	75
Abbildung 26: Übersichtskarte von Nordrhein-Westfalen - Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur in blau hervorgehoben	76
Abbildung 27: Darstellung von Calciumgehalten im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur	76
Abbildung 28: Darstellung von Calciumgehalten im Wahrscheinlichkeitsnetz die über die Grenzen einer Bewertungseinheit (HGC 08P11/TEZG Rur) hinaus reichen	77
Abbildung 29: Darstellung von Zinkgehalten (Gesamtgehalt) im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur.....	77
Abbildung 30: Räumliche Übersicht über das Verteilungsmuster von Zinkanalysen (Gesamtgehalt in der Wasserphase) für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur, farbliche Differenzierung nach Konzentrationsbereichen	78
Abbildung 31: Schematische Darstellung der geplanten Arbeitsschritte	79
Abbildung 32: Stoffkulisse Arsen - OFWK mit Überschreitung des OW für Arsen (in der Wasserphase)	96

Abbildung 33: Stoffkulisse Chrom - OFWK mit Überschreitung des OW für Chrom (in der Wasserphase)..... 97

Abbildung 34: Stoffkulisse Kupfer - OFWK mit Überschreitung des OW für Kupfer (in der Wasserphase)..... 97

Abbildung 35: Stoffkulisse Selen - OFWK mit Überschreitung der UQN für Selen (in der Wasserphase)..... 98

Abbildung 36: Stoffkulisse Silber - OFWK mit Überschreitung der UQN für Silber (in der Wasserphase)..... 98

Abbildung 37: Stoffkulisse Thallium - OFWK mit Überschreitung der UQN für Thallium (in der Wasserphase) 99

Abbildung 38: Stoffkulisse Zink - OFWK mit Überschreitung des OW für Zink (in der Wasserphase)..... 99

Abbildung 39: Stoffkulisse Eisen - OFWK mit Überschreitung des OW für Eisen (in der Wasserphase)..... 100

Abbildung 40: Stoffkulisse Sulfat - OFWK mit Überschreitung des OW für Sulfat (in der Wasserphase)..... 100

Abbildung 41: Stoffkulisse Blei - OFWK mit Überschreitung der UQN für Blei (in der Wasserphase)..... 101

Abbildung 42: Stoffkulisse Cadmium - OFWK mit Überschreitung der UQN für Cadmium (in der Wasserphase) 101

Abbildung 43: Stoffkulisse Nickel - OFWK mit Überschreitung der UQN für Nickel (in der Wasserphase)..... 102

Abbildung 44: Stoffkulisse Quecksilber - OFWK mit Überschreitung der UQN für Quecksilber (in der Wasserphase) 102

Abbildung 45: Stoffkulisse Barium - OFWK mit Überschreitung des OW für Barium (in der Wasserphase)..... 103

Abbildung 46: Stoffkulisse Beryllium - OFWK mit Überschreitung des OW für Beryllium (in der Wasserphase) 103

Abbildung 47: Stoffkulisse Bor - OFWK mit Überschreitung des OW für Bor (in der Wasserphase)..... 104

Abbildung 48: Stoffkulisse Kobalt - OFWK mit Überschreitung des OW für Kobalt (in der Wasserphase)..... 104

Abbildung 49: Stoffkulisse Uran - OFWK mit Überschreitung des OW für Uran (in der Wasserphase)..... 105

Abbildung 50: Stoffkulisse Vanadium - OFWK mit Überschreitung des OW für Vanadium (in der Wasserphase)	105
Abbildung 51: Stoffkulisse Arsen - OFWK mit Überschreitung der UQN für Arsen (in der Schwebstoffphase)	106
Abbildung 52: Stoffkulisse Kupfer - OFWK mit Überschreitung der UQN für Kupfer (in der Schwebstoffphase)	107
Abbildung 53: Stoffkulisse Zink - OFWK mit Überschreitung der UQN für Zink (in der Schwebstoffphase)	107
Abbildung 54: Schema zur Ermittlung des zahlenmäßigen, natürlichen Hintergrundwertes über die graphische Darstellung der Konzentrations-Abflussbeziehung nach HELLMANN (1999) (verändert nach HELLMANN 1999)	110

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der zu untersuchenden Stoffpalette – Differenzierung nach Parametern der Anlage 6 (flussgebietspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustandes), Anlage 7 (allgemeine physikalisch-chemische Qualitätskomponenten) und Anlage 8 (prioritäre Schadstoffe die den chemischen Zustand charakterisieren) der OGewV (2016) sowie Parametern der Beobachtungslisten	22
Tabelle 2: Zusammenstellung der Beurteilungswerte (UQN, (ACP-) OW) für die Untersuchungsparameter, differenziert nach zulässiger Höchstkonzentration (ZHK) und Jahresdurchschnittswerten (JD) (LANUV 2016c).....	23
Tabelle 3: Tabellarische Gegenüberstellung der statistischen Verfahren	45
Tabelle 4: Überblick über die Methodenauswahl	46
Tabelle 5: Tabellarische Übersicht über die Datenherkunft und Messstellenanzahl in Fließgewässern.....	48
Tabelle 6: Tabellarische Übersicht über die Datenherkunft und Quellenanzahl	49
Tabelle 7: Zusammenstellung der aufbereiteten und aggregierten Gewässeranalysen in der Wasserphase je Untersuchungsparameter, differenziert nach filtrierter und unfiltrierter Probe	54
Tabelle 8: Überblick über die zur Verfügung stehenden Randdaten	65
Tabelle 9: Zuordnung der Untersuchungsparameter zu Belastungen (Unterscheidung von Punktquellen – PQ, diffusen Quellen – DQ und Sonstige - SO) (LANUV & MKULNV 2017)	68
Tabelle 10: Überblick über die Präselektionskriterien	73

Abkürzungsverzeichnis

ADDISweb	webbasiertes Abfalldeponiedaten-Informationssystem
BE	Bewertungseinheit
BG	Bestimmungsgrenze
BKK	Bodenbelastungskarte
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
DPSIR	Driving forces Pressure State Impact Response
FIS StoBo	Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung
GD NRW	Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen - Landesbetrieb
GrwV	Grundwasserverordnung
GROWA	Großräumiges Wasserhaushaltsmodell
GÜS	Gewässerüberwachungssystem
HGC	Hydrogeochemische Einheit
HGK	Hintergrundkonzentration
HGW	Hintergrundwert
HÜK200	Hydrogeologische Übersichtskarte Maßstab 1:200 000
HygrisC	Hydrologisches Grundlagen-Informationssystem
IFUA	Institut für Umwelt-Analyse
IS.Erz	Informationssystem Erz
JD-UQN	Umweltqualitätsnorm ausgedrückt als Jahresdurchschnittswerte
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

LAWA-AO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser – ständiger Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer
LUQS	Luftqualitätsüberwachungssystem des Landes Nordrhein-Westfalen
MEPhos	Modell zur Ermittlung des Phosphoreintrags
MONERIS	Modelling Nutrient Emissions in River Systems
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
NRW	Nordrhein-Westfalen
OFWK	Oberflächenwasserkörper
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
OW	Orientierungswert
PK HGW	Personenkreis Hintergrundwerte Grundwasser (der AG Hydrogeologie)
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register (Schadstofffreisetzungs- und verbringungsregister)
SGD	Staatliche Geologische Dienste
TEZG	Teileinzugsgebiet
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
ZHK-UQN	Umweltqualitätsnorm ausgedrückt als zulässige Höchstkonzentration
ZustVU	Zuständigkeitsverordnung Umweltschutz

1 Veranlassung und Zielsetzung

Mit Inkrafttreten der Europäischen Richtlinie 60/2000/EG (EU-Wasserrahmenrichtlinie; WRRL) im Dezember 2000 wurde europaweit ein rechtlicher Ordnungsrahmen definiert, welcher Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik festlegt.

Der Fokus der Richtlinie gilt dabei dem „*Schutz der Binnenoberflächengewässer, der Übergangsgewässer, der Küstengewässer und des Grundwassers*“. Zur Vermeidung von Verschmutzungen sowie zur Verringerung bestehender Belastungen von Oberflächengewässern werden in Artikel 4 der WRRL Umweltziele formuliert.

Eines der Umweltziele der EU-Wasserrahmenrichtlinie ist es, bei Oberflächengewässern spätestens 15 Jahre nach Inkrafttreten der Richtlinie (vorbehaltlich etwaiger Verlängerungen oder Ausnahmeregelungen gemäß Artikel 4, Absatz 4 und 5) einen guten Zustand der Oberflächengewässer zu erreichen. Dies beinhaltet neben der erforderlichen Betrachtung des ökologischen Zustands auch die Bewertung des chemischen Zustands eines Oberflächengewässers. Als guter chemischer Zustand ist der Zustand definiert, in dem in einem Oberflächenwasserkörper (OFWK) kein Schadstoff in einer höheren Konzentration als den Umweltqualitätsnormen (UQN) entsprechend vorkommt, die gemäß Anhang IX der WRRL oder anderen Rechtsvorschriften über Umweltqualitätsnormen festgelegt sind. Für die Einstufung eines guten ökologischen Zustands eines OFWK wird die Einhaltung der in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016, Anlage 6) festgelegten UQN flussgebietspezifischer Schadstoffe vorausgesetzt.

Entsprechend der Zuständigkeitsverordnung Umweltschutz (ZustVU 2015) obliegt der Vollzug der Vorschriften zum Umweltrecht (Verzeichnis Teil A, ZustVU 2015) den jeweiligen Umweltschutzbehörden. Die Überwachung und Bewertung der Oberflächenwasserkörper fällt dabei in den Zuständigkeitsbereich des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalens (LANUV) in Kooperation mit den Bezirksregierungen und den sondergesetzlichen Wasserverbänden. Die Ergebnisse des Monitorings werden in Bestandsaufnahmen, Bewirtschaftungsplänen, Wasserkörpersteckbriefen sowie Steckbriefen der Planungseinheiten dokumentiert. Dabei werden die wichtigsten Grundlageninformationen zu den Wasserkörpern in einem Einzugsgebiet zusammengestellt und Veränderungen der Gewässergüte festgehalten sowie eine mögliche Zielerreichung bewertet.

Die Ergebnisse der letzten Bestandsaufnahme haben gezeigt, dass die Umweltziele der WRRL in den Gewässern noch nicht erreicht sind. Artikel 11, Absatz 5 der WRRL legt in diesem Fall fest, dass den Gründen für die anhaltende Überschreitung der Umweltziele nachzugehen ist. Mit Ergänzung der Rechtsgrundlage durch die Richtlinien 2008/105/EG und 2013/39/EU (mit Blick auf Umweltqualitätsnormen und prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik) besteht die

Option, die Auswirkungen geogener Hintergrundwerte hierbei ebenfalls in die Betrachtungen einzubeziehen. In der Richtlinie 2013/39/EU, Artikel 2, Absatz 6 steht:

„Die Mitgliedstaaten können bei der Bewertung der Überwachungsergebnisse anhand der einschlägigen Umweltqualitätsnormen folgende Faktoren berücksichtigen:

- a) natürliche Hintergrundkonzentrationen von Metallen und ihren Verbindungen, wenn diese Konzentrationen die Einhaltung der einschlägigen Umweltqualitätsnormen verhindern;*
- b) Wasserhärte, pH-Wert, gelöster organischer Kohlenstoff oder andere Wasserqualitätsparameter, die die Bioverfügbarkeit von Metallen beeinflussen, wobei die bioverfügbaren Konzentrationen anhand geeigneter Modelle für die Bioverfügbarkeit bestimmt werden.“*

Die Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern (Oberflächengewässerverordnung; OGewV) ergänzt und konkretisiert auf Verordnungsebene die der Umsetzung der WRRL dienenden, gesetzlichen Vorgaben des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) und der Tochterrichtlinien. Sie enthält detaillierte Regelungen insbesondere im Zusammenhang mit der Einstufung, Darstellung und Überwachung des ökologischen Zustands, des ökologischen Potenzials und des chemischen Zustands von Oberflächengewässern. Gemäß der OGewV (2016), Anlage 9, Pkt. 3.3 gilt:

„Ist für einen Stoff nach Anlage 6 oder 8 die natürliche Hintergrundkonzentration im zu beurteilenden Oberflächenwasserkörper größer als die Umweltqualitätsnorm, so legt die zuständige Behörde eine abweichende Umweltqualitätsnorm unter Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration für diesen Oberflächenwasserkörper fest.“

Für die Metalle Blei und Nickel (nach Anhang X der WRRL als prioritärer Stoff definiert) gilt zudem:

„Ist der [...] ermittelte Jahresdurchschnitt größer oder gleich der JD-UQN, kann bei dessen Beurteilung die Bioverfügbarkeit berücksichtigt werden [...].“

Grundvoraussetzung für die Nutzung der Option, abweichende UQN festzulegen, ist also die Kenntnis der geogenen Hintergrundkonzentrationen (HGK).

Hierzu wurde bereits 2011 ein durch das LANUV betreutes Vorgängerprojekt zu der 'Natürliche(n) Hintergrundbelastung von Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen mit Schwermetallen' fertiggestellt (C&E 2011). Im Rahmen des Gutachtens wurden im Wesentlichen Monitoringdaten ausgewertet und für die Parameter Blei, Cadmium, Nickel, Kupfer und Zink Hintergrundwerte auf der Ebene von Planungseinheiten und Gruppen von Planungseinheiten abgeleitet. Für die Berücksichtigung geogener Hintergrundwerte in der Maßnahmenplanung ist jedoch eine wasserkörperscharfe Kenntnis der natürlichen Hintergrundkonzentrationen notwendig.

Aus diesem Grund wurde der Geologische Dienst Nordrhein-Westfalen (GD NRW) durch das

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) mit der Erstellung eines neuen Gutachtens zu 'Natürliche(n) Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens' beauftragt.

Ziel des neuen Untersuchungsprojektes ist eine gewässerspezifische Beurteilung der natürlicherweise vorhandenen, geogenen Konzentrationen an WRRL-relevanten Schwer- und Halbmetallen, die als dokumentierte Begründung für Überschreitungen bzw. Anpassungen der UQN dienen kann. Im Unterschied zum Vorgängerprojekt sollen nun geogene HGK für bis zu zwanzig Stoffe festgelegt werden - und dies möglichst auf der Ebene der OFWK. Aufgrund des geowissenschaftlichen Ansatzes ist bei der Untersuchung auch der geochemische Hintergrund, d.h. das Stoffinventar in den jeweiligen Gewässereinzugsgebieten mit in Betracht zu ziehen bzw. zur Plausibilisierung der Ergebnisse zu nutzen.

2 Einleitung

Das vorliegende Untersuchungsprojekt über die *Natürliche(n) Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens* wurde im Juni 2016 durch das MKULNV in Auftrag gegeben; Projektstart war im Oktober 2016. Der Zeitrahmen des Projektes orientiert sich an den Zeitvorgaben der WRRL. Die nächste WRRL-Bestandsaufnahme einschließlich der Zielerreichungsprognose ist bis zum 22.12.2019 zu erstellen, der Entwurf des dritten Bewirtschaftungsplans muss zum 22.12.2020 vorgelegt werden. Damit die Ergebnisse rechtzeitig zur Auswertung für die Bestandsaufnahme vorliegen, ist für das neu aufzulegende Projekt ein Zeitrahmen von zwei Jahren vorgesehen. Somit ist die Abgabe des Gutachtens für September 2018 geplant.

Im Vorfeld der Beauftragung waren einzelne Projektphasen bzw. Arbeitspakete definiert worden, denen der in Abbildung 1 dargestellte Zeitplan zugrunde liegt. Dieser dient zunächst der Orientierung; er ist im Laufe der Bearbeitung je nach fachlicher und zeitlicher Ausgestaltung der einzelnen Arbeitspakete zu aktualisieren bzw. anzupassen.

Zur Unterstützung der Projektbearbeitung ist ein begleitender Arbeitskreis aus Verantwortlichen der Wasserwirtschaft für die Umsetzung der WRRL und anderen Experten einberufen worden. Der Arbeitskreis trifft sich in regelmäßigen Arbeitsbesprechungen zum fachlichen Austausch, um die einzelnen Bearbeitungsschritte ('milestones') gemeinsam mit dem Auftraggeber zu diskutieren und abzustimmen. Außerdem wird es im Sinne eines praktikablen wasserwirtschaftlichen Vollzugs der Projektergebnisse als zielführend angesehen, bereits vor der eigentlichen Auswertung das Expertenwissen vor Ort einfließen zu lassen.

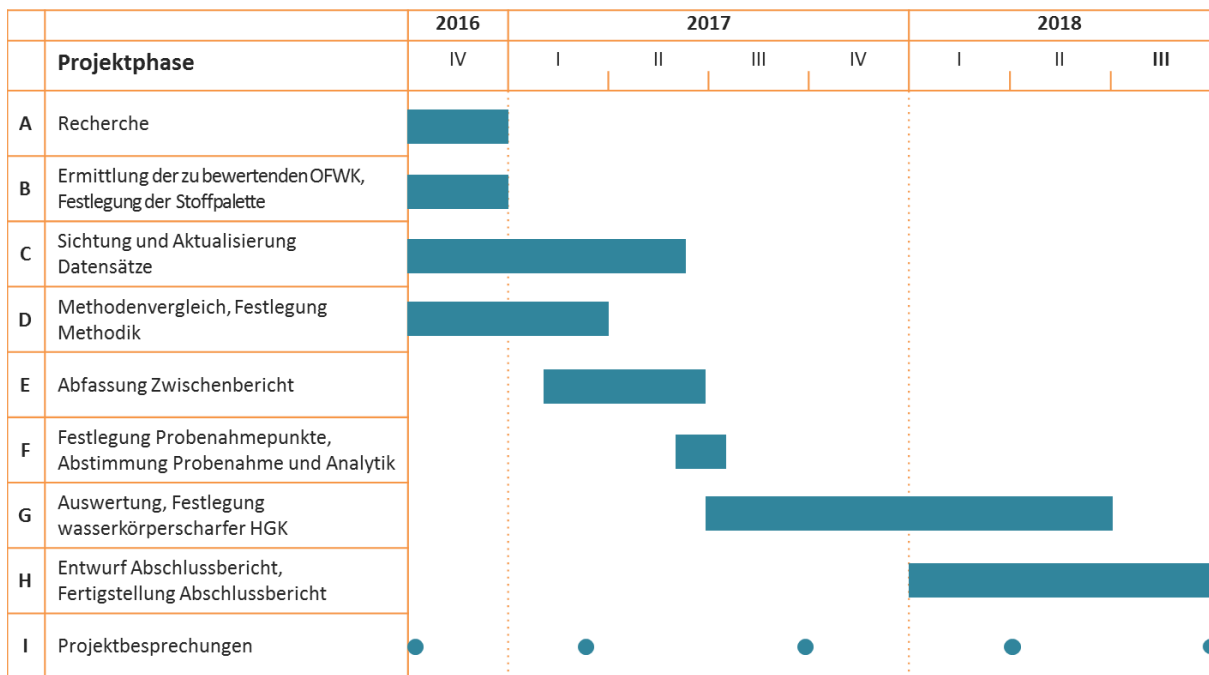


Abbildung 1: Zeitplan

3 Stand der Bearbeitung

Die Projektphasen A (Recherche) und B (Ermittlung der zu bewertenden OFWK, Festlegung der Stoffpalette) sind mit Ende des Jahres 2016 abgeschlossen worden. Im März 2017 wurde eine Entscheidung bezüglich der Methodenauswahl (Projektphase D - Methodenvergleich, Festlegung der Methodik) getroffen und bis Ende April 2017 ist ebenfalls die Sichtung und Aktualisierung der Datensätze (Projektphase C) abzuschließen.

PROJEKTPHASE A

Im Rahmen der Recherche wurde nach Untersuchungsvorhaben bezüglich Hintergrundgehalten/-konzentrationen in den verschiedensten Medien, wie Oberflächenwasser, Gewässersediment, Grundwasser und Sickerwasser sowie in Böden und Gesteinen gesucht. Es wurden dabei umfangreiche nationale und internationale Literatur, Berichte und Gutachten zu dem Gesamthema gefunden (Anlage 1; weiterführende Literatur). Diese wurden hinsichtlich ihrer konzeptionellen Ansätze und auch zu ganz spezifischen, bei der durchzuführenden Untersuchung anstehenden Aspekten, gesichtet, wie z.B.:

- Randbedingungen bei der Erhebung der Datensammlungen,
- Präselektion/Selektion von Daten,
- Vereinzelung von Zeitreihen,
- Umgang mit Daten unterhalb der Bestimmungsgrenze,



- Harmonisierung der Datensätze,
- Verwendete statistische Methode,
- Verlässlichkeit der Methode,
- Definition des Hintergrundwertes/-gehaltes,
- Aufwand,
- Anwendbarkeit der Ergebnisse.

Daneben wurden auch Untersuchungsberichte beschafft, die direkte Anhaltspunkte für geogen bedingte erhöhte Stoffkonzentrationen in OFWK NRW geben können (BGR, LANUV, LABO, ...).

PROJEKTPHASE B

Für die verbindliche Festlegung der relevanten Stoffpalette wurden Beratungen auf Bundes- und EU-Ebene abgewartet. Unter deren Berücksichtigung erfolgte im Dezember 2016 eine abschließende Festlegung der im Projekt zu untersuchenden Parameter; dabei sind von den ursprünglich in Betracht gezogenen 24 Parametern vier entfallen (Antimon, Tellur, Titan, Zinn). Die endgültige Stoffpalette sowie die sich daraus ergebende Stoffkulisse werden in Kapitel 5 behandelt.

PROJEKTPHASE C

Die Beschaffung und Aktualisierung von Daten ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Es ist aufgrund der höheren Anforderungen bzw. Erwartungen an das Projekt notwendig, mit einer umfassenderen Datenbasis in die Auswertephase zu gehen, als das bei dem 2011 abgeschlossenen Vorgängerprojekt der Fall war. Die Akquirierung von 'harten', d.h. quantitativ auswertbaren Daten bei den Wasserverbänden gestaltete sich dabei schwieriger als erwartet. Die erhaltenen Datensätze sind zudem zu bereinigen und in eine Form zu bringen, die ihr Einspeisen in die Projektdatenbank ermöglichen. Daneben wurden auch 'weiche' Daten, die der Plausibilisierung der Ergebnisse dienen sollen, erfasst. Die entsprechenden Arbeitsschritte sind in Kapitel 7 beschrieben.

PROJEKTPHASE D

Im Rahmen des Arbeitspaketes Methodenvergleich, Festlegung der Methodik wurde die recherchierte Literatur ausgewertet. Es wurden methodische Ansätze und Auswerteverfahren verglichen und bewertet. Aufgrund der Vorgabe der LAWA, die die geogene HGK als 90. Perzentil eines als natürlich angesehenen Datenkollektivs definiert, wurde der Fokus auf statistische Auswerteverfahren gelegt. Für zwei in die engere Auswahl gezogene statistische Verfahren fanden Besprechungen mit den Autoren statt und einzelne Testauswertungen wurden vorgenommen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.3 diskutiert.

4 Definition Hintergrundkonzentration

Wissenschaftliche Untersuchungen befassen sich zunehmend mit natürlich entstandenen Stoffverteilungen (geogene Hintergrundkonzentrationen/geochemischer Hintergrund) in Umweltmedien (Boden, Wasser, Luft). Mit Aufnahme der natürlichen Hintergrundkonzentrationen in die WRRL (Anhang I, Teil B, 2008/105/EG) ist der geogene Hintergrund auch in der Wasserwirtschaft zu einer wichtigen Referenzgröße geworden.

Ursprünglich stammt der Begriff des geochemischen Hintergrundes aus der Explorationsgeochemie. Dort bezeichnet er das normale Vorkommen eines Elementes im Untergrund eines geochemisch einheitlichen Gebietes. Anomalien heben sich vor dem Hintergrund der ermittelten Basiskonzentrationen ab (REIMANN & GARRETT 2005). Die Verwendung des Hintergrundes dient somit in diesem Zusammenhang der Identifizierung von Stoffanreicherungen. Die Quelle der Anomalie ist dabei nicht von Bedeutung, sondern vielmehr ob die erhöhten Stoffkonzentrationen eine abbauwürdige Lagerstätte kennzeichnen (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011).

Mit steigendem Umweltbewusstsein gewann der Begriff des geochemischen Hintergrundes auch in der Umweltgeochemie an Bedeutung (MATSCHULLAT ET AL. 2000). Hier liegt der Fokus der Untersuchungen auf der Abgrenzung natürlicher Konzentrationen von anthropogen beeinflussten Konzentrationen. So kann mit Hilfe der Hintergrundwerte der Einfluss menschlicher Aktivität auf das Verhalten von Stoffen in der Umwelt (Mobilisierung, Migration, Sedimentation, Aufnahme) modelliert und abgeschätzt werden (GALUSZKA 2007). Darüber hinaus lassen sich unter Berücksichtigung natürlicher Hintergrundkonzentrationen belastbare Richt- und Grenzwerte für ein Gebiet ableiten, die dem Schutz der jeweiligen Umweltgüter dienen (MEDERER ET AL. 1998). Dies wurde mit der OGewV (2016) in die deutsche Gesetzgebung eingebunden und bildet den Ausgangspunkt des Projektvorhabens zur Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens.

Im Rahmen des Projektes ist somit zunächst festzulegen, wie der Begriff der natürlichen Hintergrundkonzentration definiert wird. Grundsätzlich bezeichnet der geogene Hintergrund eine Stoffkonzentration, die natürlich in einem Medium vorkommt und nicht durch anthropogene Einflüsse überprägt wurde (MATSCHULLAT ET AL. 2000, GOUGH 1993 IN GALUSZKA 2007). In der Literatur finden sich jedoch eine Vielzahl von Definitionen, deren unterschiedliche Verwendung zu Missverständnissen führen kann (MATSCHULLAT ET AL. 2000). Dabei werden, unter anderem, verschiedene Begriffe als Synonym zueinander verwendet und an anderer Stelle differenziert eingesetzt. Darunter fallen zum Beispiel der geochemische Hintergrund sowie der natürliche (geogene) Hintergrund oder natürliche Hintergrundkonzentrationen/-gehalte/-belastungen und -werte.

Zur Abgrenzung der Begrifflichkeiten werden im Folgenden zusammenfassend Definitionen und Begriffe aus der Literatur aufgegriffen und kurz erläutert. Auf eine detaillierte Auflistung und Differenzierung aller Definitionsmöglichkeiten wird jedoch an dieser Stelle verzichtet.

NATÜRLICHER HINTERGRUND

Entsprechend der grundlegenden Definition von MATSCHULLAT ET AL. (2000) (vgl. oberer Absatz), beschreiben auch GREIFF & KLEMM (2010) sowie REIMANN & GARRETT (2005) die natürliche Hintergrundkonzentration als einen Zustand, der an natürliche Prozesse gebunden und frei von anthropogenen Belastungen ist. Dies geht konform mit der Angabe von HÖLTING & COLDEWEY (2005), dass die natürliche 'Belastung' an die Gesteinseigenschaften sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes gebunden ist.

ANTHROPOGENE ÜBERPRÄGUNG DER NATÜRLICHEN STOFFKONZENTRATIONEN

Als Resultat der zunehmenden Industrialisierung, Urbanisierung sowie der landwirtschaftlichen (Intensiv-)Nutzung spiegeln die heutigen Zustände in den Umweltmedien eine Kombination aus natürlichen und anthropogenen Einflüssen wider (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011). Die Identifizierung anthropogener (Punkt)Quellen ist zwar grundsätzlich möglich, eine klare Abtrennung aller anthropogenen Stoffeinträge kann jedoch nicht zur Gänze vorgenommen werden (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011). REIMANN & GARRETT (2005) argumentieren in diesem Zusammenhang, dass unbeeinflusste Gebiete nicht mehr existieren und ein natürlicher Hintergrund im ursprünglichen Sinne nicht mehr zu ermitteln sei.

Dieser Umstand wurde auch in den Bestimmungen der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) sowie der Technische Anleitung der LAWA-AO (LAWA-AO 2015) berücksichtigt. So wird in der OGewV (2016) die *natürliche Hintergrundkonzentration* definiert als „Konzentration eines Stoffes in einem Oberflächenwasserkörper, die nicht oder nur sehr gering durch menschliche Aktivität beeinflusst ist“. Die LAWA-AO (2015) ergänzt entsprechend der Begründung der OGewV (Kabinettsvorlage): „Menschliche Tätigkeiten können z. B. auch solche sein, die bereits beendet sind (z. B. mittelalterlicher Bergbau) oder außerhalb des Einzugsgebietes geschehen, dieses aber beeinflussen (z. B. Ferntransport von in die Atmosphäre emittierten Schadstoffen).“ Durch SCHENK (2003) wird wiederum definiert, dass Einflüsse aus einer Jahrhunderte alten Kulturlandschaft als natürlich anzusehen sind. C&E (2011) hält in diesem Zusammenhang fest, dass vorindustrieller Bergbau ebenfalls als Kulturlandschaft (natürlicher Teil der Landschaftsentwicklung) anzusehen ist und legt die Grenze zwischen Altbergbau und industriellem Bergbau auf Mitte des 18. Jahrhunderts.

UMSETZUNG IN DER LITERATUR

In der Gesetzgebung wird somit per Definition ein gewisser anthropogener Anteil an der natürlichen Hintergrundkonzentration geduldet. Eine entsprechende Differenzierung der

Begrifflichkeiten wie beispielsweise im englischsprachigen Raum (hier wird vom 'natural background' oder 'ambient background' gesprochen, REIMANN & GARRETT 2005, PETERS ET AL. 2012) erfolgt jedoch nicht.

Während einzelne Autoren den Umstand einer diffusen anthropogenen Komponente in der Hintergrundkonzentration voraussetzen, wird in anderen Arbeiten explizit festgehalten, dass der ermittelte natürliche Hintergrund durch ubiquitäre Stoffeinträge überprägt ist (KUNKEL ET AL. 2004, TETZLAFF ET AL. 2013, WAGNER ET AL. 2011).

Die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO 2003) führt diesen Schritt noch weiter und nimmt eine begriffliche Differenzierung vor. Der *geogene Grundgehalt* umfasst „den Stoffbestand [eines Bodens], der sich aus dem Ausgangsgestein (lithogener Anteil), ggf. Vererzungen (chalkogener Anteil) und der durch pedogenetische Prozesse beeinflussten Umverteilung (Anreicherung oder Verarmung) von Stoffen im Boden ergibt“. Unter dem Begriff *Hintergrundgehalt* wird sowohl der geogene Grundgehalt, als auch die ubiquitäre Stoffverteilung, welche aus diffusen Einträgen resultiert, zusammengefasst. Punktuelle Stoffeinträge (geogen, chalkogen oder anthropogen) fließen wiederum nicht in den Hintergrundgehalt mit ein.

HINTERGRUNDWERT

Hintergrundwerte basieren auf den natürlichen Hintergrundkonzentrationen und beschreiben repräsentative Werte für einen Stoff (LABO 2003) innerhalb eines bestimmten Gebietes. Die LAWA-AO (2015) gibt als statistische Kenngröße das 90. Perzentil der natürlichen Stoffverteilung innerhalb eines Einzugsgebietes als Hintergrundwert vor. SCHNEIDER ET AL. (2014) argumentiert, dass durch die Verwendung des 90. Perzentils ein gewisser Anteil der diffusen Belastungen vom Hintergrundwert abgetrennt werden kann. So wird angenommen, dass es sich bei den abgetrennten 10 % der Konzentrationsverteilung um anthropogen diffus erhöhte Konzentrationen handelt. Durch die Verwendung des Perzentils wird somit nach SCHNEIDER ET AL. (2014) ein gewisser diffuser Anteil von den Hintergrundkonzentrationen abgetrennt. Andere Arbeiten verwenden zum Beispiel das 10. Perzentil (Peters et al. 2012), das 50. Perzentil (GREIFF & KLEMM 2010, MEBANE & ESSIG 2003, SCHNEIDER ET AL. 2003) oder das 84,1. Perzentil (SCHLEYER & KERNDORFF 1992) als Hintergrundwert.

FAZIT

Der Begriff der natürlichen (geogenen) Hintergrundkonzentration wird im Rahmen des Projektes konform zu der Definition der OGewV (2016) verwendet. Sie bezeichnet jene Stoffverteilungen, die in Oberflächengewässern durch natürliche Prozesse entstanden und durch eine unbestimmte, ubiquitäre und häufig diffuse Komponente überprägt sind.

Einflüsse, die aus einer Jahrhunderte alten Kulturlandschaft resultieren (z.B. historischer Bergbau vor Mitte des 18. Jh.), werden als geogen eingestuft. Definierbare und ausgeprägte diffuse Belastungen sowie punktuelle anthropogene Stoffeinträge sind jedoch von der Hintergrundkonzentration abzutrennen.

Die Hintergrundkonzentrationen sind in geochemisch einheitlichen Einheiten zu ermitteln und sind ausschließlich repräsentativ für das entsprechende Gebiet. Anders als durch die LABO (2003) definiert, werden im Rahmen des Projektes auch geogene Anomalien (z.B. Vererzungen) als natürliche Hintergrundkonzentrationen verstanden. Dabei ist festzuhalten, dass Bereiche erhöhter Stoffkonzentrationen einer eigenen geochemischen Einheit angehören und somit separat auszuwerten sind.

Die Vorgaben der LAWA-AO (2015) sind für das Projektvorhaben bindend. Somit ist als Hintergrundwert das 90. Perzentil der als natürlich anzusehenden Konzentrationsverteilung anzunehmen (LAWA-AO 2015). Dabei ist jedoch festzuhalten, dass in begründeten Fällen auch Abweichungen von der Technischen Anleitung (LAWA-AO 2015) erfolgen dürfen. Voraussetzung für die Ermittlung des Hintergrundwertes ist eine repräsentative Datenbasis und adäquate Auswertemethodik. Auf die Auswahl der Methodik und die Datenverarbeitung beziehen sich die folgenden Kapitel.

5 Stoffpalette

Die im Rahmen des Projektvorhabens zu beurteilende Stoffpalette umfasst gesetzlich vorgegebene Metalle und Halbmetalle sowie Sulfat, welche in den Anlagen 6, 7 und 8 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) geführt werden. Weiterführend wird die Stoffpalette durch ausgewählte (Halb-) Metalle der aktuellen Beobachtungslisten der Europäischen Kommission und der Bundesrepublik Deutschland ergänzt. Tabelle 1 beinhaltet eine Auflistung der im vorliegenden Bericht behandelten Parameter.

Tabelle 1: Auflistung der zu untersuchenden Stoffpalette – Differenzierung nach Parametern der Anlage 6 (flussgebietspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustandes), Anlage 7 (allgemeine physikalisch-chemische Qualitätskomponenten) und Anlage 8 (prioritäre Schadstoffe die den chemischen Zustand charakterisieren) der OGewV (2016) sowie Parametern der Beobachtungslisten

ANLAGE 6	ANLAGE 7	ANLAGE 8	BEOBACHTUNGSLISTEN
Arsen	Eisen	Blei	Aluminium
Chrom	Sulfat	Cadmium	Barium
Kupfer		Nickel	Beryllium
Selen		Quecksilber	Bor
Silber			Kobalt
Thallium			Uran
Zink			Vanadium

In Absprache mit dem Arbeitskreis wird der Fokus der Untersuchungen zunächst auf Stoffkonzentrationen in der Wasserphase gelegt. Wichtig ist hierbei eine getrennte Auswertung von filtrierten Proben (gelöste Konzentrationen) und unfiltrierten Proben (Gesamtgehalte). Vorliegende Untersuchungen in der Schwebstoffphase werden optional behandelt.

5.1 Beurteilungswerte

Anders als synthetische Schadstoffe, die ausschließlich durch menschliche Tätigkeiten in die Umwelt gelangen, können Metallkonzentrationen sowohl einen natürlichen als auch anthropogenen Ursprung haben (KUNKEL ET AL. 2004, KLEIHAUER ET AL. 2012). Damit bilden Metalle bei der Zustandsbewertung der OFWK einen Sonderfall. Während natürliche Konzentrationen als gegeben angesehen werden, können anthropogene Stoffkonzentrationen das Ökosystem empfindlich schädigen und Einträge in die Gewässer sind in diesem Fall zu reduzieren (REIMANN & GARRETT 2005). Zur Bewertung der jeweiligen Stoffkonzentrationen werden unterschiedliche Beurteilungswerte herangezogen: Die OGewV (2016) gibt in dem Zusammenhang Umweltqualitätsnormen (UQN) für prioritäre Stoffe (Anlage 8) und flussgebietspezifische Schadstoffe (Anlage 6) vor, anhand derer die Gewässer hinsichtlich ihres chemischen und ökologischen Zustandes einzustufen sind. Für allgemein chemisch-physikalische Parameter



werden in Anlage 7 der OGewV (2016) ACP-Orientierungswerte gelistet, die zur Einstufung des ökologischen Zustandes oder des ökologischen Potenzials unterstützend herangezogen werden. Für die nicht in der OGewV (2016) geregelten Parameter der Beobachtungslisten werden in NRW ökotoxikologisch abgeleitete Orientierungswerte (OW) als Beurteilungswerte verwendet. Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung der zum Stand der Bearbeitung gültigen Beurteilungswerte (UQN, ACP-OW, OW) wieder.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Beurteilungswerte (UQN, (ACP-) OW) für die Untersuchungsparameter, differenziert nach zulässiger Höchstkonzentration (ZHK) und Jahresdurchschnittswerten (JD) (LANUV 2016c)

Parameter	Wasserphase* ¹ [µg/l]		Schwebstoff/Sediment* ² [mg/kg]	
	JD-UQN	ZHK-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN
Anlage 6	Arsen	1	24	40
	Chrom	10		640
	Kupfer	4		160
	Selen	3		
	Silber	0,02		
	Thallium	0,2		
	Zink	14		800
Anl. 7* ³	Eisen	≤ 700; ≤ 1.800		
	Sulfat	≤ 75.000; ≤ 220.000		
Anlage 8	Blei	1,2	14	100
	Cadmium	≤ 0,08 - 0,25	≤ 0,45 - 1,5	1,2
	Nickel	4	34	120
	Quecksilber		0,07	0,8
Beobachtungslisten	Aluminium	-		
	Barium	60		
	Beryllium	0,1		
	Bor	100		
	Kobalt	0,9		
	Uran	2		
	Vanadium	2,4		

JD = Jahresdurchschnitt
 ZHK = zulässige Höchstkonzentration
 UQN OW

*¹Die UQN bezieht sich auf die gelöste Konzentration (gelöste Phase einer Wasserprobe, die durch Filtration durch einen 0,45 µm Filter oder gleichwertige Vorbehandlung gewonnene wurde); Nickel und Blei gelten für bioverfügbare Konzentrationen, Cadmium UQN variiert je nach Wasserhärte (5 Klassen)

*²Die UQN bezieht sich bei Entnahme mittels Durchlaufzentrifuge auf die Gesamtprobe (Trockensubstanz); im Fall von Absetzbecken oder Sammelkästen, gilt die UQN bei Metallen für die Fraktion < 63 µm (Trockensubstanz)

*³ Die Beurteilung der allgemein physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten (Anlage 7) erfolgt fließgewässertypabhängig. Aus diesem Grund wird für die Parameter Eisen und Sulfat der maximale und minimale Beurteilungswert der verschiedenen Gewässertypen aufgeführt, der für einen guten ökologischen Zustand und ein gutes ökologisches Potenzial einzuhalten ist.

5.2 Stoffkulisse

Einhergehend mit den im WHG gesetzten Umweltzielen besteht der Bedarf einer umfassenden Gewässerüberwachung (Monitoring), um den Zustand der OFWK zu dokumentieren (LANUV 2013). Das LANUV führt regelmäßig chemische und biologische Untersuchungen durch, welche seit dem Jahr 2006 gemäß den Vorgaben des WHG erfolgen. Die in Kapitel 5.1 aufgeführten Beurteilungswerte bilden dabei die Bewertungsgrundlage der Gewässer hinsichtlich ihres ökologischen und chemischen Zustandes. Die Ergebnisse des Monitorings sind wiederum die Grundlage für die Bewirtschaftungs- und Maßnahmenplanung in den Wasserkörpern.

Für die Ermittlung der im Rahmen des Projektvorhabens zu beurteilenden Stoffkulissen bilden die Monitoringergebnisse ebenfalls den Ausgangspunkt. So gibt die LAWA vor, dass Hintergrundkonzentrationen ausschließlich zu berücksichtigen sind, wenn auch eine Überschreitung der UQN oder des OW im entsprechenden OFWK zu verzeichnen ist (LAWA-AO 2015).

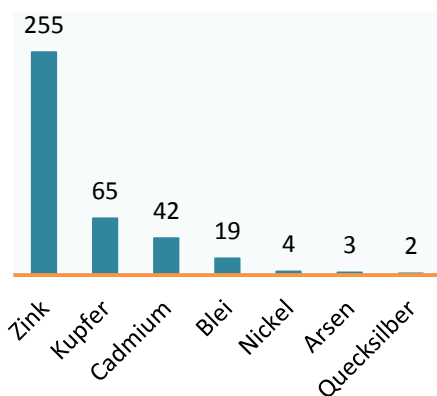


Abbildung 2: Darstellung der parameterspezifische Anzahl an OFWK mit Überschreitung der UQN / des OW in der Schwebstoffphase (3. Zyklus 2012-2014)

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Ergebnisse des dritten Monitoringzyklus (2012-2014) auszugsweise für die Wasserphase und die Schwebstoffphase dargestellt. Die Histogramme zeigen parameterbezogen die OFWK-Anzahl auf, in denen eine Überschreitung der UQN bzw. des OW erfasst wurde. Da nur begrenzt Untersuchungen für die Schwebstoffphase durchgeführt werden, zeigt Abbildung 2 nur ein eingeschränktes Parameterspektrum auf. In der Wasserphase zeichnen sich vor allem Zink, Barium, Arsen, Kupfer und Kobalt durch eine hohe Anzahl an Überschreitungen aus. Uran, Nickel, Blei, Thallium, Quecksilber, Selen und Chrom zeigen im Monitoring nur bedingt Auffälligkeiten (Abb. 3).

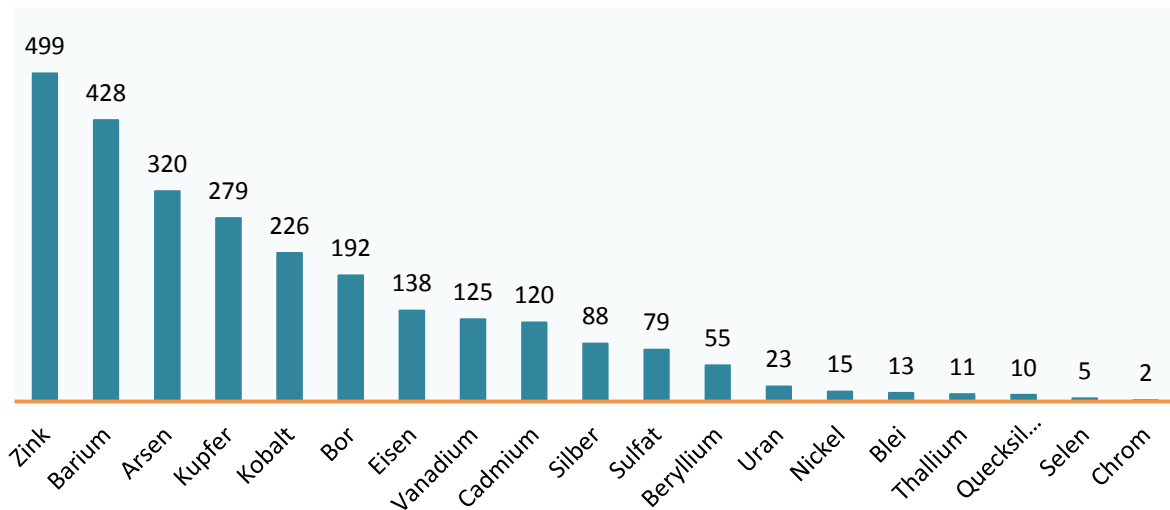


Abbildung 3: Darstellung der parameterspezifischen Anzahl an OFWK mit Überschreitung der UQN / des OW in der Wasserphase (3. Zyklus 2012-2014)

Eine räumliche Übersicht über die zu betrachtenden Stoffkulissen wird in Anlage 2 gegeben. Hier werden anhand stoffspezifischer Übersichtskarten jene OFWK aufgezeigt, in denen eine Überschreitung der UQN oder des OW für den jeweiligen Parameter vorliegt und somit kein guter chemischer oder ökologischer Zustand erreicht wird. Auf diese Weise lassen sich jene Bereiche ausweisen, in denen im Rahmen des Projektes Hintergrundkonzentrationen zu ermitteln sind.

5.3 Verhalten von Metallen in der Umwelt

Um eine korrekte Einstufung eines Gewässers vornehmen zu können, ist es erforderlich, die natürlich bedingten Konzentrationsspannen eines Parameters gegenüber anthropogen überprägten Konzentrationen identifizieren zu können. Die Kenntnis über das Stoffverhalten sowie signifikante Eintragspfade (anthropogen oder geogen) von Metallen in die Umwelt kann diesbezüglich von Nutzen sein.

STOFFQUELLEN

Die Stoffkonzentrationen in Oberflächengewässern bilden die Summe aus den im Einzugsgebiet vorhandenen Randbedingungen und Prozessen (LAWA-AO 2015). So beeinflussen Einträge aus den umliegenden Medien (Gestein, Boden, Wasser, Luft), chemische und physikalische Prozesse sowie die jeweiligen Stoffeigenschaften letztendlich die Wasserbeschaffenheit des Gewässers. Dabei können geogene und anthropogene Stoffquellen unterschieden werden.

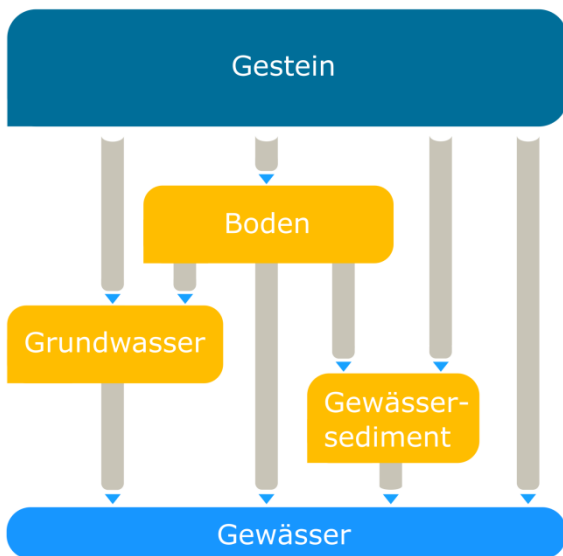


Abbildung 4: Schematische Darstellung natürlicher Eintragspfade in die Gewässer

In Gewässern sind geogene Metallkonzentrationen grundlegend an die Geologie des Untersuchungsraumes geknüpft. Das geochemische Inventar bildet dabei den Ausgangspunkt für die Bodenbildung und die Gewässersedimente (GREIF & KLEMM 2010). Auch der Stoffgehalt des Grundwassers hängt maßgeblich von der durchströmten geologischen Formation ab (KUNKEL ET AL. 2004). Quellaustritte und Infiltrationen des Grundwassers speisen die Oberflächengewässer und tragen so zu der Wasserbeschaffenheit der OFWK bei (OSTE ET AL. 2012). Dort wo die Oberflächengewässer in direktem Kontakt mit dem Gestein, Boden oder Gewässersediment stehen, bestimmen Lösungs- und Erosionsprozesse den natürlichen Stoffeintrag (NORRA ET AL. 2000). Stoffkonzentrationen aus dem

gesamten Einzugsgebiet des OFWK werden dem Vorfluter auch über den Zwischenabfluss und den Oberflächenabfluss zugeführt (BFG 2016) (Abb. 4).

Die natürlichen Metallkonzentrationen werden durch menschliche Tätigkeiten und Stoffeinträge überprägt. Schadstoffe können dabei sowohl punktuell, als auch diffus (flächig) in die Gewässer eingetragen werden. Während Punktquellen eindeutig zu identifizieren sind, können diffuse Quellen und daraus resultierenden Stoffeinträge nur bedingt quantifiziert werden.

Abbildung 5 vermittelt einen Überblick über verschiedene anthropogene Stoffquellen und Eintragspfade in die Gewässer. Dabei ist festzuhalten, dass sich für jedes Element verschiedene Eintragspfade und Emissionsmuster dominant verhalten (MERKEL & SPERLING 1998).

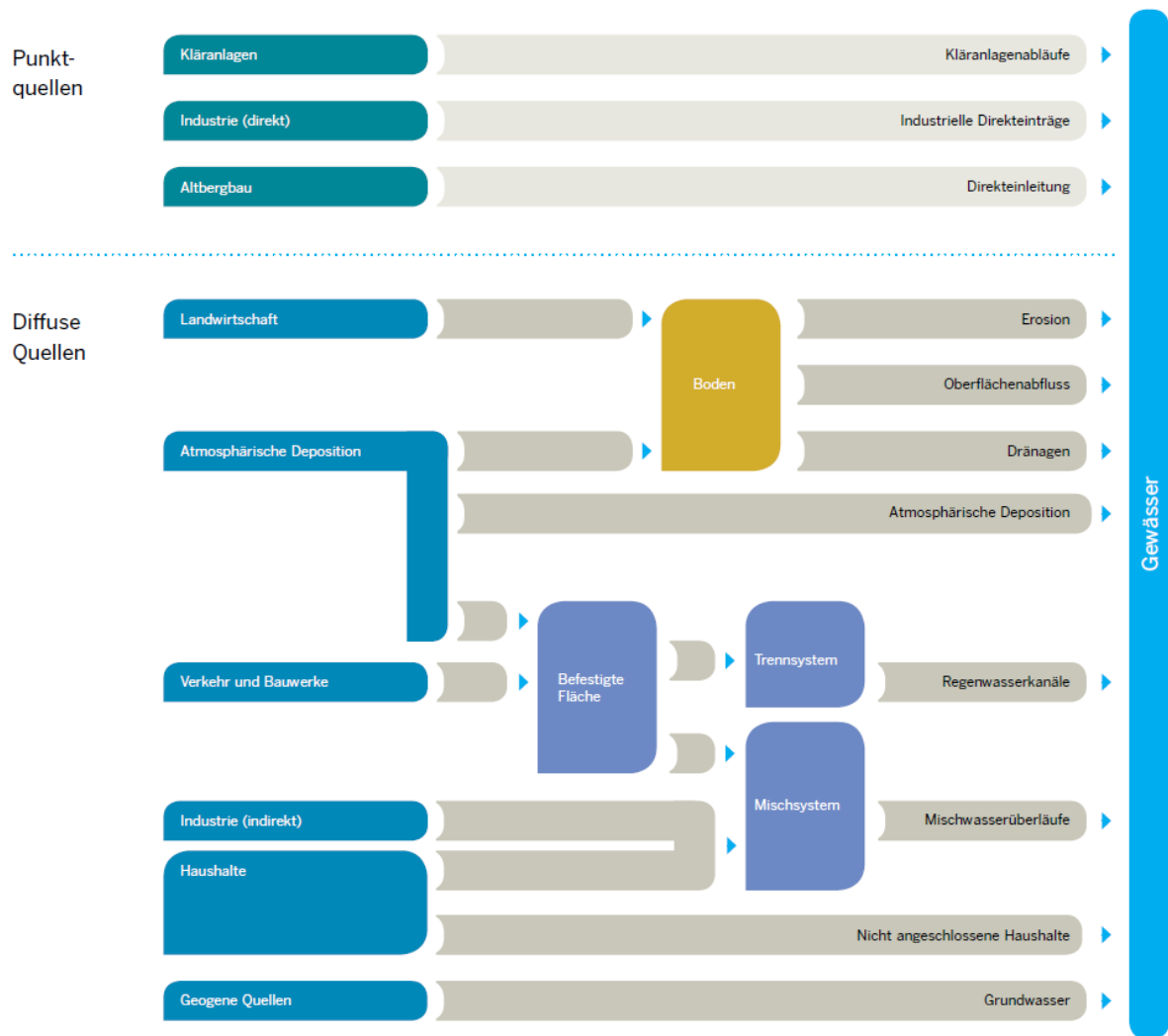


Abbildung 5: Stoffeintragspfade in Oberflächengewässer (MKULNV ET AL. 2014)

STOFFVERHALTEN

Die Beschaffenheit des Oberflächenwassers ist nicht nur abhängig von dem vorhandenen Stoffangebot. Zusätzlich nehmen komplexe chemische, physikalische und biologische Prozesse (Lösung, Ausfällung, Ad-/Desorption, Ionenaustausch, ...) Einfluss auf die Bindung und Mobilität der Metalle. Auch allgemeine chemisch-physikalische Parameter (ACPs – z.B. Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert) oder der Schwebstoffgehalt und die Fließgeschwindigkeit bestimmen das Bindungsverhalten der Stoffe (NORRA ET AL. 2000; WAGNER ET AL. 2011). Dabei nehmen drei Faktoren maßgeblichen Einfluss auf das Verhalten von Metallen in einem Gewässer/Ökosystem: Der pH-Wert, die organische Substanz und der Tongehalt. Die Bindung an Eisen- und Manganoxide oder -hydroxide bestimmt ebenfalls über die Verfügbarkeit von Metallen (LUDWIG 2013; SCHMIDT-WYGASCH 2011). Während freie Metall-Ionen eine hohe Bioverfügbarkeit

aufweisen, bewirkt ihre Komplexierung eine Reduktion der Metall-Mobilität und -Toxizität (FENT 2013).

Somit beeinflussen verschiedene äußere Faktoren das Stoffverhalten. Demzufolge ist auch die Wasserbeschaffenheit keine Konstante, sondern schwankt in einem (stoff- und lokal-)

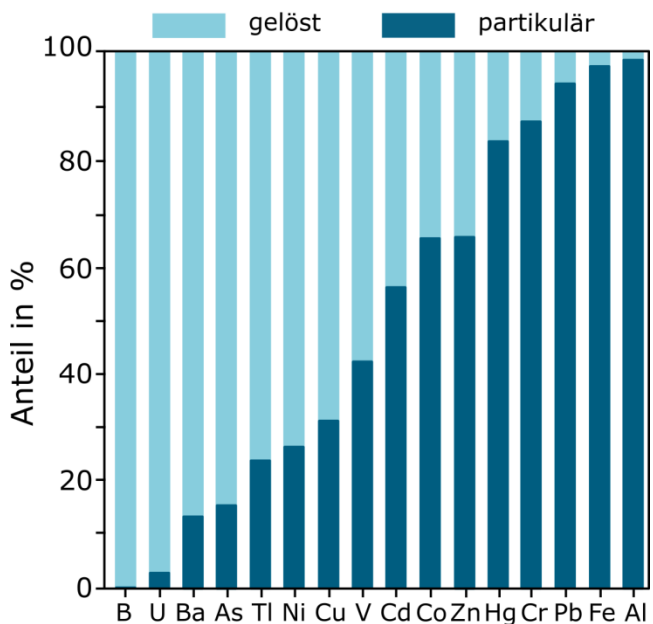


Abbildung 6: Gegenüberstellung des gelösten und partikulär gebundenen Anteils ausgewählter Metalle am Gesamtgehalt (verändert nach ARGE-ELBE 2000)

spezifischen Konzentrationsbereich. Dabei ist festzuhalten, dass verschiedene Metalle je nach ihren spezifischen Eigenschaften (innere Faktoren – z.B. Oxidationsstufe, Bindungsart, Lösungstension) unterschiedlich auf äußere Bedingungen reagieren. Dies spiegelt sich auch in Abbildung 6 wider. Hier wird für einzelne Metalle die prozentuale Verteilung zwischen der Schwebstoff- und der Wasserphase (im Gleichgewichtszustand) am Beispiel des Einzugsgebietes der Elbe aufgezeigt. Während zum Beispiel Uran überwiegend gelöst vorliegt (knapp 4 % partikulär, 96 % gelöst), ist Blei in einem Gewässer zu rund 95 % partikulär gebunden.

Das Verhalten von Metallen in der Umwelt sowie ihre Eintragspfade sind sehr vielseitig und komplex und kann in diesem Rahmen thematisch nur angeschnitten werden. Stoffspezifische Informationen und Angaben zu Eintragsquellen für ausgewählte Metalle finden sich in den Stoffsteckbriefen des LANUV (2014 ff) und des Institutes für Umweltanalysen (IFUA 2011). Für vertiefte hydrogeochemische Daten und Angaben zu Einträgen in Oberflächengewässern für die meisten der hier behandelten Metalle sei auf die DVWK Schrift 117 Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil II (MERKEL & SPERLING 1998) verwiesen.

6 Methodenauswahl

Für die Methodenauswahl zur Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte in Oberflächengewässern existieren keine rechtlich bindenden und einheitlichen Vorgaben. Aus diesem Grund ist eine ausführliche Literaturrecherche durchzuführen, um Vorgehensweisen vorhandener Studien zu ermitteln und daraus für das Projektvorhaben eine geeignete Herangehensweise zu entwickeln. Es ist festzuhalten, dass die LAWA-AO (2015) auf eine Auswahl bereits vorhandener Studien zu Hintergrundwerten in Oberflächengewässern verweist. Die dort empfohlene Methode (Verfahren nach SCHLEYER & KERNDORFF 1992) wird in Kapitel 6.2 aufgefasst und ihre Anwendbarkeit für das Projektvorhaben in Kapitel 6.3 erörtert.

Mit Blick auf das methodische Vorgehen zur Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen sind grundsätzlich zwei verschiedene Aspekte zu berücksichtigen: Der methodische Ansatz und das Auswerteverfahren.

Über den methodischen Ansatz wird definiert, auf welchen Daten die Auswertungen aufbauen. Mittels des Auswertungsverfahrens wird schließlich festgelegt, wie die Daten bearbeitet und ausgewertet werden.

6.1 Methodischer Ansatz

Die Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern kann auf drei verschiedenen methodischen Ansätzen aufbauen: Den Gewässergütedaten, der Komposition von Sedimenten oder Grundwassergütedaten (Abb. 7).

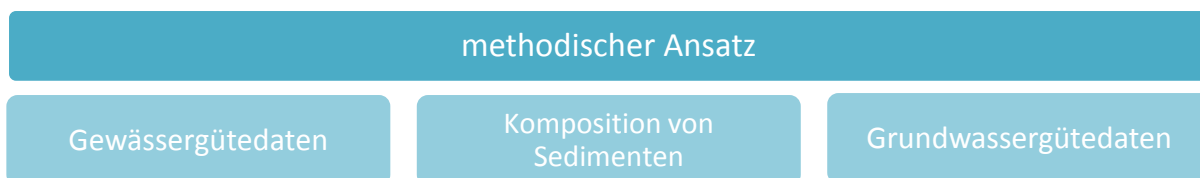


Abbildung 7: Überblick über die methodischen Ansätze

Bereits vor Anlauf des Projektvorhabens wurde in Vorbesprechungen abgestimmt, dass die Projektbearbeitung auf Gütedaten aus den Gewässern aufbauen soll, da im Rahmen des Gewässer-Monitorings umfassende Datensätze aufgenommen werden und für die Bearbeitung zur Verfügung stehen.

Damit folgt das Projektvorhaben dem gleichen methodischen Ansatz wie schon das Vorgängerprojekt (C&E 2011). Weitere Auswertungen zu natürlichen Hintergrundkonzentrationen, die sich auf die Gewässergütedaten stützen, wurden zum Beispiel durch

NORRA ET AL. (2000), SCHNEIDER ET AL. (2003), GREIF & KLEMM (2010), PETERS ET AL. (2012), sowie SCHNEIDER ET AL. (2014) behandelt.

Als alternativen Ansatz diskutieren OSTE ET AL. (2012) die Nutzung von Gewässersedimenten ('Sediment-Ansatz') zur Ermittlung natürlicher Stoffkonzentrationen. Hier wird anhand von Sedimentkernen der natürliche Hintergrund in prä-industriellen (unbelasteten) Sedimenten (a_{c_s} ; Gleichung 2) ermittelt. Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_p (Gleichung 1; Verteilung zwischen der Wasser- und der Schwebstoffphase) wird dieser schließlich in die Wasserphase überführt (a_{c_d} ; Gleichung 2).

rezent (Gleichung 1)	$K_p = \frac{c_s}{c_d}$	K_p Verteilungskoeffizient [l/kg] c_s Konzentration im Schwebstoff [mg/kg] c_d gelöste Konzentration in der Wasserphase [μ g/l]
prä-industriell (Gleichung 2)	$a_{c_d} = \frac{a_{c_s}}{K_p}$	a_{c_s} Hintergrundkonzentration im Sediment [mg/kg] a_{c_d} Hintergrundkonzentration (gelöst) in der Wasserphase [μ g/l]

Zur Anwendung kommt der beschriebene Ansatz beispielsweise in Untersuchungen der IKSR (1993), bei FÖRSTNER & MÜLLER (1974) oder SALOMONS & DE GROOT (1978). Auch die Untersuchungen von PRANGE & MITARBEITER (1997), PTKA-WTE (2000) oder DEHNER (2000) stützen sich auf einen vergleichbaren Ansatz und nutzen holozäne Auenlehme, als natürliche Äquivalente rezenter Gewässersedimente, zur Ermittlung geogener Hintergrundwerte im Gewässersediment. Es erfolgt allerdings kein Übertrag der Ergebnisse in die Wasserphase.

Ein weiterer Ansatzpunkt wird ebenfalls durch OSTE ET AL. (2012) aufgegriffen. Es handelt sich dabei um die Nutzung von Grundwasserdaten und den direkten Übertrag von Grundwassermessungen auf die Oberflächengewässer. In einem Fallbeispiel der Provinz Noord-Brabant wurden dazu Hintergrundwerte im Grundwasser ermittelt und mit gemessenen Konzentrationen in den Oberflächengewässern verglichen. In vielen Fällen überstieg jedoch der natürliche Hintergrund im Grundwasser die Stoffkonzentrationen der Gewässer. Die Autoren vermuten, dass verschiedene Prozesse (z.B. Verdünnung durch Niederschlag, Adsorption an Sediment/Schwebstoff, veränderte DOC-Konzentrationen) die Differenzen bedingen. Sie folgern daraus, dass ein direkter Übertrag von Hintergrundwerten auf die Oberflächengewässer nicht zu empfehlen sei (OSTE ET AL. 2012).

Dennoch werden Teilaspekte des 'Grundwasser-Ansatzes' in Studien von NORRA ET AL. (2000) und PETERS ET AL. (2012) aufgegriffen. Hier werden Grundwasserdaten als ergänzende Datenquelle behandelt, sofern eine Vergleichbarkeit zum Oberflächenwasser gewährleistet werden kann.

6.2 Auswertungsverfahren

Es existiert eine Vielzahl an Auswerteverfahren, die in der Vergangenheit für die Ableitung von Hintergrundwerten Verwendung gefunden haben. Nicht alle Verfahren haben sich jedoch als zielführend erwiesen oder sind für die Anwendung auf Oberflächengütedaten geeignet. An dieser Stelle wird auf eine detaillierte Darstellung aller Methoden verzichtet. Stattdessen wird im Folgenden ein Gesamtüberblick über Auswertemöglichkeiten gegeben. Jene Verfahren, die im Rahmen des Projektvorhabens unmittelbar als anwendbar eingestuft wurden, werden im Detail erläutert und anschließend evaluiert. Eine ergänzende Beschreibung weiterer Verfahren, die nicht für die Projektauswertung in Frage kommen, ist in Anlage 3 zu finden.

Grundsätzlich lassen sich die in der Literatur beschriebenen Auswertungsmethoden in drei verschiedene Typen untergliedern: Direkte, indirekte und integrierte Methoden (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011; GALUSZKA 2007).

6.2.1 Direkte Verfahren

Direkte Methoden stützen sich auf Eingangsdaten, die aus anthropogen unbelasteten Bereichen stammen. Da in diesen Fällen bei den gemessenen Konzentrationen von natürlichen Werten ausgegangen werden kann, bedarf es keiner umfassenden Bearbeitung der Daten. Als Hintergrundwert wird direkt der Median oder Mittelwert der Konzentrationsspanne angesetzt (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011; GALUSZKA 2007).

Nach OSTE ET AL. (2012) handelt es sich bei der direkten Vorgehensweise um ein Auswerteverfahren, das an den sogenannten 'Clean Stream'-Ansatz anknüpft und ebenfalls in den Studien von ZUURDEEG ET AL. (1992) und CROMMENTUJIN (2000) verfolgt wird. Auch Auswertungen, aufbauend auf dem 'Sediment-Ansatz', entsprechen einer direkten Methode, da über die Aufnahme prä-industrieller Sedimente die Komposition unbelasteter Sedimente erfasst wird (OSTE ET AL. 2012). Die Werte des Tongesteinsstandard (TUREKIAN & WEDEPOHL 1969) basieren ebenso auf einer direkten Auswertung.

In der Fachliteratur wird argumentiert, dass eine direkte Auswertung keine korrekten Ergebnisse liefert, da gänzlich unbelastete/unveränderte Regionen in der Umwelt nicht mehr existieren. Auch ein Übertrag tief liegender, prä-industrieller Sedimente auf heutige Verhältnisse wird mitunter kritisch betrachtet (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011).

6.2.2 Indirekte (statistische) Verfahren

Häufigere Anwendung finden statistische Methoden, die vielseitige Möglichkeiten der Darstellung und Auswertung bieten.

Verschiedenste statistische Methoden können für die Ermittlung von Hintergrundwerten genutzt oder unterstützend eingesetzt werden. An dieser Stelle wird der Fokus auf eine Auswahl statistischer Verfahren gelegt, die explizit für die Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte entwickelt wurden und in verschiedenen Studien bereits Anwendung gefunden haben.

Dabei handelt es sich um drei Verfahren, die sich jeweils auf die Häufigkeitsverteilung eines Parameters und die Ermittlung statistischer Kennwerte stützen: Das Verfahren nach SCHLEYER & KERNDORFF (1992), die Komponentenseparation (KUNKEL ET AL. 2004) und die Wahrscheinlichkeitsnetze (LEPELTIER 1969, WALTER 2008).

SCHLEYER & KERNDORFF (1992)

Im Jahr 1992 wurde durch SCHLEYER & KERNDORFF eine umfassende Bestandsaufnahme wesentlicher Grundwasserinhaltsstoffe zur Erfassung der Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die fachlich fundierte Ableitung und Formulierung von Schutzziele für den vorbeugenden Gewässerschutz. In dem Zusammenhang galt es, die naturbedingte Beschaffenheit des Grundwassers abhängig von den geologischen Substraten zu definieren. Dazu wurde von den Autoren ein statistisches Auswerteverfahren entwickelt, welches die Abgrenzung geogener Konzentrationsspannen von anthropogenen Beeinflussungen ermöglicht und somit die Ableitung von Referenzwerten und Orientierungswerten für wesentliche Grundwasserleiter erlaubt.

Das **Verfahren nach SCHLEYER & KERNDORFF (1992)** beruht auf einer Analyse der Häufigkeitsverteilungen der Messwerte und der anschließenden Berechnung von Perzentilen, welche den geogenen und den anthropogen beeinflussten Konzentrationsbereich voneinander abtrennen. Dabei stützen sich die Autoren auf die Annahme, dass sich das Konzentrationspektrum aus zwei Häufigkeitsverteilungen (geogen und anthropogen) zusammensetzt, die einander überlagern (Abb. 8).

Durch die Überlagerung beider Verteilungen kann keine Grenzziehung zwischen geogenen Konzentrationen und anthropogen bedingten Konzentrationen erfolgen, ohne Randbereiche der jeweiligen geogenen/anthropogenen Verteilungskurve abzutrennen. Aus diesem Grund wird für das Konzentrationspektrum ein Übergangsbereich definiert, dessen Grenzen so gelegt sind, dass die Abtrennung der Verteilungsränder minimiert und die Wahrscheinlichkeit von einem Konzentrationsbereich in den anderen zu wechseln optimiert wird. Somit ist das Konzentrationspektrum nach SCHLEYER & KERNDORFF (1992) grundsätzlich in drei Teilbereiche zu untergliedern:

1. überwiegend geogener Konzentrationsbereich ('Normalbereich' – 15,9. bis 84,1. Perzentil)

2. Überlappungsbereich aus geogen und anthropogen beeinflussten Messwerten (84,1. bis 95. Perzentil)
3. überwiegend anthropogen beeinflusster Konzentrationsbereich (> 95. Perzentil)

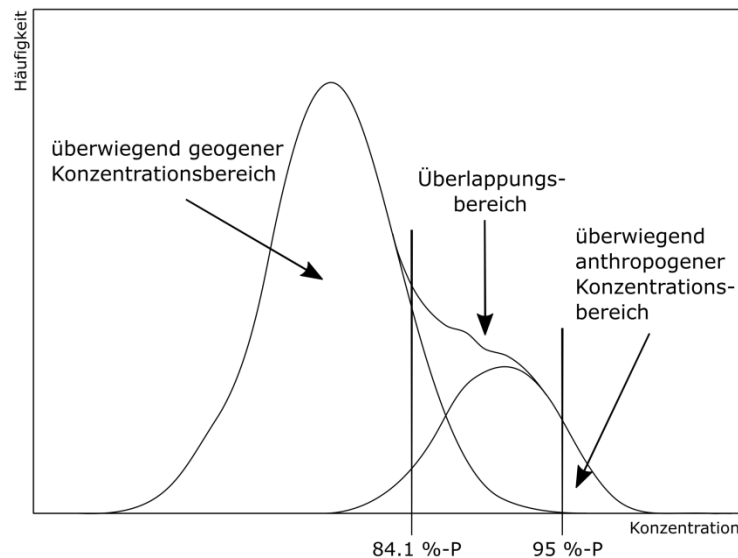


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Überlappung zweier Häufigkeitsverteilungen aus überwiegend geogenen und anthropogen beeinflussten Konzentrationen eines Parameters (eigene Darstellung nach SCHLEYER & KERNDORFF 1992)

Die Qualität der statistischen Auswertung ist unmittelbar an die Anzahl der verfügbaren Messwerte eines Parameters gebunden. SCHLEYER & KERNDORFF (1992) legen fest, dass für die Erstellung der Häufigkeitsverteilung und statistische Auswertung eines Parameters minimal 10 Messwerte (oberhalb der Nachweisgrenze) vorliegen müssen.

Die graphische Darstellung der Konzentrationsspektren einzelner Parameter erfolgt nach einem einheitlichen Schema, um eine direkte Vergleichbarkeit der Verteilungen zu gewährleisten (vgl. Abb. 9). Die Konzentrationen des Parameters werden auf der Abszisse aufgetragen (Spektrum von 0,0001 bis 1000 mg/l). Da geochemische Messwerte überwiegend eine lognormale Verteilung aufweisen (LEPELTIER 1969), ist die Abszisse grundsätzlich logarithmisch unterteilt. Die Einteilung der Klassen erfolgt für die Logarithmen der Messwerte in Klassen der Klassenbreite 0,2 (eine Zehnerpotenz umfasst 5 Klassen). Ausnahmen bilden Parameter wie beispielsweise die Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert, die auf linearen Achsen aufgetragen werden.

Die linke Ordinate gibt die Häufigkeit der Messwerte (0-50 %) wieder, während auf der rechten Ordinate die Summenprozent (0-100 %) aufgeführt werden. Die Häufigkeitsverteilung des Parameters wird sowohl für Einzelwerte, als auch für Mittelwerte eines Standortes dargestellt. Ergänzend zu der Darstellung der Konzentrationsverteilung werden Spannweitendiagramme in

Hintergrundwerte für Hauptinhalts-, Nebeninhalts- und Spurenstoffe, basierend auf dem Verfahren der Komponentenseparation, abgeleitet.

Das **Verfahren der Komponentenseparation** stützt sich ebenfalls auf die Analyse der Konzentrationsverteilung eines Stoffes. Dabei gilt die Annahme, dass sich die beobachteten Konzentrationspektren aus sich überlagernden Häufigkeitsverteilungen zusammensetzen. Diese repräsentieren nach KUNKEL ET AL. (2004) den natürlichen und den beeinflussten Bereich und können voneinander separiert werden (Abb. 10). Die Grundannahmen der Komponentenseparation verhalten sich somit konform mit dem Verfahren von SCHLEYER & KERNDORFF (1992).

Anstatt eine direkte Abgrenzung geogener und anthropogener Konzentrationsbereiche mittels statistischer Kennwerte vorzunehmen, schlussfolgern die Autoren jedoch, dass die Konzentrationsverteilung ($f_{beob}(c)$) eines Stoffes durch die Überlagerung zweier Einzelverteilungen/statistischer Verteilungsfunktionen ($f_{nat}(c)$ und $f_{beein}(c)$) ausgedrückt werden kann:

$$f_{beob}(c) = f_{nat}(c) + f_{beein}(c)$$

$f_{beob}(c)$
 $f_{nat}(c)$
 $f_{beein}(c)$
 c

beobachtete Konzentrationsverteilung
 natürliche Komponente in der beobachteten Konzentrationsverteilung
 beeinflusste Komponente in der beobachteten Konzentrationsverteilung
 Konzentration eines Grundwasserinhaltsstoffs

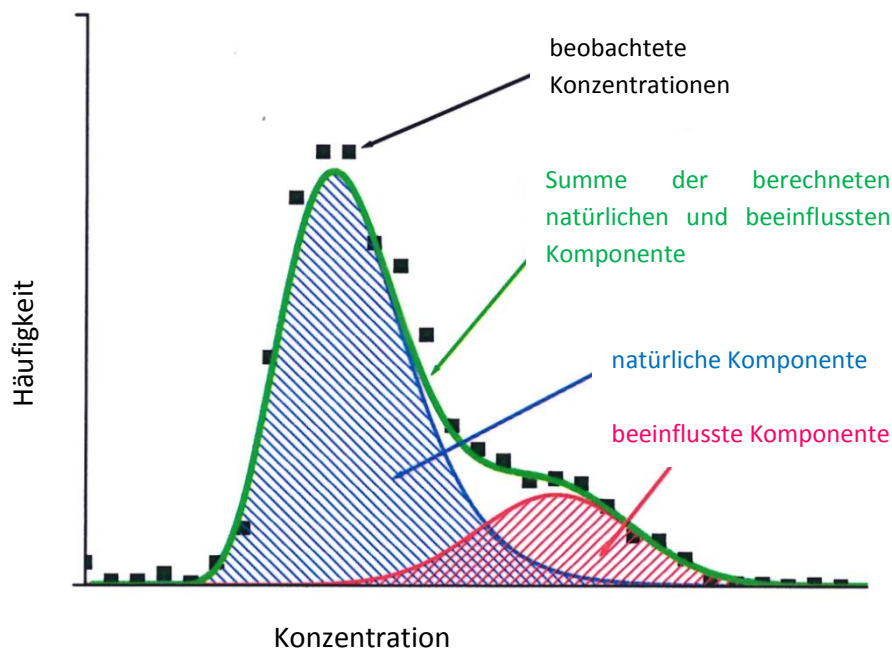


Abbildung 10: Grundprinzip der Separation der natürlichen und beeinflussten Komponente von einer beobachteten Konzentrationsverteilung (verändert nach WENDLAND ET AL. 2005)

Die natürliche Komponente beschreibt die geogen bedingten Konzentrationsspektren innerhalb eines (homogenen) Bezugsraumes. Sie kann näherungsweise als Lognormalverteilung ausgedrückt werden. Der Median μ und die Streubreite σ bestimmen dabei die Verteilung maßgeblich:

$$f_{nat}(c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot c} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(\frac{c}{\mu})}{\sigma} \right)^2}$$

Der anthropogene Beitrag an einer Konzentrationsverteilung kann für eine Messung zwar nicht quantifiziert werden, lässt sich aber für eine Vielzahl von Analysen anhand einer Verteilungsfunktion ($f_{anth}(c)$) qualitativ beschreiben. Anthropogene Stoffeinträge bestimmen am Ort ihres Eintrags nicht alleine/solitär die Stoffverteilung des Wassers, sondern überlagern eine natürlich bestehende Stoffkonzentration. Die Konzentrationserhöhung infolge anthropogener Einträge verhält sich dabei unabhängig von dem ursprünglichen, natürlichen Stoffgehalt. Eine Überlagerung der natürlichen Stoffverteilung und der anthropogenen Verteilungsfunktion in Form eines Faltungsintegrals beschreibt schließlich die beeinflusste Komponente ($f_{beein}(c)$). Diese lässt sich in guter Näherung als Lognormalverteilung ausdrücken:

$$f_{beein}(c) = \int_0^{\infty} f_{nat}(c - \xi) \cdot f_{anth}(\xi) d\xi$$

Die innerhalb eines Bezugsraumes beobachtete Konzentrationsverteilung setzt sich, wie Eingangs beschrieben, aus einer natürlichen und einer beeinflusste Komponente zusammen. Mit Hilfe der oben aufgeführten Einzelverteilungen kann die beobachtete Verteilung wie folgt aufgestellt werden:

$$f_{beob}(c) = \frac{S}{\sqrt{2\pi} \cdot c} \cdot \left\{ \frac{A}{\sigma_{nat}} \cdot e^{-\frac{(\ln(c) - \ln(\mu_{nat}))^2}{2 \cdot \sigma_{nat}^2}} + \frac{(1 - A)}{\sigma_{beein}} \cdot e^{-\frac{(\ln(c) - \ln(\mu_{beein}))^2}{2 \cdot \sigma_{beein}^2}} \right\}$$

$f_{nat}(c)$	Verteilung d. natürlichen Komponente	σ	Streubreite der Verteilung
$f_{beein}(c)$	Verteilung d. beeinflussten Komponente	μ	Median der Verteilung
$f_{anth}(c)$	Verteilung d. anthropogenen Stoffeinträge	ξ	Integrationsparameter
$f_{beob}(c)$	beobachtete Konzentrationsverteilung	A	Anteil der nat. Komponente an der beobachteten Verteilung
c	Konzentration eines Grundwasserinhaltsstoffs	S	Breite der Konzentrationsklassen

Maßgebliche, voneinander unabhängige Parameter beschreiben die Mediane (μ_{nat} , μ_{beein}) sowie die Streubreiten (σ_{nat} , σ_{beein}) der natürlichen und beeinflussten Einzelverteilungen, ebenso wie der natürliche Anteil (A) an der Gesamtverteilung.



Über ein Iterationsverfahren wird die Modellvorstellung an die gemessene Konzentrationsverteilung angepasst. Bei Erreichung einer optimalen Übereinstimmung beider Verteilungen (berechnet/beobachtet) werden die Parameterwerte ausgelesen (μ , σ , A). Die Güte der Anpassung kann mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten r^2 überprüft werden.

Basierend auf den für die natürliche Verteilung charakteristischen Parametern μ_{nat} und σ_{nat} kann der natürliche Hintergrund bestimmt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist auch die Erhebung von Perzentilen (90. Perzentil) möglich.

Bevor Daten mittels Komponentenseparation ausgewertet werden können, sind Zeitreihen zu eliminieren, so dass eine Gleichgewichtung der Messstellen gewährleistet wird. KUNKEL ET AL. (2004) schlagen vor, für Messreihen eines Standortes den Median zu bilden und diesen in die Auswertungen einfließen zu lassen. Die Eingangswerte sind schließlich in Klassen zu gruppieren und werden in ein Histogramm überführt. Dieses bildet die Basis für die Häufigkeitsverteilung, an die die Verteilungsfunktionen der natürlichen sowie der beeinflussten Komponente angepasst werden. Die Qualität der Auswertung ist somit an die Güte der Anpassung und, wie schon bei SCHLEYER & KERNDORFF (1992), an die vorliegende Datenmenge gebunden.

WAHRSCHEINLICHKEITSNETZE (nach LEPELTIER 1969, weiterentwickelt durch WALTER 2008)

Im Zusammenhang mit dem Explorationsprogramm der UN in Guatemala wurde durch LEPELTIER (1969) ein Verfahren recherchiert, welches mit einer großen Anzahl numerischer Daten umgehen und wesentliche Informationen extrahieren kann. LEPELTIER (1969) griff dabei das **Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze** auf. Basierend auf 25.000 geochemischen Datensätzen wurde die Methode 1967 erprobt.

Die Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen beschreibt ein einfaches, graphisches Verfahren, welches auf der Verteilung einer Zufallsvariable aufbaut. Dabei werden die Messwerte zunächst in Klassen untergliedert und in einem Histogramm dargestellt (Abb. 11, links). Anschließend folgt die Darstellung der kumulativen Häufigkeiten (Abb. 11, Mitte) sowie ein Übertrag der Summenprozente in ein Wahrscheinlichkeitsnetz (Abb. 11, rechts).

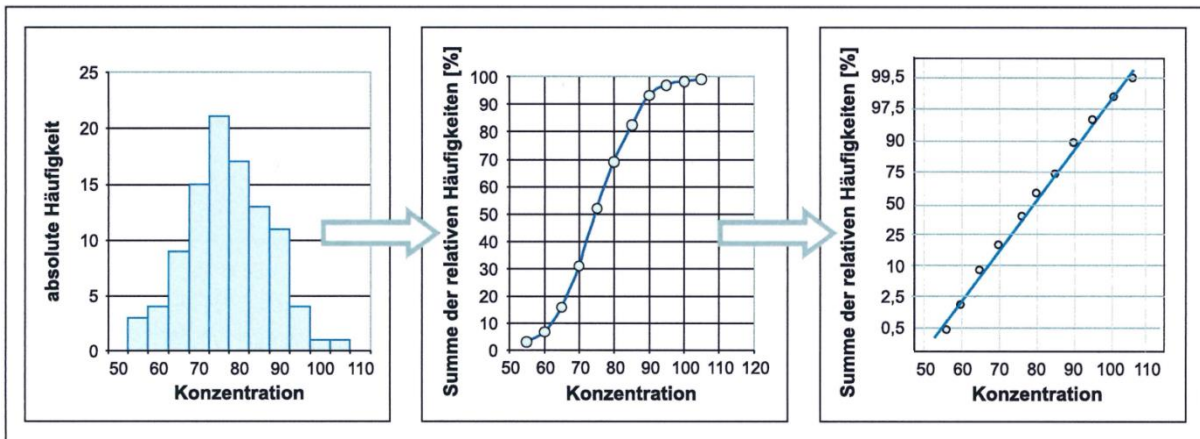


Abbildung 11: Vom Histogramm (links) über die Summenkurve (Mitte) zum Wahrscheinlichkeitsnetz (rechts) (WAGNER ET AL. 2011 NACH DIN 53804-1:2002)

Im Wahrscheinlichkeitsnetz wird die Ordinate nach der integrierten Normalverteilung berechnet:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

Die Messwertachse ist im Falle einer Normalverteilung linear einzuteilen. Eine lognormale Verteilung setzt eine logarithmische Skalierung der Abszisse voraus (PK HGW 2014).

Gehören die Messwerte einer gemeinsamen Population an, folgen sie einem einheitlichen Verteilungsgesetz (d.h. sie entspringen einem einheitlichen geochemischen Hintergrund). Durch die Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz liegen entsprechend normal- bzw. lognormalverteilte Datenkollektive auf einer Geraden. Stammen die Messungen aus geochemisch unterschiedlichen Bereichen oder beinhalten Anomalien, lässt die Darstellung innerhalb des Wahrscheinlichkeitsnetzes keine einfache Geradenanpassung zu. Hier trennen Knickpunkte einzelne Geradenabschnitte voneinander ab, welche die unterschiedlichen Teilpopulationen repräsentieren (WAGNER ET AL. 2011).

Abbildung 12 zeigt beispielhaft eine Darstellung des Wahrscheinlichkeitsnetzes, in dem der Datensatz zwei Teilgeraden bildet und somit aus zwei Teilpopulationen besteht.

Für eine bessere Visualisierung der Ergebnisse wurden in der Darstellung die Achsen vertauscht und die Information der Standardabweichung vom Mittelwert auf der unteren Abszisse ergänzt. Um den natürlichen Hintergrund für diesen Datensatz zu ermitteln, ist die Anomalie (rote Gerade) von der Normalpopulation (blaue Gerade) abzutrennen. Aus den ermittelten Teilgeraden können Basisparameter, wie der Median, die Standardabweichung (entspricht der Steigung der Geraden), der Variationskoeffizient oder die obere Grenze der Population (Schwellenwert) ausgelesen werden. Der Hintergrundwert der Normalpopulation wird anhand eines Perzentilwertes (z.B. 50./90./95.) abgeleitet.

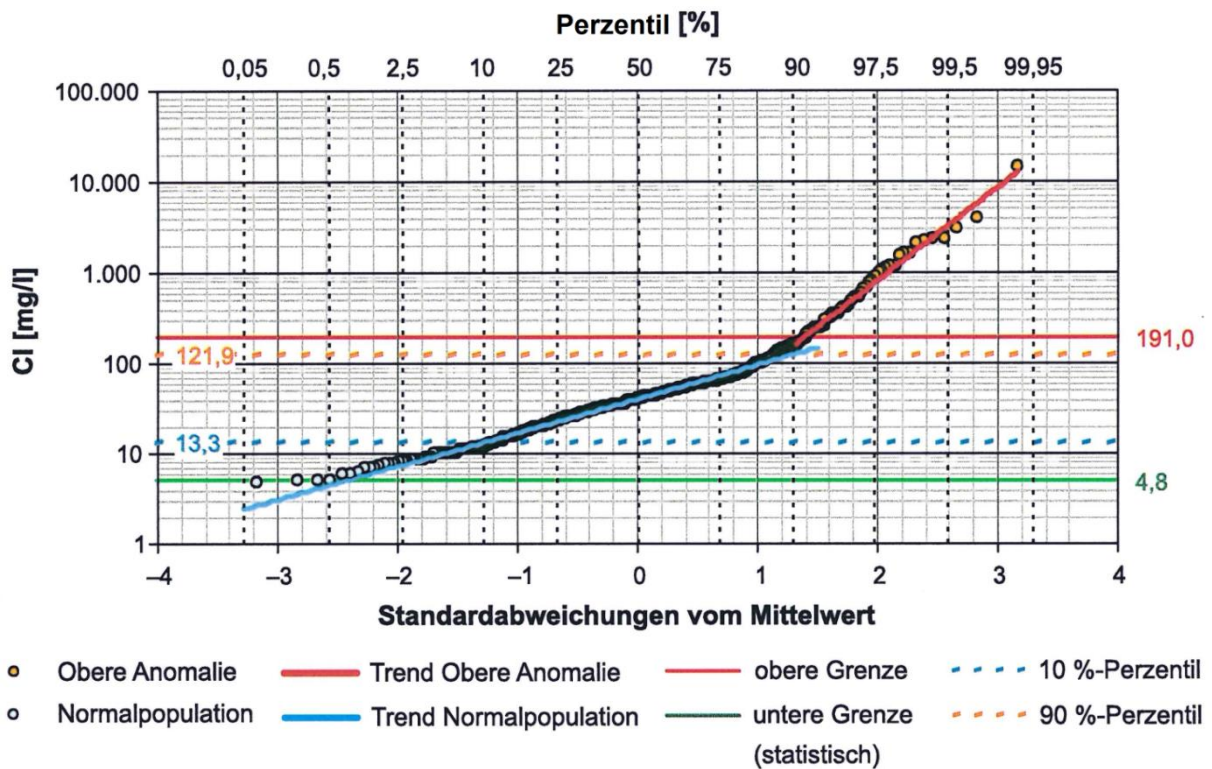


Abbildung 12: Beispiel - Verteilung von Chloridgehalten im Grundwasserkörper 01R13b (Mitteldeutsche Urstrom- und Nebentäler; verändert nach WAGNER ET AL. 2011)

Folglich kann anhand der Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz unmittelbar eine Aussage über die Heterogenität der Eingangsdaten sowie das natürlich bedingte Konzentrationsspektrum getroffen werden (WAGNER ET AL. 2011).

Weiterführend kann auch eine Darstellung verschiedener stoffspezifischer Verteilungen in einem Wahrscheinlichkeitsnetz erfolgen. Die direkte Gegenüberstellung der Geradenverläufe ermöglicht einen unmittelbaren Vergleich einzelner Parameter sowie eine Überprüfung auf mögliche stoffliche Zusammenhänge (Korrelationen).

Bei der Auswahl der Eingangsdaten ist darauf zu achten, dass sie möglichst umfassend und zugleich homogen aufgebaut sind. LEPELTIER (1969) nennt ein Minimum von 50 Eingangswerten und eine Klassenanzahl zwischen 9 bis 19 als Voraussetzung für die Bildung einer aussagekräftigen Summenkurve.

Im Zusammenhang mit dem Projekt zur Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte im Grundwasser, welches durch den *Personenkreis Hintergrundwerte* (PK HGW) der SGD bearbeitet wurde (siehe Kapitel 7.2), wurde das Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze von LEPELTIER (1969) aufgegriffen und weiterentwickelt (WALTER ET AL. 2012).

Die Entwicklung einer Excel-Anwendung (Programm 'Probnat') durch Thomas Walter (MUV - Ministerium für Umwelt und Verbraucherschutz des Saarland, WALTER 2008) erlaubt eine effiziente und anschauliche Arbeit mit Wahrscheinlichkeitsnetzen. Die Verteilungsform eines Datensatzes wird innerhalb des Programmes automatisch mittels des d'Agostino-Pearson-Tests auf Normal- oder Lognormalverteilung überprüft und die graphische Darstellung entsprechend angepasst. Die Güte der Anpassung wird durch eine Korrelationsanalyse kontrolliert.

Eine klassische Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen baut auf einer Gruppierung der Messwerte in Klassen und der Erstellung von Histogrammen auf. Die Klassenbildung bedingt dabei eine Reduktion der Datenanzahl, die effektiv in die Auswertung einfließt (1 Datenpunkt pro Klasse). Auf eine entsprechende Zusammenführung der Daten in einem Histogramm wird in der neuen Programmentwicklung verzichtet, so dass keine Reduktion der Eingangsdaten erfolgt. Die Ad-hoc-Kleingruppe 'Hydrogeochemische Hintergrundwerte in Grundwässern' (BERGMANN ET AL. 2015) argumentiert, dass aus diesem Grund für die Neuentwicklung des Verfahrens ein minimaler Datensatz von 10 Messwerten pro Auswertung ausreichend ist. Die Messwerte müssen dabei Teil der Normalpopulation sein und oberhalb der BG liegen.

Messwerte, die unterhalb der BG liegen, werden für die Auswertung im Wahrscheinlichkeitsnetz nicht durch absolute Werte (wie z.B. $\frac{2}{3}$ der BG oder $\frac{1}{2}$ der BG) ersetzt, sondern über einen Regressionsansatz aus der Normalpopulation extrapoliert. Auf diese Weise fließen sie ebenfalls in die Ermittlung der statistischen Kennwerte mit ein.

Die Ausarbeitung der Normalpopulation erfolgt mittels 'Probnat' semiautomatisch durch den Bearbeiter/die Bearbeiterin. Dabei werden Knickpunkte in der Verteilung herausgearbeitet und anomale Randbereiche nach fachlichen Kriterien entfernt.

2016 wurde das entwickelte Verfahren zur Ermittlung von HGW im Grundwasser in die Vorgaben zur Änderung der neuen Grundwasserverordnung (GRWV 2016) übernommen.

Die beschriebenen Verfahren dienen der stoffspezifischen Auswertung. Zum Teil können auch Beziehungen unterschiedlicher Parameter zueinander visualisiert werden (siehe Wahrscheinlichkeitsnetze), eine räumliche Analyse erfolgt jedoch in der Regel nicht. Hier besteht die Möglichkeit ergänzend **multivariate statistische Methoden** einzusetzen (Faktorenanalyse, Clusteranalyse, ...), um Parameterkorrelationen und räumliche Verteilungen nähergehend zu untersuchen. Inwieweit multivariate Methoden anschließend in der Beurteilung der Ergebnisse herangezogen werden, steht zum derzeitigen Stand der Bearbeitung noch nicht fest.

Kritiker bemängeln, dass statistische Auswertungen natürliche Prozesse und Wirkungsbeziehungen nicht ausreichend berücksichtigen (GALUSZKA & MIGASZEWSKI 2011). Vereinzelt konnte anhand neuer Verfahrensentwicklungen jedoch gezeigt werden, dass auch

fachliche Kenntnisse in die Auswertungen mit einfließen können. Einen weiteren Kompromiss beschreiben integrierte (ganzheitliche) Methoden.

6.2.3 Integrierte Verfahren

Integrierte Methoden beschreiben eine Kombination aus direkten und indirekten Auswerteverfahren (GALUSZKA 2007). Folglich werden möglichst anthropogen unbeeinflusste Messwerte akquiriert und diese schließlich mittels statistischer Verfahren ausgewertet.

Wie bereits in Kapitel 4 (Definition HGK) angemerkt wurde, existieren zur heutigen Zeit keine rein natürlichen Gebiete mehr. Aufgenommene Messwerte beinhalten immer auch eine unbestimmte ubiquitäre Komponente, die häufig anthropogen bedingt ist (z.B. Immissionsbelastung durch Abgase/ Verbrennungsprozesse/..., Landwirtschaftliche Einträge, ...). Mit Hilfe von Selektionskriterien können jedoch (nach heutigen Standard) weitestgehend unbeeinflusste Messungen aus einem Datenpool identifiziert und für eine Auswertung zusammengestellt werden (siehe Kapitel 8).

Aspekte, die im Rahmen dieser Vorauswahl nicht erfasst werden, können schließlich in der statistischen Auswertung separiert werden.

SCHLEYER & KERNDORFF (1992) gingen in ihrer Arbeit von einem weitestgehend unbelasteten Zustand der Eingangsdaten (aus Wasserversorgungsunternehmen) aus, der lediglich durch diffuse Einflüsse überprägt wurde. Während SCHLEYER & KERNDORFF (1992) aus diesem Grund eine Abtrennung anthropogener und natürlicher Konzentrationsbereiche ausschließlich durch einen festgesetzten Perzentilwert vorgenommen haben, wurden durch C&E (2011, 2012) zusätzlich Präselektionskriterien angesetzt, um belastete von unbelasteten Messstellen zu separieren. Auch durch den PK HGW (WAGNER ET AL. 2011) wurde zusätzlich zu dem weiterentwickelten Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze die Messungen im Voraus anhand von Ausschlusskriterien selektiert.

6.3 Diskussion und Schlussfolgerung

Bereits vor Start des Projektes wurde festgelegt, dass Daten des Gewässerüberwachungssystems (GÜS-Daten) die Grundlage der Auswertungen bilden werden. Damit ist der methodische Ansatz vorgegeben. Bei einer Verwendung der Monitoringdaten ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Messnetz aufgebaut wurde, um den IST-Zustand der Gewässer zu erfassen. Das heißt, es werden vorwiegend Bereiche bemessen, die hinsichtlich ihrer stofflichen Belastungen als möglichst repräsentativ für den OFWK anzusehen sind. Die Untersuchung von natürlichen, anthropogen unbeeinflussten Gebieten (beispielsweise anzunehmen in Quellbereichen) wird in diesem Zusammenhang nicht forciert. Folglich ist davon auszugehen, dass die GÜS-Messungen verstärkt auch anthropogen veränderte Konzentrationen erfassen. Auch GREIF & KLEMM (2010)

weisen auf diese Problematik hin. Wie mit dieser Problematik umzugehen ist und welche Möglichkeiten zur Abtrennung der anthropogenen Beeinflussungen existieren wird in Kapitel 8 näher behandelt.

Bereits das Vorgängerprojekt (C&E 2011) war methodisch auf die Arbeit mit Gewässergütedaten festgelegt und ist dabei im Hinblick auf eine auswertbare Datenbasis an seine Grenzen gestoßen. Um auf eine umfassendere Datenbasis zurückgreifen zu können, soll der methodische Ansatz im Rahmen des neuen Projektvorhabens erweitert werden. Dazu werden ergänzend Quellanalysen herangezogen, die den Ausgangspunkt eines Gewässers und zugleich die Schnittstelle zwischen Grundwasser und Oberflächenwasser markieren. Zusätzlich wird eine ergänzende Nutzung von Grundwasserdaten in Betracht gezogen. Diese sollen vor allem in Bereichen mit einer geringen Dichte an GÜS-Daten die Auswertungen unterstützen. Einzelheiten zu den Eingangsdaten folgen in Kapitel 7.

Zum derzeitigen Zeitpunkt des Projektvorhabens wird eine bedarfsweise, lokale Ergänzung der Auswertungen um den Sediment-Ansatz nicht ausgeschlossen.

Im Hinblick auf die Auswertungen selber soll ein integriertes (ganzheitliches) Verfahren Anwendung finden. Über die direkte Auswertung möglichst repräsentativer Messstellen in Kombination mit einem statistischen Verfahren können (voraussichtlich) natürliche Konzentrationen in den Oberflächengewässern erfasst werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine, der statistischen Auswertung vorgeschaltete, hydrochemische Präselektion (Kapitel 8) die Auswertung weiter präzisiert und damit die Qualität der Endergebnisse erhöht.

Um auch natürliche Prozesse und Zusammenhänge zwischen den Umweltmedien zu berücksichtigen, sollen Randbedingungen aus dem Grundwasser, den Böden sowie den Gesteinen oder Lagerstätten ebenfalls in die Bearbeitung mit einfließen. Auf diese Weise kann eine Validierung der Ergebnisse erfolgen.

Wie bereits in Kapitel 6.2.2 erwähnt, werden drei statistische Verfahren für die Projektbearbeitung in Betracht gezogen. Im Folgenden wird erörtert, wo die Stärken und Schwächen der Verfahren liegen, so dass eine Einschätzung hinsichtlich ihrer Eignung für das Projekt erfolgen kann.

Die statistische Auswertung in dem von C&E 2011 abgeschlossenen Vorgängerprojekt 'Natürliche Hintergrundbelastung von Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen mit Schwermetallen' erfolgte analog zu dem Verfahren von SCHLEYER & KERNDORFF (1992). Auf das methodische Vorgehen (C&E 2010, 2011, 2012) wird in der Technischen Anleitung der LAWA-AO (2015) verwiesen. Als klarer Vorteil galt hier die einfache und schnelle Handhabung der Methode. Eine Separierung natürlicher und anthropogen überprägter Konzentrationsbereiche erfolgt bei SCHLEYER & KERNDORFF (1992) generalisiert durch das 84,1. Perzentil. Im Fall von Oberflächengewässern, die unmittelbar durch menschliche Aktivitäten beansprucht werden,



kann diese alleinige Abgrenzung nicht als ausreichend erachtet werden. Aus diesem Grund wurde das Verfahren bereits durch C&E (2011) durch eine vorgeschaltete Selektion der Eingangsdaten ergänzt. Die Qualität der Auswertung sowie der ermittelten Hintergrundwerte ist direkt an die Qualität der Präselektion geknüpft. Je präziser anthropogene Messstellen aus dem Datenpool ausgeschlossen werden, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit natürliche Konzentrationsspannen zu erfassen. Wird die Präselektion wiederum zu strikt durchgeführt, bleiben nicht ausreichend Daten für eine repräsentative Auswertung bestehen. Bereits das Vorgängergutachten (C&E 2011) hat gezeigt, dass eine integrierte Auswertung nach SCHLEYER & KERNDORFF (1992) mit vorgeschalteter Präselektion bei der vorliegenden Datenbasis nicht zielführend ist. Aus diesem Grund wird die Methodik für das Projektvorhaben verworfen.

Die Verfahren Komponentenseparation und Wahrscheinlichkeitsnetze können beide sowohl auf normalverteilte, als auch auf lognormal verteilte Datensätze angewendet werden. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich allerdings in der Mindestanzahl an Daten, die für eine Auswertung vorausgesetzt wird. Während das Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze auf mindestens 10 verwendbare Eingangswerte angewiesen ist (> BG, Teil der Normalpopulation; BERGMANN ET AL. 2015), sehen die Entwickler der Komponentenseparation, Prof. Dr. Wendland und Dr. Kunkel (Forschungszentrum Jülich), eine Auswertung mit weniger als 100 Datensätzen als problematisch an.

Anders als bei dem Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze kann bei einer Auswertung mittels Komponentenseparation generell auf eine Präselektion verzichtet werden, da die Beeinflussung der Messstellen durch das Verfahren selbst quantifiziert wird. Voraussetzung dafür bildet ein geochemisch homogener Datensatz. Werden innerhalb des Bewertungsraumes Anomalien erfasst, beeinträchtigen diese die Auswertung negativ. In der Häufigkeitsverteilung können sie zudem nicht identifiziert oder separiert werden. Dies ist wiederum bei einer Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen als unproblematisch einzustufen. Zwar sind auch hier die Bewertungseinheiten möglichst geochemisch homogen zu wählen, Abweichungen von der Normalpopulation lassen sich aber deutlich identifizieren und abtrennen. So bilden unterschiedliche Teilpopulationen eigenständige Geradenabschnitte mit abweichender Steigung. Folglich können bei einer Auswertung mit Wahrscheinlichkeitsnetzen auch anthropogen verursachte Anomalien als eigenständige Teilpopulation im Netz erfasst und abgetrennt werden, so dass eine Präselektion der Eingangsdaten nicht verpflichtend ist. Um die Anzahl der dargestellten Teilpopulationen zu reduzieren und somit die Übersichtlichkeit der Auswertung zu verbessern, wird eine Präselektion hinsichtlich der anthropogenen Beeinflussung der Eingangsdaten dennoch empfohlen. Gleichzeitig kann im Wahrscheinlichkeitsnetz ein Lagebezug zwischen den Konzentrationsspannen einzelner Geradenabschnitte/Teilpopulationen hergestellt werden. Anhand einer räumlichen Darstellung der betroffenen Messstellen im GIS kann kontrolliert werden, ob die Messpunkte, die die Teilpopulation bilden, räumlich korrelieren und gegebenenfalls an eine konkrete, lokale Ursache (z.B. Abwassereinleitung oder Lagerstätte) geknüpft sind.

Einen wichtigen Faktor in der statistischen Auswertung von geochemischen Datensätzen bilden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Um diese in die Auswertung mit einfließen zu lassen, werden in der Regel stellvertretende Werte wie die BG selber, $\frac{2}{3}$ der BG oder $\frac{1}{2}$ der BG übernommen. Die tatsächliche Konzentration des Stoffes kann jedoch überall zwischen 0 und der BG liegen, so dass die 'Stellvertreter' das Ergebnis der Auswertung verfälschen können. Dies betrifft vor allem Spurenstoffe, wie die zu untersuchenden Halb- und Schwermetalle, die in der Regel nur in geringen Konzentrationen in den Gewässern auftreten und häufig unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Erfolgt eine Auswertung in Wahrscheinlichkeitsnetzen, ist es nicht erforderlich, Werte unterhalb der BG durch einen generischen Messwert zu ersetzen. Ist die Normalpopulation im Wahrscheinlichkeitsnetz identifiziert, wird über einen Regressionsansatz die Gerade bis in den Konzentrationsbereich extrapoliert der unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Bei der Ermittlung von Perzentilen werden so auch Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt, ohne dass der Geradenverlauf durch generierte Werte verschoben wird.

Um einen detaillierten Einblick in die Arbeitsweise und Handhabung der Komponentenseparation und der Wahrscheinlichkeitsnetze zu erhalten, fanden Arbeitstreffen mit den Entwicklern der Programme, Dr. Kunkel und Professor Dr. Wendland sowie Thomas Walter, statt.

Das Excel-Tool 'Probnest' zur Anwendung von Wahrscheinlichkeitsnetzen auf Gütedaten wurde in den vergangenen Jahren durch Thomas Walter weiterentwickelt und teilweise automatisiert. Dabei wurde gleichzeitig die Anwendung des Programms handhabbarer gestaltet.

Für das Verfahren der Komponentenseparation existiert kein anwendbares Programm. Die notwendigen Modellannahmen sind im Falle einer Anwendung selbständig zu programmieren und anzupassen. Professor Dr. Wendland erläuterte in diesem Zusammenhang, dass die Anpassung der Verteilungsparameter (μ , σ , A) mit hohem Aufwand verbunden sei und mathematisch-physikalisches Fachwissen erfordere. Darüber hinaus äußerte er seine Bedenken hinsichtlich der Anwendbarkeit der Komponentenseparation auf Oberflächengewässer. Da die OFWK unmittelbar menschlichen Einflüssen ausgesetzt sind, geht er davon aus, dass sich häufig keine bimodale Verteilungsform der Eingangsdaten ergibt und die Messwerte somit für eine repräsentative Auswertung mittels der Komponentenseparation zu heterogen seien.

Die oben geschilderten Rahmenbedingungen der statistischen Auswerteverfahren werden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Tabellarische Gegenüberstellung der statistischen Verfahren

	SCHLEYER & KERNDORFF	KOMPONENTEN-SEPARATION	WAHRSCHEINLICHKEITS- NETZE
nat. Hintergrund	ja	ja	ja
Verteilungsform	normal, lognormal	lognormal, (normal)	lognormal, normal
Mindestanzahl Werte	10 (optimal 30)	20-30 (optimal > 100)	10
Präselektion erforderlich	ja	nein	(ja)
Abhängigkeit von BG	ja	ja	nein
Anwendbarkeit/ Handhabbarkeit	leicht	kompliziert	mittel
Empfindlichkeit bei Inhomogenität des Datensatzes	hoch	hoch	mittel
individuelle Identifizierung von Anomalien möglich	nein	nein	ja
nachträgliche Anpassung durch Bearbeiter möglich	nein	nein	ja
Bewertung	-+	-	++

SCHLUSSFOLGERUNG

Die Erörterung der statistischen Verfahren zeigt, dass eine Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen für das Projektvorhaben am besten geeignet ist. Sie erlauben nicht nur den Umgang mit kleinen Datensätzen, sondern ebenso eine Berücksichtigung von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dabei können individuell durch den Bearbeiter/die Bearbeiterin Anpassungen der Auswertung vorgenommen werden und so auch Randinformationen in die Ergebnisfindung einfließen. Obgleich bei einer Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen eine Präselektion der Eingangsdaten erfolgt, ermöglicht das Programm zusätzlich die Identifizierung von Anomalien. So können ggf. im Datensatz verbliebene Anomalien erkannt und nachträglich abgetrennt werden. Die Datenauswertung erfolgt somit transparent und flexibel. Eine Testanwendung des Programmes 'Probnets' bestätigte dessen gute Handhabbarkeit.

Ein Überblick über die Entscheidungen bezüglich der Methodenauswahl wird in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Überblick über die Methodenauswahl

METHODISCHER ANSATZ	AUSWERTEVERFAHREN
Gütedaten der Gewässer (inkl. Quellanalysen) ergänzend: Grundwasserdaten ggf. lokale Auswertungen basierend auf dem Sediment-Ansatz	Ganzheitliches Verfahren <ul style="list-style-type: none">• Wahl möglichst unbelasteter Messstellen (unterstützt durch Präselektionskriterien)• Auswertung mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen• Plausibilitätsprüfung basierend auf Randinformationen aus anderen Umweltmedien

7 Datenbasis

Um eine repräsentative und belastbare Auswertung vornehmen zu können, ist eine umfangreiche Datenbasis von Nöten. Dabei sind nicht nur Gütedaten aus den Gewässern von Bedeutung, sondern ebenfalls Randdaten aus dem Grundwasser, den Böden, Gesteinen, Einleitungen (u.a.), die der Plausibilisierung der Konzentrationen und Abschätzung anthropogener Einflüsse auf das Gebiet dienen.

Die in das Projektvorhaben einfließenden Daten wurden vom LANUV, dem GD NRW, der BGR, den sondergesetzlichen Wasserverbänden, Wasserversorgern und den Kreisen bereitgestellt. Weiterhin wurden frei verfügbare Daten genutzt.

7.1 Gütedaten

OBERFLÄCHENGEWÄSSER

Durch das LANUV wurde eine Access-Datenbank mit Daten aus der Gewässerüberwachung (GÜS) des Landesmessstellennetzes zur Verfügung gestellt. Das Überwachungssystem ist darauf ausgelegt, den IST-Zustand eines Gewässers zu erfassen und so die Entwicklung der Gewässergüte in einem Oberflächenwasserkörper (OFWK) zu überwachen. Die Messpunkte sind häufig in größeren Fließgewässern stationiert und unterliegen unterschiedlich starken anthropogenen Beeinflussungen. Im Rahmen des Monitorings erfolgt eine regelmäßige Beprobung der Messstellen.

Für den Zeitraum von 1988 bis 2016 sind in der Datenbank Analysen der 20 Untersuchungsparameter sowie allgemeiner chemisch und physikalisch-chemischer Parameter hinterlegt (Auflistung aller Parameter in Anlage 4). Neben den gemessenen Konzentrationen liegen Informationen bezüglich des untersuchten Probengutes (Fließgewässer, Stillgewässer, Schwebstoff, Sediment), der Probenbehandlung (Filtration, Gesamtgehalt) und der Analysemethoden vor. Die GÜS-Datenbank bildet die Grundlage der Projektdatenbank.

Als weitere Datenquelle wurden durch die BGR die Daten der Geochemischen Atlanten aus 1985 und aus 2006 bereitgestellt. Von 1977 bis 1983 wurden durch die BGR systematisch geochemische Untersuchungen getätigt mit dem Ziel, innerhalb der Bundesrepublik Deutschland Schwermetallgehalte in Bachsedimenten (30 untersuchte Parameter) und Bachwässern (10 untersuchte Parameter) zu erfassen und zu dokumentieren. Die Probenahme erfolgte im Zeitraum von Mai bis September und wurde einmalig pro Entnahmepunkt vorgenommen (FAUTH ET AL. 1985). Bei einer Belegungsdichte von einer Probe pro 3 km² liegen innerhalb NRW 10.587 Messpunkte. Die Daten sind als Multielement-Datei (Access-DB) öffentlich zugänglich.

Mit Beginn der Untersuchungen für den neuen Geochemischen Atlas wurde das zu untersuchende Parameterspektrum auf bis zu 75 Einzelparameter erweitert. Die Belegungs-

dichte wurde zugleich auf eine Probe pro 380 km² reduziert. Bisweilen liegt keine endgültige Veröffentlichung des neuen Geochemischen Atlas vor. Für die Bearbeitung des Projektvorhabens wurde ein erster Datenauszug für 86 Messstellen in NRW durch die BGR zur Verfügung gestellt.

Während im Geochemischen Atlas von 1985 überwiegend anthropogen weniger beeinflusste Bereiche beprobt wurden (Oberläufe von Bächen, Brunnen, Quellen), dokumentiert der neue Geochemische Atlas auch Bereiche erhöhter Konzentrationen, die auf anthropogene Tätigkeiten zurückgehen (BIRKE ET AL. 2006, LAWA-AO 2015).

Um die Datenbasis weiterführend zu verdichten, wurden die sondergesetzlichen Wasserverbände sowie einzelne Wasserversorger mit der Bitte um zusätzliche Gütedaten aus den Gewässern kontaktiert.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die akquirierten Daten (in der Wasserphase) und ihre Herkunft.

Tabelle 5: Tabellarische Übersicht über die Datenherkunft und Messstellenanzahl in Fließgewässern

HERKUNFT	STOFFPALETTE	MESSZEITRAUM	MESSSTELLENANZAHL
LANUV	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, SO ₄ , Tl, U, V, Zn	1988-2016	5.864
Aggerverband	Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Hg	2010-2016	76
Erftverband	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, SO ₄ , Zn	2011-2016	73
enwor GmbH	Al, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	2014-2016	17
LINEG	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, SO ₄ , Tl, U, V, Zn	1990-2017	452
Lippeverband/ Emscher-Genossenschaft Wasserverband Eifel-Rur	Daten liegen vor und befinden sich in Bearbeitung		
	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, SO ₄ , Zn	2007-2016	71
Wupperverband	noch keine Daten erhalten		
Geochemischer Atlas 1985	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, U, Zn	1977-1983	10.587
Geochemischer Atlas 2006	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, SO ₄ , Tl, U, V, Zn	1999-2006	86
		gesamt	17.155

QUELLEN

Quellen bilden als Ursprung eines Gewässers eine wichtige Informationsquelle im Hinblick auf dessen natürliche Wasserbeschaffenheit. Im Quellbereich wird in der Regel eine geringe Beeinflussung durch menschliche Aktivitäten vermutet (LAWA-AO 2015). Aus diesen Gründen werden zusätzlich zu Gütemessungen aus den Oberflächengewässern auch Quellanalysen für das Projektvorhaben zusammengestellt.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Datenlieferungen.

Tabelle 6: Tabellarische Übersicht über die Datenherkunft und Quellenanzahl

HERKUNFT	STOFFPALETTE	MESSZEITRAUM	QUELLENANZAHL
Quellkataster GD NRW	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, SO ₄ , Tl, U, V, Zn	1971-2013	1306
HygrisC (LANUV)	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, SO ₄ , Tl, V, Zn	1985-2016	416
Ruhrverband	Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, SO ₄ , Zn	1997-2015	30
Erftverband	Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Tl, U, Zn	1971-2016	62
Quellkataster Uni Münster	Fe, SO ₄	1982-2016	56

Aus dem im GD NRW vorliegenden Quellkataster wurde ein Datenbankauszug für die Untersuchungsparameter zusammengestellt. Das Kataster umfasst neben hausinternen Daten auch Fremdanalysen und projektbezogene Quellerfassungen, wie beispielsweise aus dem Projekt 'Quellen am Niederrhein' des Landschaftsverbands Rheinland (LVR). Der Datenbankauszug umfasst rund 1306 Quellen mit Analysen in einem Zeitraum zwischen 1971 und 2013. Dabei ist anzumerken, dass rund 82 % der Analysen älter als 17 Jahre sind.

Zudem wurde durch das LANUV ein Datenpaket mit Grundwasserdaten aus der zentralen Grundwasserdatenbank des Landes NRW (HygrisC) extrahiert. Darin sind ebenfalls Analysen von 540 Quellen erfasst, die wiederum von den restlichen Grundwasseranalysen separiert wurden. Für 416 der aufgenommenen Quellen liegen Messungen der Untersuchungsparameter vor.

Der Ruhrverband führt seit rund 19 Jahren ein eigenes Untersuchungsprogramm an 30 Quellen innerhalb des Ruhreinzugsgebietes durch. Anthropogen stark beeinflusste Quellen werden dabei aus den Untersuchungen ausgeschlossen. Die Beprobung erfolgte bis 2008 einmal jährlich und wurde schließlich auf einen zweijährigen Zyklus umgestellt (RUHRVERBAND 2015). Für das

Projektvorhaben wurden die Quellanalysen des Ruhrverbandes für den Zeitraum von 1997 bis 2015 bereitgestellt.

Auch der Erftverband führt in seinem Tätigkeitsbereich Quellanalysen durch und hat für das Projekt einen Datensatz mit 62 Quellen zusammengestellt.

Die Universität Münster führt ein eigenes Quellkataster. Bisweilen erfolgt in dem Zusammenhang keine Aufnahme von Spurenelementen. Für die Parameter der Anlage 7 (Fe, SO₄; OGewV 2016) konnten aber Analysen übermittelt werden.

GRUNDWASSER

Zusammen mit der Datenlieferung der Quellen wurden durch das LANUV auch Grundwassermessungen übermittelt (Datenpaket aus HygrisC). Für die Durchführung des Projektvorhabens wird in Bereichen von Datenlücken eine ergänzende Nutzung von Grundwasseranalysen in Erwägung gezogen. Einzelheiten bezüglich einer möglichen Umsetzung wurden noch nicht besprochen.

Fest steht, dass im Falle eines Übertrags von Grundwasseranalysen auf Oberflächengewässer die Vergleichbarkeit der Messungen sichergestellt werden muss. Somit sind vor allem Fließgewässerabschnitte mit Grundwasseranschluss für eine entsprechende Datenergänzung geeignet. Dabei sind ausschließlich Messungen aus dem oberen Grundwasserleiter zu nutzen. Der Abstand der Grundwassermessstellen zu den Gewässern sollte eine gewisse Distanz (z.B. 500 m) nicht überschreiten, so dass von einer vergleichbaren Wasserbeschaffenheit ausgegangen werden kann. Als weiteres Kriterium setzt NORRA ET AL. (2000) diesbezüglich einen Sauerstoffgehalt von mehr als 5 mg/l (oxidierender Bereich) voraus.

7.1.1 Datenaufbereitung und Zusammenführung

Bevor die Gütedaten in die Auswertung einfließen können, müssen diese aufbereitet und anschließend in einer Datenbank zusammengeführt werden. Dabei sind Duplikate aus den Daten zu entfernen, Inkonsistenzen zu bereinigen und Mehrfachanalysen auf eine Einzelmessung zu reduzieren. Im Anschluss erfolgt eine Homogenisierung der Daten (bzgl. Einheiten und Datenstruktur), bevor sie in einer Datenbank aggregiert werden.

OBERFLÄCHENGEWÄSSER

Die **GÜS-Datenbank** des LANUV umfasst den größten Datensatz (rund 2,24 Mio. Analysen), so dass die erfolgten Aufbereitungsschritte im Folgenden beispielhaft an den Analysen der Untersuchungsparameter dargestellt werden:

Als erster Schritt sind Duplikate aus der Datenbank zu entfernen, die gegebenenfalls durch Übertragungsfehler entstanden sind. Der Datensatz reduziert sich in Folge dessen um 709.682 Analysen auf knapp 1,54 Mio. Messwerte.

Nach der Entfernung der Duplikate existieren in der Datenbank weiterhin Analysen, die weitestgehend identisch sind und bereinigt werden müssen. Dabei handelt es sich um Mehrfachmessungen eines Parameters in einer Probe (bei gleichem Probengut und gleicher Probenbehandlung), bei denen die gleiche Konzentration ermittelt wurde (unabhängig davon, ob beide Male das gleiche Analyseverfahren oder verschiedene analytische Methoden verwendet wurden). Durch die Bereinigung der identischen Ergebnisse verringert sich der Datenbestand um weitere 1.773 Datensätze.

Im dritten Bearbeitungsschritt wird die Datenbank auf Einträge geprüft, in denen keine Messwerte für einen Parameter angegeben sind. Diese zeigen sich entweder als Leerstellen oder sind durch Einträge wie n.a. (nicht analysiert), n.b. (nicht bestimmt) und n.e. (nicht erfasst) gekennzeichnet. Insgesamt finden sich 27.211 Datensätze ohne Messwertangaben, die aus der Datenbank entfernt werden.

Der vierte Schritt besteht darin, fehlerhafte Datensätze in der Datenbank zu identifizieren und zu entfernen. Als fehlerhaft können Datensätze angesehen werden, deren Messwert mit Null angegeben ist. Im Fall der zu untersuchenden Parameter (Schwer- und Halbmetalle) entspricht der kleinste (mit einem akzeptablen Maß an Genauigkeit; Richtlinie 2009/90/EG) messbare Werte der jeweiligen Bestimmungsgrenze. Somit kann als kleinstmögliche Konzentration lediglich angegeben werden, dass der Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Die Aussage einer Leerprobe (Konzentration = 0) ist jedoch nach den vorliegenden Informationen als falsch anzusehen und betroffene Messungen sind aus der Datenbank zu entfernen. Es handelt sich dabei um 4.339 Datensätze.

Ein weiterer Arbeitsschritt befasst sich mit der Bereinigung der Bestimmungsgrenzen sowie der zugehörigen Messwerte. Dabei sind drei Szenarien voneinander zu unterscheiden: Jene Messungen bei denen keine Bestimmungsgrenze angegeben ist, Analysen, deren Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen und Messwerte die größer sind als die Bestimmungsgrenze.

In der Datenbank liegen im Falle fehlender Bestimmungsgrenzen (1. Szenario) verschiedene Kennzeichnungen vor (Leerstelle, Null, -99, -99999, ...). Diese werden vereinheitlicht und mit -99999 codiert.

Liegt ein Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze (2. Szenario), wird dieser in der GÜS-Datenbank durch den Hinweis "< " gekennzeichnet. Ist somit der Hinweis "< " in der Tabelle hinterlegt, sollten die Angaben der Bestimmungsgrenze und des Messwertes übereinstimmen.

Auf 1.736 Datensätze trifft dieses Kriterium nicht zu, so dass eine Korrektur erfolgen muss. Dazu werden verschiedene Entscheidungskriterien angesetzt:

1. Handelt es sich bei dem Eintrag der Bestimmungsgrenze um einen Platzhalter (-99999), wird der Messwert auf die Bestimmungsgrenze übertragen.
2. Trägt die Bestimmungsgrenze mehrere Nachkommastellen (z.B. 0,500001 µg/l) handelt es sich in der Regel um Relikte aus früheren Datenbanksystemen, so dass in diesen Fällen ebenfalls der Messwert in die Bestimmungsgrenze übernommen wird.
3. Ist der Messwert doppelt so groß wie die Bestimmungsgrenze (z.B. 0,1 µg/l zu 0,05 µg/l) wird davon ausgegangen, dass es sich um einen Rundungsfehler handelt. In diesem Fall wird der Wert der Bestimmungsgrenze für den Messwert übernommen. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Werte nicht größer sind als 1. Liegt beispielsweise ein Messwert von 20 µg/l und eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/l vor, kann kein Übertrag der Bestimmungsgrenze auf den Messwert erfolgen.
4. Liegt ein Messwert um +/- 0,05 µg/l über oder unter der Bestimmungsgrenze wird für den Messwert die Bestimmungsgrenze eingesetzt. Der entstehende Fehler wird als vernachlässigbar angesehen.

Jene Datensätze (152), die nicht den gesetzten Kriterien entsprechen, werden nicht weiter in der Datenbank mitgeführt.

Das dritte Szenario befasst sich mit den Messwerten, die keinen zusätzlichen Hinweis "<" tragen und folglich oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen sollten. 193 Einträge fallen dennoch unter die zugehörige Bestimmungsgrenze. Die entsprechenden Datensätze werden zunächst als korrekt eingestuft und die Bestimmungsgrenze durch eine generische Zahl (-11111) ersetzt. Auf diese Weise können die betroffenen Datensätze und ihr möglicher Fehler im Verlauf der Auswertung leicht identifiziert und gegebenenfalls nachträglich entfernt werden.

Mit Abschluss der beschriebenen Arbeitsschritte ist die Datenbank von Duplikaten und Inkonsistenzen bereinigt. Es folgt eine Überprüfung und Homogenisierung der Einheiten. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden die Einheiten der Parameter dabei an die Dimensionsangaben ihrer jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) angepasst. Somit werden Parameter der Anlagen 6, 8 und des Anhangs D4 für die Wasserphase in µg/l umgerechnet. Parameter der Anlage 7 (Eisen und Sulfat) werden in mg/l angegeben. Für die Feststoffphase (Schwebstoff, Sediment) erfolgt eine einheitliche Umrechnung aller Parameterkonzentrationen auf mg/kg.

Vereinzelt lassen sich bei der Zuordnung der Einheiten zu dem beprobten Medium Unregelmäßigkeiten erkennen. So treten in der Wasserphase Konzentrationsangaben von mg/kg oder in der Feststoffphase µg/l auf. In Rücksprache mit den Kollegen des LANUV kann an dieser Stelle die Angabe der Einheit als verlässlich und die Angabe des beprobten Mediums als fehlerhaft eingestuft werden. Die Zuordnung des Probengutes ist dementsprechend zu korrigieren.



Als letzten Schritt der Aufbereitung sind Mehrfachanalysen der Parameter zu betrachten. In Einzelfällen werden Parameter in einer Probe für das gleiche Probengut und unter gleicher Probenbehandlung (filtriert, nicht filtriert) erneut analysiert. Während Mehrfachanalysen mit identischen Konzentrationsmessungen bereits im zweiten Arbeitsschritt auf eine Einzelmessung reduziert wurden, ist dies auch für Mehrfachanalysen mit unterschiedlichen Konzentrationsergebnissen vorzunehmen. Dabei werden verschiedene Kriterien angesetzt:

1. Liegen beide Analyseergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze wird jene Messung mit der größeren Bestimmungsgrenze aus der Datenbank entfernt.
2. Ist ein Messwert in einer Analyse kleiner der Bestimmungsgrenze und wird in der erneuten Analyse ein Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze erfasst, verbleibt die tatsächlich gemessene Konzentration in der Datenbank und der Wert kleiner Bestimmungsgrenze wird entfernt.
3. Liegen beide Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze ist zunächst zu prüfen, wie stark die Ergebnisse voneinander abweichen. Eine Abweichung von mehr als 25 % kann nicht mehr anhand normaler Messunsicherheiten begründet werden. Hier muss separat überprüft werden, ob es sich bei einem oder beiden Messwerten um einen Ausreißer handeln könnte. Zur Plausibilisierung der Ergebnisse können weitere Analysen des Parameters an der entsprechenden Messstelle genutzt werden.
4. Weichen beide Messungen um weniger als 25 % voneinander ab, kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um Ausreißerwerte handelt und beide Messungen plausibel sind. Basieren beide Messungen auf der gleichen Analysemethode, verbleibt die höhere gemessene Konzentration in der Datenbank. Liegen den Messungen verschiedene analytische Methoden zugrunde, wird die Methode mit der kleineren zugehörigen Bestimmungsgrenze als genauer erachtet und das entsprechende Messergebnis weiter in der Datenbank mitgeführt.

Insgesamt reduziert sich der Datensatz der Untersuchungsparameter aus der GÜS-Datenbank um rund 754.971 Einträge, so dass nach der Aufbereitung der Daten für den Zeitraum 1988 bis 2016 knapp 1,5 Mio. Datensätze (nicht differenziert nach Probengut) bestehen bleiben. Für die Fließgewässer liegen knapp 1,25 Mio. Analyseergebnisse vor.

Alle vorliegenden Datensätze werden nach dem oben beschriebenen Schema geprüft. Die Daten der Wasserverbände und Wasserversorger liegen größtenteils bereits in aufbereiteter Form vor (keine Duplikate oder Mehrfachanalysen). Hier liegt die Hauptaufgabe in der strukturellen Aufbereitung der Datensätze, so dass ein Zusammenführen aller Daten in einer einheitlichen Projekt-Datenbank möglich wird.

Bevor die Daten aggregiert werden, ist zu prüfen, ob bei den Daten des LANUV und jenen aus anderer Herkunft Überschneidungen existieren. Dies kann zum Beispiel eintreten, wenn Daten durch die Wasserverbände (im Rahmen des Datenaustausches) an das LANUV gemeldet werden.

Um mögliche Schnittstellen zu identifizieren, werden aus der GÜS-Tabelle jene Proben ausgelesen, die durch Wasserverbände gemeldet wurden und in räumlichen Bezug zu den Messstellen der Verbände gesetzt. Dort wo räumliche Überschneidungen der Messpunkte bestehen, werden wiederum die vorliegenden Analysen miteinander abgeglichen. Um keine neuen Duplikate in der Projekt-Datenbank zu generieren, werden Schnittstellen vor der Zusammenführung der Daten bereinigt.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die aufbereiteten und zusammengeführten Gewässeranalysen (aus GÜS-DB und Daten der Wasserverbände), die für einzelne Untersuchungsparameter in Fließgewässern vorliegen. Dabei wird zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben unterschieden. Zusätzlich wird die Anzahl an Messwerten unter der Bestimmungsgrenze (< BG) erfasst.

Tabelle 7: Zusammenstellung der aufbereiteten und aggregierten Gewässeranalysen in der Wasserphase je Untersuchungsparameter, differenziert nach filtrierter und unfiltrierter Probe

PARAMETER	UNFILTRIERT PROBEN (GESAMTGEHALT)			FILTRIERT PROBEN (GEL. KONZENTRATION)		
	MESSTELLEN- ANZAHL	ANALYSEN- ANZAHL	DAVON < BG	MESSTELLEN- ANZAHL	ANALYSEN- ANZAHL	DAVON < BG
Aluminium	3.355	43.630	3.564	1.560	15.625	11.298
Arsen	3.177	49.857	15.025	1.846	14.751	2.974
Barium	3.047	40.712	165	1.388	9.962	280
Beryllium	2.792	33.834	26.726	1.814	14.406	13.667
Blei	4.246	68.577	25.103	1.934	16.228	8.286
Bor	3.926	55.596	13.260	475	3.192	896
Cadmium	4.263	67.853	31.418	1.929	16.003	5.192
Chrom	4.146	67.380	40.545	1.916	15.761	13.221
Eisen	4.449	71.791	904	1.445	11.303	2.716
Kobalt	2.932	37.343	6.270	1.878	15.277	4.538
Kupfer	4.191	67.761	15.615	1.907	16.215	2.816
Nickel	4.173	67.771	20.454	1.922	15.973	2.747
Quecksilber	2.657	43.115	35.289	270	1.688	1.607
Selen	2.845	34.317	24.646	1.823	14.629	11.235
Silber	2.795	33.931	26.116	1.834	14.377	13.278
Sulfat	5.123	67.824	69	2.319	23.604	39
Thallium	2.793	34.585	16.403	1.837	14.724	8.751
Uran	2.671	32.548	1.926	1.786	13.606	1.612
Vanadium	2.851	34.735	9.182	1.827	14.410	6.305
Zink	4.503	74.916	18.231	1.845	14.552	6.063
Summe		1.028.076	330.911		276.286	117.521

Die Daten der **Geochemischen Atlanten** werden auf die Proben innerhalb Nordrhein-Westfalens reduziert und anschließend an die Struktur der GÜS-Datenbank angepasst. Von einer umfassenden Verwendung und statistischen Auswertung des Geochemischen Atlas aus 1985 im Rahmen des Projektes wird durch einen Vertreter der BGR abgeraten. Die aufgenommenen Messungen seien als Resultat der veralteten Messtechnik mit hohen Ungenauigkeiten belastet.

Insgesamt ist festzuhalten, dass infolge der unterschiedlichen Datenherkunft sowie der breit gefächerten Zeitspanne von Probenahmen, Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Messungen bestehen. Die Anwendung verschiedener analytischer Methoden hat zur Folge, dass einzelne Parametermessungen an verschiedene Bestimmungsgrenzen gebunden sind. Zugleich ist von unterschiedlichen Messunsicherheiten der Verfahren auszugehen. In vielen Fällen besteht zudem keine Kenntnis über die Art der Probenahme oder die Probenbehandlung (Ansäuerung, Dauer bis zur Analyse, Filtration, Filtergröße, ...). Diese Faktoren nehmen ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf das Messergebnis.

Bei der Auswertung der Daten sind diese **Inkonsistenzen** zu berücksichtigen und vor dem Hintergrund der Ergebnisfindung zu vermerken.

QUELLEN

Wie bereits bei den Gütedaten aus den Oberflächengewässern werden auch die Quellanalysen aufbereitet und strukturell angepasst.

Auch im Fall der Quellanalysen sind die Datensätze vor einer Zusammenführung auf Schnittstellen zwischen den jeweiligen Datenlieferungen zu prüfen.

Anders als im Fall der Gewässergütedaten liegen mit dem Quellkataster des Geologischen Dienstes und dem zentralen Informationssystem HygrisC zwei Datenbanksysteme für NRW vor, die nicht nur Eigenanalysen führen, sondern auch Datenübermittlungen Dritter umfassen. Es besteht somit die Möglichkeit, dass einzelne Quellen in verschiedenen Systemen gleichzeitig erfasst sind. Überschneidungen können dabei entweder durch eine separate Quellerfassung in den verschiedenen Institutionen oder durch einen Datenaustausch entstehen. Durch einen Mitarbeiter des Erftverbandes wurde darauf hingewiesen, dass einzelne Quellen Teil des Landesgrundwassermessnetzes seien und im Rahmen des Datenaustausches ebenfalls in HygrisC geführt werden.

Aus diesem Grund sind die Quelldaten umfassend auf Schnittstellen zu überprüfen. Quellen, die doppelt in den unterschiedlichen Datenlieferungen vorkommen, sind auf eine Datenlieferung zu reduzieren.

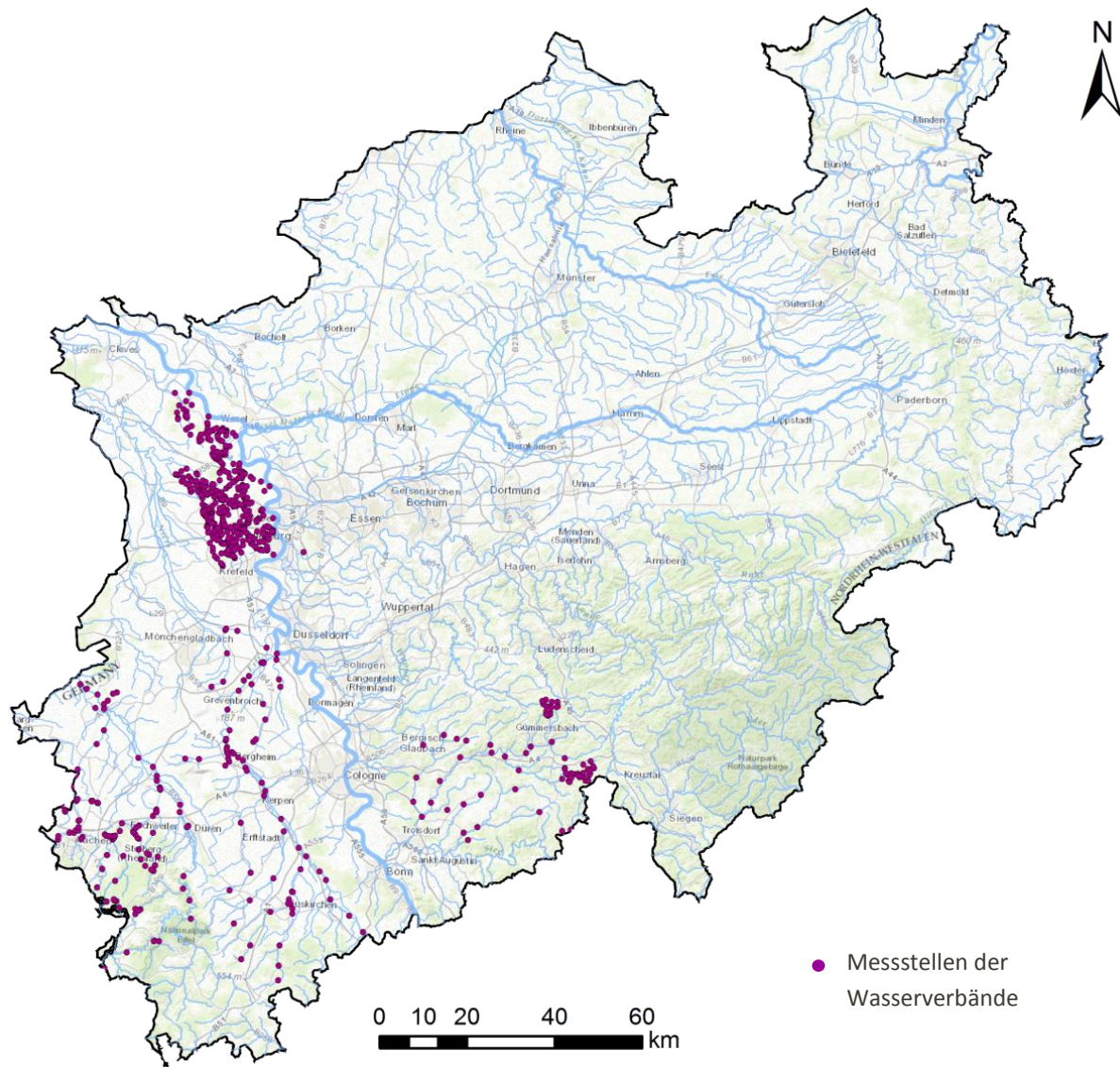


Abbildung 14: Übersichtskarte der zusätzlichen Gewässermessstellen aus Datenlieferung der Wasserverbände (Stand: 23.05.2017)

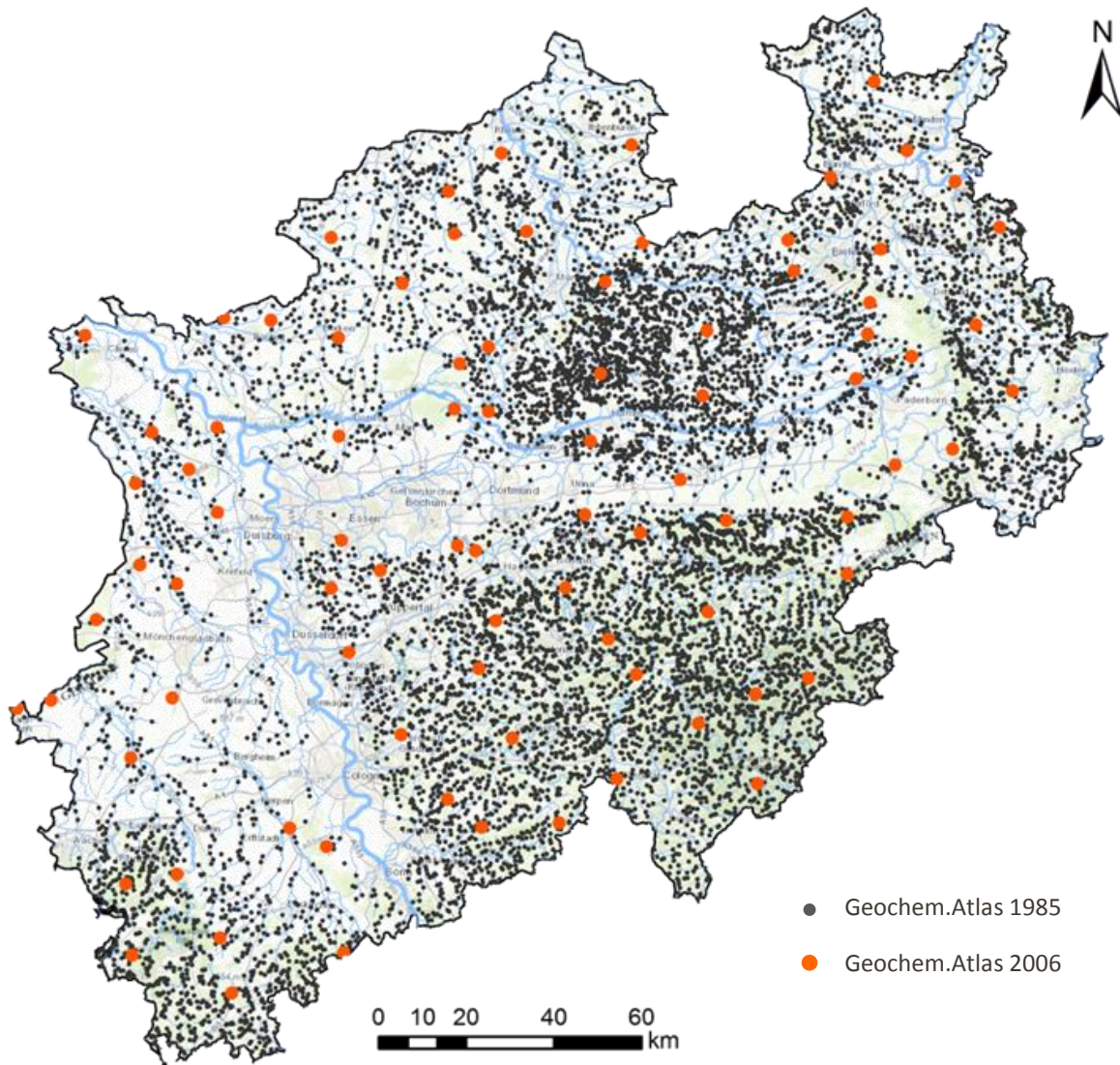


Abbildung 15: Übersichtskarte über die Messpunkte des alten und neuen Geochemischen Atlas für Nordrhein-Westfalen (Daten aus FAUTH ET AL. 1985, BIRKE ET AL. 2006)

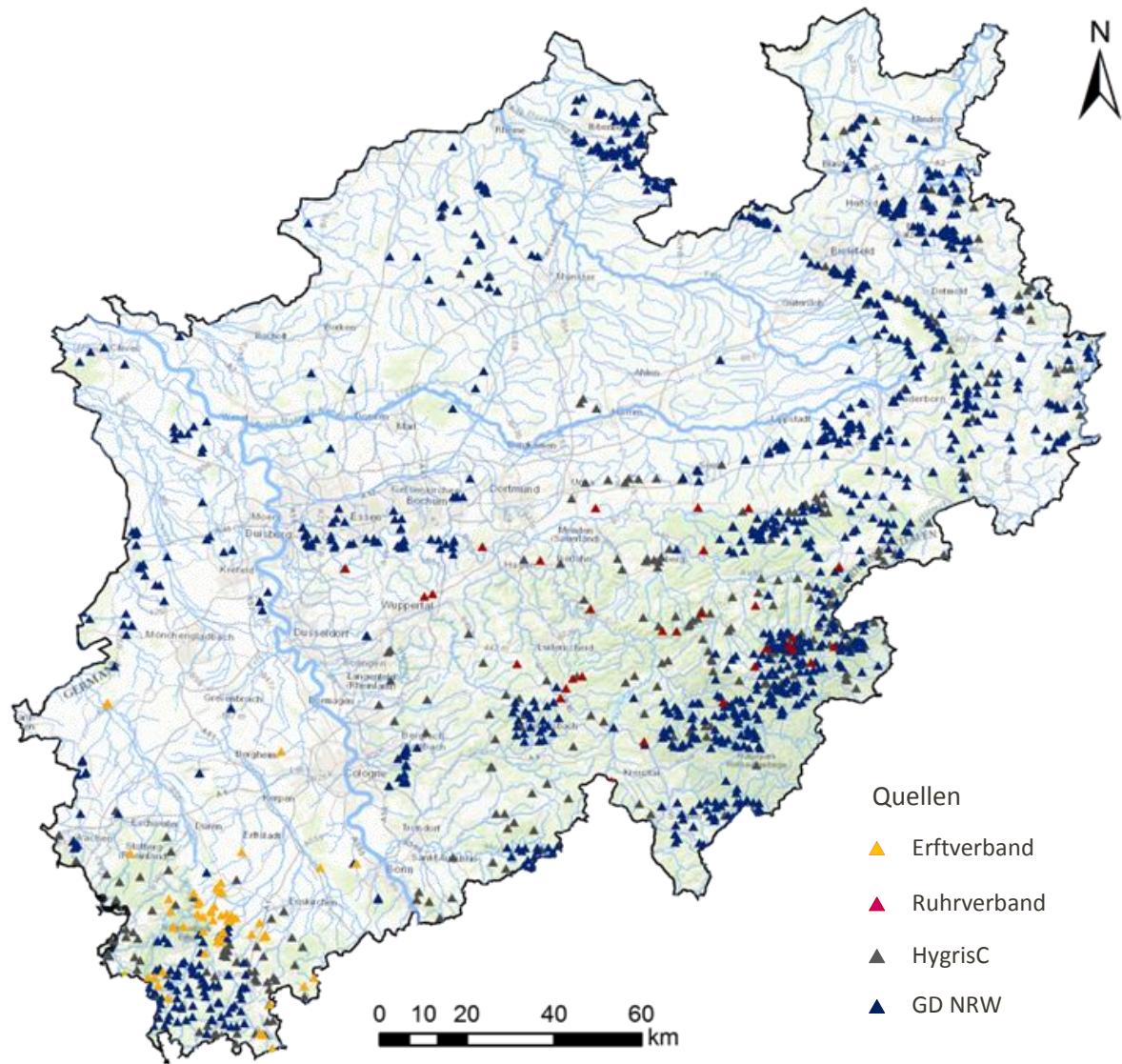


Abbildung 16: Übersichtskarte über Quellen in Nordrhein-Westfalen (Daten aus HygrisC, GD NRW, Ruhrverband, Erftverband)

7.2 Randdaten

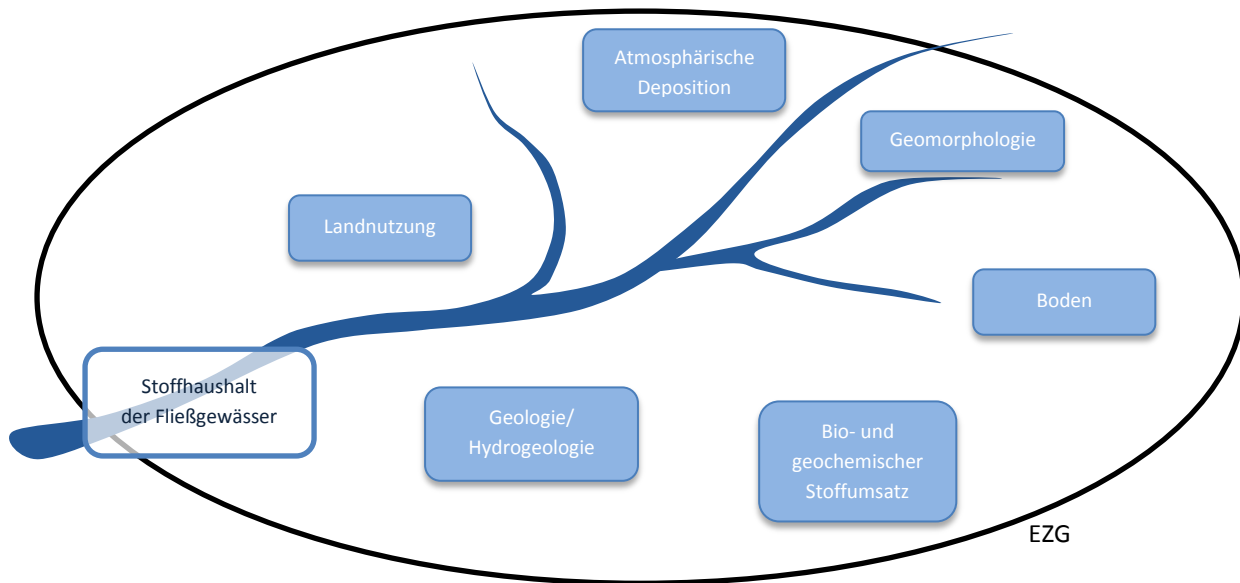


Abbildung 17: Faktoren, die im Einzugsgebiet eines Fließgewässers Einfluss auf dessen stoffliche Zusammensetzung nehmen (verändert nach NORRA ET AL. 2000)

Die Wasserbeschaffenheit in Oberflächengewässern ist an verschiedene Prozesse und Rahmenbedingungen (sowohl in den Gewässern selber, als auch in ihren Einzugsgebieten) gebunden (Kapitel 5). Eine alleinige Auswertung der Gewässergütedaten reicht nicht aus, um belastbare Ergebnisse zu erzielen. Es muss immer auch eine Beurteilung der Ergebnisse im Kontext der Randdaten aus anderen Kompartimenten erfolgen, um die Validität der Auswertungen zu überprüfen. Dazu können sowohl Rohdaten, als auch bereits vorhandene Auswertungen genutzt werden.

Im Folgenden wird kurz auf Randdaten und Projekte eingegangen, die die Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern unterstützen und der Plausibilisierung der Auswertungen dienen werden:

GRUNDWASSER

Anlässlich der Vorgaben der EU-WRRL befasst sich der Personenkreis *Hintergrundwerte Grundwasser* (PK HGW) der Staatlichen Geologischen Dienste (SGD) seit 2005 mit der Ermittlung natürlich bedingter Hintergrundkonzentrationen im Grundwasser Deutschlands (WAGNER ET AL. 2011).

Ziel des PK HGW war es, die natürlichen Stoffkonzentrationen flächenhaft und nach geologischen Kriterien abzuleiten. Dazu wurden innerhalb Deutschlands, basierend auf der HÜK200, 186 *Hydrogeochemische Einheiten* (HGC) entsprechend geologisch-genetischer und hydrogeologischer Kriterien voneinander abgegrenzt. Erste Hintergrundwerte (90. Perzentil) für

anorganische Haupt-, Neben- und Spurenelemente in den HGC wurden 2005 veröffentlicht (WAGNER ET AL. 2011). Im Jahr 2012 erfolgte eine Erweiterung des Elementspektrums um weitere Spurenelemente.

Die Ergebniskarten sind als Web Map Service (WMS) auf der Internetseite der BGR für die Öffentlichkeit zugänglich. Derzeit sind im WMS Hintergrundwerte für 40 Parameter abrufbar (PK HGW 2014).

Es ist davon auszugehen, dass die Verteilung natürlicher Hintergrundkonzentrationen im Grundwasser und im Oberflächenwasser räumlich miteinander korreliert. Aus diesem Grund wird die Plausibilität der natürlichen Stoffkonzentrationen in den Oberflächengewässern anhand der ermittelten Hintergrundwerte im Grundwasser überprüft.

BODEN

In Böden vorkommende Stoffkonzentrationen können durch Erosions- und Lösungsprozesse in Oberflächengewässer eingetragen werden. Eine Gegenüberstellung der Gewässerbeschaffenheit zu den lokalen Bodenwerten erlaubt eine weitere Abschätzung bezüglich der Validität von natürlichen Hintergrundwerten in Oberflächengewässern.

2003 wurden durch die LABO Hintergrundwerte in den Böden Deutschlands erarbeitet. Im Auftrag des LANUV wurde 2015 eine aktualisierte Version landesspezifischer Hintergrundwerte veröffentlicht (FELDWISCH & LENDVACZKY 2015). Die abgeleiteten Hintergrundwerte basieren auf den Daten des Fachinformationssystems *Stoffliche Bodenbelastungen* (FIS StoBo) des LANUV und wurden entsprechend den Vorgaben der LABO (2003) ermittelt. Durch das LANUV wurden die erarbeiteten Übersichtskarten dem GD NRW als ArcGIS-Projekt zur Verfügung gestellt. Es liegen Karten für acht der zu untersuchenden Parameter vor (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

Eine weitere Möglichkeit, Konzentrationsverteilungen in Oberflächengewässern in Bezug zu stofflichen Veränderungen im Boden zu stellen, bieten die Bodenbelastungskarten (BKK) der Kreise. Hier werden, im Gegensatz zu den Hintergrundwerten, schädliche Bodenveränderungen erfasst und dabei auch anthropogene Belastungen (z.B. Erzabbaugebiete oder Gebiete erhöhter Immissionsbelastung) berücksichtigt. Die Ergebnisse der BKK können einen Hinweis darauf geben, ob und inwiefern Stoffverteilungen in spezifischen Gewässerabschnitten durch schädliche (anthropogene) Bodenveränderungen bedingt sind. Bisher liegen BKK für den Rhein-Erft-Kreis (FELDWISCH ET AL. 2014) und die Städtereion Aachen (STASSNY 2011) vor. Weitere BKK werden bei Bedarf von den Kreisen erbeten.

Besteht der Bedarf kleinräumige Gewässerabschnitte im Detail zu evaluieren, können ebenfalls punktuellen Bodendaten aus dem FIS StoBo oder der Bodendatenbank des GD NRW als Referenzpunkte genutzt werden.

Der Fokus wird allerdings auf die HGW im Boden gelegt, die einen direkten Bezug zu den natürlichen Stoffverteilungen ermöglichen.

GESTEIN

Natürlich vorkommende Stoffkonzentrationen werden maßgeblich durch die Geologie geprägt, da alle zu bewertenden Parameter ihren Ursprung im Gestein haben. So bestimmt das Ausgangsgestein über den lithogenen Anteil des geogenen Stoffbestandes im Boden und Wechselwirkungen zwischen der durchflossenen Gesteinsmatrix und dem Grundwasser bedingen die Konzentrationsverteilung im Grundwasser (LABO 2003, WAGNER ET AL. 2011). Über den Boden oder das Grundwasser werden die geologischen Bedingungen indirekt auf die Oberflächengewässer übertragen. Alternativ wirken Verwitterungs- und Lösungsvorgänge im Festgestein direkt auf den Stoffhaushalt der Oberflächengewässer (vgl. Kapitel 5.2). Somit ist die Kenntnis der Untergrundverhältnisse maßgebend für die Beurteilung der Stoffgehalte in den Oberflächengewässern.

In der Studie zu 'Natürliche(n) Haupt- und Spurenelemente [...] von Locker- und Festgesteinen in NRW' (HORNBURG 2003) wurden Gesteinskennwerte ermittelt und differenziert nach Genese und Petrographie ausgewertet. Naturbedingte Anomalien, wie z.B. Vererzungen wurden in den Auswertungen nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in einer Gesteinsdatenbank (Access-DB) des GD NRW hinterlegt. Für 15 der zu untersuchenden Parameter wurden im Rahmen der Studie Kennwerte ermittelt (Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, Tl, V, Zn). Es ist festzuhalten, dass die Kennwerte lediglich als Punktinformationen mit geringer Dichte vorliegen und keine Extrapolation in die Fläche vorgenommen wurde. Demzufolge können die Punktinformationen zwar lokal als Orientierungswerte eingesetzt werden, ein Übertrag in einen größeren Maßstab sollte aber nicht erfolgen.

Für flächenhafte Betrachtungen sind Geologische Karten oder die Hydrogeochemischen Einheiten zu nutzen.

ERZLAGERSTÄTTEN

Für den hausinternen Gebrauch führt der Geologische Dienst das Informationssystem Erz (IS.Erz), in dem vorhandene Unterlagen zu punktuellen Erzfunden oder Erzvorkommen in NRW zusammengestellt sind. Die dort hinterlegten Informationen bieten eine Grundlage, um erhöhte Stoffkonzentrationen in Oberflächengewässern mit natürlichen Erzvorkommen abzugleichen. Von den 20 zu untersuchenden Parameter werden 10 Elemente (Ag, Hg, As, Ba, Co, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn) im IS.Erz erfasst.

Für die Beurteilung weiterer Parameterkonzentrationen werden ergänzend Lagerstättenkarten (z.B. Deutscher Planungsatlas) herangezogen.

Darüber hinaus liegen für einzelne Erze hausintern Flächeninformationen zu Berechtsamen (Bewilligungsfelder) vor. Über das Nutzungsrecht der verliehenen Bergfelder können Rückschlüsse auf geogene Vorkommen geschlossen werden. Korrelieren folglich erhöhte Zinkkonzentrationen in den Oberflächengewässern mit Teilfeldern, in denen ein Abbaurecht für Zink oder Zinkblende erteilt wurde, kann vermutet werden, dass eine Zinklagerstätte die Konzentrationserhöhung bedingt. Ob in den entsprechenden Bereichen schließlich ein Abbau erfolgt ist und anthropogene Tätigkeiten die geogenen Konzentrationen überlagern, kann aus diesen Informationen nicht abgelesen werden. Um eine Einschätzung Bergbau bedingter Konzentrationsverteilungen in OFWK zu erhalten, werden weitere Randdaten benötigt.

BERGBAU

Bergbautätigkeiten konzentrieren sich immer auf jene Bereiche, in denen Lagerstätten existieren, deren Rohstoffe wirtschaftlich gewinnbar sind. Somit existiert in Bergbaugebieten ein erhöhtes geogenes Potenzial, welches technogen mobilisiert und freigesetzt wird.

In der Studie der ARGE Erzbergbau zu 'Signifikante(n) Belastungsquellen des Erzbergbaus [...]' wurden im Auftrag der Bezirksregierung Arnsberg (Abt. 6 – Bergbau und Energie in NRW) Schwermetalleinträge aus ehemaligen Erzgruben in Oberflächengewässer erfasst. Als Ergebnis der Studie wurden sowohl Erzreviere ausgewiesen, als auch Verdachtspunkte und Hauptbelastungsquellen, an denen Schwermetallausträge in Oberflächengewässer erfolgen, identifiziert. Bei den Bewertungen wurden einzelne Bereiche, wie der Strontianit-Bergbau im Münsterland, Blei-Zink-Erzabbau im Bereich der Steinkohlelagerstätten, Barytabbau im Hochsauerlandkreis oder auch Hüttenstandorte nicht berücksichtigt. Zudem wurden ausschließlich Gebiete betrachtet, in denen zum Zeitpunkt der Bearbeitung auffällige Belastungen in den OFWK zu verzeichnen waren. Für das Projektvorhaben wurden durch die Bezirksregierung Arnsberg die Ergebnisse des Erzprojektes als ArcGIS-Datei sowie in Form von Objekt- und Reviersteckbriefen bereitgestellt. Anhand der übermittelten Informationen kann eine fundierte Beurteilung hinsichtlich bergbaubedingter Konzentrationsveränderungen in Oberflächengewässern erfolgen.

Weitere Hinweise auf bergbaubedingte Schwermetalleinträge in Oberflächengewässer und entsprechende Maßnahmenplanungen finden sich ebenfalls in den Steckbriefen der WRRL-Planungseinheiten sowie in den Maßnahmenkatalogen (MKULNV 2015; MKULNV & LANUV 2015A).

ABWASSER

Die Kenntnis von Einleitstellen in die Gewässer ist im Rahmen des Projektvorhabens ein entscheidender Faktor. Anthropogene Punktquellen bilden einen nachweisbaren Eingriff in den Gewässerchemismus und dürfen keinesfalls in die Ermittlung des Hintergrundwertes (90. Perzentil) mit einfließen. Liegt eine Messstelle unterstromig einer Einleitung, ist sie entweder direkt von den Auswertungen auszuschließen oder es kann eine Abtrennung des anthropogenen Anteils angestrebt werden.

Alle 2 Jahre veröffentlicht das MKULNV einen Lagebericht zu 'Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in NRW'. Darin werden unter anderem Abwasseranlagen flussgebietsbezogen dargestellt und Einleitungen in Oberflächengewässer erfasst (MKULNV ET AL. 2014). Die Ergebnisse des Lageberichtes werden in ELWAS-Web für die Öffentlichkeit visualisiert. Ein Ergebnisauszug des Lageberichtes (17. Auflage, Stand: 2014) zu industriellen und kommunalen Direkteinleitungen wurde durch das LANUV als Excel-Datei bereitgestellt.

Ergänzend stehen Daten des Schadstoffbeseitigungs- und Verbringungsregisters (PRTR) zur Verfügung. Darin enthalten sind Schadstoffemissionen berichtspflichtiger Betriebe. Die Daten können auf dem Internet-Portal thru.de eingesehen und heruntergeladen werden. Für das Projektvorhaben wurden die PRTR Daten (Stand: 31.03.2016) in Form einer SQLite-Datenbank im September 2016 heruntergeladen.

Direkteinleitungen aus Deponiebetrieben werden bereits im Rahmen des Lageberichtes zur Abwasserbeseitigung erfasst. Über einen Zugriff auf das webbasierte Abfalldeponiedaten-Informationssystem zur Deponieselbstüberwachung in Nordrhein-Westfalen (ADDISweb) können bedarfsweise Detailbetrachtungen auffälliger Gewässerabschnitte erfolgen.

ATMOSPHERISCHE DEPOSITIONEN

Stoffeinträge aus der Atmosphäre erfolgen grenzübergreifend und bedingen einen diffusen, ubiquitären Eintrag, der von seiner ursprünglichen Stoffquelle räumlich losgelöst ist. Dabei können sowohl anthropogene (z.B. Verbrennungsprozesse, Städte, Industrie, Verkehr) als auch geogene (z.B. Vulkanausbrüche, Wüstenstürme) Emittenten wirken (REIMANN & GARRETT 2005).

Das Luftqualitätsüberwachungssystem (LUQS) des Landes NRW erfasst Schadstoffkonzentrationen in der Luft. Neben kontinuierlichen Messungen werden in diskontinuierlichen Abständen auch Metallverbindungen im Feinstaub (PM10) gemessen. Die Ergebnisse können als Einzelwerte (Excel-Datei) oder als Jahreskennwerte (PDF) auf der Internetseite des LANUV abgerufen werden (LANUV 2016A/B). Von den zu betrachtenden Parametern werden 7 Stoffe im LUQS untersucht (As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn).

1990/1991 wurde erstmalig in einem bundesweiten Moosmonitoring der Eintrag von Schwermetallen aus der Atmosphäre anhand von Moosen untersucht (SIEWERS & HERPIN 1998). Im Sinne der Luftreinhaltekonvention werden die Untersuchungen alle 5 Jahre wiederholt und die Bioakkumulation von Schwermetallen in Moosen kartiert (SCHRÖDER ET AL. 2010). Die, aus dem Moosmonitoring entwickelten, stofflichen Verteilungskarten können gegebenenfalls der Plausibilisierung der Ergebnisse dienen oder eine qualitative Abschätzung der ubiquitären Überprägung ermöglichen.

Ein Überblick über die vorhandenen Randdaten und die darin erfassten Stoffe wird in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Überblick über die zur Verfügung stehenden Randdaten

	INFORMATIONSQUELLE	DATENFORMAT	STOFFPALETTE
Grundwasser	HGW im Grundwasser	Shapefile	komplett
Boden	HGW im Boden	Shapefile	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
	BKK	Karten (pdf)	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl, Zn
Gestein	Gesteins-DB	Access-DB	Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se, Tl, V, Zn
Lagerstätten	IS.Erz	Geodatabase	Ag, As, Ba, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn
	Lagerstättenkarten	Karten (analog)	
	Berechtsame	Shapefile	Ag, As, Co, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, SO ₄ , Zn
Bergbau	Erzbergbau-Projekt	ArcGIS-Projekt	differenziert je nach Belastungsquelle
	Maßnahmenprogramme	Texte (pdf)	
Abwasser	Einleitungen	Excel-Datei	komplett
	PRTR	SQLite-DB	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
atmosphärische Depositionen	Moosmonitoring	Übersichtskarten (analog)	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, Zn
	LUQS	Excel-Datei; Tabelle (pdf)	As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn

8 Präselektion

Eine Präselektion von Daten basiert auf dem Grundgedanken, dass gewisse Faktoren (chemisch, physikalisch, physisch) indikativ für anthropogene Einflüsse sind, so dass diese wiederum anhand von definierten Kriterien identifiziert werden können. Dabei ist die Qualität der Selektion abhängig von den gesetzten Ausschlusskriterien, welche meist subjektiv für die jeweilige Anwendung formuliert werden.

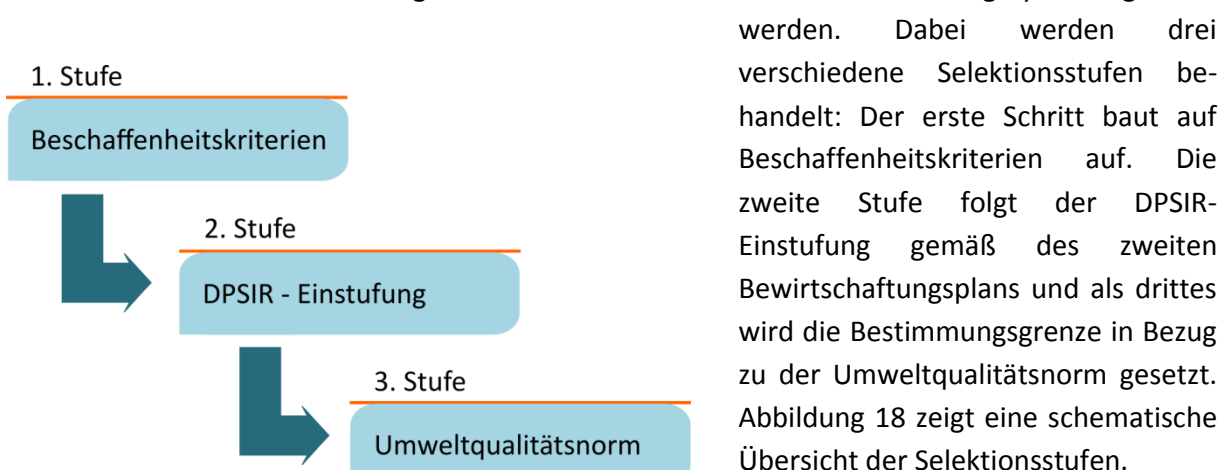
Für die Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte dient die Präselektion einer ersten Trennung von natürlichen und anthropogen beeinflussten Daten. Wie in Kapitel 6.3 erläutert, ist eine Präselektion im Rahmen der Auswertung mit Wahrscheinlichkeitsnetzen zwar nicht zwingend erforderlich, wird aber zur Verbesserung der Übersichtlichkeit empfohlen und aus diesem Grund auch im Rahmen der Projektuntersuchungen angestrebt.

Durch C&E (2011) wurden im Rahmen des Vorgängerprojektes bereits verschiedene Faktoren genannt, die zu einem Ausschluss von Daten herangezogen werden können. Dazu gehören unter anderem eine geschlossene Bebauung, Siedlungsnähe, Vorhandensein von Industrie oder Gewerbe oder Messstellen unterhalb von Staubecken oder Kläranlagen. Allerdings werden die einzelnen Kriterien innerhalb des Abschlussberichtes (C&E 2011) nur qualitativ aufgelistet und nicht quantifiziert, so dass die Anwendung der Ausschlusskriterien nicht im Detail nachvollzogen oder reproduziert werden kann.

In Absprache mit dem MKULNV und dem LANUV wurde aus diesem Grund eine andere Herangehensweise entwickelt und anschließend hinsichtlich ihrer Praktikabilität geprüft.

8.1 Mögliche Ausschlusskriterien

Im Rahmen der Präselektion soll ein gestufter Ansatz Verwendung finden, bei dem verschiedene Ausschlusskriterien sukzessiv angewendet und bereits bestehende Bewertungssysteme genutzt



werden. Dabei werden drei verschiedene Selektionsstufen behandelt: Der erste Schritt baut auf Beschaffenheitskriterien auf. Die zweite Stufe folgt der DPSIR-Einstufung gemäß des zweiten Bewirtschaftungsplans und als drittes wird die Bestimmungsgrenze in Bezug zu der Umweltqualitätsnorm gesetzt. Abbildung 18 zeigt eine schematische Übersicht der Selektionsstufen.

Abbildung 18: Abfolge der Präselektionsstufen

Im Folgenden werden die gesetzten Selektionskriterien näher erläutert:

8.1.1 Beschaffenheitskriterien (Stufe 1)

Der erste Teil der Selektion stützt sich auf hydrochemische Beschaffenheitskriterien, welche durch die LAWA-AO (2015) für Nitrat, Ammonium und Orthophosphat-Phosphor vorgegeben sind. Auch WENDLAND ET AL. (2008) nennen Nitrat und Ammonium als Indikatoren anthropogener Einträge. Für Nitrat legt die LAWA-AO (2015) einen Grenzwert von 5 mg/l fest, während Ammoniumkonzentrationen einen Wert von 0,2 mg/l nicht überschreiten dürfen. Für O-Phosphat-P entspricht der Grenzwert 0,07 mg/l. Überschreitet der Mittelwert eines Parameters das gesetzte Kriterium an einer Messstelle, ist die **Messstelle** aus dem Datensatz zu entfernen (LAWA-AO 2015) (s. Abb. 19).

1. Beschaffenheitskriterien

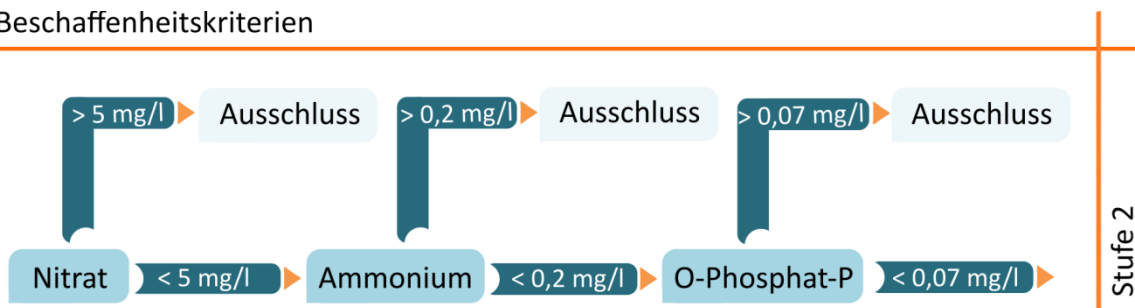


Abbildung 19: Schematische Darstellung zur Anwendung von Beschaffenheitskriterien

8.1.2 DPSIR (Driving forces · Pressure · State · Impact · Response; Stufe 2)

Das DPSIR-Modell sieht eine Kategorisierung von Umweltbelangen vor und beschreibt anhand dessen Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen und ihre Auswirkungen auf die Umwelt. Als signifikante Belastungsursachen werden beispielsweise Bergbau, Landwirtschaft, Verkehr oder Niederschlagswasserentlastungen betrachtet und ihr Einfluss auf die Umwelt eingeschätzt. Die Einstufung eines OFWK anhand des DPSIR-Ansatzes ermöglicht somit eine Aussage bezüglich seiner Belastungsquelle und ihrer Auswirkung auf die Gewässerbeschaffenheit. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse der DPSIR-Einstufung als Ausschlusskriterien berücksichtigt.

Durch das LANUV und das MKULNV wurde der DPSIR-Ansatz im Sinne des Projektvorhabens weiterentwickelt. Dabei wurde eine Zuordnung der Untersuchungsparameter zu den einzelnen Belastungstypen vorgenommen, so dass jeder OFWK parameterspezifisch ausgewertet werden kann. Die Zuordnung der Parameter zu den Belastungsquellen erfolgt in vier Kategorien von -1 bis 3 (Tabelle 9; Auszug aus Gesamttabelle). Eine Einstufung von -1 bedeutet, dass der Parameter der Belastung eher nicht zuzuordnen ist. Im Falle der Kategorie 1 ist eine Zuordnung möglich, es kann aber keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Kategorie 2 gibt an, dass der jeweilige

Parameter durch die Belastungsquelle in relevanten Mengen eingetragen wird und eine Einstufung von 3 sagt aus, dass es sich bei der Belastung um den Schwerpunkteintragspfad des Stoffes handelt.

Tabelle 9: Zuordnung der Untersuchungsparameter zu Belastungen (Unterscheidung von Punktquellen – PQ, diffusen Quellen – DQ und Sonstige - SO) (LANUV & MKULNV 2017)

Belastung (Pressure)	Anzahl WK mit Pressure	Blei	Cadmium	Quecksilber	Nickel	Arsen	Chrom	Kupfer	Selen	Silber	Thallium	Zink	Eisen	Sulfat	Aluminium	Barium	Beryllium	Bor	Kobalt	Uran	Vanadium	Titan
		PQ kom KA	151	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	-1
PQ ind IED	16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PQ ind nicht IED	25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PQ Altlast	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PQ Mülldeponie	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PQ Bergbau	19	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	1	3	1	2	2	2	2	2
PQ Sonstige	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DQ Wohn-/Ind-Gebiete	19	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1
DQ Landwirtschaft	104	-1	2	1	2	2	2	2	1	1	-1	2	1	2	1	-1	-1	1	1	2	-1	-1
DQ Forstwirtschaft	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
DQ Straßen	17	2	2	-1	2	2	1	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	2
DQ Altlasten	43	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DQ kom Flächen ohne KA	2	2	2	-1	2	2	1	2	-1	-1	-1	2	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	2
DQ Bergbau	7	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2
SO-anthropogene Belastungen	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

-1 Zuordnung trifft eher nicht zu 1 Zuordnung möglich 2 Zuordnung trifft zu 3 Zuordnung trifft zu, Schwerpunkteintragspfad

Ist für einen OFWK eine Belastungsquelle identifiziert, ist zu prüfen, wie die Untersuchungsparameter dieser Belastung zugeordnet sind. Bei den Kategorien 3 und 2 ist zunächst (sofern bekannt) die räumliche Lage der Belastungsquelle zu betrachten. Einzelne Messstellen, die oberstromig der Belastungsquelle liegen, können weiterhin in die Auswertungen einbezogen werden. Messstellen unterstromig der Belastung sind wiederum nicht für die Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen geeignet und sind aus der Datenbank zu entfernen. Liegt somit der punktuelle Eintrag im oberstromigen Bereich des OFWK, wird ein **Ausschluss des OFWK** (und aller darin liegender Messstellen) für diesen Parameter erfolgen. Liegt eine Zuordnung von -1 vor, wird der OFWK weiterhin in der Auswertung berücksichtigt. Wird ein Parameter mit der Kategorie 1 eingestuft, soll ergänzend eine Detailprüfung erfolgen.

Mittels Informationen zu Einleitungen, Bergbau oder Deponien kann geprüft werden, ob ein Eintrag des jeweiligen Parameters erfolgt oder nicht. Je nachdem welche Erkenntnisse aus der Detailbetrachtung hervorgehen, wird der OFWK weiterhin in den Auswertungen berücksichtigt oder von ihnen ausgeschlossen (siehe auch Abb. 20).

2. DPSIR - parameterspezifisch

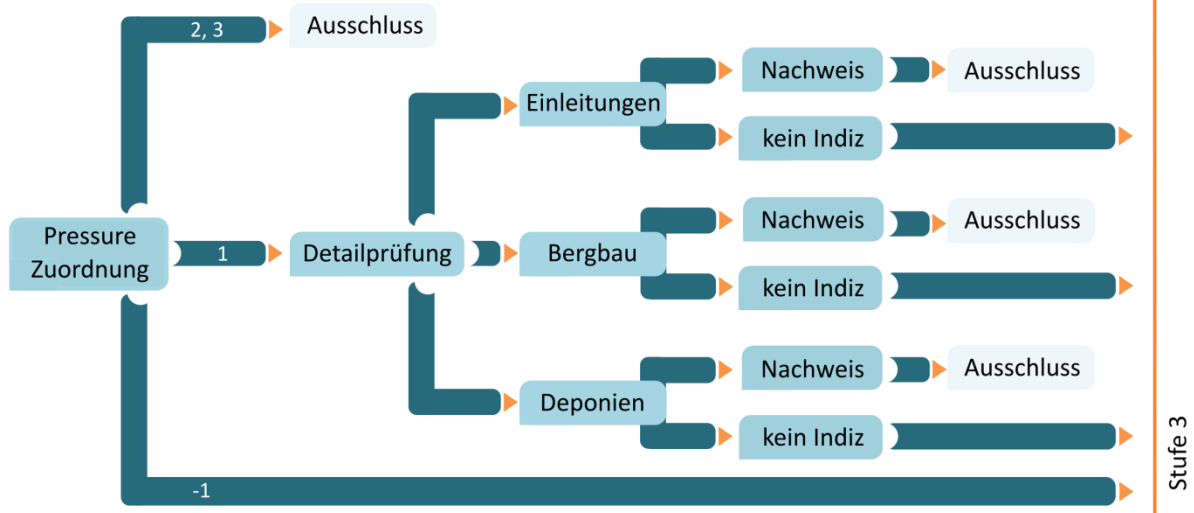


Abbildung 20: Schematische Darstellung zur Anwendung des DPSIR-Ansatzes als Ausschlusskriterium

8.1.3 Umweltqualitätsnorm (Stufe 3)

Die dritte Selektionsstufe baut auf den in Kapitel 5.1 ausgewiesenen Beurteilungswerten (UQN, OW) auf und setzt diese in Bezug zu Analysenergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Liegt eine Parameteranalyse unterhalb der Bestimmungsgrenze verliert der Wert an Aussagekraft. Ist die Bestimmungsgrenze gleichzeitig größer als der zugehörige Beurteilungswert, ist die Messung für die Ermittlung der natürlichen Hintergrundkonzentration zu ungenau. Aus diesem Grund sind **Messwerte** unterhalb der Bestimmungsgrenze, die zugleich oberhalb der jeweiligen Umweltqualitätsnorm liegen, aus dem Datensatz zu entfernen (Abb. 21).

3. Umweltqualitätsnorm - parameterspezifisch

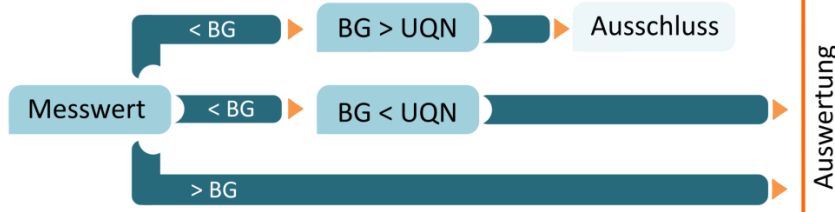


Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Anwendung der UQN als Ausschlusskriterium

8.2 Diskussion und Schlussfolgerung

Bevor die entwickelten Ausschlusskriterien auf den Datenpool angewendet werden, ist zu prüfen, welchen Einfluss sie auf die Datenanzahl nehmen. So dient die Präselektion zwar dem Zweck, den Datensatz von anthropogen beeinflussten Messungen zu bereinigen, wird der Datensatz jedoch zu stark reduziert, kann keine repräsentative Auswertung mehr erfolgen. In diesem Fall sind die Präselektionskriterien anzupassen und gegebenenfalls ein pragmatischerer Ansatz zu wählen.

Einen ersten Eindruck, wie sich die Anwendung der Beschaffenheitskriterien auf die Datenbasis auswirkt, geben die Häufigkeitsverteilungen der Parameter (Abbildung 22 bis 24). Da in der Datenbank vorwiegend Analysen für Nitrat-Stickstoff und Ammonium-Stickstoff vorliegen, werden diese dargestellt und die Grenzwerte für Nitrat und Ammonium entsprechend auf ihre Stickstoffkonzentrationen umgerechnet. Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze sind mit dem halben Wert der BG in die Histogramme eingeflossen.

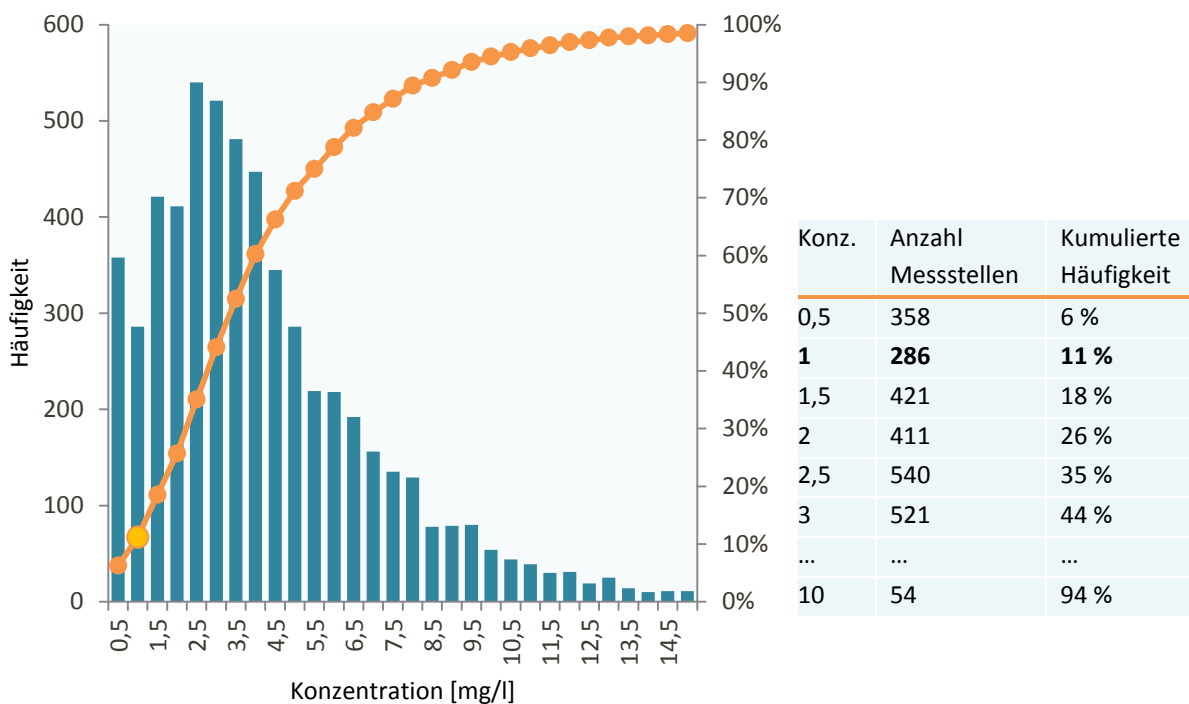
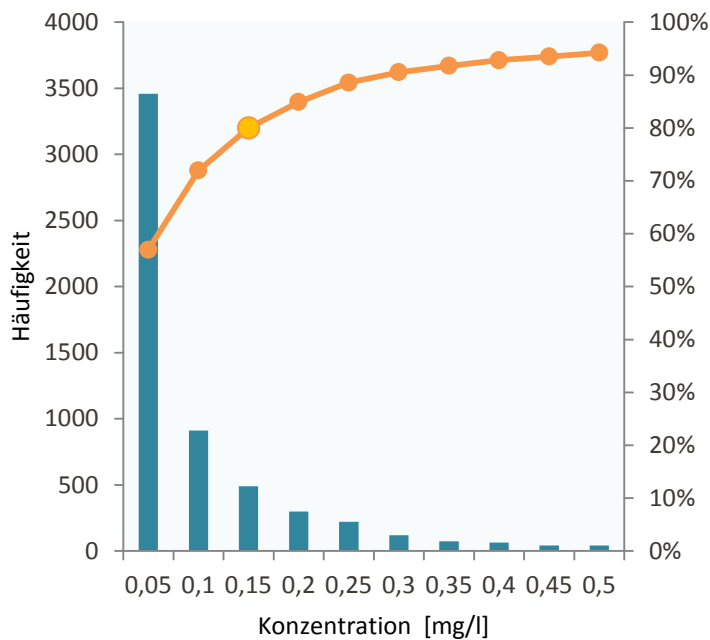
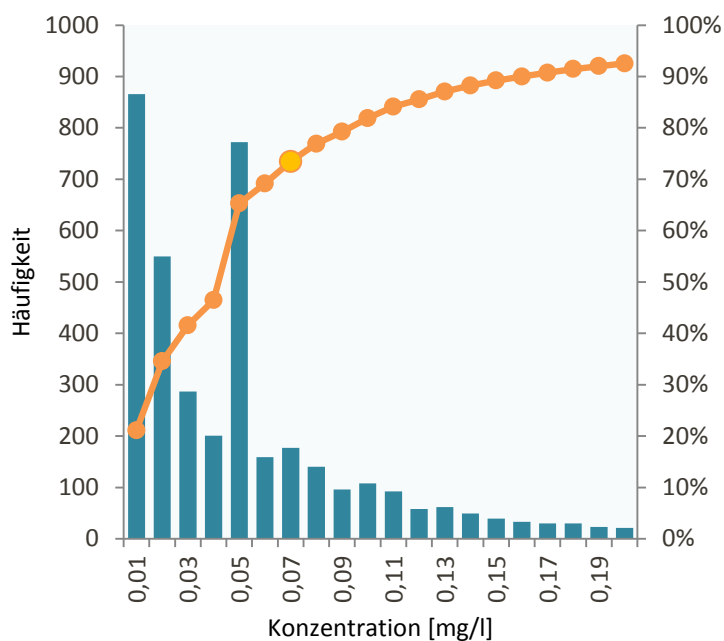


Abbildung 22: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Nitrat-Stickstoff (NO₃-N) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)



Konz.	Anzahl Messstellen	Kumulierte Häufigkeit
0,05	3459	57 %
0,1	911	72 %
0,15	489	80 %
0,2	298	85 %
0,25	221	89 %
0,3	120	91 %
0,35	73	92 %
0,4	65	93 %
0,45	43	93,5 %
0,5	43	94 %

Abbildung 23: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Ammonium-Stickstoff (NH₄-N) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)



Konz.	Anzahl Messstellen	Kumulierte Häufigkeit
0,01	866	21 %
0,02	550	35 %
0,03	287	42 %
0,04	201	46 %
0,05	772	65 %
0,06	159	69 %
0,07	177	73 %
0,08	140	77 %
0,09	96	79 %
0,1	108	82 %

Abbildung 24: Histogramm und kumulative Häufigkeitsverteilung für Orthophosphat-Phosphor (O-Phosphat-P) inklusive tabellarischer Übersicht der Messstellenanzahl einzelner Konzentrationsklassen (Konzentrationsbereich, ab dem ein Ausschluss der Messstellen erfolgen soll, ist markiert)

Es zeigt sich anhand der Abbildung 23, dass rund 80 % der Messstellen unterhalb einer Konzentration von 0,15 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ (entspricht 0,2 mg/l NH_4) liegen und bis zu 73 % eine O-Phosphat-P Grenze von 0,07 mg/l einhalten (Abb. 24). Ein anderes Bild zeigt die Konzentrationsverteilung von $\text{NO}_3\text{-N}$ (Abb. 22). Bei einem Grenzwert von 1,13 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ (entspricht 5 mg/l NO_3) erfüllen nur knapp 11 % der Messstellen das Nitrat-Kriterium. Dies entspricht in etwa 644 Messstellen. Bei einer Gesamtanzahl von 1727 OFWK in NRW wird deutlich, dass nach Anwendung der Beschaffenheitskriterien, wie sie in Kapitel 8.1 beschrieben sind, keine repräsentative Auswertung der Daten möglich wäre.

Wie die Darstellungen verdeutlichen, ist eine Korrektur der Kriterien erforderlich. Der Grenzwert für Nitrat ist dabei als maßgeblich begrenzender Faktor anzusehen. Ein Bewirtschaftungsziel von 2,8 mg/l Gesamt-Stickstoff (OGewV 2016) lässt diesbezüglich jedoch nur einen geringen Spielraum zu. Unter der Annahme, das Bewirtschaftungsziel für Gesamt-Stickstoff (2,8 mg/l) entspräche etwa 2,5 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$, kann eine Anhebung des Nitrat-Kriteriums auf 2,5 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. 11 mg/l NO_3 in Betracht gezogen werden. Wie in Abbildung 22 zu erkennen ist, würden bei einer Korrektur des $\text{NO}_3\text{-N}$ Grenzwertes auf 2,5 mg/l jedoch weiterhin lediglich 35 % der Messstellen das Kriterium erfüllen. Zieht man in Betracht, dass die Beschaffenheitskriterien ausschließlich den ersten Selektionsschritt beschreiben, wird deutlich, dass auch dieser Grenzwert nicht umzusetzen ist.

Die durch die LAWA-AO (2015) vorgegebenen Beschaffenheitskriterien bauen auf den Studien aus Sachsen-Anhalt, Thüringen und Nordrhein-Westfalen auf (C&E 2010, 2011, 2012), während der Wert von 2,5 mg/l ($\text{NO}_3\text{-N}$) aus dem Bewirtschaftungsplan hervorgeht. Rechercheergebnisse verweisen aber auch auf weitere Grenzwerte, die natürliche Konzentrationen von anthropogenen Beeinflussungen abtrennen lassen. NORRA ET AL. (2000) nutzt eine obere Grenzkonzentration für $\text{NO}_3\text{-N}$ von 5 mg/l. Das Bayerische Landesamt für Umwelt (OTTO 2017) beschreibt wiederum Nitrat-Konzentrationen bis 15 mg/l (3,4 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$) als natürlich. Es wird deutlich, dass hinsichtlich charakteristischer natürlicher Werte auf fachlicher Ebene kein Konsens besteht. Eine fachlich begründete Festlegung von Grenzwerten ist somit nicht möglich.

Bereits KUNKEL ET AL. (2004) machen zudem auf die Problematik aufmerksam, dass erhöhte Konzentrationen von Indikatorsubstanzen wie z.B. Nitrat, nicht notwendigerweise mit anthropogen erhöhten Konzentrationen anderer/aller Parameter einhergehen. Auch Teilnehmer des projektbegleitenden Arbeitskreises äußerten ihre Zweifel bezüglich einer eindeutigen Korrelation zwischen Nitratreinträgen und anthropogenen Einträgen von Schwer- und Halbmetallen. Darüber hinaus wurde festgehalten, dass die Vorgaben der LAWA-AO (2015) auf dem Auswerteverfahren nach SCHLEYER & KERNDORFF (1992) basieren, welches an eine strikte Präselektion gebunden ist. Das im Rahmen des Projektvorhabens gewählte Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze ist im Umgang mit Anomalien robust, da auch eine nachträgliche Identifizierung von anthropogenen Konzentrationsspektren möglich ist.

Aus diesem Grund wurde innerhalb des begleitenden Arbeitskreises abgestimmt, den Selektionsschritt der Beschaffenheitskriterien zunächst nicht weiter zu berücksichtigen. Eine Testreihe mit Datensätzen erhöhter und niedriger Nitratkonzentrationen soll Aufschluss über die Zusammenhänge zwischen Metall- und Nitrateinträgen geben und somit prüfen, ob die Entscheidung fachlich tragbar ist. Die Ergebnisse der Testauswertungen werden dem projektbegleitenden Arbeitskreis gesondert zugetragen.

Die Einstufungen des DPSIR wurden durch das LANUV und das MKULNV parameterspezifisch aufbereitet, so dass die einzelnen Parameter den Belastungen zugewiesen sind. Dabei wurde deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung der Parameter zu Eintragspfaden nur bedingt vorzunehmen ist. Die Ergebnisse sind folglich mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Es wurde vorgeschlagen, einen OFWK, anders als zuerst vorgesehen, nur bei einer Parameterzuweisung der Kategorie 3 gänzlich aus dem Datensatz zu entfernen. Parameter, die mit der Kategorie 1 oder 2 einer Belastung zugeordnet sind, werden für den OFWK im Detail betrachtet und die betroffenen Messstellen erhalten eine entsprechende Markierung in der Projekt-Datenbank. Auf diese Weise ist im Verlauf der Auswertungen die Einstufung des DPSIR als zusätzliches Qualitätskriterium für eine Messstelle abrufbar.

In Absprache mit dem projektbegleitenden Arbeitskreis wurde beschlossen, die Präselektion nur begrenzt vorzunehmen (Ergebnis: Tabelle 10). Im Rahmen des Vorgängergutachtens (C&E 2011) hatte sich bereits gezeigt, dass eine zu starke Präselektion für die Auswertung nicht zielführend ist. Ein verstärktes Augenmerk wird aus diesem Grund im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen auf die Auswertung und die Möglichkeiten des Verfahrens gelegt.

Tabelle 10: Überblick über die Präselektionskriterien

STUFE 1 BESCHAFFENHEITSKRITERIEN	STUFE 2 DPSIR	STUFE 3 UMWELTQUALITÄTSNORM
keine	<ul style="list-style-type: none"> • parameterspezifischer Ausschluss eines OFWK bei Belastungszuordnung der Kategorie 3 • Detailbetrachtung bei Kategorie 2 und 1 	<ul style="list-style-type: none"> • Messwert < BG und BG > UQN führt zum Ausschluss der Analyse

9 Bewertungseinheiten

Artikel 3, Absatz 1 der Richtlinie 2008/105/EG besagt, dass die Anwendung von UQN auf Oberflächenwasserkörper erfolgen soll. Damit ermittelte Hintergrundwerte bei der Festlegung abweichender Umweltqualitätsnormen, entsprechend Anlage 9 Nummer 3.3 (OGewV 2016), berücksichtigt werden können, sind folglich für jeden OFWK Hintergrundwerte auszuweisen. Dies wird ebenfalls in der Begriffsbestimmung von natürlichen Hintergrundkonzentrationen aufgegriffen, die die OFWK als räumlichen Maßstab nennt (OGewV 2016, §2 Absatz 7).

Die Technische Anleitung der LAWA-AO (2015) zur 'Berücksichtigung natürlicher Hintergrundkonzentrationen [...]' verweist auf die Vorgaben der OGewV sowie die Notwendigkeit einer möglichst wasserkörperscharfen Ableitung natürlicher Hintergrundkonzentrationen.

Bereits das Vorgängerprojekt (C&E 2011) hat gezeigt, dass eine wasserkörperscharfe Ermittlung von HGK nur bedingt umsetzbar ist. Im Rahmen einer gesicherten statistischen Auswertung wird eine Mindestanzahl von Eingangsdaten benötigt. Obwohl die Datenbasis für das neue Projektvorhaben verdichtet wurde, ist diese Voraussetzung bei einer räumlichen Begrenzung auf OFWK weiterhin nur in wenigen Einzelfällen gegeben. Darüber hinaus ist eine wasserkörperscharfe, parameterspezifische Auswertung mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden (1727 OFWK, 20 Untersuchungsparameter), der mit der geplanten Projektlaufzeit von 2 Jahren nicht vereinbar ist. Aus diesen Gründen ist ein Konzept für die Ableitung natürlicher HGK zu entwickeln, so dass

- a) ausreichend Eingangswerte für eine gesicherte statistische Auswertung vorliegen und
- b) von der Repräsentativität der HGK für den Bewertungsraum und die darin enthaltenen OFWK ausgegangen werden kann.

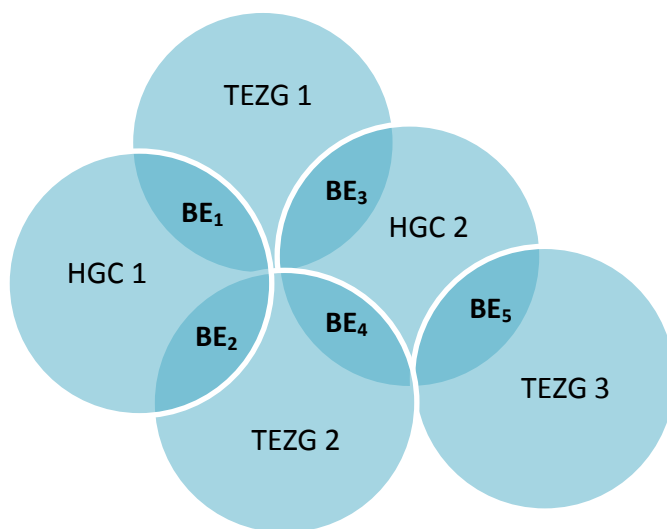
In Kapitel 5 wurde aufgezeigt, dass verschiedene Faktoren und komplexe Prozesse Einfluss auf den Metallgehalt eines Gewässers nehmen. Als Ausgangspunkt natürlicher Gehalte kann grundsätzlich aber die chemisch-petrographische Gesteinszusammensetzung angesehen werden. Folglich ist anzunehmen, dass geochemisch homogene Bereiche auch einheitliche Hintergrundkonzentrationen aufweisen (REIMANN & GARRETT 2005; WENDLAND ET AL. 2008).

Auch die LAWA-AO (2015) hält in diesem Zusammenhang fest, dass sich natürliche Konzentrationen an einer Messstelle aus dem natürlichen Hintergrund in ihrem Einzugsgebiet zusammensetzen. Auswertungen, die auf einem Zusammenschluss ähnlicher geologischer Einheiten/Formationen in einem Einzugsgebiet basieren, können somit ebenfalls als repräsentativ angesehen werden (LAWA-AO 2015).

Die Ausarbeitungen des PK HGW zur Ermittlung hydrogeochemischer Hintergrundwerte im Grundwasser bauen ebenfalls auf den geologischen Bedingungen auf (WAGNER ET AL. 2011). Hier wurden die hydrogeologischen Einheiten der HÜK200 zu weitestgehend homogenen

hydrogeochemischen Einheiten (HGC) zusammengefasst. Die Zusammenstellung der HGC erfolgte nach geologisch-genetischen und hydrogeologischen Kriterien. Innerhalb Deutschlands konnten so 186 Einheiten mit vergleichbaren geochemischen Eigenschaften abgegrenzt werden. Die Autoren halten fest, dass in den definierten Einheiten weiterhin lokale Heterogenitäten, beispielsweise durch lithofazielle Wechsel, bestehen können (WAGNER ET AL. 2011). Die Ausarbeitung der Hintergrundwerte hat dennoch gezeigt, dass die HGC belastbare Ergebnisse liefern.

Aus diesem Grund sollen die ermittelten Hydrogeochemischen Einheiten (HGC) auch für das Projektvorhaben zur Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern herangezogen werden. Um die HGC entsprechend der Vorgaben der LAWA-AO (2015) anzupassen, werden sie zusätzlich mit den Teileinzugsgebieten (TEZG) der Oberflächengewässer

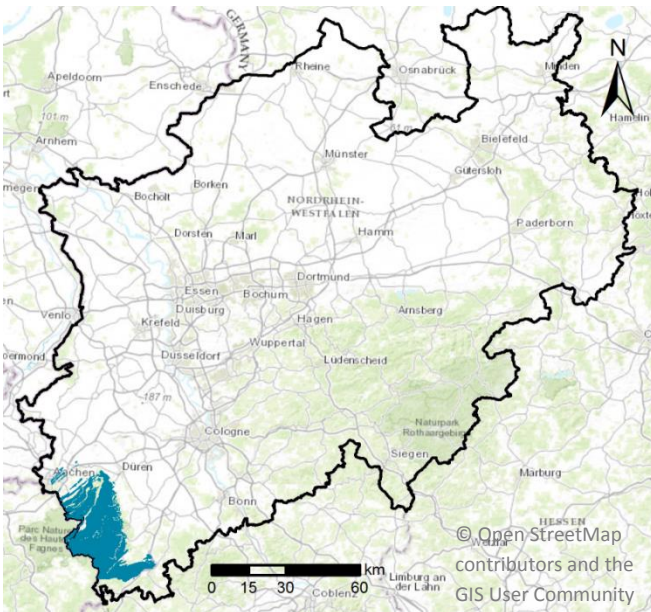


verschnitten. Auf diese Weise werden geochemische Eigenschaften des Untergrundes mit hydrologischen Kriterien kombiniert. In NRW werden 28 TEZG voneinander unterschieden und ca. 49 HGC fallen in die Landesfläche. Durch den Verschnitt beider Geometrien entstehen knapp 300 Bewertungseinheiten (BE), die als (quasi)homogene Flächen angesehen werden. Für diese Bewertungseinheiten sind die natürlichen Hintergrundkonzentrationen zu ermitteln.

Abbildung 25: Schematischer Verschnitt der Teileinzugsgebiete (TEZG) mit Hydrogeochemischen Einheiten (HGC) zu Bewertungseinheiten (BE)

9.1 Validierung der Bewertungseinheiten

Um das Konzept sowie die Validität der Bewertungseinheiten zu überprüfen, werden Testauswertungen durchgeführt. Als Grundlage dient der Verschnitt der HGC 08P11 der paläozoischen Schiefer und Sandsteine mit dem Teileinzugsgebiet Rur (Maas Süd). Die ausgewählte Bewertungseinheit liegt im Südwesten NRW im Bereich der Städteregion Aachen und dem Kreis Düren (siehe Abb. 26). Als Eingangsdaten fließen die GÜS-Messstellen, Quellanalysen und Daten des neuen Geochemischen Atlas in die Auswertung mit ein. Eine Präselektion ist im Rahmen der Testauswertung nicht vorgeschaltet.



Es ist davon auszugehen, dass bei gleichartigen geochemischen Bedingungen die Wasserbeschaffenheit einer Normalpopulation angehört, die einem einheitlichen Verteilungsgesetz folgt (PK HGW 2014). Die graphische Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz ermöglicht eine unmittelbare Überprüfung, ob ein Datensatz einer Verteilung folgt (eine Gerade) oder sich aus mehreren Teilpopulationen zusammensetzt (Knickpunkte). Auf diese Weise kann auch die Validität der Bewertungseinheiten überprüft werden.

Abbildung 26: Übersichtskarte von Nordrhein-Westfalen - Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur in blau hervorgehoben

Im ersten Schritt werden Calcium-Analysen der Bewertungseinheit in das Excel-Tool 'Probnet' eingelesen. Abbildung 27 zeigt die Darstellung der Daten im Wahrscheinlichkeitsnetz, ohne dass Anpassungen durch den Bearbeiter/die Bearbeiterin erfolgt sind.

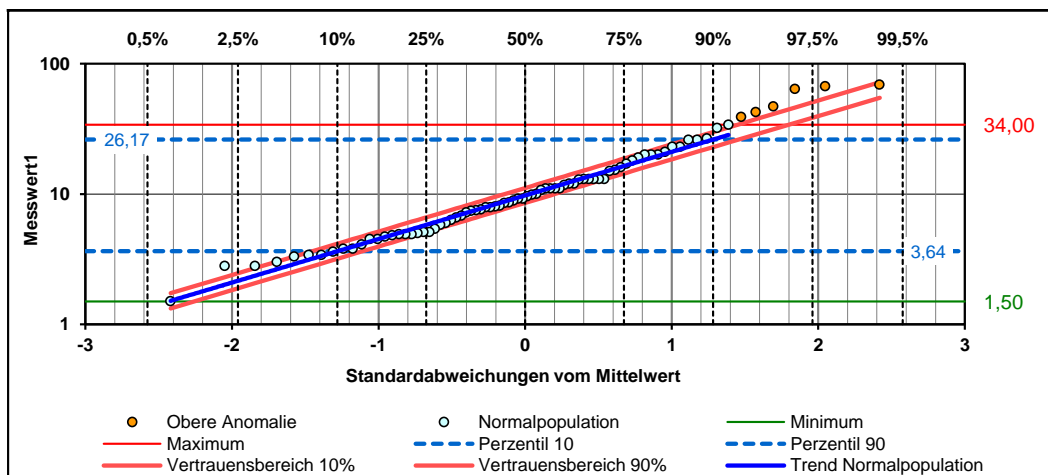


Abbildung 27: Darstellung von Calciumgehalten im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur

Es zeigt sich, dass die Calcium-Analysen weitestgehend auf einer Geraden liegen und somit einer Population angehören. Das Ergebnis bestätigt die Annahme, dass es sich bei der Bewertungseinheit grundlegend um ein geochemisch homogenes Gebiet handelt.

Als Gegenprobe zeigt Abbildung 28 eine Auswertung von Calcium, die über die Grenzen der Bewertungseinheit hinausgeht. Durch die Erweiterung des Gebietes fließen auch Analysen aus karbonatischen Ton- und Sandsteinen, Muschelkalk, Buntsandstein und paläozoischen Karbonaten in das Wahrscheinlichkeitsnetz mit ein. Anders als in Abbildung 27 zeigt sich nun keine einheitliche Verteilung mehr. Dies festigt die Annahme, dass die gewählten Bewertungseinheiten geochemisch einheitlich und repräsentativ sind.

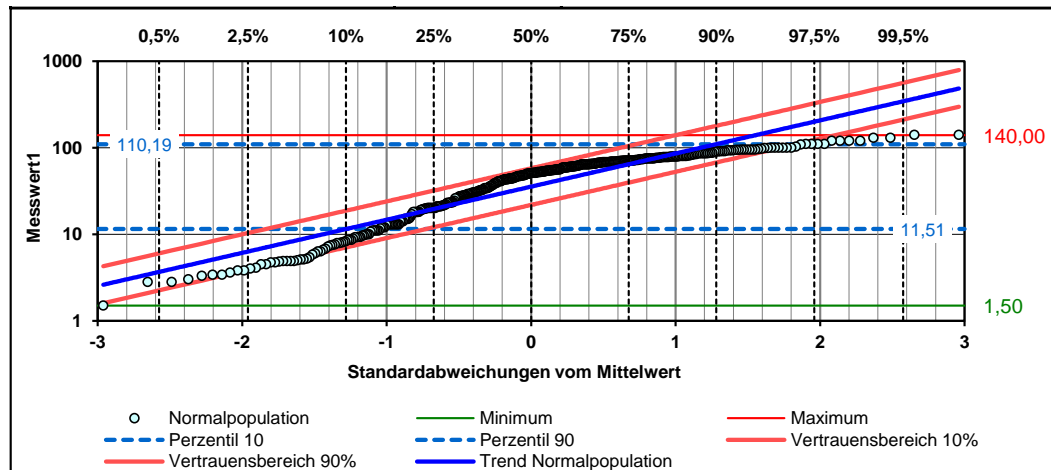


Abbildung 28: Darstellung von Calciumgehalten im Wahrscheinlichkeitsnetz die über die Grenzen einer Bewertungseinheit (HGC 08P11/TEZG Rur) hinaus reichen

Da das Projektvorhaben auf Schwer- und Halbmetalle ausgerichtet ist, erfolgt zusätzlich eine Testauswertung für Zink (Gesamtgehalt). Es fließen 374 Werte in die Auswertung ein, davon liegen 12 unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Darstellung (Abb. 29) zeigt verschiedene Teilgeraden.

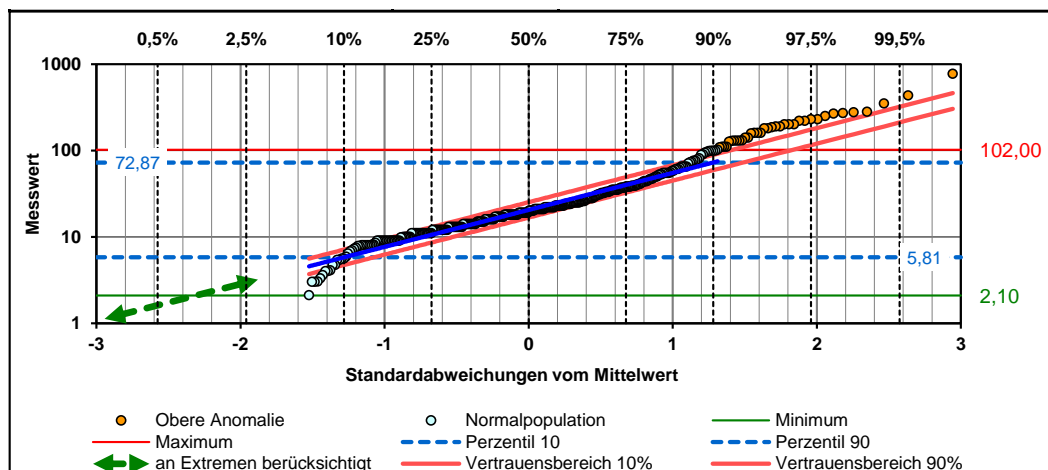
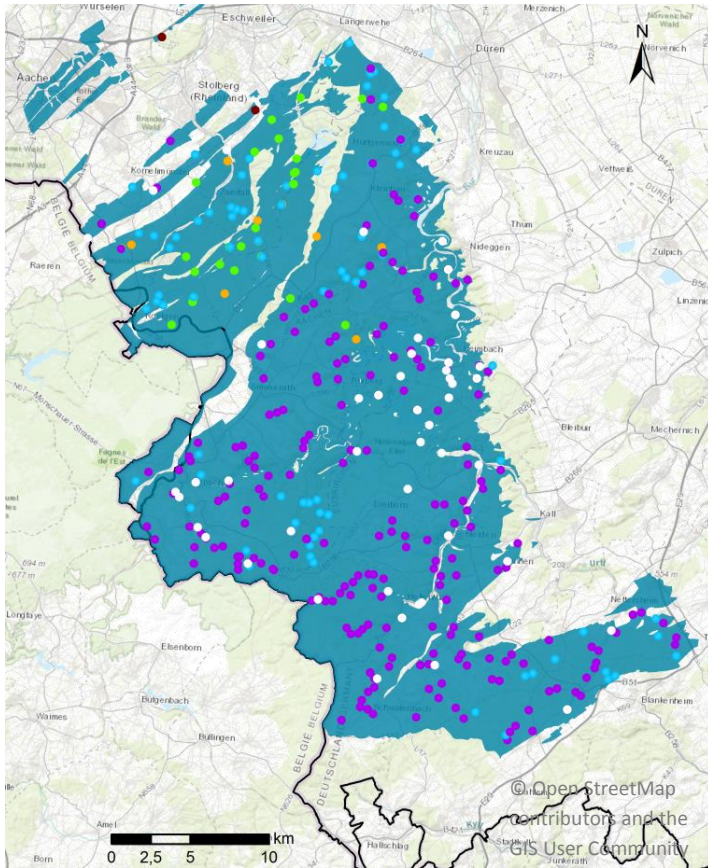


Abbildung 29: Darstellung von Zinkgehalten (Gesamtgehalt) im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur

Anhand der Knickpunkte innerhalb des Wahrscheinlichkeitsnetzes können die Konzentrationsspannen der einzelnen Teilpopulationen abgelesen werden. Diese werden in GIS visualisiert (Abb. 30). Die räumliche Darstellung zeigt, dass sich die verschiedenen Konzentrationsspannen in einzelnen Bereichen clustern. Die größte Fläche wird durch Konzentrationen zwischen 8 und 100 µg/l repräsentiert. Der nördliche Bereich der Bewertungseinheit korreliert mit dem Nordeifeler Blei-Zink-Erzbezirk und weist erhöhte Zinkgehalte (>100 - 280 µg/l) auf. Infolge des Erzvorkommens im Norden der Bewertungseinheit ist eine weiterführende räumliche Untergliederung der Einheit für Zink vorzunehmen.



Konzentrationen bis

- 8
- 30
- 100
- 200
- 280
- 750 µg/l

Abbildung 30: Räumliche Übersicht über das Verteilungsmuster von Zinkanalysen (Gesamtgehalt in der Wasserphase) für die Bewertungseinheit HGC 08P11/TEZG Rur, farbliche Differenzierung nach Konzentrationsbereichen

FAZIT

Die Testauswertung von Calcium hat bestätigt, dass die Bewertungseinheiten grundsätzlich als geochemisch einheitlich angesehen werden können und für das Projektvorhaben eine valide Auswertungsgrundlage bilden. Gleichzeitig verdeutlicht die Auswertung der Zinkgehalte, dass weiterhin lokal geologische Besonderheiten vorliegen können, die gegebenenfalls einer kleinräumigeren Differenzierung der Bewertungseinheit bedürfen. Aus diesem Grund ist zusätzlich zu der Auswertung im Wahrscheinlichkeitsnetz immer ein Lagebezug der Konzentrationsspektren herzustellen. Auf diese Weise können räumliche Cluster unmittelbar identifiziert, Ursachen geprüft (geogen oder anthropogen) und bei Bedarf eine Untergliederung der Bewertungseinheit vorgenommen werden.

10 Grundlagen der Auswertung

In Abbildung 31 werden die Grundlagen des Projektvorhabens anhand der geplanten Arbeitsschritte schematisch aufgezeigt.

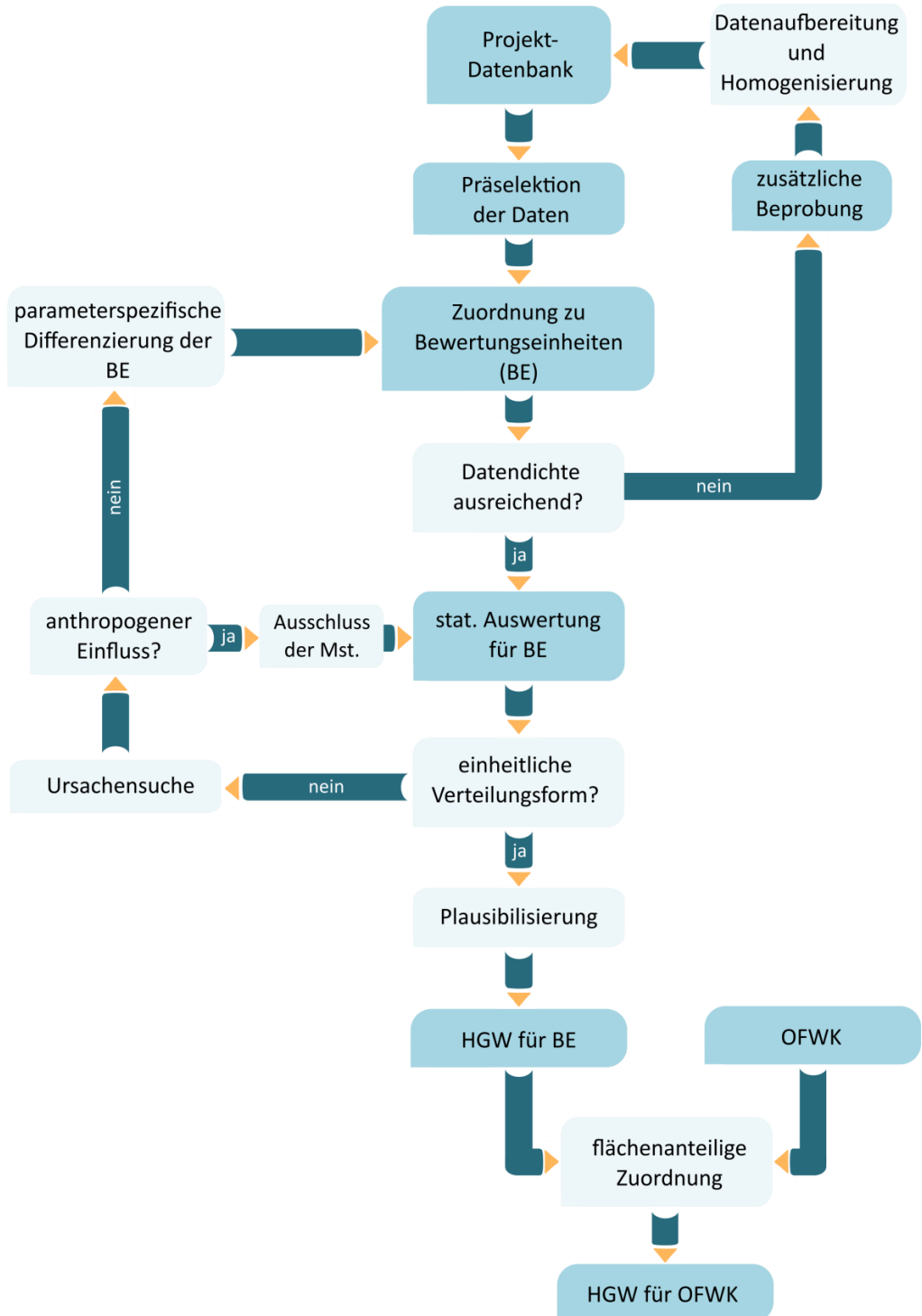


Abbildung 31: Schematische Darstellung der geplanten Arbeitsschritte

Im Anschluss an die Datenaufbereitung und Aggregation in einer Datenbank (Kapitel 7.1) werden die Präselektionskriterien (Kapitel 8) auf die Datenbasis angewendet. Messstellen oder Analysewerte, die die Kriterien nicht erfüllen werden aus den Eingangsdaten entfernt. OFWK die beispielsweise durch die DPSIR Einstufung nicht klar einzuordnen sind (z.B. Kategorie 1) werden in der Datenbank entsprechend markiert. Zeigen sich die jeweiligen Messstellen während des Bearbeitungsprozesses auffällig, können so die Informationen aus der DPSIR Einstufung jederzeit abgerufen werden und bedarfsweise ein nachträglicher Ausschluss des Datensatzes erfolgen .

Nach abgeschlossener Präselektion werden die Probenpunkte den Bewertungseinheiten (Kapitel 9) zugeordnet. Anhand der (parameterspezifischen) Zuordnung der Messstellen zu den Bewertungseinheiten kann nicht nur nachvollzogen werden, wie viele Messstellen grundsätzlich in der jeweiligen Bewertungseinheit liegen, sondern auch für welche Parameter noch Messwerte fehlen. Hier besteht die Möglichkeit, Datenlücken in Kooperation mit dem LANUV durch Zusatzbeprobungen auszugleichen. Die räumliche Darstellung der Messpunkte in GIS ermöglicht es, Bereiche zu identifizieren, die für eine (möglichst anthropogen unbeeinflusste) Probenahme geeignet erscheinen.

Um eine parameterspezifische, statistische Auswertung für jede Bewertungseinheit durchführen zu können, bedarf es einer Mindestanzahl von 10 Eingangswerten. Diese müssen über der Bestimmungsgrenze liegen und sollten die Normalpopulation repräsentieren.

Grundsätzlich sind in der Projekt-Datenbank Zeitreihen für die einzelnen Messstellen hinterlegt. Dabei entstammen die Messreihen unterschiedlichen Zeitspannen und weisen mitunter verschiedene Beprobungsfrequenzen auf. Damit einhergehend stehen für die Messstellen unterschiedliche Anzahlen an Messergebnissen zur Verfügung. Um eine gleichmäßige Gewichtung der einzelnen Messpunkte zu gewährleisten, muss bei der Auswertung einer BE für jeden Standort die gleiche Anzahl an Messwerten berücksichtigt werden. Dabei können entweder für jeden Standort gleich viele (z.B. vier) Messungen berücksichtigt werden oder jeder Messpunkt wird auf einen einzelnen Eingangswert reduziert. Eine Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Daten ist i.d.R. nicht möglich.

Sollen **mehrere Messwerte pro Messstelle** in der Auswertung berücksichtigt werden, ist zu prüfen, wie viele Messwerte an jedem Standort in einer BE zur Verfügung stehen. Die kleinste verfügbare Analysenanzahl bildet dabei den begrenzenden Faktor. Liegen an vier Standorten einer BE beispielsweise je sieben Messwerte für Chrom vor, an einem Messpunkt aber nur zwei, können ausschließlich zwei Werte je Messstelle in die Auswertung einfließen. Dabei ist festzulegen, welche Ergebnisse aus den vorliegenden Messungen zu übernehmen sind.

Wird nur **ein Messwert pro Messstelle** in die Auswertung übernommen, ist sicherzustellen, dass der Eingangswert repräsentativ für den Standort ist. Bei der Wahl des Eingangswertes bestehen

verschiedene Optionen: Es kann entweder ein statistischer Kennwert (z.B. Mittelwert) oder ein gemessener Wert (z.B. jüngste Analyse) verwendet werden.

Soll der Mittelwert einer Zeitreihe als Eingangswert für die Auswertung dienen, ist festzulegen, auf welche Art Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze in die Berechnung einfließen. In der Regel findet die halbe BG Anwendung (PETERS ET AL. 2012, GREIF & KLEMM 2010, SCHNEIDER ET AL. 2003). Es ist festzuhalten, dass auf diese Weise ein 'fiktiver' Messwert in die Berechnung mit einbezogen wird, der das Ergebnis der Auswertung verzerren kann. Liegen beispielsweise an einem Messpunkt viele Analysenergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze, wird über den Mittelwert an der Messstelle ein Eingangswert generiert, der die vorliegenden Konzentrationen gegebenenfalls stark über- oder unterschätzt. Der Übertrag dieses Wertes in das Wahrscheinlichkeitsnetz beeinflusst wiederum die Geradenanpassung und verschiebt das 90. Perzentil.

Alternativ kann die jüngste Analyse einer Messstelle als Eingangswert verwendet werden. Es wird angenommen, dass im Falle aktueller Messungen die neuesten Analysemethoden mit den niedrigsten BG eingesetzt werden. Damit sichergestellt werden kann, dass die Einzelanalyse repräsentativ für den Parameter an der Messstelle ist, ist diese anhand statistischer Kennwerte (Mittelwert, Standardabweichung der Zeitreihe) als Qualitätskriterien zu überprüfen. Handelt es sich bei dem jüngsten Analysenergebnis um einen Ausreißer (z.B. Wert außerhalb Mittelwert \pm 2,5-Standardabweichung), soll die vorherige (ältere) Analyse für die Auswertung genutzt werden. Wird eine repräsentative Einzelanalyse als Eingangswert genutzt, bietet dies den Vorteil, dass Werte unterhalb der BG (anders als bei der Berechnung des Mittelwertes) nicht durch einen Schätzwert ersetzt werden müssen. Der Vorteil der Wahrscheinlichkeitsnetze, dass keine Abhängigkeit der Ergebnisse zu den Bestimmungsgrenzen besteht, bleibt somit erhalten (siehe Kapitel 6.2.2 - S.40; Kapitel 6.3 – S.44; Tabelle 3 – S.45). Diese Vorgehensweise ist bei der bundesweiten Ermittlung der Hintergrundwerte im Grundwasser der SGD (WAGNER ET AL. 2011, PK HGW 2014) – nach Diskussion der Alternativen – erfolgreich verwendet worden. Die dort durchgeführten Auswertungen haben gezeigt, dass dieser Ansatz zu nachvollziehbaren und plausiblen Ergebnissen führt.

Für das Projektvorhaben wird daher erwartet, dass die Verwendung der jüngsten Analyse an einer Messstelle die beste Option ist. Um die Validität dieses Vorgehens zu überprüfen, sollen Testauswertungen sowohl mit Mittelwerten, als auch mit Einzelanalysen getätigt werden. Die Ergebnisse sind anschließend zu vergleichen und gegeneinander abzuwägen. Auch eine Testauswertung mit mehreren Messwerten pro Standort wird in Betracht gezogen, um mögliche Vor- und Nachteile zu prüfen.

Liegen ausreichend Messpunkte für die Bearbeitung vor, können die Bewertungseinheiten für die einzelnen Parameter im Wahrscheinlichkeitsnetz (Kapitel 6.2.2) ausgewertet werden. Für

jeden Parameter sind dabei nur die Bewertungseinheiten zu betrachten, in denen der entsprechende Stoff auch Überschreitungen der UQN oder des OW aufweist.

Zeigt sich im Wahrscheinlichkeitsnetz eine einheitliche Verteilungsform, wird davon ausgegangen, dass es sich um eine (Normal)Population handelt. Die Konzentrationsspanne sowie die Kennwerte der Verteilung werden mit Randdaten (Kapitel 7.2) abgeglichen, die der Plausibilisierung der Ergebnisse dienen. Dazu werden Hintergrundwerte im Gestein, Grundwasser und Boden herangezogen. Die Konzentrationsverteilungen in den einzelnen Kompartimenten sollten näherungsweise miteinander korrelieren. Werden signifikante Abweichungen erkannt, sind mögliche Ursachen zu untersuchen und zu diskutieren.

Lässt die Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz verschiedene Teilpopulationen in der Bewertungseinheit erkennen, sind die Ursachen hierfür zu untersuchen. Dafür wird ein räumlicher Bezug hergestellt und die Konzentrationsverteilung im GIS abgebildet. Clustern erhöhte Konzentrationsspektren in einem Bereich, kann davon ausgegangen werden, dass dort ein signifikanter Eintrag des Parameters erfolgt. Ob es sich dabei um eine geogene oder anthropogene Ursache handelt, ist anhand von Randdaten (Kapitel 7.2) zu prüfen. Informationen zu Bergbautätigkeiten, Einleitstellen oder beispielsweise Deponien können Hinweis auf anthropogene Ursachen für die Konzentrationsabweichungen geben. Das IS.Erz, Berechtsame oder Lagerstättenkarten lassen Rückschlüsse auf mögliche Erzvorkommen zu. Weiterführend können auch Experten vor Orte zu Rate gezogen werden. Wird eine anthropogene Ursache festgestellt, sind die betroffenen Messpunkte aus der Auswertung auszuschließen. Sind die Konzentrationsabweichungen geogen bedingt, ist die BE weiterführend zu differenzieren und die einzelnen Teilflächen separat auszuwerten.

Die Hintergrundwerte werden als 90. Perzentil der Normalpopulation für eine Bewertungseinheit ermittelt. Die Zuordnung der HGW aus den Bewertungseinheiten zu den einzelnen OFWK soll flächenanteilig erfolgen.

10.1 Weiteres Vorgehen

Entsprechend der in Kapitel 10 geschilderten, geplanten Arbeitsschritte, sind für das weitere Vorgehen folgende Aufgaben zu bearbeiten:

Die Präselektionskriterien sind auf die Datenbasis anzuwenden und entsprechende Datenausschlüsse vorzunehmen. Die überarbeitete Datenbank ist auf Datenlücken und notwendige zusätzliche Beprobungen zu überprüfen und ergänzende Beprobungspunkte sind festzulegen. Die zusätzliche Probenahme ist mit dem LANUV abzustimmen. Eine endgültige Festlegung der Beprobungspunkte wird bis Mitte/Ende Juli erwartet. Geplante Testauswertungen zu den Beschaffenheitskriterien und der Wahl des Eingangswertes (Mittelwert/Einzelanalyse) werden durchgeführt und die Ergebnisse dem Auftraggeber

vorge stellt. Erste Auswertungen können nach Eingang aller Analysenergebnisse erfolgen. In Bewertungseinheiten, in denen weitere Proben genommen werden, sind demzufolge die ergänzenden Probenergebnisse abzuwarten. Abgeschlossene Auswertungen werden zeitnah an die entsprechenden Geschäftsstellen vor Ort (Bezirksregierungen) zur Überprüfung und Abstimmung weitergeleitet. Bis zum Abschluss des Projektvorhabens werden zur Besprechung der Zwischenergebnisse voraussichtlich drei weitere Sitzungen mit dem projektbegleitenden Arbeitskreis erfolgen.

Krefeld, den 14.07.2017

Projektleiter:

Bearbeiterin:

Hansjörg Schuster

Alena Ullmann

11 Literaturverzeichnis

- ARGE-ELBE (2000): Multielementanalysen von Wasserproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse – Längsprofilbeprobung vom September 1997. 226 S.
- ARGE ERZBERGBAU - IHS & AHU AG (2012): Belastungsquellen des Erzbergbaus und mögliche Maßnahmen im Rahmen der Bewirtschaftungsplanung NRW. *Gutachten*, 164 S.
- BERGMANN, S.; FRITSCHKE, J.-G.; QUADFLIEG, A.; RICHTS, A.; WAGNER, B.; WALTER, T.; WOLTER, R. (2015): Hydrogeochemische Hintergrundwerte im Grundwasser und ihre Bedeutung für die Wasserwirtschaft. 22 S., Ad-hoc-Kleingruppe „Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer“, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser & Bund/Länder-Ausschuss Bodenforschung.
- BFG – BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE (HRSG.) (2016): Informationsplattform Undine. – [<http://undine.bafg.de/servlet/is/12109/index.html>, letzter Zugriff: 24.03.2017]
- BIRKE, M.; RAUCH, U.; RASCHKA, H.; WEHNER, H.; KRINGEL, R.; GÄBLER, H.-E.; KRIETE, C.; SIEWERS, U.; KANTOR, W. (2006): Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland – Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. *Vorabexemplar*, 641 S. (unveröffentlicht).
- C&E - CONSULTING UND ENGINEERING GMBH (2010): Ermittlung geogener Hintergrundbelastungen durch Schwermetalle in Oberflächengewässern des Landes Sachsen-Anhalt. *Abschlussbericht*, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft des Landes Sachsen-Anhalt.
- C&E - CONSULTING UND ENGINEERING GMBH (2011): Natürliche Hintergrundbelastung von Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen mit Schwermetallen. *Abschlussbericht*, 197 S., Landesamt für Natur Umwelt und Verbraucherschutz NRW.
- C&E - CONSULTING UND ENGINEERING GMBH (2012): Ermittlung geogener Hintergrundwerte für nichtsynthetische Schadstoffe in Fließgewässern des Freistaates Thüringen. *Abschlussbericht*, 125 S., Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (Auftraggeber).
- CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; DE BRUIJN, J.; VAN DEN HOOP, M.; VAN LEEUWEN, K.; VAN DE PLASSCHE, E.J. (2000): Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. – *Journal of Environmental Management*, **60**: 121-143.
- DEHNER, U. (2000): Ermittlung geogener Hintergrundwerte umweltrelevanter Spurenelemente im Flußgebiet der unteren Saale auf Basis stratigraphisch bodenkundlich orientierter Untersuchungen. – *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften*, B, **11**: 138 S., Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum im Fachbereich Geowissenschaften der

- Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg & Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt (Hrsg.), Halle (Saale).
- DIN 53804-1 - DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2002): Statistische Auswertungen - Teil 1: Kontinuierliche Merkmale. 19 S., Beuth-Verlag, Berlin.
- FAUTH, H.; HINDEL, R.; SIEWERS, U.; ZINNER, J. (1985): Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland - Verteilung von Schwermetallen in Wässern und Bachsedimenten. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- FELDWISCH, N.; LENDVACZKY, T.; GRÖNMEIER-HANDKE, K. - INGENIEURBÜRO FELDWISCH (2014): Digitale Bodenbelastungskarten für Auenbereiche der Erft und des Rotbaches. 60 S., Rhein-Erft-Kreis (Auftraggeber).
- FELDWISCH, N.; LENDVACZKY, T. - INGENIEURBÜRO FELDWISCH (2015): Hintergrundwerte für Schadstoffgehalte in Böden – Aktualisierung der Werte und Karten für Nordrhein-Westfalen. – *LANUV Fachbericht*, **66**: 50 S., Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (Hrsg.), Recklinghausen.
- FENT, K. (2013): Ökotoxikologie; Umweltchemie – Toxikologie – Ökologie. 4. Auflage, 392 S., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
- FÖRSTNER, U.; MÜLLER G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. 225 S., Springer Verlag, Berlin.
- FUCHS, S.; SCHERER, U.; WANDER, R.; BEHRENDT, H.; VENOHR, M.; OPITZ, D.; HILLEBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; GÖTZ, T. (2010): Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS – Nährstoffe, Schwermetalle und PAKs. – *UBA-Texte*, 45/2010, **FKZ 20424218/20524204**: 221 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).
- GALUSZKA, A. (2007): A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. - *Environ Geol*, **52**: 861-870, Springer.
- GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. (2011): Geochemical background – an environmental perspective. - *Mineralogia*, **42(1)**: 7-17.
- GREIF, A. & KLEMM, W. (2010): Geogene Hintergrundbelastungen: Oberflächenwassergenaue Ableitung von Referenzwerten geogener Hintergrundbelastungen für Schwermetalle und Arsen in der Wasserphase sowie im schwebstoffbürtigen Sediment sächsischer Fließgewässer im Einzugsgebiet des Erzgebirges/ Vogtlandes. – *Schriftenreihe des Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie*, **10**: 264 S., Dresden.
- GRWV (2016): Erste Verordnung zur Änderung der Grundwasserverordnung. – [<http://www.bmub.bund.de/themen/wasser-abfall-boden/binnengewasser/detailseite->

binnengewässer/artikel/erste-verordnung-zur-aenderung-der-grundwasserverordnung/, letzter Zugriff: 06.04.2017]

HELLMANN, H. (1999): Qualitative Hydrologie – Wasserbeschaffenheit und Stoff-Flüsse. – *Lehrbuch der Hydrologie*, **2**: 468 S., Gebrüder Borntraeger, Berlin.

HORNBURG, V. (2003): Natürliche Haupt- und Spurenelemente sowie wichtige Kennwerte von Locker- und Festgesteinen in Nordrhein-Westfalen. *Fachbeitrag*, Geologischer Dienst NRW.

HÖLTING, B.; COLDEWEY, W. G. (2005): Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und angewandte Hydrogeologie. 6. Auflage, München.

IFUA – INSTITUT FÜR UMWELT-ANALYSE (2011): Stoffsteckbriefe –
[<http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Intern/Dokumente/Stoffsteckbriefe>, letzter Zugriff: 05.04.2017]

IKSR – INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS (1993): Zusammenstellung von Informationen über die geogenen Stoffgehalte von Sedimenten und Schwebstoffen. – *Report*, **45/92**.

KLEIHAUER, S.; FÜHR, M.; HOMMEN, U.; HUND-RINKE, K.; HEIß, C. (2012): Bestimmung von stoffbezogenen Umweltqualitätskriterien – Ein Methodenvergleich von nationalen und internationalen Bewertungsgrundlagen. – *UBA-Texte*, 38/2012, **FKZ 363 01 260**: 215 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).

KUNKEL, R.; VOIGT, H.-J.; WENDLAND, F.; HANNAPPEL, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Umwelt/Environment, **47**: 204 S., Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Jülich.

LABO (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3. Auflage, 59 S.

LANUV (2013): Begleittext zur Veröffentlichung der Daten des 2. Monitoringzyklus (2009-2011). –
[http://www.elwasweb.nrw.de/elwasweb/metadaten/Anhang/Begleittext_2_Monitoringzyklus.pdf, letzter Zugriff: 06.04.2017]

LANUV (2014): Stoffsteckbriefe –
[<http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Intern/Dokumente/Stoffsteckbriefe>, letzter Zugriff: 05.04.2017]

LANUV (2016)^A: Jahreskenngrößen der Luftqualität in Nordrhein-Westfalen PM10 und Inhaltsstoffe / PM2,5 – Jahresmittelwerte und Überschreitungshäufigkeiten 01.01.2015 bis

- 31.12.2015. – [<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/berichte-und-trends/jahreskenngroessen-und-jahresberichte/2015/>, letzter Zugriff: 28.09.2016]
- LANUV (2016)b: Diskontinuierliche Immissionsmessungen 2015. – [<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/berichte-und-trends/ergebnisse-diskontinuierlicher-messungen/>, letzter Zugriff: 28.09.2016]
- LANUV (2016)c: GÜS-Datenbank; Access-DB. - [161004_Datenübermittlung_LANUV]
- LANUV (2017): GÜS-Datenbank Ergänzung; Access-DB. - [20170116_Datenübermittlung_LANUV_2]
- LANUV; MKULNV (2017): DPSIR Zuordnung – [20170222_Zuordnung_Pressure_Stoff_Hintergrundprojekt_RM_JE.xlsx]
- LAWA-AO (HRSG.) (2015): Berücksichtigung von natürlichen Hintergrundkonzentrationen bei der Beurteilung von Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen nichtsynthetischer Schadstoffe. - *Technische Anleitung zur OGewV*, **1**: 41 S.
- LEPELTIER, C. (1969): A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation. – *Economic Geology*, **64**: 538-550.
- LUDWIG, F. (2013): Geogene Hintergrundwerte der Hauptbestandteile und Spurenstoffe in hessischen Grundwässern. – *Geologische Abhandlungen Hessen*, **118**: 165 S., Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.), Wiesbaden.
- MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. (2000): Geochemischer Hintergrund – berechenbar? - In: WIPPERMANN, T. (HRSG.), Bergbau und Umwelt – Langfristige geochemische Einflüsse. – *Geowissenschaften+Umwelt*, 1-23.
- MEBANE, C.; ESSIG, D. (2003): Concepts and Recommendations for Using the „Natural Conditions“ Provisions of the Idaho Water Quality Standards. 44 S., Idaho Department of Environmental Quality (Hrsg.), Boise, Idaho.
- MEDERER, J.; HINDEL, R.; ROSENBERG, F.; LINHARD, E.; MARTIN, M. (1998): UAG „Hintergrundwerte“ der Ad-hoc-AG Geochemie Statusbericht Dezember 1996. – *Geologisches Jahrbuch*, **G, 6**: 130 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Staatliche Geologische Dienste in der BRD (Hrsg.), Hannover.
- MERKEL, B.; SPERLING, B. (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II. – *DVWK-Schriften*, **117**: 415 S., Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (Hrsg.).
- MKULNV (HRSG.) (2015): Steckbriefe der Planungseinheiten in den nordrhein-westfälischen Anteilen von Rhein, Weser, Ems und Maas – Bewirtschaftungsplan 2016-2021. –

[<http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/WRRL/Bewirtschaftungsplan/2015>, letzter Zugriff: 15.12.2016]

- MKULNV; LANUV; ACWA – AACHEN WASSER; GEOBASIS NRW (2014): Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 17. Auflage, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz NRW (Hrsg.), Düsseldorf.
- MKULNV; LANUV (2015)_A: Maßnahmenprogramm 2016-2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas. 228 S., Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.
- MKULNV; LANUV (2015)_B: Bewirtschaftungsplan 2016-2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas. 814 S., Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.
- MÜLLER, G. (1986): Schadstoffe in Sedimenten – Sedimente als Schadstoffe. – *Mitt. österr. geol. Ges.*, **79**: 107-126, Wien.
- NORRA, S.; HUCK, K.; SCHMIDT, F.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. (2000): Regionalisierung von geogenen Hintergrundwerten für die Fließgewässer in Baden-Württemberg. *Forschungsbericht*, Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.
- NRW-LEITFADEN (2009): Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer - Integriertes Monitoringkonzept der landesspezifischen, nationalen und internationalen Messprogramme -Teile A,B,C,D4. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.
- OGEWV (2016): Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20. Juni 2016. - *Bundesgesetzblatt*, Jahrgang 2016, **28(I)**, Bonn.
- OSTE, L.; ZWOLSMAN, G. J.; KLEIN, J. (2012): Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water and application of two methods in a case study. 104 S., Deltares (Hrsg.).
- OTTO, A. (2017): Grundwasserqualität - Messdaten. Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.) - [<http://www.lfu.bayern.de/wasser/grundwasserqualitaet/messdaten/index.htm>, letzter Zugriff: 06.04.2017]
- PETERS, A.; MERRINGTON, G.; CRANE, M. (2012): Estimation of background reference concentrations for metals in UK freshwaters. 49 S., Water Framework Directive – United Kingdom Technical Advisory Group (Hrsg.), Edinburgh.



- PK HGW – PERSONENKREIS HINTERGRUNDWERTE GRUNDWASSER (2014): Erläuterungen zum Web Map Service (WMS) „Hintergrundwerte im Grundwasser“. 24 S., Ad-hoc AG Hydrogeologie, Staatliche Geologische Dienste Deutschland.
- PRANGE, A. & MITARBEITER (1997): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen – Teilprojekt 2: Schwermetalle – Schwermetallspezies. *BMBF-Verbundvorhaben*, 02-WT 9355/4, Bd. 1-3, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht.
- PTKA-WTE – PROJEKTTRÄGER KARLSRUHE WASSERTECHNOLOGIE UND ENTSORGUNG (2000): Die Belastung der Elbe – Teil 2 Hintergrundbelastungen der deutschen Nebenflüsse. - *BMBF-Verbundvorhaben*, 192 S., Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe.
- REIMANN, C.; GARRETT, R. G. (2005): Geochemical background – concept and reality. – *Science of the Total Environment*, **350**: 12-27.
- RICHTLINIE 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. - *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 327**, 22.12.2000.
- RICHTLINIE 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 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. – *Amtsblatt der Europäischen Union*, **L348/84**, 14.12.2008.
- RICHTLINIE 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. – *Amtsblatt der Europäischen Union*, **L226/1**, 24.8.2013.
- RUHRVERBAND (2015): Ruhrgütebericht. 218 S.
- SALOMONS, W.; DE GROOT, A.J.; (1978): Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhine River. – In: KRUMBEIN, W.E. (Hrsg.), *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*. **1**: 149-162, Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- SCHENK, V. (2003): Natürliche Grundwasserbeschaffenheit – Definition und Abgrenzung gegen verwandte Begriffe. – *Grundwasser*, **8(2)**: 122-124, Hannover.
- SCHLEYER, R.; KERNDORFF, H. (1992): Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen – Eine Bestandsaufnahme für den vorbeugenden Grundwasserschutz sowie zur Erkennung von Grundwasserverunreinigungen. 249 S.

- SCHMIDT-WYGASCH, C. M. (2011): Neue Untersuchungen zur holozänen Genese des Unterlaufs der Inde. *Dissertation*, 362 S., Fakultät Georessourcen und Materialtechnik, RWTH-Aachen, Aachen.
- SCHNEIDER, P.; NEITZEL, P. L.; SCHAFFRATH, M.; SCHLUMPRECHT, H. (2003): Leibildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung – Referenzbedingungen und Qualitätsziele. – *UBA-Texte*, 15/03, **FKZ 200 24 226**: 195 S., Umweltbundesamt (Hrsg.), Berlin.
- SCHNEIDER, P.; LÄMMELE, A.; GOTTSCHALK, N.; VOIGT, I. (2014): Ermittlung von natürlichen Metall-Hintergrundkonzentrationen für die Gewässer Oker, Oder, Sieber, Söse und Innerste des Westharzes. – *Wasser und Abfall*, **4**: 32-41, Springer, Wiesbaden.
- SCHRÖDER, W.; PESCH, R.; ZECHMEISTER, H.; KRATZ, W.; HOLY, M.; HARMENS, H.; FAGERLI, H.; ILYIN, I. (2010): Atmosphärische Deposition und Anreicherung von Schwermetallen und Stickstoff in Natura-2000-Gebieten Deutschlands – Moosmonitoring Beitragsserie. – *Umweltwiss. Schadst. Forsch.*, **22**: 711-720, Springer-Verlag.
- SIEWERS, U.; HERPIN, U. (1998): Schwermetalleinträge in Deutschland – Moosmonitoring 1995/96. – *Geol. Jahrbuch*, D, **SD 2**: 199 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Staatliche Geologische Dienste (Hrsg.), Hannover.
- STASSNY, T. – DR. NEUMANN CONSULTING (2011): Digitale Bodenbelastungskarte StädteRegion Aachen – Teilgebiet 2. StädteRegion Aachen.
- TETZLAFF, B.; CHEN, S.; ELISON, P.; KONOPKA, R.; KUHR, P. (2013): Schwermetalle aus landwirtschaftlicher Flächennutzung? Ursachenanalyse von Kupfer- und Zinkeinträgen im Einzugsgebiet der Ems (NRW). *Abschlussbericht*, 250 S., Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. – *Geol. Soc. of Am. Bull.*, **72**, 175-192.
- WAGNER, B.; WALTER, T.; HIMMELSBACH, T.; CLOS, P.; BEER, A.; BUDZIAK, D.; DREHER, T.; FRITSCHKE, H.-G.; HÜBSCHMANN, M.; MARCZINEK, S.; PETERS, A.; POESER, H.; SCHUSTER, H.; STEINEL, A.; WAGNER, F.; WIRSING, G. (2011): Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Deutschlands als Web Map Service. – *Grundwasser*, **16(3)**: 155-162, DOI:10.1007/s00767-011-0161-1.
- WALTER, T. (2008): Determining natural background values with probability plots.- In: EU Groundwater Policy Developments Conference, UNESCO, Paris, France.
- WALTER, T.; BEER, A.; BROSE, D.; BUDZIAK, D.; CLOS, P.; DREHER, T.; FRITSCHKE, H.-G.; HÜBSCHMANN, M.; MARCZINEK, S.; PETERS, A.; POESER, H.; SCHUSTER, H.; WAGNER, B.; WAGNER, F.; WIRSING, G.; WOLTER, R. (2012): Determining natural background values with probability plots. – In: Groundwater Quality Sustainability: 331-341, CRC Press.

- WENDLAND, F.; HANNAPPEL, S.; KUNKEL, R.; SCHENK, R.; VOIGT, H. J.; WOLTER, R. (2005): A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. – *Water Science & Technology*, **51(3-4)**: 249-257.
- WENDLAND, F.; BERTHOLD, G.; BLUM, A.; ELSASS, P.; FRITSCHKE, J.-G.; KUNKEL, R.; WOLTER, R. (2008): Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). – *Desalination*, **226**: 160-168.
- ZUSTVU (2015): Zuständigkeitsverordnung Umweltschutz (ZustVU) vom 3. Februar 2015 (Fn 1) (Fn 2). Ministerium für Inneres und Kommunales Nordrhein-Westfalen (Hrsg.)
- ZUURDEEG, B.W.; VAN ENK, R.J.; VRIEND, S.P.; (1992): Natuurlijke Achtergrond gehalten van zware metalen en enkele andere sporenelementen in Nederlands oppervlaktewater. 100 S., Geochem-Research, Utrecht (in Dutch).

12 Anlagen

Anlage 1 – Weiterführende Literatur

- ANDER, E. L.; CASPER, S. (2008): Determination of Metal Background Reference Concentrations: Feasibility Study. *Science Report*, SC050063: 150 S., Environment Agency (Hrsg.), Bristol.
- ASBRAND, M.; DUSCHER, K.; HANNAPPEL, S.; KÜCKLICH, C.; JAKOBS, F. - FUGRO Consult GmbH; HYDOR Consult GmbH (2002): Hydrochemische Charakterisierung des Grundwassers in Berlin. 146 S., Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin.
- ATV-DVWK – DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V. (HRSG.) (2000): Die Elbe und ihre Nebenflüsse – Belastung, Trends, Bewertung, Perspektiven.
- BIRNER, T.; OELZE, A.; VON DAACKE, U.; HERMSDORF, A.; KUNZE, J. (2015): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg 2006-2012. 114 S., Landesamt für Umwelt Brandenburg (Hrsg.), Potsdam.
- BÖHM, E.; HILLEBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; SCHEMP, C.; FUCHS, S.; SCHERER, U. (2000): Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle in Gewässer. - *UBA-Texte*, 29/01, **FKZ 298 22 243**: 130 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).
- BÖHM, E.; HILLEBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; MÜLLER, B.; WIEDERHOLT, J.; HERRCHEN, M.; KLEIN, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. – *UBA-Texte*, 68/02, **FKZ 200 28 234**: 433 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).
- DUIJNISVELD, W. H. M.; GODBERSEN, L.; DILLING, J.; GÄBLER, H.-E.; UTERMANN, J.; KLUMP, G.; SCHEEDER, G. - BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (2008): Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser. *Fachbericht*, 163 S., Umweltbundesamt.
- FUCHS, S.; WANDER, R.; SCHERER, U. (2007): Relative Bedeutung der verschiedenen Zink-Emissionen für die regionalen Zinkkonzentrationen in deutschen Oberflächengewässern. 33 S., Universität Karlsruhe.
- FUCHS, S.; SCHERER, U.; HILLEBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; BEHRENDT, H.; OPITZ, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. – *UBA-Texte*, 54/02, **FKZ 200 22 233**: 166 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).
- GRIMM-STRELE, J.; BURK, K.; BARUFKE, K.-P.; FEUERSTEIN, W.; HEIDLAND, S.; KALTENBACH, D.; MAISCH, M.; REGNER, B.; SCHUHMAN, D.; SEIFERT, D.; STEKKER, D.; WEILLER-SCHÄFER, M.; WERNER K. (1994):

Grundwasserüberwachungsprogramm – Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit. 94 S., Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Karlsruhe.

HALLE, M.; MÜLLER, A. – PROJEKTEAM UMWELTBÜRO ESSEN & CHROMGRUEN (2014): Korrelationen zwischen biologischen Qualitätskomponenten und allgemeinen chemischen und physikalisch-chemischen Parametern in Fließgewässern. *LAWA-Projekt O 3.12*, 190 S., Bund/Länder- Arbeitsgemeinschaft Wasser.

HELLMANN, H. (2001): Definition der Hintergrund- bzw. Background-Konzentration – eine Übersicht. - *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **29(6–7)**: 391–398.

HEß, O.; SCHRÖDER, A.; KLASMEIER, J.; MATTHIES, M. (2004): Modellierung von Schadstoffflüssen in Flusseinzugsgebieten. – *UBA-Texte*, 19/04, **FKZ 298 65 402**: 174 S., Umweltbundesamt (Hrsg.).

HUDSON-EDWARDS, K. A.; MACKLIN, M. G.; BREWER, P. A.; DENNIS, I. A. (2008): Assessment of Metal Mining-Contaminated River Sediments in England and Wales. *Science Report*, SC030136/SR4: 55 S., Environment Agency (Hrsg.), Bristol.

HYDOR CONSULT GMBH (2007): Ermittlung von Beschaffenheitsmustern. *Abschlussbericht*, 117 S., Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.)

IKSR – INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS (2009): Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe. *Bericht*, **164**: 277 S., Koblenz.

IKSR – INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS (2015): Rheinmessprogramm Chemie 2015-2020. *Bericht*, **222**: 25 S., Koblenz.

LAWA (HRSG.) (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation.

LAWA-AO (HRSG.) (2016): Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Beurteilung von Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen von Blei und Nickel. - *Technische Anleitung zur OGewV*, 2: 9 S.

LUA – LANDESUMWELTAMT NRW (2005): Karten der Schwermetallgehalte in Oberböden Nordrhein-Westfalens. – *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz*, **21**: 53 S., Essen.

MKULNV; LANUV (2015): Maßnahmenprogramm 2016-2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas. 228 S., Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.

- MWH AMERICAS, INC. (2013): Ballard, Henry, and Enoch Valley Mines – Remedial Investigation and Feasibility Study – Background Levels Development Technical Memorandum. P4 Production LLC.
- PETERS, A.; MERRINGTON, G.; BROWN, B. (2009): Using biotic ligand models to help implement EQSs for metals under the WFD. *Science Report*, SC080021/SR7b: 82 S., Environment Agency (Hrsg.), Bristol.
- RICHTLINIE 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. – *Amtsblatt der Europäischen Union*, **L201/36**, 1.8.2009.
- RICHTLINIE 2014/101/EU der Kommission vom 30. Oktober 2014 zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. – *Amtsblatt der Europäischen Union*, **L311/32**, 31.10.2014.
- RÖSLER, H. J.; LANGE, H. (1976): *Geochemische Tabellen. 2. Auflage*, 674 S., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHNEIDER, P.; NILIUS, U.; LÄMMEL, A.; SCHMITT, A.; VOIGT, I. (2016): 1000 Years of Mining: What Means Geogenic Background of Metals in the Rivers of the Harz Mountains? - In: DREBENSTEDT, C.; PAUL, M. (HRSG.) (2016): *Proceedings IMWA - Mining Meets Water – Conflicts and Solutions*, 45-53.
- SIEWERS, U.; HERPIN, U.; STRÄßBURG, S. (2000): Schwermetalleinträge in Deutschland – Moos-Monitoring 1995/96 – Teil 2. – *Geol. Jahrbuch, D*, **SD 3**: 104 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Staatliche Geologische Dienste (Hrsg.), Hannover.
- UBA – UMWELTBUNDESAMT (HRSG.) (2002): Geo-referenzierte Expositionsabschätzung von Stoffen in Flüssen – UBA-Fachgespräch. - *UBA-Texte*, 52/03: 119 S.
- UTERMANN, J.; FUCHS, M.; DÜWEL, O. (2008): Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht. 71 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- WAGNER, B.; TÖPFNER, C.; LISCHIED, G.; SCHOLZ, M.; KLINGER, R.; KLAAS, P. (2003): Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Bayerns. – *GLA Fachberichte*, **21**: 250 S., Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), München.



- ZACHMANN, D. W.; VAN DER VEEN, A.; FRIESE, K. (2013): Floodplain lakes as an archive for the metal pollution in the River Elbe (Germany) during the 20th century. - *Applied Geochemistry*, **35**: 14–27.
- ZACHMANN, D. W.; TRIPKE, C.; MÜLLER, S. (2008): Hintergrundwerte und Schwermetallbelastung von Sedimenten im Bereich von Fließgewässern am Beispiel des Oderhaffs. – *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **1**: 11-14.

Anlage 2 – Übersichtskarten Stoffkulisse

Im Folgenden werden NRW-Übersichtskarten für die einzelnen Untersuchungsparameter dargestellt (Abb. 32-53). Die Karten bilden parameterbezogen jene OFWK ab, die im dritten Monitoringzyklus Überschreitungen der UQN oder des OW aufweisen (OFWK sind für die Wasserphase orange, für die Schwebstoffphase blau eingefärbt). Für die entsprechenden OFWK sind im Rahmen des Projektvorhabens natürliche Hintergrundwerte zu ermitteln (ausgenommen werden dabei Schifffahrtskanäle). Die betroffenen Bereiche werden im Verlauf des Projektes dem Begriff der Stoffkulisse gleichgesetzt.

Anmerkung: Die Beurteilung, der in Abbildung 41 und 43 (Stoffkulisse Blei und Nickel) aufgezeigten OFWK, erfolgte nicht basierend auf der Bioverfügbarkeit von Blei und Nickel. Nach erfolgter Neubewertung, werden die entsprechenden Stoffkulissen korrigiert.

ÜBERSCHREITUNGEN DER BEURTEILUNGSWERTE IN DER WASSERPHASE

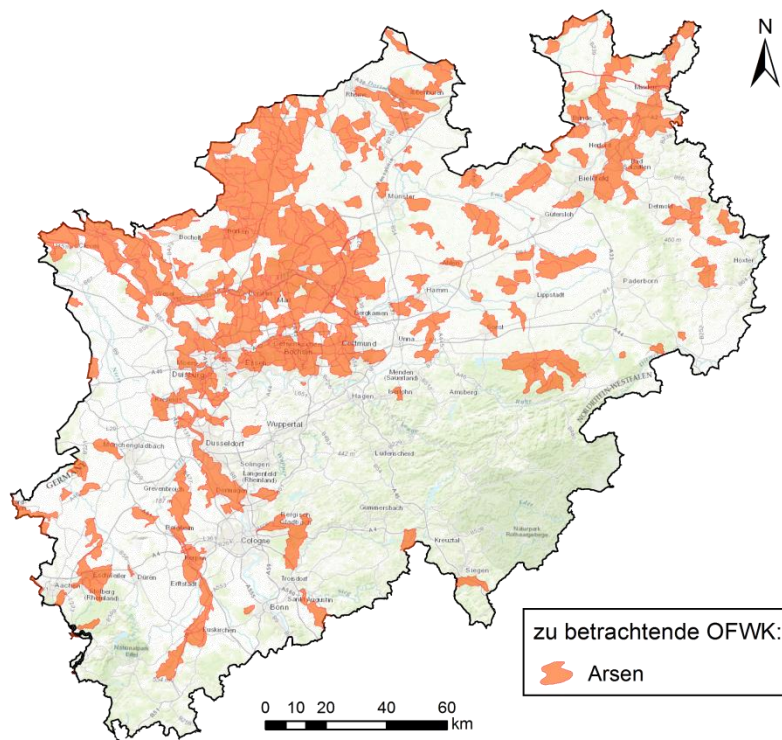


Abbildung 32: Stoffkulisse Arsen - OFWK mit Überschreitung des OW für Arsen (in der Wasserphase)

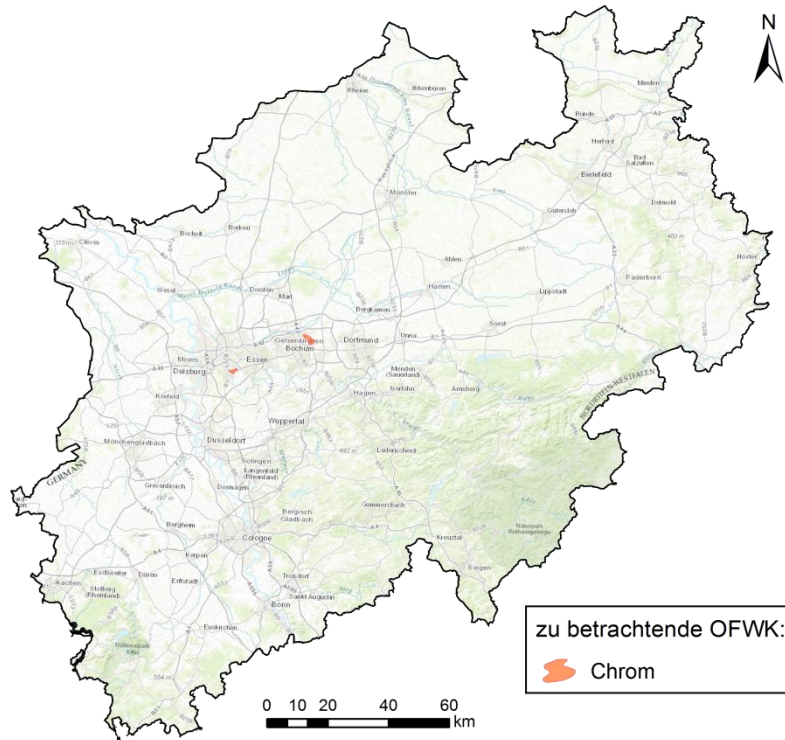


Abbildung 33: Stoffkulisse Chrom - OFWK mit Überschreitung des OW für Chrom (in der Wasserphase)

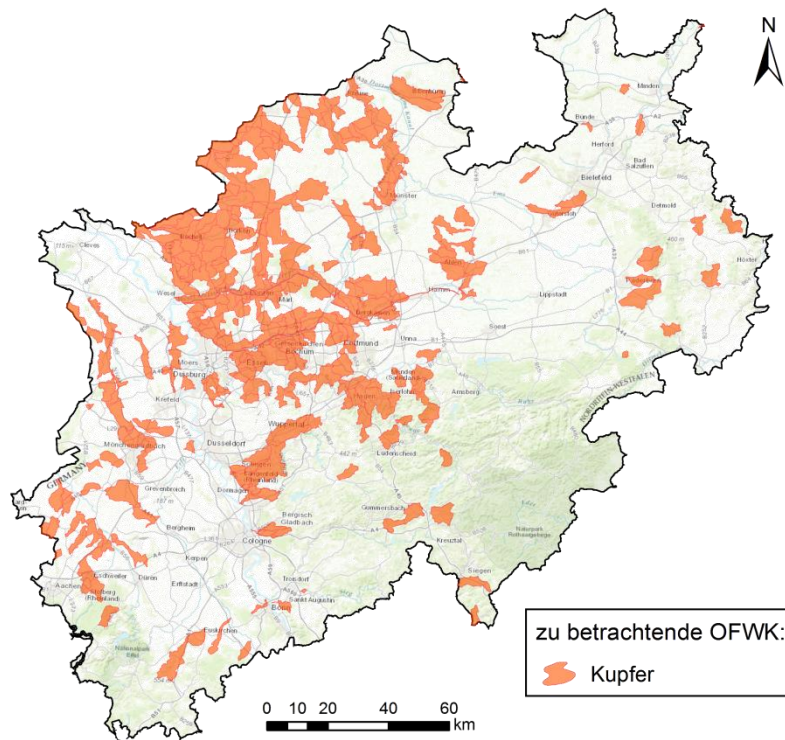


Abbildung 34: Stoffkulisse Kupfer - OFWK mit Überschreitung des OW für Kupfer (in der Wasserphase)

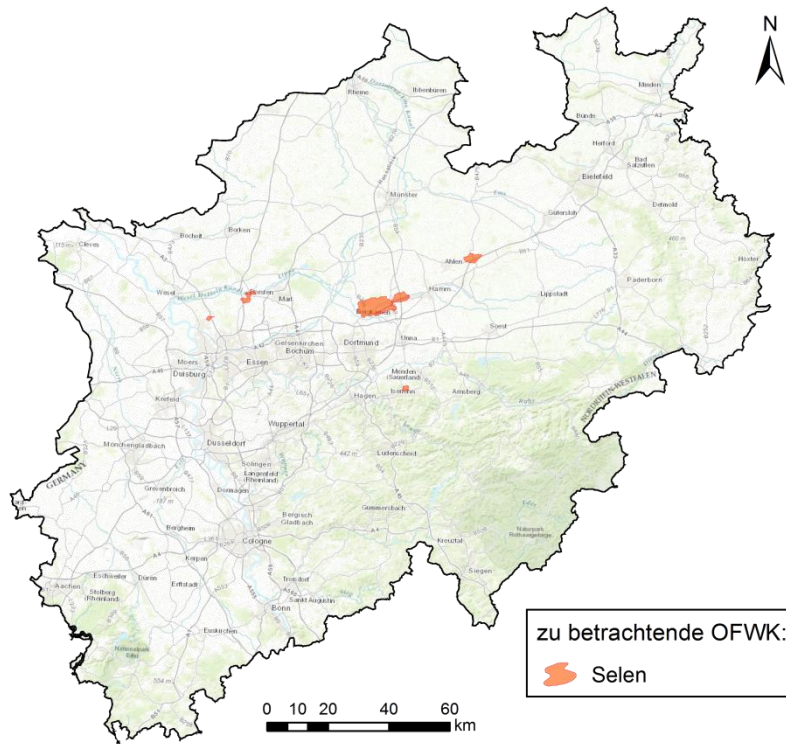


Abbildung 35: Stoffkulisse Selen - OFWK mit Überschreitung der UQN für Selen (in der Wasserphase)

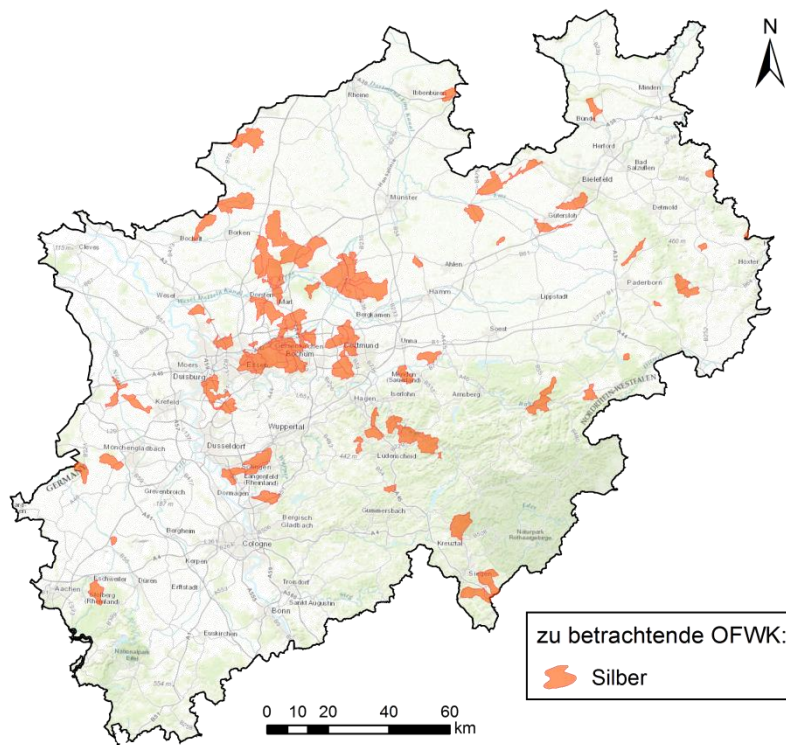


Abbildung 36: Stoffkulisse Silber - OFWK mit Überschreitung der UQN für Silber (in der Wasserphase)

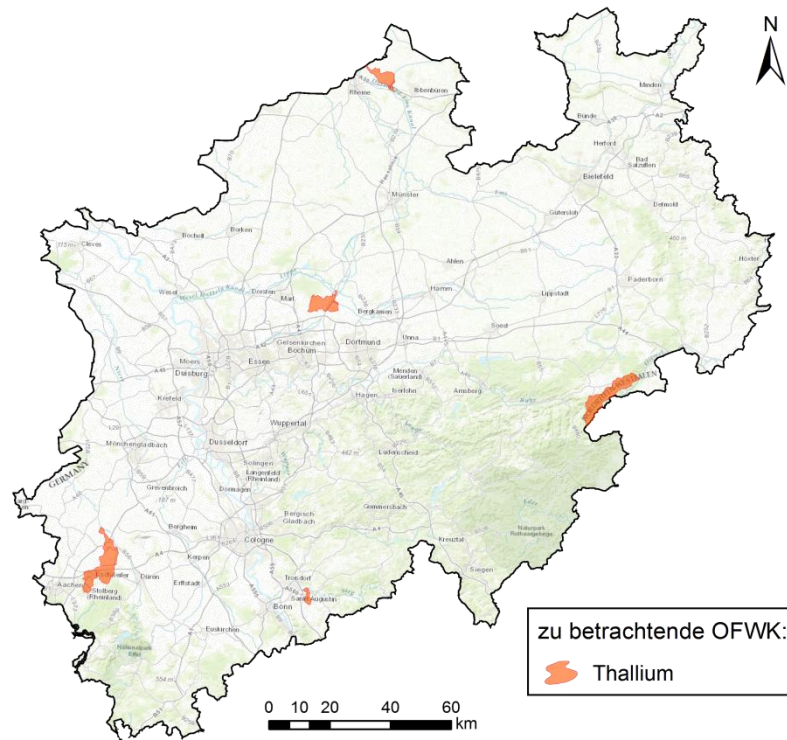


Abbildung 37: Stoffkulisse Thallium - OFWK mit Überschreitung der UQN für Thallium (in der Wasserphase)

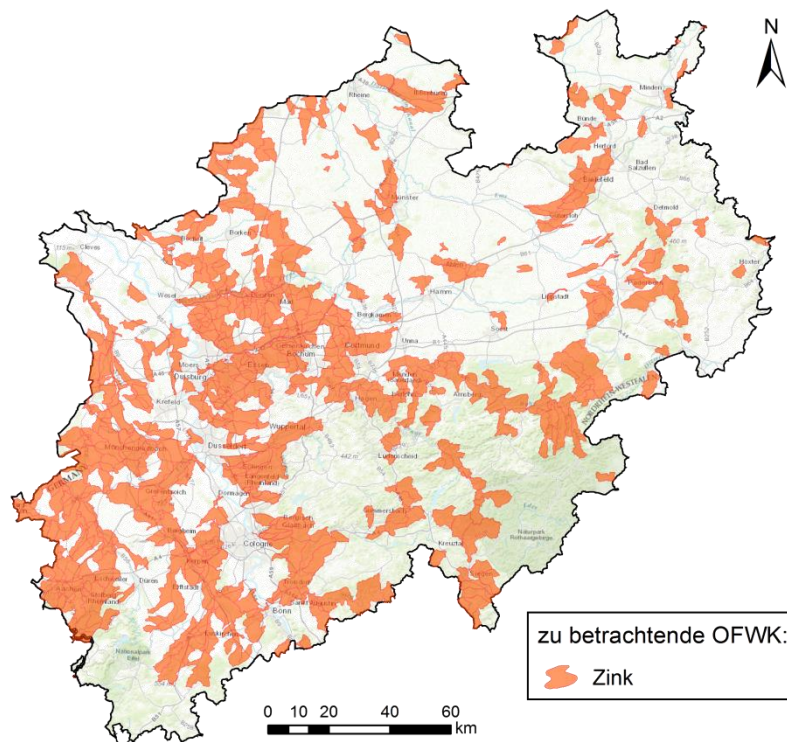


Abbildung 38: Stoffkulisse Zink - OFWK mit Überschreitung des OW für Zink (in der Wasserphase)

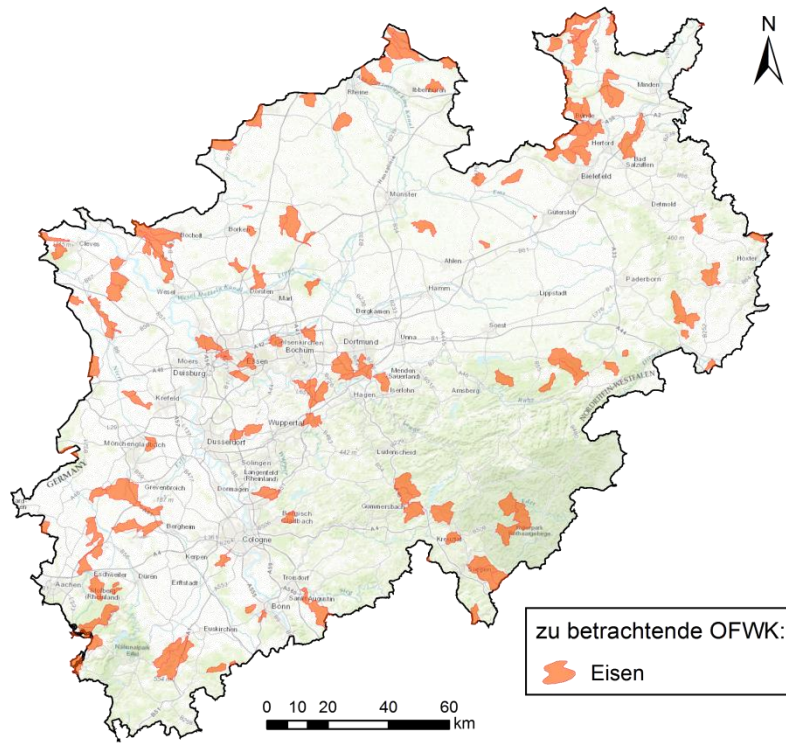


Abbildung 39: Stoffkulisse Eisen - OFWK mit Überschreitung des OW für Eisen (in der Wasserphase)

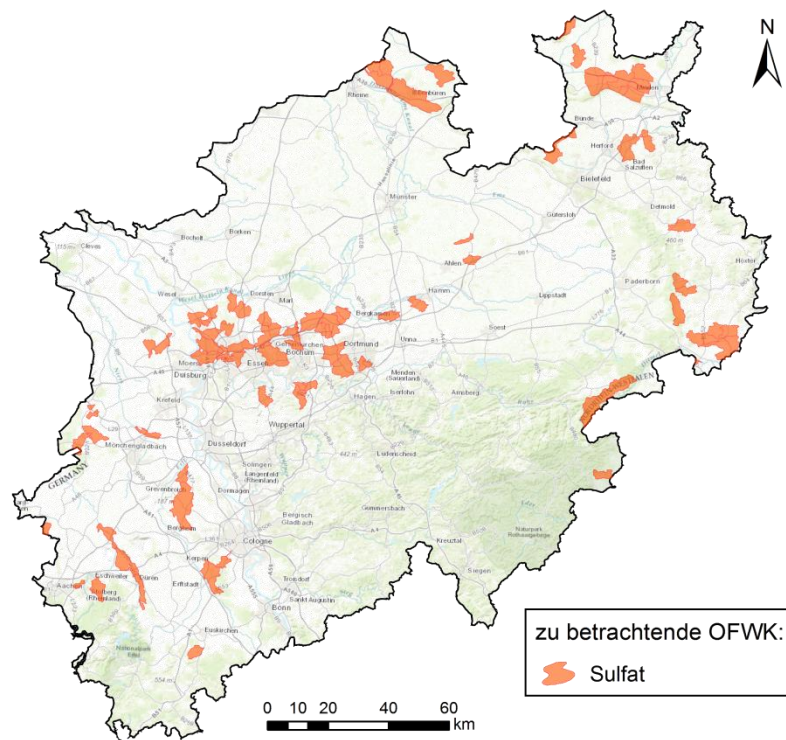


Abbildung 40: Stoffkulisse Sulfat - OFWK mit Überschreitung des OW für Sulfat (in der Wasserphase)

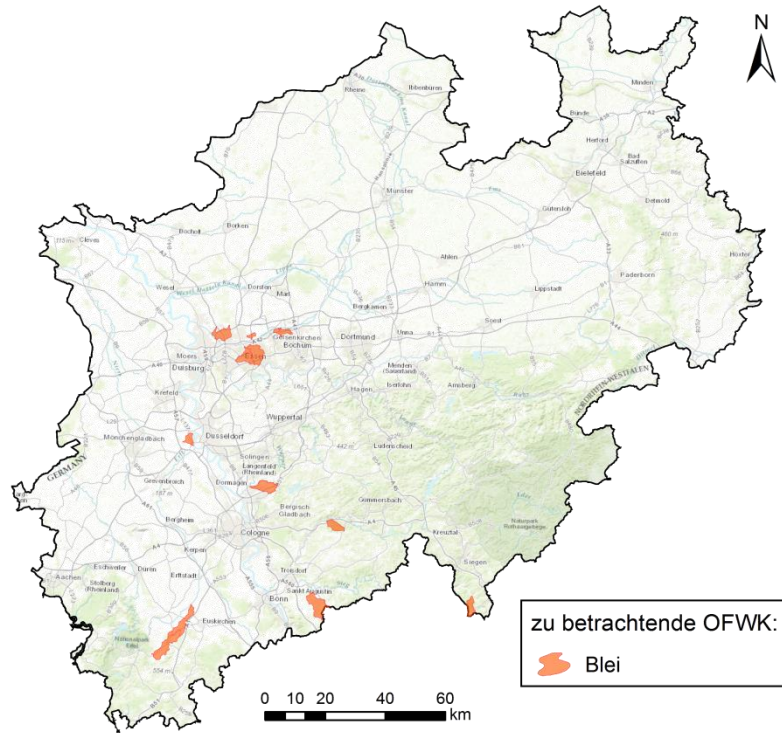


Abbildung 41: Stoffkulisse Blei - OFWK mit Überschreitung der UQN für Blei (in der Wasserphase)

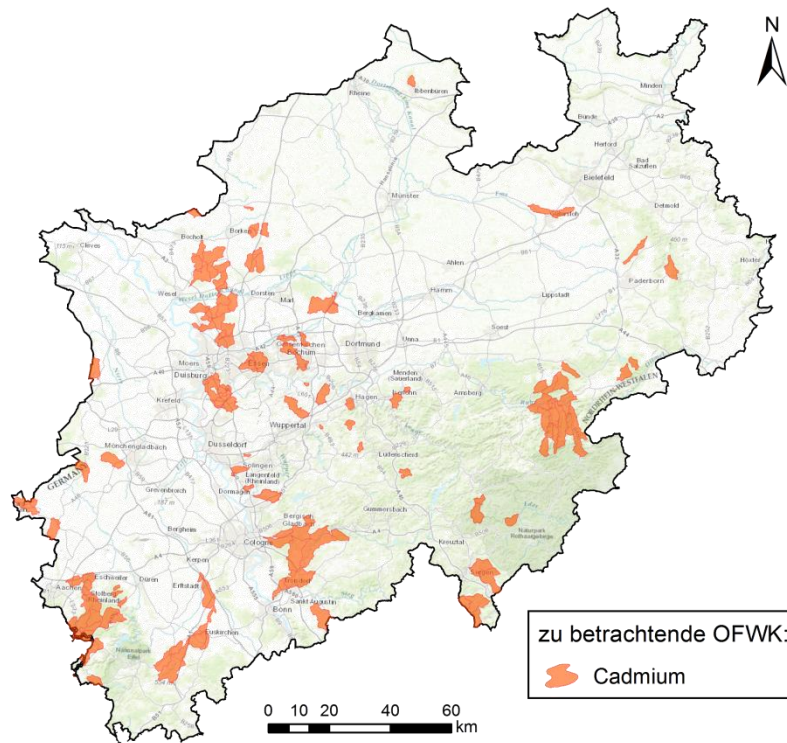


Abbildung 42: Stoffkulisse Cadmium - OFWK mit Überschreitung der UQN für Cadmium (in der Wasserphase)

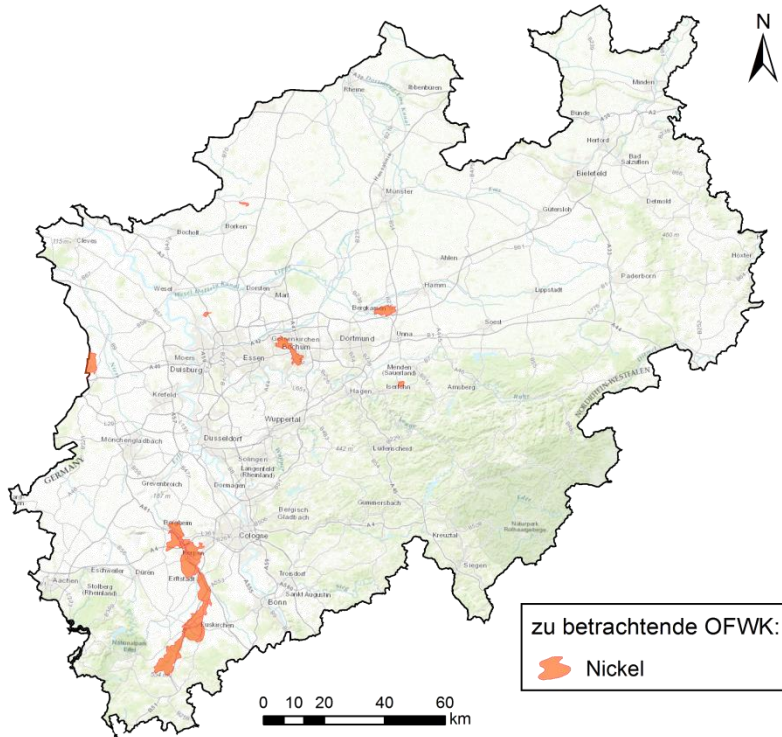


Abbildung 43: Stoffkulisse Nickel - OFWK mit Überschreitung der UQN für Nickel (in der Wasserphase)

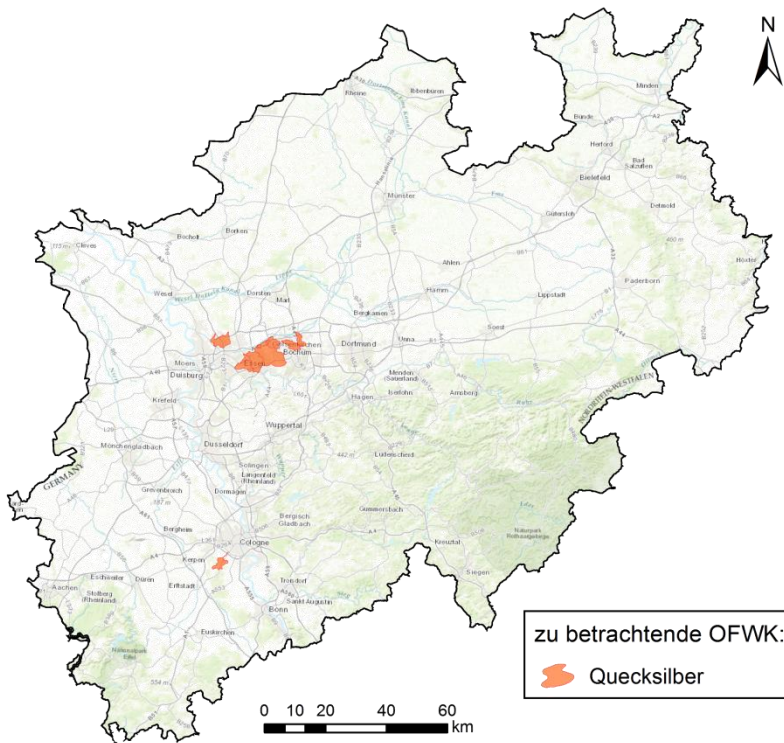


Abbildung 44: Stoffkulisse Quecksilber - OFWK mit Überschreitung der UQN für Quecksilber (in der Wasserphase)

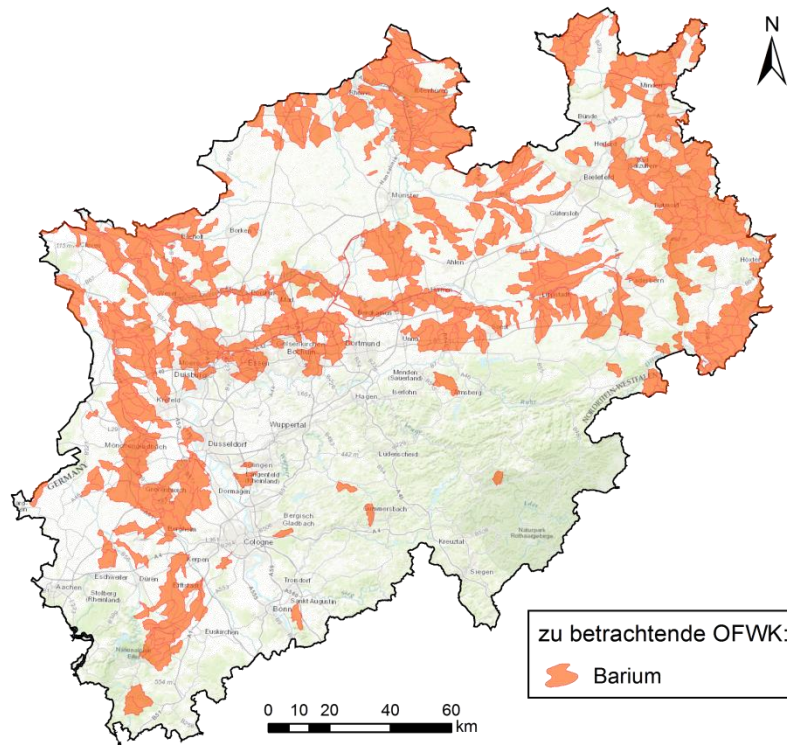


Abbildung 45: Stoffkulisse Barium - OFWK mit Überschreitung des OW für Barium (in der Wasserphase)

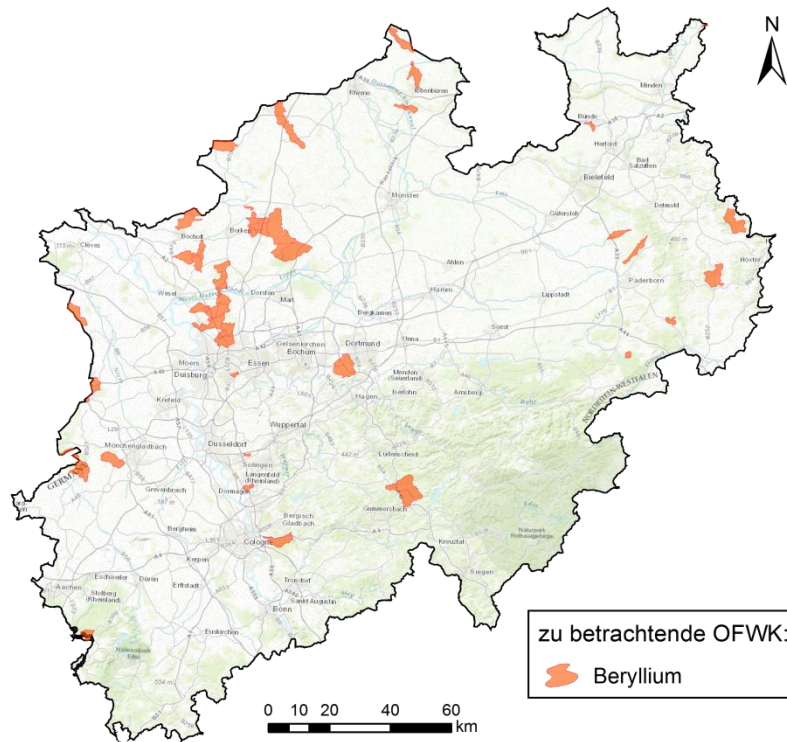


Abbildung 46: Stoffkulisse Beryllium - OFWK mit Überschreitung des OW für Beryllium (in der Wasserphase)

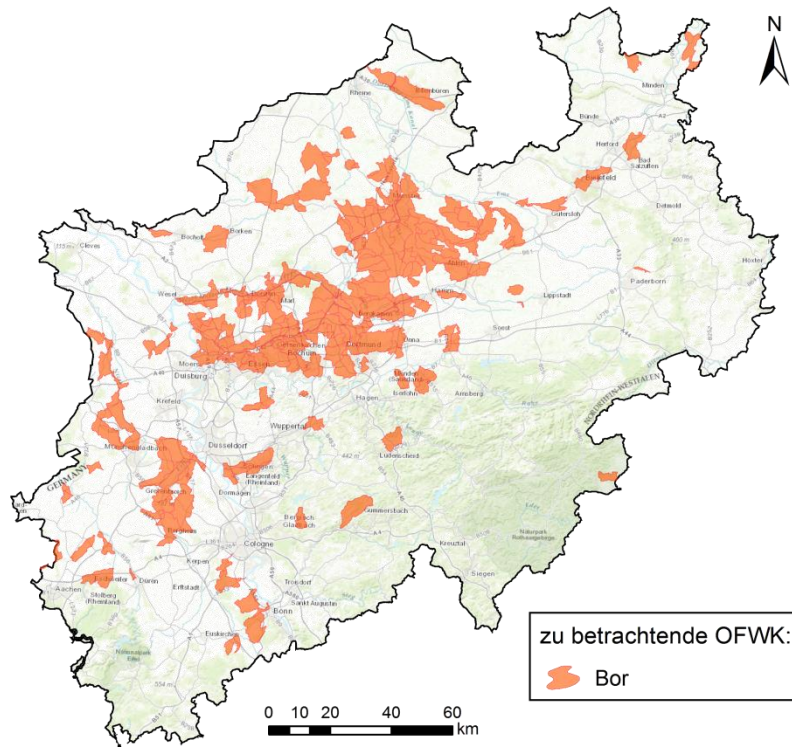


Abbildung 47: Stoffkulisse Bor - OFWK mit Überschreitung des OW für Bor (in der Wasserphase)

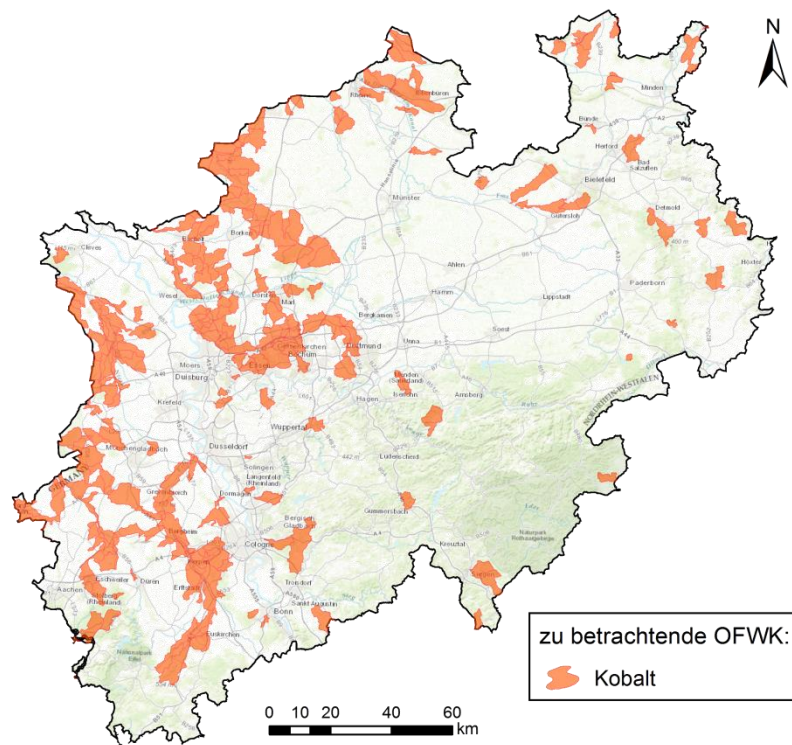


Abbildung 48: Stoffkulisse Kobalt - OFWK mit Überschreitung des OW für Kobalt (in der Wasserphase)

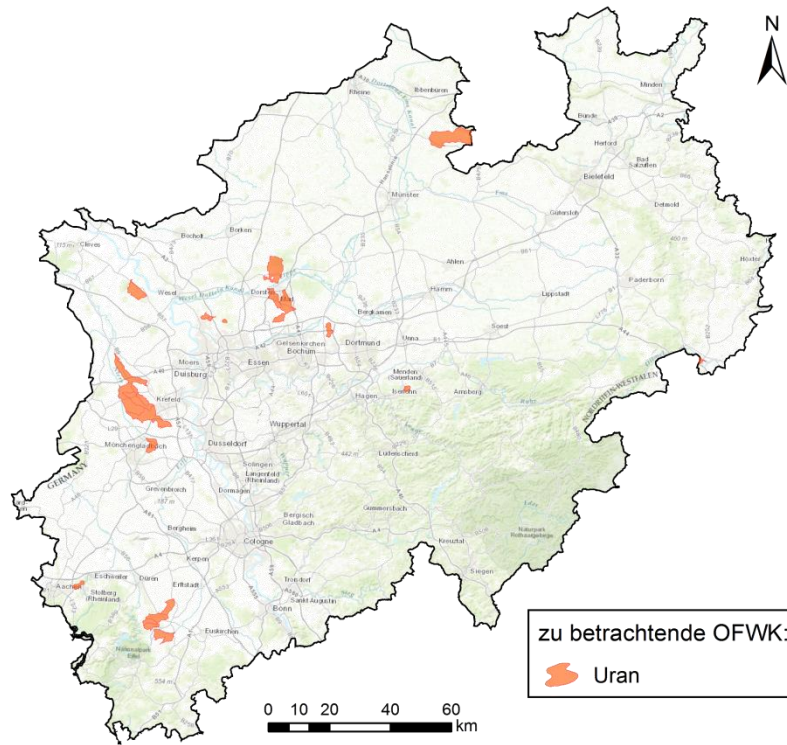


Abbildung 49: Stoffkulisse Uran - OFWK mit Überschreitung des OW für Uran (in der Wasserphase)

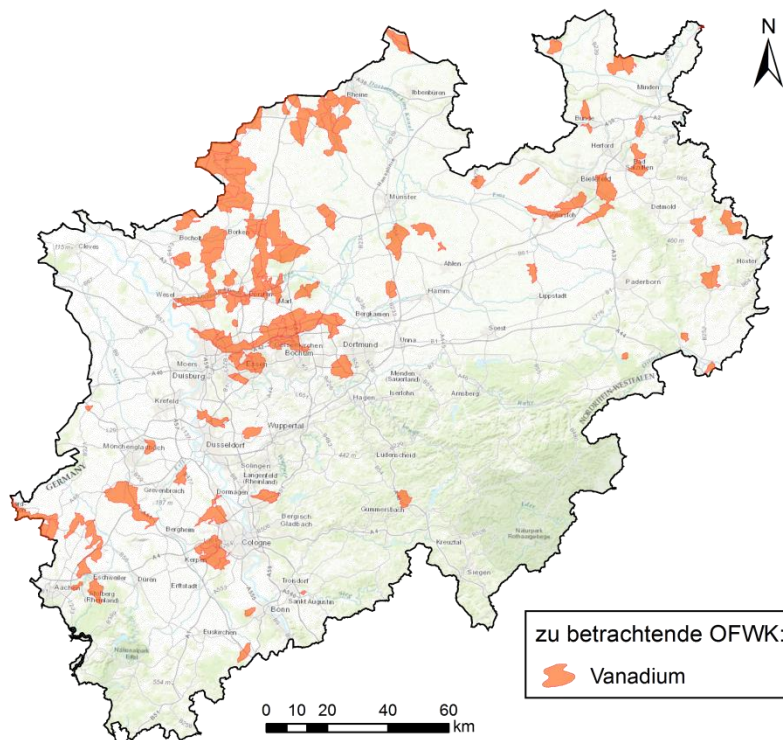


Abbildung 50: Stoffkulisse Vanadium - OFWK mit Überschreitung des OW für Vanadium (in der Wasserphase)

ÜBERSCHREITUNGEN DER UMWELTQUALITÄTSNORM IN DER SCHWEBSTOFFPHASE

Darstellung jener Parameter, die für die Schwebstoffphase eine UQN besitzen.

Anmerkung: Für Chrom wurden im dritten Monitoringzyklus in der Schwebstoffphase keine Normüberschreitungen erfasst.

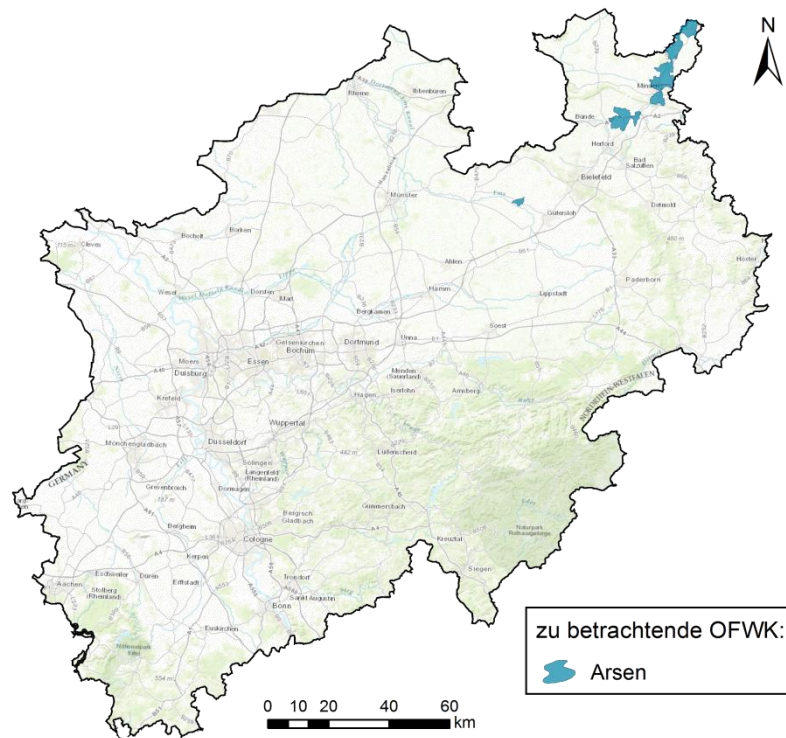


Abbildung 51: Stoffkulisse Arsen - OFWK mit Überschreitung der UQN für Arsen (in der Schwebstoffphase)

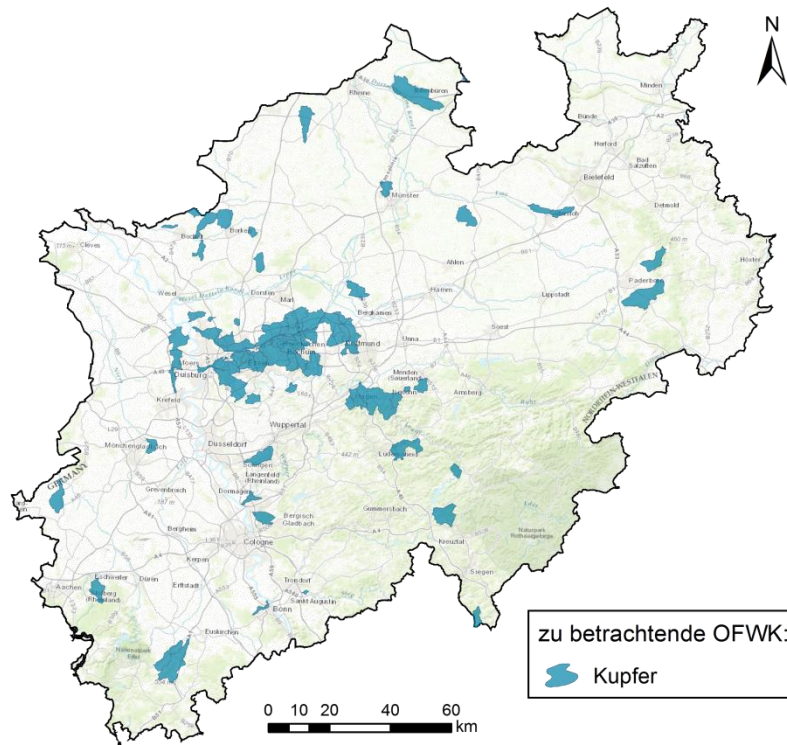


Abbildung 52: Stoffkulisse Kupfer - OFWK mit Überschreitung der UQN für Kupfer (in der Schwebstoffphase)

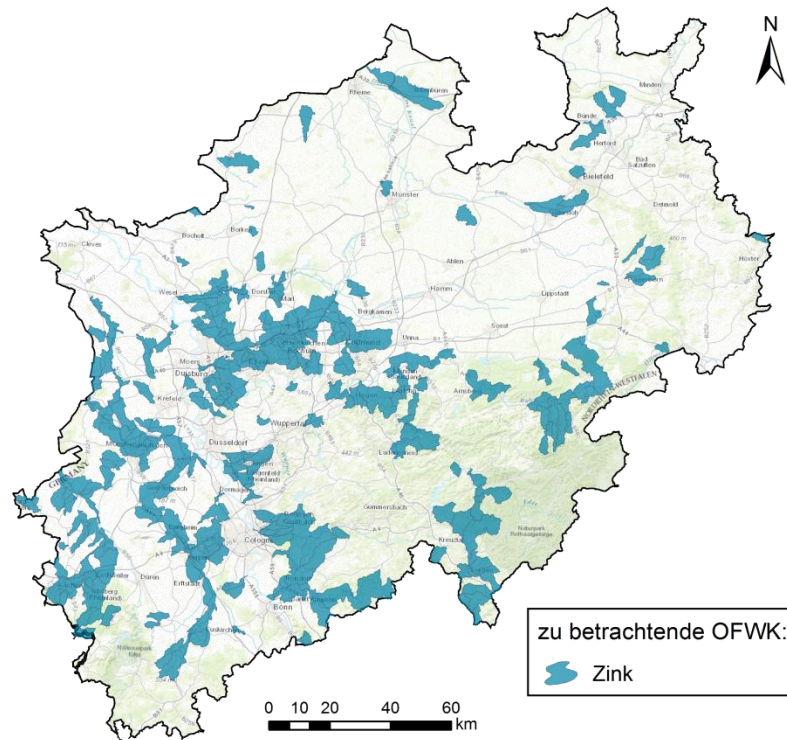


Abbildung 53: Stoffkulisse Zink - OFWK mit Überschreitung der UQN für Zink (in der Schwebstoffphase)

Anlage 3 – Methoden

Im Folgenden werden ergänzend zu Kapitel 6.2 jene Auswerteverfahren aufgegriffen, die im Rahmen abgeschlossener Studien bereits zur Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte verwendet, für das vorliegende Projektvorhaben jedoch als nicht zielführend eingestuft wurden. Die Verfahren werden kurz erläutert und hinsichtlich Anwendbarkeit eingeschätzt.

ZU 6.2.1 DIREKTE VERFAHREN

Der durch OSTE ET AL. (2012) beschriebene '**Clean Stream'-Ansatz** stützt sich auf Analysen (weitestgehend) unbelasteter Gewässer. Diese sind vor allem in oberstromigen Gewässerabschnitten (nahe den Quellbereichen) zu erwarten. Da in der heutigen Zeit Gewässer zunehmend durch anthropogene Tätigkeiten beeinflusst und Verschmutzungen nicht nur punktuell, sondern auch diffus (ubiquitär) in die Umwelt eingetragen werden, können nur noch vereinzelte Gewässerabschnitte als 'unbeeinflusst' angesehen werden. Als unbelastet einzustufende Gewässerproben stehen somit nur begrenzt zur Verfügung.

Aus diesem Grund folgt der 'Clean Stream'-Ansatz einer überregionalen/ internationalen Herangehensweise. So werden nicht nur Daten aus dem unmittelbaren Untersuchungsgebiet genutzt, sondern auch Datensätze aus anderen (europäischen) Regionen fließen mit in die Auswertungen ein. Voraussetzung dafür ist eine vergleichbare Geologie der Regionen. Wie auch bei dem Verfahren nach Schleyer & Kerndorff wird der Hintergrundwert schließlich als Perzentilwert (50./90. Perzentil) ermittelt.

Die grenzüberschreitende Akquirierung von Eingangsdaten ermöglicht die Zusammenstellung einer umfangreicheren Datenbasis. Obwohl eine vergleichbare Geologie als Ausgangskriterium angesetzt wird, ist die Repräsentativität der verschiedenen Probenlokationen und somit die Vergleichbarkeit der Eingangsdaten nicht sichergestellt. Rahmenbedingungen wie das Klima, Relief, Erosion, die Menge an organischem Material, die Anwesenheit unterschiedlicher (Mikro-) Organismen u.a. nehmen ebenfalls Einfluss auf den Stoffgehalt der Gewässer. So kann es in geologisch vergleichbaren Regionen zu abweichenden Stoffumsätzen kommen. Als Resultat wird der Übertrag von Gewässeranalysen von einer Region auf eine andere als kritisch erachtet. Darüber hinaus bestehen in anderen Ländern andere Qualitätsstandards sowohl was die Probenahme als auch die Analytik betrifft, so dass eine gemeinschaftliche Auswertung verstärkt mit Unsicherheiten behaftet ist.

Aus diesen Gründen wird von einer grenzübergreifenden Zusammenführung von Gewässerproben, wie sie der 'Clean Stream'-Ansatz vorsieht, im Rahmen des Projektvorhabens abgesehen.

TUREKIAN & WEDEPOHL haben 1961 mit dem sogenannten **Tongesteinsstandard** tabellarisch die geochemische Verteilung maßgeblicher Elemente in der Erdkruste zusammengefasst. Die angegebenen Kennwerte wurden basierend auf umfassenden Literaturstudien für drei übergeordnete Gesteinsgruppen zusammengestellt. Die Gruppe der 'Vulkanischen Gesteine' umfasst ultrabasische Gesteine, magmatische Tiefengesteine (wie z.B. Granit, Granodiorit, Syenit) und Basalt. Unter 'Sedimentgesteine' fallen sowohl Schiefer als auch Sandsteine sowie Karbonatgesteine und in der Kategorie der 'Tiefseesedimente' werden Elementkonzentrationen für Karbonatgesteine und Tone erfasst.

Bei dem Tongesteinsstandard handelt es sich somit um Kennwerte einer weltweit durchgeführten Literaturlauswertung. Im Falle von Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern kann eine Zusammenstellung von Literaturwerten nicht als zielführend erachtet werden. Die Gewässer beschreiben dynamische Systeme, die nicht überregional vergleichbar sind und systembezogener Betrachtungen bedürfen. Des Weiteren sind Literaturrecherchen mitunter mit Unsicherheiten (beispielweise bezüglich der Kenntnis von Probenahme sowie der analytischen Methode o.ä.) behaftet.

Da sich die ermittelten Elementkonzentrationen auf das Gestein beziehen, kann kein direkter Übertrag der Werte auf die Oberflächengewässer erfolgen. Gegebenenfalls kann der Tongesteinsstandard im Rahmen des Projektes als Plausibilisierungshilfe Anwendung finden, indem er als Referenzwert für die Gewässersedimente eingesetzt wird. Hierbei ist zu beachten, dass der Tongesteinsstandard infolge der groben Untergliederung der Gesteinsgruppen nur als Orientierung dient und lokale geochemische Besonderheiten nicht erfasst sind.

ZU 6.2.2 INDIREKTE (STATISTISCHE) VERFAHREN

Der **Geoakkumulationsindex I_{geo}** beschreibt „ein Maß für die Höhe der Belastung eines Sedimentes oder Bodens mit anorganischen oder organischen umweltrelevanten Spuren- und Abfallstoffen sowie mit Bioelementen“ (MÜLLER 1986). Dabei werden heutige Konzentrationen in Bezug mit präzivilisatorischen Konzentrationen (i.d.R. in Form des Tongesteinsstandard) gesetzt:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{B_n \cdot 1,5}$$

I_{geo} Geoakkumulationsindex

C_n gemessene Konzentration des Elementes in der Tonfraktion des Sediments

B_n geochemischer Background des Elementes in Tongesteinen (z.B. Tongesteinsstandard)

Die Einteilung der Ergebnisse erfolgt in sechs Klassen von 'praktisch unbelastet' bis 'übermäßig belastet'. Der Geoakkumulationsindex ermöglicht somit ausschließlich eine Einschätzung der Belastungssituation eines Sedimentes oder Bodens und kann nicht für die Ermittlung von Hintergrundwerten herangezogen werden.

Für die Ermittlung von natürlichen Hintergrundkonzentrationen wurde durch HELLMANN (1999) eine Methode beschrieben, die sich auf die **Konzentrations-Abfluss-Beziehung** eines Stoffes stützt. Die Gesamtbelastung eines Gewässers wird dabei in Bezug zu seinem Abfluss gesetzt, in einen natürlichen und anthropogenen Anteil differenziert und anschließend der natürliche Hintergrund berechnet.

Das Vorgehen stützt sich auf die Annahme, dass sich natürliche Konzentrationen in einem Gewässer unabhängig vom Abfluss konstant verhalten. Punktförmige und frachtkonstante Stoffeinleitungen zeigen wiederum einen hyperbolisch abnehmenden Konzentrationsverlauf bei zunehmendem Abfluss. Trägt man somit die gemessenen Stoffkonzentrationen (y-Achse) gegenüber den gemessenen Abflusswerten (x-Achse) in ein Koordinatensystem auf, folgt die Kurve einem positiven Hyperbelast (Abb. 54). Mit zunehmendem Abfluss nähert sich dieser asymptotisch einem Wert an. Dieser Wert wird als die natürliche Hintergrundkonzentration angenommen (HELLMANN 1999). Dabei weist SCHNEIDER ET AL. (2003) darauf hin, dass der asymptotische Wert (die natürliche HGK) nach HELLMANN (1999) nicht durch eine Regressionsberechnung ermittelt, sondern anhand des maximal gemessenen Abflusses berechnet wird.

Schema zur graphischen Ermittlung des nat. Hintergrundes

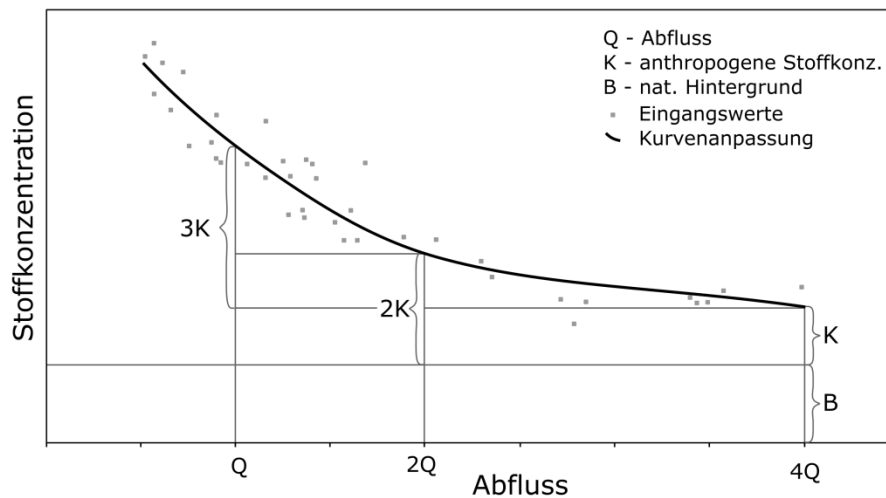


Abbildung 54: Schema zur Ermittlung des zahlenmäßigen, natürlichen Hintergrundwertes über die graphische Darstellung der Konzentrations-Abflussbeziehung nach HELLMANN (1999) (verändert nach HELLMANN 1999)

Abbildung 54 zeigt schematisch das Vorgehen zur Ermittlung des geogenen Hintergrunds entsprechend der Konzentrations-Abfluss-Beziehung nach HELLMANN (1999). Der Kurvenverlauf wird durch die Modellgleichung der Form $y = a + b/x$ beschrieben. Zur Ermittlung des natürlichen Hintergrundwertes werden für die Abflüsse Q, 2Q, 4Q die zugehörigen Stoffkonzentrationen c_Q , c_{2Q} , c_{4Q} berechnet. In der Graphik wird dieser Schritt anhand von Hilfsgeraden visualisiert. Die Differenz zwischen der Stoffkonzentration c_{4Q} und c_Q ergibt den Wert für 3K. Der geogene

Hintergrund B lässt sich anschließend als Differenz von c_{4Q} und K errechnen (HELLMANN 1999). Welche Abflusswerte für die Berechnungen genutzt werden, wird durch den jeweiligen Bearbeiter/die jeweilige Bearbeiterin festgelegt. Bei großen Gewässern empfiehlt HELLMANN (1999) Abflusswerte von 1000, 2000 und 4000 m³/s (Q, 2Q, 4Q) zu nutzen.

Die beschriebene Modellvorstellung setzt voraus, dass bei der Datenerhebung konstante Rahmenbedingungen bestehen. In der praktischen Umsetzung ergeben sich diesbezüglich jedoch verschiedene Schwierigkeiten. Treten beispielsweise stark schwankende punktuelle Stoffeinleitungen oder diffuse Einträge (Landwirtschaft, Luft, ...) in das Gewässer auf, erschwert dies die Kurvenanpassung. Zugleich kann es im Gewässer z.B. zu einer Remobilisierung von Stoffen kommen, so dass sich der entsprechende Hintergrundwert nicht konstant verhält, sondern gegebenenfalls mit steigendem Abfluss ebenfalls ansteigt. Abbauvorgänge oder Anreicherungsprozesse von organischen und anorganischen Material können sich ebenfalls störend auf das Verfahren auswirken (HELLMANN 1999, C&E 2011).

Während das Verfahren 1974 im Falle des Rheins erfolgreich angewendet wurde (HELLMANN 1999), ergaben die Berechnungen in SCHEIDER ET AL. (2003) zu Theorie widersprüchliche Ergebnisse und das Verfahren wurde als nicht durchführbar eingestuft. Zudem steht, laut Angabe des LANUV, nur eine begrenzte Anzahl an Datensätzen mit der benötigten Parameterkombination Abfluss-Konzentration zur Verfügung, so dass keine landesweite Auswertung erfolgen kann. Aus diesen Gründen wurde das Verfahren der Abfluss-Konzentrations-Beziehung im Rahmen des Projektvorhabens als nicht anwendbar eingestuft.

MODELLIERUNG

Verschiedene Studien, die sich mit der Wasserbeschaffenheit in Gewässern auseinandersetzen, nutzen Modelle, um die Prozesse innerhalb eines Untersuchungsgebietes abzubilden und zu interpretieren. Je nach Aufgabenstellung und Zielsetzung kommen unterschiedliche Modelle zum Einsatz.

Mit Hilfe des Modells MONERIS lassen sich Stoffemissionen aus punktuellen und diffusen Quellen in Oberflächengewässer quantifizieren. Auf diese Weise können Belastungsschwerpunkte identifiziert und zielorientierte Maßnahmenprogramme entwickelt werden. Unter anderem zeigen FUCHS ET AL. (2010) die Arbeitsschritte für die Modellierung in MONERIS auf und präsentieren Ergebnisse für die Stoffeintragsmodellierungen deutscher Flussgebiete.

Sowohl C&E (2011) als auch KUNKEL ET AL. (2004) verweisen auf die Hydro(geo)chemische Modellierung mit dem Computerprogramm PhreeqC. Mittels numerischer und inversiver Verfahren lassen sich auf diese Weise aquatische Systeme analysieren und interpretieren. Das Modell baut dabei auf thermodynamischen Daten (z.B. Reaktionsgleichung, Löslichkeitsprodukte) und möglichst vollständigen und umfassenden wasserchemische Analysen auf (C&E

2011). KUNKEL ET AL. (2004) merkt an, dass durch eine Anpassung der Modellbedingungen auch eine potentiell natürliche Situation für ein aquatisches System modelliert werden kann.

Im Jahr 2012 wurde durch das Forschungszentrum Jülich eine Studie zur 'Ursachenanalyse von Kupfer- und Zinkeinträgen im Einzugsgebiet der Ems' abgeschlossen (TETZLAFF ET AL. 2013). Um die Herkunft der Schwermetalleinträge zu ergründen, kam eine Kombination von Modellen und Bilanzierungswerkzeugen zum Einsatz. Mit Hilfe des Wasserhaushaltsmodells GROWA wurden die austragsrelevanten Abflusskomponenten modelliert (Oberflächenabfluss, Drainageabfluss, natürlicher Zwischenabfluss, Sickerwasserrate, Grundwasserneubildung). Es erfolgte zudem eine Bilanzierung des Kupfer- und Zinkumsatzes in Landwirtschaftsbetrieben (Betrachtung als mögliche Eintragsquelle). Zur Einschätzung des Schwermetall-Bindungsvermögens des Oberbodens sowie der Grundwassergefährdung wurde ein weiteres Modell erstellt. Des Weiteren wurden die diffusen und punktuellen Kupfer- und Zinkeinträge in die Oberflächengewässer mit dem Modell MEPhos simuliert. Die Modellanalysen bedurften einer umfangreichen Datenbasis aus aktuellen klimatischen, hydrologischen, pedologischen, topographischen sowie hydrogeologischen Daten (TETZLAFF ET AL. 2013).

Die Arbeit mit Modellen bietet den Vorteil, dass Prozesse (kleinräumig) abgebildet und nachvollzogen werden können. Es ist jedoch stets zu beachten, dass es sich bei dem Modell um eine Vorstellung des Systems handelt und nicht die reale Situation aufgezeigt wird. Um anhand eines Modells belastbare Aussagen treffen zu können, ist eine umfangreiche und detaillierte Datenbasis von Nöten. Korrelierend mit der Größe des Untersuchungsraumes verhält sich auch die Komplexität des Modells. Aus diesem Grund ist in der Regel die Umsetzung kleiner Modellräume zu bevorzugen.

Das vorliegende Projekt zur Ermittlung von Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern ist auf ganz NRW ausgelegt. Für die Durchführung einer flächigen und detailgetreuen Modellierung stehen weder ausreichende, detaillierte Daten zur Verfügung, noch ist der Arbeitsaufwand in dem gesetzten Projektzeitraum von zwei Jahren zu bewältigen. Des Weiteren ermöglicht die Modellierung vornehmlich die Identifizierung von Eintragspfaden in die Gewässer und ist nicht auf die Ermittlung von natürlichen Hintergrundkonzentrationen ausgelegt. Aus diesen Gründen wird der Modell-Ansatz nicht weiter verfolgt und es werden im Rahmen des Projektes keine Modelle aufgebaut.

Anlage 4 – Parameterliste

Aluminium	pH-Wert
Ammonium	Quecksilber
Ammonium-Stickstoff	Sauerstoff
Antimon	Sauerstoffzehrung in 5 Tagen
Arsen	Schwefel, gesamt
Barium	Selen
Beryllium	Silber
Biochemischer Sauerstoffbedarf	Stickstoff, gesamt
Blei	Sulfat
Bor	Tellur
Cadmium	Thallium
Calcium	Titan
Chlorid	Uran
Chrom	Vanadium
Eisen	Wassertemperatur
Gesamtphosphat-Phosphor	Zink
Hydrogencarbonat	Zinn
Kalium	
Kobalt	
Kupfer	
Magnesium	
Molybdän	
Natrium	
Nickel	
Nitrat	
Nitrat-Stickstoff	
Nitrit	
Nitrit-Stickstoff	
Organischer Kohlenstoff, gelöst	
Organischer Kohlenstoff, gesamt	
Ortho-Phosphat	
Orthophosphat-Phosphor	
Phosphor, gesamt	