

Diplomarbeit

Bewertung verschiedener Probenahme Strategien für das Monitoring von Spurenstoffen in Flüssen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grads

Diplom-Ingenieurin

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen

Diploma Thesis

Comparative assessment of sampling strategies for the monitoring of trace contaminants in water bodies

submitted in satisfaction of the requirements for the degree

Diplom-Ingenieurin

of the TU Wien, Faculty of Civil and Environmental Engineering

Christine Hufnagl, BSc

Matr.Nr.: 51822659

Betreuung: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. **Matthias Zessner**
Assistant Prof. Dr.ⁱⁿ techn. **Ottavia Zoboli**, MSc
Dipl.-Ing. **Nikolaus Weber**
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Forschungsbereich Wassergütewirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13/226, 1040 Wien, Österreich

Wien, im September 2024

Kurzfassung

Bei der Gewinnung repräsentativer Proben im dynamischen Kontext der Spurenstoffbelastung in Flüssen sind eine Reihe von Herausforderungen zu berücksichtigen; insbesondere die für die chemischen Analysen anfallenden Kosten und die Notwendigkeit der Begrenzung der jährlich zu analysierenden Proben, werfen Probleme auf. Die Wahl der Monitoringmethode kann sich stark auf die Möglichkeit auswirken, korrekt zu beurteilen, ob die Umweltqualitätsnormen eingehalten werden, und damit die Beurteilung der Gewässerbelastung beeinflussen. Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Überwachungsstrategien in Hinblick auf ihre Eignung für unterschiedliche Ziele des Wasserqualitätsmanagements zu vergleichen und bestehende Studien zu bewerten.

Zur Ermittlung, welche Überwachungsstrategien für die Beurteilung der Spurenstoffbelastung in Gewässern geeignet sind, wurden die vier Ziele (i) Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften, (ii) Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen, (iii) Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen und (iv) Erkennung von Langzeit-Trends betrachtet. Fokus wurde auf die drei Spurenstoffgruppen Pharmazeutika, Pestizide und PFAS gelegt, für welche punktförmige, diffuse bzw. multiple Eintragswege in Gewässer charakteristisch sind. Im Zuge einer Literaturrecherche wurde ermittelt, welche räumlichen, zeitlichen und stofflichen Faktoren beim Monitoring der jeweiligen Spurenstoffgruppe zu beachten sind und wie ein Monitoring in ausgewählten Ländern umgesetzt wurde.

In weiterer Folge wurde eine durchgeführte Beprobungskampagne des Forschungsbereichs Wassergütwirtschaft der TU Wien an den Flüssen Wulka und Nodbach im Burgenland, vom Sommer 2023 bis zum Sommer 2024, statistisch ausgewertet und in die weiteren Betrachtungen miteinbezogen.

Spurenstoffe wurden häufiger in Mischproben über der Bestimmungsgrenze gefunden, konnten in den jeweiligen Gewässern somit öfter und / oder anhaltender nachgewiesen werden. Dies zeigte sich vor allem bei Stoffen, die nicht kontinuierlich eingetragen wurden, sondern saisonal oder niederschlagsabhängig vermehrt in Gewässer gelangen (Pestizide, einzelne Pharmazeutika und PFAS). Beim Vergleich der Jahresdurchschnittskonzentration aus zeit- und volumenproportionalen Mischproben mit Stichproben zeigten sich geringe Unterschiede, wenn ein Stoff zumindest in 20 % der Proben festgestellt wurde. In diesem Fall konnte eine statistische Auswertung mittels „*regression on order statistics*“ (ROS)-Methodik erfolgen. Dabei wurde für Werte unter der Bestimmungsgrenze eine Verteilungs-Wahrscheinlichkeit basierend auf den Werten über der Bestimmungsgrenze ermittelt. Viele Pestizide werden saisonal in Gewässer eingetragen und in volumenproportionalen Mischproben häufiger bestimmt wodurch ein niederschlagsabhängiger Eintrag erkennbar ist. Mehrere PFAS wurden in volumenproportionalen Proben in etwas höheren Konzentrationen vorgefunden als in Stichproben, was auch hier auf einen erhöhten Eintrag durch Niederschlagsereignisse hinweist. Ein saisonaler Pharmazeutika-Eintrag wurde bei einem Fließgewässer ohne Kläranlagen-Einfluss über Mischproben ermittelt, welcher durch monatliche Stichproben nur bedingt erkannt worden wäre. Die Ergebnisse der Probenahmekampagne zeigen, dass bei einem konstanten Eintrag, etwa durch Kläranlagen, Stichproben eine sehr ähnliche Durchschnittskonzentration wie Mischproben aufweisen. Bei Einträgen, welche nur in bestimmten Zeiträumen auftreten und Stoffe in Konzentration nahe an der Bestimmungsgrenze vorliegen, sind Mischproben von Vorteil, da die mittlere Konzentration für gesamte Zeiträume repräsentativ festgestellt und Stoffe die nur in kurzen Zeiträumen auftreten, häufiger erfasst werden können.

Abstract

Obtaining representative samples in the dynamic context of trace substance pollution in rivers faces challenges, in particular the cost of chemical analyses and the need to limit the number of samples to be analysed each year. The choice of monitoring method can have a strong impact on the ability to correctly assess whether environmental quality standards are being met and thus influence the assessment of water pollution.

The aim of this thesis is to compare different monitoring strategies in terms of their suitability for different water quality management objectives and to evaluate existing studies.

To determine which monitoring strategy is optimal for the assessment of trace substance pollution in water bodies, the four objectives of (i) assessing water quality according to legal requirements and environmental regulations, (ii) identifying and recording point source inputs, (iii) identifying and recording diffuse inputs and (iv) recognising long-term trends were considered. The focus was placed on the three trace substance groups pharmaceuticals, pesticides and PFAS, which characteristically represent point, diffuse or multiple input pathways into water bodies. In the course of a literature review, it was determined which spatial, temporal and material factors need to be considered for the respective trace substance group and how monitoring was implemented in selected countries.

Subsequently, a sampling campaign carried out by the Vienna University of Technology's Water Quality Management research department on the Wulka and Nodbach rivers in Burgenland from summer 2023 to summer 2024 was statistically analysed.

Trace substances were determined more frequently above the limit of quantification in mixed samples and could therefore be detected more often and/or more persistently in the respective water bodies. This was particularly evident in the case of substances that were not continuously discharged, but were increasingly released into water bodies depending on the season or precipitation (pesticides, individual pharmaceuticals and PFAS). When comparing the annual average concentration from time- and volume-proportional composite samples with random samples, small differences were found if a substance was detected in at least 20 % of the samples. In this case, a statistical evaluation could be performed using the "*regression on order statistics*" (ROS) methodology. A distribution probability was determined for values below the limit of quantification based on the values above the limit of quantification. Many pesticides are discharged seasonally into water bodies and are determined more frequently in volume-proportional composite samples, meaning that a precipitation-dependent discharge is observable. Several PFAS were found in slightly higher concentrations in volume-proportional samples compared to random samples. An increased discharge due to precipitation events is also possible in these cases. A seasonal pharmaceutical input was detected with composite samples in a watercourse without the influence of a wastewater treatment plant, which would only have been recognised to a limited extent by monthly grab samples. The sampling campaign shows that in the case of constant inputs, for example from sewage treatment plants, grab samples have a very similar average concentration to composite samples. In the case of fluctuating inputs or inputs that only occur in certain periods of time, composite samples are advantageous, as the average concentration can be determined representatively for entire periods of time and substances that only occur in short periods of time can therefore be detected more easily.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Motivation und Problem	7
1.2	Fragestellung	8
1.2.1	Ziele Wasserqualitätsmonitoring	8
1.2.2	Probenahme von Spurenstoffen	10
2	Methodik	14
2.1	Literaturrecherche	14
2.1.1	Strategie der Literaturrecherche	14
2.1.2	Betrachtete Spurenstoffgruppen - Eigenschaften und Eintragspfade	14
2.2	Probenahme-Kampagne	16
2.2.1	Aufbau und Durchführung der Probenahme bis zur Analytik	17
2.2.2	Statistische Auswertung	21
3	Ergebnisse	26
3.1	Literaturvergleich	26
3.1.1	Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften	31
3.1.2	Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen	52
3.1.3	Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen	58
3.1.4	Erkennung von Langzeit-Trends (Trend-Analysen)	69
3.2	Probenahme-Kampagne	72
3.2.1	Vergleich des Substanz-Anteils über der Bestimmungsgrenze (BG)	72
3.2.2	Vergleich der Durchschnittskonzentration aus Mischproben und Stichproben	80
3.2.3	Identifikation und Erfassung von punktuellen und diffusen Einträgen	88
3.2.4	Zeitlich variabler Gewässereintrag	94
4	Diskussion	100
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	107
A	Probenahme-Kampagne	125
B	R-Skript	127
B.1	R-Skript Anteil über Bestimmungsgrenze	127
B.2	R-Skript Durchschnittskonzentration	136
B.3	R-Skript Heatmaps und zeitliche Variabilität	163
C	Copyright	180

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation und Problem

Heraklit soll einmal beschrieben haben: „*Man kann nicht zweimal in denselben Fluss steigen.*“ Im philosophischen Kontext wird damit wohl auf den stetigen Wandel im Leben hingewiesen, doch der Vergleich, dass eine Veränderung in Gewässern stets gegeben ist, erscheint schon allein durch deren jahreszeitlichen Entwicklung auch in einem chemischen Kontext sehr passend. Neben der Beobachtung der stetigen Veränderung von Flüssen können auch Monitoringstrategien, Probenahmen und Analysen zur Untersuchung des Gewässers herangezogen werden. Wie oft nun ein Betreten des Flusses notwendig ist, um die stoffliche Zusammensetzung ausreichend beurteilen zu können, soll mit gegenständlicher Arbeit näher beschrieben werden.

Ziel und Fokus vorliegender Arbeit liegen auf den Probenahme-Strategien für das Monitoring von Spurenstoffen in Fließgewässern. Als Spurenstoffe werden Substanzen bezeichnet, die nur in geringen Konzentrationen in der aquatischen Umwelt vorkommen, wobei viele davon bereits in sehr niedrigen Konzentrationen negative ökologische und gesundheitliche Auswirkungen aufweisen. Wie Chow, Scheidegger et al. (2020) erläutern, wird die unbeabsichtigte Verunreinigung von Gewässern, etwa durch den Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft und in Städten, als Folge der chemischen Revolution 1940, bereits durch Veröffentlichungen von Carson (1962) als Bedrohung für das gesunde ökologische Funktionieren der aquatischen Umwelt erkannt. Die breitgefächerte Wirkung von Arzneimitteln (-rückständen) und Körperpflegeprodukte auf die Aquatik werden auch derzeit noch weltweit untersucht (Madikizela et al. 2022). Bedenken zu den Auswirkungen von Industriechemikalien wie per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS), auf Mensch und Tier führten bereits zu einzelnen Verboten vgl. Stockholm Convention (2009). Der Umgang mit den Beeinträchtigungen von Gewässern stellt somit ein bereits viel diskutiertes und noch intensiv zu diskutierendes Thema dar (Nguyen et al. 2022; Tavengwa et al. 2022).

Eine Grundvoraussetzung für den Schutz der Gewässerökologie ist, Verunreinigungen korrekt zu erfassen. Durch Monitoringprogramme soll die vorherrschende Belastungssituation und auch die Effektivität von Maßnahmen evaluiert werden (Chow, Scheidegger et al. 2020). Das Monitoring von Spurenstoffen unterscheidet sich dabei von der in der Literatur bereits ausführlich beschriebenen Überwachung der Nährstoff-Belastung in den Gewässern. Auf der einen Seite ist die chemische Analyse der Proben für Spurenstoffe kostspielig und die Anzahl der zu analysierenden Proben in einem Jahr zu begrenzen. Daher müssen geeignete Probenahmehäufigkeiten festgelegt werden, die optimalerweise gleich mehrere Ziele verfolgen (Torres et al. 2022). Auf der anderen Seite sind Spurenstoffe in Proben weit persistenter als Nährstoffverbindungen oder mikrobiologischen Parameter, wodurch Mischproben über längere Perioden gesammelt werden können. Die Sammlung repräsentativer Proben ist dabei von entscheidender Bedeutung. Deren Gewinnung stellt allerdings aufgrund der Dynamik der Spurenstoffkonzentrationen im Gewässer eine Herausforderung dar.

Von zusätzlicher Bedeutung ist, dass der Eintrag von Spurenstoffen über vielfältige Pfade erfolgen kann. Abwasserbürtige Spurenstoffe werden zum Teil nicht oder nur unvollständig in kommunalen Kläranlagen abgebaut (bspw. mehrere Arzneimittel). Dadurch werden die Stoffe selbst oder deren Transformationsprodukte über das behandelte Abwasser in den Vorfluter und damit in die aquatische Umwelt eingetragen. Spurenstoffe können aber auch über diffuse Eintragspfade, infolge von Niederschlagsereignissen, nach der Anwendung von Agrochemikalien (bspw. Pestizide), durch oberflächliche Abschwemmung von Flächen (bspw. Schwermetalle) oder über die Atmosphäre in die Fließgewässer eingetragen werden, wobei auch multiple Eintragspfade möglich sind (z.B. Industriechemikalien wie PFAS) (Nödler et al. 2023; Wittmer et al. 2014).

Für einige dieser Spurenstoffe wurden bereits unionsweit Konzentrationen bzw. Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt, die für einen guten Gewässerzustand unterschritten werden müssen. Diese Stoffe sind in der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) geregelt (= prioritäre Stoffe) oder national relevant und dadurch mit länderspezifischen Grenzwerten versehen. Substanzen für welche noch keine Umweltqualitätsnorm definiert wurde, da noch nicht ausreichend umfassende Informationen zu Verhalten und Verbleib in der Umwelt sowie ihrer toxikologischen Wirkung vorliegen, um eine gesetzliche Regelung zu ermöglichen, werden in gegenständlicher Arbeit als contaminants of emerging concerns (CEC) zusammengefasst (Lenz et al. 2022).

1.2 Fragestellung

Im Kontext dieser Problematik stellt sich in dieser Arbeit folgende Forschungsfrage: Welche Überwachungsstrategien sind für die Beurteilung der Spurenstoffbelastung in Gewässern, in Hinblick auf unterschiedliche Ziele im Wasserqualitätsmanagement optimal?

Um dies näher zu beurteilen, werden unterschiedliche Ziele des Wasserqualitätsmonitorings erläutert und bestehende Monitoring-Strategien zur Beurteilung der Wasserqualität sowie unterschiedliche Vergleichsstudien zu Überwachungsstrategien beschrieben. Fokus liegt dabei auf den Spurenstoffgruppen Pharmazeutika, Pestizide und PFAS, die unterschiedliche Eintragspfade aufweisen wodurch Unterschiede in den jeweils geeigneten Monitoring-Strategien entstehen könnten.

Ein durchgeführtes Gewässermonitoring an den Flüssen Wulka und Nodbach soll in weiterer Folge die Ergebnisse aus der Literaturrecherche ergänzen und in deren Lichte diskutiert werden. Konkret werden etwa die Unterschiede von drei Probenahmestrategien auf die ermittelte Jahresdurchschnitts-Konzentration erläutert und die Einhaltung der jeweiligen Umweltqualitätsnormen dargestellt. Außerdem wird die Variabilität des Beprobungskonzeptes bei unterschiedlichen Beprobungszeitpunkten näher betrachtet und die Auswirkungen der Beurteilung basierend auf Stichproben im Vergleich zu Mischproben analysiert. Auch der zeitlich variable Gewässereintrag einzelner Spurenstoffe wird veranschaulicht. Abschließend werden für die im Zuge der Beprobungskampagne untersuchten Stoffgruppen, vor dem Hintergrund der gewählten Zielsetzung, mögliche geeignete Überwachungsstrategien diskutiert.

1.2.1 Ziele Wasserqualitätsmonitoring

Wasserqualitätsmonitoring wird von Bartram et al. (1996) als „*langfristige, standardisierte Messung und Beobachtung der aquatischen Umwelt, um den Zustand und die Trends zu definieren*“ beschrieben. Das Monitoring umfasst weiters „*die Bewertung aller Aktivitäten, die in gemeinsamen Protokollen festgeschrieben oder die zur gesetzlich verankerten Bewertung der Wasserqualität notwendig sind, durch eine langfristige, räumlich verteilte und standardisierte Überwachung*“ (Übersetzt aus dem Englischen, Bartram et al. (1996, S. 10)).

Für das Monitoring der Wasserqualität ist daher eine Probenahmestrategie erforderlich, die wiederum auf konkreten Zielen des Wasserqualitätsmanagements (Überwachungsziel bzw. Monitoring-Ziel) aufbaut. Basierend auf einer möglichst präzisen Zielsetzung, können die gesuchten Informationen zusammengestellt und dabei auch verschiedene Stakeholder mit eingebunden werden. Neben der Identifizierung der Monitoring-Ziele, der Auswahl von Probenahmestandorten und Wasserqualitätsparametern und der Festlegung der Probenahmehäufigkeit, sind auch die Planung von Logistik und Ressourcen bis hin zu Kommunikationskanälen und der Durchführung von Maßnahmen, relevante Themenfelder des Wasserqualitätsmanagements, vgl. Abbildung 1.1 (Behmel et al. 2016). Die Definition eines Monitoring-Ziels ist daher von grundsätzlicher Bedeutung und wird in der Literatur ausführlich diskutiert (Khalil et al. 2009; Sherwani et al. 1975; Torres et al. 2022).

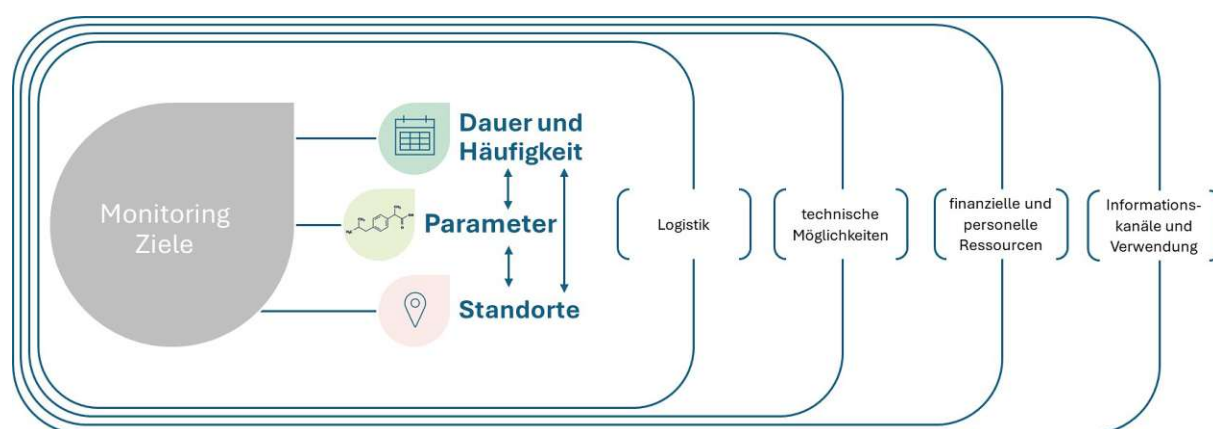


Abb. 1.1: Zusammenstellung der bei der Planung von Wasserqualitäts-Monitoringprogrammen zu berücksichtigenden Kriterien, Abbildung verändert nach Behmel et al. (2016), Copyright 2016, mit Zustimmung von Elsevier; Molekül erstellt mittels Open Babel (2020)

In Sherwani et al. (1975) sind drei Typen des Gewässermonitorings dargestellt, unterteilt in kurz-, mittel- und langfristige Monitoring Programme. Kurzfristiges Monitoring ist etwa bei Meldungen oder Störungen notwendig, zur Vorbeugung von Umweltkatastrophen und Bestimmung der Wasserqualität. Mittel- bzw. langfristige Ziele konzentrieren sich auf die Bewertung der Wirksamkeit der Vermeidungsmaßnahmen, die Ermittlung von Herkunft, Ausbreitung und Auswirkung der Gewässerverunreinigungen, die Bewertung von Trends sowie die Planung und Einschätzung der künftigen Wasserqualität (Sherwani et al. 1975; Torres et al. 2022).

Darüber hinaus weisen Behmel et al. (2016) darauf hin, dass eine zuverlässige und aussagekräftige Bewertung der Wasserqualität für Seen und Flüsse basierend auf Monitoringergebnissen, in einer Weise notwendig ist, die von Entscheidungsträgern verstanden und herangezogen werden kann, um wasserwirtschaftliche Maßnahmen zu entwickeln, bspw. zur Wassernutzung oder zur Erhaltung bzw. Wiederherstellung des guten Zustands (Behmel et al. 2016).

Folgende Ziele werden in gegenständlicher Arbeit berücksichtigt:

- Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften,
- Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen,
- Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen,
- Erkennung von Langzeit-Trends (Trend-Analysen),

Durch diese Ziele werden die Eintragsarten der jeweiligen Spurenstoffe näher untersucht, eine Beurteilung der dadurch in den Gewässern vorliegenden Situation ermöglicht und die Voraussetzungen Entwicklungen zu erkennen, dargestellt.

Weitere Ziele des Wasserqualitätsmonitorings umfassen die Berechnung von Frachten, die Identifikation potenziell belasteter Gewässer (Screening), early-warning Überwachung und die Quellen-Identifikation, werden in gegenständlicher Arbeit jedoch nicht näher betrachtet.

Faktoren, die die Auswahl der jeweiligen Monitoring-Strategie beeinflussen, sind die Aussagekraft der Ergebnisse und der dafür notwendige Aufwand Wittmer et al. 2014. Bevor näher auf die einzelnen Probenahme-Strategien und deren Erfüllung der Ziele des Wasserqualitätsmonitorings eingegangen wird, werden die grundsätzlichen Probenahmetechniken erläutert und anschließend ausgewählte einschlägige internationale Publikationen zum Spurenstoff-Monitoring untersucht.

1.2.2 Probenahme von Spurenstoffen

Voraussetzung für die korrekte Bewertung der Wasserqualität sind genaue Analytik-Ergebnisse aus repräsentativen Proben. Die jeweilige Probenahmetechnik muss sicherstellen, dass neben den Monitoring-Zielen, die Methodik grundsätzlich geeignet, akzeptiert und ausreichend Analyt nachweisbar ist, die örtlichen Bedingungen und die Betriebssicherheit beachtet und die anfallenden Kosten berücksichtigt werden (Hawker et al. 2022).

Prinzipiell unterscheidet man bei der Wahl der Probenahmetechnik zwischen aktiven und passiven Verfahren. Ersteres inkludiert Stichproben und zeitlich bzw. abflussproportionale Mischproben, zumeist unter Verwendung automatischer Probenehmer. Zweiteres meint Probenahmetechniken, bei welchen eine in situ Diffusion aus dem Umgebungswasser in einen Passivsammler erfolgt (Hawker et al. 2022).

Aktive Probenahme

Stichproben als aktive Probenahmetechnik liefern eine Momentaufnahme, ermöglichen einen ersten Nachweis über das Vorhandensein eines bestimmten Stoffes im Gewässer und sind aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit sehr verbreitet. Zu beachten gilt, dass eine ausreichend große repräsentative Menge an Probe für die Ermittlung der Spurenstoff-Konzentration entnommen wird und der Transport sowie die Lagerung die Probe möglichst wenig beeinflussen (Erhalt der chemischen Stabilität) (Hawker et al. 2022). Ein wesentlicher Schwachpunkt von Stichproben ist allerdings die oben erwähnte Momentaufnahme, die die Situation im Gewässer zu einem bestimmten Zeitpunkt wiedergibt. Kurzzeitige Schwankungen wie sie infolge von stärkeren Niederschlagsereignissen auftreten können, sind bei Stichproben die in geringer Frequenz genommen werden, unterrepräsentiert (Bernard et al. 2019; Allan et al. 2006; Hawker et al. 2022; Bundschuh et al. 2014).

Mischproben hingegen geben die durchschnittliche Konzentration innerhalb eines Messintervalls wieder. In entsprechenden Intervallen, etwa nach einem bestimmten zeitlichen Abstand (zeitproportional) oder nach einer gewissen Durchflussmenge (abflussproportional) werden – üblicherweise automatisch – Proben entnommen, gesammelt und in regelmäßigen Abständen analysiert. Sie sind kostspieliger, zeigen allerdings repräsentativere, da über einen längeren Zeitraum ermittelte, Ergebnisse (Ort, Lawrence, Rieckermann et al. 2010). Wenn durch Niederschlagsereignisse Substanzen mobilisiert werden, kann durch abflussproportionale Mischproben die Ermittlung der Maximal-Konzentration von Substanzen im Gewässer erfolgen, da in diesen Zeiträumen das Gewässer intensiver beprobt wird (Bundschuh et al. 2014).

In Tabelle 1.1 werden die Vor- und Nachteile von Stichproben, zeit- und abflussproportionalen Mischproben zusammengefasst.

Tab. 1.1: Vergleich der Probenahme-Techniken Stichproben, zeit- oder abflussproportionalen Mischproben. Tabelle verändert nach Hawker et al. (2022) Copyright 2022, mit Zustimmung von Elsevier

Probenahme-Technik	Beschreibung	Ausstattung	Vorteile	Nachteile	Quellen
Stichprobe	Probenahme erfolgt zu einem bestimmten Zeitpunkt	Flasche	Einfach und günstig um ein akkurates Bild zu einem bestimmten Zeitpunkt zu erhalten.	Nur eine Momentaufnahme. Spurenstoffe können aufgrund der geringen Konzentration nicht nachweisbar sein. Unterschiedliche Bedingungen (bspw. Regenfälle) können nicht berücksichtigt werden	Facchi et al. (2007), Mills et al. (2007), Valenzuela et al. (2020) und Xing et al. (2013)
Zeit-proportional	Konstante Proben volumina werden zu regelmäßigen Zeitpunkten gezogen.	Autosampler	Im Vergleich zu Stichproben wird eine repräsentativere allgemeine Exposition dargestellt	Kann kostspielig sein. Bei starken Durchflussschwankungen kann die Konzentration unter- oder überschätzt werden, abhängig von der Probenahmehäufigkeit.	Bundschuh et al. (2014), Mills et al. (2007) und Ort, Lawrence, Rieckermann et al. (2010)
Abfluss-proportional	Proben volumina abhängig vom Durchfluss	Automatischer Probennehmer (einstellbares Proben volumen proportional zur Durchflussrate)	Im Vergleich zu Stichproben wird eine repräsentativere allgemeine Exposition dargestellt. Die Spitzenkonzentration von Substanzen, die bei einem hohen Abfluss verstärkt mobilisiert werden, kann erfasst werden	Kann kostspielig sein. Keine Daten über das Expositionsmuster von konstant eingetragenen Substanzen.	Bundschuh et al. (2014)

Da Mischproben über mehrere Tage bis Wochen zusammengestellt werden, ist eine entsprechende Konservierung bzw. Lagerung der Proben notwendig, um die Veränderung der chemischen, physikalischen und biologischen Zusammensetzung möglichst gering zu halten. Hawker et al. (2022) stellen häufig verwendete Konservierungsmethoden zusammen; ein Abbau kann etwa durch die Kühlung bei 4 °C oder durch chemische Zusatzstoffe wie Ethanol, Glutaraldehyde, Glyoxal, Zink-Azetat oder Thiosulfat vermindert werden. Zur Verlangsamung des chemischen Abbaus wird auf dunkle Gefäße zur Reduzierung der Lichteinwirkung, einen niedrigen pH-Wert, eine Proben-Kühlung und das Vermeiden von Chemikalien die einen Niederschlag verursachen hingewiesen. Hinsichtlich des physikalischen Abbaus soll auf das Material des Aufbewahrungsgefäßes und den Verschluss geachtet werden, auch hier ist eine Verringerung des pH-Wertes möglich. Ein möglichst geringer Luftraum (Headspace) vermeidet zudem ein mögliches Ausgasen. Mikrobielle Veränderungen können bei einer Lagerung bei -20 °C, durch Verringerung des pH-Wertes oder Filtrierung der Proben vermindert werden.

Weitere Unterteilungen der jeweiligen Probenahmetechniken, Erläuterungen zur Probenahme sowie Details zu Konservierungs- und Lagerungsbedingungen von Wasserproben (inkl. Behälterart und max. Aufbewahrungszeiten) für die Bestimmung einzelner Substanzen bzw. Stoffgruppen kategorisiert in validierte sowie bewährte Verfahren sind in nachfolgenden Normen enthalten:

- DIN EN ISO 5667-1:2022: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken (2023),
- DIN EN ISO 5667-3:2018: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (2019),
- DIN preEN ISO 5667-3:2023: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (2023) - Aktualisierung derzeit noch in Entwurfs-Phase,

- *DIN EN ISO 5667-1:2022: Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern* (2016).

Passive Probenahme

Bei der passiven Probenahmetechnik diffundieren Spurenstoffe in einem im Wasser befindlichen Probensammler. Aufgenommen werden die Stoffe in einem festen Sorptions- oder Lösungsmittel, nachdem sie zumeist durch eine vorgeschaltete Membran durchströmt haben (Hawker et al. 2022; Bernard et al. 2019). In den Passivsammlern reichern sich, je nach Aufbau, unpolare oder polare Verbindungen, anorganische Metalle oder Nährstoffe an. Die Konzentration darin wird in regelmäßigen Abständen analysiert und spiegelt eine zeitlich gemittelte Konzentration und Berücksichtigung der Konzentrationspeaks wider. Passivsammler stellen eine im Betrieb kostengünstige Ergänzung zu Stichproben dar, da sie weder technische Einrichtungen noch eine Energieversorgung benötigen und sowohl zeitlich als auch räumlich flexibel eingesetzt werden können (Hawker et al. 2022; Bernard et al. 2019). Ein weiterer Vorteil dieser Sammler ist, dass aufgrund ihres Aufbaus auch Stoffe in geringeren Konzentrationen detektiert werden können ohne große Volumina an Wasser sammeln zu müssen (Boye et al. 2019; Sousa et al. 2018).

Den effektiven Einsatz schränken derzeit noch das fundierte theoretische Verständnis sowie ein Mangel an Kalibrierungsdetails ein, die als Basis für die Umrechnung der Konzentration im Passivsammler zu jener im Gewässer notwendig sind. Für die erforderliche Kalibrierung des Passivsammlers sind vorab Untersuchungen erforderlich, um die Auswirkungen der standortspezifischen Umweltfaktoren und der Fließgeschwindigkeit zu ermitteln. Der Einsatz über längere Zeiträume wird außerdem durch den Bewuchs mit Biofilmen, die eine Akkumulierung der Stoffe im Passivsammler behindern, erschwert (Hawker et al. 2022). An der Verbesserung von Passivsammlern arbeiten allerdings unterschiedlichste Forschungsteams, die neben den theoretischen Grundlagen auch Kombinationen aus Passivsammlern und Stichproben zur kostengünstigen Überwachung (Bernard et al. 2019) oder Kombinationen mit Toxizitäts-Bioassays untersuchen, um damit zukünftig eine Überwachung aus chemischer und toxikologischer Sicht zu ermöglichen (Hawker et al. 2022).

Umweltmonitoring im Wandel

Derzeitige Monitoringprogramme sind vor allem auf die Ermittlung der Exposition oder zunehmend auch die Ermittlung von Effekten (effect-based-tools) ausgerichtet. Unter Exposition versteht man die chemische Analyse der Gewässerproben, indem die Konzentration der jeweiligen Spurenstoffe mittels target-analysis bestimmt wird. Zur Detektierung von Spurenstoffen werden zunehmend auch suspect-screening und non-target-Analysen erprobt. Effect-based-Tools wie Biomarker oder Bioassays ermitteln die biologischen Auswirkungen der Gesamtprobe auf die Vitalität oder das Wachstum bestimmter Organismen und werden ebenso vermehrt eingesetzt. Auch Monitoring-Techniken die remote sensing (Fernerkundungsmethoden) für die Analyse der Wasseroberfläche nutzen werden untersucht. Non-target analysis, effect-based-tools und remote-sensing-techniques werden derzeit vor allem in Forschungsprojekten genutzt und sind noch weniger stark verbreitet, zeigen aber, wie sich der Bereich weiterentwickelt (Behmel et al. 2016; Hawker et al. 2022; Altenburger et al. 2019).

Faktoren und Strategien bei der Spurenstoffanalyse in Gewässern

Die Analyse von Spurenstoffen betrifft ein sehr breites Stoffspektrum. Ein derart breites Screening ist kostspielig, erfordert einen hohen analytischen Aufwand und Methoden die eine geringe Bestimmungsgrenze (BG) aufweisen. Monitoringprogramme stellen daher einen Kompromiss zwischen der Substanz-Auswahl und der räumlichen sowie zeitlichen Auflösung dar, wodurch sich weltweit unterschiedlichste Monitoring-Strategien zur Bestimmung der Wasserqualität entwickelt haben. Bei einem Fokus auf die räumliche Auflösung werden häufig Stichproben mit geringer zeitlicher Auflösung genommen. Eine hohe zeitliche Auflösung beschränkt sich häufig auf einige wenige Standorte und geringere Gesamt-Laufzeit. Unabhängig davon, reduzieren Monitoringprogramme zumeist die Substanz-Auswahl (bspw. auf prioritäre Stoffe). Damit kann allerdings ein Risiko der Unterschätzung der ökotoxikologischen Auswirkungen auf Gewässerorganismen einhergehen (Boye et al. 2019).

Die Faktoren räumliches, zeitliches und stoff-spezifisches Auftreten spielen insbesondere bei Spurenstoffen eine große Rolle. Beim Spurenstoff-Monitoring ist zu beachten, dass saisonale Effekte starke Veränderungen im Gewässer hervorrufen können, etwa hinsichtlich der Konzentrationen von Pharmazeutika, Pestiziden oder Rückständen aus Sonnenschutzmitteln, bedingt durch die Produktion, die Wetterverhältnisse, die Temperatur oder die Verwendung. Aber auch der vorherrschende Wasserabfluss, die physiochemischen Eigenschaften der Stoffe im Wasser, die biologische Abbaubarkeit und der Abbau durch Strahlung beeinflussen das zeitliche und räumliche Auftreten sowie die Verteilung der Spurenstoffe (Sousa et al. 2018). Diese Fülle an Variablen erschwert ein repräsentatives Monitoring unabhängig vom jeweiligen Monitoring-Ziel.

Welche Überwachungsstrategien für die Beurteilung der Spurenstoffbelastung in Gewässern, in Hinblick auf unterschiedliche Ziele im Wasserqualitätsmanagement geeignet sind, soll in nachfolgender Arbeit detaillierter ausgeführt werden.

Kapitel 2

Methodik

2.1 Literaturrecherche

2.1.1 Strategie der Literaturrecherche

Für die Beschreibung, wie verschiedene Probenahmestrategien die Ziele des Wasserqualitätsmonitorings erfüllen, werden ausgewählte internationale Publikationen herangezogen. Fokus liegt dabei auf dem Monitoring von Spurenstoffen der Gruppen: Arzneimittel, Pestizide und PFAS.

Eine gezielte Literaturrecherche zu den Begriffen 'review water quality monitoring', 'monitoring surface / river water', 'monitoring pfas / pharmaceuticals / pesticides river', 'diffuse pollution monitoring', 'sampling frequency water monitoring' wurde durchgeführt. Die ausgewählten Studien und Reviews haben sich in den vergangenen 15 Jahren mit einem oder mehreren Zielen des Gewässermonitorings auseinandergesetzt, wobei die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Die berücksichtigten Ziele umfassen die (i) Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften, (ii) Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen, (iii) Identifikation und Erkennung von diffusen Einträgen und (iv) Erkennung von Langzeit-Trends (Trend-Analysen).

2.1.2 Betrachtete Spurenstoffgruppen - Eigenschaften und Eintragspfade

Arzneimittel, Pestizide und PFAS unterscheiden sich in ihren Eintragspfaden, ihrem Verhalten in Gewässern und in ihrer Wirkung auf Organismen, wodurch die Unterschiede auch im Monitoring-Design zu berücksichtigen sind. In nachfolgender Zusammenstellung werden die Haupt-Charakteristika der drei Stoffgruppen erläutert:

Arzneimittel

Humane Arzneimittel und deren Rückstände gelangen vor allem durch die Einleitung von behandeltem Abwasser aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen in Gewässer, da konventionelle Abwasserreinigungsanlagen (ARA) diese z.T. nur unvollständig abbauen können. Während das entzündungshemmende Schmerzmittel Ibuprofen in der herkömmlichen ARA in der Regel sehr gut entfernt wird, werden Diclofenac (ebenfalls ein entzündungshemmendes Schmerzmittel), Sulfamethoxazol (Antibiotika zur Behandlung von Harnwegsinfektionen und Lungenentzündungen) und Carbamazepin (Antiepileptika - Wirkung auf das zentrale Nervensystem) in der Abwasserbehandlung nur marginal / nicht entfernt.

Abwasserbürtige Arzneimittel können infolge von starken Niederschlagsereignissen auch über Mischwasserentlastungen in die Gewässer eingetragen werden. Bei einer Entwässerung über das Mischsystem wird Oberflächenabfluss und Abwasser in einer gemeinsamen Leitung zur ARA gebracht, welche bei Starkregenereignissen ihr Kapazitätslimit erreichen. Infolgedessen wird ein mit Niederschlagswasser verdünntes Abwasser über Entlastungsbauwerke über einen kurzen Zeitraum ungereinigt direkt in die Gewässer eingeleitet (Petrie 2021; Wittmer et al. 2014). Die biologische Wirksamkeit von Arzneimittelrückständen besteht auch nach dem Eintrag in die

Gewässer, wodurch die aquatische Umwelt sowohl aufgrund einzelner Stoffe als auch durch ihre Mischungstoxizität beeinflusst werden kann (Petrie 2021).

Pestizide

Pestizide umfassen chemische, physikalische oder biologische Wirkstoffe, welche die reguläre biologische Aktivität von Lebewesen beeinflussen, die als schädlich für Kulturpflanzen gelten. Abhängig von der Wirkungsweise, können Pestizide unter anderem gegen Pflanzen (Herbizide), Insekten (Insektizide) oder Pilze (Fungizide) wirken (Madikizela et al. 2022). Pestizide werden überwiegend diffus in Gewässer eingetragen, die saisonale Anwendung spiegelt sich vielfach auch im Eintrag in die Gewässer wider. Einträge finden oft nur bei Niederschlagsereignissen während einiger Monate statt, wobei Abfluss, Erosion, Entwässerung (drainage), Sprühnebelabdrift aber auch ihre unsachgemäße Entsorgung die maßgeblichen Eintragspfade darstellen (Chow, Scheidegger et al. 2020). Neben der direkten Anwendung als Pflanzenschutzmittel können einige Pestizide auch in Biozid-Produkten verwendet werden, die gegen Organismen eingesetzt werden, die schädliche Wirkungen auf Mensch, Tier oder natürliche bzw. gefertigte Materialien hervorrufen (Nödler et al. 2023).

Aufgrund der spezifischen Toxizität von Pestiziden sind aus gewässerökologischer Sicht Algen und höhere Wasserpflanzen sowie Krebstiere und Insekten die am stärksten betroffenen Gruppen. Die Gewässerorganismen werden einerseits durch wiederholte Konzentrationsspitzen von einzelnen Stoffen, wobei die Wiederholung, aufgrund von fehlender Regenerationszeit, größere Auswirkungen haben kann, als auch durch Stoffgemische beeinträchtigt (Wittmer et al. 2014).

Per- und polyfluoroalkyl Substanzen (PFAS)

PFAS stellen eine vielseitige Gruppe von mehreren tausend Chemikalien dar, die ein gemeinsames Kohlenstoffgerüst aufweisen, in welchem die Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch Fluor ersetzt sind (perfluoriert bzw. polyfluoriert). Aufgrund ihrer starken, chemisch inert wirkenden Kohlenstoff-Fluor-Bindungen und ihrer hohen Polarität sind sie äußerst thermisch und chemisch stabil (Kurwadkar et al. 2022). PFAS wie Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) wurden seit den 1950er Jahren als Industriechemikalien vielseitig eingesetzt, etwa zur Imprägnierung von Textilien, als Bestandteil von Löschschäumen oder für die Herstellung von Halbleitern. Aufgrund starker Bedenken über den Einfluss auf die Ökologie und den Menschen, insbesondere durch ihr Potential zur Bioakkumulierung, ihrer extremen Persistenz und ihrer Toxizität, wurden bereits einige Verbote und Restriktionen eingeführt. Dies betrifft vor allem langkettige C₈-basierende PFAS, wodurch sich die Produktion auf kurzkettige PFAS und deren Vorstufen verlagert hat. Der Eintrag von PFAS in die Gewässer ist neben Punktquellen, wie Feuerwehr-Trainings-Plätze, Flughäfen oder Abwasserreinigungsanlagen auch über diffuse Quellen, wie die atmosphärische Deposition, Erosion und über Einträge von kontaminierten Sedimenten möglich (Nguyen et al. 2022). Im Gewässer wird für PFOS eine Halbwertszeit von 41 Jahren ermittelt, für Perfluorooctansäure (PFOA) 92 Jahre, wodurch sie auch als Ewigkeitschemikalien bezeichnet werden (Pulster et al. 2024). In der Literatur wird vor allem die Gruppe der Perfluoralkylsäuren (PFAAs) näher betrachtet, zu welcher die beiden Untergruppen Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCAs, bspw. PFOA) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSAs, bspw. PFOS) gehören. Übergruppe dazu bilden die perfluorierten Substanzen. Eine zweite Übergruppe der polyfluorierten Alkylsäure umfasst die Stoffe der Gruppe Fluortelomersulfonsäure (FTS) (Kidd et al. 2022). Substanzen aus diesen drei Gruppen (PFCAs, PFSAs und FTS) sowie zwei Substitute (GenX, ADONA) werden in nachfolgender Auswertung berücksichtigt.

2.2 Probenahme-Kampagne

Zur Erhebung der Unterschiede im Spurenstoff-Monitoring, wurden an den Gewässern Nodbach und Wulka im Zuge eines einjährigen Gewässermonitorings drei Beprobungsstrategien durchgeführt. An den dortigen Monitoringstationen wurden zwischen Juni 2023 und Juni 2024 über zwei parallellaufende automatische, gekühlte Probenehmer über 14 Tage integrierte Proben gezogen. In einem Fall wurde eine zeitproportionale, im anderen Fall eine volumenproportionale Beprobung umgesetzt. In einem Beprobungsrhythmus von 14 Tagen wurden zudem Stichproben genommen. Die Analyse umfasste die Ermittlung der Konzentration von 450 Spurenstoffen (vier Pharmazeutika, acht Metalle, 34 PFAS und 404 Pestizide inkl. Glyphosat und dessen Hauptmetabolit AMPA). Zusätzlich wurden Trübung, Leitfähigkeit und Wasserstand kontinuierlich gemessen, sowie der Abfluss aus den Pegelmessungen des Amtes der burgenländischen Landesregierung übernommen bzw. aus den dortigen Messungen abgeleitet.

Die untersuchten Fließgewässer Nodbach und Wulka verlaufen im nördlichen Burgenland, südlich von Eisenstadt und westlich des Neusiedlersees. Der Nodbach fließt in die Wulka, die anschließend in den Neusiedlersee mündet und auch dessen wichtigsten Zufluss darstellt. Das flache und hauptsächlich als Ackerland genutzte Einzugsgebiet (EZG) der Wulka ist ca. 390 km² groß (dargestellt in Abbildung 2.1) und weist eine hohe Bevölkerungsdichte von ca. 150 Bewohnern / km² auf. Niederschläge tragen nur untergeordnet zum Abfluss bei, während Kläranlagenabwässer an der Wulka-Messstelle den Abfluss erheblich beeinflussen können. An der Wulka-Überwachungsstelle am Pegel „Schützen am Gebirge“ werden die Einträge des gesamten Einzugsgebiets inkl. der Zuflüsse gemessen. An dieser Messstelle können die Abwassereinleitungen der Kläranlagen Wulkerprodersdorf (60.000 EW) und Eisenstadt (54.000 EW) bei Niederwasser bis zu circa 40 % des gesamten Durchflusses betragen. Die Landnutzung im Einzugsgebiet umfasst hauptsächlich Ackerland (50 %) sowie Wälder und natürliche Vegetation (40 %). Einen kleinen Anteil nehmen städtische Flächen (5 %) sowie Weiden (2 %) und sonstige Landnutzungen (3 %) ein. Im Teil-Einzugsgebiet Nodbach welches ca. 76 km² aufweist, ist eine sehr ähnliche Verteilung der Landnutzung vorzufinden (Ackerland: 61 %; Wälder und natürlicher Vegetation 30 %; städtische Flächen 5 %; Weiden 3 %). Die Abwässer aus diesem Einzugsgebiet werden abgeleitet, wodurch es im Nodbach keinen Kläranlagen-Einfluss gibt.

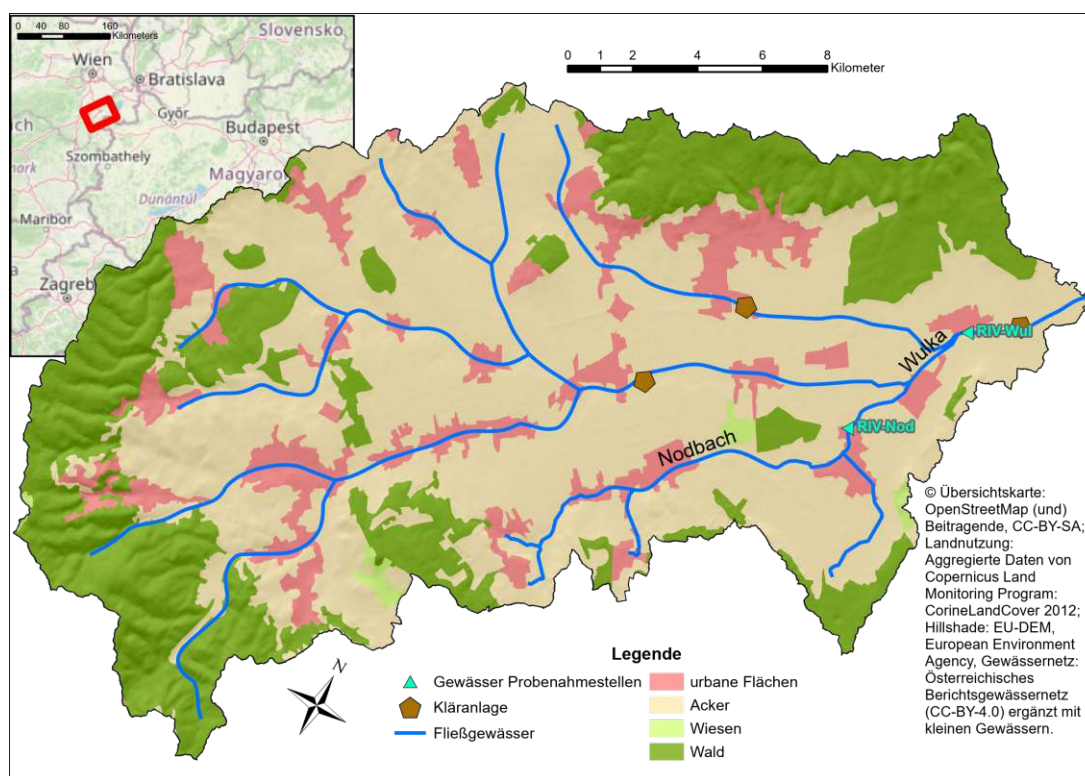


Abb. 2.1: Wulka Einzugsgebiet (Zoboli et al. 2024)

2.2.1 Aufbau und Durchführung der Probenahme bis zur Analytik

Die zeitproportionale und die volumenproportionale Probenahme erfolgte mittels automatischem, stationärem Probenehmer (Endress+Hauser: Liquistation CSF38), vgl. Abbildung 2.4. Bei der volumenproportionalen Probenahme wird in variablen Zeitabständen, abhängig vom Durchfluss ein konstantes Probenvolumen genommen. Für die automatische Probenahme wurden 80 mL Proben in Glasgefäßen zu einer Mischprobe von bis zu 25 L zusammengeführt, vgl. Abb. 2.3 und Abb. 2.2. Die zeitproportionale Probenahme erfolgte in einem Messintervall von 80 min, die volumenproportionale Probenahme variierte abhängig vom erwarteten Durchfluss zwischen 170 - 670 m³ am Nodbach und 5.000 - 8.000 m³ an der Wulka. Die Gesamtprobe wurde vor der Überführung in einem 5 L Gefäß entsprechend lange geschwenkt, bis eine gute Durchmischung der Probe gewährleistet war. Gefäß und Trichter wurden zunächst mit Probenmatrix gespült. Der Glastrichter wurde vorab mit Ethanol und deionisierten Wasser (Milli-Q) gereinigt. Die 25 L Gefäße wurden nach jeder zweiwöchentlichen Probenahmekampagne gewechselt und gereinigt (HNO₃ c = 10 %, Wasser, Ethanol, Heißwasser, Milli-Q), ebenso die 5 L Gefäße. Für die Stichprobenahme wurde eine Schöpfprobe in Gewässermitte in mittlerer Tiefe entnommen. Das entsprechende 5 L Gefäß wurde entgegen der Fließrichtung gefüllt, zweimal mit dem beprobten Gewässer gespült und anschließend eine Stichprobe entnommen. Die Proben wurden in Eisboxen gekühlt transportiert. Vorort wurden zusätzlich pH-Wert, gelöst-Sauerstoff und Leitfähigkeit des Gewässers bestimmt (Taschenmessgerät WTW-MultiLine 3430 IDS).



(a) Messsonden im Nodbach, 2024



(b) Probenehmer am Nodbach, 2024

Abb. 2.2: Probenahmestation Nodbach

Zur Ermittlung der Spurenstoffkonzentration erfolgte im Labor die Aufteilung der Proben entsprechend nachfolgender Zusammenstellung (Tab. 2.2). Dabei wurde wiederum auf eine ausreichende Durchmischung der Probenmatrix geachtet. Zur Ermittlung der gelösten Schwermetall-Konzentration wurde die Gewässerprobe filtriert (Porendurchmesser = 0,45 μg , regenerierte Zellulose-Filter). Für die Schwermetallbestimmung wurden die Proben anschließend mittels 1 % konz. HNO_3 angesäuert und bis zur weiteren Analyse tiefgekühlt gelagert. Alle weiteren Proben wurden gekühlt gelagert. Die Analyse der PFAS und Pharmazeutika-Konzentration, der Menge der abfiltrierbaren Stoffe sowie Gesamthärte erfolgte im Wasserforschungslabor der TU Wien (IWR), Pestizide und Schwermetalle (SM) wurde extern analysiert (Eurofins Analytical Services - 1045 Budapest und Jozef Stefan Institute - 1000 Ljubljana). Im Zuge der Probenahmekampagne wurden mehrmals dreifach-Proben genommen, um die Standardabweichung der Laboranalyse zu ermitteln. Die in nachfolgender Auswertung dargestellten Substanzen sind in Tabelle 2.3 gelistet. Bis auf einen Defekt des Probenehmers an der Wulka im Mai 2024 (zwei fehlende volumenprop. Probenahmen) und einem Verlust einer Pharmazeutika-Probe im September 2023 konnten die Proben dauerhaft bestimmt werden. In den jeweiligen Abbildungen ist dieser Bereich weiß hinterlegt. Hinzuweisen ist außerdem darauf, dass Hochwässer durch volumenprop. Probenahme nicht (vollständig) beprobt wurden, wenn aufgrund der Voreinstellungen bereits davor das max. Gesamt-Volumen erreicht wurde (N-13-VC, N-19-VC, W-19-VC).



Abb. 2.3: Probenahmestation Wulka



Abb. 2.4: Probenehmer Innenansicht

Tab. 2.1: Zusammenstellung der an den Monitoring-Stationen Nodbach und Wulka angewandten Probenahmemodi

ID	Probenahme-Art	Probenahme-Häufigkeit	Proben-Volumen Einzelprobe, Diskret (mL)	Gesamt-Volumen (L)	Anzahl Einzelproben für Mischprobe (14-tägig)
Standort Nodbach (n ~ 14 Tage)					
N-TC	zeitproportional	1 alle 80 min	78 - 85,6	~18,2-24,0 ^a	231 - 280
N-VC	volumen-prop.	1 pro 170 - 670 m ³	63 - 95	~2,2 - 67,8 ^b	~24 - 861 ^b
N-GS	Stichprobe	1 alle 14 Tage	1.000	5	1
Standort Wulka (n ~ 14 Tage)					
W-TC	zeitproportional	1 alle 80 min	73 - 89	~13,4 - 22,7 ^c	184 - 284
W-VC	volumen-prop.	1 pro 5.000 - 8.000 m ³	72 - 78	~6,7 - 24,6 ^d	~93 - 320 ^d
W-GS	Stichprobe	1 alle 14 Tage	1.000	5	1

^a Abhängig von der tatsächlichen PN-Dauer (13 - 16 Tage)

^b Abhängig vom täglichen Durchfluss Nodbach (max. Durchfluss zwischen 0,035 m³ s⁻¹ - 2,97 m³ s⁻¹).

^c Abhängig von der tatsächlichen PN-Dauer (11 - 15 Tage)

^d Abhängig vom täglichen Durchfluss Wulka (max. Durchfluss zwischen 0,345 m³ s⁻¹ - 12,85 m³ s⁻¹).

Tab. 2.2: Probenlagerung bis zur Analyse, Analysenmethode; IWR - Wasserforschungslabor der TU Wien, JSI - Jozef Stefan Institute - 1000 Ljubljana, Eurofins Analytical Services - 1045 Budapest

Stoffgruppe	Temperatur	Behälter-Material	Analysen-Labor	Analysenmethode
abfiltrierbare Stoffe und Gesamthärte	5 °C	PE	IWR	Membranfiltration
PFAS, Pharmazeutika	5 °C	PE / HDPE	IWR	HPLC-Triple-Quadrupole MS
Schwermetalle-gesamt	-20 °C	PE	JSI	ICP-MS
Schwermetalle-filtrierte	-20 °C	PE	JSI	ICP-MS
Glyphosat, AMPA	5 °C	PE	Eurofins	HPLC
Pestizide	5 °C	Glas	Eurofins	GC-MS / HPLC
Backup	5 °C	PE	Eurofins	GC-MS / HPLC

Tab. 2.3: Zusammenstellung der in Kapitel 3.2 Ergebnisse: Probenahme-Kampagne dargestellten Substanzen

Pharmazeutika	Pestizide	PFCA	PFSA	PFOA Substitute
Sulfamethoxazol	2,4-D	PFBA	PFBS	ADONA
Carbamazepin	AMPA	PFDA	PFDS	GenX
Diclofenac	Benalaxyl	PFHpA	PFHpS	
Ibuprofen	Boscalid	PFHxA	PFHxS	FTS
	Carbendazim	PFNA	PFOS	6:2 FTS
	Dimethenamid	PFOA	PFPeS	8:2 FTS
	Diuron	PFPeA	PFTTrDA	
	gamma-HCH (Lindane)	PFTTrDA	PFUnDA	
	Glyphosate	PFUnDA		
	Imidacloprid (Neonicotinoid)			
	Iprovalicarb			
	MCPA			
	Mecoprop (MCP)			
	Metolachlor			
	Nicosulfuron			
	Penconazole			
	Spiroxamine			
	Tebuconazol			
	Terbuthylazine			
	Terbutryn			

2.2.2 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit der open-source-software *R* (version 4.4.1) (R Core Team 2022) unter Verwendung der folgenden R-Pakete:

- ggplot2 für die Daten-Analyse (Wickham 2016),
- data.table zur Verarbeitung größerer Datensätze (Barrett et al. 2023),
- dplyr für die Daten-Filterung und Kombination (Wickham et al. 2023),
- ggsci für die Integrierung von Farbpaletten in ggplot2-Plots (Xiao 2023),
- NADA für die Analyse zensierter Daten (L. Lee 2020),
- cowplot für die Kombination einzelner ggplot2-Plots (Wilke 2024),
- forcats für die Sortierung von Datensätzen (Wickham 2023).

Die Analyse von Spurenstoffen führt häufig zu Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (BG). Um die Ergebnisse dennoch bei der Auswertung zu berücksichtigen und gleichzeitig eine Verzerrung bei der statistischen Analyse zu vermeiden wurde die „*regression on order statistics*“ (ROS)-Methodik angewandt. Dabei wurden die links-zensierten Daten (Werte unter der BG) basierend auf einer Verteilungs-Wahrscheinlichkeit (logarithmische Normalverteilung) der unzensierten Datenpunkte, also der Werte über der BG, hinterlegt. Für die Verwendung der ROS-Methodik ist ein Anteil von 20 % der gemessenen Werte über der

Bestimmungsgrenze erforderlich (Kittlaus, Kardos et al. 2024). Übertragen auf die durchgeführte Probenahmekampagne bedeutet das, dass die jeweiligen Variablen in zumindest sechs von 26 Proben bestimmbar sein mussten, um daraus die Gesamt-Verteilung der Werte (Mittelwerte bzw. Quantile) ermitteln zu können.

Vergleich der Durchschnittskonzentration

Zur Ermittlung der Durchschnittskonzentration basierend auf zeit- und volumenproportionalen (time proportional = TC, volume proportional = VC) Probenahmen und Stichproben (grab sample = GS) wurden die Werten aus dem gesamten Probenahmezeitraum zwischen 27.06.2023 bis 26.06.2024 herangezogen. Die Analysenergebnisse decken einen Zeitraum von einem Jahr ab und umfassen je nach Probenahmeart zwischen 24 (VC) und 26 (TC und GS) Probenahmen. Die Durchschnittskonzentration wurde dabei für alle Stoffe, welche mittels ROS-Methodik ausgewertet werden konnten, durchgeführt.

Für den Vergleich der Durchschnittskonzentrationen unterschiedlicher Probenahmearten wurde die Variabilität von monatlichen Stichproben berücksichtigt. Dazu wurde über den jeweiligen Probenahmezeitraum eine Teilmenge von 13 Stichproben semi-zufällig aus allen Stichproben ($n = 26$) herangezogen. Anschließend wurde dieser Schritt 2¹³ Mal wiederholt, um Verteilungen möglicher Durchschnittskonzentrationen zu erstellen. Diese Verteilung wurde der Durchschnittskonzentration (arithmetisches Mittel) der 14-tägigen zeit- und volumenproportionalen Probenahmen gegenübergestellt.

Für die Berücksichtigung der Variabilität der Analysen-Ergebnisse aufgrund der Labor-Analytik, wurde die Standardabweichung aus den Werten der Dreifachanalysen ermittelt und daraus das 75 %-Perzentil für die jeweiligen Variablen ermittelt und anhand der zeit- und volumenproportionalen Durchschnittskonzentration dargestellt. Basierend auf einer visuellen Inspektion der Daten wurden folgende Proben als Ausreißer identifiziert und manuell aus der Berechnung entfernt:

- Diclofenac N-07-TC / ADD, Wert: 13,0 ng L⁻¹ (Vergleich zu 1,0 | 4,0 ng L⁻¹),
- Diclofenac W-16-GS, Wert: 575,0 ng L⁻¹ (Vergleich zu 795 | 802 ng L⁻¹),
- Ibuprofen N-07-TC, Wert: 1,40 ng L⁻¹ (Vergleich zu 8,0 | 13,0 ng L⁻¹),
- Ibuprofen W-16-GS / ADD, Wert: 315,0 ng L⁻¹ (Vergleich zu 35,7 | 44,6 ng L⁻¹),
- Zn-gesamt W-07-TC, Wert: 54,94 ng L⁻¹ (Vergleich zu 12,2 | 15,3 ng L⁻¹),
- PFBA W-19-VC, Wert: 22,8 ng L⁻¹ (Vergleich zu 8,1 | 7,0 ng L⁻¹),
- PFNA N-16-GS / ADD, Wert: 2,47 ng L⁻¹ (Vergleich zu 0,2 | 0,5 ng L⁻¹),
- PFOS W-07-TC / ADD, Wert: 2,51 ng L⁻¹ (Vergleich zu 4,91 | 4,94 ng L⁻¹).

Die absolute Standardabweichung wurde grundsätzlich stoffspezifisch unter Berücksichtigung beider Fließgewässer ermittelt. Lag zwischen den beiden Fließgewässern ein hoher Konzentrationsunterschied (Faktor 10) vor, so wurde die Standardabweichung gewässerspezifisch berechnet, da sowohl die Darstellung der mittleren absoluten als auch relativen Standardabweichung bei einem der beiden Gewässer eine Verzerrung der jeweils vorliegenden Situation hervorrufen würde. Die Übertragung einer im Mittel hohen absoluten Standardabweichung bei hohen Konzentrationen auf ein Gewässer mit niedrigen Konzentrationen würde die Situation ebenso wenig korrekt wiedergeben wie die Übertragung der hohen relativen Standardabweichung bei niedrigen Konzentrationen auf Gewässer mit hohen Konzentrationen. Für die beiden Stoffe Diclofenac und Carbamazepin wurde daher eine gewässerspezifische absolute Standardabweichung bei der Ermittlung der Durchschnittskonzentration berücksichtigt, vgl. Tabelle 2.4.

Tab. 2.4: Vergleich der absoluten (SD - ng L^{-1}) und relativen (RSD - %) Standardabweichung für Carbamazepin und Diclofenac an den Probenahmestationen (PN-Station) Wulka und Nodbach

Stoff	PN-Station	SD [ng L^{-1}]	RSD [%]
Carbamazepin	Wulka	10,05	6,21
Carbamazepin	Nodbach	1,59	16,67
Diclofenac	Wulka	32,53	9,97
Diclofenac	Nodbach	3,22	55,36

Bei der Gegenüberstellung der Durchschnittskonzentrationen wurde, wenn verfügbar, auch ein jeweiliger Referenzwert dargestellt, welcher der österreichischen UQN oder dem Vorschlag der europäischen Kommission für die Aufnahme in die Liste der EU-UQN entspricht, vereinzelt wurde auch das chronische Qualitätskriterium des Schweizer Ökotoxizitätskriteriums herangezogen, vgl. Tabelle 2.5.

Tab. 2.5: Zusammenstellung der in Kapitel 3.2 Ergebnisse: Probenahme-Kampagne berücksichtigen Referenzwerte

Stoff	RW	Einheit	Quelle
ADONA	146,67	ng L ⁻¹	B
AMPA	1500	µg L ⁻¹	C
Carbamazepin	2500	ng L ⁻¹	B
Diclofenac	40	ng L ⁻¹	B
Diuron	0,2	µg L ⁻¹	A
GenX	73,33	ng L ⁻¹	B
Glyphosat	86,7	µg L ⁻¹	B
Ibuprofen	220	ng L ⁻¹	B
Imidacloprid	0,0068	µg L ⁻¹	B
Lindan	0,02	µg L ⁻¹	A
Mecoprop	0,8	µg L ⁻¹	C
PFBA	88	ng L ⁻¹	B*
PFBS	4400	ng L ⁻¹	B*
PFDA	0,63	ng L ⁻¹	B*
PFHpA	8,71	ng L ⁻¹	B*
PFHxA	440	ng L ⁻¹	B*
PFHxS	7,33	ng L ⁻¹	B*
PFNA	0,44	ng L ⁻¹	B*
PFOA	4,4	ng L ⁻¹	B*
PFOS	0,65	ng L ⁻¹	A
PFOS	2,2	ng L ⁻¹	B*
PFPeA	146,67	ng L ⁻¹	B*
Sulfamethoxazol	600	ng L ⁻¹	C
Terbutryn	0,065	µg L ⁻¹	A

RW - Referenzwert

A - in Österreich festgelegte JD-UQN (*QZV Chemie OG* 2006)

B - Vorschlag JD-UQN (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022)

B* - Vorschlag JD-UQN: PFAS Summenkonzentration von 4,4 ng L⁻¹ basierend auf der Summe der jeweiligen PFOA-Äquivalente (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022); Umlegung auf max. Konzentration eines einzelnen PFAS für Überschreitung des RW

C - chronisches Qualitätskriterium des Schweizer Ökotox-Zentrums (Junghans 2024)

Weitere Auswertungen

Die Bestimmbarkeit von Spurenstoffen stellt einen wichtigen Aspekt bei der Planung des Monitorings dar. Um zu ermitteln, wie sich die drei Probenahme-Arten Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben auf die Nachweishäufigkeit der Substanzen auswirken, wurde der stoffspezifische Anteil an Werten über der Bestimmungsgrenze ermittelt und gegenübergestellt. Dieser Anteil wurde mittels Heatmaps für beide Fließgewässer, für die Stoffgruppen Pharmazeutika, Pestizide und PFAS dargestellt. Die Auswertung beschränkte sich bei Pestiziden auf jene Stoffe, für welche zumindest mit einer Probenahme-Art an einem Fließgewässer eine Durchschnittskonzentration ermittelt werden konnte, wodurch in mindestens 20 % der Proben ein Wert über der Bestimmungsgrenze festgestellt wurde. Variierende Einträge können so für einzelne Stoff(-gruppen) festgestellt werden, Eintragsmuster seltener eingetragener Stoffe dargestellt und Unterschiede zwischen den Probenahme-Arten bei der Ermittlung der diffusen und punktuellen Belastung deutlicher erkennbar gemacht werden. Zusätzlich werden die gleichzeitig auftretenden stofflichen Belastungen in den Gewässern sichtbar. Für diese Auswertung wurden die Konzentrationsverläufe aus den drei Probenahme-Arten gegenübergestellt, wobei ausschließlich Werte über der Bestimmungsgrenze berücksichtigt wurden.

Abschließend wurde für einzelne Spurenstoffe, der zeitlich variable Gewässereintrag mittels Konzentrations- und Fracht-Verlauf dargestellt und soweit möglich, weitere potenzielle Einflussfaktoren veranschaulicht. Für die Darstellung der Nächtigungszahlen, wurden Daten der Statistik Austria zu den monatlichen Übernachtungen in der Gemeinde Sankt Margarethen im Burgenland und dem Bezirk Eisenstadt Umgebung aus dem Jahr 2023 herangezogen (Statistik Austria 2023).

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Literaturvergleich

Aus der Literaturrecherche wurden 22 Studien bzw. nationale Publikationen ausgewählt und für die Beurteilung berücksichtigt. Die Kernaspekte dieser Publikationen finden sich in Tabelle 3.1:

Tab. 3.1: Zusammenstellung der primär berücksichtigten Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
1	2010	C. Ort, M. Lawrence, J. Rieckermann, A. Joss	Review	Probenahme (PN) für Pharmazeutika und Körperpflegeprodukte (PP-CPs) und illegale Drogen in Abwassersystemen: Sind Ihre Schlussfolgerungen korrekt? Fokus: Pharmazeutika	Review von 87 peer-reviewed Artikeln in Hinblick auf ihre gewählte Probenahme(PN)-Methodik; Erstellung PN-Leitfaden	3.1.2
2	2010	C. Ort, M. Lawrence, M., J. Reungoat, J. Mueller	Monitoring-Datenanalyse	Probenahme für PPCPs in Abwassersystemen: Vergleich verschiedener Probenahmemodi und Optimierungsstrategien; Fokus: Pharmazeutika	Vergleich Probenahme-Strategien: kont. abflussprop., zeitprop. PN, Stichproben im Zulauf von 2 ARA, Modellerstellung zur Ermittlung erforderlicher PN-Häufigkeit	3.1.2
3	2011	A. Bergmann, R. Fohrmann, F. Weber	Datenanalyse - Konzept	Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln; Fokus: Pharmazeutika	Datenbankaufbau zu Monitoringdaten in Deutschland und im europäischen Ausland; Vorschläge für zukünftige Monitoringstrategie	3.1.1
4	2011	C. Götz, J. Hollender, R. Kase	Konzept	Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser; Fokus: organische Spurenstoffe	Grundlagen zur Beurteilung werden zusammengestellt: Erhebungskonzept - Identifizierung und vertiefende Untersuchung, ökotox. Effektbewertung	3.1.1, 3.1.2
5	2014	I. Wittmer, M. Junghans, H. Singer und C. Stamm	Konzept	Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen - Wie stark sind die OFG durch diffuse Einträge belastet? Fokus: mobile, diffus eingetragene biologisch aktive Stoffe	Grundlagen zur Beurteilung werden zusammengestellt: Belastungsanalyse, Stoff- und Standort-Auswahl, Einfluss der PN-Strategie Vergleich der PN-Strategien: 4 - 12 monatliche Stichproben / Tagesmischproben / Zeitprop. 2-Wochen Mischproben / abfluss- bzw. pegelprop. 2-Wochen-Mischproben / (zeitlich hochaufgelöste) Ereignisproben	3.1.3

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 3.1 – Fortsetzung Zusammenstellung der primär berücksichtigten Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
6	2015	B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern	Review	CEC im Abwasser und in der Umwelt. Derzeitiger Wissensstand, unzureichend untersuchte Bereiche und Empfehlungen für die künftige Überwachung; Fokus: CEC	Beschreibung möglicher Strategien zur räumlichen und zeitlichen Ausbreitung. Einfluss ungeeigneter PN-Strategien auf ermittelte Konzentration aus Stichproben und Mischproben	3.1.2
7	2016	T. Aus der Beek, F. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Anette	Datenanalyse	Pharmazeutika in der Umwelt - Globale Vorkommen und Perspektiven; Fokus: Pharmazeutika	Datenbankaufbau aus 1.016 Studien und 150 Reviews: Umweltkonzentration für human- und veterinärmedizinische pharmazeutische Substanzen, die weltweit in Oberflächenwasser, Grundwasser, Leitungs-/Trinkwasser, Dung, Boden und anderen Umweltmatrices gemeldet wurden.	3.1.1
8	2018	S. Spycher, S. Mangold, T. Doppler, M. Junghans, I. Wittmer, C. Stamm und H. Singer	Monitoring-Datenanalyse	Wie kann das Risiko des Pestizid-Eintrags auf Organismen in kleineren Fließgewässern optimal bestimmt werden? Fokus: Pestizide	PN in fünf kleinen Fließgewässern in intensiv landwirtschaftlich geprägtem Umfeld der Schweiz, Zeitraum: März-August 2015, 179 Substanzen, Autosampler: Halb-tägige-zeitproportionale Mischproben alle 45 min, inkl. Poolen von Proben; Risiko-Bewertung: Vergleich mit akuten und chronischen Qualitäts-Kriterien für Einzelstoffe und (Mischungs-) Risiko-Quotient ermittelt für Pflanzen, Invertebraten, Vertebraten. Risiko wenn RQ > 1	3.1.1
9	2017	B. Petrie, K. Proctor, J. Youdan, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern	Monitoring-Datenanalyse	Kritische Bewertung der Überwachungsstrategie für die Bestimmung von 90 chiralen und achiralen Mikroverunreinigungen in Abwässern; Fokus: Pharmazeutika	Vergleich PN-Strategien (PN): Konservierung, zeit- / volumspropor. PN, Bestimmung auf Enantiomerebene	3.1.1, 3.1.2
10	2020	R. Chow, R. Scheidegger, T. Doppler, A. Dietzel, F. Fenicia, C. Stamm	Review	Review über Langzeit-Pestizidmonitoring (> 5 Jahre) zur Bewertung von Trends in der Gewässerqualität; Fokus: Pestizide	20 wissenschaftliche Studien im Zeitraum 1991 - 2020 wurden herangezogen, die jeweils genannten Faktoren, die die Verschmutzung von Gewässern beeinflussen zusammengestellt und ein Vergleich der PN-Strategie, Substanzauswahl und Berücksichtigung der innerjährlichen Variabilität durchgeführt. Limitierungen im derzeitigen Monitoring-Design resümiert.	3.1.4
11	2021	J. Wolfram, S. Stehlea, S. Buba, L. L. Petschicka, R. Schulz	Datenanalyse	Wasser Qualität und ökologische Risiken in europäischen Oberflächengewässern - umfangreiche Auswertung der verfügbaren Daten über das Vorkommen organischer Chemikalien; Fokus: organische Chemikalien	Datenaufbereitung aus der Wasserqualitätsdatenbank: Wasserinformationssystem für Europa - Version 6 (=WISE6): > 8.3 Mil. Messungen zwischen 2001–2015 aus 8.213 Messstellen verteilt über 31 europäische Länder Gegenüberstellung der Probenahmehäufigkeiten, chemischen Stoffspektren (CS), zeitlichen Kontinuitäten (TC), und Netzdichten (ND)	3.1.1

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 3.1 – Fortsetzung Zusammenstellung der primär berücksichtigten Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
12	2022	C. Torres, M. W. Gitau, D. Paredes-Cuervo und B. Engel	Monitoring-Datenanalyse	Auswirkungen verschiedener Probenahmehäufigkeiten auf die Beurteilung der Wasserqualität; Fokus: Nährstoffe	Datensätze: 1986 - 2015 bzw. 2007 - 2015; Substanzen: Gelöste Stoffe, Gesamt-Phosphor, löslich reaktiver Phosphor, Nitrat + Nitrit. Berechnungen basieren auf Datensätzen mit einer hohen zeitlichen Auflösung (mind. 1x tägliche Werte), Zwei Einzugsgebiete (klein und mittelgroß) in den USA, Vergleich bei folgenden Probenahmehäufigkeiten: Täglich / 2-Wöchentlich / Monatlich / Saisonal / Monatlich + Sturmevents	3.1.1
13	2022	D.W. Hawker, J. Clokey, S.G. Gorji, R. Verhagen, S. Kaserzon	Review	Spurenstoffe in Gewässern, Kapitel 3 - Monitoring Techniken Stichproben und Passivsammler	Vergleich PN-Techniken für Spurenstoffmonitoring (aktiv und passiv), Herausforderungen und Anwendbarkeit	3.1.1

Tab. 3.2: Zusammenstellung der berücksichtigten nationalen / regionalen Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
14	2019	K. Boye, B. Lindström, G. Boström und J. Kreuger	Monitoring-Datenanalyse	Schweden: Ergebnisse aus Langzeitdaten des schwedischen Pestizid-Monitorings in Oberflächengewässern. Fokus: Pestizide	Beschreibung der Probenahmen (PN): saisonal angepasst: Winter - zweiwöchentliche zeitprop. Mischproben, Sommer - wöchentliche zeitprop. Mischproben. Zusätzlich im Sommer - ein Einzugsgebiet abflussprop. mittels Autosampler beprobt (Konzentrationspitzen ermitteln); Auswertung der Langzeitdaten > 15 Jahre; Stoffauswahl: zugelassene Pestizide, prioritäre Stoffe, mehrere Metabolite, Glyphosat, Pyrethroide und Neonicotinoide; Vier kleinere Einzugsgebiete und zwei Flüsse im mittlerem Einzugsgebiet in einer stark landwirtschaftlich geprägten Region Schwedens, Verlauf im Jahresgang, Langzeit-Zielerreichung, Maßnahmeneffektivität, Quellenidentifikation, off-target pesticide effects, Toxizitäts-Analysen, Vergleich von PN-strategien	3.1.1
15	2021	S.M. Stackpoole, M. E. Shoda, L. Medalie, W. W. Stone	Monitoring-Datenanalyse	Pestizide in US-Flüssen: Regionale Unterschiede in Verwendung, Vorkommen und Umwelttoxizität, 2013 bis 2017; Fokus: Pestizide	Beschreibung der Probenahmen (PN): Mischproben aus Einzelproben unterschiedlicher Breiten / Tiefen innerhalb eines Gewässerquerschnitts, 74 Messstationen, 12 - 24 PN pro Jahr, häufiger zwischen April - September. Substanzen: 221 Pestizide inkl. Metaboliten Auswertung der am häufigsten nachgewiesene Pestizide (51). Ermittlung der Überschreitungen der Richtwerten der US-Umweltschutzbehörde (USEPA) (chronisch und akute Richtwerte für Aquatik und menschliche Gesundheit)	3.1.1

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 3.2 – Fortsetzung Zusammenstellung der berücksichtigten nationalen / regionalen Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
15	2022	K. Lenz, O. Gabriel	Konzept	Spurenstoffe in Oberflächengewässern und Emissionen, Fokus: Spurenstoffe	Zusammenstellung des rechtlichen Rahmens des europäischen Spurenstoffmonitorings, der Implementierung in Österreich sowie der Ergebnisse von nationalen und in Forschungsprojekten durchgeführten Monitoring-Strategien)	3.1.1
17	2023	K. Nödler, F. Freeling, A. Wagner	Monitoring-Datenanalyse	Deutschland: Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg 2013 - 2021, IST-Situation und Entwicklung der Spurenstoffbelastung, Fokus: Pharmazeutika, PFAS, Pestizide	Beschreibung der PN: Stichproben und Mischproben; 90 Substanzen (Arzneimittelrückstände, Pestizide, Industriechemikalien), Zeitraum: 2013 - 2021, 172 Fließgewässermessstellen; allgemeine Belastung durch Ermittlung häufig nachgewiesene und häufig auftretende Spurenstoffe inkl. ökotoxikologische Zuordnung der Konzentration. zeitliche Trends, regionale Belastungsschwerpunkte, Einfluss Hydrologie, Trendanalysen durch erweiterte Abwasserbehandlungstechniken	3.1.2
18	2023	M. Liess, A. Böhme, J. Gröning, L. Liebmann, M. Lück, R. Reemtsma, M. Römerscheid, U. Schade, B. Schwarz, P. Vormeier, O. Weisner	Monitoring-Datenanalyse	Deutschland: Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019	Beschreibung der PN: Stichproben (Schöpfproben), Ereignis-PN und Passivsammler an insgesamt 101 Fließgewässern; target Substanzen: 75 Pestizide, 33 Metabolite, screening: 257 Substanzen aus 16 Stoffgruppen (inkl. Pharmazeutika, Industriechemikalien, PFAS) Ereignis-PN: Flaschenprobenahme und autom. Probenahme bei einem bestimmten Pegelanstieg (5 cm) alle 5min 5mL Probe gezogen über Zeitraum von 3h 20 min; Zeitraum: April - Juli Ergebnisse für chemisches und biologisches Monitoring von PSM, Risikobewertung und -management; konkret: mögliche Expositionstreiber, Maßnahmeneffizienz, Mischungstoxizitäten;	3.1.3
19	2024	R. van den Meiracker, W. Tamis, K. Wesdorp, M. van 't Zelfde, M. Visser	Monitoring-Datenanalyse	Niederländisches nationales Überwachungsnetz Pflanzenschutzmittel Landwirtschaft und Gartenbau Jährliche Bewertungsergebnisse von 2014 bis 2022	Beschreibung der PN: Stichproben aus 104 Messstellen, abhängig von den angebauten Kulturpflanzen, Probenahmezeitpunkte. Empfohlene Mindestüberwachungshäufigkeit: 6 Probenahmen pro Jahr Im Zeitraum 2014 - 2022 waren 5 - 12 Stichproben / Jahr üblich, Fokus: März - Oktober. Ermittlung der Überschreitungen des JD-UQN / ZHK-UQN bzw. wenn keine UQN verfügbar: Maximum tolerable risk level (MTR)	3.1.1
20	2020	T. Doppler, A. Dietzel, I. Wittmer, J. Grelot, M. Kunz, P. Rinta	Monitoring-Datenanalyse	Schweiz: Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring; Ausbau von NAWA Trend und erste Resultate 2018; Fokus: Pestizide und Pharmazeutika	Beschreibung der PN: 33 Standorte, 65 Substanzen (primär Verunreinigungen aus Landwirtschaft und Siedlung), zeitproportionale 14-Tages-Mischproben, kurzzeitiger Belastungsspitzen zwischen April und Juli: 3,5 Tages-Mischproben Auswertung: Überschreitung der Grenzwerte	3.1.1

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 3.2 – Fortsetzung Zusammenstellung der berücksichtigten nationalen / regionalen Publikationen

Nr.	Jahr	Autor:innen	Zugang	Fragestellung / Substanzgruppe	Methodik / Datengrundlage	Kap.
21	2021	E. Björklund, O. Svahn	Monitoring-Datenanalyse	Schweden: Freisetzung von 21 Leitsubstanzen-Pharmazeutika aus Kläranlagen in Oberflächengewässer in der 1,3 Millionen Einwohner zählenden Bezirk Skåne (Schonen); Fokus: Pharmazeutika	Beschreibung der Probenahmen (PN): Stichproben im Ablauf von acht ARA und stromaufwärts sowie stromabwärts der ARA, einheitliche Analysen-Methodik zur Ermittlung der Konzentration von 21 Leitsubstanzen	3.1.2
22	2024	E. Pulster, S. Bowman, L.Keele, J.Steevens	Konzept	Leitfaden für die Probenahme von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) im Rahmen der Bewertung und Wiederherstellung von Schäden an natürlichen Ressourcen Fokus: PFAS	Probenahme, Vorbereitung, Analyse, Referenzwerte und beispielhafte Konzentrationen	3.1.3

3.1.1 Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften

Basis für den Vergleich von Monitoring-Strategien zur Beurteilung der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen bilden die gesetzlichen Rahmenbedingungen und Vorschriften, welche nachfolgend auf europäischer Ebene und die konkrete nationale Umsetzung anhand des in Österreich implementierten Monitorings erläutert werden. Wie sich internationale Monitoring-Strategien unterscheiden, wird in weiterer Folge, speziell anhand der in Europa umgesetzten Überwachungsprogramme beschrieben. Erkenntnisse zum Pestizid- und Pharmazeutika-Monitoring werden aufgrund der unterschiedlichen Eintragspfade getrennt behandelt.

3.1.1.1 Gesetzliche Rahmenbedingungen in Europa und Österreich

Die Rolle der EU-WRRL

Die für einige Spurenstoffe vorhandenen gesetzlich vorgegeben Umweltqualitätsnormen (UQN) legen unionsweit oder national fest, welche Konzentrationen aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden dürfen (Sousa et al. 2018). Wesentliche Grundlage dafür und das Monitoring von Gewässern in Europa bildet die EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) welche den guten chemischen und guten ökologischen Zustand der Oberflächengewässer zum Ziel hat und eine systematische Verbesserung sowie keine weitere Verschlechterung des Gewässer-Zustands beinhaltet. Die Strategien gegen Wasserverschmutzung werden in § 16 Abs. 1, der WRRL erläutert:

„Das Europäische Parlament und der Rat verabschieden spezifische Maßnahmen zur Bekämpfung der Wasserverschmutzung durch einzelne Schadstoffe oder Schadstoffgruppen, die ein erhebliches Risiko für oder durch die aquatische Umwelt darstellen, einschließlich der entsprechenden Risiken für Gewässer, die zur Trinkwasserentnahme genutzt werden. In Bezug auf diese Schadstoffe zielen die Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung ab und in Bezug auf prioritäre gefährliche Stoffe gemäß der Definition in Artikel 2 Nummer 30 auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten. ...“ EU (2014).

Die prioritären Stoffe umfassen 45 Stoffe bzw. Stoffgruppen, für welche einheitliche UQN bestehen, darunter Schwermetalle wie Blei und Cadmium, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) z.B. Naphthalin, 16 Pestizide, Dioxine sowie eine UQN für PFOS, zusammengestellt in der UQN -Richtlinie (EU 2013).

Im Oktober 2022 wurde auf EU-Ebene ein Vorschlag für die Aufnahme von weiteren 23 Einzelstoffen in die Liste der prioritären Stoffe eingebracht, darunter Pestizide (inkl. 4 Pyrethroide), Arzneimittel (darunter Diclofenac, Carbamazepin, Ibuprofen), Hormone und Industriechemikalien, die Aufnahme eines Summenparameters für eine Gruppe von 24 Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) sowie die Änderung der UQN für 16 Stoffe, die in 14 Fällen strenger und in zwei weniger streng ausfallen sollen. Außerdem sind Schritte in Richtung einer umfassenderen Überwachung vorgesehen, indem die Ermittlung der Wirkung von Mischungen durch wirkungsbasierte Methoden forciert werden soll. Anpassungen des Rechtsrahmens sollen es ermöglichen, schneller auf wissenschaftliche Erkenntnisse zu reagieren, sodass Schadstoffe, die zunehmend Anlass zur Besorgnis geben, früher berücksichtigt werden können (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022; Clara et al. 2022).

Zur Beurteilung der gemessenen bzw. gemittelten Konzentration sind, aufgrund unterschied-

licher Schutzziele, mehrere Arten von UQN vorgegeben, die basierend auf predicted-no-effect-concentration (PNEC), no-observed-effect-concentration (NOEC) bzw. effective concentration for 10% of the population (EC10) abgeleitet wurden (Clara et al. 2022; EU 2011). Die Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) wird basierend auf Daten zur chronischen Toxizität, zum Schutz vor Langzeitexposition herangezogen. Für Substanzen, die eine hohe akute Toxizität aufweisen, wurde zusätzlich eine zulässige-Höchstkonzentrations-Umweltqualitätsnorm (ZHK-UQN) festgelegt, welche zum Schutz vor Kurzzeitexposition gilt. Eine Biota-UQN, die in Fischen oder Weichtieren gemessen wird, besteht zusätzlich für Substanzen, die nur in sehr geringen Konzentrationen in der Wasserphase vorkommen, allerdings in den Organismen gut akkumulieren (Lenz et al. 2022).

Die Mitgliedstaaten sind für das Gewässermonitoring, die Erfassung signifikanter Belastungen und Auswirkungen, die Bewertung der Umweltqualitätsnormen und Umsetzung von Maßnahmen zur Erreichung des guten chemischen Zustands verantwortlich. Basierend auf der WRRL werden drei Monitoring-Typen unterschieden. Zur überblicksweisen Überwachung (surveillance monitoring) wird ein permanentes Messnetz herangezogen. Werden in einzelnen Bereichen stoffliche Belastungen festgestellt bzw. besteht das Risiko der Nichteinhaltung einer Umweltqualitätsnorm, wird in weiterer Folge eine temporäre (operative) Überwachung für die Ermittlung der räumlichen Ausbreitung eingerichtet. Zur Unterstützung können auch zeitlich begrenzte Sondermessprogramme eingesetzt werden, die auch als investigatives Monitoring bezeichnet werden (Lenz et al. 2022; EU 2014).

Gemäß der derzeit gültigen EU-WRRL wird die Überwachungsfrequenz mit monatlichen Probenahmen für prioritäre Stoffe und alle drei Monate für weitere Schadstoffe empfohlen (EU-WRRL 2000/60/EG Anhang V Tabelle 1.3ff). Die einzelnen Mitgliedstaaten können die Häufigkeit der Probenahmen allerdings basierend auf dem vorherrschenden Gewässerzustand und der jeweiligen Gewässer-Variabilität anpassen. Die Überprüfung einer chronischen Belastung soll durch einen Vergleich mit der Jahresdurchschnittskonzentration von zwölf Stichproben erfolgen. (Torres et al. 2022; EU 2014).

In Leitliniendokument Nr. 19 zur chemischen Überwachung von Oberflächengewässern gemäß der Wasserrahmenrichtlinie, der EU (2009) wird darauf hingewiesen, dass eine Verringerung der Überwachungsfrequenz und unter bestimmten Umständen sogar keine Überwachung erfolgen kann, wenn die Monitoring-Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen von Stoffen weit unter der UQN liegen, rückläufig oder stabil sind und kein offensichtliches Risiko eines Anstiegs besteht. Allerdings kann auch eine höhere Überwachungsfrequenz erforderlich sein, um den vorherrschenden Gewässerzustand ausreichend präzise zu bestimmen, um Langzeittrends zu identifizieren oder um die Fracht zu ermitteln. Dies wäre bei saisonalen Schwankungen oder Substanzen, welche innerhalb kurzer Zeiträume Spitzen-Konzentrationen verursachen der Fall, konkret werden die Pestizid-Anwendung, der Tourismus oder die industrielle Produktion als mögliche saisonal schwankende Eintragsquellen genannt. Ergebnisse dieser Messungen sollen direkt mit dem ZHK-UQN verglichen werden. Für Stoffe deren Konzentration im Gewässer stark schwankt, können auch zweiwöchentliche Probenahme (26 Proben pro Jahr) gerechtfertigt sein oder durchflussproportionale bzw. zeitproportionale Probenahmen durchgeführt werden. Für die Bestimmung von Konzentrationsspitzen werden auch 24-stündige Mischproben genannt (EU 2009).

Zur Beurteilung der chronischen Belastung, sollen die zusätzlichen Messungen gemäß Leitliniendokument Nr. 19 weniger stark gewichtet werden, indem die Messwerte über den Beprobungsmonat gemittelt werden, bevor die Jahresdurchschnittskonzentration berechnet wird (EU 2009).

Wittmer et al. (2014) erläutern weitere Hintergründe zur möglichen Wahl von Probenahmehäufigkeit. Hinsichtlich der Beurteilung der gemessenen Konzentration, wird in Leitliniendokument Nr. 27 - Herleitung von Qualitätskriterien (EU 2011; EU 2018 - überarbeiteter Entwurf) empfohlen, dass für Substanzen mit starker Saisonalität ein Mittel über kürzere Zeiträume gebildet werden sollte. Dieser Zeitraum müsste von Fall zu Fall festgelegt werden. Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA (2013) ist wiederum der Ansicht, dass sich die zu vergleichenden Zeiträume auf die mittlere Dauer der Toxizitätstests beziehen sollten. Die Autor:innen beschreiben weiter, dass einige EU Länder Dokument Nr. 19, andere Dokument Nr. 27 heranziehen oder die Empfehlung der EFSA teilen.

Strategien zur Identifikation und Bewertung von Contaminants of Emerging Concern (CEC)

In die Gruppe der CEC, für welche noch keine UQN festgelegt sind (N.O.R.M.A.N 2012) fallen unterschiedliche Arzneimittel (inkl. Antibiotika), Körperpflegeprodukte, Mikroplastik, Pestizide und Biozide sowie Industriechemikalien. Bei diesen Stoffen ist noch keine Bewertung der Umweltgefährdung und damit keine Festlegung von UQN möglich. Für eine erste Beurteilung wurde in den letzten Jahren allerdings ein Vergleich mit unterschiedlichen Orientierungswerten genutzt, etwa das Qualitätskriterium (QK) auf Basis akuter und chronischer Schädigung von aquatischen Umweltorganismen, Vorschläge für Qualitätskriterien, PNEC oder gesundheitlicher Orientierungswerte (GOW), je nach Daten-Verfügbarkeit. Damit wird auch für diese Substanzen eine erste Einordnung der festgestellten Konzentration und eine Überprüfung der Umweltrelevanz möglich. Einige dieser Stoffe sind in einer unionsweiten Beobachtungsliste enthalten und müssen von den einzelnen Ländern regelmäßig untersucht werden. Damit soll eine Datenbasis zu potenziellen Schadstoffen geschaffen werden, um in weiterer Folge eine Aktualisierung der Liste der prioritären Stoffe zu ermöglichen. (Lenz et al. 2022). Die Beobachtungsliste wird alle zwei Jahre erneuert wobei Stoffe längstens vier Jahre Bestandteil der Liste sind. Die Beobachtungsliste 2022 umfasst 26 Stoffen darunter pharmazeutische Wirkstoffe bspw. Sulfamethoxazol sowie Antimykotika, Pestizide und Sonnenschutzmittel (EU 2022).

Spurenstoffmonitoring in Österreich

In Österreich sind die für die Beurteilung des Gewässerzustands notwendigen Kriterien in den Qualitätszielverordnungen für Oberflächengewässer festgelegt und Umweltqualitätsnormen für die unionsrechtlich geregelten Schadstoffe sowie 35 national relevante Schadstoffe in der Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG) zusammengestellt (Lenz et al. 2022). In der Verordnung sind auch Konventionen zur Auswertung beschrieben. Messwerte, die unter der BG liegen, sollen je nach Art des Parameters auf die Hälfte der jeweiligen BG in die Auswertung miteinbezogen werden (Einzelstoffe) beziehungsweise auf null gesetzt werden (Einzelne Stoffe bei der Zusammenfassung zu Summenparametern) (QZV Chemie OG 2006; Lenz et al. 2022).

Um festzustellen, ob Gewässer die entsprechenden Umweltqualitätsnormen einhalten, wird in Österreich ein Monitoring der prioritären und der national relevanten Stoffe in sechs-Jahres-Zyklen an ausgewählten Überblicksmessstellen und alle drei Jahre an fünf Trendmessstellen durchgeführt. Die Ergebnisse dieses nationalen Monitorings gemäß Gewässerzustandsüberwachungs-VO (GZÜV) werden in Gewässergüteberichten veröffentlicht und fließen in die Bewertung des Zustands der Oberflächengewässer unter der WRRL ein (Lenz et al. 2022). An Messstellen zur überblicksweisen Überwachung des Gewässers wird im ersten Jahr eine „Erstbeobachtung“ durchgeführt, indem monatliche Stichproben auf alle gem. EU-WRRL erforderlichen Parameter analysiert werden. In den folgenden fünf Jahren werden „Wiederholungsmessungen“ die den Mindestumfang und relevante Parameter der Erstbeobachtung umfassen. Biota- und Sediment-Analysen werden

einmal innerhalb des Beobachtungszykluses durchgeführt. Konkrete stoffliche Belastungen in einzelnen Bereichen können durch temporäre Messstellen weiterverfolgt werden, indem ein operatives Monitoring von Gewässerproben wiederum mit monatlichen Stichproben für ein Jahr implementiert wird. Das Monitoring zur überblicksweisen Überwachung setzte sich zuletzt aus 100 Überblicksmessstellen zusammen, wovon 31 Messstellen mit übergeordneter Bedeutung (Ü1) den vollen Parameterumfang analysieren, neun Referenzstellen (Ü2) Gewässerabschnitte mit sehr geringem anthropogenen Einfluss untersuchen und weitere 60 Messstellen (Ü3) kleinere Einzugsgebiete mit regionstypischen Belastungsbereichen erfassen oder an wesentlichen Zubringern zu großen Flüssen situiert sind. An den Messstellen mit übergeordneter Bedeutung werden im ersten Beobachtungsjahr nicht-synthetische (Metalle) und synthetische Schadstoffe untersucht, die Analysen von Proben aus Ü2 und Ü3 Messstellen beschränkt sich auf nicht-synthetische Stoffe sowie synthetische Stoffe die in den Wasserkörper eingeleitet werden oder prioritäre Stoffen, wenn sie bei einer Ü1-Messstelle im Einzugsbereich den Schwellenwert überschreiten. „Wiederholungsmessungen“ erfolgen an Ü1 und Ü3 Messstellen zwei Jahre nach der Erstbeobachtung und umfassen die Analyse nicht-synthetischer Schadstoffe inkl. der prioritären Stoffe zur kontinuierlichen Erfassung Langfristiger Veränderungen (GZÜV 2006; MVW 2019; BMLRT 2022).

Zusätzlich sind Sondermessprogramme gemäß Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) eingerichtet. Diese beschäftigen sich insbesondere mit dem Vorhandensein von CEC aus der Beobachtungsliste (Arzneimittel, Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel, Hormone) in österreichischen Gewässern, für welche jährlich ein Bericht an die europäische Umweltagentur erforderlich ist. Dabei wurden Arzneimittelwirkstoffe und Industriechemikalien im Zuge der Beobachtungsliste nach UQN-RL jährlich an sechs repräsentativen Messstellen zur überblicksweisen Überwachung untersucht. Neben bundesweiten Monitoringprogrammen erfassen auch regionale Programme und Forschungsprojekte CEC, die die Wirkstoffe selbst und deren Metaboliten zumeist mittels Stichproben untersuchen (Lenz et al. 2022; Clara et al. 2022; BMNT 2018).

Tab. 3.3: Parameterumfang und Überwachungszeitraum im Überblicksmessnetz (Ü1 - Ü3) für Fließgewässer innerhalb eines Beobachtungszyklus, angelehnt an den Jahresbericht 2018–2020 Wassergüte in Österreich, herausgegeben vom BMLRT (2022)

Jahr	1	2	3	4	5	6
Ü1	A N S	A - -	A - -	A N -	A - -	A - - -
Ü2	A N (S)	A - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Ü3	A N (S)	A - -	A - -	A N -	A - -	A - -

A = Allgemein physik. und chem. Grundparameter,
 N = Nichtsynthetische Schadstoffe (Metalle) einschließlich prioritärer Stoffe,
 S = Synthetische Schadstoffe einschließlich prioritärer Stoffe

3.1.1.2 Überblick zu internationalen Monitoring-Strategien

Unterschiede zwischen behördlich vorgegebenen Monitoringstrategien in Bezug auf die Häufigkeit der Probenahmen speziell für die Nährstoffverschmutzung in Gewässern wurden von Torres et al. (2022) dargestellt. Die Autor:innen beschrieben, dass die empfohlene Häufigkeit je nach Behörde und Richtlinie zwischen monatlichen und jährlichen Probenahmen variiert und fassten zusammen, dass es international trotz einer Vielzahl an vorhandenen Handbüchern, Leitlinien und Artikel keinen einheitlichen Konsens darüber zu geben scheint, welche Probenahmehäufigkeit speziell

für die Bewertung eines bestimmten Ziels (bspw. die Bewertung des Gewässerzustands oder zur Identifizierung von Langzeit-Trends) herangezogen werden sollte (Torres et al. 2022).

Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, dass die oben vorgegebenen Häufigkeiten – monatlich bis jährlich – möglicherweise nicht ausreichen, um bestimmte Wasserqualitätsziele umfassend bewerten zu können, insbesondere in Bezug auf temporäre Änderungen in der Wasserqualität (Kotamäki et al. 2019; Ross et al. 2015; Vilmin et al. 2018; Torres et al. 2022). So empfehlen Kotamäki et al. (2019) wöchentliche Probenahmen, insbesondere bei Fließgewässern mit unbefriedigendem Gewässerzustand oder Vilmin et al. (2018) wöchentliche Probenahmen für Stoffe mit stark schwankenden Konzentrationen, wobei diese Autor:innen sich dabei auf die Nährstoffe Phosphat und Ammonium fokussierten.

Mit dem Publikationsstand internationaler wissenschaftlicher Arbeiten zum Monitoring von prioritären Stoffen und CEC aus den Jahren 2012 - 2017 setzten sich Sousa et al. (2018) auseinander. Sie werteten Studien, die sich mit prioritären Stoffen und CEC beschäftigen, aus, indem sie basierend auf mehreren Kriterien eine Scopus-Datenbank-Analyse über den jeweiligen Stoff in Zusammenhang mit Grund- und Oberflächenwasser, Seen, Mündungs- oder Küsten-Gewässern durchführten. Das Monitoring musste (i) mindestens vier Probenahme-Kampagnen pro Jahr umfassen, (ii) Regen- und Trockenzeiten berücksichtigen, (iii) eine zeitliche Überwachung (über mehrere Jahre an einer Probenahmestelle) durchgeführt worden sein oder sich mit der (iv) räumlichen Überwachung (z. B. verschiedene Standorte) befassen. Die Autor:innen stellten weltweit eine steigende Anzahl an Publikationen, die sich mit dem Monitoring von prioritären Stoffen und CEC beschäftigen, fest, wobei länder-spezifisch deutliche Unterschiede in der Anzahl an Publikationen auch innerhalb Europas erkannt wurden. Die Probenahme erfolgte in den ermittelten Studien mittels Stichproben oder Passivsammler. In weiterer Folge, rückten die Autor:innen die vorgefundenen Substanz-Gruppen und das jeweilige Konzentrations-Spektrum in den Vordergrund, erläuterten allerdings, dass unterschiedlichste Probenahme-Protokolle und analytische Methoden angewandt wurden und eine Standardisierung notwendig wäre, um den vorherrschenden Gewässerzustand realistisch abzubilden.

Umsetzung des Monitorings gem. EU-WRRL

Wie das Monitoring innerhalb Europas variiert, wurde von Wolfram et al. (2021) näher untersucht. Im Zuge der Ermittlung des Gewässerzustands gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie, welche 2006 in Kraft getreten ist, sind die einzelnen EU-Länder zur Bericht-Erstattung verpflichtet, damit ist auch eine Daten-Übermittlung an das Wasserinformationssystem für Europa verbunden. Wolfram et al. (2021) haben basierend auf der Wasserqualitätsdatenbank des Wasserinformationssystems für Europa - Version 6 (= WISE6) die Monitoring-Grundlagen zu den gemeldeten Konzentrationsdaten der jeweiligen Länder im Zeitraum von 2001 bis 2015 analysiert. Dabei ermittelten sie, wie sich der Aufbau der Monitoring-Programme zur Beurteilung der organischen Schadstoff-Belastung (darunter Pestizide, Industriechemikalien und Pharmazeutika) in den Fließgewässer Europas zwischen den Ländern unterscheidet. Aus der Wasserqualitätsdatenbank haben sie Durchschnittswerte für die Monitoring-Parameter des jeweiligen Landes abgeleitet und in weiterer Folge einen länderspezifischen Monitoring-Quality-Index (MQI) als Indikator für die Überwachungsqualität errechnet. Berücksichtigt wurde dabei die durchschnittliche Probenahmehäufigkeit (SF), die zeitliche Kontinuität (TC), die Netzdichte (ND) und das chemische Stoffspektrum (CS), vgl. Formel 3.1.

Berechnung des MQI für das jeweilige Land i:

$$MQI_i = ND_i \times SF_i \times TC_i \times CS_i \quad (3.1)$$

Unterschiede in den Monitoring-Programmen der einzelnen Länder betreffen sowohl die einzelnen Parameter als auch den daraus resultierenden MQI. Diese Unterschiede werden nachfolgend genauer erläutert und in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

Die zeitliche Auflösung innerhalb eines Jahres, ausgedrückt durch die durchschnittliche Probenahmehäufigkeit (SF) pro Jahr und Standort, lag in den europäischen Ländern für den untersuchten Zeitraum zwischen einer und zwölf Probenahmen pro Jahr und Station, bei einem Durchschnitt von ca. sieben Probenahmen pro Station. Die höchste Probenahmehäufigkeit wurde in Tschechien und den Niederlanden ermittelt, vgl. Teilabbildung c.

Das schwedische Monitoring weist mit Abstand die höchste zeitliche Kontinuität im Daten-Zeitraum 2001 - 2015 auf, sie beträgt ca. 0.8 von 1 (1 würde bedeuten, dass die Daten an einen bestimmten Standort für alle Jahre verfügbar sind). Die Netzdichte (ND) pro anthropogen genutzter Landfläche lag zwischen 0,001 und 0,0025 Monitoring-Stationen pro 1.000 m², Österreich ist hier führend. Im europäischen Durchschnitt lag die ND bei ca. 0,005 Monitoring-Stationen pro 1.000 m² liegt. Im Schnitt werden etwas mehr als zehn organische Chemikalien pro Probe ausgewertet, die höchste durchschnittliche Anzahl umfasst 35 Substanzen pro Probe und wird in Frankreich und Belgien analysiert.

Der MQI der sich als Produkt der einzelnen Parameter zusammensetzt, erreicht für die Länder Frankreich, Belgien und Tschechien den höchsten Wert, wobei zehn Länder im Vergleich zu Frankreich einen um den Faktor 100 niedrigeren Wert aufweisen. Aufgrund dieser starken Differenz im MQI heben die Autor:innen hervor, dass klare Unterschiede zwischen den nationalen Wasserqualitätsmonitoring-Programmen bestehen, ohne die einzelnen Programme direkt zu beschreiben. Anschließend stellten sie eine zeitliche Veränderung der Parameter dar und zeigten, dass der MQI jährlich kontinuierlich steigt, woraus eine laufende Verbesserung der Überwachungsstrategien abgeleitet wird. In Hinblick auf den Publikationszeitpunkt (Veröffentlichung: 2021) und des darin berücksichtigten Zeitraums (2001 - 2015) weisen die Autor:innen darauf hin, dass seither bereits Verbesserungen im Monitoring-Design stattgefunden haben. Sie führen als Beispiele Italien und das Vereinigte Königreich an, wo in den letzten Jahren räumlich dichte, hochfrequente Monitoring-Netze aufgebaut wurden.

Neben der unterschiedlichen Auslegung der Parameter Probenahmehäufigkeit, Netzdichte und Substanz-Anzahl wird die Aktualität der Berichte als Hindernis bei der Datenaus- und bewertung genannt. Im Zuge der Datenanalyse stellten Wolfram et al. 2021 deutliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Berichterstattung pro Land fest. Viele Länder lagen mit der Berichterstattung weit zurück (2008 - 2014), während Tschechien oder Deutschland zum Zeitpunkt der Studie, nahezu aktuelle (d.h. für das Jahr 2018) Berichte abgegeben haben. Abhängig von den zugrunde liegenden Daten entscheidet sich allerdings die Qualität der aufbauenden überregionalen Auswertungen, etwa ob die Monitoring-Strategie signifikante Änderungen nachweisen kann, ob Schadstoffe im Laufe der Zeit weniger häufig nachgewiesen werden können und damit geringere aquatischen Risiken vorzufinden sind.

In Anbetracht der erkennbaren Monitoring-Unterschiede in den einzelnen Länder kommen die Autor:innen zu dem Ergebnis, dass „...das Vorkommen von Chemikalien und damit auch die daraus resultierenden Risiken für aquatische Arten im Allgemeinen in räumlicher und zeitlicher Hinsicht zwangsläufig unterschätzt wird.“ (Übersetzt aus dem Englischen, Wolfram et al. (2021, S. 5)). Sie empfehlen, die Anpassungen der Mindestüberwachungspflichten (Richtlinie 2000/60/EG Anhang V Tabelle 1.3ff, EU (2014)) zu diskutieren, um die Datenqualität zwischen den beitragenden europäischen Ländern zu harmonisieren (Wolfram et al. 2021). Wie weiter oben beschrieben,

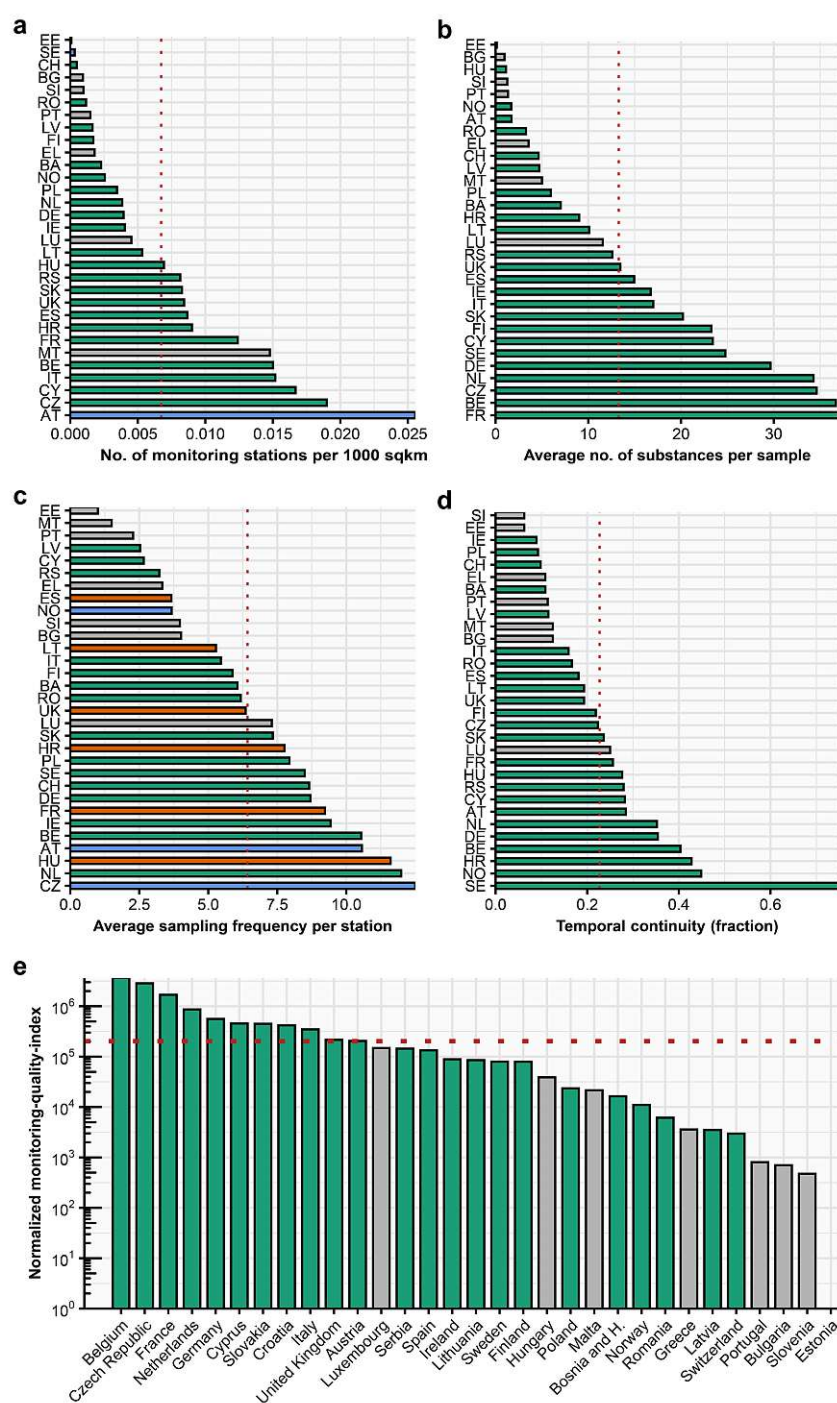


Abb. 3.1: Überblick über die Monitoring-Parameter pro Land und dem ermittelten Monitoring-Qualitätsindex (MQI), aus Wolfram et al. (2021), CC BY 4.0.

- (a) Dichte des Überwachungsnetzes (ND) in Anzahl der Stationen pro 1000 km² anthropogen genutzter Fläche,
- (b) Durchschnittliche Anzahl der analysierten Chemikalien pro Probe (CS),
- (c) Durchschnittliche Häufigkeit der Probenahme der Überwachungsstationen pro Jahr (SF),
- (d) Durchschnittliche zeitliche Kontinuität (TC),
- (e) MQI pro Land, normiert auf den niedrigsten beobachteten Wert (Estland = 1).

Durchschnittliche Veränderung des jeweiligen Indikators (a-e): Negative Veränderungen sind orange dargestellt, positive Veränderungen sind grün, keine Veränderung in blau und unzureichende Daten (< 5 Jahre) sind in grau dargestellt. Die Durchschnittswerte in a-e sind mit orange gepunkteten Linien dargestellt.

können die einzelnen Mitgliedstaaten die Häufigkeit der Probenahmen selbst anpassen und so von den seitens der EU-WRRL empfohlenen Überwachungsfrequenz von monatlichen Probenahmen für prioritäre Stoffe und alle drei Monate für weitere Schadstoffe abweichen (EU 2014).

Ein verbessertes Monitoring sollte die Probenahme in Zeiträumen in denen das Auftreten von Stoffen wahrscheinlich ist (z. B. in Zeiten der Pestizid-Anwendung) forcieren und / oder durch ein vorheriges Screening die relevanten Substanzen ermittelt werden. Regelmäßige Probenahmen bei niedrigem Abfluss würden zudem die Erkennung von Spurenstoffen, die durch Punktquellen wie ARA eingetragen werden, ermöglichen (Wolfram et al. 2021). Die Autor:innen fokussierten in weitere Folge auf die Ermittlung des ökotoxikologischen Risikos und stellen diese den Überschreitungen der UQN, welche nur eine begrenzte Substanzgruppe umfasst, gegenüber. Abschließend skizzieren sie Empfehlungen zu einer verbesserten Beurteilung der europäischen Gewässer. Sie nennen eine beschleunigte und vollständige Berichterstattung basierend auf bestehenden Beispielen, die Schaffung einer vergleichbaren Datenbasis zwischen den Ländern, die Ausweitung des Monitorings von Hormonen und Pharmazeutika sowie eine höhere zeitliche Auflösung der Analysen und Intensivierung des Monitorings in kleineren Fließgewässern, um den Gewässerzustand umfassender und vergleichbarer darstellen zu können (Wolfram et al. 2021).

Die unterschiedlich gewählten Kompromisse zwischen der Substanz-Auswahl und der räumlichen sowie zeitlichen Auflösung zur Bestimmung der Wasserqualität, die sich weltweit entwickelt haben, werden nachfolgend anhand einzelner Reviews zum Monitoring von Spurenstoffen sowie anhand konkret implementierter Monitoring-Strategien einzelner Länder näher betrachtet. Zur besseren Übersicht wurde eine stoffgruppenspezifische Unterteilung (Pestizide, PFAS, Pharmazeutika) gewählt.

3.1.1.3 Pestizid-Monitoring

Viele diffus eingetragene Stoffe wie Pestizide werden saisonal verwendet und gelangen oft durch Niederschlagsereignisse innerhalb dieser Monate in die Gewässer. Tournebize et al. (2013) erwähnen, dass die ersten drei Niederschlagsereignisse nach der Pestizid-Anwendung für den Eintrag hauptverantwortlich sein können. Einträge werden somit zeitlich hoch dynamisch mobilisiert und können über weite Strecken verteilt erfolgen, wodurch die Erfassung als auch die Beurteilung der Belastung erschwert wird. Ein zentraler Aspekt stellt die Wahl der Probenahmestrategie dar, da Stichproben die tatsächliche Belastung massiv unterschätzen können (Wittmer et al. 2014).

Spycher, Mangold et al. (2018) weisen darauf hin, dass sich für die drei relevanten Monitoring-Faktoren: zeitliche Auflösung und saisonale Abdeckung sowie Anzahl der untersuchten Stoffe, die Grenzen in den letzten Jahren deutlich verschoben haben und mehr Studien mit entweder hoher zeitlicher Auflösung, umfassender Substanz-Auswahl oder einer erweiterten saisonalen Abdeckung veröffentlicht wurden. Zu den Ländern die bereits einen guten Kompromiss für langjährige Pestizid-Monitoring-Programme implementiert haben, zählen sie Schweden, Norwegen und die Vereinigten Staaten (USGS = United States Geological Survey, als zuständige Behörde in den Vereinigten Staaten). Das schwedische und norwegische Monitoring-Programm erfolgt kontinuierlich, primär über acht Monate (April bis Oktober) mittels wöchentlichen oder zweiwöchentlichen Mischproben. Das USGS Programm kombiniert Stichproben in festen Intervallen mit häufigeren Probenahmen in Zeiten mit einem erhöhten Pestizid-Eintrag. Als gemeinsames Ziel haben alle drei Programme, auch die Langzeit-Trend-Erkennung mit vertretbaren Ausgaben zu ermöglichen (Boye et al. 2019; Spycher, Mangold et al. 2018; C. Lee et al. 2017).

Nachfolgend werden die Kern-Aspekte des Pestizid-Monitorings in den Vereinigten Staaten, Schweden, den Niederlanden, Schweiz und Deutschland genauer betrachtet.

Pestizid-Monitoring: Nationale Implementierung:

PESTIZID-MONITORING IN DEN US:

STICHPROBEN - ANPASSUNG DER PROBENAHMEHÄUFIGKEIT

In den Vereinigten Staaten wird das Pestizid-Monitoring durch die USGS „National Water-Quality Network“ durchgeführt. Derzeit erfolgt das Gesamt-Monitoring an 110 Probenahmemessstellen inkl. Referenzmessstellen mit geringem Einfluss; das Pestizidmonitoring wird dabei an großen Küsten- und Binnengewässern sowie an kleineren Flüssen mit städtischem oder landwirtschaftlichem Einfluss durchgeführt. Die Probenahmehäufigkeit variiert abhängig von der Messstellenart, zwischen zwölf und 24 Probenahmen pro Jahr, wobei häufigere Probenahmen in Zeiträumen mit hohem Abfluss genommen werden. Bei Messstellen mit urbanen und landwirtschaftlichem Einfluss, erfolgen aufgrund der häufigeren Abflussschwankungen 24 Probenahmen, während an größeren Fließgewässern 14 - 18 Beprobungen durchgeführt werden. Referenzstellen werden üblicherweise monatlich beprobt. Bei der Probenahme wird, ausgenommen von Referenzstellen, die Breite und Tiefe des Flussquerschnitts berücksichtigt („equal-width-interval composite sampling“). Beim „equal-width-interval composite sampling“ werden aus unterschiedlichen Positionen im Gewässer Einzelvolumina entnommen, um einen repräsentativen Konzentrationsbereich eines Gewässerquerschnitts zu erhalten. Je nach Gewässer-Größe werden verschieden große Einzelvolumina zusammengestellt und anschließend für die jeweiligen Analysen mittels Trennkegel oder ähnlicher Probenteiler abgefüllt (US Geological Survey 2015), vgl. Abbildung 3.13. Die Referenzstellen stellen weitgehend unbeeinflusste Messstellen dar welche vorrangig für die Ermittlung der Konzentration gelöster Stoffe herangezogen werden. (Riskin et al. 2021; C. Lee et al. 2017).

Der Aufbau des nationalen Monitorings wurde mehrmals angepasst und zeigt auch die Entwicklung des Konzepts Stichproben + Ereignisproben: Zwischen 1992 und 2001 erfolgten monatliche Probenahmen an insgesamt ca. 500 Messstellen, ergänzt durch intensivere Beprobungen (wöchentliche oder vierzehntägig) in Zeiträumen mit hohem Pestizideinsatz und damit hoher Eintragswahrscheinlichkeit. In der anschließenden Monitoring-Periode (2002 bis 2011) wurde das Gesamtnetz zur Langzeit-Erkennung auf 125 Messstellen reduziert und zusätzlich zu den zwölf Proben nur einige wenige Ereignisproben genommen. Der Fokus auf häufigerer Probenahmen verlagerte sich auf regionale Programme. Parallel dazu wurde an den großen Flüssen, zwölf Proben saisonal zugeordnet, wobei die Probenahmeanzahl zwischen den Saisonen variierte, und durch drei Ereignisproben ergänzt. Am Beispiel des Mississippi erfolgten die Probenahmen somit alle zwei Wochen während der Pestizid-Anwendungs-Periode und alle sechs Wochen im Winter bei geringem Durchfluss (Stone et al. 2014; Hooper et al. 2001). Schließlich wurden die beiden Programme vereint und ein Monitoring-Aufbau in seiner derzeitigen Form mit 12 - 24 Probenahmen pro Jahr an 110 Messstellen festgelegt (Riskin et al. 2021). Stackpoole et al. (2021) zeigten in einer zuletzt veröffentlichten Auswertung (Details zur Beurteilungsherangehensweise in Kapitel 3.1.3), dass in jeder der fünf unterteilten Regionen die Hälfte der untersuchten Standorte zumindest eine Überschreitung der chronischen Richtwerte aufgewiesen hat. Wenngleich die Pestizid-Ausbringung im mittleren Westen deutlich höher ist, wurde durch die Ergebnisse gezeigt, dass der Eintrag über die Ausbringungsstandort hinaus in die Gewässer erfolgt. Das höchste Risiko wurde dabei durch das Pestizid Imidacloprid ermittelt.

PESTIZID-MONITORING IN SCHWEDEN: SAISONALE MISCHPROBENAHMEN

Das schwedische Monitoring hat zum Ziel ein worst-case-Szenario in Bezug auf den diffusen landwirtschaftlichen Eintrag, darzustellen. Im Sommer (Mai - Oktober / November) erfolgt dies mittels wöchentlichen Mischproben, welche zeitproportional alle 90 Minuten Proben in vier kleineren Einzugsgebieten aus stark landwirtschaftlich geprägten Gebieten nehmen. Zusätzlich

wird an einer Station eine abflussproportionale Probenahme zur Ermittlung der Konzentrationspitzen eingesetzt. Im Winter wird das Monitoring an zwei Stationen mittels zweiwöchigen, zeitproportionalen Mischproben, die in 180-Minuten Intervallen Proben nehmen weitergeführt, um den Eintrag außerhalb der Anwendungsperiode zu ermitteln. Zudem erfolgen an zwei Fließgewässern im mittleren Einzugsgebiet Stichproben im Zwei- bzw. Vierwochen-Intervall zwischen Mai und November. Die Durchflussmenge bei den abflussprop. Proben wird manuell angepasst, die Analyse erfolgt gezielt am Saison-Ende, basierend auf dem verhältnismäßigen Unterschied im Abfluss, um einen Vergleich mit den zeitprop. Probenahmen zu erhalten. Bei der Stoffauswahl wird versucht, neben den Pestiziden aus der Liste der prioritären Stoffe möglichst alle in Schweden zugelassene Pestizide zu untersuchen bzw. laufend zu ergänzen, um eine möglichst umfangreiche Stoff-Auswahl zu erhalten. So die Stoffe nicht zu schnell abgebaut werden, zu kostenintensiv oder die Analyse noch nicht ausgereift ist, wird ein neuer Stoff erfasst, wodurch bereits zwischen 2002 und 2016 die Konzentration von 148 Substanzen bestimmt wurde. Mittlerweile sind auch Stoffe wie Glyphosat, Neonicotinoide und Pyrethroide, welche analytisch aufwändiger zu bestimmen sind, im Monitoring-Programm enthalten. Die Proben wurden bei 4 °C in je einem Glas- und einem HDPE Gefäß gekühlt gelagert und wöchentlich bzw. alle zwei Wochen gewechselt. Beim Vergleich von zeit- und abflussproportionalen Probenahmen wurde erkennbar, dass die Anzahl an Substanzen in abflussproportionalen Proben zwar weitaus höher ist und auch die Höchstkonzentration darin zu finden sind, der Konzentrationsbereich selbst jedoch zumeist in der selben Größenordnung liegt (Ratio: 0,1 – 10), vgl. Abbildung 3.2. Die deutlichsten Unterschiede werden bei Glyphosat und MCPA erkennbar. Zumindest für das untersuchte Einzugsgebiet deuten die Ergebnisse darauf hin, dass das Risiko toxische Konzentrationen durch zeitproportionale Probenahmen zu verpassen, gering ist (Boye et al. 2019).

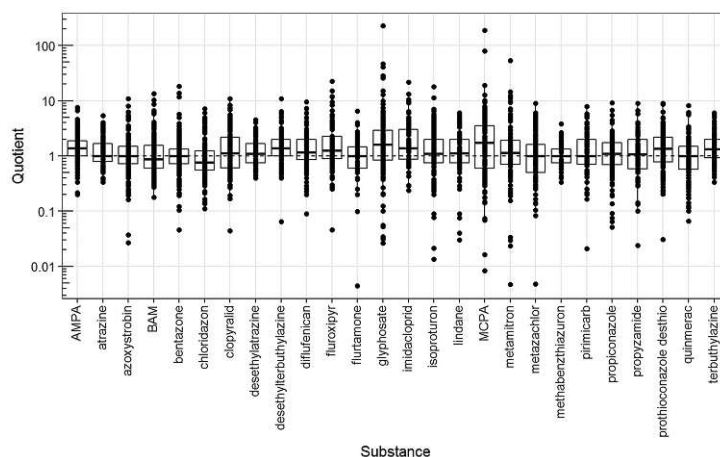


Abb. 3.2: Box-Plot über den Quotienten der Konzentrationen aus abfluss- und zeitproportionalen Proben, die in der gleichen Woche an einer Messstelle ermittelt wurden. Inkludiert wurden Substanzen die mehr als 80 x detektiert wurden. Berücksichtigt wurden nur Quotienten, bei denen abflussproportionale Proben bei höheren Abflusswerten im vgl. zum Wochendurchschnitt genommen wurden, aus Boye et al. (2019)), CC BY-NC-ND 4.0.

PESTIZID-MONITORING IN DEN NIEDERLANDEN: KULTURPFLANZENSPESZIFISCHE STICHPROBENAHME

In den Niederlanden wurde das nationale Pestizid-Monitoring an die angebauten Kulturpflanzen angepasst. Der Probenahmezeitpunkt und Häufigkeit richtet sich nach der Pestizid-Verwendung

welche in die sieben Sparten „Ackerbau“, „Blumenzwiebelbau“, „Baumzucht“, „Obstbau“, „Wintergetreide“, „Mais und Grünland“ sowie „Gewächshausanbau“ unterteilt wurde. Die regionale Verteilung der rund 100 Messstellen wird in Abbildung 3.3 dargestellt. Grundsätzlich wird eine Mindestüberwachungsfrequenz von sechs Probenentnahmen pro Jahr empfohlen, der Probenahmezeitpunkt wird dabei an die jeweilige Kulturpflanzen-Kategorie anpasst. So erfolgt das Monitoring in der Nähe von Gewächshausanbau regelmäßig alle ein bis zwei Monate, während für den Obstbau oder die Baumzucht der Monitoring Fokus auf das Frühjahr gelegt wurde und bei Mais und Grünland das Monitoring im Winter zumeist ganz entfällt. Eine Zusammenstellung der jährlichen Auswertung des nationalen Überwachungsnetzes für Pflanzenschutzmittel in Landwirtschaft und Gartenbau wurde für den Zeitraum zwischen 2014 und 2022 veröffentlicht. Im Jahr 2022 ist die Messhäufigkeit an den meisten Standorten zwischen fünf und zwölf Stichproben pro Jahr gelegen, mit einem Schwerpunkt zwischen März und Oktober, vgl. Abbildung 3.4. Die Substanzwahl, welche historisch gewachsen ist, umfasste 2022 224 analysierte Stoffe. Eine Überschreitung wurde durch die Referenzwerte Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) bzw. MTR (maximum tolerable risk, basierend auf dem 90% Perzentil des Jahresdurchschnitts) und ZHK-UQN für die jeweilige Substanz ermittelt. Zusätzlich wurde ein Summenindex in Form einer Überschreitungsanzahl pro Station ausgewertet, um Unterschiede zwischen den einzelnen Kulturen und den am häufigsten angewandten Pestiziden zu ermitteln. Für Substanzen, bei denen die Bestimmungsgrenze über dem jeweiligen Referenzwert liegt, wird derzeit an der Implementierung der Normübertretungsfraction (NOF)-Methodik gearbeitet, um auch diese Stoffe in die Risiko-Beurteilung miteinfließen zu lassen. Als Hindernis bei der derzeitigen Auswertung erläutern die Autor:innen, dass bei mehreren nachgewiesenen Stoffen, noch keine UQN festgelegt wurde und die Belastung damit nicht ausreichend beurteilt werden kann. Ein Vergleich der jährlichen Überschreitungen im Zeitraum 2014 und 2022 zeigt, dass die Überschreitung der JD-UQN insgesamt leicht und die Überschreitung der ZHK-UQN stärker zurückgeht. Am deutlichsten ist der Rückgang bei Messstellen im Umfeld von Obstbau erkennbar. Gerade im Gewächshausanbau und im Blumenzwiebelbau werden häufig Überschreitungen festgestellt, vgl. Abbildung (Meiracker et al. 2024).

PESTIZID-MONITORING IN DEUTSCHLAND:

KLEINGEWÄSSERMONITORING DURCH EREIGNISPROBENNAHME

In Deutschland wurde 2018 ein Kleingewässermonitoring aufgebaut, um den bundesweiten Belastungszustand mit Pflanzenschutzmitteln zu eruieren. Dabei wurde zwischen April und Juli die Konzentration aus Stichproben und Ereignisproben (Autosampler bzw. Flaschenprobennehmer) ermittelt, der genaue Aufbau ist in Kapitel 3.1.3 erläutert. Lenz et al. (2022) zeigten, dass durch Ereignisproben die erhöhte Belastung kleiner Fließgewässer aufgrund von Niederschlagsereignissen deutlich besser abgebildet werden und zur Erfassung von Einträgen aus dem Oberflächenabfluss herangezogen werden sollten. Als kleineres Gewässer werden jene mit einem Einzugsgebiet von $< 30 \text{ km}^2$ definiert, welche vermehrt im behördlichen Monitoring verankert werden müssten, um die erhöhten Konzentrationen repräsentativ darstellen zu können. Weiters sollte die Stoffauswahl laufend auf am Markt befindliche Stoffe aktualisiert werden. Zukünftig wird auch die Integration der Pyrethroid-Gruppe, welche besonders toxisch für Gewässerorganismen wirken, im Monitoring-Programm angestrebt (Lenz et al. 2022).

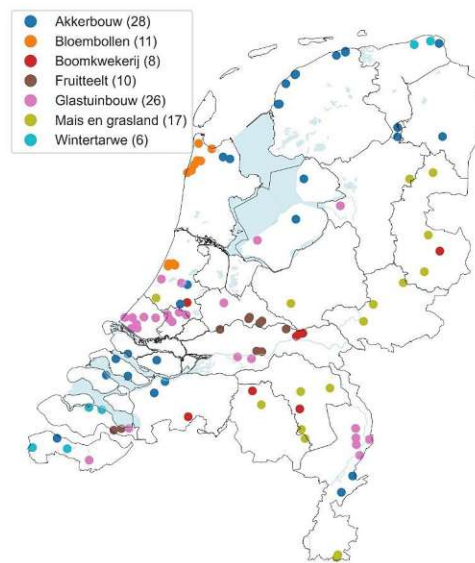


Abb. 3.3: Übersichtskarte der Messstandorte des niederländischen Monitoringnetzes für Pflanzenschutzmittel in Gewässern im Jahr 2022, aus Meiracker et al. (2024)

Die Kulturgruppen umfassen: Ackerbau - Akkerbouw, Blumenzwiebeln - Bloembollen, Baumzucht - Boomkwekerij, Obstbau - Fruitteelt, Gewächshausanbau - Glastuinbouw, Mais und Grünland - Mais en grasland, Winterweizen - Wintertarwe; in Klammern die Anzahl der Messstandorte pro Kulturgruppe

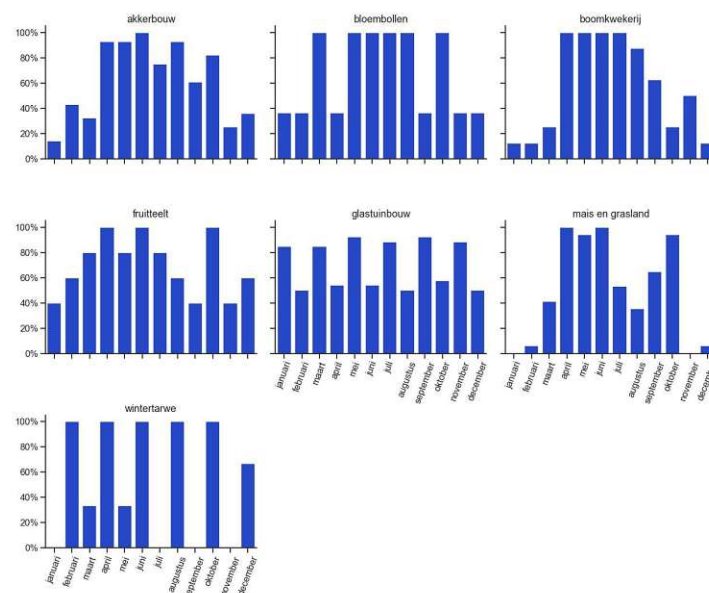


Abb. 3.4: Prozentualer Anteil der überwachten Messstellen pro Kultur und Monat im niederländischen Monitoringnetz für Pflanzenschutzmittel in Gewässern im Jahr 2022, aus Meiracker et al. (2024)

Die Kulturgruppen umfassen: Ackerbau - Akkerbouw, Blumenzwiebeln - Bloembollen, Baumzucht - Boomkwekerij, Obstbau - Fruitteelt, Gewächshausanbau - Glastuinbouw, Mais und Grünland - Mais en grasland, Winterweizen - Wintertarwe.

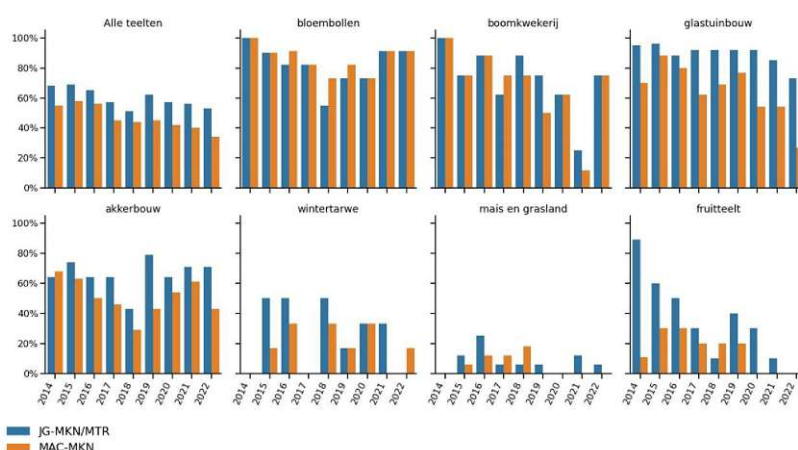


Abb. 3.5: Prozentualer Anteil der Standorte im niederländischen Monitoringnetz für Pflanzenschutzmittel, die die JD-UQN bzw. MTR (JG-MKN/MTR) oder die ZHK-UQN (MAC-MKN) überschreiten, je Kultur. Eine Grenzwertüberschreitung an einem Standort gilt, wenn mindestens eine Substanz über der Norm gefunden wird („one out/all out“-Prinzip), aus Meiracker et al. (2024)

Die Kulturgruppen umfassen: Ackerbau - Akkerbouw, Blumenzwiebeln - Bloembollen, Baumzucht - Boomkwekerij, Obstbau - Fruitteelt, Gewächshausanbau - Glastuinbouw, Mais und Grünland - Mais en grasland, Winterweizen - Wintertarwe, Alle Kulturen - Alle teelten

PESTIZID-MONITORING IN DER SCHWEIZ: ZEITPROPORTIONALE MISCHPROBENAHMEN

Wittmer et al. (2014) stellen Ergebnisse verschiedener Probenahmestrategien, die monatliche Stichproben, zeit- und abflussproportionale Mischproben und Ereignisproben umfassen, gegenüber. Sie resümieren, dass durch Mischproben die mittlere Belastung widerspiegelt wird. Während Stichproben bei den üblichen Probenahmehäufigkeiten die Spitzenkonzentration oftmals nicht erfassen bzw. eine hohe Anzahl an Einzelproben notwendig wäre, ermöglichen zeitproportionale Mischproben eine Erfassung der Konzentration im Mittel. Mischproben weisen zumeist höhere Konzentrationen als Stichproben auf, wenngleich auch sie die Maximalkonzentration deutlich unterschreiten, ermöglichen sie bei einer deutlich geringeren Probenanzahl eine gute Aussagekraft der Ergebnisse. Zur Beurteilung der chronischen Belastung diffuser Einträge empfehlen die Autor:innen zeitproportionale 14-Tages-Mischproben. Diese können direkt mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK - äquivalent zur JD-UQN) verglichen werden, da der Zeitraum von 14 Tagen in etwa der Dauer der toxikologischen Tests entspricht, die zur Ableitung des chronischen Qualitätskriterium (CQK) verwendet werden.

Diese Monitoring-Art wurde in weiterer Folge in der Schweiz implementiert: In der Schweiz werden an 33 Standorten 65 Substanzen, die primär Verunreinigungen aus Landwirtschaft und Siedlung darstellen, erfasst, indem diese standardmäßig mit zeitproportionalen 14-Tages-Mischproben beprobt werden. Das Messprogramm fokussiert basierend auf den hohen ökotoxikologischen Auswirkungen für Gewässerorganismen auf Pestizide (49 Substanzen) und Arzneimittel (13 Substanzen). Die Qualitätsanforderungen für die Probenahme wurden seitens des Bundes vorgegeben (Kühlung im Probennehmer, Glasflaschen, Bestimmungsgrenzen der Substanzen). An drei großen Flüssen, Aare, Rhone und Rhein, werden auch abflussproportionale 7-Tages-Mischproben bzw. zeitproportionale Tagesmischproben genommen, wodurch die Stofffracht ermittelt werden konnte. Für die Abdeckung kurzzeitiger Belastungsspitzen wurde an 14 landwirtschaftlich geprägten Messstellen die Probenahmefrequenz zwischen April und Juli, dem Zeitraum indem die höchsten Konzentrationsspitzen erwartet wird, auf 3,5 Tage erhöht. Zur Beurteilung wurden diese mit

den jeweiligen chronischen und akuten Qualitätskriterien (CQK = JD-UQN, AQK = ZH-UQN) verglichen (Doppler et al. 2020).

Als Grenzwerte wurden die ökotoxikologisch bestimmten QK für 22 Mikroverunreinigungen berücksichtigt. Diese sind seit 2020 in der Schweizer Gewässerschutzverordnung enthalten. Für alle nicht spezifisch geregelten Pestizide (Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozide) wurde eine Schwelle von $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ festgelegt. Erste Auswertungen zeigten, dass es bei einer Vielzahl von Pestiziden zu Grenzwertüberschreitungen kommt, die einander im Laufe des Jahres abwechseln, wobei Spitzen im Frühjahr und Herbst erkennbar waren. Die Dauer der Überschreitung hat sich jedoch zwischen den jeweiligen Messstellen unterschieden, ebenso die jeweils relevanten Substanzgruppen (Doppler et al. 2020). Weitere Erkenntnisse zur Ermittlung des diffusen Eintrags in Gewässer sind in Kap. 3.1.3 beschrieben.

Pestizid-Monitoring:

Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Belastung

Eine Bündelung von Methoden und Faktoren, die in Langzeit-Pestizid-Monitoring-Studien angewandt und berücksichtigt wurden, erfolgte in der Review von Chow, Scheidegger et al. (2020). In den 20 von ihnen herangezogenen Studien wurden sowohl Stichproben als auch zeit- oder abflussproportionale Probenahmen verwendet. Während Stichproben die kurzzeitigen Konzentrationsdynamiken nur schwer erfassen, können zeitproportionale Mischproben die Langzeit-Exposition abbilden und durch Beprobungen von Ereignis-Spitzen zusätzlich verbessert werden.

Die Zusammenstellung von Mischproben sollte, abhängig vom jeweiligen Monitoring-Ziel für unterschiedliche Zeiträume erfolgen. Für die Ermittlung der chronischen Toxizität sind, wie auch von Wittmer et al. (2014) erläutert, 14-Tages-Mischproben geeignet. Spycher, Mangold et al. (2018) stellten zudem fest, dass ein 14-tägiges fixes Intervall zu nahezu identen Überschreitungshäufigkeiten führt wie ein 14-tägiges Intervall mit gleitendem Durchschnitt. Dabei wurden die Ergebnisse von 3,5-Tage-Mischproben durch ein gleitendes Fenster zu jeweils 14-Tages-Durchschnittskonzentrationen gemittelt.

Für die Bestimmung der akuten Toxizität sollten 3,5-Tages-Mischproben oder weniger genommen werden, dies wurde von Spycher, Mangold et al. (2018) genauer untersucht. Hinsichtlich des akuten Risikos nennen sie zudem Ereignis-Probenahmen, die bei hohem Abfluss mehrmals Proben nehmen, um relevante Konzentrations-Spitzen zu berücksichtigen.

Chow, Scheidegger et al. (2020) erläuterten, dass der Monitoring-Zeitraum der Studien Großteils auf den des Pflanzenwachstums zwischen März und Oktober fokussiert. Einzelne Studien weisen allerdings darauf hin, dass Probenahmen auch außerhalb dieser Saison von Bedeutung sein können, da Pestizide deutlich verzögert in Gewässer eingetragen werden. Dies ist etwa bei einem langsamen Abbau und einer starken Adsorption an den Untergrund der Fall, bspw. bei Pyrethroide. Auch Spycher, Mangold et al. (2018) empfehlen, dass bei der Bestimmung des akuten Risikos, Mischproben über den gesamten Zeitraum genommen werden sollten, um relevante Konzentrations-Peaks, die bei niedrigem Abfluss auftreten, zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 3.1.3).

Herrmann et al. (2023) erläuterten, dass die Belastung im Gewässer auch von der jeweiligen Pestizid-Art abhängig ist. Bei der Fungizid-Anwendung erfolgt eine flächige Langzeit-Ausbringung, wodurch diese wiederkehrend im Gewässer auftreten, während Insektizide in sehr geringen Mengen eingesetzt und kurzzeitige Konzentrationsspitzen verursachen. Neonicotinoide, eine Gruppe der Insektizide, können aufgrund ihrer hohen Persistenz eine chronische Belastung für aquatische Ökosysteme darstellen.

Chow, Scheidegger et al. (2020) haben abschließend darauf hingewiesen, dass beim Vergleich der Beurteilung der Wasserqualität, durch Anpassungen im Monitoring-Aufbau, Veränderungen

der Konzentrationen im Gewässer überlagert werden können und Änderungen daher gezielt betrachtet werden sollten. Eine Zusammenstellung von Erkenntnis zur Ermittlung der mittleren und maximalen Pestizid-Belastung in Hinblick auf die Dauer/Häufigkeit, Standortauswahl und Parameter-Umfang für zeigt Tabelle 3.4 .

Tab. 3.4: Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Pestizid-Belastung

Erkenntnis	Nationale Implementierung	Quelle
(Häufigere) PN im Zeitraum mit wahrscheinlichstem Eintrag	Großteils: März - Oktober US: 12 - 24 Stichproben häufiger April - September SWE: 7 d zeitprop. Mischproben zwischen Mai - November NL: Stichproben Kulturpflanzen spez. PN-Häufigkeit Schwerpunkt März - Oktober, CH: 3,5 d zeitprop. Mischproben April - Juli	Chow, Scheidegger et al. 2020 Riskin et al. 2021 Boye et al. 2019 Meiracker et al. 2024 Spycher, Mangold et al. 2018
Ersten (drei) Niederschlagsereignisse nach Pestizid-Anwendung bes. relevant Monitoring außerhalb der üblichen Eintragszeit	US: Stichproben ganzjährig SWE: 14 d zeitprop. Mischproben im Winter CH: 14 d zeitprop. Mischproben ganzjährig	Tournebize et al. 2013 Riskin et al. 2021 Boye et al. 2019 Doppler et al. 2020
Zeitlich hoch aufgelöste PN zur Ermittlung der max. Belastung	D: Kleingew.Monitoring mittels Ereignisproben April - Juli	Lenz et al. 2022; Wolfram et al. 2021
Verstärktes Monitoring an kl. Fließgewässern / landw. Eintrag	D: Kleingew.Monitoring (EZG < 30 km ²) CH: 3,5 d zeitprop. Mischproben April - Juli, bei landw. geprägten Messstellen	Lenz et al. 2022; Wolfram et al. 2021 Doppler et al. 2020
Screening, zur Identifikation relevanter Substanzen		Wolfram et al. 2021
Eintragscharakteristika der Pestizide beachten		Chow, Scheidegger et al. 2020

3.1.1.4 Pharmazeutika-Monitoring

Konzentrations-Daten zu Pharmazeutika in Oberflächengewässer, die Großteils auf punktförmige Einträge durch behandeltes Abwasser aus den ARA zurückzuführen sind, liegen in europäischen Gewässern gem. Wolfram et al. (2021) seit 2010 in der Wasserqualitätsdatenbank vor. Markanter Unterschied zu Pestiziden oder anderen Stoffgruppen ist, dass die Bestimmungsgrenze in dem Datensatz bei mehr als 50 % der Proben überschritten wurde. Regelmäßig nachgewiesen werden häufig verwendete Pharmazeutika wie Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin und Antibiotika. Gerade für diese häufig vorkommenden Stoffe wird ein regelmäßiges Monitoring empfohlen (Wolfram et al. 2021). Derzeit sind keine Arzneimittel in der Liste der prioritären Stoffe gelistet; Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin sowie drei Antibiotika (Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin) allerdings im Vorschlag der europäischen Kommission (EK), der die Aufnahme von weiteren 23 Einzelstoffen in die Liste prioritärer Stoffe umfasst, enthalten (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022).

Für behördliche Anforderungen oder Konsensanträge werden hauptsächlich Stichproben von gereinigtem Abwasser mit niedriger Probenahmehäufigkeit verwendet (Petrie, Proctor et al. 2017). Auch viele wissenschaftliche Publikationen zur Pharmazeutika-Konzentration in Fließgewässern beruhen auf Stichproben an einzelnen Messstellen. Dieser Umstand wird von Aus der Beek et al. (2016) in ihrer Zusammenstellung der weltweiten Belastungssituation in Fließgewässern näher betrachtet. Sie erläutern, dass Hintergründe zur Auswahl der jeweiligen Messstellen in den einzelnen Publikationen kaum beschrieben wurden, wodurch schwer zu beurteilen ist, ob die jeweils berichteten Daten als Durchschnitts- oder Maximalkonzentration zu verstehen sind. Während viele wissenschaftliche Monitoring-Programme auf Punktquellen wie ARA Zu- und Abflüsse fokussieren, werden staatlich betriebene Monitoring-Programme häufig an Messstellen, welche entfernter von derartigen Hotspots situiert sind, durchgeführt, wodurch zwei Arten von Daten-Verzerrungen entstehen können (Aus der Beek et al. 2016).

Da sich Studien und Reviews zum Pharmazeutika-Monitoring Großteils auf die Zu- bzw. Abflüsse der ARA fokussieren, werden nachfolgend lediglich einzelne Erkenntnisse, welche das Monitoring in Fließgewässern betreffen bzw. sich auf diese übertragen lassen, zusammengestellt. Detaillierte Untersuchungen und Monitoring-Strategien, die primär an ARA durchgeführt wurden, sind in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Pharmazeutika-Monitoring:

Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Belastung

In Hinblick auf die künftige Änderung der Gesetzgebung ist die Bestimmung der durchschnittlichen oder maximalen Belastung auch für Arzneimittel relevant und die Eintrags-Dynamik besonders zu berücksichtigen.

Die Konzentration von Stoffen die weitgehend konstant zur kommunalen ARA gelangen und dort, sowie in der Umwelt unzureichend entfernt bzw. abgebaut werden, korreliert mit dem Anteil des behandelten Abwassers im Gewässer. „Je höher der Anteil an gereinigtem Abwasser in den Gewässern, desto höher liegen die Konzentrationen von Arzneimittelrückständen und umso häufiger werden deren Grenzwerte überschritten.“ BAFU (Hrsg.) (2022, S. 22). Dies trifft etwa für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol zu.

Grundsätzlich ist die Konzentration von Arzneimitteln in mittelgroßen und großen Fließgewässern höher, da entlang der Fließstrecke mehrere Einleitungen durch ARA erfolgen, wobei in großen Flüssen auch eine höhere Verdünnung vorzufinden ist (In Österreich: Lenz et al. 2022; BMNT 2018; in der Schweiz: Doppler et al. 2020). Kleinere Fließgewässer enthalten vielfach

keine ARA-Abwässer, allerdings kann der Anteil der Einleitungen aus Kläranlagen sehr hoch sein, wenn ein solcher vorhanden ist (Götz et al. 2011; Doppler et al. 2020). Die Einteilung der Größenordnung von Fließgewässern in der Schweiz: kleine Fließgewässer $< 0,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; mittelgroße Fließgewässer $= 0,1 - 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Fließgewässer $= 1 - 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Flüsse $> 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Um erste Informationen über mögliche Eintragswege zu erhalten oder die räumliche Verteilung zu bestimmen, stellen Stichproben eine ressourcenschonende Möglichkeit dar und können die Basis zukünftiger Monitoring-Strategien bilden (Petrie, Barden et al. 2015).

Auch Götz et al. (2011) empfehlen, die Basisbelastung mittels Stichproben zu ermitteln (zumindest vier Stichproben im Jahr), für weitergehende Untersuchungen allerdings Mischproben heranzuziehen. Sie empfehlen zudem, besonders in kleineren Vorflutern die Probenahme werktags bzw. außerhalb der Ferienzeiten durchzuführen. Weitergehende Untersuchungen sollten mittels Mischproben über eine Woche genommen werden.

Vor der Implementierung eines Monitorings empfehlen Ort, Lawrence, Rieckermann et al. (2010) Systemanalysen bzw. Voruntersuchungen durchzuführen, um die Variabilität des Eintrags einzelner Stoffe vor der Festlegung der Probenahmehäufigkeit zu bestimmen.

Petrie, Barden et al. (2015) – die sich mit Publikationen zur Untersuchung von Pharmazeutika im Zu- / Ablauf von ARA und in Fließgewässern beschäftigten – empfehlen für ein Pharmazeutika-Monitoring 24-stündige Mischproben (zeit- oder abflussproportional), über eine Woche, die mehrmals pro Jahr wiederholt werden, um sowohl tägliche, wöchentliche als auch saisonale Veränderungen (bspw. Verschreibungsmuster) zu ermitteln. Sie weisen hinsichtlich der zeitlichen Variabilität darauf hin, dass wöchentliche Konzentrationsganglinien beachtet und berücksichtigt werden sollten. Bei einem zeitlich variablen Eintrag bzw. deutlichen saisonalen Änderungen stellen abflussproportionale Mischprobenahmen eine zuverlässige Monitoring-Technik dar (Petrie, Barden et al. 2015). Allerdings zeigten Petrie, Proctor et al. (2017) beim Vergleich von zeit- und volumenproportionalen Probenahmen direkt im Abfluss einer ARA, dass durch die beiden Probenahmearten kein signifikanter Unterschied in der Spurenstoff-Konzentration entstanden ist, Details dazu in Kap. 3.1.2.

Die Berücksichtigung der Abflusssituation bei der Probenahme in Gewässern kann jedoch besonders für die Ermittlung des maximalen Eintrags von Relevanz sein. Der Eintrag vieler Pharmazeutika über den ARA-Abfluss erfolgt weitgehend konstant, wodurch während Niederwasser die höchsten Konzentrationen im Gewässer vorliegen. Das Monitoring in Gewässern sollte daher gezielt bei Basis- / Niederwasserbedingungen durchgeführt werden und die Abflusssituation dokumentiert werden, um hohe Konzentrationen zu erfassen (Wolfram et al. 2021; Bergmann et al. 2011; Götz et al. 2011). Die Ergebnisse können anschließend sowohl für die Ermittlung der maximalen Belastung sowie der entsprechende Durchschnittskonzentration herangezogen werden.

Hinsichtlich der Probennahmetechnik empfehlen Götz et al. (2011) Wochenmischproben mittels automatischer Probenehmer oder bei kleineren Fließgewässern mobile Probenahmestationen zu nutzen. Alternativ dazu werden von Petrie, Barden et al. (2015) Passivsammler zur Gewinnung einer zeitproportionalen Wochenmischprobe erwähnt, allerdings mit dem Hinweis, dass diese vor einem regulären behördlichen Einsatz noch genauer erprobt werden müssen.

Pharmazeutika-Monitoring: Nationale Implementierung

Hinsichtlich des behördlichen Monitorings, wurde in der Schweiz die Ermittlung der chronischen Belastung durch Arzneimittel im nationalen Monitoring von Spurenstoffen implementiert, indem mittels zeitproportionaler 14-Tages-Mischproben an 33 Standorten 13 Arzneimittel erfasst werden. Die Arzneimittel wurden basierend auf den Expositionsdaten (Konzentrationshöhe) und dem Risiko (Ökotoxizität basierend auf Qualitätskriterien) für Gewässerorganismen eruiert, indem Modelle und Messdaten aus Screenings kombiniert wurden. Erfasst werden mehrere Antibiotika, nichtsteroidale Antirheumatika (Schmerzmittel) wie Diclofenac, Betablocker, Lipidsenker und

das Antiepileptika Carbamazepin. Für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde festgelegt, diese als nicht nachgewiesen zu behandeln. Die Standorte wurden derart bestimmt, dass ein repräsentativer Überblick über Landnutzungs- und Abwasseranteile der Schweizer Fließgewässer gegeben ist, wodurch auch ein Fließgewässer mit einem hohen Abwasseranteil (ca. 20 % Jahresabwassermenge im Jahresabfluss) enthalten ist. .

Eine Zusammenstellung in Hinblick auf die Dauer/Häufigkeit, Standorte und Parameter-Umfang zeigt Tabelle 3.5.

Tab. 3.5: Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Pharmazeutika-Belastung

Erkenntnis	Quelle
Basisbelastung / Screening mittels Stichproben Probenahmen (PN) während niedrigem Abfluss	Petrie, Barden et al. 2015 Wolfram et al. 2021; Bergmann et al. 2011; Götz et al. 2011
Weitergehende Untersuchung: 7 d Mischproben, mobile PN-Stationen (CH: 14 d zeitprop. Mischproben)	Götz et al. 2011
Hintergründe zur Messstellen Auswahl beschreiben (ARA-Einfluss, Entfernung oder ähnliche Werte)	Petrie, Barden et al. 2015
Systemanalysen, Konzentrationsganglinien ermitteln (bei deutlichen Änderungen: zeit- / abflussproport. PN)	Ort, Lawrence, Rieckermann et al. 2010
Höhere Konzentrationen in großen Fließgewässern, bei sehr hohen Durchflüssen (große Flüsse) allerdings hohe Verdünnung und damit niedrigere Konzentration	Götz et al. 2011; Doppler et al. 2020
ARA-Einfluss in kleinen Fließgewässern nimmt oft hohen Anteil ein	Götz et al. 2011; Doppler et al. 2020

3.1.1.5 PFAS-Monitoring

In den letzten zehn Jahren ist die Anzahl an Forschungsarbeiten zum Thema PFAS stark gestiegen. Gerade für die beiden Stoffe PFOS und PFOA hat sich die Datenlage zu den gesundheitsschädlichen Auswirkungen erweitert und die analytische Nachweisbarkeit konnte deutlich verbessert werden. Die Vereinigten Staaten sind in der Anzahl an Publikationen führend und deutliche Investitionen in die PFAS-Forschung erkennbar (Zarebska et al. 2023).

Auf europäischer Ebene ist hinsichtlich der stofflichen Abdeckung von PFAS im Monitoring gem. der WRRL für PFOS eine Umweltqualitätsnorm festgelegt, im Vorschlag für die Änderung der UQN der EK ist allerdings die Aufnahme eines Summenparameters für eine Gruppe von 24 PFAS enthalten. Bei der Summenermittlung sind die einzelnen Stoffe gewichtet und als jeweilige PFOA-Äquivalente zu berücksichtigen. Darin enthalten sind PFCAs (Perfluorcarbonsäuren) und PFSAAs (Perfluorsulfonsäuren) mit einer Kettenlänge zwischen 4 - 10 bzw. 18 sowie Ersatzstoffe für PFOA und PFOS: Gen X und ADONA (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022), die kurzkettigere-Alternativen darstellen (Zarebska et al. 2023). Der Grenzwert der PFOA-Toxizitätsäquivalente beträgt $4,4 \text{ ng L}^{-1}$. Die Jahresdurchschnittskonzentration von prioritären Stoffen wie PFOS, wird in Europa im Zuge des nationalen Spurenstoff-Monitoring zumeist durch monatliche Stichproben bestimmt (vgl. Abbildung 3.1), in der Schweiz wurde 2021 auch ein erstes Monitoring an zwölf Fließgewässern mittels abflussproportionalen Mischproben durchgeführt.

Das PFAS-Monitoring in einzelnen Ländern, relevante Eigenschaften und Ergebnisse des stofflichen, zeitlichen und regionalen Auftretens in Hinblick auf den Probenahmeaufbau werden

in diesem Kapitel beschrieben und erläutert. Besonders die Ergebnisse des im Februar 2024 veröffentlichten Probenahmeleitfadens der USGS werden dazu herangezogen.

Der PFAS-Eintrag in Fließgewässer kann durch die jahreszeitlichen Veränderungen, die örtlichen Gegebenheiten und auch stoffspezifisch stark variieren. Niederschläge und Trockenheit als auch hydrodynamische Systemveränderungen werden von Pulster et al. (2024) als Einflussfaktoren für die PFAS-Vorfindung genannt. Ebenso können Schwankungen in der Einleitung von gereinigtem ARA-Abwasser die PFAS-Konzentration im Gewässer beeinflussen.

Aufgrund ihrer amphipathischen Eigenschaften (hydrophile und hydrophobe Eigenschaften) neigen PFAS dazu, an Grenzflächen zu akkumulieren (Oberfläche-Wasser-Grenzflächen oder Luft-Wasser-Grenzflächen). Die Studienlage, ob auch innerhalb der Wassersäule unterschiedliche PFAS-Konzentrationen vorzufinden sind, ist noch nicht eindeutig. Erhöhte PFAS-Konzentrationen wurden allerdings in Schwebstoffen an der Oberfläche ermittelt. Langkettige PFAS akkumulieren eher an Sedimenten während kurzkettige wasserlöslicher sind. Kurzkettige PFCAs wurden in einer ersten Studie als Haupt-Eintragsart in einem städtischen Einzugsgebiet identifiziert. Festgestellt wurde zudem, dass Schaum mit natürlichen organischen Stoffen an der Gewässeroberflächen, erhöhte PFAS-Konzentration aufweist (Pulster et al. 2024).

PFAS können sowohl durch punktförmige als auch diffuse Eintragspfade in die Gewässer gelangen. Hinsichtlich der räumlichen Abdeckung sind punktförmige Einträge besonders durch Standorte an denen PFAS-Kontaminationen vorliegen oder an welchen PFAS produziert werden, möglich. Zudem sind Standorte, an welchen PFAS genutzt werden von Relevanz, insbesondere dort wo Feuerlöschschäume (aqueous film-forming foam, AFFF) verwendet oder gelagert werden oder folgende Industrie-Sektoren anzutreffen sind: Textilien, Leder, Teppiche, Papier, Farben und Lacke, Reinigungsmittel, Metallbehandlungen, Autowaschanlagen, Kunststoff/Harze/Gummi (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022a).

PFAS können sich zudem durch atmosphärische Deposition verbreiten der Transport über die Atmosphäre stellt einen Hauptgrund für die Nachweisbarkeit von PFAS in anthropogen unbeeinflusste Regionen dar (Pulster et al. 2024).

Der PFAS-Eintrag in 17 Fließgewässern in den Niederlanden wurde als vor allem diffus beschrieben, positiv linear korrelierend mit dem Gewässeranteil. Dabei wurden Daten über 14 PFAS von monatlichen Stichproben aus vier aufeinander folgenden Jahren ausgewertet und langfristige Vergleiche mit Daten, welche bis in das Jahr 2011 zurückreichen, durchgeführt. Die niedrigsten Konzentrationen vieler PFAS wurden im Jahr 2020 und 2021 im Winter festgestellt, Spitzenkonzentrationen im Sommer (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, 6:2FTS). Bei drei wurde die Höchstkonzentration bereits im Frühling (PFPeS, PFHxS, PFOS) ermittelt. Abgesehen von den saisonalen Schwankungen wurden weitestgehend konstante Eintragsmuster eruiert. Deutliche Abweichungen von diesen konstanten Eintragsmustern könnten zukünftig als erste Indikatoren für die Ermittlung punktueller Einträge herangezogen werden (Jonker 2024).

Eine in Schweden durchgeführte einjährige Studie zur saisonalen PFAS-Belastung in Oberflächengewässern aus potentiellen Punktquellen zeigte, dass unterschiedliche saisonale Effekte die Konzentration beeinflussten. An einem der beiden untersuchten Fließgewässern, wurden basierend auf monatlichen Stichproben steigende PFAS-Konzentration bei höherem Durchfluss ermittelt. Dies spricht für eine Mobilisierung von PFAS während Niederschlagsereignissen. Dabei handelte es sich um eine Messstelle im Einzugsgebiets eines Flughafens. Für die zweite Messstelle, welche durch einen Kläranlagen-Abflusses beeinflusst wird, hat sich die umgekehrte Situation gezeigt, wodurch von Verdünnungseffekten durch Niederschlagsereignisse ausgegangen wurde. Der Haupteintrag erfolgte dabei durch PFOS und PFHxS. Nguyen et al. (2022) erläutern, dass die Mobilisierung von PFAS kontaminierten Standorten genauer untersucht werden muss, etwa in Hinblick auf den Einfluss des Bodens (Beschaffenheit, Permeabilität der obersten Schichten).

In der Schweiz hat 2021 eine Pilotstudie in zwölf Fließgewässern über den Zeitraum von zwei bis sechs Monaten, Großteils mittels abflussproportionalen 28-Tages-Mischproben 22 verschiedene PFAS analysiert. PFAS wurden dabei in allen Fließgewässer-Proben nachgewiesen, insbesondere PFBA. Die Summenkonzentration bei den jeweiligen Gewässern betrug max. $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ wobei die Einzugsgebiete der stärker belasteten Gewässer (Werte über $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$) dicht besiedelt sind oder intensiv gewerblich genutzt werden (BAFU (Hrsg.) 2024b).

In den US wurde das PFAS Monitoring 2023 auch im „*National Water-Quality Network*“ aufgenommen. An 23 Probenahmestellen, neun an den großen Flüssen, fünf im städtischen Umfeld, vier an Küstengewässern, vier Referenzmessstellen und eine im Einzugsgebiet von Agrarflächen, werden Proben für die Bestimmung der PFAS-Konzentrationen herangezogen (Lindsey 2024). Ergebnisse oder Details zum Monitoringaufbau waren allerdings zum Zeitpunkt der Recherche noch nicht veröffentlicht.

Pulster et al. (2024) betonen, dass aufgrund der weitreichenden PFAS-Verwendung bei der Probenahme zu beachten ist, mögliche Einträge durch PFAS-Materialien in die Probe zu vermeiden. Sie nennen dabei die Kleidung, wasserabweisendes Papier oder Verschlüsse welche oft mit PFAS-Materialien / Beschichtungen versehen sind. Gesicherte Erkenntnisse darüber, dass Feld- und Probenahmegeräte einen Einfluss auf die PFAS-Konzentration haben können, sind noch nicht vorhanden, mögliche Kontaminationen sollten allerdings vorweg vermieden werden. Einzelne Studien weisen auch auf die mögliche Anlagerung von PFAS an Behälter-Materialien hin, wodurch die Autor:innen empfehlen, zur Qualitätskontrolle auch Blanks, Duplikate oder Standards-Referenz-Materialien heranzuziehen. Zarębska et al. (2023) erläutern hinsichtlich der Probenahme, dass derzeit vor allem Polypropylen (PP) und Highdensity Polyethylen (HDPE) Flaschen oder Braunglasflaschen verwendet werden, welche davor mit Methanol, Ethanol oder Wasser gespült werden. Um die Wiederfindungsrate zu erhöhen und adsorbierte PFAS zu lösen wird das Spülen der Behältnisse nach der Extraktion genannt. Proben werden bis zur Analyse zumeist bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt oder bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiefgekühlt gelagert und dazu teilweise mittels Konservierungsmittel (Trizma, Ammonium-Azetat oder Acetonitril) versehen.

Neben aktiven Probenahmen werden im Probenahmeleitfaden der USGS auch passive Probenahme-Techniken erwähnt, da für die Ermittlung der PFAS-Konzentration in Oberflächengewässer bereits „Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)“ oder „PFASsive“ in Forschungsarbeiten genutzt wurden. Neben den Vorteilen des geringen Zeitaufwands vor Ort und der Möglichkeit einer Langzeitüberwachung, werden auch die Herausforderungen wie die Limitierung des Probenvolumens und Anforderungen an die Extraktion sowie eine korrekte Kalibrierung genannt (Pulster et al. 2024).

Eine Zusammenstellung in Hinblick auf die möglichen Einflüsse des PFAS-Eintrags, die durch die genannten Monitoring-Studien bzw. Leitfäden ermittelt wurden befinden sich in Tabelle 3.6.

Tab. 3.6: Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen PFAS-Belastung

Erkenntnis	Konkrete Studien-Ergebnisse	Quelle
saisonale, örtliche und stoffspezifische Variationen möglich		Jonker 2024
Einfluss ARA, Niederschlag, Trockenheit und hydrodynamische Veränderungen	NL: diffuser Eintrag, niedrige PFAS Konzentration im Winter	Pulster et al. 2024; Jonker 2024
	SWE-Flugh.: Mobilisierung während Niederschlägen - höhere PFAS-Konz. bei hohem Durchfluss	Nguyen et al. 2022
	SWE-ARA: Verdünnung - niedrigere PFAS-Konz. bei hohem Durchfluss	Nguyen et al. 2022
punktförmige Einträge aus (Industrie-) Standorten der PFAS-Produktion / Nutzung / Lagerung	CH: höhere Konz. in dichter besiedelt / intensiver gewerblich genutztem EZG	BAFU (Hrsg.) 2024b
diffuse Einträge durch athm. Deposition	US: kurzkettigere PFAS in städtischem EZG	Jonker 2024
		Jonker 2024
Akkumulierung an Grenzflächen und an Schwebstoffen an Wasseroberfläche	US: Anlagerung an Behältergefäße möglich	Jonker 2024
Langkettige PFAS akkumulieren an Sedimenten		Jonker 2024; Nguyen et al. 2022
		Jonker 2024; Nguyen et al. 2022
Kurzkettige PFAS mobiler und wasserlöslicher		

3.1.1.6 Entwicklungen zur Beurteilung der Wasserqualität

Chow, Scheidegger et al. (2020) beschreiben, dass aufgrund einer verbesserten chemischen Analytik, Stoffe die zuvor unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, zunehmend quantifiziert werden können. Stoffkonzentrationen welche häufig auf die Hälfte der BG gesetzt wurden, können nun durch tatsächliche Konzentrationen ersetzt werden. Das bewirkt einerseits, dass bei Substanzen, die auch in diesen niedrigen Konzentrationen toxisch wirken, die Qualitätskriterien überschritten werden, wodurch sich der daraus ermittelte Gewässerzustand verschlechtert. Sind die Konzentrationen allerdings geringer als die Hälfte der BG, sinkt auch das ermittelte Expositionsrisiko. Dies würde die umgekehrte Situation hervorrufen und der ermittelte Gewässerzustand würde sich, trotz Feststellung eines Stoffes, nicht verschlechtern. Die Autor:innen weisen darauf hin, dass die Methodik in welcher die Pestizid-Daten auf einen einzigen Wert zensiert werden, zunehmend kritisiert, allerdings immer noch häufig praktiziert wird. Als alternative Methoden, um zensierte Pestiziddaten auf Trends zu analysieren, werden Sensitivitätsanalysen mit einem Werte-Bereich zwischen Null und der BG genannt. Dadurch werden eine geringere Unsicherheit und konsistentere Ergebnisse erzielt. Beispielsweise ermittelten Nödler et al. (2023) Mittelwerte und Perzentile mittels „*regression on order statistics*“-Methodik (ROS) für die Erstellung eines Spurenstoffinventars in Fließgewässern Baden-Württembergs. Dies wird auch in der Auswertung gegenständlicher Probenahme-Kampagne vgl. 3.2 durchgeführt. In Schwedens nationalem Pestizid-Monitoring werden die genauen Werte mit in die Auswertung genommen und mit dem Vermerk „*trace value*“ versehen. Als Grund dafür wird genannt, dass damit der Beitrag von höheren Abflüssen im Winter untersucht werden kann und auch hochtoxische Spurenstoffe wie Phyrethroide erfasst werden können, bei welchen die QK unterhalb der BG liegen (Boye et al. 2019).

3.1.2 Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen

Punktförmige Einträge in Gewässer erfolgen durch kommunale bzw. industrielle Abwasserreinigungsanlagen bei der Einleitung von behandeltem Abwasser. Auf kommunaler Ebene gelangen so CEC wie Rückstände von Pharmazeutika, Drogen und Körperpflegeprodukten (pharmaceuticals and personal care products (PPCP)) in die Gewässer. Die Arzneimittel-Konzentrationen sind aufgrund des Einflusses durch ARA in mittelgroßen und großen Fließgewässern höher, da mehr Einleitungen durch ARA-Abläufe erfolgen, vgl. Abbildung 3.6. Darin ist der Grenzwertüberschreitung aufgrund der Arzneimittelbelastung im Jahresverlauf in unterschiedlichen Fließgewässergrößen dargestellt. Die Einteilung der Fließgewässer erfolgt in kleine Fließgewässer < mittelgroße Fließgewässer < große Fließgewässer < große Flüsse (Rhône, Rhein, Aare). In Großen Fließgewässern wurden fast durchgehend Grenzwert-Überschreitungen festgestellt. In größeren Flüssen ist hingegen eine höhere Verdünnung vorzufinden wodurch nur vereinzelt Grenzwerte überschritten werden. Kleinere Gewässer enthalten vielfach keine ARA-Abwässer, ist allerdings ein ARA-Eintrag gegeben, so können dadurch sehr hohe Abwasseranteile entstehen (Götz et al. 2011; Doppler et al. 2020).

Probenahmestandort und Parameterauswahl

Die Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol werden in ARA kaum abgebaut, wodurch sie kontinuierlich über das gereinigte Abwasser eingetragen werden und auch in relativ hohen Konzentrationen vorkommen (Nödler et al. 2023; Götz et al. 2011). Die vorgefundene Carbamazepin und Diclofenac-Konzentration wurde daher bereits zur Identifikation besonders belasteter Gewässer in der Schweiz genutzt (Bergmann et al. 2011; Götz et al. 2011). Basis für die Ermittlung der zu untersuchenden Stoffe sollte eine Priorisierungsliste bilden, welche in regelmäßigen Abständen aktualisiert wird (Bergmann et al. 2011). Bergmann et al. (2011) nennen als Schwellenwerte etwa „*measured effect concentrations*“ (MEC) von $> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ oder PNEC von $< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, wenn Stoffe bereits in niedrigen Konzentrationen schädigende Auswirkungen auf das Ökosystem haben. Diese Priorisierungsliste sollte auch regelmäßig aktualisiert werden, um wissenschaftliche Erkenntnisse zur Metabolitenbildung, Verbrauchs- und Herstellmengen und potenziell neue relevante Wirkstoffe berücksichtigen, sowie Trends, etwa eine Zunahme des Arzneimittelverbrauchs aufgrund einer alternden Gesellschaft, beachten.

Die Festlegungen von Leitsubstanzen stellt darüber hinaus eine Möglichkeit dar, den Eintrag stellvertretend für eine gesamten Wirkstoffgruppe zu ermitteln und gleichzeitig die Anzahl der zu untersuchenden Stoffe zu minimieren.

In Schweden wurden für die Harmonisierung des Pharmazeutika-Monitorings, 21 Leitsubstanzen festgelegt, welche durch Stichproben im Ablauf der ARA und stromaufwärts sowie stromabwärts der ARA gemessen werden sollten. Diese Leitsubstanzen umfassen unter anderem weit verbreitete Medikamente wie Diclofenac, Ibuprofen und Carbamazepin, aber auch weitere Nichtsteroidale Antirheumatika (Schmerzmittel), Antidepressiva sowie Hormone und sechs Antibiotika, darunter auch Sulfamethoxazol. Die Stoffe wurden ausgewählt, da sie Arzneimittel auf der Beobachtungsliste gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie darstellen, besondere ökologische oder toxikologische Bedenken aufweisen, in Trinkwasser, Oberflächengewässern oder Schlamm gefunden wurden oder weit verbreitet verwendet werden (Mattson et al. 2015). Diese Leitsubstanzen wurden von Björklund et al. (2022) in einer ersten Studie mittels einheitlicher Analysenmethodik an acht ARA und der jeweiligen Umgebung untersucht (Björklund et al. 2022).

Hinsichtlich der räumlichen Verteilung der Messstationen erläutern Bergmann et al. (2011), dass zunächst Oberflächengewässer identifiziert werden sollten, in denen eine ökologische Beein-

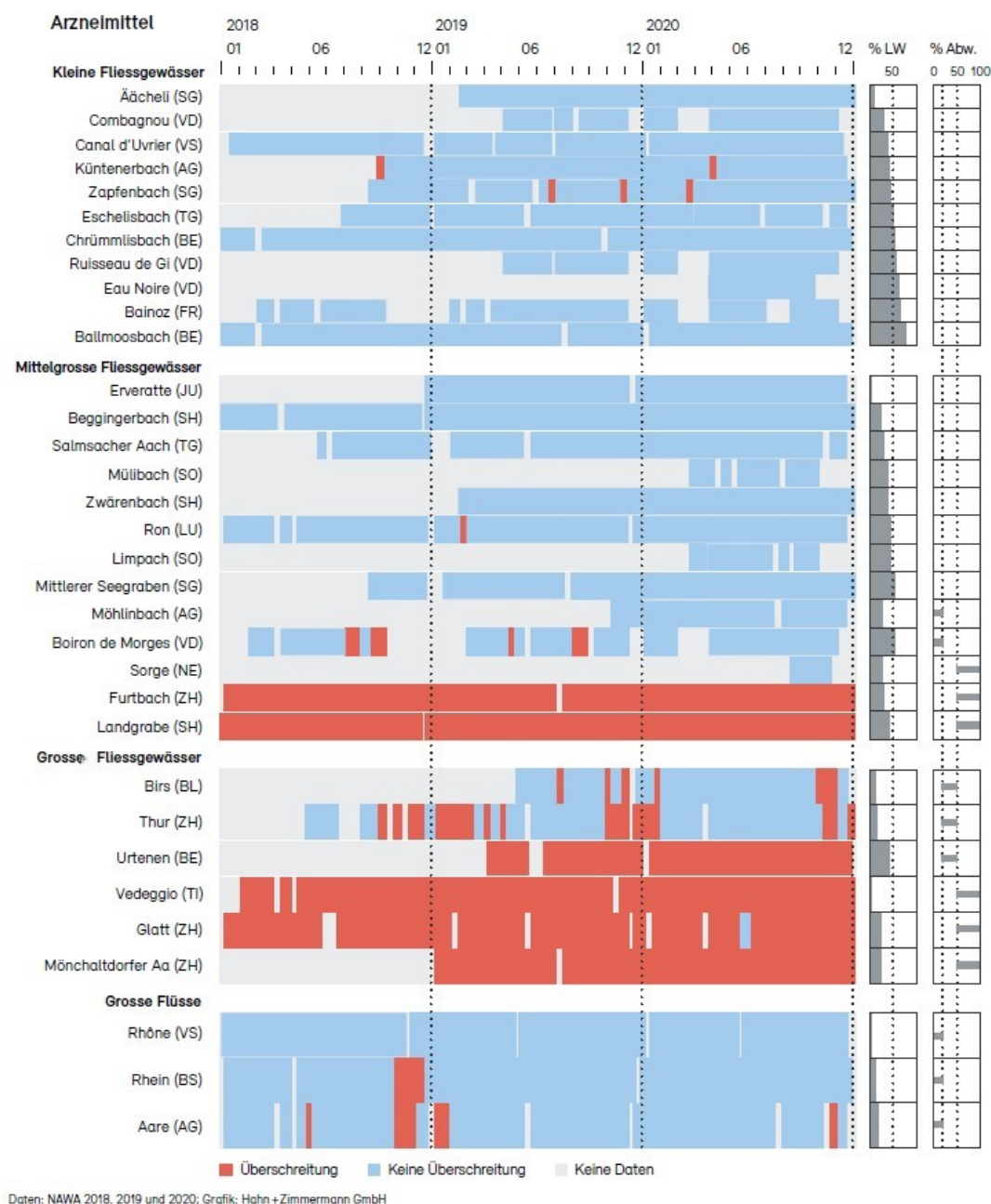


Abb. 3.6: Belastung der Schweizer Fließgewässer mit Arzneimitteln: Jahresverlauf der Überschreitungen der ökotoxikologischen Grenzwerte an 33 Standorten, aus BAFU (Hrsg.) (2022).

Angaben zur Landnutzung:

% LW = Anteil Landwirtschaftsfläche mit hohem PSM-Einsatz (Ackerland, Obst, Reben) im Einzugsgebiet,

% Abw. = Anteil gereinigtes Abwasser bei Niedrigwasserabfluss, aus Q347 – Abflussmenge, die im Mittel an 347 Tagen im Jahr erreicht oder überschritten wird - entspricht Q95

(kleine Fließgewässer $< 0,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; mittelgroße Fließgewässer = $0,1 - 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Fließgewässer = $1 - 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Flüsse $> 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

trächtigung nicht ausgeschlossen werden kann. „Anhand von Daten zu mittleren und minimalen Abflüssen der Gewässer, der Lage, Ausbau und Einwohnergleichwerte von Kläranlagen und der physiko-chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Wirkstoffe (z.B. Abbau in Kläranlage, Abbau/Metabolitenbildung im Gewässer) ist es mit GIS-basierten Modellen prinzipiell möglich, für reale Flussgebiete die Eintragungssituation sowie die Verdünnung und Abbau entlang der Fließstrecke zu charakterisieren“ Bergmann et al. (2011, S. 49).

Für die Beschreibung der räumlichen Verteilung punktueller Einträge, erläutern Petrie, Barden et al. (2015), dass Stichproben trotz ihrer Unsicherheiten, die effektivste, da ressourcenschonendste Wahl darstellen, um erste Informationen zu möglichen Eintragungspfaden und damit die Basis für zukünftige Monitoring-Strategien zu erhalten.

Auch Götz et al. (2011) empfehlen, die Basisbelastung durch Stichproben zu ermitteln und weitergehende Untersuchungen mit Mischproben durchzuführen. Stichproben sollten viermal im Jahr oder häufiger, etwa monatlich, genommen werden. Die Probenahme sollte in kleineren Vorflutern werktags bzw. außerhalb der Ferienzeiten durchgeführt werden, um eine ausreichend repräsentative Probe zu erhalten.

Probenahmestrategie

Angesichts der starken Schwankungen sowohl in der Menge als auch der Zusammensetzung der Abwässer spielt die Wahl der Probenahmetechnik eine entscheidende Rolle und die Verwendung von standardisierten Probenahme-Techniken wäre erforderlich, um ein besseres Verständnis über den Verbleib von PPCPs in der Umwelt zu erhalten (Petrie, Barden et al. 2015).

Aufgrund des konstanten Eintrags vieler Pharmazeutika in die Gewässer, liegen darin bei Niederwasser die höchsten Konzentrationen vor, die durch ein entsprechendes Monitoring erfasst werden müssen. Dabei ist auch die Messung der jeweiligen Abflusssituation erforderlich (Bergmann et al. 2011).

Die Ermittlung der Konzentration direkt an der ARA kann zudem von Nutzen sein, um den konkreten Eintrag daraus detektieren zu können. Wie Untersuchungen direkt an der ARA und in der Umwelt verbessert werden können, wird von Petrie, Barden et al. (2015) näher beschrieben: Die zeitlichen Änderungen im Laufe des Tages sollten durch stündliche Mischproben über einen Tag hinweg ermittelt werden, Mischproben idealerweise abfluss- oder volumensproportional genommen und die Stabilität der Analyten durch Konservierungstechniken gesichert werden. Wöchentliche Konzentrationsganglinien sind ebenfalls zu berücksichtigen. Röntgenkontrastmittel werden vermehrt unter der Woche verabreicht, werktags erfolgen zudem Einträge industrieller Produktions-Abläufe, während am Wochenende durch den Tourismus starke Schwankungen in der Abflussmenge als auch der jeweiligen Pharmazeutika-Konzentration hervorgerufen werden können (Bergmann et al. 2011). Bei einem zeitlich stark variablen Eintrag werden wöchentliche abflussproportionale Mischprobenahmen sowie eine Fracht-Ermittlung empfohlen, zur Berücksichtigung möglicher Verdünnungseffekte bei einem hohen Abfluss (Petrie, Barden et al. 2015). Die Messkampagnen sollten über eine gesamte Woche durchgeführt und mehrmals im Jahr wiederholt werden. Saisonale Änderungen können etwa mit einmal monatlichen über sieben Tage durchgeführte 24-stündige abflussproportionale Probenahmen, beschrieben werden. Coutu et al. (2013) konnte damit etwa die Antibiotika-Mengen im Abwasser im Verlauf eines Jahres ermitteln. Eine Analyse der Fluss-Sedimente bzw. Schwebstoffe wird zumindest einmal im Lauf der Kampagne empfohlen, um den tatsächlichen Verbleib der CEC zu untersuchen.

Der Einfluss von einzelnen Ereignissen (Grippe-Welle, Festivals, Sport-Events) auf die Reinigungsleistung der ARA und die Biota im Vorfluter, wird von Petrie, Barden et al. (2015) als in Publikationen kaum untersuchte Gruppe identifiziert.

Chemische Stabilität

In Petrie, Barden et al. (2015) wird hinsichtlich der Probenahme auch die mögliche sinkende chemische Stabilität von Mischproben angeführt, wodurch die nachgewiesene Konzentration unterschätzt werden könnte. Sie stellten fest, dass zum Zeitpunkt der Review dieses Thema kaum in Publikationen behandelt wurde. Neuere Untersuchungen und Vergleiche von Probenahme-strategien für gereinigte Abwässer von Petrie, Proctor et al. (2017) sind zum Ergebnis gekommen, dass eine Kühlung von Abfluss-Proben bei 4 °C nach 24 Stunden eine Stabilisierung von 81 der 90 untersuchten Spurenstoffe ermöglicht hat. Vier Pharmazeutika (Acetaminophen, Cetirizine, Fluoxetine, Norfluoxetine) das Hormon 17 β -Estradiol und vier Parabene, wiesen Konzentrations-Unterschiede $\pm 20\%$ auf. Neben einer Kühlung wurde auch die Stabilisierung mittels pH-Wert-Reduktion auf pH = 2 oder der Zugabe von Natriumazid (NaN₃) untersucht. Die pH-Wert-Anpassung führte bei mehreren Spurenstoffen zu Abweichungen der Konzentration von mehr als 20 %, womöglich lösten sich Spurenstoffe, welche davor an Partikel gehaftet waren. Bei der Zugabe von NaN₃ konnten mehrere Spurenstoffe nicht mehr identifiziert werden. Die Autor:innen resümieren daher, dass die Kühlung die stabilste Chemikalienkonzentration ermöglichte, vor einer Monitoring-Kampagne dennoch die Stabilität der Substanzen in der jeweiligen Probenmatrix untersucht werden sollte, um die Wahl der Konservierungsmethode ausreichend abwägen zu können.

Beschreibung des Pharmazeutika-Monitorings in wissenschaftlichen Publikationen

Die Verwendung einer nicht zweckmäßigen Probenahme-Technik wird von Petrie, Barden et al. (2015) als größte Schwäche der gemeldeten Umwelt-Konzentrationen von Pharmazeutika gesehen. In den von Petrie, Barden et al. (2015) berücksichtigten Publikationen zeigte sich, dass ein Großteil der Studien auf Stichproben basiert und die Probenahme-Häufigkeit oft gering war, ohne wiederholter Probenahmen innerhalb eines Tages.

Eine genauere Analyse der Probenahme-Strategien in wissenschaftlichen Publikationen erfolgte von Ort, Lawrence, Reungoat et al. (2010). Sie betrachteten über 80 Publikationen zur Konzentration von PPCP in Abwässern und heben basierend darauf den vielfach vorhandenen Mangel an notwendigen Hintergrundinformationen zur gewählten Probenahme-Strategie hervor. Internationale Richtlinien zum Monitoring-Design wurden kaum berücksichtigt (weniger als 5 % der untersuchten Studien) und stattdessen zumeist bestehende Traditionen oder Standard-Laborprotokolle herangezogen. Die Probenahme selbst wurde nur in 11 % der Studien ausreichend dargestellt und beispielsweise die Probenahmetechnik „Mischprobe“ in einem Viertel aller Studien nicht näher erläutert. Die Dokumentation der Umweltbedingungen – des jeweiligen Abwassersystems, der genauen Probenahmemethodik und ein Probenahmeprotokoll – ist allerdings erforderlich, um zu erkennen, ob beobachtbare Schadstoffschwankungen auf reale Veränderungen zurückzuführen sind oder lediglich Probenahme-Artefakte darstellen. Mögliche Fehler in der Probenahme könnten andernfalls zu einer Überinterpretation der Daten oder falschen Rückschlüssen führen. In einem Probenahme-Leitfaden betonten sie die Notwendigkeit einer fundierten Systemanalyse (inkl. Informationen zur Eintragshäufigkeit), Voruntersuchungen vor der Implementierung eines Monitorings und speziell vor Festlegung der Probenahmehäufigkeit oder die Anwendung eines hochfrequenten, abflussproportionalen Probenahmemodus für eine repräsentative 24-Stunden-Mischprobe, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beurteilen zu können (Ort, Lawrence, Rieckermann et al. 2010; Ort, Lawrence, Reungoat et al. 2010). „Nicht die Häufigkeit der Probenahme bestimmt den analytischen Aufwand, sondern die zeitliche Auflösung, die für die Beantwortung der jeweiligen Forschungsfrage notwendig ist“, wird als Grundsatz für die Ermittlung der Probenahmehäufigkeit formuliert (Übersetzt aus dem Englischen, Ort, Lawrence, Rieckermann et al. (2010, S. 6030)). Wird in Voruntersuchungen nachgewiesen, dass die stündliche oder auch tägliche Variabilität vernachlässigbar ist, kann die Probenahmehäufigkeit

auf entsprechend stündliche / tägliche Mischproben reduziert werden. Alternativ dazu nennen sie high-frequency Probenahmen mit Zeitabständen von < 15 min um mögliche seltene Einträge – speziell im Zulauf von ARA – zu beproben.

Aus der Beek et al. (2016) erwähnen, dass ein möglicher Grund für den Mangel einer einheitlichen bzw. robusteren Probenahmestrategie der hohe Anteil an Publikationen ist, der sich auf die Methodenentwicklung in der analytischen Chemie konzentriert, was dazu geführt hat, dass die Probenahmestrategien nicht im Fokus gestanden ist.

Pharmazeutika-Monitoring: Vergleich aktive Probenahmetechniken an der ARA

In wie weit unterschiedliche Probenahmen die Ermittlung der Konzentration im Zulauf der ARA beeinflusst, wurde durch Ort, Lawrence, Reungoat et al. (2010) untersucht. Im Vergleich zu kontinuierlich gemessenen abflussproportionalen Probenahmen berechneten sie, dass auch durch zeitproportionale Mischproben ein relevanter Konzentrationsunterschied entstehen kann. Der Vergleich von drei Pharmazeutika mit unterschiedlichen Eintrags-Charakteristika in Abbildung 3.7, zeigt, dass das seltener eingetragene Röntgenkontrastmittel Iopromid eine deutlich höhere Abweichung als das häufiger verwendete Antiepileptika Carbamazepin aufweist; dargestellt durch das graue Balken-Diagramm in der rechten Abbildung. Je geringer die beiden Faktoren (Probenahmehäufigkeit und Eintragshäufigkeit – letztere ausgedrückt als Abwasser-Pulse), umso höher die Schwankungen aufgrund der Probenahme. Die Abweichungen der Konzentration der 30 nachgewiesenen Stoffen variierte zwischen 0 und > 100 %. Bei der Probenahme von Abwasser aus dem Zulauf wurde in einem Modell auch bei einer hohen Eintragshäufigkeit (ausgedrückt als Anzahl von Pulsen pro Tag, bspw. 10.000 p d^{-1}) noch ein hoher Probenahmefehler von 20 % festgestellt. Der Fehler konnte im Modell durch volumen- oder durchflussproportionale Mischproben reduziert werden, indem eine Probenahmehäufigkeit von 15 Minuten gewählt wurde. So konnte der Probenahmefehler für Stoffe mit mehr als 100 p d^{-1} aufwiesen, auf unter 20 % gesenkt werden.

Ob sich diese Unterschiede auch im Ablauf einer ARA widerspiegeln, wurde von Petrie, Proctor et al. 2017 näher untersucht. Sie ermittelten wie unterschiedliche aktive Probenahmetechniken die Messung der Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf einer ARA beeinflussen und ob zeitproportionale Mischproben, für die Messung der Konzentration im Ablauf der ARA geeignet sind, unter der Annahme, dass der Eintrag ebenfalls mehr als 100 p d^{-1} aufweist. Dazu wurde die Konzentration von 90 Spurenstoffen aus zeit- sowie volumenproportionalen Mischproben über acht Tage in Zufluss und Ablauf analysiert. Zeitproportionale Mischproben wurden aus 15-minütigen Einzelproben von 10 mL zusammengestellt, wobei eine Flasche schlussendlich 10 Einzelproben beinhaltete. Die volumenproportionale Probenahme erfolgte über 10 mL Proben, welche nach einem festgelegten Durchfluss genommen wurden. Um in etwa die selbe Menge an Mischprobe innerhalb einer 24-stündigen Periode zu erhalten, wurde die Probenahmehäufigkeit an die erwartete Abflussmenge angepasst. Dies führte zu Intervallen von 8,9 - 23,8 Minuten zwischen den jeweiligen Probenahmen. Zusätzlich wurden an einem Tag stündlich eine Stichproben genommen.

Im Messzeitraum wurde für keinen Spurenstoff ein signifikanter Unterschied der Konzentration (> 20 %) zwischen zeit- und volumenproportionalen Probenahmen im Ablauf ermittelt. Die tägliche Schwankungsbreite von Carbamazepin im Ablauf wurde mit 8 % beziffert ($135 - 176 \text{ ng L}^{-1}$) und in 21 von 24 Stichproben wurden die Konzentrationen innerhalb eines 20 % Bereichs ermitteln, vgl. Abbildung 3.8. Bei anderen Stoffen war die Spannbreite der Konzentration deutlich höher, wobei keine Abhängigkeit von der Eintragshäufigkeit festgestellt wurde. Die Autor:innen resümieren, dass zukünftig Mischproben, welche zumindest 24-Stunden umfassen, für die korrekte Ermittlung der Jahresdurchschnittskonzentration notwendig sein würden. Zeitproportionale

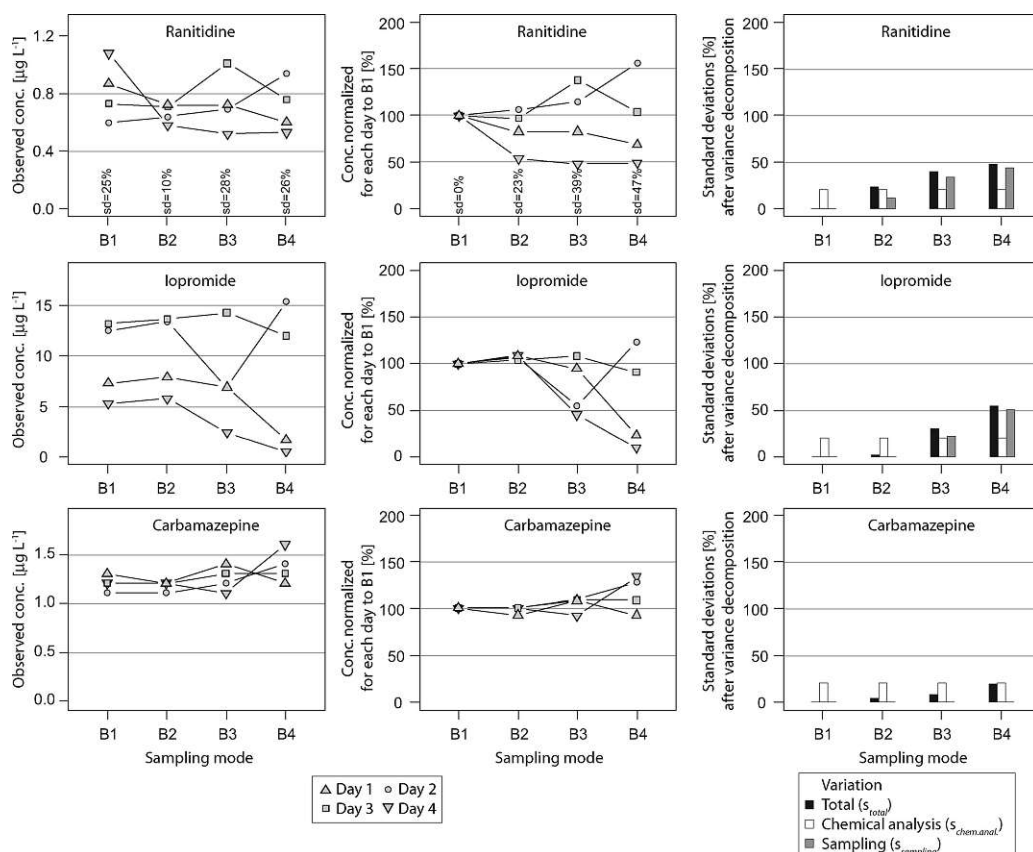


Abb. 3.7: Vergleich unterschiedlicher Probenahmearten: x-Achse = Probenahmemodi: B1 durchflussproportional, kontinuierlich; B2 zeitproportional, $\Delta t = 20$ min; B3 zeitproportional, $\Delta t = 4$ h; B4 eine Stichprobe. Abbildung wiedergegeben mit Zustimmung von Ort, Lawrence, Reungoat et al. (2010). Copyright 2010 American Chemical Society. Links: Ermittelte Konzentrationen für drei Verbindungen im Zulauf der Kläranlage B. Mitte: Die Konzentrationen normiert für jeden Tag auf die Probe B1. Rechts: Gesamtvariation (schwarz), erwartende Unsicherheit aufgrund der chemischen Analyse (weiß) und Schwankungen, die auf die Probenahme zurückzuführen sind (grau)

Mischproben zeigten ähnliche Ergebnisse wie volumenproportionalen Mischproben und hätten den Vorteil, dass keine Abflussmessung bei der ARA implementiert werden müsste (Petrie, Proctor et al. 2017). Während sich Passiv-Sammler noch als geeignet bewähren müssen, ermöglichen es Mischprobenahmen bereits, die Durchschnittskonzentration über längere Zeiträume zu ermitteln (Petrie, Proctor et al. 2017).

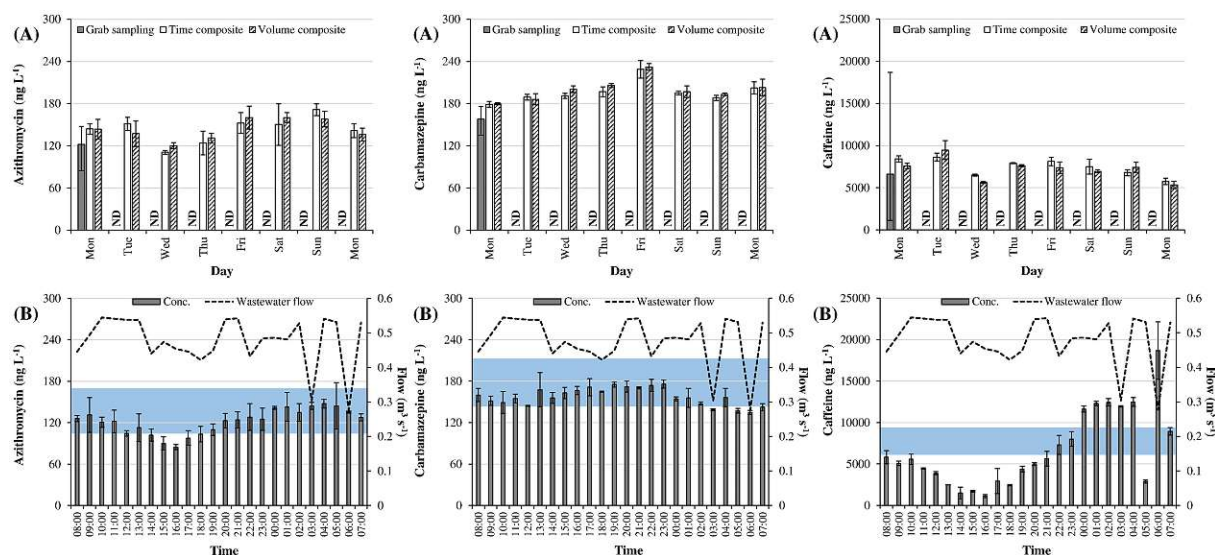


Abb. 3.8: Auswirkung der Art der Probenahme auf die Konzentration von Azithromycin (200 pd^{-1}), Carbamazepin (2800 pd^{-1}) und Koffein (10.000 pd^{-1}) im Abwasser über 8 Tage (A) und die stündliche Konzentration am ersten Montag des 8-tägigen Probenahmezeitraums (B) aus Petrie, Proctor et al. (2017), CC BY 4.0.

Der blau schraffierte Bereich stellt die durchschnittliche stündliche Konzentration des 24-Stunden volumenprop. Mischprobe $\pm 20\%$ dar.

Probenahme in (A) ist der Durchschnitt von $n = 24$ Proben aus (B) (entspricht einer Mischprobe mit einer Häufigkeit der Entnahme von Teilproben von 1 Stunde), und die Fehlerbalken stellen hier den Bereich der Daten dar. Alle anderen Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung des Mittelwerts. Schlüssel: pd^{-1} , Impulse pro Tag; ND: nicht bestimmt.

3.1.3 Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen

Wittmer et al. (2014) erläutern, dass diffuse Quellen besondere in kleinen Fließgewässern Spitzenkonzentrationen verursachen, die die gesetzlichen Anforderungen und die ökotoxikologischen Qualitätskriterien deutlich überschreiten. In Abbildung 3.9 sind häufige Überschreitungen sowohl in kleinen als auch mittelgroßen Fließgewässern erkennbar. Auch größere Gewässer können durch diffus eingetragene Stoffe belastet werden, aufgrund des höheren Abflusses allerdings in geringeren Konzentrationen, dafür sind die Frachten höher. Als wichtigste diffus eingetragene Stoffen werden biologisch aktive Substanzen genannt, insbesondere Pflanzenschutzmittel (PSM) aber auch Biozide, Arzneimittel und Schwermetalle. Damit sind insgesamt bereits mehr als 3.000 Stoffen betroffen (Wittmer et al. 2014).

Diffuse Einträge können über Abschwemmung von Flächen, Drift, Drainagen, Regenwasserkanäle, Mischwasserentlastungen und Straßenentwässerungen in die Gewässer gelangen. Die Einträge sind Großteils Regen getrieben, wodurch sie zeitlich hoch dynamisch transportiert und über weite Strecken verteilt erfolgen können. Diese regen-abhängige Dynamik erschwert die Erfassung, die Beurteilung der Belastung und die Modellierung (Wittmer et al. 2014).

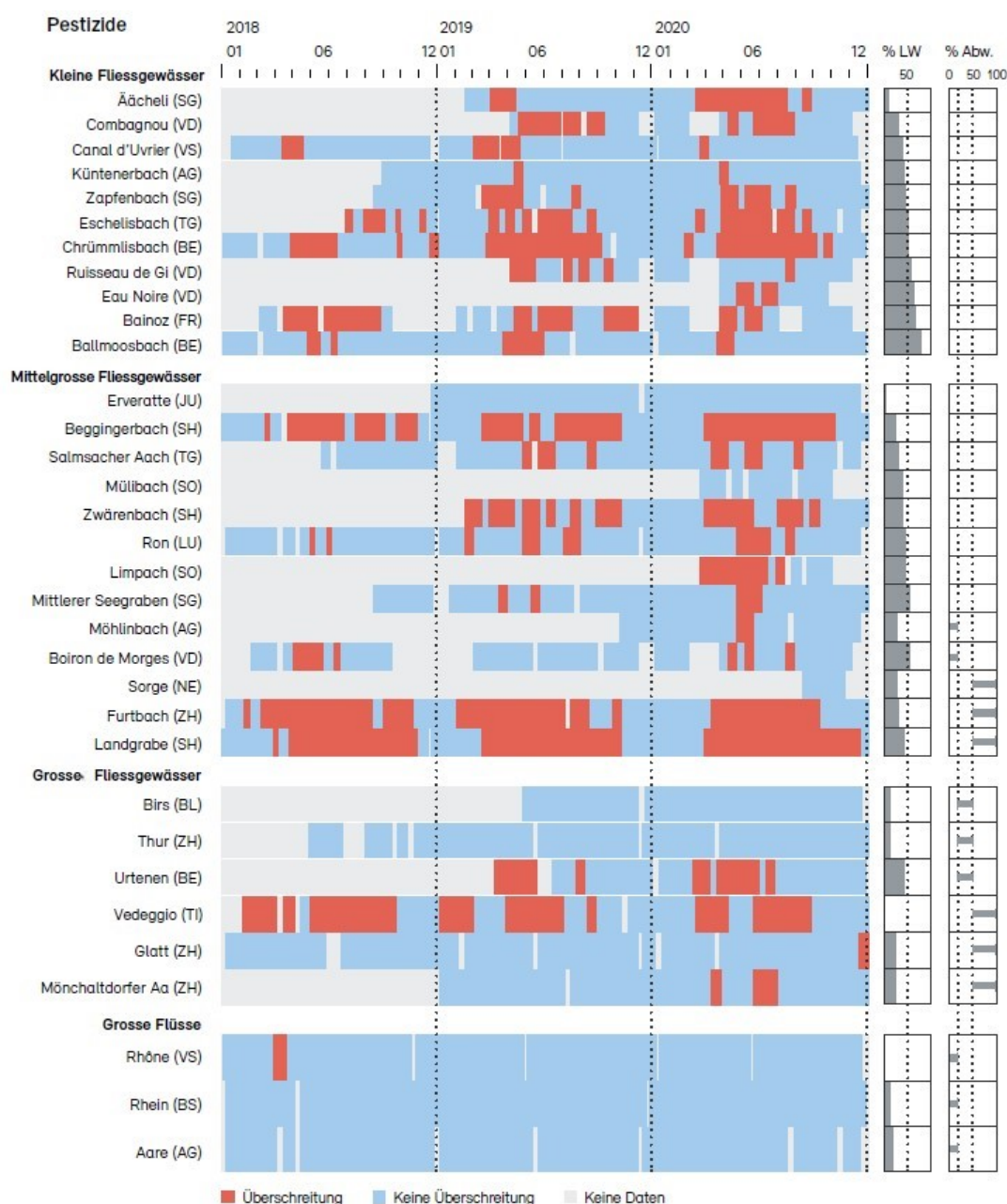


Abb. 3.9: Belastung der Schweizer Fließgewässer mit Pestiziden: Jahresverlauf der Überschreitungen der ökotoxikologischen Grenzwerte an 33 Standorten, aus BAFU (Hrsg.) (2022))

Angaben zur Landnutzung:

% LW = Anteil Landwirtschaftsfläche mit hohem PSM-Einsatz (Ackerland, Obst, Reben) im Einzugsgebiet,

% Abw. = Anteil gereinigtes Abwasser bei Niedrigwasserabfluss, aus Q347 – Abflussmenge, die im Mittel an 347 Tagen im Jahr erreicht oder überschritten wird - entspricht Q95

(kleine Fließgewässer $< 0,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; mittelgroße Fließgewässer = $0,1 - 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Fließgewässer = $1 - 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; große Flüsse $> 50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

Zusätzlich werden viele diffus eingetragene Stoffe, wie PSM, oft saisonal verwendet und Einträge finden nur bei Niederschlagsereignissen während einiger Monate statt (Wittmer et al. 2014). Für Gewässerorganismen sind gerade wiederholte Konzentrationsspitzen relevant, da sie aufgrund

fehlender Regenerationszeit, größere Auswirkungen haben können. Darüber hinaus werden sie auch durch Stoffgemische beeinträchtigt.

Stackpoole et al. (2021) weisen zudem darauf hin, dass der Eintrag einzelner Pestizide die Entwicklung nährstoffbedingter schädlicher Algenblüten durch Unterdrückung des Wachstums bestimmter Phytoplanktongemeinschaften fördert. Würden Pestizide als Stressoren außen vor gelassen, könnten diese Auswirkungen anderen Faktoren zugeschrieben werden, etwa der Nährstoffkonzentration, welche leichter überwachbar und analysierbar ist, die tatsächlichen Ursachen würden allerdings unentdeckt bleiben. Ein fortlaufendes Monitoring ist daher Voraussetzung, um ein Risiko auf die Aquatik klar identifizieren zu können.

Probenahmestrategie

Bei der Erfassung von diffusen Einträgen, stellt die Wahl der Probenahmestrategie einen zentralen Aspekt dar, da viele diffus eingetragene Stoffe aufgrund der Mobilisierung durch Regenereignisse, in Stichproben deutlich unterschätzt werden können (Wittmer et al. 2014). Die Autor:innen vergleichen vier mögliche Probenahmestrategien: monatliche Stichproben, zeit- und pegel- /abflussproportionale Mischproben und zeitlich hoch aufgelöste Ereignisproben. Für die Erfassung und Beurteilung der effektrelevanten Belastung diffuser Einträge kommen sie zum Schluss, dass zeitproportionale Mischproben am geeignetsten sind, da sie die Belastung widerspiegeln, die über einen gewissen Zeitraum im Gewässer vorzufinden ist. Sie weisen Großteils höhere Konzentrationen als Stichproben auf, wenngleich die Maximalkonzentration deutlich unterschritten wird. Vorteil von Mischproben ist, dass im Vergleich zu Stichproben, mit einer deutlich geringeren Probenanzahl bereits eine gute Aussagekraft der Ergebnisse erzielt werden kann. In abflussproportionalen Proben, wäre der Einfluss hoher Abflüsse und entsprechend höheren Konzentrationen deutlicher erkennbar. Allerdings dominiert in der mittleren Konzentration die Belastung in der Abflussspitze, wodurch sie von Wittmer et al. (2014) hinsichtlich der ökotoxikologischen Beurteilung als weniger geeignet bewertet werden. Modellierungen ergeben für ein Fließgewässer Unterschiede im Bereich von einem Faktor zwei bis zu einem Faktor vier an. Boye et al. (2019) zeigten bei einem direkten Vergleich an einem Fließgewässer in Schweden, dass der Unterschied zwischen einem Faktor 0,1 und 10 liegt, vgl. Abbildung 3.2. Wittmer et al. 2014 weisen abschließend darauf hin, dass die Maximalkonzentration durch hoch aufgelöste Ereignisproben am besten dargestellt werden kann.

Für die Einzelstoffbeurteilung erläutern die Autor:innen, dass als pragmatischer Ansatz üblicherweise Vergleiche mit chronischen und akuten Qualitätskriterien (CQK, AQK) herangezogen werden. Diese stellen das in der Schweiz übliche Äquivalent zu den seitens der europäischen WRRL ermittelten Jahresdurchschnittskonzentration-UQN bzw. zulässigen Höchstkonzentration-UQN dar ($CQK = JD-UQN$, $AQK = ZH-UQN$) und werden gemäß des technischen Leitfadens der WRRL abgeleitet, indem eine umfassende Datenrecherche und externe Qualitätskontrolle durchgeführt wird. (Junghans 2024; Wittmer et al. 2014; Daouk et al. 2022). Für die Beurteilung der chronischen Belastung empfehlen die Autor:innen zeitproportionale 14-Tages-Mischproben heranzuziehen, da die Ergebnisse direkt mit dem CQK verglichen werden können. *„Für die Herleitung von chronischen Qualitätskriterien werden Testdaten verwendet, bei denen die Organismen bestimmten Substanzen zwischen 72 Stunden und mehreren Wochen ausgesetzt werden. Eine Zweiwochenmischprobe entspricht also in etwa der Zeitdauer der Tests, die zur Herleitung der CQK herangezogen werden.“* (Wittmer et al. 2014, S. 78) Für ein vertieftes Systemverständnis sind zeitlich hoch aufgelöste Ereignisproben erforderlich, welche allerdings aufwändig umzusetzen sind. Die Erfassung von Frachten aus diffusen Einträgen sollte durch pegel- bzw. abflussproportionalen Mischproben erfolgen. Stichproben sind zur Identifizierung potentiell belasteter Fließgewässer geeignet, wodurch der Aufwand möglichst gering gehalten wird (Wittmer et al. 2014).

Nachfolgend werden einzelne Studien aus den in Kapitel 3.1.1 erwähnten Monitoring-Strategien der Schweiz, Deutschland und den US detaillierter betrachtet:

Schweiz - Vom Monitoring einzelner Substanzen hin zur Beurteilung der chronischen und akuten Belastung innerhalb eines Jahres

Bei der Zusammenstellung der Schweizer Pestiziddaten im Jahr 2012, wurde festgestellt, dass besondere in kleinen und mittleren Gewässern mehrmalige sehr hohe Konzentrationsspitzen im Jahr vorliegen ($> 1 \mu\text{g L}^{-1}$), kleinere Gewässer, die einen Großteil des Gewässernetzes der Schweiz ausmachen, waren in den bis dahin durchgeführten Untersuchungen eher untervertreten.

Die Spezialuntersuchungen (NAWA SPEZ 2015 und NAWA SPEZ 2017) legten den Fokus auf den PSM-Eintrag in kleinen Fließgewässern in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten. Dabei wurden 2015 und 2017 zwischen März und August / Oktober aus jeweils fünf Bächen Wasserproben mittels Autosampler genommen und zeitproportionale 3,5-Tages-Mischproben erstellt welche einmal pro Woche gesammelt und versendet wurden. Zwei Fließgewässer wurden in beiden Jahren untersucht. Im 45-minütigen Intervallen wurden Proben von 35 mL gezogen und anschließend in Glasbehältern durch eine integrierte Kühlung bei 4°C gelagert, wodurch die Quantifizierung von Substanzen mit schnellem Abbau verbessert werden konnte. Aus 45 minütigen Einzelproben wurden Halbtagesmischproben (2015) oder dreieinhalbtägige Mischproben (2017) erstellt. Zur Minimierung des Analytik-Aufwands wurden 2015 in Zeiten ohne Niederschlag, Pool-Proben die 24-Stunden bis 24-Tages-Mischproben enthielten, erstellt. Die chronische Belastung wurde durch die Ermittlung einer Durchschnittskonzentration von jeweils vier aufeinander folgenden Mischproben ermittelt, da dies der mittleren Testdauer ökotoxikologischer Tests entspricht (Spycher, Teichler et al. 2019).

In einer zusammenfassenden Betrachtung der drei Spezialstudien (NAWA 2012, NAWA 2015 und NAWA 17) kommen die Autor:innen zum Ergebnis, dass eine hohe Stoffvielfalt vorliegt, erhöhte Konzentrationen und ökotoxikologische Risiken in allen 13 untersuchten Fließgewässern oft und anhaltend nachweisbar sind und eine Überschreitung der QK bis in den Herbst vorliegt. Insgesamt wurde bei 46 verschiedenen PSM mindestens eine Überschreitung der CQK festgestellt, wobei die Hälfte der Überschreitungen durch acht PSM (Nicosulfuron, Fipronil, Metazachlor, Thiacloprid, Propyzamid, Terbutylazin, Chlorpyrifos, Foramsulfuron) verursacht wurde. Pyrethroide wurden dabei noch nicht berücksichtigt. Die Autor:innen resümieren, dass verschiedene Pestizide gleichzeitig hohe Risiken für Gewässerlebewesen verursachen, besonders da Erholungszeiten fehlen, wobei die konkrete PSM-Belastung sich allerdings abhängig vom den angebauten Kulturen zwischen den Monitorings-Kampagnen unterschieden hat (BAFU (Hrsg.) 2024a; Spycher, Teichler et al. 2019).

Das Vereinigen zu 3,5-Tages-Mischproben ermöglichte auch eine Bewertung der akuten Belastung durch den Vergleich mit den akuten Qualitätskriterien. Spycher, Mangold et al. (2018) ermittelten, in wie weit sich das chronische und besonders das akute Risiko – basierend auf der gemessenen Konzentration im Vergleich zum jeweiligen Qualitätskriterium – im Laufe des Jahres auf drei vulnerable Gruppen verändert. Dabei wählten sie den Datensatz der NAWA SPEZ 2015 aus und analysierten den zeitlichen Verlauf des Pestizid-Konzentration.

Eine Überschreitung der Qualitätskriterien wurde durch die Veränderung des Risikoquotienten dargestellt. Die Risikoquotienten (RQ) für die jeweiligen Stoffe wurden durch Division der gemessenen Konzentration (MEC) durch das Qualitätskriterium (QK) ermittelt ($RQ = MEC/QC$). Zur Bewertung des akuten Risikos wurde die gemessene Konzentrationen der Halbtagesmischprobe mit dem akuten QK verglichen. Die QK wurden soweit möglich basierend auf den Methoden zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm für die ZHK-UQN (bzw. der JD-UQN für das chronische Risiko) gemäß der EU-WRRL ermittelt. Für eine Beurteilung wird ein $RQ < 0,1$ als

sehr guter und ein $RQ > 10$ als schlechter Zustand bewertet. Anschließend berechnete sie auch einen Mischungsrisiko-Quotient und zeigten, dass die stoffspezifische Betrachtung nur eine sehr begrenzte Bewertung ermöglicht und dazu führen kann, das Gesamt-Risiko stark zu unterschätzen. Das akute Mischungsrisiko (ARQ_{mix}) im Zeitverlauf wird auch in Abbildung 3.10 in der Zeile ORIG dargestellt, während die einzelnen Risikoquotienten im oberen Feld enthalten sind.

In einer anschließenden Szenarienanalyse wurde berechnet, wodurch das akute Risiko am stärksten beeinflusst wird, wobei die drei Faktoren zeitliche Auflösung (TR), Substanzauswahl (SS) und saisonale Abdeckung (SC), berücksichtigt wurden. Eine gezielte Stoffauswahl wurde als Möglichkeit dargestellt, den Aufwand bzw. die Kosten zu reduzieren. Der originale Datensatz wurde dabei mit dem früheren Ansatz und der angepassten Monitoringstrategie verglichen. Bei ersterem wurde das Risiko mit einer 14-tägigen Auflösung für 29 der in der Vergangenheit am häufigsten analysierten Stoffe, innerhalb der Messperiode von März bis Juni ermittelt. Die angepasste Monitoring-Strategie umfasste eine höhere zeitliche Auflösung von 3,5-Tagen, 38 Substanzen die in der Schweiz als *prioritär* identifiziert wurden und eine saisonale Abdeckung von März bis August. Als wichtigster Einflussfaktor wurde die zeitliche Auflösung identifiziert. Eine verringerte zeitliche Auflösung (TR) dämpfte hohe RQ deutlich, der maximale ARQ_{mix} wurde um den Faktor 2 bis 16 unterschätzt. Die Einzelstoff-RQ (nicht dargestellt) verringerten sich dabei stärker als die jeweiligen Mischungsrisikoquotienten (unteres Feld in Abbildung 3.10). Die verringerte Substanzauswahl (SS) unterschätzte die maximale ARQ_{mix} nur bis zu einem Faktor 2,5. Ergebnisse dieser Szenarien-Analyse für ein Fließgewässer sind in den unteren Feldern der Abbildung 3.10 enthalten.

Eine hohe zeitliche Auflösung wird als wesentlicher Faktor genannt, um akute Risiken zu ermitteln. Die Autor:innen erläutern, dass dreieinhalb-Tages-Mischproben für die Bestimmung des akuten Risikos noch ausreichend genau sein könnten, raten aber von einer weiteren Verringerung der zeitlichen Auflösung ab. Stattdessen könnten ereignisgesteuerte (event-based) Stichprobenahmen, die bei hohem Abfluss mehrmals Proben nehmen, eine mögliche Herangehensweise darstellen, um den erforderlichen Aufwand zu verringern und die Probenahmeanzahl zu reduzieren. Um relevante Konzentrationspeaks die bei niedrigem Abfluss auftreten zu berücksichtigen, sollten allerdings auch Mischproben über den gesamten Zeitraum genommen werden. Die Autor:innen weisen darauf hin, dass fünf untersuchte Fließgewässer zwar eine geringe räumliche Abdeckung darstellen, in diesen die Begrenzung auf prioritäre Stoffe allerdings einen großen Teil der relevanten Stoffe zur Ermittlung des akuten Risikos abdecken und für zukünftige Monitoring-Design als möglicher Faktor zur Begrenzung der Ausgaben herangezogen werden könnte (Spycher, Mangold et al. 2018; Chow, Scheidegger et al. 2020).

Die Belastung der Schweizer Gewässer mit PSM, speziell Insektizide aus der Familie der Pyrethroide und Organosphosphate, welche besonders toxisch für Gewässerorganismen sind (Qualitätskriterien oft $< 0,1 \text{ ng L}^{-1}$), wurde von Daouk et al. (2022) untersucht. Dabei wurden Ergebnisse aus dem nationalen Beobachtungsnetzes für Mikroverunreinigungen von insgesamt 17 Messstationen mit vergleichbarer Probenahme (14-tägige Mischproben oder 3,5-tägige Mischproben) für die Auswertung herangezogen. Bei der Auswertung wurde wiederum ein Einzelsubstanz-Risikoquotient sowie ein chronischer Mischungsrisikoquotient ermittelt, indem die einzelnen RQ addiert wurden. Festgestellt wurde, dass die meisten (83 %) quantifizierbaren Werte unter 1 ng L^{-1} lagen und damit der Bedarf an hochempfindlichen Analysetechniken gegeben ist. Die Mediankonzentration betrug zwischen $0,022 \text{ ng L}^{-1}$ (Tefluthrin) und $0,45 \text{ ng L}^{-1}$ (Permethrin). Der chronische Mischungsrisikoquotient ergab in jedem der 17 untersuchten Gewässer in mindestens einer Probe einen Wert größer als 1, wobei einige wenige Insektiziden den größten Teil des Gesamtrisikos aller gemessenen Pestizide ausmachen (7 von 60 Pestiziden). Limitierend bei der Auswertung war, dass für mehrere Substanzen die angewandten Methoden teilweise BG über

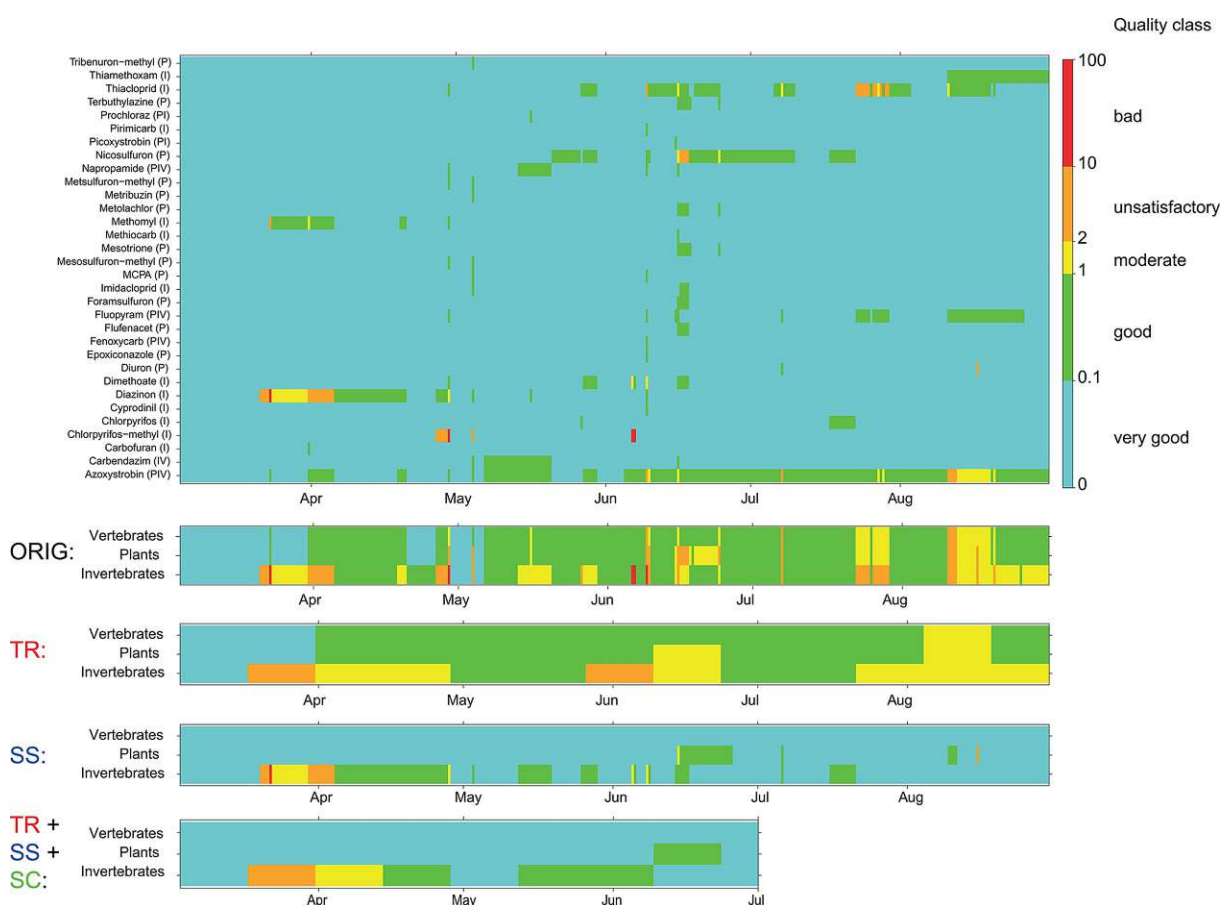


Abb. 3.10: Qualitäts-Klasse bzw. Risiko-Profile am Schweizer Fließgewässer Eschelisbach; Abbildung wiedergegeben mit Zustimmung von Spycher, Mangold et al. (2018). Copyright 2018 American Chemical Society.

Oberes Feld: Verlauf des akuten Risikoquotienten (ARQ) für 32 Pestizide mit RQ über 0,1 berechnet mit gemessenen Umweltkonzentrationen (MEC). Untere Felder: ARQ-Profile (ARQ_{mix}) für drei taxonomischen Gruppen (Wirbeltiere, Pflanzen, Wirbellose Tiere), berechnet mit MEC, unter Verwendung der Originaldaten (ORIG) und Szenarien mit reduzierter zeitliche Auflösung (TR) basierend auf 14-Tages-Mischproben, reduzierter Stoffauswahl (SS) mit den 28 am häufigsten gemessenen Verbindungen und reduzierter Zeitspanne (SC) bis Ende Juni

dem CQK aufgewiesen haben und somit nicht überall bewertet werden konnten (Daouk et al. 2022).

Neben der Abschwemmung von Flächen, können Einträge von Spurenstoffen auch durch Entlastungsbauwerke erfolgen, die bei hohem Abfluss anspringen und kurzfristig zu Einträgen führen. Die Belastung durch polare organische Mikroverunreinigungen wurde von Ruff et al. (2023) über zwei Monate mittels zeitproportionalen 12 bzw. 24-stündigen Mischproben ermittelt. Die Proben wurden sowohl klassisch substanzspezifisch auf jene im nationalen Beobachtungs-Portfolio der Schweiz untersucht, als auch über eine statistische Zeitreihenanalyse durchgeführt die ungezielte, nicht substanzbasierte Auswertung zur Identifizierung potenzieller weiterer Substanzen ermöglichte. Mit letzterer konnten zwei Fungizide identifiziert werden, welche die insgesamt höchste Konzentration im gesamten Messzeitraum aufwiesen ($2,7$ bzw. $0,95 \mu\text{g L}^{-1}$) (Ruff et al. 2023). Dies unterstreicht das Potenzial bzw. Notwendigkeit von non-target-Analysen, um bisher unentdeckte Beeinträchtigungen zu erheben.

Deutschland - Kleingewässermonitoring mit unterschiedlichen PN-Strategien

In Deutschland wurde 2018 basierend auf dem Aktionsplan Pflanzenschutz ein Kleingewässermonitoring als Pilotstudie aufgebaut, um mittels repräsentativer Stichproben den bundesweiten Belastungszustand von ca. 120 kleineren Fließgewässern zu ermitteln. Dazu wurden in den Jahren 2018, 2019 und 2021 zwischen April und Juli Stichproben (Schöpfproben) und ereignisgesteuerte Probenahmen durchgeführt sowie für einzelne Stoffgruppen auch Passivsammler implementiert. Die Stichproben wurden in drei-wöchigen Abständen genommen. Die ereignisgesteuerte Probenahme setzte sich aus automatischen Probennehmern (60 Stück) und Flaschenprobennehmern zusammen. Bei der automatischen Probenahme wurden ab einem Pegelanstieg von 5 cm eine 50 mL Probe alle 5 min gezogen über eine Zeitspanne von 3 Stunden und 20 Minuten. Die Information, dass eine Probenahme stattfindet, wurde an ein Team weitergeleitet, wodurch der Probentransport in ein Labor koordiniert werden konnte. An den weiteren Messstellen wurden Flaschenprobennehmer implementiert, die ab einem bestimmten Pegelanstieg gefüllt wurden. Die analysierten Stoffe umfasste 75 Pestizide und 33 Metabolite. In einer späteren Analyse wurde auch ein suspect screening von über 250 Substanzen aus 16 Stoffgruppen durchgeführt.

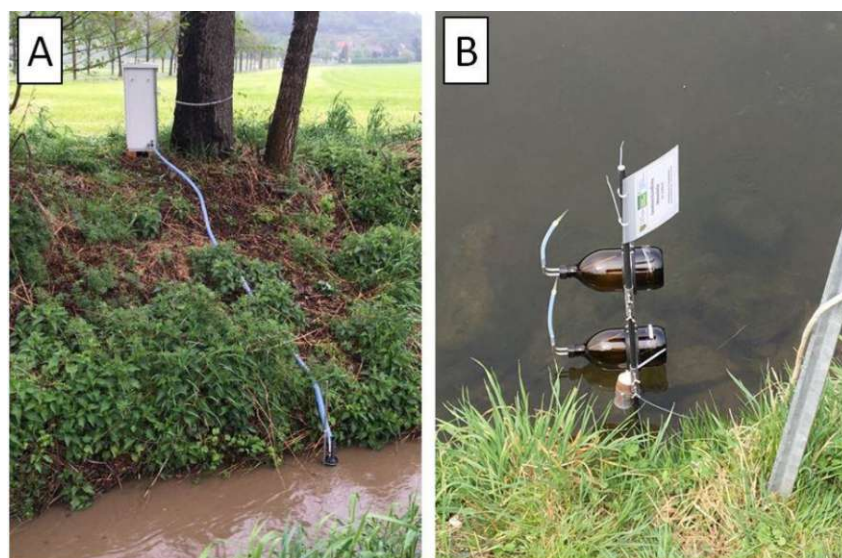


Abb. 3.11: Ereignisprobenahmen, ausgelöst durch den Pegel-Anstieg: A) Automatisches Probenahmegerät; B) Flaschenprobennehmer, Abbildung aus Liess, Liebmann et al. (2021), Copyright 2021, mit Zustimmung von Elsevier.

Die Auswirkungen des Pestizideintrages wurde in weiterer Folge genauer untersucht, dabei wurde beispielsweise festgestellt, dass für empfindliche wirbellose Tierarten, wie Insekten, jener Eintrag entscheidend für deren Populationsrückgang ist (Lenz et al. 2022).

Hinsichtlich der Probenahme wurde mit Ereignisproben im Durchschnitt fast doppelt so viele PSM-Wirkstoffe und eine durchschnittlich 10-fach höhere Konzentration, verglichen zu Schöpfproben, ermittelt. Die Autor:innen kommen ebenfalls zum Ergebnis, dass Ereignisproben die erhöhte Belastung kleiner Fließgewässer aufgrund von Regenereignisse besser abbilden und zur Erfassung von Einträgen von Oberflächenabfluss herangezogen werden sollten. Die Ergebnisse einzelner Substanzen wurde detaillierter betrachtet und die Konzentrationen sowie die zum Zeitpunkt des Monitorings gültigen Grenzwerte mittels einem Tool des Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) zur „Expositions-Klassifizierung“ veranschaulicht, vgl. Abbildung 3.12.

Erkennbar ist darin die geringere Nachweishäufigkeit, der geringere Konzentrations-Bereich und weniger Überschreitungen der jeweiligen Grenzwerte in den Stichproben-Analysen im Vergleich zu Ereignisproben.

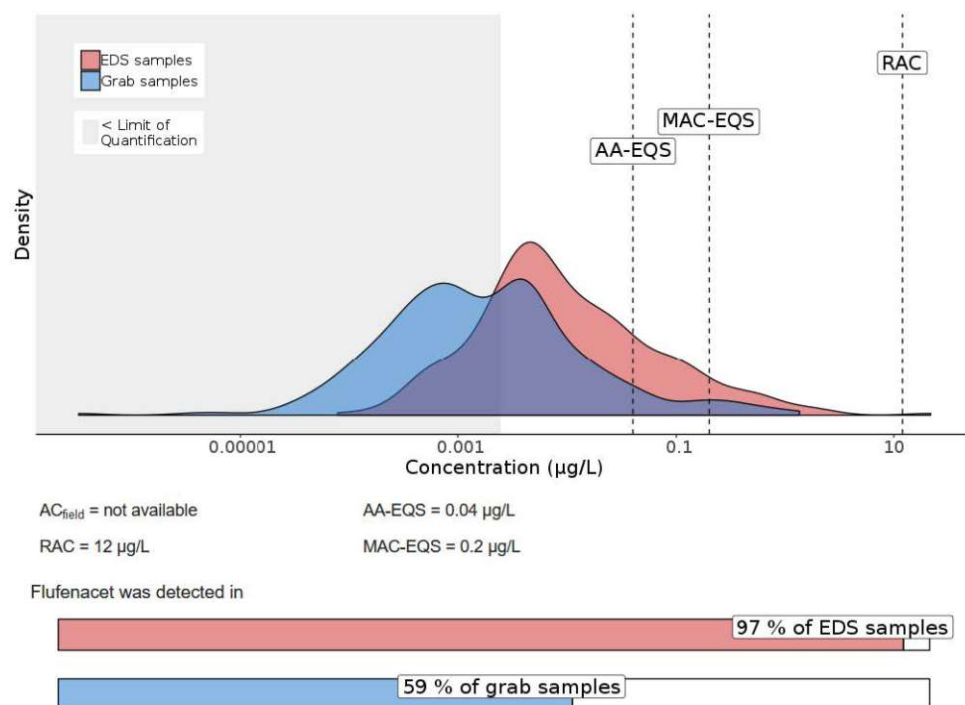


Abb. 3.12: Vergleich gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet (Herbizid) durch Ereignisproben (EDS - sample) und Stichproben (grab sample), aus Liess, Böhme et al. (2023)

AA-EQS = JD-UQN, MAC-EQS = ZHK-UQN, RAC = „regulatory acceptable concentration“ - die behördlich festgelegte, max. Konzentration im Gewässer

Liess, Böhme et al. (2023) stellten die Ergebnisse auch den Monitoring-Studien anderer Länder in Deutschland gegenüber und führen aus, dass die Belastung der Einträge keinen worst-case darstellt, sondern die tatsächliche Belastung realistisch abbildet, indem Ereignisprobenahmen mit einem erweiterten Stoffspektrum analysiert wurden.

Weiters erläutern die Autor:innen, dass Passivsammler prinzipiell eine Möglichkeit darstellen, um mit wenig Aufwand hydrophobe Stoffe zu erfassen. Die ermittelten Konzentrationen schwankten allerdings deutlich, wodurch Liess, Böhme et al. (2023) resümieren, dass sie nur für eine grobe Abschätzung der Belastung geeignet seien da sie noch mit methodischen Unsicherheiten verbunden sind.

Für eine bessere Abbildung des erhöhten PSM-Eintrages empfehlen die Autor:innen eine vermehrte Verankerung von kleineren Gewässern (Einzugsgebiet von < 30 km²) im behördlichen Monitoring. Der Beprobungszeitraum zwischen April und Juni stellt auch den Hauptanwendungszeitraum dieser Stoffe dar. Bei einer Mittelwertbildung über das gesamte Jahr, würde die Belastung und damit das Risiko für die Wasserorganismen allerdings nicht ausreichend abgebildet werden. Hinsichtlich der Stoffauswahl erläutern sie, dass im Kleingewässermonitoring eine Vielzahl an Stoffen ermittelt wurde, welche derzeit nicht durch das Monitoring gem. WRRL erfasst und somit das vorherrschende Risiko unterschätzt wird. Infolgedessen wird eine laufende Aktualisierung auf die am Markt verfügbaren Stoffe als notwendig erachtet, um den realen Zustand und somit das Mischungsrisiko korrekt beurteilen zu können. Zukünftig wird auch die

Integrierung der Pyrethroid-Gruppe im Monitoring-Programm angestrebt. Neben dem ereignis-basierten chemischen Monitoring wird auch ein biologisches Monitoring empfohlen, um durch die vorhandene Invertebratengemeinschaft die Belastung der Gewässer mit Pflanzenschutzmitteln besser beurteilen zu können. Um die Effekte mit dem ökologischen Zustands zu verknüpfen empfehlen die Autor:innen ein biologisches Monitoring am Ende der Hauptanwendungsperiode von Insektiziden, also Ende Juni, durchzuführen, da dies die Bewertung des maximal vorhandenen Risikos ermöglicht (Liess, Böhme et al. 2023).

USGS - Nationale und regionale Beprobungskampagnen

Eine Auswertung des jährlichen Pestizid-Monitorings zwischen dem Zeitraum 2013 und 2017 durch die USGS erfolgte von Stackpoole et al. (2021). Sie konnten dabei Daten von 74 Messstellen nutzen, an denen 12 bis 24 Probenahmen pro Jahr durchgeführt wurden, wovon eine höhere Anzahl an Beprobungen in Zeiträumen mit hohem Pestizid-Einsatz (die gleichzeitige Zeiten mit höheren Abflüssen darstellen) zwischen April und September erfolgte. In weiterer Folge wurden die ermittelten Konzentrationen mit akuten und chronischen Benchmarks (je nach Verfügbarkeit, für Wasserorganismen Wirbellose, Fische und Pflanzen sowie für die menschliche Gesundheit) gegenübergestellt. Die Auswertung wurde einerseits durch die Ermittlung einer zeitlich gewichteten „Detection Frequency (DF)“ je Standort und Pestizid sowie einem anschließenden Vergleich der 5-jährigen mittleren DF, um die verbreitetsten Pestizide bzw. deren Metaboliten zur eruieren (Top 3: Imidacloprid, Atrazin und Metolachlor) durchgeführt.

Akute Referenzwerte für Fische, wirbellose Tiere und Pflanzen und die menschliche Gesundheit wurden mit der jährlichen Höchstkonzentration verglichen. Chronische Fisch-Benchmarks wurden der jährlichen maximalen gleitenden 60-Tages-Durchschnittskonzentration gegenübergestellt und für chronische Wirbellosen-Benchmarks der jährlich maximal gleitenden 21-Tages-Durchschnittskonzentration herangezogen. Der Referenzwert für die menschliche Gesundheit wurde mit der Jahresdurchschnittskonzentration verglichen. Überschreitungen wurden anschließend je Benchmark / Pestizid und der regionalen Pestizid-Verwendung dargestellt. Neben regionalen Überschreitungen konnte auch ermittelt werden, welche Pestizide hauptsächlich für die Belastungen verantwortlich sind und die kumulative Toxizität bewertet werden (Stackpoole et al. 2021).

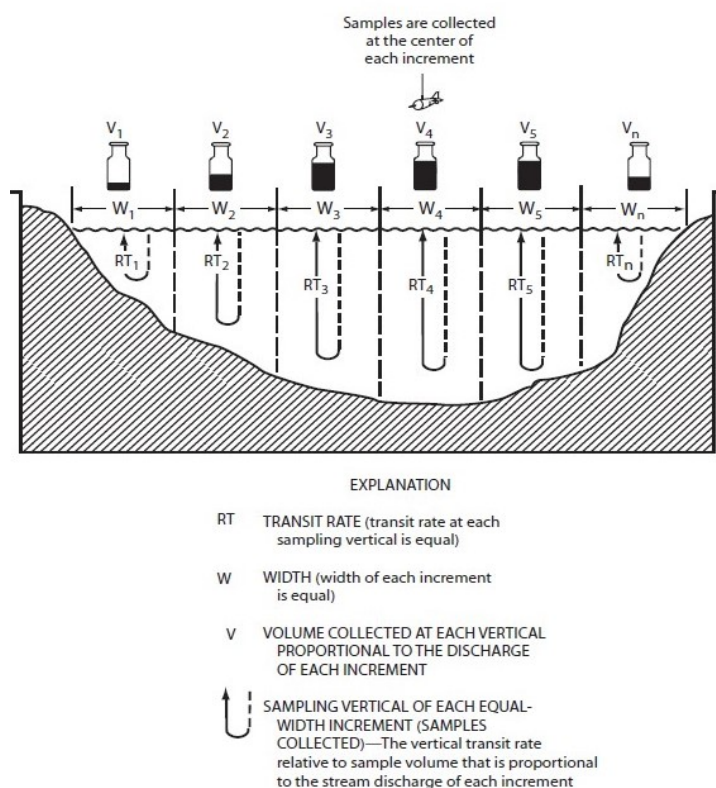


Abb. 3.13: Probenahme mittels „equal-width-interval composite sampling“, aus US Geological Survey (2006)

Die Auswirkungen unterschiedlicher Stressoren und Mischungen organischer Verunreinigungen (Pestizide und Pharmazeutika) wurden auch in zuletzt veröffentlichten Studien der United States Geological Survey (USGS) zur regionalen Gewässer-Beurteilung im Zeitraum 2013 - 2017 untersucht. Innerhalb eines 10-wöchigen-Beprobungsfensters, wurden mehrmals Beprobungskampagnen an 115 Messtellen durchgeführt und Mischproben mittels („equal-width-interval composite sampling“) zusammengestellt, vgl. Abbildung 3.13.

Diese Kampagnen wurden drei- bis fünfmal für Pharmazeutika und bis zu zehnmal für Pestizide zwischen April und Juni, soweit möglich in, wöchentlichen Abständen wiederholt. Für eine kontinuierliche Beprobung wurden zudem Passivsammler für polare organische Stoffe und Mikro-Autosamplern welche tägliche und wöchentliche zeit-proportionale Mischproben zusammenstellten genutzt. Die Mikro-Autosamplern (vgl. Abbildung 3.14) wurden dabei mit wöchentlichen Puffer-Lösungen versehen und zogen zeitproportional alle vier bzw. acht Stunden eine Probe (Journey et al. 2015). Diese Herangehensweise wurde in vier Regionen in den Vereinigten Staaten in aufeinanderfolgenden Jahren an insgesamt 305 Flüssen durchgeführt. Anschließend wurde aus den einzelnen Konzentrationen die akute (maximale) und chronische (mittlere) kumulative Exposition ermittelt, basierend auf Risiko-Indizes und Toxizitäts-Quotienten der US-Umweltschutzbehörde (USEPA) (Bradley et al. 2021).



(a) Autosampler - Innenansicht



(b) Autosampler - Vor Ort Installation

Abb. 3.14: Probenahme mittels Autosampler, aus May et al. (2020) und Sheibley et al. (2017)

Diese Benchmark-Parameter wurden auch von Stackpoole et al. (2021) zur Auswertung herangezogen, wobei die Autor:innen zu bedenken geben, dass diese Werte das Risiko der Feldpopulationen möglicherweise nicht vollständig widerspiegeln. Abhängig vom toxikologischen Endpunkt sind unterschiedliche Benchmarks vorhanden, die zu deutlichen Unterschieden bei der Ermittlung der Überschreitungshäufigkeit führen können. Nichtsdestotrotz stellen sie ein entscheidendes Element für die ökologische Bewertung der potenziellen Toxizität bestimmter Pestizide dar, sowohl für die menschliche Gesundheit als auch das aquatische Leben.

3.1.4 Erkennung von Langzeit-Trends (Trend-Analysen)

Langzeitdaten werden für die Vergleichbarkeit der Konzentration von Jahr zu Jahr (Chow, Scheidegger et al. 2020), die Darstellung der Auswirkungen eines veränderten Stoffspektrums (Liess, Böhme et al. 2023) und die Bewertung der Effektivität von Verminderungsmaßnahmen herangezogen (Boye et al. 2019).

Chow, Scheidegger et al. 2020 stellten in ihrer Review Erfahrungen aus Studien die sich mit dem Langzeit- Pestizid Monitoring beschäftigten (Monitoringdauer: mehr als 5 Jahre) zusammen. Sie unterteilten die Haupteinflussfaktoren in Umwelt und anthropogene Faktoren (vorherrschendes Wetter und landwirtschaftliche Methoden) und erläuterten Strategien, wie die Überwachungsziele erreicht und speziell langfristige Trends erkannt werden können. Zentraler Aspekt des Monitorings ist, ob die Häufigkeit der Probenahme hoch genug ist, um kurzzeitige Konzentrationsspitzen zu erfassen, welche nur innerhalb weniger Stunden auftreten, aber aus ökologischer Sicht besonders relevant sind. Wie die Variabilität innerhalb eines Jahres beschrieben werden kann, wird in Kapitel 3.1.1.3 beschrieben. Neben den darin erwähnten 14-Tages-Mischproben für die Bestimmung der chronischen Beeinflussung wurde auch auf ein Monitoring außerhalb der Wachstums-Periode zwischen März und Oktober hingewiesen. Abflussproportionale Probenahmen können zudem für die Bestimmung der Fracht sowie die Ermittlung von Verlusten herangezogen werden, wenn die Pestizid-Einbringungs-Menge bekannt ist. Durch sie ist auch der Einfluss bei höherem Abfluss und damit verbundene höheren Konzentrationen deutlicher erkennbar, allerdings sind sie insgesamt aufwändiger durchzuführen. Alternativ dazu können auch zeitproportionale Probenahmen deren Intervall abhängig vom Durchfluss ist, erfolgen, um entsprechend abflussproportionale Proben zu erhalten.

Als vielversprechendes Forschungsfeld wird auch die Entwicklung der passiven Probenahme genannt, aufgrund der noch nicht ausreichenden Zuverlässigkeit der Daten, werden Ergebnisse dieser Studien jedoch nicht weiter in der Review berücksichtigt.

Hinsichtlich der Stoffauswahl wird die Notwendigkeit einer möglichst umfassenden chemischen Analyse erläutert, sodass keine relevanten, sprich für Wasserorganismen schädliche Stoffe, unentdeckt bleiben. Um das Screening dennoch etwas einzugrenzen, kann die Beschaffung zusätzlicher Informationen, etwa zur Pestizid-Anwendung und Registrierung im Umfeld, von Nutzen sein. Für Substanzen, deren Konzentration nahe an der Bestimmungsgrenze vieler Analysemethoden liegt (z. B. Neonicotinoide und Pyrethroide), spielen zukünftig verbesserte Methodiken eine bedeutende Rolle. Stoffkonzentrationen unter der BG wurden häufig durch die Hälfte des BG-Wert in die Berechnung inkludiert und können nun durch tatsächliche Konzentrationen ersetzt werden.

Chow, Scheidegger et al. (2020) weisen darauf hin, dass der Vergleich der Beurteilung der Wasserqualität, Anpassungen im Monitoring-Aufbau, die Probenahme und die Analyse, Veränderungen der Konzentrationen im Gewässer verdecken können. Ein konsistentes Design und Analysenprotokoll kann bei der Ermittlung von Trends bzw. der Maßnahmenwirksamkeit eine Rolle spielen. Dies soll im Umkehrschluss allerdings nicht bedeuten, dass untaugliche Überwachungsstrategien unnötig lange weiterverfolgt werden sollten, sondern vielmehr, dass Änderungen ausreichend beachtet und berücksichtigt werden. Das Probenahme-Design sollte gezielt chemisch, räumlich als auch zeitlich verbessert werden, um Veränderungen der Gewässerqualität ausreichend gut erkennen und beurteilen zu können (Chow, Scheidegger et al. 2020).

Bei der Interpretation von Langzeit-Daten, betonen Boye et al. (2019), dass der Zeitpunkt der Methodenanpassung auf eine Methode mit geringerer BG, berücksichtigt werden muss. Gerade für Stoffgruppen wie Pestizide, deren Konzentration oft an der Schwelle der Bestimmbarkeit liegt, ist ein häufigerer Nachweis nach dem Methodenwechsel nicht mit einem steigenden Pestizid-Eintrag gleichzusetzen und die vorherige BG in die Auswertung der Daten miteinzubeziehen.

Zusätzliche, für die Auswertung des Pestizid-Monitoring berücksichtigte Aspekte in den gesichteten Studien umfassen die Pestizid-Ausbringungsmenge, bestehende Verminderungsmaßnahmen (inkl. Verbote), Hydrologie (Niederschlags-Abfluss-Zusammenhang), die Saisonalität und die chemische Eigenschaften der relevanten Substanzen. Die Autor:innen weisen außerdem auf eine Basisüberwachung / Ausgangsüberwachung vor Inkrafttreten von Maßnahmen hin, da dadurch ein verbessertes Verständnis über die Entwicklung des Pestizid-Eintrags in Gewässer ermöglicht wird (Chow, Scheidegger et al. 2020).

Zwei dieser Faktoren wurden auch in der kürzlich erschienenen Studie von Chow, Spycher et al. (2023) nochmal hervorgehoben. Durch die Kombination von Langzeitdaten und Modellierungen ermittelten sie, ab wann durch das Herbizid-Monitoring in Gewässern signifikante Trends erkennbar sind und ab wann die Maßnahmen-Wirksamkeit messbar ist. Ein Überwachungsprogramm, welches die Erkennung von Trends ermöglicht, benötigt eine ausreichende Überwachung der Ausgangssituation und Daten über den Pestizideinsatz. Grund dafür ist, dass eine Trenderkennung, insbesondere für Stoffe, die in einer Konzentration knapp über dem BG vorliegen, schwierig ist. Gerade in kleineren Einzugsgebieten können der Zeitpunkt und das Ausmaß von Niederschlags-Ereignissen die beobachtbaren Auswirkungen von Minderungsmaßnahmen stark verschleiern. Dies hat zur Folge, dass für eine signifikante Trenderkennung das Monitoring insgesamt über einen längeren Zeitraum erfolgen muss. Um eine Veränderung innerhalb von zehn Jahren zu erkennen, erläutern die Autor:innen, dass eine starke Verringerung des Pestizideintrags (d. h. 70-90 %) erforderlich ist, welche über Einzelmaßnahmen wie Pufferstreifen allein nur schwer zu erreichen ist. Anders gesagt, bei kürzeren Messintervallen oder weniger effektiven Maßnahmen, ist es schwierig bis unmöglich, statistisch signifikante Verbesserungen durch das Monitoring festzustellen. Die Autor:innen resümieren in Bezug auf das Monitoring der Wirksamkeit von Maßnahmen, dass gerade unter den oben genannten Gegebenheiten high-quality Monitoring-Programme nicht ausreichen, um den Erfolg unterschiedlicher Reduktions-Programme festzustellen, sondern in erster Linie ein effektives Maßnahmenbündel zur Reduktion notwendig ist (Chow, Spycher et al. 2023).

Insgesamt werden für das Langzeit-Monitoring zeitproportionale Probenahmen, welche zu 14-Tages-Mischproben zusammengefasst werden, um die chronische Belastung zu ermitteln empfohlen (Chow, Scheidegger et al. 2020).

EXKURS: STATISTISCHE ERMITTLUNG DER OPTIMALEN ÜBERWACHUNGSFREQENZ

Torres et al. (2022) beschäftigten sich mit dem Einfluss der Überwachungsfrequenz auf die Genauigkeit der Ergebnisse und wie diese die Beurteilung der Wasserqualität gemäß behördlicher Vorgaben beeinflusst. Konkret wird ermittelt, welchen Einfluss die Überwachungsfrequenz auf die Ermittlung des Wasserqualitäts-Status gemäß „water quality index“, einem in den Vereinigten Staaten üblichen Bewertungsansatz hat; wie Verbesserungen der derzeit üblichen monatlichen und saisonalen Probenahmen erfolgen können und durch welche Häufigkeit auch Langzeittrends detektiert werden können. Sie nutzten Datensätze mit hoher zeitlicher Auflösung (mind. tägliche Probenahmen, Zeitraum: 1986 - 2015) welche die Konzentration gelöster Stoffe (SUS), des Gesamt-Phosphors (TP) und des löslich reaktiven Phosphors (SRP) umfassten. Basierend auf den wiederholt durchgeführten täglichen Probenahmen wurde ein abflussproportionaler täglicher Wert errechnet und daraus Datensätze mit lediglich wöchentlichen, vierzehntägigen, monatlichen und saisonalen Probenahmen generiert.

Wenngleich sich nachfolgende Beschreibung die Ermittlung im Nährstoff-Bereich thematisiert, so zeigt die Studie sehr anschaulich, den Unterschied verringerter Probenahme-Häufigkeiten.

Bei einem Vergleich der grundlegenden statistischen Eigenschaften der Datensätze mit wöchentlichen, vierzehntägigen, monatlichen und saisonalen Probenahmen wurden erkennbare Abweichungen vor allem bei der Anzahl an Ausreißern ermittelt. Die Probenahmen-Reduktionen

fürten zu gleichmäßigeren Verteilungen mit kürzeren Konzentrationspeaks. Hinsichtlich des Wasserqualitätszustands führten monatliche und saisonale Probenahmen auch zu Fehlklassifizierungen, in Form einer Überschätzung des Wasserqualitätszustands. Durch wöchentliche und vierzehntägigen Probenahmen wurde die hohe Variabilität und auch saisonale Änderung der Konzentration erfasst. Vierzehntägige Probenahmen konnten die langfristige Trends noch ausreichend erfassen, monatliche und saisonalen Probenahmen zeigten sehr variable Steigungen. Die Berechnung ergab deutliche Unterschiede, je nachdem, wann die Proben in den monatlichen und saisonalen Datensätzen genommen wurden. Bewertungen, die nur auf diesen Informationen basieren, könnten verzerrt sein.

Ob die Trend-Identifizierung basierend auf monatlichen Probenahmen durch das gezielte Einbeziehen von Niederschlagsereignissen verbessert werden kann, wurde in weiterer Folge untersucht. Acht zufällige Niederschlagsereignisse wurden in der Auswertung inkludiert. Dabei wurde ein deutlich höherer Median der Konzentrationen ermittelt, im Falle der gelösten Stoffe zwischen 17 und mehr als 100 %. Dies könnte wiederum zu irreführenden Schlussfolgerungen führen.

Die Autor:innen empfehlen abschließend wöchentliche Probenahmen für die Bestimmung des Wasserqualitäts-Status. Sollte diese Auflösung nicht möglich sein, wären auch vierzehntägige Probenahmen eine Alternative mit einer noch ausreichend genauen Datenauflösung. Diese könnte auch für die Langzeit-Trend-Identifikation herangezogen werden.

3.2 Probenahme-Kampagne

3.2.1 Vergleich des Substanz-Anteils über der Bestimmungsgrenze (BG)

Pharmazeutika

Der Anteil der Pharmazeutika über der Bestimmungsgrenze (0 - 1 entsprechend 0 - 100 %) wird in Hinblick auf die einzelnen Probenahmearten in Abbildung 3.15 gegenübergestellt. Ein Wert von 1 bei der Stichprobe (GS) bedeutet, dass die Substanz in jeder Stichprobe bestimmt werden konnte (100 % aller Proben). Dieses Prinzip gilt auch für zeitprop. Mischproben (TC) und volumenprop. Mischproben (VC).

Bereits durch Stichproben können die vergleichsweise hohen Konzentrationen von Diclofenac und Carbamazepin an der Wulka bestimmt werden (Wert in Abbildung = 1). Ibuprofen wird in der Wulka ebenfalls durch Stichproben und volumenproportionale Probenahmen gleichermaßen ermittelt. Stoffe deren durchschnittliche Konzentration näher an der Bestimmungsgrenze liegen, wie die beiden Pharmazeutika Ibuprofen und Diclofenac im Nodbach, werden häufiger durch zeit- (+10 - 14 %) und volumenproportionale (+12 - 40 %) Probenahmen quantifiziert. Dies ist auch für den Stoff Sulfamethoxazol in der Wulka erkennbar, welcher durch Mischproben um 10 - 14 % häufiger als durch Stichproben bestimmt werden konnte. Details zur jeweiligen Durchschnittskonzentrationen werden in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

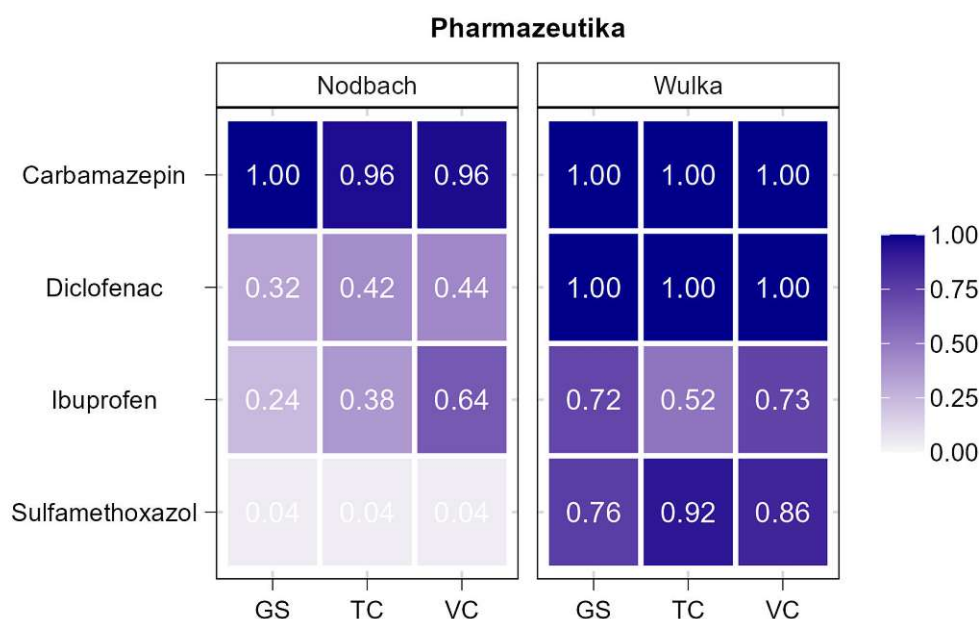


Abb. 3.15: Pharmazeutika - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe

Pestizide

Von den 404 untersuchten Pestiziden bzw. Abbauprodukten, wurden 57 (14 %) im Zuge der Probenahme zumindest einmal über der Bestimmungsgrenze ermittelt. Eine vollständige Auflistung dieser Stoffe befindet sich im Anhang in Abbildung A.1. In nachfolgender Auswertung werden die zwanzig am häufigsten vorgefundenen Pestizide genauer beschrieben, vgl. Abbildung 3.16. Diese zwanzig Pestizide (und der Metabolit AMPA) wurden zumindest in einem Gewässer mit einer Probenahme-Art in mehr als 20 % der Proben bestimmt. Sie können in weiterer Folge mittels ROS-Methode ausgewertet und daraus die durchschnittliche Konzentration berechnet werden.

Die zwanzig ausgewerteten Pestizide umfassen zehn Herbizide, acht Fungizide und zwei Insektizide, wobei fünf Stoffe auch als Biozid und zwei zusätzlich als Tierarzneimittel zugelassen sind / waren. Am häufigsten wurden vier Herbizide nachgewiesen (Glyphosat inkl. AMPA, Mecoprop, Terbutryn und MCPA), sowie das Insektizid/Biozid Lindan. Davon stellen Terbutryn und Lindan in Österreich nicht mehr zugelassene Stoffe dar. Die jeweilige Wirkstoffgruppe und das Haupt-Einsatzgebiet ist in Tabelle 3.7 enthalten.

In der Wulka wurden zehn der zwanzig Pestizide in volumen- und zeitproportionalen Mischproben häufiger bestimmt, darunter die oft nachgewiesenen Stoffe Terbutryn, Mecoprop und Lindan, aber auch seltener festgestellte Substanzen Benalaxyl, Terbuthylazin, Nicosulfuron, Thiabendazol, Iprovalicarb, Metolachlor, Carbendazim. Am deutlichsten ist der in Mischproben erhöhte Anteil über der Bestimmungsgrenze bei den Substanzen Lindan, Thiabendazol und Carbendazim. Die Stoffe wurden nicht oder nur vereinzelt in Stichproben bestimmt.

Sechs Stoffe wurden nur in volumenprop. Mischproben (zwei davon auch in zeitprop. Mischproben) in mehr als 20 % der Proben bestimmt (Benalaxyl, Terbuthylazin, Nicosulfuron, Thiabendazol, Metolachlor, Carbendazim).

Vier Substanzen wurden in zeitproportionalen Proben ebenso häufig wie in Stichproben nachgewiesen, in volumenproportionalen Proben allerdings seltener bestimmt (Tebuconazol, Spiroxamin, Imidacloprid, Dimethenamid). Vier Stoffe wurden häufiger in Stichproben nachgewiesen, wobei zum Teil nur ein geringer Unterschied erkennbar ist (MCPA, Diuron, Penconazole, 2,4-D). Bei AMPA, Glyphosat und Boscalid lag kein markanter Unterschied zwischen Mischproben und Stichproben vor.

Im Nodbach zeigt sich ein ähnliches Bild, allerdings werden viele Pestizide nur vereinzelt bestimmt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahme-Arten fallen entsprechend schwächer aus. Durch Mischproben konnten auch am Nodbach mehrere Stoffe häufiger quantitativ erfasst werden. Besonders deutlich wird die Differenz bei den Stoffen Terbutryn und Mecoprop. Auch Benalaxyl und Iprovalicarb werden in Mischproben häufiger bestimmt, Glyphosat, Boscalid und Diuron werden vorallem in volumenprop. Mischproben nachgewiesen. Lindan wird (wie an der Wulka) ausschließlich in Mischproben festgestellt.

Tab. 3.7: Pestizide welche die Bestimmungsgrenze an einem Fließgewässer in mehr als 20 % der Proben (bei zumindest einer Probenahmeart) überschritten haben, sortiert nach Bestimmungshäufigkeit; Pestizid-Zulassung und Infos: BAES (2024), BASG (2024), BMK (2024) und Nödler et al. (2023)

Stoff	Typ 1	Typ 2	Zulassung in Ö	Haupteinsatzgebiet
AMPA	H-A		zugelassen	Ackerbau, Forst, Gemüsebau, Zierpflanzenbau
Terbutryn	H	B	nicht mehr zugel.	Fassadenbeschichtungen
Mecoprop (MCP)	H		zugelassen	Ackerbau, Gemüsebau, Zierpflanzenbau
Glyphosate	H		zugelassen	Ackerbau, Forst, Gemüsebau, Zierpflanzenbau
gamma-HCH (Lindane)	I	B	nicht mehr zugel.	Boden und Holzschutzmittel
MCPA	H		zugelassen	Ackerbau, Gemüsebau, Grünland
Tebuconazol	F	B	zugelassen	Ackerbau, Zierpflanzenbau, Holzschutzmittel
Spiroxamine	F		zugelassen	Ackerbau, Weinbau
Boscalid	F		zugelassen	Ackerbau, Gemüsebau, Weinbau
Benalaxyl	F		zugelassen	Weinbau
Diuron	H	B	nicht mehr zugel.	Fassadenbeschichtung (Schutz vor Algen- und Pilzbewuchs)
Dimethenamid	H		zugelassen	Ackerbau, Gemüsebau, Obstbau, Zierpflanzenbau
Terbutylazine	H		zugelassen	Ackerbau
Imidacloprid (Neonicotinoid)	I	B / TA	tlw. zugelassen	als Insektizid in Ackerbau, Gemüsebau bis 2020 zugelassen, als Biozid (Fliegen, Ameisen, Schaben) und als TA (Flöhe, Läuse) zugelassen
Penconazole	F		zugelassen	Ackerbau, Gemüsebau, Weinbau
Nicosulfuron	H		zugelassen	Ackerbau
2,4-D	H		zugelassen	Zierpflanzenbau
Thiabendazole	F	TA	nicht mehr zugel.	
Iprovalicarb	F		zugelassen	Weinbau
Metolachlor	H		nicht mehr zugel.	Ackerbau
Carbendazim	F		nicht mehr zugel.	Ackerbau

Typ 1 - Wirkstoffgruppe: F Fungizid - H Herbizid - H-A Herbizid-Abbauprodukt - I Insektizid

Typ 2 - zusätzliche Anwendung als: B Biozid - TA Tierarzneimittel

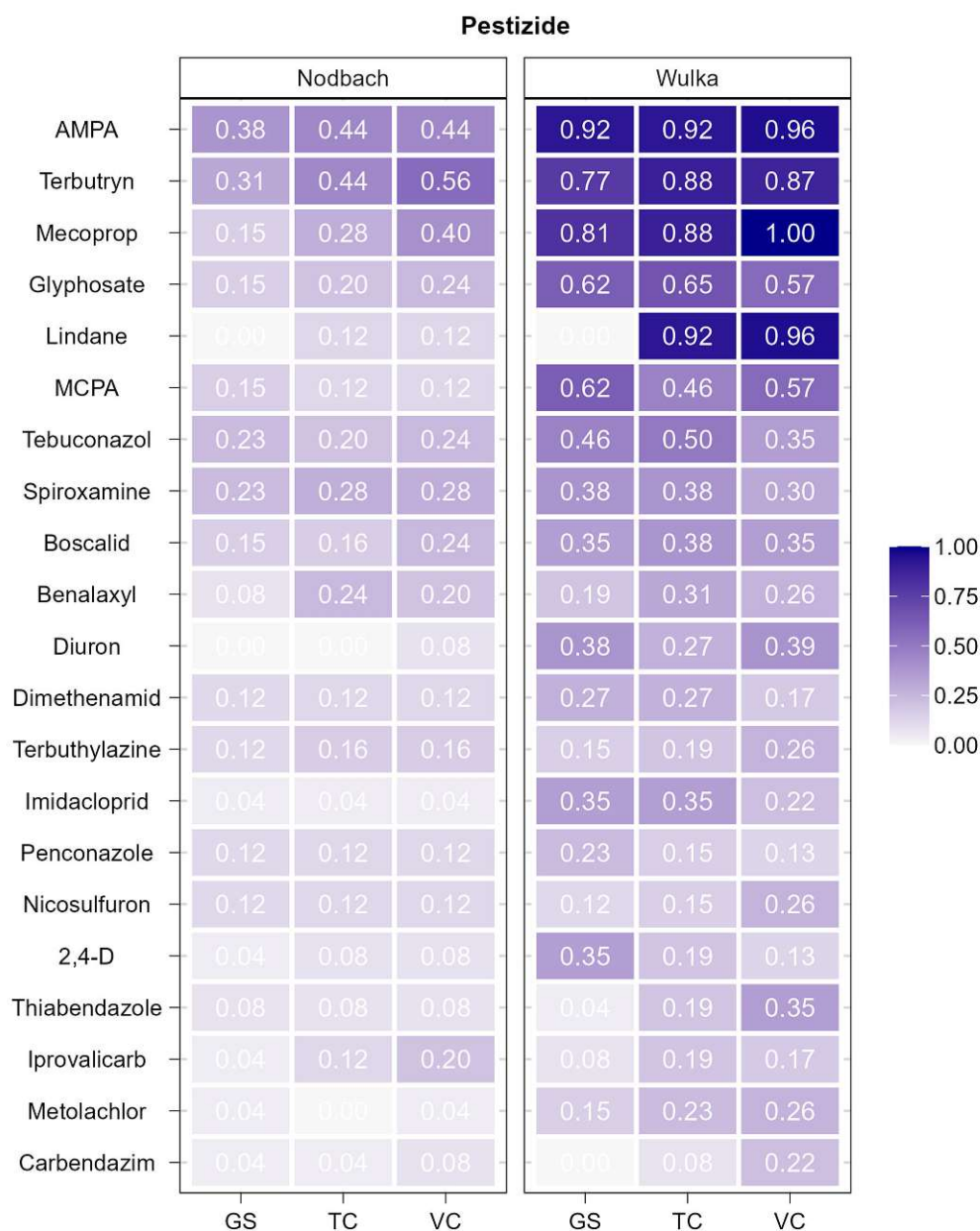


Abb. 3.16: Pestizide - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe

PFAS

Werden PFAS (PFCAs, PFSAs, FTS und PFOA-Substitute) durch eine Probenahmeart bestimmt, ist die jeweilige Häufigkeit in nachstehender Abbildung 3.17 dargestellt. Acht PFAS (PFCAs: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA | PFSAs: PFBS, PFHxS, PFOS) wurden in Nodbach und Wulka in nahezu allen Proben nachgewiesen (Wert = 0.92 - 1), sechs davon konnten in allen Stich- und Mischproben bestimmt werden. Ausnahme bilden die beiden Stoffe PFOA und PFHxS: PFOA wurde in zwei Stichproben am Nodbach nicht bestimmt, PFHxS in einer Stichprobe und einer volumenprop. Mischprobe nicht festgestellt (PFOA Nodbach GS = 0,92; PFHxS Nodbach GS und VC = 0.96).

Etwas häufiger in Mischproben als in Stichproben nachgewiesen wurden die Stoffe PFNA, PFDA, 6:2 FTS (Nodbach), der PFOA Substituent GenX und PFPeS (Nodbach). Der Anteil der Werte dieser Substanzen in volumenprop. Proben über der Bestimmungsgrenze erhöht sich um 9-17 %. Am deutlichsten erkennbar ist der Unterschied bei PFNA, dessen Anteil sich in Stichproben um +17% (Nodbach) und +14% (Wulka) erhöht. Bei den Stoffen ADONA und 6:2 FTS (Wulka) ist kein deutlicher Unterschied erkennbar, bei ADONA wird deutlich, dass diese Substanz nur knapp unterhalb des 20 % Schwellenwertes liegt. 6:2 FTS und PFPeS werden in der Wulka bereits durch Stichproben sehr häufig bestimmt, zeitproportionale Mischproben überschreiten bei beiden Stoffen die Bestimmungsgrenze seltener (-7 - 12%), der volumenproportionale Wert liegt bei PFPeS ebenfalls unterhalb des Stichproben-Anteils. GenX (Wulka), PFDA (Wulka), PFDS, PFHpS und 8:2 FTS werden nur vereinzelt vorgefunden, PFUnDA und PFTrDA nur in je einer volumenprop. Mischprobe.

Insgesamt zeigt sich, dass ein Großteil der detektierten PFAS in beiden Fließgewässern nahezu dauerhaft bestimmt werden kann und dies bereits durch Stichproben erkennbar ist. Drei seltener festgestellte Stoffe (PFNA, PFDA und GenX) werden an beiden Gewässern durch Mischproben häufiger nachgewiesen, zwei weitere nur am Nodbach (6:2 FTS und PFPeS). PFPeS wurde in der Wulka in Mischproben seltener bestimmt. Mehrere Stoffe weisen aufgrund der geringen absoluten Bestimmungshäufigkeit keine Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahmearten auf (PFDS, PFHpS, 8:2 FTS). Wie sich diese Bestimmbarkeit zeitlich im Laufe der Probenahmekampagne auswirkt, wird auch in Hinblick auf seltener eingetragene Stoffe, im nachfolgenden Kapitel 3.2.3 beschrieben.

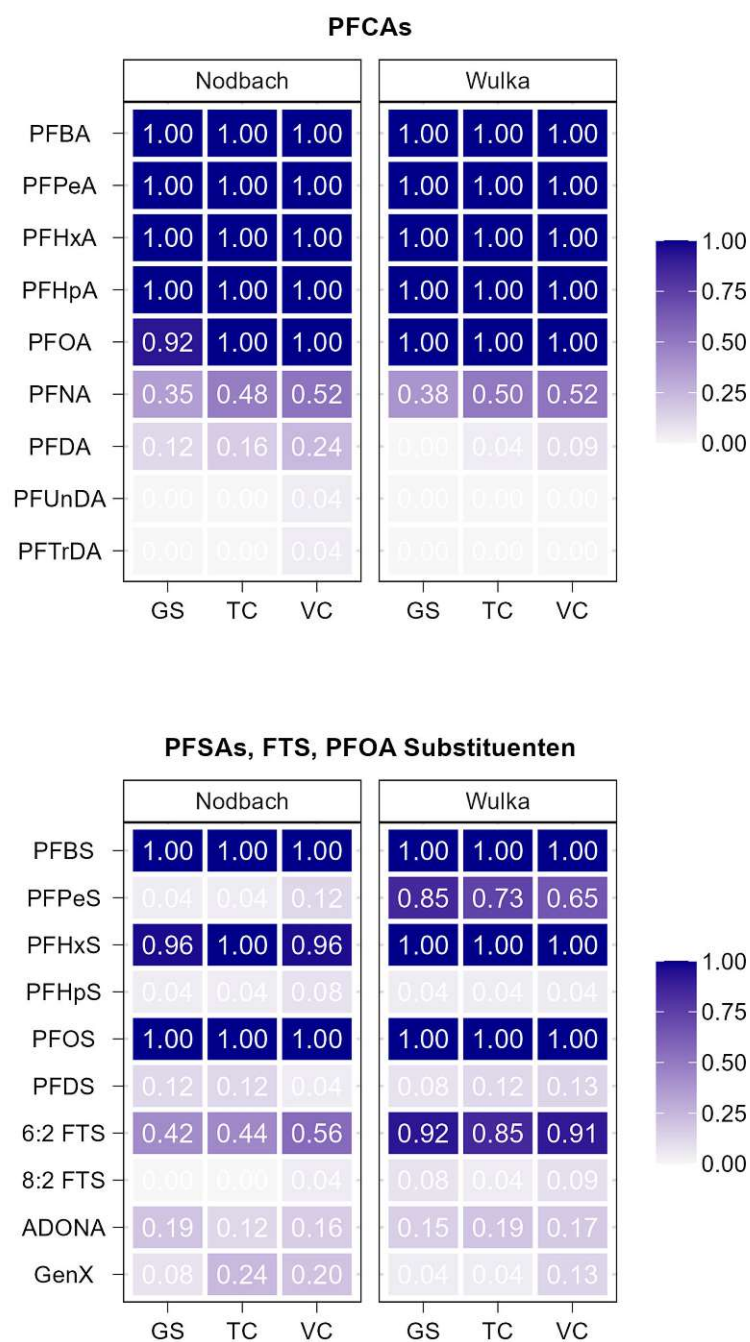


Abb. 3.17: PFAS - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe

Zusammenstellung von in Mischproben häufiger bestimmten Proben

Werden die berücksichtigten Stoffe in einem Fließgewässer in Mischproben häufiger ($\geq 9\%$) bestimmt, sind sie in Abbildung 3.18 dargestellt.

In der Wulka trifft dies bei 15 Substanzen zu (Sulfamethoxazol, Terbutryn, Mecoprop, Lindan, Benalaxyl, Terbutylazin, Nicosulfuron, Thiabendazol, Iprovalicarb, Metolachlor, Carbendazim, PFNA, ADONA, GenX und PFDA), zehn dieser Stoffe wurden in volumenproportionalen Proben am öftesten bestimmt (Mecoprop, Thiabendazole, Terbutylazin, Nicosulfuron, Thiabendazol, Metolachlor, Carbendazim, PFNA, PFDA, GenX). Bei den Pharmazeutika wird der seltener bestimmbare Stoff Sulfamethoxazol häufiger durch Mischproben festgestellt. Zehn der zwanzig Pestizide wurden häufiger durch Mischproben nachgewiesen, drei davon fast ausschließlich in Mischproben (Lindan, Thiabendazole, Carbendazim). Bei vier Pestiziden wurde kein markanter Unterschied zwischen den drei Probenahmearten festgestellt. Sieben Pestizide wurden durch zeit- bzw. volumenprop. Mischproben seltener in Stichproben nachgewiesen, wobei dies nur bei zwei Stoffen für zeit- und volumenprop. Mischproben gleichzeitig zutrifft (2,4-D und Penconazole); zumeist weist nur eine Mischproben-Technik eine geringe Häufigkeit auf. Drei der 17 bestimmten PFAS wurden in der Wulka in Mischproben häufiger festgestellt (PFNA, PFDA, GenX). Acht PFAS werden durch Stichproben bereits konstant ermittelt, ein Stoff wird durch Stichproben häufiger bestimmt (PFPeS). Bei den übrigen PFAS ist kein markanter Unterschied zwischen den Probenahmearten feststellbar.

Im Nodbach wurde die höchste Anzahl an Werten über der Bestimmungsgrenze zumeist durch volumenproportionale Proben ermittelt. Im Vergleich zu Stichproben wurden in volumenproportionalen Proben 13 Stoffe häufiger festgestellt (Diclofenac, Ibuprofen, Terbutryn, Mecoprop, Lindan, Glyphosat, Boscalid, Benalaxyl, Iprovalicarb, PFOA, PFNA, PFDA, 6:2 FTS, GenX), acht davon wurden auch in zeitproportionalen Proben häufiger bestimmt (Diclofenac, Ibuprofen, Terbutryn, Lindan, Benalaxyl, PFOA, PFNA, GenX). Bei Stoffen, die nicht dauerhaft bestimmt bzw. eingetragen werden (Bestimmbarkeit in volumenprop. Proben zwischen 20 und 60 %) ist der Unterschied besonders deutlich: Zwei der vier Pharmazeutika, sieben der zwanzig Pestizide und fünf der 19 bestimmten PFAS werden in Mischproben häufiger als in Stichproben nachgewiesen. Bei den verbleibenden zwei Pharmazeutika, vierzehn Pestiziden und den weiteren PFAS ist kein markanter Unterschied erkennbar. Elf Pestizide wurden nur selten bestimmt und in max. 12 % der Proben festgestellt. Ein Pharmazeutika und acht PFAS wurden durch alle Probenahmearten nahezu konstant ($\geq 90\%$ der Proben) nachgewiesen.

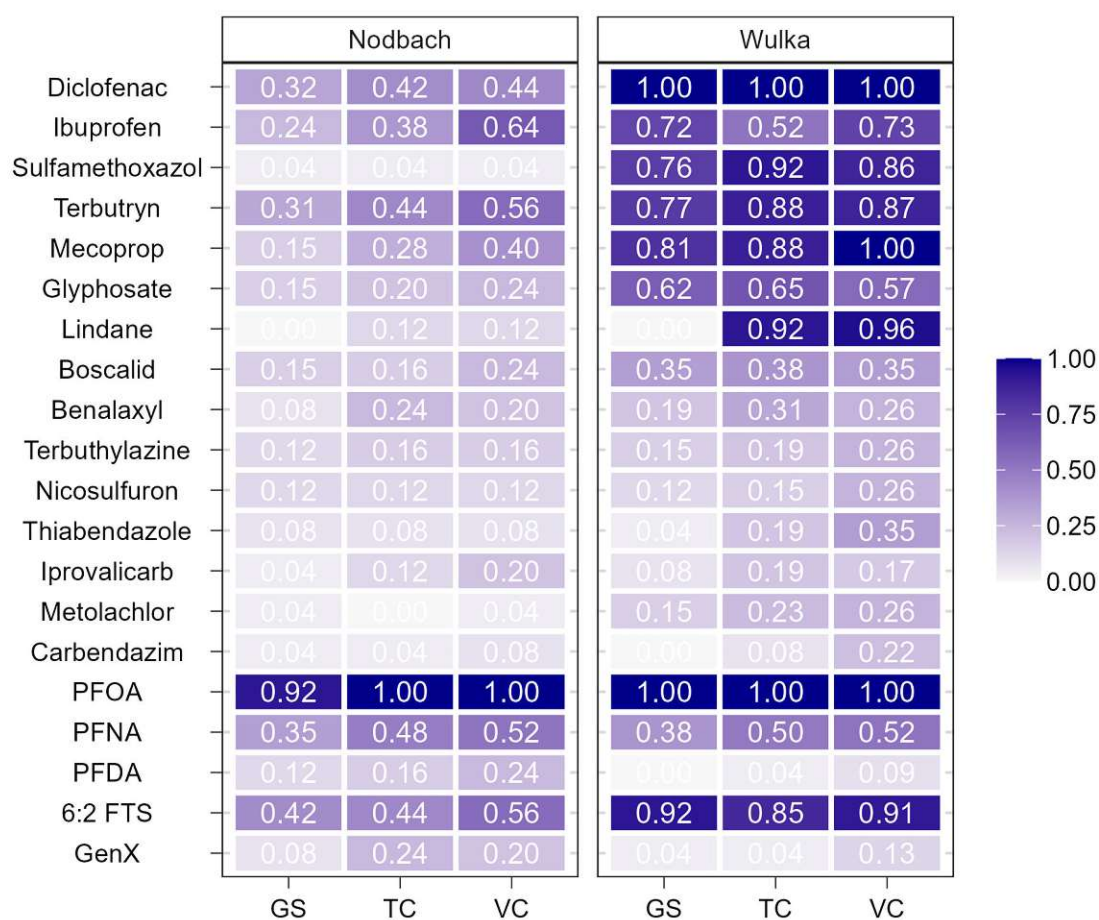


Abb. 3.18: Zusammenstellung von ausgewählten, in Mischproben häufiger detektierten Spurenstoffen - Anteil der Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) getrennt nach Probenahme-Technik, sortiert nach Stoffgruppe und Bestimmungshäufigkeit; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe

3.2.2 Vergleich der Durchschnittskonzentration aus Mischproben und Stichproben

Pharmazeutika

Die Durchschnittskonzentration (DK) der untersuchten Pharmazeutika konnte an der Wulka für alle vier, am Nodbach für drei Stoffe (Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin) ermittelt werden; für den Stoff Sulfamethoxazol ist eine zu geringe Anzahl an Werten über der Bestimmungsgrenze vorgelegen, um die ROS-Methodik anzuwenden, vgl. Abbildung 3.19. Zwischen den beiden Gewässer ist ein deutliches Konzentrationsgefälle erkennbar. An der Wulka, die einen signifikanten Eintrag aus ARAs aufweist, wurde für die Stoffe Carbamazepin und Diclofenac eine um den Faktor 10 bzw. 50 höhere DK ermittelt. Bei Diclofenac wurde dabei auch eine deutliche Überschreitung des Referenzwertes (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022) festgestellt, am Nodbach liegt die durchschnittliche Konzentration im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze. Die mittlere Konzentration von Ibuprofen, ein Stoff welcher in Kläranlagen gut abgebaut werden kann, liegt an der Wulka hingegen nur geringfügig über der Konzentration am Nodbach.

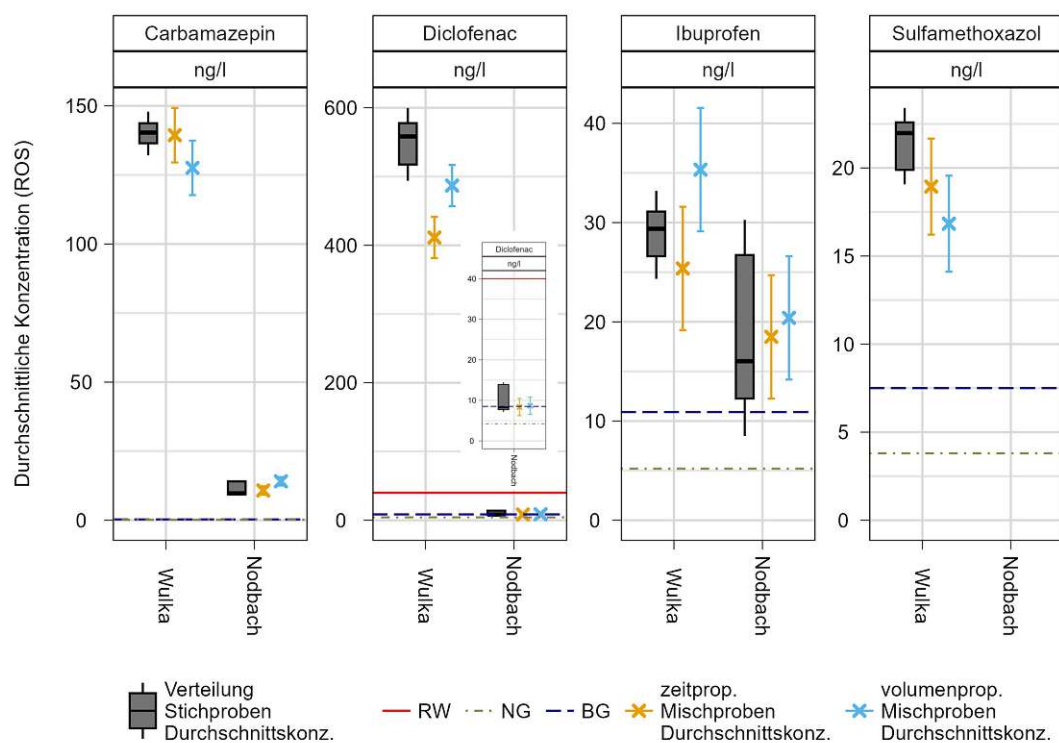


Abb. 3.19: Pharmazeutika - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert^a, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben

^a Referenzwerte für Carbamazepin: 2500 ng L⁻¹, Ibuprofen 220 ng L⁻¹ (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022) und Sulfamethoxazol 600 ng L⁻¹ (Junghans 2024) werden deutlich unterschritten und zur besseren Lesbarkeit der Abbildung nicht dargestellt.

Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Probenahmearten zeigt, dass die Durchschnittskonzentrationen aus Stichproben, zeit- und volumenproportionalen Probenahmen Mittelwerte der gleichen Größenordnung ergeben. Im Vergleich zu zeitproportionalen Proben, weisen volumenproportional gezogene Proben zum Teil etwas höhere Durchschnittskonzentrationen auf, etwa bei den Stoffen Diclofenac und Ibuprofen in der Wulka und Carbamazepin im Nodbach. Bei Ibuprofen liegt dies allerdings noch innerhalb der analytischen Standardabweichung. Etwas niedrigere Durchschnittskonzentrationen in volumenprop. Proben treten bei Carbamazepin und Sulfamethoxazol (beide Wulka) auf, wobei die Unterschiede noch innerhalb der analytischen Standardabweichung liegen.

Die Verteilung der Stichproben DK (graue Boxplot) zeigt, wie die Spannbreite der möglichen Durchschnittskonzentrationen. Durch 12 Stichproben können sowohl höhere als auch niedrigere durchschnittliche Konzentrationen, im Vergleich zu Mischproben, ermittelt werden, abhängig vom jeweiligen Probenahmezeitpunkt. Bei drei Stoffen (Diclofenac - Nodbach und Wulka, Ibuprofen - Nodbach, Sulfamethoxazol - Wulka) führen 25 bis. 75 % der möglichen Stichproben DK zu höheren Konzentration als zeit- und volumenprop. Mischproben. Sie überschreiten in diesen Fällen die ermittelte Standardabweichung die sich aus der Laboranalytik ergibt. In einem Fall Ibuprofen - Nodbach würden 25 % der möglichen Stichproben DK zu niedrigeren Konzentrationen führen. Für alle anderen Pharmazeutika liegt die Verteilung der Stichproben DK innerhalb der analytischen Standardabweichung der beiden Mischproben.

Pestizide

Die fünf am häufigsten vorgefundenen Pestizide, die Herbizid/-abbauprodukte: AMPA, Glyphosat, Mecoprop, Terbutryn und das Insektizid / Biozid: Lindan werden mit Ausnahme von Lindan sowohl im Nodbach als auch in der Wulka am öftesten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.20 zusammengestellt. Für die Stoffe AMPA, Glyphosat, Terbutryn und Mecoprop (Mischproben) sind Großteils ausreichend Werte an der Messstelle Nodbach vorgelegen, um die ROS-Methode anwenden zu können.

Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Probenahmearten zeigt, dass die Durchschnittskonzentrationen aus Stichproben, zeit- und volumenproportionalen Probenahmen, Mittelwerte in der gleichen Größenordnung ergeben. Im Nodbach liegt zumeist ein etwas niedrigeres Konzentrationsniveau als in der Wulka vor. Die Verteilung der DK durch Stichproben führt stoffspezifisch zu etwas höheren oder niedrigeren Konzentrationen im Vergleich zu Mischproben, teilweise treten auch zwischen den Gewässern Unterschiede auf.

Die höchsten Pestizid-Konzentrationen in beiden Fließgewässern wurden für das Herbizid Glyphosat und besonders dessen Abbaustoff AMPA (Aminomethanphosphonsäure) festgestellt. Diese liegen durchschnittlich zwischen 0,4 und 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Stichproben Wulka, bzw. Nodbach), während alle anderen Pestizide durchschnittliche Konzentrationen von deutlich unter 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ aufweisen. Der Median der Stichproben DK ist bei den beiden Stoffen ähnlich hoch wie die mittlere Konzentration der zeitproportionalen Mischproben. Volumenprop. Mischproben (VC Proben) weisen geringfügig niedrigere Konzentrationen an Glyphosat (Wulka) auf. Am Nodbach wurde Glyphosat allerdings nur in VC Proben ausreichend häufig für die Bestimmung einer DK festgestellt.

Höhere Konzentrationen in Mischproben wurden für den Stoff Mecoprop festgestellt - ein in Österreich zugelassenes Herbizid für die Behandlung / Bekämpfung von Unkräutern im Acker- und Gemüsebau sowie Zierpflanzen im Haus- und Kleingartenbereich - am höchsten in VC Proben. Die mittlere Mecoprop-Konzentration durch Stichproben liegt in der Wulka deutlich unter der Mischproben-Konzentration. Im Nodbach wurde Mecoprop nur durch Mischproben ausreichend häufig über der Bestimmungsgrenze ermittelt, um eine Durchschnittskonzentration zu errechnen. Mecoprop ist ein zugelassenes Herbizid für die Behandlung von Unkräutern im Acker- und

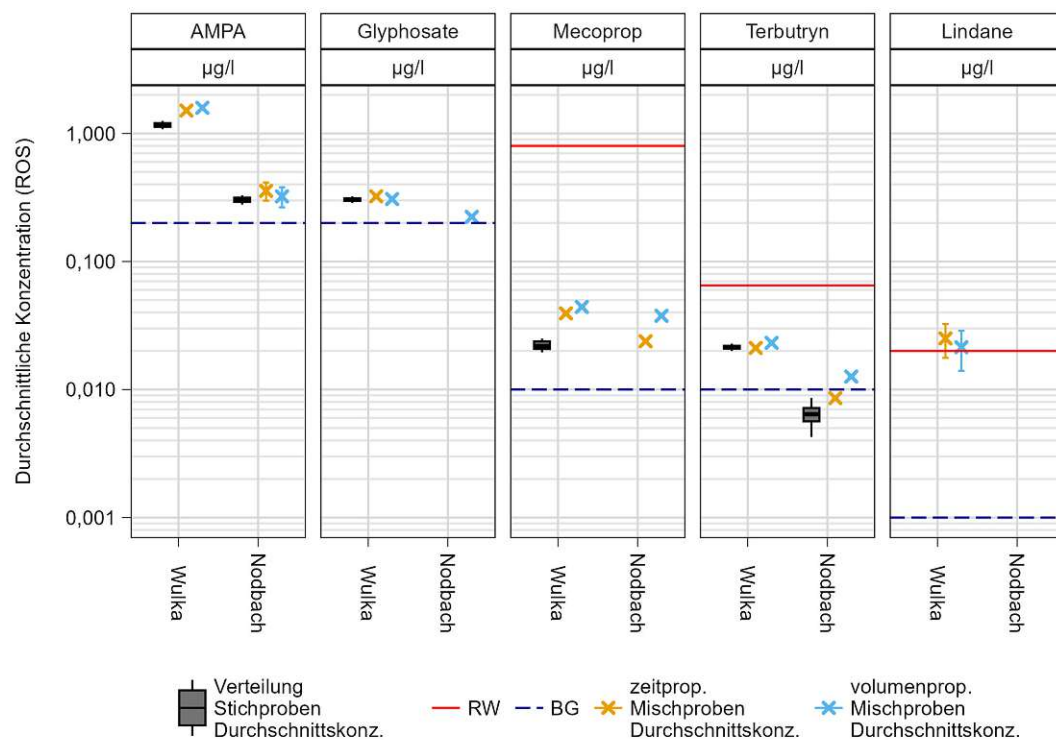


Abb. 3.20: Pestizide Top 5 - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert ^a, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben

^a Referenzwerte für Glyphosat: 86,7 µg L⁻¹ (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022) und AMPA 1500 µg L⁻¹ (Junghans 2024) werden deutlich unterschritten und zur besseren Lesbarkeit der Abbildung nicht dargestellt.

Gemüsebau sowie Zierpflanzenbau im Haus- und Kleingartenbereich. Die DK unterschreitet den Referenzwert, das CQK des Ökotoxizentrums, jedoch deutlich.

Auch Terbutryn wird im Nodbach in volumenproportionalen Mischproben in höheren Konzentrationen vorgefunden. Die durchschnittliche Konzentration liegt bei allen drei Probenahmearten sehr nahe an der Bestimmungsgrenze, konnte allerdings bei allen Probenahmearten berechnet werden. Die Durchschnittskonzentrationen unterschreiten die in Österreich festgelegte JD-UQN. Terbutryn ist ein nicht mehr zugelassenes Herbizid bzw. Biozid, welches oft in Fassadenanstrichen verwendet und durch Niederschlagsereignisse eingetragen werden kann (Nödler et al. 2023).

Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich bei Lindan. Die Substanz wurde in über 90 % der Mischproben der Wulka, sowohl in zeit- als auch volumenproportionalen Proben bestimmt, allerdings wies keine Stichprobe (Nodbach und Wulka) Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze auf. Die ermittelte Durchschnittskonzentration der Mischproben überschreitet damit die in Österreich festgelegte JD-UQN. Aufgrund der Standardabweichung der Laboranalytik wäre allerdings auch eine knappe Unterschreitung des Grenzwertes möglich. Im Nodbach wurde Lindan in nur 12 % der Mischproben (je 3 von 26 Auswertungen) vorgefunden, wodurch keine Durchschnittskonzentration mittels ROS-Methodik berechnet werden konnte. Gamma-Hexachlorcyclohexan; kurz: HCH bzw. Lindan gilt seit 2009 als POP-Pestizid, welches in der EU nicht mehr verwendet werden darf, davor allerdings als Insektizid / Biozid gegen Parasiten im Boden und sehr häufig als Holzschutzmittel eingesetzt wurde (Umweltbundesamt 2024).

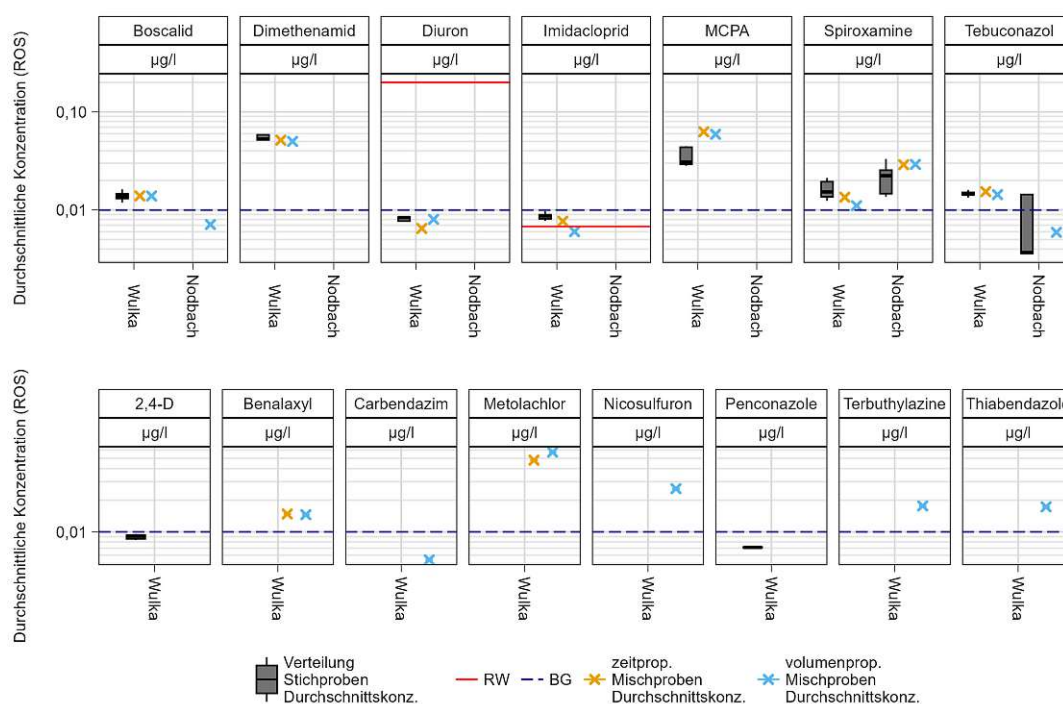


Abb. 3.21: Weitere Pestizide - Durchschnittliche Konzentration in Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben

Die Durchschnittskonzentration sieben weiterer Pestizide konnte durch Stichproben und Mischproben ermittelt werden, dargestellt in Abbildung 3.21. Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Probenahmearten zeigt, dass die DK aus Stichproben, zeit- und volumenproportionalen Probenahmen Mittelwerte in der gleichen Größenordnung ergeben. Die Spannbreite der Stichproben DK war bei den Stoffen MCPA und Tebuconazol und Spiroxamin deutlich größer. Mischproben wiesen bei den Stoffen MCPA (Wulka) und Spiroxamin (Nodbach) höhere Durchschnittskonzentrationen auf. MCPA ist wie Mecoprop ein zugelassenes Herbizid für den Acker- und Zierpflanzenbau, Spiroxamin ein zugelassenes Fungizid im Acker- und Weinbau.

Die Verteilung der Stichproben wies bei zwei Stoffen etwas höhere Durchschnittskonzentrationen als Mischproben auf: Spiroxamin an der Wulka und Imidacloprid (Insektizid - Gruppe der Neonicotinoide, seit 2020 in der EU nicht mehr zugelassen, als Biozid und Tierarzneimittel zugelassen); bei vier weiteren Stoffen ist die Median-Konzentration der Stichproben ähnlich hoch wie die der Mischproben: Boscalid (Fungizid zugelassen im Acker-, Gemüse-, Obst-, Zierpflanzenbau), Dimethenamid (Herbizid zugelassen im Acker-, Gemüse-, Obst-, Zierpflanzenbau) und Tebuconazol (Fungizid / Biozid, zugelassen im Acker- und Zierpflanzenbau und Verwendung als Holzschutzmittel) und Diuron (Herbizid und Biozid an Fassadenbeschichtungen, nicht mehr zugelassen), wobei letzteres in zeitproportionalen Mischproben etwas niedrigere Konzentrationen aufweist.

Durch die Anwendung der ROS-Methodik konnte auch die Verteilung der Werte knapp unterhalb der Bestimmungsgrenze in die Ermittlung der Durchschnittskonzentration einfließen. Für den Stoff Imidacloprid liegt die durchschnittliche Konzentration über dem Referenzwert (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022), nachgewiesen durch zeitproportionale Mischproben und einen Großteil der Stichprobenverteilungen, in absoluten Zahlen wurde Imidacloprid bis $\text{max. } 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ gemessen. Dabei ist zu beachten, dass der von der EK vorgeschlagene Grenzwert unter der verwendeten analytischen Bestimmungsgrenze liegt.

Überschreitet die Konzentration eines Pestizids bei einer Probenahmeart an der Wulka in mehr als 20 % der Proben die Bestimmungsgrenze, ist es in Abbildung 3.21 unten gelistet. Durch volumenproportionale Mischproben konnten häufiger ausreichend Werte über der Bestimmungsgrenze ermittelt werden, um die Durchschnittskonzentration unter Verwendung der ROS-Methode zu berechnen. Dies trifft bei den Stoffen Benalaxyl, Carbendazim und Thiabendazole (Fungizide) sowie Metolachlor, Nicosulfuron, Terbutylazin (Herbizide) zu. Diese konnte nur durch Mischproben quantifiziert werden. Bezüglich Zulassung und Haupteinsatzgebiet der Stoffe vgl. Tabelle 3.7. Dem gegenüber stehen die beiden Stoffe 2,4-D und Penconazole, welche ausschließlich durch Stichproben häufig genug bestimmt wurden, sodass eine Verteilung der DK ermittelt werden konnte.

PFAS

Die durchschnittliche PFAS-Konzentration konnte für die in Abbildung 3.22 dargestellten Stoffe (berücksichtigt PFCAs, PFSA, PFOA Substituenten und FTS) ermittelt werden. Sie enthält jene Substanzen, die die Bestimmungsgrenze in mehr als 20 % der Proben überschritten haben und somit die Verwendung der ROS-Methodik möglich war. Grundsätzlich liegen zwischen den beiden Fließgewässern ähnlich hohe durchschnittliche Konzentrationen vor. Die höchste Differenz wurde für den Stoff PFBS ermittelt und liegt bei rund $4,6 \text{ ng L}^{-1}$ (Vergleich der beiden zeitproportionalen Mischproben). Am Nodbach wurden zumeist etwas niedrigere Konzentrationen festgestellt, einzig die durchschnittliche PFOA-Konzentration in Mischproben ist im Nodbach etwas höher als in der Wulka und bei PFNA liegt die Verteilung der Stichproben-Konzentrationen am Nodbach über jener an der Wulka.

Auch bei PFAS zeigt sich, dass die Verteilung der Stichproben-Durchschnittskonzentration in der selben Größenordnung wie die der zeit- und volumenproportionalen Mischproben liegt. Durch Stichproben werden tendenziell etwas niedrigere Konzentrationen festgestellt. Volumenproportionale Mischproben weisen v.A. am Nodbach etwas höhere Konzentrationen auf (Nodbach: PFBA, PFHpA, PFHxA, PFNA, PFOA, PFOS und 6:2 FTS; Wulka: PFBA und 6:2 FTS). GenX konnte nur in Mischproben und PFDA nur in volumenprop. Mischproben (beide Nodbach) ausreichend häufig für die Ermittlung der Durchschnittskonzentration vorgefunden werden. Auffallend ist die niedrige Verteilung der Durchschnittskonzentration der PFAS Stichproben und damit, dass die Stichproben Konzentrationen in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Bei den beiden Mischprobenahmearten liegen sehr ähnliche mittlere Konzentrationen vor, die mit Ausnahme der Substanz PFBA (Nodbach) und PFHxA (Wulka) PFBS (Wulka), innerhalb der analytischen Standardabweichung liegen. Der Referenzwert für PFOS (*QZV Chemie OG* 2006) wird an beiden Fließgewässern überschritten. Im Vorschlag der europäischen Kommission ist der Referenzwert für PFAS, die Summenkonzentration von $4,4 \text{ ng L}^{-1}$ basierend auf den jeweiligen PFOA-Äquivalente zu ermitteln. Berücksichtigt man die zur Berechnung der PFOA-Äquivalente zugrundeliegenden relative Potenzfaktoren (RPF) so zeigt sich, dass allein durch die PFDA, PFNA und PFOS Konzentration dieser Grenzwert überschritten worden wäre. Die dazugehörigen Referenzwerte, wenn einer der Parameter alleine die Summenkonzentration der PFOA-Äquivalente überschreiten würde, sind in Tabelle 2.5 genannt. In Abbildung 3.22 ist der jeweilige Referenzwert enthalten, wenn die Durchschnittskonzentration auf einem mit dem Referenzwert vergleichbaren Niveau liegt.

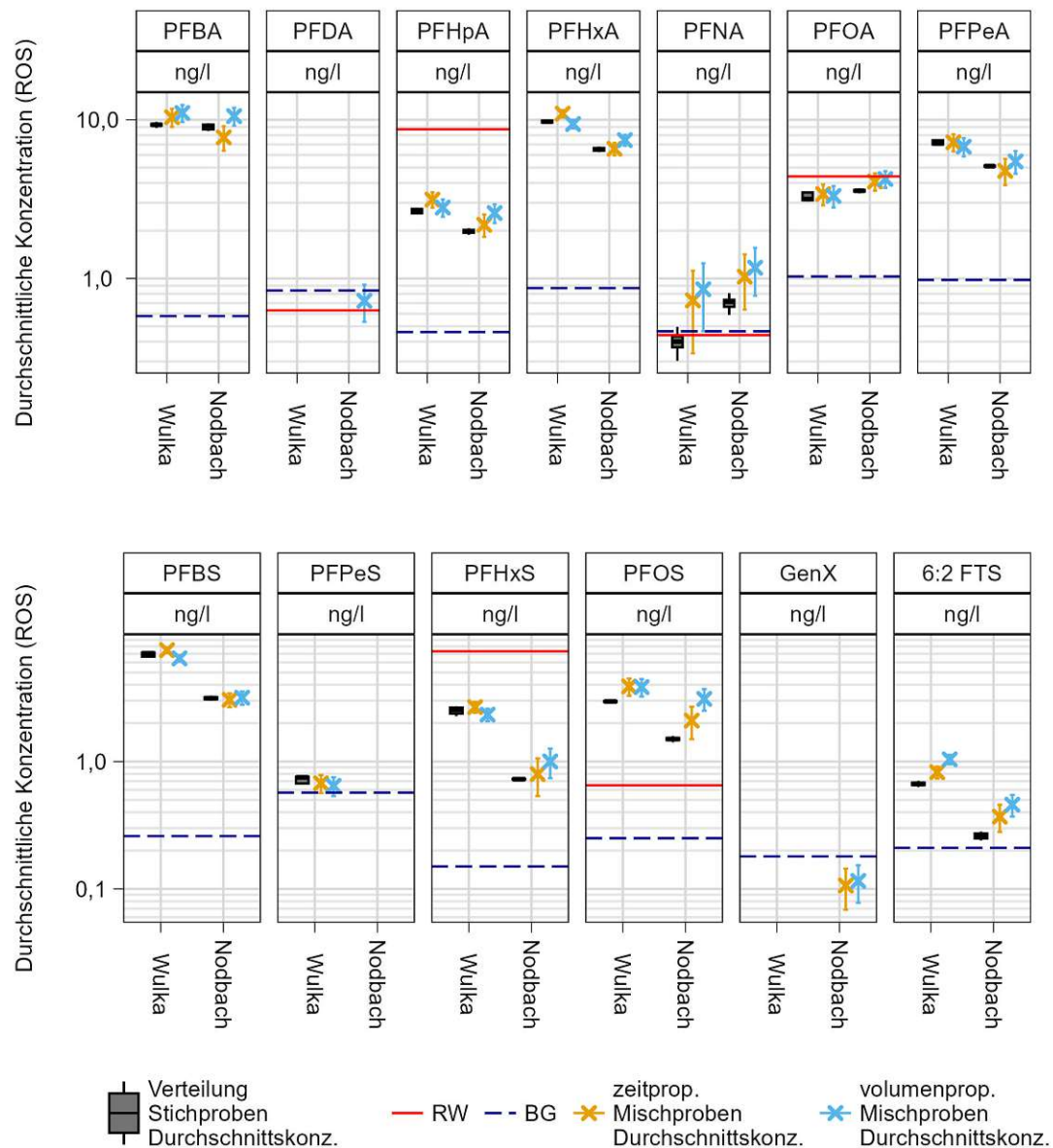


Abb. 3.22: PFAS - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW^a - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben; oben: PFCAs, unten: PFSA, GenX und 6:2 FTS

^a Referenzwerte für PFBA, PFHxA, PFPeA, PFBS, PFPeS und GenX (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022) werden deutlich unterschritten und zur besseren Lesbarkeit der Abbildung nicht dargestellt.

Ein beispielhafter Vergleich der Ermittlung der Durchschnittskonzentration nach der derzeit in Österreich festgelegten gesetzlichen Bestimmung, bei der Werte unter der BG mit der Hälfte der BG in die Berechnung miteinfließen, zeigt, dass die Variabilität der Stichproben-Konzentration deutlich zunimmt, während die durchschnittliche Konzentration von Mischproben in einem ähnlichen Bereich verglichen mit der Bestimmung mittels ROS liegen. Ein Vorteil bei diesem Berechnungsansatz ist, dass keine Mindestanzahl an Werten über der Bestimmungsgrenze erforderlich ist, wodurch auch bei Stoffen wie ADONA durchschnittliche Konzentration für beide Fließgewässer ermittelt werden konnten, vgl. Abbildung 3.23.

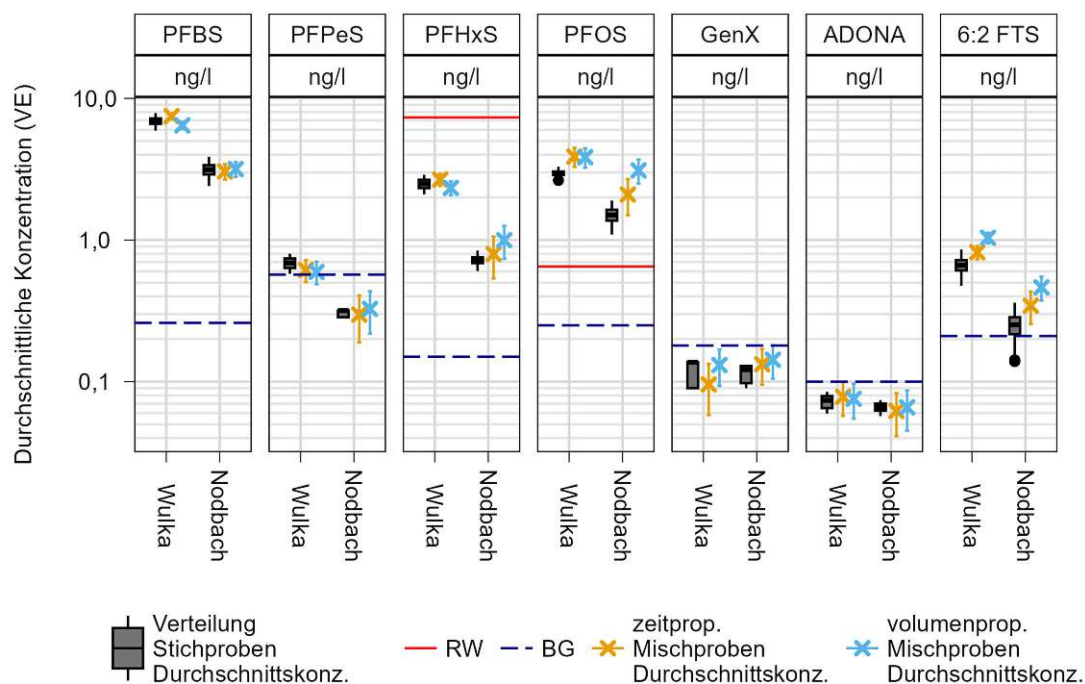


Abb. 3.23: PFAS - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportional Mischproben; Werte unter BG mit BG/2 berücksichtigt; RW - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben; PFASs, ADONA, GenX und 6:2 FTS

3.2.3 Identifikation und Erfassung von punktuellen und diffusen Einträgen

Pharmazeutika

Die Dauer der Belastung an den beiden Fließgewässern wird in Abbildung 3.24 durch die zeitliche Aneinanderreihung der Pharmazeutika-Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze dargestellt. Diclofenac wurde aufgrund der deutlich höheren Konzentrationen in der Wulka mit einer eigenen Achsen-Skalierung angegeben. Einerseits werden unterschiedliche Eintragsdynamiken durch stetig oder saisonal schwankende Belastungen, andererseits auch Unterschiede aufgrund der Probenahmetechnik erkennbar. Während in der Wulka ein dauerhafter Eintrag, der durch alle drei Probenahme-Techniken nachgewiesen werden konnte, von Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol sichtbar wird, variiert der Eintrag der Pharmazeutika Ibuprofen und Diclofenac im Nodbach.

Auffallend ist die erhöhte Pharmazeutika-Konzentration im Nodbach während des Sommers 2023. Zwischen Juli und September 2023 wurde die höchste Ibuprofen-Konzentration und auch erhöhte Diclofenac- und Carbamazepin-Konzentrationen ermittelt. Ähnliche Konzentrationen von Ibuprofen sind in diesem Zeitraum auch in der Wulka nachweisbar. Wenngleich auch die Pharmazeutika-Konzentration in der Wulka etwas schwankt, ist keine vergleichbar deutliche saisonale Variabilität, ähnlich jener am Nodbach erkennbar. In der Wulka wurde Ibuprofen neben dem Sommer 2023 auch zwischen Februar und Juni 2024 häufig in zeitprop. Proben und stetig durch volumenproportionale Probenahmen ermittelt (Ausnahme im September 2023 und Mai 2024, während eines Defekt des Probennehmers - in Abbildung 3.24 weiß hinterlegt). Auch am Nodbach wird Ibuprofen häufiger durch volumenproportionale Probenahmen bestimmt. Während Stichproben den Stoff nur vereinzelt nachweisen können, wird er mit zeit- oder volumenproportionalen Probenahmen wiederholt und anhaltender erfasst, erkennbar etwa im Februar und Mai 2024. Ein Eintrag wird ab April in Stichproben vereinzelt und in zeitproportionalen Mischproben anhaltender festgestellt. Eine ähnliche Situation tritt beim Diclofenac-Eintrag im Nodbach im März 2023 auf, welcher durch zeit- oder volumenproportionale Probenahmen häufiger festgestellt wurde. An der Wulka wird Diclofenac mit allen Probenahme-Techniken erfasst, die mit Abstand höchste Konzentration mit ca. $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ im Gewässer, wird in einer volumenprop. Mischprobe bestimmt.

Pestizide

Die Pestizid-Belastung im Laufe der Probenahmekampagne in Wulka und Nodbach wird in Abbildung 3.25 durch die zeitliche Aneinanderreihung der erfassten Konzentrationen dargestellt. Berücksichtigt wurden jene Stoffe, welche in einem Fließgewässer in über 20 % der Proben festgestellt wurden und eine DK über die ROS-Methode ermittelt werden konnte. Farblich gekennzeichnet sind jene zeitlichen Abschnitte, in welchen die analytische Bestimmungsgrenze überschritten wurde. Diese hat bei einem Großteil der Pestizide, $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ betragen; Lindan konnte bereits in Konzentrationen von $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ bestimmt werden, AMPA und Glyphosate ab $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. AMPA und Glyphosat werden aufgrund der deutlich höheren Konzentrationen mit einer eigenen Achsen-Skalierung angegeben.

Im Nodbach ist ein saisonaler Effekt erkennbar: Pestizid-Einträge wurden im Sommer und Herbst zwischen Juli und Oktober 2023 über der Bestimmungsgrenze gemessen, während im Winter zwischen Dezember und März keine Pestizide erfasst wurden. AMPA, Mecoprop, Terbutryn und MCPA wurden in den Sommermonaten häufiger und einzelne Pestizide (Tebuconazol, Boscalid, 2,4-D, Benalaxyl und Penconazol) mehr als zweimal in diesem Zeitraum festgestellt. Im Winter zwischen Dezember und März wurde im Nodbach kein Pestizid-Eintrag ermittelt, wobei in Stichproben und zeitproportionalen Probenahmen der letzte Eintrag (Terbutryn) im

November 2023 und bei volumenproportionalen Proben Terbutryn noch im Dezember 2023 festgestellt wurde. Erste Pestizid-Einträge konnten anschließend erneut im Frühling 2024, ab April nachgewiesen werden und nehmen bis Juni in ihrer Anzahl zu, anschließend erhöht sich bei einigen auch die vorgefundene Konzentration (vgl. Eintrag Spiroxamine und Nicosulfuron).

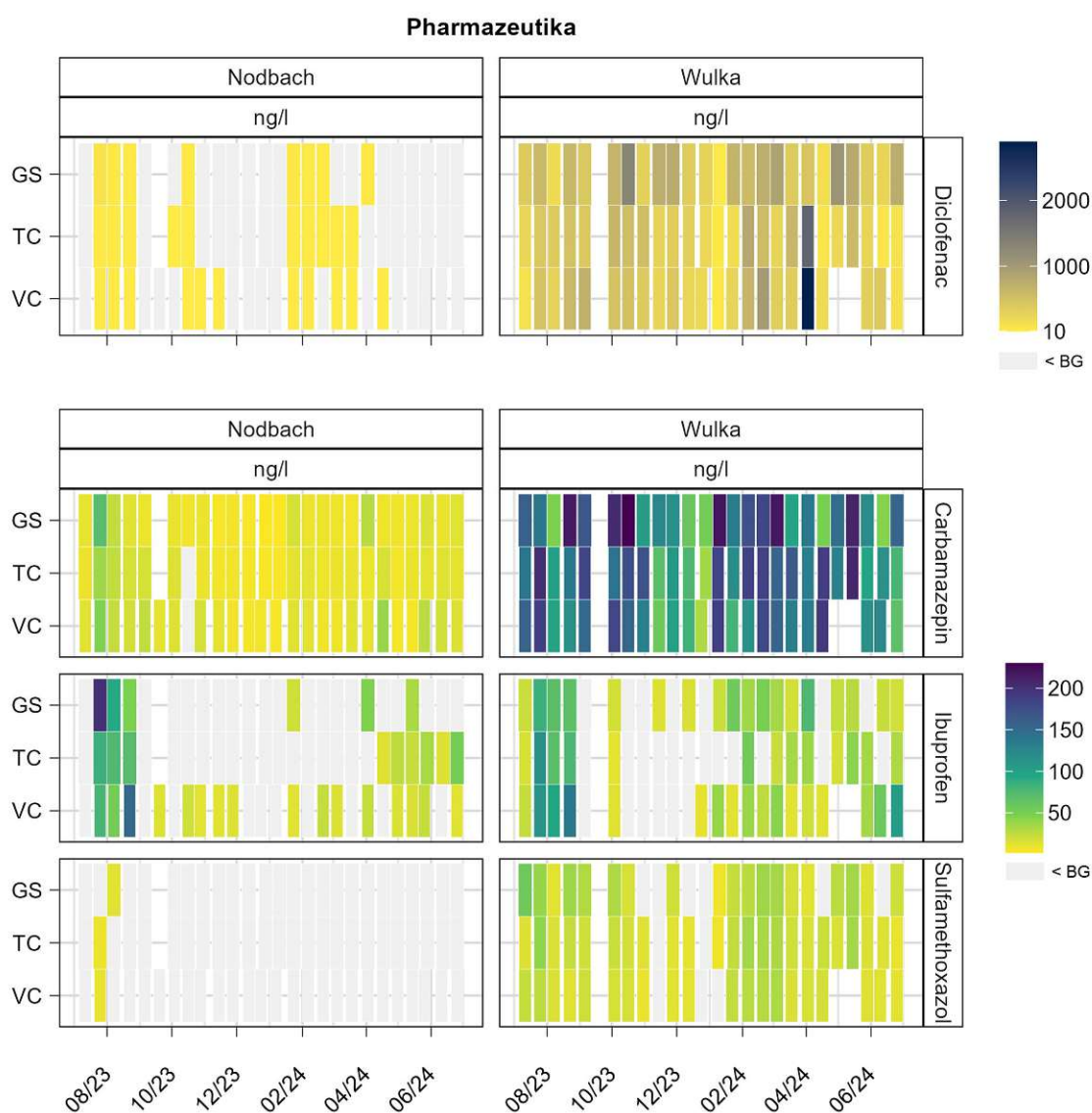


Abb. 3.24: Pharmazeutika-Konzentration [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Bestimmungshäufigkeit; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme/Analysergebnisse

In der Wulka ist ein saisonaler Effekt etwas abgeschwächer aufgetreten. Viele Pestizide wurden anhaltend bis Ende Oktober (Tebuconazol, Boscalid, Spiroxamine), einige Stoffe in Mischproben noch länger (MCPA, Diuron, Thiabendazol, Imidacloprid bis Ende Dezember) und vier Pestizide fast durchgängig festgestellt (AMPA, Mecoprop, Lindan und Terbutryn). Bei diesen Stoffen wurde im Winter durch Mischproben, besonders in volumenproportionale Proben, häufiger ein Pestizid-Eintrag über der Bestimmungsgrenze ermittelt. Einzelne Stoffe wie Lindan, Thiabendazol und Carbensulfon, wurden in Stichproben nicht (Lindan) oder nur einmal nachgewiesen, wurden in Mischproben allerdings wiederholt und anhaltend über das gesamte Jahr (Lindan), bzw. die gesamte Saison (Thiabendazol, Carbensulfon) erfasst.

Am Nodbach werden in einer Stichprobe Ende Juli 2023 deutlich höhere Konzentrationen von Tebuconazol, Boscalid, Spiroxamine, Benalaxyl und Iprovalicarb als in Mischproben nachgewiesen, was auf ein Konzentrationsmaximum zu diesem Zeitpunkt hindeutet. In volumenproportionalen Mischproben wurde die Boscalid-Konzentration zwar in geringeren Konzentrationen, allerdings auch noch in zwei darauf folgenden Proben bestimmt. Die Pestizide MCPA und Mecoprop (MCPP) (zwei zugelassene Herbizide) und 2,4-D werden in Stichproben im Juli 2023 nicht nachgewiesen, sind allerdings in zwei bzw. drei Mischproben enthalten.

Die höchste Anzahl an gleichzeitig nachgewiesenen Stoffen wird bei den hier dargestellten Substanzen, Ende Juli (Wulka) bzw. Ende September (Nodbach) festgestellt. In Nodbach und Wulka treten zu im Zeitraum Mitte Juli bis Anfang August auch die höchsten Konzentrationen von MCPA und Mecoprop auf wobei die Konzentrationsspitzen in Mischproben deutlich größer als in Stichproben sind. An der Wulka zeigen sich Unterschiede zwischen Stichproben und Mischproben auch Ende Mai - Juni 2024, währenddessen Mischproben höhere Konzentrationen von Dimethenamid, Metolachlor, Nicosulfuron und Terbutylazin enthielten. Der höchste AMPA-Eintrag erfolgt Ende September in der Wulka während der Eintrag im Nodbach zwischen August und September auf einem erhöhten Niveau ist.

PFAS

Die zeitliche Verteilung der PFAS-Belastung an den beiden Fließgewässern wird in Abbildung 3.26 und 3.27 sichtbar. Die PFAS-Konzentrationen zeigen bei beiden Gewässern ein ähnliches Konzentrationsniveau, sowohl PFCAs als auch PFASs, FTS und PFOA-Substitute liegen in Konzentrationen zwischen 0 und ca. 30 ng L⁻¹ vor und viele PFAS konnten dauerhaft bestimmt werden. In volumenproportionalen Mischproben wurden während der Beprobungskampagne zumeist etwas höhere Konzentrationen am Nodbach festgestellt, erkennbar beim Vergleich der Stoffe PFBA, PFHxA, PFHpA und PFOS, besonders im Herbst 2023 und Frühjahr 2024. Am Nodbach zeigt sich eine leichte saisonale Schwankung mit geringeren Konzentrationen bzw. Bestimmungen von PFPeA-, PFOA-, PFNA oder PFBS, zwischen Dezember 2023 und März 2024. An der Wulka ist ein derartiger Konzentrationsverlauf lediglich bei PFNA feststellbar; allerdings ist ein zeitlich begrenzter Eintrag bei einzelnen Stoffen sichtbar. ADONA und PFDS wurden an beiden Gewässern Großteils im Herbst, zwischen Oktober und Dezember, festgestellt, PFNA und 6:2 FTS (Nodbach) wurden zwischen Juli und Dezember häufiger bestimmt und in einzelnen volumenproportionalen Proben im Herbst PFUnDA und PFrDA am Nodbach bestimmt. Im Frühjahr wurde an der Wulka wiederholt 8:2 FTS, in vergleichsweise hohen Konzentrationen, festgestellt. Auffällig ist der GenX-Eintrag im Nodbach im Frühjahr 2024, dieser wurde im April einer Stichprobe allerdings in vier aufeinander folgenden zeitproportionale Mischproben erfasst. Im Mai zeigen sich auch in volumenproportionalen Proben GenX Einträge.

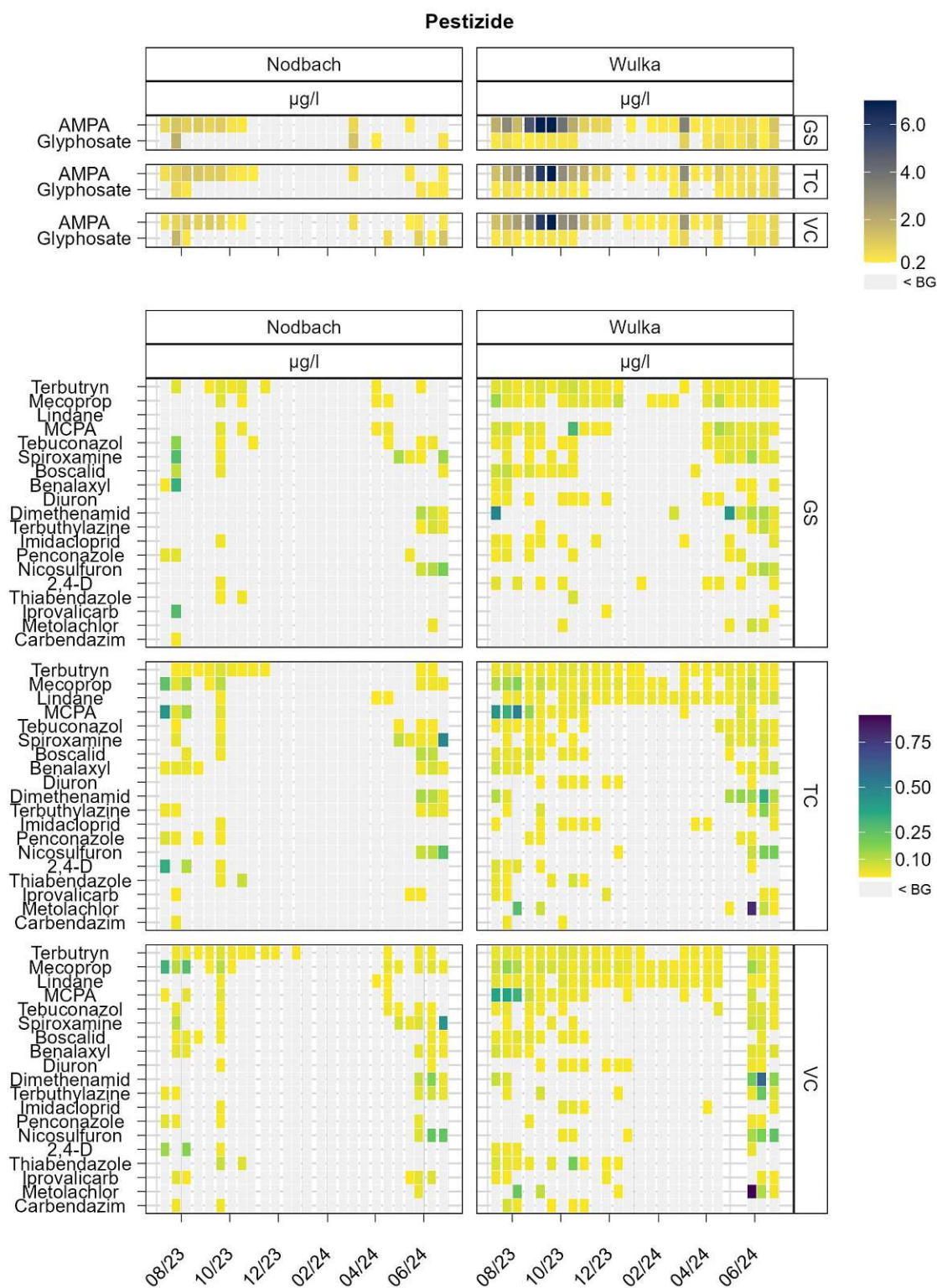


Abb. 3.25: Pestizid-Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme

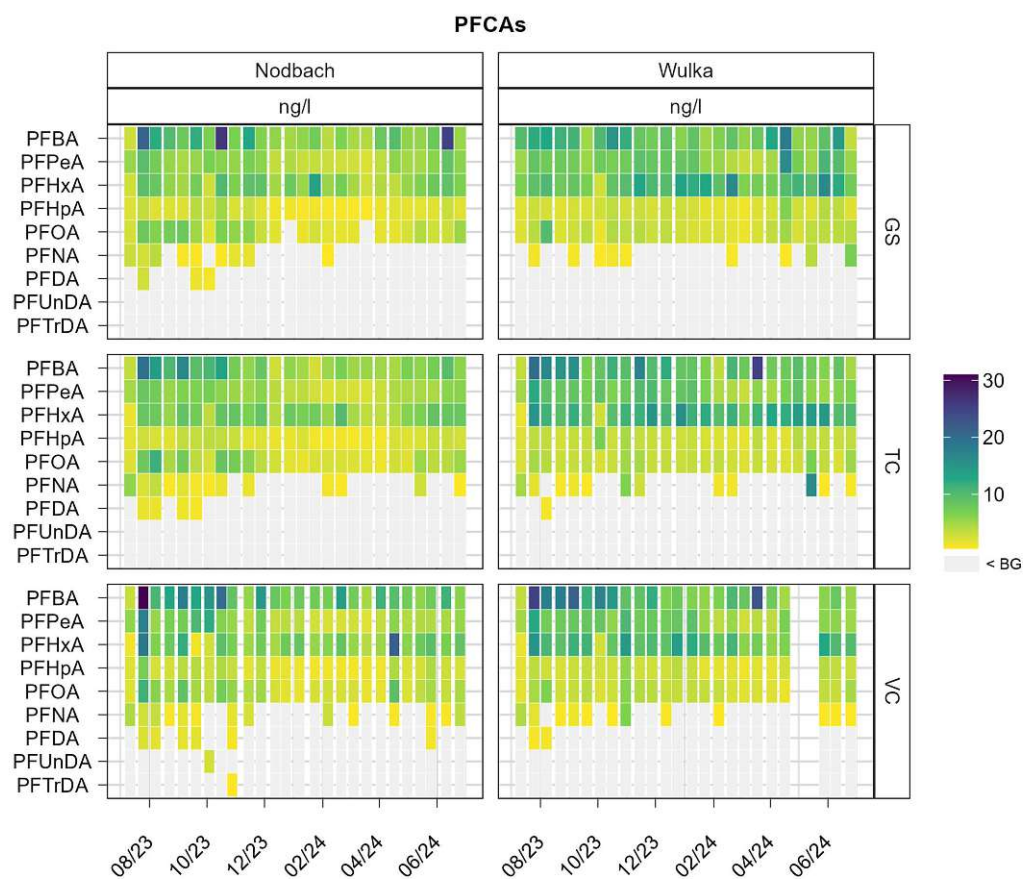


Abb. 3.26: PFAS-Konzentration: PFCAs [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung und mittlerer Konzentration; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme



Abb. 3.27: PFAS-Konzentration: PFASs, FTS und PFOA Substituenten [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung und mittlerer Konzentration; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahmen

3.2.4 Zeitlich variabler Gewässereintrag

AMPA

Wie der Pestizid-Eintrag zwischen Sommer 2023 und 2024 in den beiden Fließgewässern verläuft, wird beispielhaft anhand der AMPA-Konzentration und Fracht in Abbildung 3.28 quantitativ dargestellt. Der saisonale Effekt der AMPA Konzentration im Nodbach, beginnt mit einer schrittweisen Zunahme im Juli und liegt zwischen August und September bei über $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$. Mit Ende September fällt die Konzentration deutlich ab und überschreitet die Bestimmungsgrenze erst im März 2024 erneut. Berücksichtigt man den Durchfluss, ist dieser saisonale Effekt ebenso erkennbar und durch einen einzelnen zweiwöchigen-peak Anfang August, wo ein erhöhter Durchfluss mit erhöhten Konzentrationen zusammenfällt, am deutlichsten. In den beiden Probenahmen davor und danach sind noch erhöhte Konzentrationen feststellbar, allerdings nimmt die Fracht, im Gegensatz zur Konzentration, deutlicher ab, da in diesem Zeitraum ein niedrigerer Durchfluss vorliegt. Zwischen den einzelnen Probenahme-Arten zeigt sich, dass die Konzentration innerhalb des achtwöchigen peaks bei volumenprop. Mischproben und Stichproben mehrmals um ca. $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ schwankt, während in zeitprop. Mischproben anhaltend erhöhte Konzentrationen festgestellt wurden. Bei der Fracht-Ermittlung weisen die drei Probenahmearten vergleichsweise ähnliche Ergebnisse auf.

An der Wulka nimmt die Konzentration und Fracht im Sommer kontinuierlich zu, der peak wird während eines zweiwöchigen Fensters im September erreicht; anschließend fällt die Konzentration kontinuierlich, bleibt allerdings bis zum Frühjahr fast durchgehend über der Bestimmungsgrenze. Mischproben weisen dabei sehr ähnliche Konzentrationen auf, die Stichproben-Konzentration weichen nur bei einzelnen Probenahmen deutlich ab (bspw. Anfang August).

PFOA

Beispielhaft für den PFAS-Eintrag, wurde in Abbildung 3.29 der PFOA-Eintrag im Herbst 2023 verglichen. Die Konzentration schwankt im Nodbach bei allen Probenahme-Arten deutlich, weist in den Mischproben im Ende Juli bzw. Anfang August den höchsten Wert auf und steigt Anfang September und im Oktober erneut. Anschließend geht die Konzentration zurück und steigt erneut im ab April 2024. In der Wulka schwankt die PFOA-Konzentration deutlich weniger, höhere Konzentrationen werden Anfang August und Ende Oktober, in Zeiträumen mit erhöhtem Durchfluss, festgestellt und sind besonders in volumenproportionalen Mischproben erhöht; der insgesamt höchste Eintrag im August wurde durch eine Stichprobe festgestellt. Die Konzentration nimmt im Winter etwas ab und steigt Mitte März erneut an.

Ibuprofen

Der Nodbach stellt ein von Kläranlagen-Abwässern unbeeinflusstes Gewässer dar. Daher sind dort Abwasser-bürtige Pharmazeutika nicht zu erwarten. Im Sommer 2023 wurden darin allerdings Ibuprofen-Konzentrationen deutlich über der Bestimmungsgrenze festgestellt. Die durchschnittliche vorliegende Konzentration war in diesem Zeitraum in einer mit der Wulka vergleichbaren Größenordnung, vgl. Abbildung 3.30. Bei einer detaillierteren Betrachtung zeigt sich, dass die Konzentrationen ab Mitte Juli steigen und im Falle von zeitprop. Proben über sechs Wochen ein konstanter Eintrag von ca. 75 ng L^{-1} feststellbar ist, vgl. Abbildung 3.31. Durch Stichproben wird eine Höchstkonzentration von 200 ng L^{-1} ermittelt, zu diesem Zeitpunkt ist auch ein erhöhter Durchfluss im Nodbach vorgelegen. Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze werden im Frühjahr 2024 ab April erneut festgestellt, sind bis zum Ende der Probenahmekampagne allerdings niedriger als die im Sommer 2023 ermittelten Konzentrationen. An der Wulka zeigt sich ein ähnliches Bild, die Konzentrationen sind im Sommer 2023 stark erhöht, fallen anschließend deutlich ab, bevor ab Jänner 2024 erneut Werte über der Bestimmungsgrenze festgestellt werden.

Die erhöhten Konzentrationen speziell im Sommer 2023 fallen in den Zeitraum mit den höchsten Nächtigungszahlen in der Gemeinde St. Margarethen bzw. dem Bezirk Eisenstadt Umgebung (Juli und August). In St. Margarethen findet im Sommer die Oper im Steinbruch statt, ein jährliches Opern-Festival, welches unter freien Himmel im ehemaligen Römersteinbruch stattfindet, 2023 zwischen 12. Juli und 21. August. Dieser Zeitraum ist nahezu deckungsgleich mit jenem, in welchem auch erhöhte Ibuprofen-Konzentrationen festgestellt werden konnten. Die Ibuprofen-Konzentration sinkt Ende August auf eine Niveau unterhalb der Bestimmungsgrenze und erreicht im weiteren Verlauf der Probenahme-Kampagne kein vergleichbar hohes Niveau wie im Juli / August 2023.

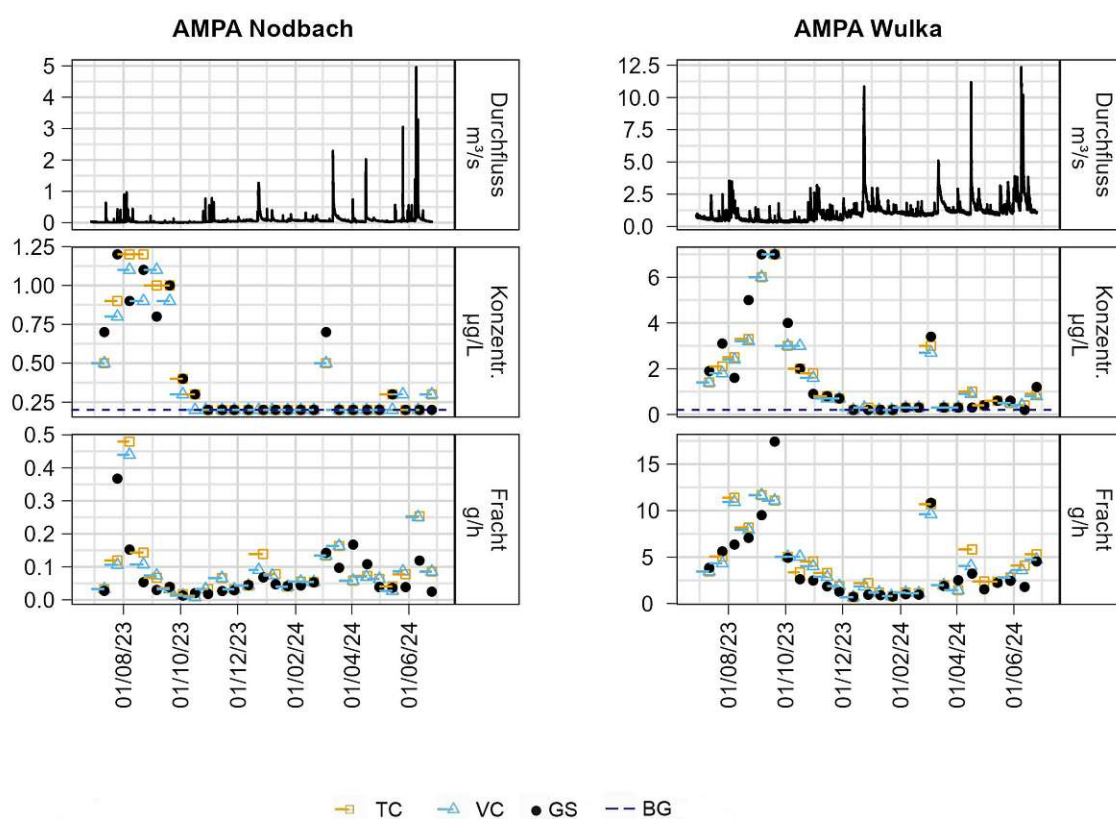


Abb. 3.28: Verlauf der AMPA Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024

VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze

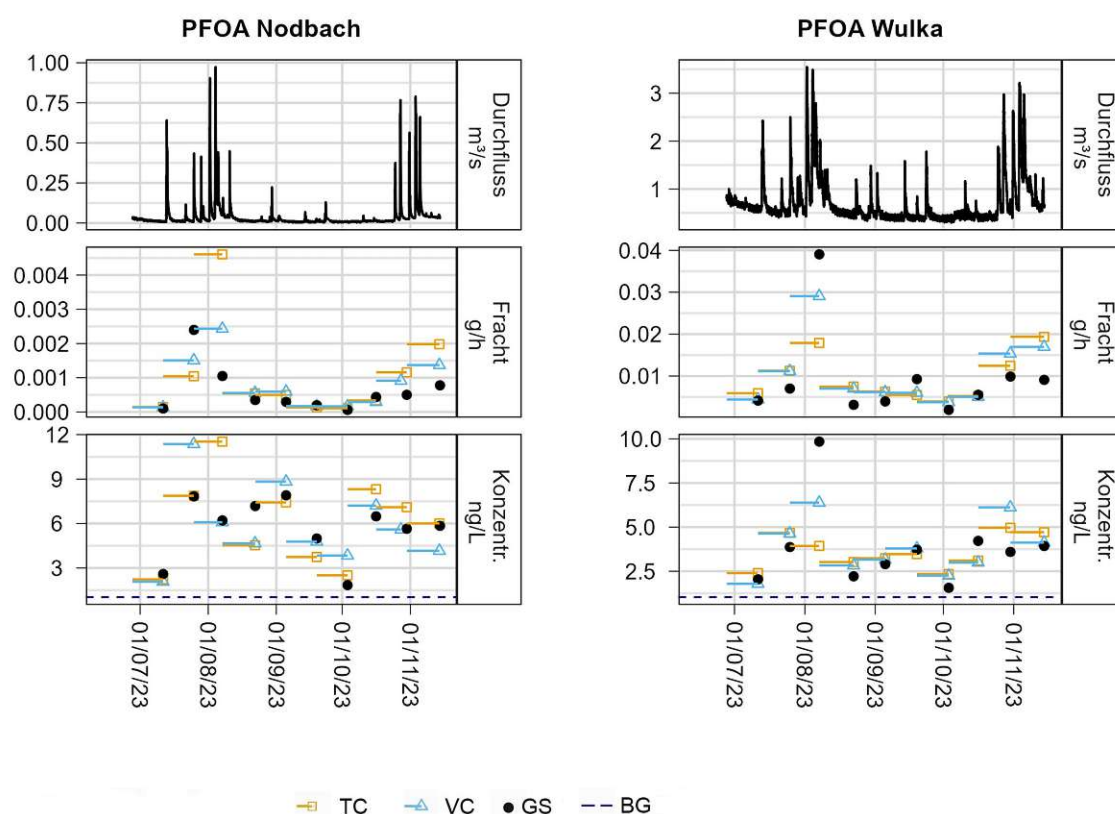


Abb. 3.29: Verlauf der PFOA Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024

VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze

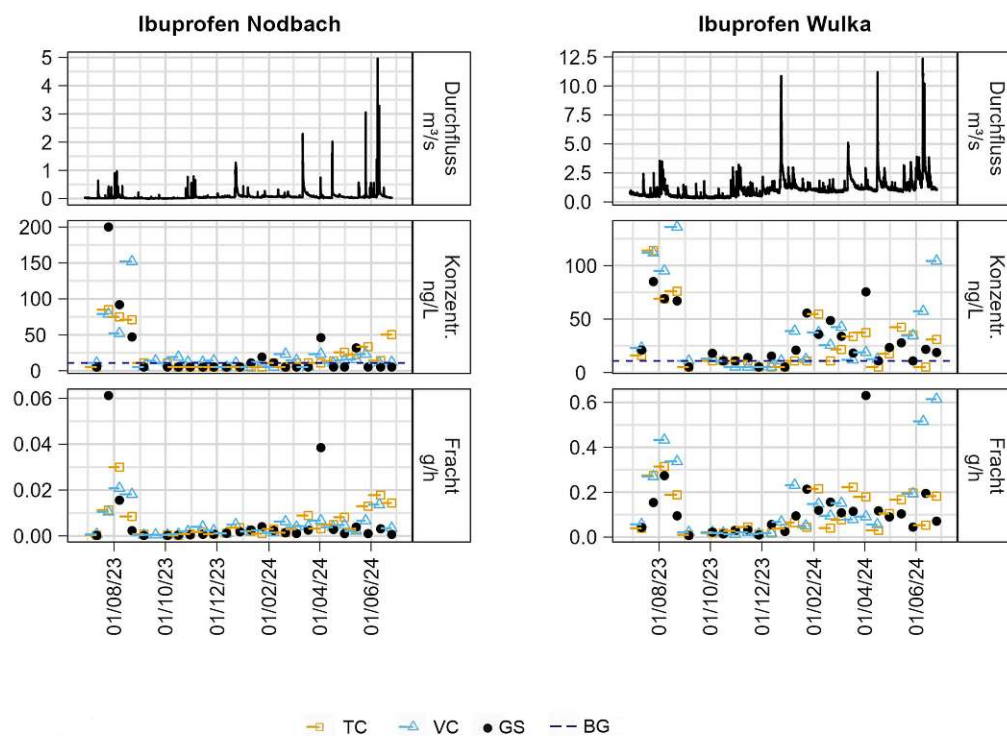


Abb. 3.30: Verlauf der Ibuprofen Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024;
 VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe,
 GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze

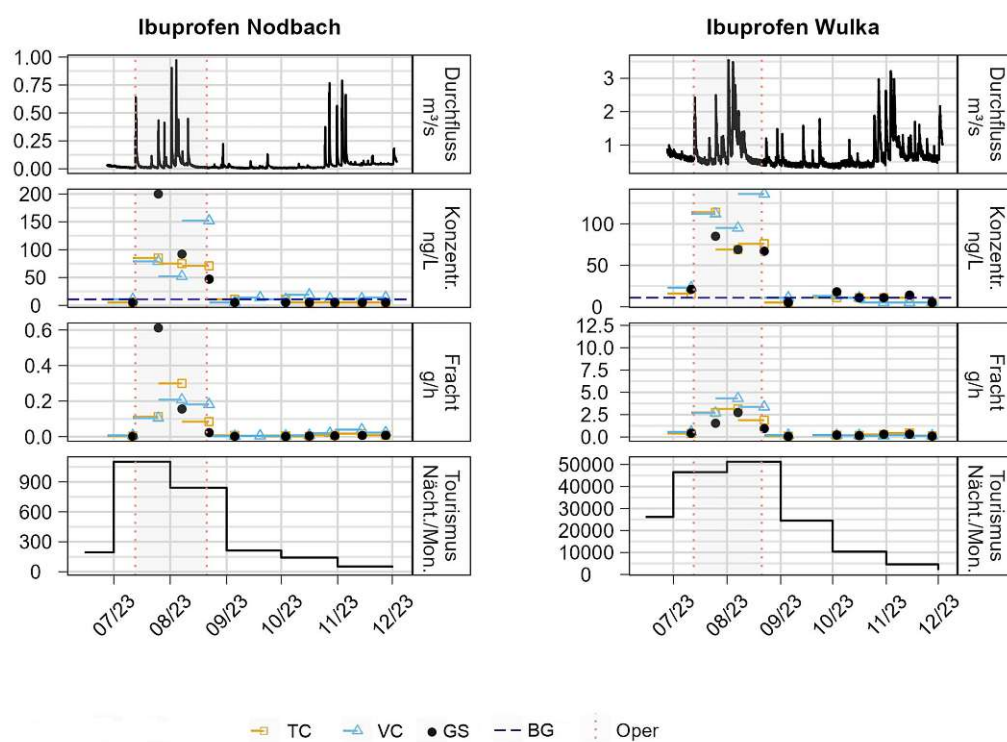


Abb. 3.31: Verlauf der Ibuprofen Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] am Nodbach im Sommer 2023, Tourismus-Daten für die Gemeinde St. Margarethen im Burgenland und den Bezirk Eisenstadt Umgebung (Nächtigungen pro Monat, 2023), Datensatz der Statistik Austria (2023);
 VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze, Oper = Spielzeitraum der Oper im Steinbruch 2023

Kapitel 4

Diskussion

In gegenständlicher Arbeit wird untersucht, welche Monitoring-Strategie für die Beurteilung der Spurenstoffbelastung in Gewässern, in Hinblick auf unterschiedliche Ziele im Wasserqualitätsmanagement optimal ist. Dabei werden die vier Ziele (i) Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften, (ii) Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen, (iii) Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen und (iv) Erkennung von Langzeit-Trends näher betrachtet. Fokus liegt auf den drei Spurenstoffgruppen Pharmazeutika, Pestizide und PFAS, welche charakteristisch punktförmige, diffuse und multiple Eintragswege in die Gewässer darstellen.

Im Zuge einer Literaturrecherche wurde ermittelt, welche räumlichen, zeitlichen und stofflichen Faktoren bei der jeweiligen Spurenstoffgruppe in Konzepten, Studien bzw. Reviews beachtet und wie ein Monitoring in ausgewählten Ländern umgesetzt wurde. Ergebnisse der Literaturrecherche werden nun abschließend in Kontext mit einem zwischen Juni 2023 und Juni 2024 durchgeführten Spurenstoffmonitoring, bei welchem die drei Probenahme-Arten Stichproben, zeit- und volumenproportionale Mischproben angewandt wurden, betrachtet.

Die Literaturrecherche zeigte deutliche Unterschiede im nationalen Monitoring der Länder (vgl. Abbildung 3.1), aber auch zwischen den einzelnen Spurenstoffgruppen hinsichtlich des derzeitigen Informationsstands bzw. Monitoringsausbaus (Wolfram et al. 2021). Ergebnisse nationaler Monitoring-Kampagnen sind zwar an die EU zu übermitteln, werden allerdings oft in der jeweiligen Landessprache veröffentlicht, wodurch ein internationaler Informationsaustausch zu Monitoring-Strategien erschwert wird.

Während das Pestizid-Monitoring in vielen Ländern bereits durch nationale Berichte umfassender beschrieben und durch einzelne spezifische Monitoring-Strategien in Fließgewässern genauer untersucht wird, beschränkt sich das Pharmazeutika-Monitoring oft auf die Punktquelle Abwasserreinigungsanlage. Letztere hat den Vorteil, dass die maximale Konzentration vor der Einleitung ermittelt wird. Eine entsprechende Verdünnungsrechnung kann die Konzentration im Gewässer allerdings nur dem Grunde nach bestimmen. Die PFAS Forschung wurde in den letzten Jahren deutlich vorangetrieben (Zarębska et al. 2023), steht hinsichtlich eines Vergleichs von Monitoring-Strategien in Fließgewässern allerdings erst am Anfang. Der USGS PFAS Probenahmeleitfaden für Fließgewässer wurde beispielsweise im Februar 2024 veröffentlicht (Jonker 2024). Während auf nationaler Ebene der Fokus auf der Ermittlung eines Überblicks über die Belastungssituation in verschiedenen Medien im Fokus liegt, beschäftigen sich Forschungsarbeiten bereits mit den Beiträgen unterschiedlicher Eintragspfade zur Gewässerbelastung (Kittlaus, Clara et al. 2022).

Nachfolgend werden die Ziele, welche stoffspezifisch beantwortet werden konnten, betrachtet und die Literaturergebnisse mit dem durchgeführten Monitoring verknüpft:

Pestizide:

In den nationalen Monitoring-Strategien sind Stichproben weit verbreitet. Anpassungen zu den monatlichen Stichproben wurden bei Pestiziden in Form von höheren Probenahmefrequenzen während Jahreszeiten mit der höchsten Eintragswahrscheinlichkeit (Anwendungsperioden) erkenn-

bar. Einzelne Länder (Schweiz, Norwegen, Schweden) wenden in ihren Überwachungsstrategien auch Mischprobenahmen an, wodurch Einträge umfassender festgestellt werden konnten (Chow, Scheidegger et al. 2020). In Deutschland wurden großangelegte Pilotstudien zur Ermittlung der Belastung während höherer Durchflüsse durchgeführt (Liess, Böhme et al. 2023), während in anderen Ländern (Niederlande, Vereinigten Staaten) die Stichprobenahme in ihrer räumlichen Abdeckung und stofflichen Vielfalt optimiert wurde (Meiracker et al. 2024; Riskin et al. 2021). Die in der Schweiz seit 2018 implementierte zeitproportionale 14-tägige (tlw. 3,5- / sieben-tägige) Mischprobenahme (Doppler et al. 2020) zur nationalen Ermittlung von 65 Spurenstoffen, stellt das umfangreichste Mischprobenahme-System dar, das im Rahmen der Literaturrecherche ermittelt wurde.

Mischproben haben auch bei der durchgeführten Probenahme in Wulka und Nodbach zum Teil deutlich erkennbare Vorteile hinsichtlich der Bestimmbarkeit der Substanzen gezeigt: Die Hälfte der näher untersuchten Pestizide in volumenprop. Mischproben wurden häufiger in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze ermittelt (11 von 20 Pestiziden, in zumindest einem Fließgewässer). Davon betroffen sind auch die (zukünftig) gesetzlich geregelten Pestizide Glyphosat, Lindan und Terbutryn welche am Nodbach (Glyphosat, Terbutryn) und an der Wulka (Lindan) häufiger in volumenprop. Proben bestimmt werden und darin die höchsten Konzentrationen aufweisen. Lindan (gamma-Hexachlorcyclohexan, kurz gamma-HCH) wurde ausschließlich durch Mischproben in Wulka und Nodbach bestimmt. Lindan, ein seit 2009 nicht mehr zugelassenes Insektizid, wurde als Biozid vielfach in Böden und als Holzschutzmittel eingesetzt. Da der Eintrag in keiner einzigen Stichprobe ermittelt wurde, könnte dies mit einem nicht konstanten Eintragsmuster in Zusammenhang stehen. Lindan wird, genauso wie die (zukünftig) gesetzlich geregelten Stoffe Terbutryn, Diuron und Imidacloprid neben der Nutzung als Pflanzenschutzmittel auch als Biozid bzw. Tierarzneimittel verwendet. Dadurch ist nicht auszuschließen, dass die Biozid-Anwendung zu einem Eintrag des Stoffes in die Fließgewässer geführt hat. Terbutryn wurde vielfach als Konservierungsmittel Fassadenbeschichtungen beigelegt, wodurch ein Eintrag durch Niederschläge auf entsprechende Fassadenseiten möglich ist (Wicke et al. 2022). Dies könnte die höhere Bestimmung in volumenprop. Proben am Nodbach beschreiben. Auch für Glyphosat erscheint ein Eintrag in Zusammenhang mit Niederschlagsereignissen plausibel. Die vier Stoffe (Diuron, Glyphosat, Imidacloprid und Terbutryn) weisen durch alle Probenahmearten, soweit ermittelbar, ähnliche durchschnittliche Konzentrationen auf. Für Lindan konnte jedoch nur durch Mischproben eine Durchschnittskonzentration ermittelt werden.

Ausgehend von den geringen Unterschieden der Durchschnittskonzentration könnten für einen Großteil der untersuchten und (zukünftig) gesetzlich geregelten Pestizide, bei Anwendung der ROS-Methodik, Stichprobenahmen für die Beurteilung der Belastung herangezogen werden. Stichproben werden noch häufig eingesetzt (Wolfram et al. 2021), allerdings sind Tendenzen hin zu Mischproben erkennbar (Doppler et al. 2020; Boye et al. 2019).

Durch weitere Berechnungen sollte die Aussagekraft von Stichproben genauer untersucht werden, da die Durchschnittskonzentration am Nodbach bei drei gesetzlich geregelten Stoffe nicht mittels ROS ausgewertet werden konnte. Bei seltener festgestellten Pestiziden ist keine Durchschnittskonzentration mittels ROS-Methodik berechenbar (20 % Bestimmbarkeits-Kriterium). Für diese und Stoffe mit starker saisonaler Schwankung ist zu ermitteln, ob monatliche Stichproben (eine Probe aus zwei / drei aufeinander folgenden Probenahmen), die DK ausreichend präzise bestimmen können. Alternativ zur ROS kann die derzeitige gesetzliche Regelung herangezogen werden. Dabei fließen Werte unter der Bestimmungsgrenze mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze in die Berechnung ein. Dies wäre für die Bestimmung der Konzentration am Nodbach erforderlich. Es ist anzunehmen, dass aufgrund dessen eine deutlich höhere Variabilität der Stichproben-DK entsteht, da ein fixer Wert unter der Bestimmungsgrenze festgelegt wird und mehrfach Werte auf

genau diese Konzentration gesetzt werden. Bei Mischproben dürfte sich diese Herangehensweise nicht so deutlich auswirken. Die Stoffe werden in Mischproben häufiger in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze ermittelt. Eine erste Vergleichs-Berechnung mit BG/2 wurde beispielhaft für die Gruppe PFAS in dieser Arbeit integriert, vgl. letzter Absatz der PFAS-Diskussion.

Vorliegende Pestizid-Auswertung hat sich auf die 20 am häufigsten bestimmten Pestizide beschränkt. Davon weisen nur fünf Pestizide eine UQN auf und stellen Stoffe dar, welche großteils auch durch einen Biozid-Eintrag in die Gewässer gelangen könnten. Eine Ausweitung welche weiteren Stoffe mit gesetzlicher UQN in den Gewässern vorgefunden wurde, könnte zusätzliche Erkenntnisse für die Beurteilung der unterschiedlichen Probenahme-Arten bringen.

Eine Überschreitung der Bestimmungsgrenze in 20 % der Proben entspricht einer Bestimmung in sechs Messungen. Im Zuge der Probenahmekampagne wurden primär Herbizide und Fungizide festgestellt, was auf ihre Anwendungs-Art bzw. chemischen Eigenschaften zurückzuführen ist (Herrmann et al. 2023). Herbizide stellen eine leicht wasserlöslich, wenngleich persistente Gruppe dar. Fungizide werden häufiger langfristig und in größeren Mengen aufgebracht, wodurch sie auch in Gewässern persistenter vorgefunden werden (Herrmann et al. 2023). Insektizide werden hingegen oft in kurzen Zeiträumen in Gewässer eingetragen, besonders Phyrethroide, die äußerst toxisch auf Gewässerorganismen wirken, werden üblicherweise in Konzentration deutlich unter $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (der Bestimmungsgrenze gegenständlicher Probenahme) festgestellt. Dadurch ist die Ermittlung von Pestiziden, insbesondere Insektiziden, direkt mit der vorhandenen Laboranalytik verbunden. Zu Bedenken ist, dass im Zuge der Probenahme bei Imidacloprid bereits eine Bestimmung ($\text{BG} = 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) einer Grenzwert-Überschreitung ($\text{RW} = 0,0068 \mu\text{g L}^{-1}$) gleichzusetzen ist. Repräsentative Proben, eine ausreichend genaue Laboranalytik und Anforderungen an eine fundierte statistische Auswertung sollten daher Hand in Hand gehen, um eine Erkennung von Grenzwertüberschreitungen zu ermöglichen.

In Hinblick auf die breitere Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen zeigt sich, dass Mischproben neben der häufigeren Bestimmbarkeit auch höhere Durchschnittskonzentrationen aufweisen (Mecoprop und MCPA - zwei Herbizide). Pestizide wurden in Mischproben mit Abstand am häufigsten (Carbendazim und Thiabendazol - zwei Fungizide), im Falle von Lindan (Insektizid / Biozid) ausschließlich in Mischproben festgestellt. Eine höhere und anhaltendere Belastung wurde in diesen vor allem im Herbst ermittelt. Dies spricht für die Anwendung von Mischproben, um den Pestizid-Eintrag umfassender und die tatsächliche Gewässerbelastung vollständiger zu erfassen.

Von den zwanzig untersuchten Pestiziden wurden in der Wulka sechs ausschließlich in volumenprop. Proben in über 20 % der Proben bestimmt, wodurch von einem erhöhten Eintrag durch Niederschlagsereignisse ausgegangen werden kann. Viele der Pestizide werden nur in Konzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze festgestellt, an beiden Fließgewässern allerdings gleichzeitig bis zu 13 der 20 Pestiziden bestimmt und eine dadurch entstehende Mischungs-Belastung erkennbar. Ob bereits in diesen Konzentrationen ein Risiko für die Gewässerökologie entsteht, müsste in weiterer Folge ökotoxikologisch durch den Vergleich mit entsprechenden Referenzwerten beurteilt werden, die wiederum, zumindest auf EU-Ebene für viele Stoffe noch nicht eindeutig festgelegt wurde. Wittmer et al. (2014) weisen allerdings darauf hin, dass für Pestizide die Beurteilung der Wirkung von Mischungen vermehrt thematisiert werden.

Das Monitoring prioritärer Stoffe ist in Österreich mit zwölf monatlichen Stichproben geregelt. Damit orientiert es sich am Leitliniendokument Nr. 19 zur chemischen Überwachung von Oberflächengewässern gemäß der WRRL der EU (2009). Im Leitliniendokument Nr. 19 ist beschrieben, ein Mittel der Konzentrationen im Jahresverlauf der JD-UQN gegenüberzustellen.

Bei starken Schwankungen können zweiwöchentliche, zeit- bzw. durchflussproportionale Probenahmen oder Spitzen mittels 24-stündigen Mischproben erfolgen, wobei zusätzliche Messungen weniger gewichtet werden sollten. Ein anderer Ansatz wurde in der Schweiz gewählt: Für die jeweiligen Leitsubstanzen wurden entsprechende Referenzwerte („Qualitätskriterien“) ermittelt, die anstelle eines Vergleichs mit der jeweiligen Jahresdurchschnittskonzentration, der jeweiligen Konzentration aus 14-tägigen zeitprop. Mischproben gegenübergestellt gestellt werden. Dadurch werden Belastungen während des Jahres eindeutiger erkennbar, Trends können klarer identifiziert und die Maßnahmenwirksamkeit besser verfolgt werden.

Zusätzlich zur Probenahme-Art und der zeitlichen Abdeckung, ist auch die räumliche Verteilung zu beachten. Ein Fokus auf kleinere Fließgewässer, wie von Liess, Böhme et al. (2023) angesprochen, wäre jedenfalls erforderlich, da sie wichtige Biodiversitäts-Hotspots darstellen, gleichzeitig aber auch hohe Pestizid-Belastungen aufweisen können.

Von Liess, Böhme et al. (2023) wurden auch Passivsammler zur Ermittlung der Pestizid-Belastung untersucht. Sie stellen prinzipiell eine Möglichkeit dar, um mit wenig Aufwand hydrophobe Stoffe zu erfassen. Aufgrund der starken Schwankungen, waren sie allerdings nur für eine grobe Einschätzung geeignet. Auch Chow, Spycher et al. 2023 weisen darauf hin, dass sich Passivsammler noch bewähren müssten, wenngleich sie eine vielversprechende Entwicklung darstellen würden.

Pharmazeutika:

Hinsichtlich des Pharmazeutika-Monitorings in der Literatur wurde besonders auf die Identifizierung von Leitsubstanzen und ganzjährige Probenahmen inkl. Beprobungen während niedrigem Abfluss hingewiesen, um auch höhere Anteile an Kläranlagenablauf im Gewässerabfluss zu berücksichtigen. Für weitergehende Untersuchungen werden 7-tägige Mischproben genannt. Die Notwendigkeit einer umfangreichen Monitoring- und Messstellen-Beschreibung (bspw. genaue Probenahmeart oder Entfernung zur Kläranlage) wird von Ort, Lawrence, Rieckermann et al. (2010) bei Studien an Kläranlagen genannt. Auch Aus der Beek et al. (2016) beschreiben dies bei Fließgewässern als zukünftig unbedingt erforderlich, um Ergebnisse richtig in Kontext setzen zu können.

Im Zuge der in dieser Arbeit ausgewerteten Probenahme-Kampagne waren zwei unterschiedliche Systeme im Fokus: In der Wulka wird der stetige Eintrag über Kläranlagenablauf durch die erhöhten Konzentrationen der dabei nicht abgebauten Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol erkennbar. Im Falle von Diclofenac führt dies zu einer deutlichen Überschreitung des auf EU-Ebene vorgeschlagenen Grenzwertes (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022). In den Nodbach werden keine Kläranlagenabläufe eingeleitet. Hier wurde im allgemeinen ein geringeres Belastungsniveau mit einem periodisch bzw. saisonal variierenden Eintrag (speziell für Ibuprofen und Diclofenac im Sommer 2023) festgestellt.

Zwischen den Probenahme-Arten, führten die konstant eingetragenen Pharmazeutika an der Wulka zu ähnlichen Jahresdurchschnittskonzentrationen in Mischproben und in Stichproben. Die Stichproben-Durchschnittskonzentrationen, die durch mögliche Kombinationen von zwei Wertepaaren ermittelt wurde, zeigt eine geringe Verteilung. Das bedeutet, dass die einzelnen Proben ähnliche Konzentrationen aufweisen und kaum Unterschiede bestehen, wenn lediglich dreizehn Proben statt 26 Proben genommen werden. Insgesamt lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass an der Wulka Stichproben Ergebnisse mit ausreichender Aussagekraft aufweisen können. Damit kann basierend auf zwölf (bzw. hier dreizehn Proben), mit einem verhältnismäßig geringen Aufwand eine Bestimmung der Jahresdurchschnittskonzentrationen erfolgen. Detaillierte Erkenntnisse in Hinblick auf unterschiedliche Auswertungsmethoden wären allerdings noch erforderlich, vgl. letzter Absatz der PFAS-Diskussion.

Im Nodbach werden mittels Mischproben häufiger Werte über der Bestimmungsgrenze ermittelt, was auf einen periodischen Eintrag hindeutet. Der Eintrag von Ibuprofen in den von Kläranlagenabläufen unbeeinflussten Nodbach, ist ein möglicher Hinweis auf den Einfluss von unbehandeltem Abwasser (Nödler et al. 2023). Dies kann auf diffuse Quellen (bspw. Fehllanschlüsse) und / oder auf einen niederschlagsabhängigen Eintrag (Entlastungsbecken) zurückgeführt werden. Dies würde auch mit der häufigeren Bestimmung in volumenprop. Mischproben korrelieren.

Auch im Nodbach wurde durch Stichproben eine ähnliche Durchschnittskonzentration wie durch Mischproben ermittelt, wenngleich diese eine höhere Variabilität aufweisen. Die mittlere Konzentrationen von Ibuprofen und Diclofenac liegt nahe an der analytischen Bestimmungsgrenze und deutlich unterhalb der jeweiligen Grenzwerte. Für die Anwendung der ROS-Methode waren allerdings ausreichend häufig Werte über der Bestimmungsgrenze vorhanden. Ein saisonaler Pharmazeutika-Eintrag, speziell jener von Ibuprofen im Sommer 2023 wäre allerdings nur in einer bzw. zwei Stichproben (bei monatlichen Probenahmen) vorgefunden worden. Durch Mischproben konnte die Konzentration über sechs Wochen ermittelt werden. Mischproben wären demzufolge für die Bestimmung von schwankenden Konzentrationen geeigneter. Am Nodbach könnten genauere Untersuchungen zur hohen Ibuprofen-Konzentration zusätzliche Einblicke in das Eintragsverhalten geben.

PFAS:

In der Gruppe der PFAS ist derzeit nur für PFOS eine UQN festgelegt. Zudem ist im Vorschlag der EU-Kommission eine Summen-Konzentration ($4,4 \text{ ng L}^{-1}$) über 24 PFAS berechnet als PFOA Toxizitätsäquivalente enthalten, welche bei einer zukünftigen entsprechenden Festlegung nicht überschritten werden dürfte (Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt 2022).

In der Literatur werden die vielfältigen Eintragswege, wie der Einfluss von ARA-Abläufen, von Niederschlag und atmosphärischer Deposition oder Altlasten beschrieben, welche auch zu saisonalen Veränderungen führen können. Hinsichtlich der Probenahme werden Akkumulierungsmöglichkeiten identifiziert und auf die präventive Vermeidung von Kontaminationen hingewiesen. Bei den herangezogenen Studien wurden großteils Stichproben zur Bestimmung der PFAS Konzentration genommen (Nguyen et al. 2022; Jonker 2024). Im Zuge der hier ausgewerteten Probenahmekampagne wurde erkennbar, dass die UQN für PFOS an beiden Gewässern durch alle Probenahme-Arten überschritten wird. Einer Überschreitung der Summen-Konzentration ist ebenfalls erkennbar, da die Stoffe PFNA, PFDA und PFOS mit einem sehr hohen Äquivalenzfaktor in die PFAS-Summen-Berechnung einfließen. PFNA, ein Stoff der in 35 % der Proben nachgewiesen wurde, ist mit dem Faktor 10 in die Berechnung miteinzubeziehen, wodurch bereits ab einer Konzentration im Bereich der Bestimmungsgrenze ($\text{BG} = 0,5 \text{ ng L}^{-1}$) der vorgeschlagene Grenzwert einer Summe der PFOA-Toxizitätsäquivalente aus 24 Einzelsubstanzen von $4,4 \text{ ng L}^{-1}$ überschritten wäre.

Beim Vergleich der Fließgewässer wird ersichtlich, dass in beiden Fließgewässern ähnlich hohe durchschnittliche Konzentrationen vorliegen. Ein hoher Anteil der häufig vorgefundenen PFAS (besonders fünf der sieben bestimmten PFCAs) wird bereits durch Stichproben konstant bestimmt. Die jeweilige Durchschnittskonzentration in Stichproben ist etwas niedriger als in Mischproben. Volumenproportionale Mischproben am Nodbach weisen im Vergleich zu Stichproben etwas höhere Konzentrationen auf, was sich durch eine niederschlagsabhängige Eintragsdynamik erklären ließe. Bei deutlich höheren Abflüssen im Sommer und Herbst 2023 werden beispielsweise höhere PFOA-Konzentrationen an Nodbach und Wulka vorgefunden. Einzelne, seltener festgestellte Stoffe (PFNA, PFDA und GenX) werden an der Wulka durch Mischproben häufiger nachgewiesen, ein Stoff (PFPeS) weniger häufig bestimmt. Gerade bei GenX wurde der Eintrag im Frühjahr durch mehrere zeitproportionale Proben ermittelt, allerdings nur in einer Stichprobe, dies könnte mit einem un stetigen Eintrag zusammenhängen. Ein saisonaler Effekt ist bei allen drei

Probenahmearten erkennbar, im Winter geht die PFAS-Konzentration (PFPeA, PFOA, PFHpA, PFOS) zurück und im Herbst wird ein häufiger Eintrag einzelner Stoffe nachgewiesen. Insgesamt werden sehr viele PFAS gleichzeitig in den Gewässern vorgefunden und häufig nachgewiesene PFAS können bereits durch Stichproben konstant bestimmt werden. Für die Bestimmung von nicht konstant festgestellten PFAS bzw. schwankenden Einträgen wären allerdings Mischproben besser geeignet.

Bei einer Auswertung mittels ROS-Methodik, erlischt die zeitliche Verknüpfung der jeweiligen Konzentration mit dem entsprechenden Probenahme-Datum. Es wurden daher mögliche 13 Kombinationen basierend auf dem Datensatz aus 26 Proben ermittelt. Eine korrekte monatliche Probenahme konnte allerdings nicht berücksichtigt werden. In wie weit monatliche Probenahmen die Verteilung der Stichproben-Durchschnittskonzentration verändern, wäre in zukünftigen Auswertungen zu ermitteln. Zusätzlich sollten umfassendere Vergleiche der Auswertung mittels ROS und der derzeitigen gesetzlichen Bestimmung, bei der Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze auf die Hälfte des Bestimmungsgrenze gesetzt werden, erfolgen. Erste Ergebnisse für PFAS zeigen, dass diese Kombination – monatliche Stichprobenahme und Hälfte der Bestimmungsgrenze – zu deutlich variableren Stichproben-DK führen kann.

Zukünftige Entwicklungen

Für die Bewertung der Einzelstoff- bzw. Mischungsbelastung erfolgt in der Regel ein Vergleich der gemessenen Konzentration mit toxikologisch ermittelten Grenzwerten. Neben dem Vergleich mit UQN sind zahlreiche weitere Methoden vorhanden, bspw. die in Kapitel 3.1.3 erwähnte Risiko-Quotienten. Zur Bewertung werden auch chemische Risikoindizes, Vergleiche auf Ebene der Arten oder „*effect-directed analysis*“ herangezogen. Letzteres fokussiert auf den toxikologischen Effekt von chemischen Mischungen (Boye et al. 2019). Vor dem Hintergrund, dass die Anzahl der Stoffe mit einer festgelegten UQN (45 Stoffe bzw. Stoffgruppen) im Vergleich zu den am Markt befindlichen Chemikalien verschwindend gering ist, rückt auch die gezielte Kombination von biologischen und chemischen Untersuchungen in den Vordergrund. Dadurch könnten die Hauptfaktoren die einen ökotoxikologischen Effekt in Mischungen hervorrufen, leichter bestimmt werden (Altenburger et al. 2019).

Hawker et al. (2022) erläutern in diesem Zusammenhang, statt einer einheitlichen politischen Lösung (Festlegung einer Vielzahl von UQN), eine umfassendere und breit zugängliche Sammlung an Daten anzustreben. Diese soll sowohl chemische, zeitliche als auch räumliche Aspekte abdecken. Notwendig dafür ist ein möglichst breites analysierbares Stoffspektrum sowie räumlich und zeitlich repräsentative Proben. Solche internationalen Zusammenarbeiten wurden und werden etwa im Zuge des NORMAN-Netzwerks durchgeführt (N.O.R.M.A.N 2012). Außerdem könnten unterschiedliche Probenahme-Techniken und Analysen kombiniert werden. Anstelle von Stichproben, deren Probenahmehäufigkeit oft unbestimmt ist und die nur gelegentlich gezogen werden, könnten durch die Kombination von Mischproben und passiven Sammeltechniken zukünftig zeitlich deutlich repräsentativere Ergebnisse dargestellt werden. Die räumliche Auflösung kann mit kostengünstigen analytischen Methoden und einfacher Probenahme verbessert werden, etwa durch die Kombination von Stichproben und passiven Probenahmetechniken. Um die chemische Variabilität zu erhöhen, sollten neben target screening auch suspect screening oder non-target-Analysen durchgeführt werden. Damit können zunächst nicht gezielt gesuchte Substanzen detektiert und auch im Nachhinein Verbindungen aufgrund der gespeicherten Chromatogramme identifiziert werden (Hawker et al. 2022). Diese Ergänzung wäre sowohl für Pestizide als auch PFAS, Stoffgruppen die diskontinuierlich emittiert bzw. über diffuse Eintragspfade in

Gewässer gelangen, ein möglicher Weg um Entwicklungen in der Gewässerbelastung rascher zu identifizieren.

Informationen zu aktuellen Verbrauchsmengen, neuen Wirkstoffen oder dem Ersatz bekannter Pharmazeutika sollten zeitnah erfasst, ausgewertet und veröffentlicht werden, um wasserrelevante Stoffe zu identifizieren und das Monitoring zielgerichtet anpassen zu können, wodurch auch langfristige Trends ermittelt werden können (Bergmann et al. 2011). Chow, Scheidegger et al. (2020) erläutern, dass Informationen zu den lokal verwendeten Pestiziden, der Menge und dem Zeitpunkt der Anwendung eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der Pestizid-Einträge spielen können.

Neben der Berücksichtigung der lokalen, regionalen und nationalen Gegebenheiten, wäre allerdings auch eine umfassende, internationale Ausrichtung der Monitoringstrategien notwendig. Durch eine ausreichende Anzahl an Probenahmen und Probenahmestationen an Grenzgewässern könnten die unterschiedlichen Anforderungen der verschiedenen Gesetzgeber überwunden werden. Dadurch kann der Schwerpunkt von einigen wenigen Verunreinigungen hin zu einer Gesamt-Beurteilung des Gewässerzustands ermöglicht werden (Hawker et al. 2022).

Kapitel 5

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In der gegenständlichen Arbeit wurde untersucht, welche Monitoring-Strategie für die Beurteilung der Spurenstoffbelastung in Gewässern, in Hinblick auf unterschiedliche Ziele im Wasserqualitätsmanagement, optimal ist. Dabei wurden die vier Ziele (i) Beurteilung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorgaben und Umweltvorschriften (wurde primär betrachtet), (ii) Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen, (iii) Identifikation und Erfassung von diffusen Einträgen und (iv) Erkennung von Langzeit-Trends betrachtet. Fokus wurde auf die drei Spurenstoffgruppen Pharmazeutika, Pestizide und PFAS gelegt, welche charakteristisch punktförmige, diffuse und multiple Eintragswege in Gewässer abbilden. Im Zuge einer Literaturrecherche wurde ermittelt, welche räumlichen, zeitlichen und stofflichen Faktoren beim Monitoring der jeweiligen Spurenstoffgruppe zu beachten sind und wie ein Monitoring in ausgewählten Ländern umgesetzt wurde. Für die Beurteilung nach gesetzlichen Vorgaben wurden die Rahmenbedingungen in Europa und Österreich erläutert und Kernelemente zur Beurteilung der Spurenstoff-Belastung gemäß der EU-WRRL zusammengestellt. Für die Bestimmung des punktförmigen Eintrags, wurden Monitoring-Strategien und Vergleiche, welche direkt an ARAs erfolgten, näher beschrieben und Erkenntnisse für die Ermittlung der Belastung in Fließgewässern abgeleitet. Hinsichtlich des diffusen Eintrags wurden derzeit auch noch nicht gesetzlich geregelte Stoffe betrachtet, wie diese die Wasserqualität bzw. den Belastungszustand in Gewässern in Form von Risikoquotienten beeinflussen und wie einzelne Monitoring-Strategien im Detail aufgebaut sind. Für die Beschreibung des Langzeit-Monitorings wurden Erfahrungen aus dem Pestizid-Monitoring herangezogen.

Ergebnisse der Literaturrecherche wurden abschließend in Kontext mit einem zwischen Juni 2023 und Juni 2024 durchgeführten Spurenstoffmonitoring an den österreichischen Flüssen Wulka und Nodbach betrachtet. An diesen wurden die drei Probenahme-Arten Stichproben, zeit- und volumenproportionale Mischproben angewandt.

Von den drei betrachteten Gruppen beschäftigt sich die untersuchte Literatur hauptsächlich mit dem Pestizid-Monitoring in Fließgewässern. Unterschiede in den Monitoring-Ansätzen einzelner Länder wurden in Tabelle 5.1 gebündelt. Eine Beurteilung nach Aussagekraft des Monitorings und entsprechend erforderlichem Aufwand wurde ergänzt. Viele Pestizide werden saisonal in Gewässer eingetragen (Wittmer et al. 2014), im Zuge der Probenahme wurde auch erkennbar, dass einige fast durchgehend ermittelt werden konnten, andere nur sehr kurze Eintragsfenster aufweisen. Ein aussagekräftiges Monitoring ist an das Eintragsverhalten angepasst, in zeitlicher, räumlicher und stofflicher Hinsicht. Bei Umsetzung eines Monitorings mit monatlichen Probenahmen, besteht nach Chow, Scheidegger et al. (2020) und Liess, Böhme et al. (2023) das Risiko, dass Belastungen nicht ausreichend gesichert festgestellt werden und Spitzenbelastungen im Hauptanwendungszeitraum unberücksichtigt bleiben. Werden Stichproben häufiger im Hauptanwendungszeitraum genommen und / oder erfolgt eine Anpassung an die im Einzugsgebiet vorliegenden Kulturpflanzen (Stackpoole et al. 2021; Meiracker et al. 2024), wird der Eintrag besser abgebildet, ohne den Aufwand deutlich zu erhöhen.

Durch Mischproben wird die mittlere Konzentration für gesamte Zeiträume repräsentativ festgestellt und damit Stoffe die nur in kurzen Zeiträumen auftreten, leichter erfasst. Allerdings können bei Mischproben über längere Zeiträume Spitzenbelastungen nur bedingt festgestellt werden.

In räumlicher Hinsicht sollten kleinere Fließgewässer (In Liess, Böhme et al. 2023 EZG < 30 km²) oder Fließgewässer mit landwirtschaftlichem Einzugsgebiet verstärkt im Monitoring aufgenommen werden, da sie wichtige Biodiversitäts-Hotspots darstellen, aber auch hohe Pestizid-Belastungen beinhalten können.

Das in Österreich durchgeführte Monitoring hat gezeigt, dass vierwöchentliche Stichprobenahmen für die derzeit gesetzlich geregelten Stoffe vergleichbare Durchschnittskonzentrationen wie Mischproben aufweisen, wenn die ROS-Methodik angewandt wird. Bei Stoffen in Gewässern, die zu selten für die Anwendung der ROS-Methodik bestimmt wurden oder Pestizide mit starker saisonaler Schwankung, ist genauer zu untersuchen, ob monatliche Stichproben die DK ausreichend präzise bestimmen können. Dazu ist eine Berechnung basierend auf der derzeitigen gesetzlichen Regelung (BG/2) durchzuführen. In wie weit die erhöhte Variabilität der Stichproben-DK diese Probenahme-Art ausschließt, wäre in weiterer Folge durch einen Vergleich mit der jeweiligen Mischproben-DK zu bewerten.

Hinsichtlich der Bestimmung des akuten Risikos, werden in der Literatur Ereignisproben als ideale Grundlage genannt (Liess, Böhme et al. 2023; Chow, Scheidegger et al. 2020). Abhängig von der Probenahme-Art (Autosampler / Flaschenprobenehmer), unterscheidet sich der dafür notwendige Aufwand. Alternativ wären auch 3,5-tägige zeitproportionale Mischproben, zur Bestimmung des akuten Risikos möglich (Chow, Scheidegger et al. 2020).

Tab. 5.1: Zusammenstellung der Erkenntnisse zum Pestizid-Monitoring für die Einhaltung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorschriften; Bewertungsskala:
niedrig / - | mittel / o | hoch / + | sehr hoch / ++

Aussagekraft / Aufwand	CH - Review	D - KGM	SWE	NL	US
6 - 24 Stichproben	- / niedrig	- / niedrig		+ / niedrig	+ / niedrig
3,5 / 7 / 14 d zeitproportionale Mischproben	++ / mittel		++ / mittel		
Abflussproportionale Mischproben	+ / hoch		++ / hoch		
(zeitlich hochaufgel.) Ereignisproben	+++ / sehr hoch	+++ / hoch			
Passivsammler		- / niedrig			
Monitoring ganzjährig	+ / mittel		+ / mittel		
(häufigeres) Monitoring während Hauptanwendungszeitraum	+ / mittel	+ / mittel	+ / mittel	+ / mittel	+ / mittel
Monitoring an kl. Fließgewässern / landwirtschaftlichen EZG	++ / mittel	++ / mittel		+ / mittel	
Anpassung der zu analysierenden Substanzen nach Relevanz / Eintragspfade / auf genauere Analysemethoden	+++ / mittel	++ / sehr hoch	++ / hoch	++ / niedrig	

CH-Review - Chow, Scheidegger et al. (2020); D-KGM - Liess, Böhme et al. (2023); SWE - Boye et al. (2019); NL (Niederlande) - Meiracker et al. (2024); US - Stackpoole et al. (2021)

Bei den Stoffgruppen PFAS und Pharmazeutika wurde aufgrund der deutlich geringeren Anzahl an Publikationen die sich mit unterschiedlichen Probenahmen beschäftigten, auf eine tabellarische Zusammenstellung verzichtet.

Die Beurteilung der Pharmazeutika-Belastung nach gesetzlichen Vorgaben kann in einem ersten Screening mittels Stichproben erfolgen, dies würde auch der Identifikation und Erfassung von punktförmigen Einträgen entsprechen. Dabei sollten auch Proben während niedriger Abflussbedingungen herangezogen werden. Für genauere Untersuchungen wären allerdings Mischproben erforderlich. Die Probenahmekampagne an Wulka und Nodbach zeigt, dass bei einem konstanten Eintrag, etwa durch Kläranlagen, Stichproben eine sehr ähnliche DK wie Mischproben aufweisen. Bei stark schwankenden Einträgen oder Einträge, welche nur in bestimmten Zeiträumen auftreten, sind Mischproben von Vorteil, da sie die Konzentration im Mittel wiedergeben.

Die Erfassung der PFAS-Belastung erfolgt in der Literatur bisher zumeist mit Stichproben. Auch in der Probenahmekampagne wurden viele PFAS in Stichproben gefunden. Errechnete Durchschnitts-Konzentrationen ähneln jenen, die über Mischproben ermittelt wurden, allerdings mit der Tendenz zu einer Unterschätzung bei starker Bedeutung diffuser Einträge. Seltener festgestellte Stoffe wurden häufiger in Mischproben nachgewiesen. Darunter fällt auch der Stoff PFNA, welcher im Vorschlag zur Änderung der UQN sehr stark in die Berechnung der Summenkonzentration einfließt. Die Gesamtbelastung mit PFAS sollte daher ebenso durch Mischproben ermittelt werden.

Literatur

- Allan, I. J., B. Vrana, R. Greenwood, G. A. Mills, J. Knutsson, A. Holmberg, N. Guigues, A.-M. Fouillac und S. Laschi (2006). „Strategic monitoring for the European Water Framework Directive“. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25.7. On-site Instrumentation and Analysis, S. 704–715. ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993606001191>.
- Altenburger, R., W. Brack, R. M. Burgess, W. Busch, B. I. Escher, A. Focks, L. Mark Hewitt, B. N. Jacobsen, M. L. de Alda, S. Ait-Aissa, T. Backhaus, A. Ginebreda, K. Hilscherová, J. Hollender, H. Hollert, P. A. Neale, T. Schulze, E. L. Schymanski, I. Teodorovic, A. J. Tindall, G. de Aragão Umbuzeiro, B. Vrana, B. Zonja und M. Krauss (Feb. 2019). „Future water quality monitoring: improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures“. In: *Environmental Sciences Europe* 31.1, S. 12. ISSN: 2190-4715. DOI: 10.1186/s12302-019-0193-1. URL: <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0193-1>.
- Aus der Beek, T., F.-A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein und A. Küster (Apr. 2016). „Pharmaceuticals in the Environment–Global Occurrences and Perspectives“. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 35.4, S. 823–835. DOI: 10.1002/etc.3339.
- BAES (2024). *Bundesamt für Ernährungssicherheit - PSM Register*. <https://psmregister.baes.gv.at/psmregister/faces/main>. Zugriff am 01.07.2024.
- BAFU (Hrsg.) (2022). *Gewässer in der Schweiz. Zustand und Massnahmen*. UW-2207. Bern, S. 90.
- (2024a). *Mikroverunreinigungen in Fliessgewässern*. URL: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/zustand-der-gewaesser/zustand-der-fliesssgewaesser/wasserqualitaet-der-fliesssgewaesser/mikroverunreinigungen-in-fliesssgewaessern.html#-1539229706> (Zugriff am 20.01.2024).
 - (2024b). *PFAS - in Grundwasser und Fliessgewässern*. URL: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/zustand-der-gewaesser/zustand-des-grundwassers/grundwasser-qualitaet/pfas-im-grundwasser.html> (Zugriff am 20.01.2024).
- Barrett, T., M. Dowle und A. Srinivasan (2023). *data.table: Extension of 'data.frame'*. R package version 1.14.10. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=data.table>.
- Bartram, J. und R. Ballance (1996). *A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*. Taylor und Francis, 383 pp.
- BASG (2024). *Bundesamt für Sicherheit im Gesundheitswesen - ASP Register*. <https://aspregister.basg.gv.at/aspregister/faces/aspregister.jspx>. Zugriff am 01.07.2024.
- Behmel, S., M. Damour, R. Ludwig und M. Rodriguez (2016). „Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives“. In: *Science of The Total Environment* 571. Figure modified with permission from Elsevier, S. 1312–1329. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.235>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716314243>.
- Bergmann, A., R. Fohrmann und F.-A. Weber (Feb. 2011). *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln*. Techn. Ber. 66. Umweltbundesamt, S. 108. URL: www.uba.de/uba-info-medien/4188.html.

- Bernard, M., S. Boutry, S. Lissalde, G. Guibaud, M. Saüt, J.-P. Rebillard und N. Mazzella (2019). „Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed“. In: *Science of The Total Environment* 651, S. 684–695. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.202>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718336477>.
- Björklund, E. und O. Svahn (2022). „Total Release of 21 Indicator Pharmaceuticals Listed by the Swedish Medical Products Agency from Wastewater Treatment Plants to Surface Water Bodies in the 1.3 Million Populated County Skåne (Scania), Sweden“. In: *Molecules* 27.1, S. 77. ISSN: 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules27010077. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/1/77>.
- BMK (2024). *Biozidprodukte-Verzeichnis*. <https://www.biozide.at/bp/bpvz>. Zugriff am 01.07.2024.
- BMLRT (2022). *Wassergüte in Österreich, Jahresbericht 2018–2020*. Techn. Ber. Herausgegeben vom Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus in Zusammenarbeit mit der Umweltbundesamt GmbH. URL: <https://info.bml.gv.at/service/publikationen/wasser/erhebung-der-wasserguete-2018-2020.html> (Zugriff am 01.02.2024).
- BMNT (2018). *Arzneimittelwirkstoffe und Hormone in Fließgewässern, GZÜV Sondermessprogramm 2017/2018*. Techn. Ber. Herausgegeben vom Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus in Zusammenarbeit mit der Umweltbundesamt GmbH. URL: https://info.bml.gv.at/themen/wasser/wasserqualitaet/fluesse_seen/arzneimittel-sondermessprogramm.html (Zugriff am 01.02.2024).
- Boye, K., B. Lindström, G. Boström und J. Kreuger (2019). „Long-term Data from the Swedish National Environmental Monitoring Program of Pesticides in Surface Waters“. In: *Journal of Environmental Quality* 48.4. Licensed under CC BY-NC-ND 4.0., S. 1109–1119. DOI: 10.2134/jeq2019.02.0056. URL: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/jeq2019.02.0056>.
- Bradley, P. M., C. A. Journey, K. M. Romanok, S. E. Breitmeyer, D. T. Button, D. M. Carlisle, B. J. Huffman, B. J. Mahler, L. H. Nowell, S. L. Qi, K. L. Smalling, I. R. Waite und P. C. Van Metre (2021). „Multi-region assessment of chemical mixture exposures and predicted cumulative effects in USA Wadeable urban/agriculture-gradient streams“. In: *Science of The Total Environment* 773, S. 145062. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145062. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721001285>.
- Bundschuh, M., W. Goedkoop und J. Kreuger (2014). „Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept – Experiences from long-term measurements“. In: *Science of The Total Environment* 484, S. 84–91. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.015. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714003453>.
- Carson, R. (1962). „Silent spring“. In: *Thinking about the environment*. Houghton Mifflin, S. 150–155.
- Chow, R., R. Scheidegger, T. Doppler, A. Dietzel, F. Fenicia und C. Stamm (2020). „A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends“. In: *Water Research X* 9, S. 100064. ISSN: 2589-9147. DOI: 10.1016/j.wroa.2020.100064. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589914720300244>.
- Chow, R., S. Spycher, R. Scheidegger, T. Doppler, A. Dietzel, F. Fenicia und C. Stamm (2023). „Methods comparison for detecting trends in herbicide monitoring time-series in streams“. In: *Science of The Total Environment* 891, S. 164226. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164226. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723028474>.

- Clara, M., K. Deutsch und R. Fenz (Aug. 2022). „Priorisierung und Regulierung von Spurenstoffen“. In: *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 74.7, S. 286–292. ISSN: 1613-7566. DOI: 10.1007/s00506-022-00866-5. URL: <https://doi.org/10.1007/s00506-022-00866-5>.
- Coutu, S., V. Wyrsch, H. Wynn, L. Rossi und D. Barry (2013). „Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent“. In: *Science of The Total Environment* 458–460, S. 20–26. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.017>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713004385>.
- Daouk, S., T. Doppler, R. Scheidegger, A. Kroll, M. Junghans, C. Moschet und H. Singer (2022). „Insektizide in Schweizer Fließgewässern, Welche Risiken gehen von Pyrethroiden und Organophosphaten aus?“ In: *Aqua&Gas* 4.
- DIN EN ISO 5667-1:2022: *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken* (Apr. 2023). Deutsch. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- DIN EN ISO 5667-1:2022: *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern* (Dez. 2016). Deutsch. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- DIN EN ISO 5667-3:2018: *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben* (Juli 2019). Deutsch. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- DIN preEN ISO 5667-3:2023: *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben* (Juni 2023). Deutsch. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
- Doppler, T., A. Dietzel, I. Wittmer, J. Grelot, M. Kunz und P. Rinta (2020). „Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring; Ausbau von NAWA Trend und erste Resultate 2018“. In: *Aqua&Gas* 7/8 2020.
- EFSA (2013). „Guidance on Tiered Risk Assessment for Plant Protection Products for Aquatic Organisms in Edge-of-Field Surface Waters, EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR)“. In: *EFSA Journal* 11.7, S. 3290. DOI: 10.2903/j.efsa.2013.3290. URL: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/j.efsa.2013.3290>.
- EU (2009). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Guidance Document No 19*. Office for Official Publications of the European Communities. DOI: 10.2779/72701. URL: <https://op.europa.eu/de/publication-detail/-/publication/91d313f0-2cc7-4874-b101-a7dba97401b0/language-en/format-PDF/source-316921178>.
- (2011). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No 27*. Office for Official Publications of the European Communities. DOI: 10.2779/43816. URL: <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/7573707d-410b-4ea0-aa84-6ef762e40ecd/details>.
- (12. Aug. 2013). *Richtlinie 2013/39/EU zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik Text von Bedeutung für den EWR*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32013L0039&qid=1708788255428>.
- (20. Nov. 2014). *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*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A02000L0060-20141120>.
- (2018). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No 27 - Draft*. Office for Official Publications of the European Communities. URL: <https://circabc.europa.eu>.

- eu/sd/a/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf.
- (26. Juli 2022). *Durchführungsbeschluss (EU) 2022/1307 der Kommission vom 22. Juli 2022 zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*. URL: http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2022/1307/oj.
- Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt (26. Okt. 2022). *Vorschlag des europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, der Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung und der Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A52022PC0540>.
- Facchi, A., C. Gandolfi und M. Whelan (2007). „A comparison of river water quality sampling methodologies under highly variable load conditions“. In: *Chemosphere* 66.4, S. 746–756. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.050>haw. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506009891>.
- Götz, C., J. Hollender und R. Kase (2011). *Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser*. Dübendorf: Studie im Auftrag des BAFU. 103 S.
- Hawker, D. W., J. Clokey, S. G. Gorji, R. Verhagen und S. L. Kaserzon (2022). *Chapter 3 - Monitoring techniques—Grab and passive sampling*. Hrsg. von T. Dalu und N. T. Tavengwa. Copyright 2022, table reprinted with permission from Elsevier. Elsevier, S. 25–48. ISBN: 978-0-12-822850-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00014-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128228500000144>.
- Herrmann, L. Z., S. Bub, J. Wolfram, S. Stehle, L. L. Petschick und R. Schulz (Nov. 2023). „Large monitoring datasets reveal high probabilities for intermittent occurrences of pesticides in European running waters“. In: *Environmental Sciences Europe* 35.1, S. 90. ISSN: 2190-4715. DOI: 10.1186/s12302-023-00795-4. URL: <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00795-4>.
- Hooper, R. P., B. T. Aulenbach und V. J. Kelly (2001). „The National Stream Quality Accounting Network: a flux-based approach to monitoring the water quality of large rivers“. In: *Hydrological Processes* 15.7, S. 1089–1106. DOI: <https://doi.org/10.1002/hyp.205>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/hyp.205>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hyp.205>.
- Jonker, M. T. O. (2024). „Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water (2008–2022) and Fish (2015–2022) in The Netherlands: Spatiotemporal Trends, Fingerprints, Mass Discharges, Sources, and Bioaccumulation Factors“. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 43.5, S. 965–975. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.5846>. eprint: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/etc.5846>. URL: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5846>.
- Journey, C. A., P. C. Van Metre, A. H. Bell, J. D. Garrett, D. T. Button, N. Nakagaki, S. L. Qi und P. M. Bradley (2015). *Design and methods of the Southeast Stream Quality Assessment (SESQA), 2014*. English. Techn. Ber. Report. Reston, VA: Survey, U.S. Geological, S. 58. DOI: 10.3133/ofr20151095. URL: <https://doi.org/10.3133/ofr20151095>.
- Junghans, M. (2024). *Vorschläge des Oekotoxenzentrums für Qualitätskriterien für Oberflächengewässer, 27.09.2023*. URL: <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum,%20abgerufen%20am%2007.01.2024> (Zugriff am 07.01.2024).

- Khalil, B. und T. B. M. J. Ouarda (2009). „Statistical approaches used to assess and redesign surface water-quality-monitoring networks“. In: *J. Environ. Monit.* 11 (11), S. 1915–1929. DOI: 10.1039/B909521G. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B909521%20G>.
- Kidd, J., E. Fabricatore und D. Jackson (2022). „Current and future federal and state sampling guidance for per- and polyfluoroalkyl substances in environmental matrices“. In: *Science of The Total Environment* 836, S. 155523. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155523>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722026195>.
- Kittlaus, S., M. Clara, J. van Gils, O. Gabriel, M. B. Broer, G. Hochedlinger, H. Trautvetter, G. Hepp, J. Krampe, M. Zessner und O. Zoboli (2022). „Coupling a pathway-oriented approach with tailor-made monitoring as key to well-performing regionalized modelling of PFAS emissions and river concentrations“. In: *Science of The Total Environment* 849, S. 157764. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157764>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972204863X>.
- Kittlaus, S., M. K. Kardos, K. M. Dudás, N. Weber, A. Clement, S. Petkova, D. Sukovic, D. Kučić Grgić, A. Kovacs, D. Kocman, C. Moldovan, M. Kirchner, O. Gabriel, J. Krampe, M. Zessner und O. Zoboli (März 2024). „A harmonized Danube basin-wide multi-compartment concentration database to support inventories of micropollutant emissions to surface waters“. In: *Environmental Sciences Europe* 36.1, S. 52. ISSN: 2190-4715. DOI: 10.1186/s12302-024-00862-4. URL: <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00862-4>.
- Kotamäki, N., M. Järvinen, P. Kauppila, S. Korpinen, A. Lensu, O. Malve, S. Mitikka, J. Silander und J. Kettunen (Mai 2019). „A practical approach to improve the statistical performance of surface water monitoring networks“. In: *Environmental Monitoring and Assessment* 191.6, S. 318. ISSN: 1573-2959. DOI: 10.1007/s10661-019-7475-3. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7475-3>.
- Kurwadkar, S., J. Dane, S. R. Kanel, M. N. Nadagouda, R. W. Cawdrey, B. Ambade, G. C. Struckhoff und R. Wilkin (2022). „Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution“. In: *Science of The Total Environment* 809, S. 151003. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721060812>.
- Lee, C., J. Murphy, C. Crawford und J. Deacon (2017). *Methods for computing water-quality loads at sites in the U.S. Geological Survey National Water Quality Network (ver. 1.3, August 2021)*. Open-File Report 2017–1120. U.S. Geological Survey. URL: <https://doi.org/10.3133/ofr20171120> (Zugriff am 08/2021).
- Lee, L. (2020). *NADA: Nondetects and Data Analysis for Environmental Data*. R package version 1.6-1.1. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=NADA>.
- Lenz, K. und O. Gabriel (Aug. 2022). „Spurenstoffe in Oberflächengewässern und Emissionen“. In: *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 74.7, S. 306–315. ISSN: 1613-7566. DOI: 10.1007/s00506-022-00872-7. URL: <https://doi.org/10.1007/s00506-022-00872-7>.
- Liess, M., A. Böhme, J. Gröning, L. Liebmann, M. Lück, T. Reemtsma, M. Römerscheid, U. Schade, B. Schwarz, P. Vormeier und O. Weisner (2023). „Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – TV1 Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019“. In: *UBA Text* 63.
- Liess, M., L. Liebmann, P. Vormeier, O. Weisner, R. Altenburger, D. Borchardt, W. Brack, A. Chatzinotas, B. Escher, K. Foit, R. Gunold, S. Henz, K. L. Hitzfeld, M. Schmitt-Jansen, N. Kamjunke, O. Kaske, S. Knillmann, M. Krauss, E. Küster, M. Link, M. Lück, M. Möder, A. Müller, A. Paschke, R. B. Schäfer, A. Schneeweiss, V. C. Schreiner, T. Schulze, G. Schüürmann, W. von Tümpling, M. Weitere, J. Wogram und T. Reemtsma (2021). „Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams“. In: *Water Research* 201. Copyright

- 2021, figure reprinted with permission from Elsevier. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117262. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135421004607>.
- Lindsey, B. (2024). *Presentation: U.S. Geological Survey Strategy for sampling PFAS in ground-water, surface water, and tap water*. URL: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/february-2024-tsca-pfas-workshop> (Zugriff am 13.02.2024).
- Madikizela, L. M., C. Rimayi, S. Khulu, S. Ncube und L. Chimuka (2022). „Chapter 10 - Pharmaceuticals and personal care products“. In: *Emerging Freshwater Pollutants*. Hrsg. von T. Dalu und N. T. Tavengwa. Elsevier, S. 171–190. ISBN: 978-0-12-822850-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00009-0>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128228500000090>.
- Mattson, B., A. Andersson und M. L. Ovesjö (Sep. 2015). *Miljöindikatorer inom ramen för nationella läkemedelsstrategin (Umweltindikatoren im Rahmen der Nationalen Pharmazeutischen Strategie*. Techn. Ber. CBL-Kansliet, Läkemedelsverket (medical products agency). URL: <https://docplayer.se/16152094-Miljoindikatorer-inom-ramenfor-%20nationella-lakemedelsstrategin-nls.html>.
- May, J. T., L. H. Nowell, J. F. Coles, D. T. Button, A. H. Bell, S. L. Qi und P. C. Van Metre (2020). *Design and Methods of the California Stream Quality Assessment (CSQA), 2017*. Techn. Ber. 2020-1023. Reston, VA: U.S. Geological Survey, S. 88. DOI: 10.3133/ofr20201023. URL: <https://pubs.usgs.gov/publication/ofr20201023>.
- Meiracker, R. van den, W. Tamis, K. Wesdorp, M. van 't Zelfde und M. Visser (Jan. 2024). *Jaarlijkse evaluatie resultaten van 2014 t/m 2022*. Definitiv. Version 1.0. Document ID: 11209246-004-BGS-0001. Nederland: Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, S. 72.
- Mills, G. A., B. Vrana, I. Allan, D. A. Alvarez, J. N. Huckins und R. Greenwood (Feb. 2007). „Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices“. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387.4, S. 1153–1157. ISSN: 1618-2650. DOI: 10.1007/s00216-006-0773-y. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0773-y>.
- N.O.R.M.A.N (2012). N.O.R.M.A.N, 2012. Glossary of Terms. Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances. Verneuil en Halatte, France. URL: <https://www.norman-network.com/?q=node/9> (Zugriff am 01.02.2024).
- US Geological Survey (2006). Chapter A4. collection of water samples. URL: <https://pubs.water.usgs.gov/twri9A/> (Zugriff am 01.02.2024).
- Nguyen, M. A., K. Norström, K. Wiberg, J. Gustavsson, S. Josefsson und L. Ahrens (2022). „Seasonal trends of per- and polyfluoroalkyl substances in river water affected by fire training sites and wastewater treatment plants“. In: *Chemosphere* 308, S. 136467. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136467>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653522029605>.
- Nödler, K., F. Freeling und A. Wagner (2023). *Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg 2013 - 2021*. TZW - DVGW-Technologiezentrum Wasser und LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg. 96 S. URL: <https://pd.lubw.de/10504> (Zugriff am 12.01.2024).
- Open Babel (2020). *Open Babel, version 3.1.1*. Zugriff: Jun 2024. URL: <http://openbabel.org>.
- Ort, C., M. G. Lawrence, J. Reungoat und J. F. Mueller (2010). „Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies“. In: *Environmental Science & Technology* 44.16. Figure reprinted with permission, Copyright 2010 American Chemical Society, S. 6289–6296. DOI: 10.1021/es100778d. eprint: <https://doi.org/10.1021/es100778d>. URL: <https://doi.org/10.1021/es100778d>.

- Ort, C., M. G. Lawrence, J. Rieckermann und A. Joss (2010). „Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review“. In: *Environmental Science & Technology* 44.16. PMID: 20704196, S. 6024–6035. DOI: 10.1021/es100779n. URL: <https://doi.org/10.1021/es100779n>.
- Petrie, B. (Juli 2021). „A review of combined sewer overflows as a source of wastewater-derived emerging contaminants in the environment and their management“. In: *Environmental Science and Pollution Research* 28.25, S. 32095–32110. ISSN: 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-021-14103-1. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14103-1>.
- Petrie, B., R. Barden und B. Kasprzyk-Hordern (2015). „A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring“. In: *Water Research* 72. Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water), S. 3–27. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.053. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414006307>.
- Petrie, B., K. Proctor, J. Youdan, R. Barden und B. Kasprzyk-Hordern (1. Feb. 2017). „Critical evaluation of monitoring strategy for the multi-residue determination of 90 chiral and achiral micropollutants in effluent wastewater“. In: *Science of The Total Environment* 579. Licensed under CC BY 4.0., S. 569–578. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.059. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716324986>.
- Pulster, E. L., S. R. Bowman, L. Keele und J. Steevens (2024). *Guide to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) sampling within Natural Resource Damage Assessment and Restoration*. English. Techn. Ber. Report. Reston, VA: Survey, U.S. Geological, S. 68. DOI: 10.3133/ofr20241001. URL: <https://doi.org/10.3133/ofr20241001>.
- R Core Team (2022). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. URL: <https://www.R-project.org/>.
- Riskin, M. L. und C. J. Lee (2021). *Fact Sheet - USGS National Water Quality Monitoring Network*. English. Techn. Ber. Report. Reston, VA: USGS, S. 2. DOI: 10.3133/fs20213019. URL: <https://doi.org/10.3133/fs20213019>.
- Ross, C., H. Petzold, A. Penner und G. Ali (Juni 2015). „Comparison of sampling strategies for monitoring water quality in mesoscale Canadian Prairie watersheds“. In: *Environmental Monitoring and Assessment* 187.7, S. 395. ISSN: 1573-2959. DOI: 10.1007/s10661-015-4637-9. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4637-9>.
- Ruff, M., E. Rudin und R. Ryser (2023). „MV-Einträge aus Entlastungsbauwerken und der Landwirtschaft in ein Mittellandgewässer“. In: *Aqua&Gas*.
- Sheibley, R. W., J. L. Morace, C. A. Journey, P. C. Van Metre, A. H. Bell, N. Nakagaki, D. T. Button und S. L. Qi (2017). *Design and Methods of the Pacific Northwest Stream Quality Assessment (PNSQA), 2015*. Techn. Ber. 2017-1103. Reston, VA: U.S. Geological Survey. DOI: 10.3133/ofr20171103. URL: <https://pubs.usgs.gov/publication/ofr20171103>.
- Sherwani, J. K. und D. H. Moreau (1975). „Strategies for water quality monitoring“. In: URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:130737534>.
- Sousa, J. C., A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira und A. M. Silva (2018). „A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines“. In: *Journal of Hazardous Materials* 344, S. 146–162. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389417307483>.
- Spycher, S., S. Mangold, T. Doppler, M. Junghans, I. Wittmer, C. Stamm und H. Singer (2018). „Pesticide Risks in Small Streams—How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms“. In: *Environmental Science & Technology* 52.8. Figure reprinted with

- permission, Copyright 2010 American Chemical Society, S. 4526–4535. DOI: 10.1021/acs.est.8b00077. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00077>.
- Spycher, S., R. Teichler, E. Vonwyl, P. Longrée, C. Stamm, H. Singer, S. Daouk, T. Doppler, V.-P. Wasserqualität, M. Junghans und M. Kunz (2019). „Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen; Kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen“. In: *Aqua&Gas* 4.
- Stackpoole, S. M., M. E. Shoda, L. Medalie und W. W. Stone (2021). „Pesticides in US Rivers: Regional differences in use, occurrence, and environmental toxicity, 2013 to 2017“. In: *Science of The Total Environment* 787, S. 147147. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147147. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721022178>.
- Statistik Austria (2023). *Tourismus - Übernachtungen pro Monat*. Zugriff am 01. Juli 2024. URL: <https://www.statistik.at/atlas/blick/?gemnr=10313#>.
- Stockholm Convention (2009). „Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)“. In.
- Stone, W. W., R. J. Gilliom und J. D. Martin (2014). *An overview comparing results from two decades of monitoring for pesticides in the Nation's streams and rivers, 1992-2001 and 2002-2011*. English. Techn. Ber. Report. Reston, VA: Survey, U.S. Geological, S. 32. DOI: 10.3133/sir20145154. URL: <https://doi.org/10.3133/sir20145154>.
- Tavengwa, N. T. und T. Dalu (2022). „Chapter 1 - Introduction to emerging freshwater pollutants“. In: *Emerging Freshwater Pollutants*. Hrsg. von T. Dalu und N. T. Tavengwa. Elsevier, S. 1–6. ISBN: 978-0-12-822850-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00029-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128228500000296>.
- Torres, C., M. W. Gitau, D. Paredes-Cuervo und B. Engel (2022). „Evaluation of sampling frequency impact on the accuracy of water quality status as determined considering different water quality monitoring objectives“. In: *Environmental Monitoring and Assessment* 194.7, S. 489. ISSN: 1573-2959. DOI: 10.1007/s10661-022-10169-7. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10169-7>.
- Tournebize, J., E. Passepport, C. Chaumont, C. Fesneau, A. Guenne und B. Vincent (Juli 2013). „Pesticide de-contamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes“. In: *Ecological Engineering* 56, S. 51–59. ISSN: 09258574. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.06.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857412001851> (Zugriff am 02.08.2024).
- Umweltbundesamt (2024). *Lindan (HCH)*. Zugriff am 07. Juli 2024. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/lindan-hch>.
- US Geological Survey (2015). Field guide for collecting and processing stream-water samples for the national water-quality assessment program, Open-File Report 94-455, Sacramento, California. URL: <https://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/pubs/ofr94-455/sw-t.html#FR> (Zugriff am 01.02.2024).
- Valenzuela, E. F., H. C. Menezes und Z. de Lourdes Cardeal (2020). „Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review“. In: *Environmental Chemistry Letters* 18, S. 1019–1048. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:214736488>.
- MVW (2019). *Verordnung der Bundesministerin für Nachhaltigkeit und Tourismus über Methodenvorschriften im Bereich Chemie für Abwasser, Oberflächengewässer und Grundwasser (Methodenverordnung Wasser – MVW)*. URL: <https://www.ris.bka.gv.at/eli/bgbl/II/2019/129/20190523>.
- QZV Chemie OG (2006). *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer*

- (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG). URL: <https://www.ris.bka.gv.at/eli/bgbl/ii/2006/96/P0/NOR30005066>.
- GZÜV (2006). *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Überwachung des Zustandes von Gewässern (Gewässerzustandsüberwachungsverordnung - GZÜV)*. URL: <https://www.ris.bka.gv.at/eli/bgbl/ii/2006/96/P0/NOR30005066>.
- Vilmin, L., N. Flipo, N. Escoffier und A. Groleau (Aug. 2018). „Estimation of the water quality of a large urbanized river as defined by the European WFD: what is the optimal sampling frequency?“ In: *Environmental Science and Pollution Research* 25.24, S. 23485–23501. ISSN: 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-016-7109-z. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7109-z>.
- Wicke, D., R. Tatis-Muvdi, P. Rouault, P. Zerball-van Baar, U. Dünnbier, M. Rohr und M. Burkhardt (2022). „Emissions from Building Materials—A Threat to the Environment?“ In: *Water* 14.3. ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w14030303. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/3/303>.
- Wickham, H. (2016). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York. ISBN: 978-3-319-24277-4. URL: <https://ggplot2.tidyverse.org>.
- (2023). *forcats: Tools for Working with Categorical Variables (Factors)*. R package version 1.0.0. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=forcats>.
- Wickham, H., R. François, L. Henry, K. Müller und D. Vaughan (2023). *dplyr: A Grammar of Data Manipulation*. R package version 1.1.4. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>.
- Wilke, C. O. (2024). *cowplot: Streamlined Plot Theme and Plot Annotations for 'ggplot2'*. R package version 1.1.3. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=cowplot>.
- Wittmer, I., M. Junghans, H. Singer und C. Stamm (2014). *Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen*. Studie im Auftrag des BAFU. 107 S.
- Wolfram, J., S. Stehle, S. Bub, L. L. Petschick und R. Schulz (2021). „Water quality and ecological risks in European surface waters – Monitoring improves while water quality decreases“. In: *Environment International* 152. Licensed under CC BY 4.0. ISSN: 0160-4120. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106479. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412021001045>.
- Xiao, N. (2023). *ggsci: Scientific Journal and Sci-Fi Themed Color Palettes for 'ggplot2'*. R package version 3.0.0. URL: <https://CRAN.R-project.org/package=ggsci>.
- Xing, Z., L. Chow, H. Rees, F. Meng, S. Li, B. Ernst, G. Benoy, T. Zha und L. M. Hewitt (Feb. 2013). „Influences of Sampling Methodologies on Pesticide-Residue Detection in Stream Water“. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64.2, S. 208–218. ISSN: 1432-0703. DOI: 10.1007/s00244-012-9833-9. URL: <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9833-9>.
- Zarebska, M. und S. Bajkacz (2023). „Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) - recent advances in the aquatic environment analysis“. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 163, S. 117062. ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117062>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993623001498>.
- Zoboli, O., N. Weber, J. Lutterbach, C. Hufnagl und M. Zessner (2024). *StraMoS - Probennahme Strategien für unterschiedliche Aspekte des Monitorings von Spurenstoffen in Gewässern*. Endbericht. Im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft, in Vorbereitung. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenstellung der bei der Planung von Wasserqualitäts-Monitoringprogrammen zu berücksichtigenden Kriterien, Abbildung verändert nach Behmel et al. (2016), Copyright 2016, mit Zustimmung von Elsevier; Molekül erstellt mittels Open Babel (2020)	9
2.1	Wulka Einzugsgebiet (Zoboli et al. 2024)	17
2.2	Probenahmestation Nodbach	18
a	Messsonden im Nodbach, 2024	18
b	Probenehmer am Nodbach, 2024	18
2.3	Probenahmestation Wulka	19
2.4	Probenehmer Innenansicht	19
3.1	Überblick über die Monitoring-Parameter pro Land und dem ermittelten Monitoring-Qualitätsindex (MQI), aus Wolfram et al. (2021), CC BY 4.0.	37
3.2	Box-Plot über den Quotienten der Konzentrationen aus abfluss- und zeitproportionalen Proben, die in der gleichen Woche an einer Messstelle ermittelt wurden. Inkludiert wurden Substanzen die mehr als 80 x detektiert wurden. Berücksichtigt wurden nur Quotienten, bei denen abflussproportionale Proben bei höheren Abflusswerten im vgl. zum Wochendurchschnitt genommen wurden, aus Boye et al. (2019)), CC BY-NC-ND 4.0.	40
3.3	Übersichtskarte der Messstandorte des niederländischen Monitoringnetzes für Pflanzenschutzmittel in Gewässern im Jahr 2022, aus Meiracker et al. (2024)	42
3.4	Prozentualer Anteil der überwachten Messstellen pro Kultur und Monat im niederländischen Monitoringnetz für Pflanzenschutzmittel in Gewässern im Jahr 2022, aus Meiracker et al. (2024)	42
3.5	Prozentualer Anteil der Standorte im niederländischen Monitoringnetz für Pflanzenschutzmittel, die die JD-UQN bzw. MTR (JG-MKN/MTR) oder die ZHK-UQN (MAC-MKN) überschreiten, je Kultur. Eine Grenzwertüberschreitung an einem Standort gilt, wenn mindestens eine Substanz über der Norm gefunden wird („one out/all out“-Prinzip), aus Meiracker et al. (2024)	43
3.6	Belastung der Schweizer Fließgewässer mit Arzneimittel: Jahresverlauf der Überschreitungen der ökotoxikologischen Grenzwerte an 33 Standorten, aus BAFU (Hrsg.) (2022).	53
3.7	Vergleich unterschiedlicher Probenahmearten: x-Achse = Probenahmemodi: B1 durchflussproportional, kontinuierlich; B2 zeitproportional, $\Delta t = 20 \text{ min}$; B3 zeitproportional, $\Delta t = 4 \text{ h}$; B4 eine Stichprobe. Abbildung wiedergegeben mit Zustimmung von Ort, Lawrence, Reungoat et al. (2010). Copyright 2010 American Chemical Society.	57
3.8	Auswirkung der Art der Probenahme auf die Konzentration von Azithromycin (200 pd^{-1}), Carbamazepin (2800 pd^{-1}) und Koffein (10.000 pd^{-1}) im Abwasser über 8 Tage (A) und die stündliche Konzentration am ersten Montag des 8-tägigen Probenahmezeitraums (B) aus Petrie, Proctor et al. (2017), CC BY 4.0.	58

3.9 Belastung der Schweizer Fließgewässer mit Pestiziden: Jahresverlauf der Überschreitungen der ökotoxikologischen Grenzwerte an 33 Standorten, aus BAFU (Hrsg.) (2022))	59
3.10 Qualitäts-Klasse bzw. Risiko-Profile am Schweizer Fließgewässer Eschelisbach; Abbildung wiedergegeben mit Zustimmung von Spycher, Mangold et al. (2018). Copyright 2018 American Chemical Society.	63
3.11 Ereignisprobenahmen, ausgelöst durch den Pegel-Anstieg: A) Automatisches Probenahmegerät; B) Flaschenprobennehmer, Abbildung aus Liess, Liebmann et al. (2021), Copyright 2021, mit Zustimmung von Elsevier.	64
3.12 Vergleich gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet (Herbizid) durch Ereignisproben (EDS - sample) und Stichproben (grab sample), aus Liess, Böhme et al. (2023)	65
3.13 Probenahme mittels „equal-width-interval composite sampling“, aus US Geological Survey (2006)	67
3.14 Probenahme mittels Autosampler, aus May et al. (2020) und Sheibley et al. (2017)	68
a Autosampler - Innenansicht	68
b Autosampler - Vor Ort Installation	68
3.15 Pharmazeutika - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe	72
3.16 Pestizide - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe	75
3.17 PFAS - stoff- und probenahmespezifischer Anteil der Konzentrations-Werte über der Bestimmungsgrenze (BG); GS = Stichprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, VC = volumenproportionale Mischprobe	77
3.18 Zusammenstellung von ausgewählten, in Mischproben häufiger detektierten Spurenstoffen - Anteil der Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) getrennt nach Probenahme-Technik, sortiert nach Stoffgruppe und Bestimmungshäufigkeit; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe	79
3.19 Pharmazeutika - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert ^a , NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben	80
3.20 Pestizide Top 5 - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert ^a , NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben	82
3.21 Weitere Pestizide - Durchschnittliche Konzentration in Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben	83
3.22 PFAS - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportionale Mischproben (Ermittlung mittels ROS-Methodik); RW ^a - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben; oben: PFCAs, unten: PFSAAs, GenX und 6:2 FTS	86

3.23	PFAS - Durchschnittliche Konzentration in Nodbach und Wulka, Vergleich Stichproben und zeit- bzw. volumenproportional Mischproben; Werte unter BG mit BG/2 berücksichtigt; RW - Referenzwert, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze; Standardabweichung dargestellt bei den beiden Mischproben; PFASs, ADONA, GenX und 6:2 FTS	87
3.24	Pharmazeutika-Konzentration [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Bestimmungshäufigkeit; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme/Analysenergebnisse	89
3.25	Pestizid-Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme	91
3.26	PFAS-Konzentration: PFCAs [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung und mittlerer Konzentration; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahme	92
3.27	PFAS-Konzentration: PFASs, FTS und PFOA Substituenten [ng L^{-1}] in Nodbach und Wulka, sortiert nach Häufigkeit der Bestimmung und mittlerer Konzentration; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, < BG = Konzentration unter der Bestimmungsgrenze, weiß = Zeitraum ohne Probenahmen	93
3.28	Verlauf der AMPA Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024 VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze	96
3.29	Verlauf der PFOA Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024 VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze	97
3.30	Verlauf der Ibuprofen Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] an Nodbach und Wulka zwischen Sommer 2023 und 2024; VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze	98
3.31	Verlauf der Ibuprofen Konzentration [ng L^{-1}] und Fracht [g h^{-1}] am Nodbach im Sommer 2023, Tourismus-Daten für die Gemeinde St. Margarethen im Burgenland und den Bezirk Eisenstadt Umgebung (Nächtigungen pro Monat, 2023), Datensatz der Statistik Austria (2023); VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe, BG = Bestimmungsgrenze, Oper = Spielzeitraum der Oper im Steinbruch 2023	99
A.1	Pestizide - Anteil der Konzentration über der Bestimmungsgrenze (BG), VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS = Stichprobe	126

Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich der Probenahme-Techniken Stichproben, zeit- oder abflussproportionalen Mischproben. Tabelle verändert nach Hawker et al. (2022) Copyright 2022, mit Zustimmung von Elsevier	11
2.1	Zusammenstellung der an den Monitoring-Stationen Nodbach und Wulka angewandten Probenahmemodi	20
2.2	Probenlagerung bis zur Analyse, Analysenmethode; IWR - Wasserforschungslabor der TU Wien, JSI - Jozef Stefan Institute - 1000 Ljubljana, Eurofins Analytical Services - 1045 Budapest	20
2.3	Zusammenstellung der in Kapitel 3.2 Ergebnisse: Probenahme-Kampagne dargestellten Substanzen	21
2.4	Vergleich der absoluten ($SD - ng L^{-1}$) und relativen (RSD - %) Standardabweichung für Carbamazepin und Diclofenac an den Probenahmestationen (PN-Station) Wulka und Nodbach	23
2.5	Zusammenstellung der in Kapitel 3.2 Ergebnisse: Probenahme-Kampagne berücksichtigten Referenzwerte	24
3.1	Zusammenstellung der primär berücksichtigten Publikationen	26
3.2	Zusammenstellung der berücksichtigten nationalen / regionalen Publikationen . .	28
3.3	Parameterumfang und Überwachungszeitraum im Überblicksmessnetz (Ü1 - Ü3) für Fließgewässer innerhalb eines Beobachtungszyklus, angelehnt an den Jahresbericht 2018–2020 Wassergüte in Österreich, herausgegeben vom BMLRT (2022)	34
3.4	Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Pestizid-Belastung	45
3.5	Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen Pharmazeutika-Belastung	48
3.6	Zusammenstellung der Erkenntnisse zur Ermittlung der mittleren und maximalen PFAS-Belastung	51
3.7	Pestizide welche die Bestimmungsgrenze an einem Fließgewässer in mehr als 20 % der Proben (bei zumindest einer Probenahmeart) überschritten haben, sortiert nach Bestimmungshäufigkeit; Pestizid-Zulassung und Infos: BAES (2024), BASG (2024), BMK (2024) und Nödler et al. (2023)	74
5.1	Zusammenstellung der Erkenntnisse zum Pestizid-Monitoring für die Einhaltung der Wasserqualität nach gesetzlichen Vorschriften; Bewertungsskala: niedrig / - mittel / o hoch / + sehr hoch / ++	108

Abkürzungen

ARA Abwasserreinigungsanlagen

BG Bestimmungsgrenze

CEC contaminants of emerging concerns

CQK chronischen Qualitätskriterium

DK Durchschnittskonzentration

EC10 effective concentration for 10% of the population

EK europäischen Kommission

EZG Einzugsgebiet

GS Stichprobe

GZÜV Gewässerzustandsüberwachungsverordnung

JD-UQN Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm

MQI Monitoring-Quality-Index

NOEC no-observed-effect-concentration

PAK polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PFAS Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen

PFOA Perfluorooctansäure

PFOS Perfluorooctansulfonsäure

PNEC predicted-no-effect-concentration

PPCP pharmaceuticals and personal care products

PSM Pflanzenschutzmittel

QK Qualitätskriterium

QZV Chemie OG Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer

RPF relative Potenzfaktoren

TC zeitprop. Mischproben

UQN Umweltqualitätsnormen

USGS United States Geological Survey

VC volumenprop. Mischproben

WRRL Wasserrahmenrichtlinie

ZHK-UQN zulässige-Höchstkonzentrations-Umweltqualitätsnorm

Anhang A

Probenahme-Kampagne

Eine vollständige Zusammenstellung aller im Zuge der Probenahme-Kampagne an Wulka und Nodbach ermittelten Pestizide, die die Bestimmungsgrenze in zumindest einer Probe überschritten haben, ist in Abbildung A.1 enthalten. Die Pestizide sind in absteigender Reihenfolge, abhängig von ihrer Gesamt-Bestimmbarkeit sortiert.

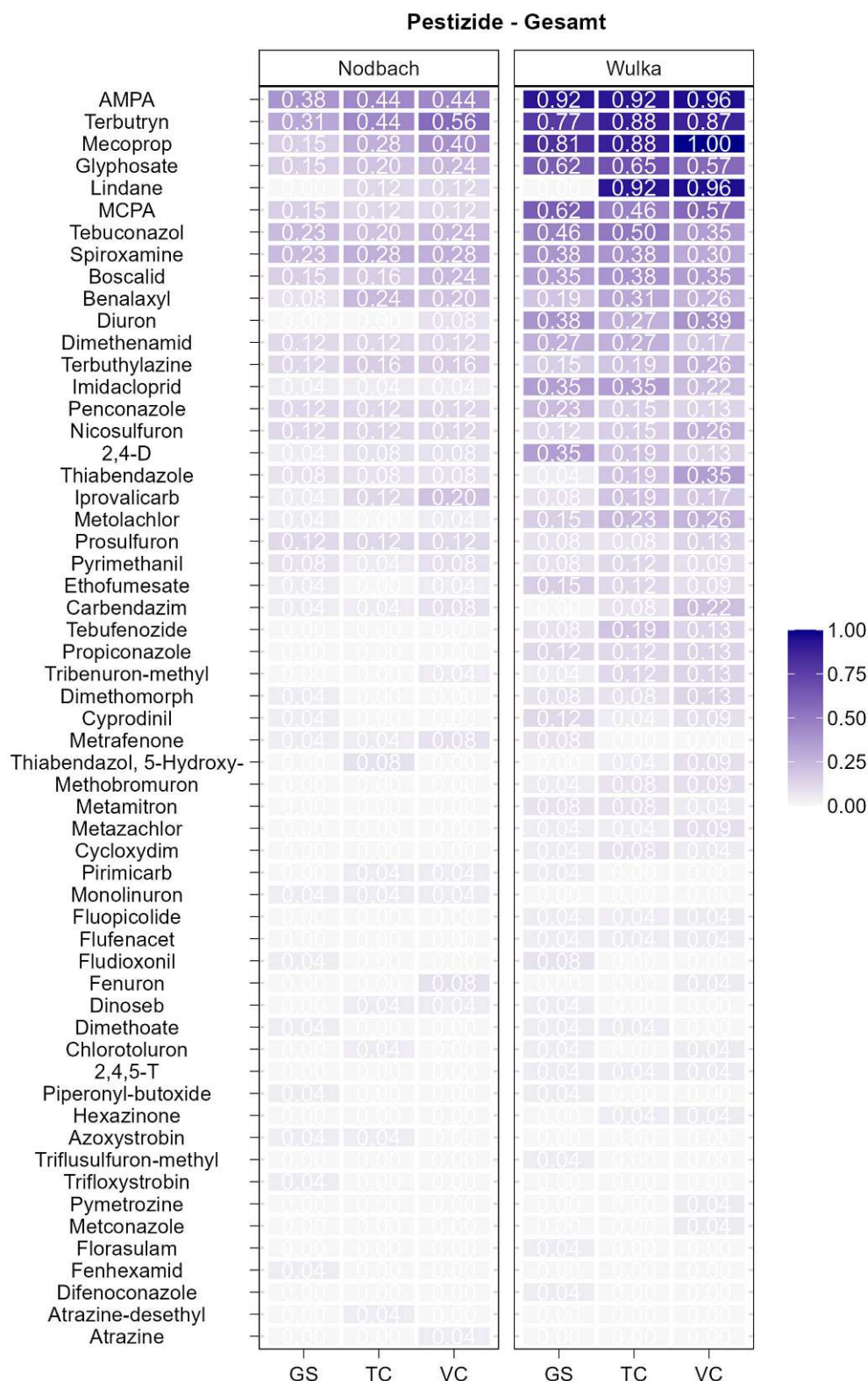


Abb. A.1: Pestizide - Anteil der Konzentration über der Bestimmungsgrenze (BG),
 VC = volumenproportionale Mischprobe, TC = zeitproportionale Mischprobe, GS =
 Stichprobe

Anhang B

R-Skript

B.1 R-Skript Anteil über Bestimmungsgrenze

```

##%#####%##
#
# STRAMOS analyse data
# LOQ-comparison
# Creation: 15.06.2024 by Christine Hufnagl
# Last edit: 01.08.2024 by Christine Hufnagl
#
##%#####%##

## libraries #####

{
  if (!require("data.table")) install.packages("data.table", dependencies = TRUE,
repos="https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("ggplot2")) install.packages("ggplot2", dependencies = TRUE,
repos="https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("ggsci")) install.packages("ggsci", dependencies = TRUE,
repos="https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("NADA")) install.packages("NADA", dependencies = TRUE, repos =
"https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("dplyr")) install.packages("dplyr", dependencies = TRUE, repos =
"https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("scales")) install.packages("scales", dependencies = TRUE, repos =
"https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("cowplot")) install.packages("cowplot", dependencies = TRUE, repos =
"https://cloud.r-project.org/")
  if (!require("forcats")) install.packages("forcats", dependencies = TRUE, repos =
"https://cloud.r-project.org/")
}
library(data.table)
library(ggplot2)
library(NADA) # package for censored data
library(ggsci) #theme plotting
library(dplyr) # for cont.data
library(scales) # for non scient. scales
library(cowplot) # for combining ggplots
library(forcats) # for sorting data

## settings for Plotting #####
# defines a design which is suitable for publication
theme_plot <- function() {
  theme_bw() %+replace%
  theme(
    axis.text.x = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
    axis.text.y = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
    axis.ticks = element_line(colour = "black", size = 0.2),
    axis.title.x = element_text(size = 10, angle = 0, vjust = -0.8, colour =
"black", face = "bold", margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
    axis.title.y = element_text(size = 10, angle = 90, vjust = 6, colour =
"black", face = "bold", margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
    axis.ticks.length = unit(0.3, "lines"),

    legend.background = element_rect(colour=NA),
    legend.key = element_blank(),
    legend.key.size = unit(1.2, "lines"),
    legend.text = element_text(size = 10, colour = "black", margin =
margin(2,0,2,2,"pt")),
    legend.title = element_blank(),
    legend.position = "right",

    panel.background = element_rect(fill = "white", colour = NA),
    panel.border = element_rect(fill = NA, colour="black"),
    panel.grid.major = element_line(colour = "grey85"),
    panel.grid.minor = element_line(colour = "grey90"),
    panel.spacing = unit(0.5, "lines"),

    strip.background = element_rect(fill = "white", colour = "black"),

```



```

strip.text.x =      element_text(size = 10),
strip.text.y =      element_text(size = 10, angle = -90),

plot.background =   element_rect(colour = NA),
plot.title =        element_text(size = 11, colour = "black", vjust = 0, face =
"bold", margin = margin(0,5,10,5,"pt")),
plot.margin =        unit(c(1, 1, 1, 1), "lines")
)
}

theme_set(theme_plot())

col_grg <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255), rgb(50, 50, 50, maxColorValue = 255))
col_gr <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255))
col_BF_EF <- c("deepskyblue3", "khaki4")
col_samples <- c("deepskyblue3", "khaki4", "grey70")

# log plots
breaks <- 10^(-10:10)
minor_breaks <- rep(0:9, 21)*(10^rep(-10:10, each=10))

## import data #####
# import Labdata
conc_data_original <- fread("data_raw/StraMoS_labresults_merged.csv", na.strings = "",
encoding = "Latin-1")
conc_data <- conc_data_original

#import continuous_data
continuous_data <-
fread("continuous_data/StraMoS_continuous_measurement_Q_TSS_TDS_EC.csv", encoding =
"Latin-1")

# Convert German decimal commas to standard decimal points
continuous_data$value <- as.numeric(sub(",", ".", continuous_data$value))
continuous_data

### Set Environment variables
Sys.setenv(TZ='UTC') ## Damit die Datenbank richtige Zeitstempel liefert

## set all data to a time window
conc_data <- conc_data[sample_time_start_UTC <= "2024-06-25 12:25:00" &
sample_time_start_UTC >= "2023-06-27 14:22:00"]#[!sample_code %like% "ADD|-X"]

## modify data #####
## Add columns for ROS analysis:
conc_data[, `:=`(
  value_eval = fcase(below_loq == TRUE & !is.na(lod) & below_lod == TRUE, lod, # value
= LOD, wenn unterhalb LOQ & LOD, LOD vorhanden (nicht na)
                    below_loq == TRUE & !is.na(loq) & (below_lod == FALSE |
is.na(below_lod)), loq, # value = LOQ, wenn unterhalb LOQ, aber über LOD, oder kein LOD
vorhanden (nicht na)
                    below_loq == FALSE ,                                value,
                    rep_len(TRUE, length(value)), value),

  value_censored_2 = fcase(below_loq == TRUE | below_lod == TRUE, TRUE,
                           below_loq == FALSE, FALSE))]

conc_data_oAdd <- conc_data[!sample_code %like% "ADD-"& !sample_code %like% "-X5",
(sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2,
below_loq,
sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,
Mean_flow,group)]

##Pharmaceuticals####
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[group == "Pharmaceuticals",

```

```

      .(variable, sample_time_end.UTC, value_eval,
below_loq,unit_of_measure, loq, sampling_station, sample_type, group, type =
"Concentration\n µg/l")])

plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]

plot_LOQ_data

# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]

values <- c(0, 1)

# sort variables based on proportion_above_loq
loq_summary <- loq_summary %>%
  arrange(proportion_above_loq)

loq_summary$variable <- factor(loq_summary$variable, levels =
unique(loq_summary$variable))

# plot proportion of values above LOQ
ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill = proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
            lwd = 1,
            stat = "identity") +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +
  facet_wrap(~ sampling_station) +
  labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
  scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))+
  ggtitle("Pharmazeutika")

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/02_Pharma_above_LOQ_white.jpg", width = 6, height = 4)

##Pesticides###
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[variable %in% c("Iprovalicarb",
"Carbendazim","Penconazole","Terbuthylazine","Nicosulfuron",
"Metolachlor","Dimethenamid","Benalaxyl","Imidacloprid","Thiabendazole", "2,4-D",
"Spiroxamine","Boscalid", "Diuron","Tebuconazol", "MCPA",
"Glyphosate","Terbutryn","gamma-HCH (Lindane)", "AMPA","Mecoprop"
),
.(variable, sample_time_end.UTC, value_eval, below_loq,unit_of_measure, loq,
sampling_station, sample_type, group, type = "Concentration\n µg/l")]

plot_LOQ_data[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]

plot_LOQ_data

P_sortiert <- c("Carbendazim", "Metolachlor", "Iprovalicarb", "Thiabendazole", "2,4-D",
"Nicosulfuron", "Penconazole", "Imidacloprid", "Terbuthylazine", "Dimethenamid",
"Diuron", "Benalaxyl", "Boscalid", "Spiroxamine", "Tebuconazol", "MCPA", "Lindane",
"Glyphosate", "Mecoprop", "Terbutryn", "AMPA")

# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]

```

```

values <- c(0, 1)

# sort variables based on P_sortiert
loq_summary <- loq_summary %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = P_sortiert)) %>%
  arrange(variable, proportion_above_loq)

# plot proportion of values above LOQ
ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill = proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
            lwd = 1,
            stat = "identity") +
  facet_wrap(~ sampling_station) +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +

  labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
  scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))+
  ggtitle("Pesticide")

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/02_Pesticides_above_LOQ.jpg", width = 6.5, height = 8)

##PFSA#####
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[group %in% c("PFSA") & below_loq == FALSE ,
                               .(variable, sample_time_end.UTC, value_eval,
below_loq,unit_of_measure,loq, sampling_station, sample_type, analysis_matrix, group,
type = "Concentration\n µg/l")]

plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]
plot_LOQ_data[group == "PFSA", .N, variable]

plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[variable %in% c("PFBS", "PFOS", "PFHxS", "PFPeS",
"ADONA", "GenX", "6:2 FTS", "PFDS", "PFHpS", "8:2 FTS"),
.(variable, sample_time_end.UTC, value_eval, below_loq,unit_of_measure, loq,
sampling_station, sample_type, group, type = "Concentration\n µg/l")]

plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]

plot_LOQ_data

# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]

values <- c(0, 1)

PFSA_sortiert <- c("GenX", "ADONA", "8:2 FTS", "6:2 FTS", "PFDS", "PFOS", "PFHpS",
"PFHxS", "PFPeS", "PFBS")

# sort variables based on PFSA_sortiert
loq_summary <- loq_summary %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = PFSA_sortiert)) %>%
  arrange(variable, proportion_above_loq)
# plot proportion of values above LOQ
LOQ_A <- ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill =
proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
            lwd = 1,
            stat = "identity") +
  facet_wrap(~ sampling_station) +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +

```

```
labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))+
ggtitle("PFASs, FTS, PFOA Substituenten")
```

```
LOQ_A
```

```
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/PFASs_FTS_ADONA_GenX_above_LOQ.jpg", width = 5.5,
height = 4.5)
```

```
##PFCA#####
```

```
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[group %in% c("PFCA") & below_loq == FALSE ,
                                .(variable, sample_time_end.UTC, value_eval,
below_loq,unit_of_measure,loq, sampling_station, sample_type, analysis_matrix, group,
type = "Concentration\n µg/l")]
```

```
plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]
```

```
plot_LOQ_data
```

```
plot_LOQ_data[group == "PFCA", .N, variable]
```

```
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[variable %in%
c("PFTrDA","PFUnDA","PFDA","PFNA","PFOA","PFHpA","PFHxA","PFPeA","PFBA"),
.(variable, sample_time_end.UTC, value_eval, below_loq,unit_of_measure, loq,
sampling_station, sample_type, group, type = "Concentration\n µg/l")]
```

```
plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]
```

```
plot_LOQ_data
```

```
# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]
```

```
values <- c(0, 1)
```

```
# sort variables based on proportion_above_loq
PFCA_sortiert <-
c("PFTrDA","PFUnDA","PFDA","PFNA","PFOA","PFHpA","PFHxA","PFPeA","PFBA")
```

```
# sort variables based on PFCA_sortiert
loq_summary <- loq_summary %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = PFCA_sortiert)) %>%
  arrange(variable, proportion_above_loq)
```

```
LOQ_B <- ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill =
proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
            lwd = 1,
            stat = "identity") +
  facet_wrap(~ sampling_station) +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +
```

```
labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))+
ggtitle("PFCA")
```

```
LOQ_B
```

```
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/PFCA_above_LOQ.jpg", width = 5.5, height = 4.5)
```

```
# Combine
```

```
#LOQ_A<- LOQ_A + theme(legend.position = "none")
```

```
combined_plot <- plot_grid(LOQ_B, LOQ_A,
                           ncol = 1, align = "v", axis = "tb",
```

```

rel_heights = c(1,1))

combined_plot

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/02_LOQ_PFCAs_PFSAs_Sub_FTS.jpg", width = 5, height =
8.5)

##selected_TCVC_highest####
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[variable %in% c("Ibuprofen","Diclofenac",
"PFOA","PFNA","PFDA",
"Mecoprop", "Glyphosate","gamma-HCH

(Lindane)", "Terbutryn",

"Boscalid",
"Sulfamethoxazol","6:2 FTS", "GenX"
,"Thiabendazole","Carbendazim",
"Benalaxyl","Nicosulfuron","Terbuthylazine","Carbendazim","Iprovalicarb","Metolachlor"
# Top 15

),
.(variable, sample_time_end.UTC, value_eval, below_loq,unit_of_measure,loq,
sampling_station, sample_type, analysis_matrix, group, type = "Concentration\n µg/l")]
plot_LOQ_data[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
group %in% c("Metals") & analysis_matrix == "total"
, paste0(variable, " tot."),
!group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_LOQ_data[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]

plot_LOQ_data

# calculate total proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
total_samples = .N,
above_loq_samples = sum(!below_loq),
proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable)]

values <- c(0, 1)

# sort variables based on proportion_above_loq
loq_summary <- loq_summary %>%
arrange(proportion_above_loq)

# extract column 'variables'
variable_Loq_list <- loq_summary$variable

# convert the values into variables seperated with ""
variable_Loq_list <- paste0('"' , variable_Loq_list, '"')
# connect values with comma
variable_Loq_list <- paste(variable_Loq_list, collapse = ", ")

cat(variable_Loq_list)

S_sortiert <- c("GenX","6:2 FTS","PFDA","PFNA", "PFOA",
"Carbendazim", "Metolachlor","Iprovalicarb", "Thiabendazole",
"Nicosulfuron", "Terbuthylazine","Benalaxyl", "Boscalid",
"Lindane", "Glyphosate", "Mecoprop", "Terbutryn",
"Sulfamethoxazol", "Ibuprofen","Diclofenac")

# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
total_samples = .N,
above_loq_samples = sum(!below_loq),
proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]

```



```

values <- c(0, 1)

# sort variables based on P_sortiert
loq_summary <- loq_summary %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = S_sortiert)) %>%
  arrange(variable, proportion_above_loq)

#plot selected
ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill = proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
            lwd = 1,
            stat = "identity") +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +

  facet_wrap(~ sampling_station) +
  labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
  scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))
#ggtitle("Proportion of values above LOQ by variable and sample type - selected")

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/02_MP_selected_above_LOQ_2.jpg", width = 6.5, height =
5.5)

##all_other_detected_Pesticides####
plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[group %in% c("Pesticides") & below_loq == FALSE ,
                               .(variable, sample_time_end.UTC, value_eval,
below_loq, unit_of_measure, loq, sampling_station, sample_type, analysis_matrix, group,
type = "Concentration\n µg/l")]

# extract column 'variables'
variable_Loq_list_total <- plot_LOQ_data$variable
# delete duplicates
variable_Loq_list_total <- unique(variable_Loq_list_total)

# convert the values into variables seperated with ""
variable_Loq_list_total <- paste0(' ', variable_Loq_list_total, ' ')

# connect values with comma
variable_Loq_list_total <- paste(variable_Loq_list_total, collapse = ", ")

cat(variable_Loq_list_total)

plot_LOQ_data <- conc_data_oAdd[variable %in% c("AMPA", "Azoxystrobin", "Benalaxyl",
"Penconazole", "Pyrimethanil", "Boscalid", "Carbendazim", "Cyprodinil", "Dimethoate",
"Dimethomorph", "Fenhexamid", "Fludioxonil", "Glyphosate", "Iprovalicarb", "Piperonyl-
butoxide", "Spiroxamine", "Tebuconazol", "Terbutryn", "Trifloxystrobin", "MCPA",
"Mecoprop", "Terbuthylazine", "2,4-D", "Metrafenone", "Chlorotoluron", "Fenuron",
"Imidacloprid", "Thiabendazole", "gamma-HCH (Lindane)", "Diuron", "Thiabendazol, 5-
Hydroxy-", "Atrazine-desethyl", "Dinoseb", "Monolinuron", "Dimethenamid",
"Ethofumesate", "Nicosulfuron", "Prosulfuron", "Metolachlor", "Atrazine", "Tribenuron-
methyl", "Pirimicarb", "Fluopicolide", "Cycloxydim", "Tebufenozide", "Pymetrozine",
"Difenoconazole", "Hexazinone", "Metazachlor", "Florasulam", "Propiconazole",
"Metamitron", "Triflusulfuron-methyl", "2,4,5-T", "Methobromuron", "Flufenacet",
"Metconazole")]
plot_LOQ_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]
plot_LOQ_data[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_LOQ_data
# calculate total proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable)]
values <- c(0, 1)

```

```

# sort variables based on proportion_above_loq
loq_summary <- loq_summary %>%
  arrange(proportion_above_loq)

# extract column 'variables'
variable_Loq_list <- loq_summary$variable

# convert the values into variables seperated with ""
variable_Loq_list <- paste0("'", variable_Loq_list, "'")

# connect values with comma
variable_Loq_list <- paste(variable_Loq_list, collapse = ", ")

cat(variable_Loq_list)

AP_sortiert <- c("Atrazine", "Atrazine-desethyl", "Difenoconazole", "Fenhexamid",
"Florasulam", "Metconazole", "Pymetrozine", "Trifloxystrobin",
"Triflusulfuron-methyl", "Azoxystrobin", "Hexazinone", "Piperonyl-
butoxide", "2,4,5-T", "Chlorotoluron", "Dimethoate", "Dinoseb",
"Fenuron", "Fludioxonil", "Flufenacet", "Fluopicolide", "Monolinuron",
"Pirimicarb", "Cycloxydim", "Metazachlor", "Metamitron",
"Methobromuron", "Thiabendazol, 5-Hydroxy-", "Metrafenone",
"Cyprodinil", "Dimethomorph", "Tribenuron-methyl", "Propiconazole", "Tebufenozide",
"Carbendazim", "Ethofumesate", "Pyrimethanil", "Prosulfuron",
"Metolachlor", "Iprovalicarb", "Thiabendazole", "2,4-D",
"Nicosulfuron", "Penconazole", "Imidacloprid", "Terbuthylazine", "Dimethenamid",
"Diuron", "Benalaxyl", "Boscalid", "Spiroxamine", "Tebuconazol",
"MCPA", "Lindane", "Glyphosate", "Mecoprop", "Terbutryn", "AMPA")

# calculate proportion of values above LOQ
loq_summary <- plot_LOQ_data[, .(
  total_samples = .N,
  above_loq_samples = sum(!below_loq),
  proportion_above_loq = sum(!below_loq) / .N
), by = .(variable, sample_type, sampling_station)]

values <- c(0, 1)

# sort variables based on P_sortiert
loq_summary <- loq_summary %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = AP_sortiert)) %>%
  arrange(variable, proportion_above_loq)

#plot all pesticides above loq
ggplot(loq_summary, aes(x = sample_type, y = variable, fill = proportion_above_loq)) +
  geom_tile(color = "white",
    lwd = 1,
    stat = "identity") +
  geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", proportion_above_loq)), color = "white", size =
4) +

  facet_wrap(~ sampling_station) +
  labs(x = "", y = "", fill = "Sample Type") +
  scale_fill_gradient(low = '#f7f7f7', high = "darkblue", limits = c(0, 1))+
  ggtitle("Pestizide - Gesamt")

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/02_Pesticides_above_LOQ_total.jpg", width = 6.5,
height = 10)
knitr::stitch('R_data_analyse_V05_3_loq_final.r')

```

B.2 R-Skript Durchschnittskonzentration

```
##%#####%##
#
# STRAMOS analyse data
#
# Creation: 06.12.2023 by Nikolaus Weber
# Last edit: 30.08.2024 by Christine Hufnagl
#
##%#####%##
## set WD & Create New Directory
setwd("C:/Users/huc/Downloads/Studium/_Masterarbeit/MA_Christine_Hufnagl_STRAMOS")

## libraries #####
{
  if (!require("data.table")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("data.table", dependencies = TRUE, lib =
Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("data.table", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }
  if (!require("ggplot2")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("ggplot2", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("ggplot2", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }

  if (!require("ggsci")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("ggsci", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("ggsci", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }
  if (!require("NADA")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("NADA", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("NADA", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }

  if (!require("scales")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    if (!require("cowplot", quietly = TRUE)) {
      install.packages("cowplot")
    }
  }
}
library(data.table)
library(ggplot2)
library(NADA) # package for censored data
library(ggsci) #theme plotting
library(dplyr) # for cont.data
library(scales) # for non scient. scales
library(cowplot) # for combining ggplots

## settings for Plotting #####
# defines a design which is suitable for publication
theme_plot <- function() {
  theme_bw() %+replace%
  theme(
    axis.text.x = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
```

```

axis.text.y = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
axis.ticks = element_line(colour = "black", size = 0.2),
axis.title.x = element_text(size = 10, angle = 0, vjust = -0.8, colour =
"black", face = "bold", margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
axis.title.y = element_text(size = 10, angle = 90, vjust = 6, colour =
"black", face = "bold", margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
axis.ticks.length = unit(0.3, "lines"),

legend.background = element_rect(colour=NA),
legend.key = element_blank(),
legend.key.size = unit(1.2, "lines"),
legend.text = element_text(size = 10, colour = "black", margin =
margin(2,0,2,2,"pt")),
legend.title = element_blank(),
legend.position = "right",

panel.background = element_rect(fill = "white", colour = NA),
panel.border = element_rect(fill = NA, colour="black"),
panel.grid.major = element_line(colour = "grey85"),
panel.grid.minor = element_line(colour = "grey90"),
panel.spacing = unit(0.5, "lines"),

strip.background = element_rect(fill = "white", colour = "black"),
strip.text.x = element_text(size = 10),
strip.text.y = element_text(size = 10, angle = -90),

plot.background = element_rect(colour = NA),
plot.title = element_text(size = 11, colour = "black", vjust = 0, face =
"bold", margin = margin(0,5,10,5,"pt")),
plot.margin = unit(c(1, 1, 1, 1), "lines")
)
}

theme_set(theme_plot())

col_grg <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255), rgb(50, 50, 50, maxColorValue = 255))
col_gr <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255))
col_BF_EF <- c("deepskyblue3", "khaki4")
col_samples <- c("deepskyblue3", "khaki4", "grey70")

# log plots
breaks <- 10^(-10:10)
minor_breaks <- rep(0:9, 21)*(10^rep(-10:10, each=10))

## import data #####
import Labdata
conc_data_original <- fread("data_raw/StraMoS_labresults_merged.csv", na.strings =
"",encoding = "Latin-1")
conc_data <- conc_data_original

## modify data #####
### ROS method implementation ###
## Add columns for ROS analysis:
conc_data[, `:=`(
  value_eval = fcase(below_loq == TRUE & !is.na(LOD) & below_LOD == TRUE, LOD, # value
= LOD, wenn unterhalb LOQ & LOD, LOD vorhanden (nicht na)
  below_loq == TRUE & !is.na(loq) & (below_LOD == FALSE |
is.na(below_LOD)), loq, # value = LOQ, wenn unterhalb LOQ, aber über LOD, oder kein LOD
vorhanden (nicht na)
  below_loq == FALSE , value,
  rep_len(TRUE, length(value)), value),

  value_censored_2 = fcase(below_loq == TRUE | below_LOD == TRUE, TRUE,
below_loq == FALSE, FALSE))]

# return modelled value of ros function

```



```

ros_mod <- function(obs,censored){
  n <- length(obs)
  n_not_censored <- length(obs[censored == FALSE])
  n_censored <- length(obs[censored == TRUE])
  share_censored <- n_censored/n
  if(n < 4 & all(!censored)) {
    res <- obs
  } else if (share_censored > 0.8 | n_not_censored < 3) {
    res <- rep(NA_real_,n)
  } else {
    ros_res <- ros(obs,censored)
    res <- ros_res$modeled
  }

  if (length(obs) > length(res)) {
    res <- c(res,rep.int(NA_real_,length(obs) - length(res)))
  }

  result <- data.frame(ros_mod = res)
  return(result)
}

## Try to evaluate an expression and return NA in case of an error:
try_eval_NA <- function(expr) {
  out <- tryCatch(expr,
    error=function(cond) {
      #message("Error calculating statistics from ROS, returning NA")
      # Choose a return value in case of error
      return(NA_real_)
    })
  return(out)
}

conc_data_oAdd <- conc_data[!sample_code %like% "ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
  (sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
    value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2,
    sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,
    Mean_flow,group)]
### include EQS ###
# subset, adding eqs
sub_set <- conc_data[, .N, by = .(group,variable)]
sub_set
xlsx_pfad <- "newDT_variables.csv" #exportieren in xlsx
fwrite(sub_set, xlsx_pfad, sep = ";", dec = ",")

#from newDT_variables, manually eqs added and saved as newDT_variables_eqs.csv
variables_eqs <- fread("newDT_variables_eqs.csv", dec = ",", encoding = "Latin-1")
variables_eqs
conc_data_oAdd <- merge.data.table(conc_data_oAdd,variables_eqs, by = "variable", all.y
= TRUE)
conc_data_oAdd

### SD calculation ###
#A sd per station&variable for high variations between rivers
# Sample data

sub_set_sd_DC<- conc_data[sample_code_related_sample != "" & variable %in%
c("Diclofenac","Carbamazepin")
  & !is.na(value) & !is.nan(value)
  & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "N-07-TC")
  & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "W-16-GS")
  ,.(variable, sample_code, sample_code_related_sample, group,
analysis_matrix, sampling_station, sample_type, value, value_eval, Remark)]
sub_sd_calc_DC <- sub_set_sd_DC[, .(
  mean = mean(value),
  sd_value = sd(value),
  rsd_value = (sd(value) / mean(value)) * 100
), by = .(variable, analysis_matrix, sampling_station,sample_code_related_sample)]

```

```

[order(variable)]

#SD for each sampling station
sd_calc_DC <- sub_sd_calc_DC[, .(
  sd = quantile((sd_value), 0.75),
  rsd = quantile((rsd_value), 0.75)
), by = .(variable,sampling_station)]

sd_calc_DC
#B sd per variable:
# Sample data
sub_set_sd_all <- conc_data[sample_code_related_sample != "" & group %in%
c("Pharmaceuticals","PFCAs","PFASs","PFOA
Substitute","FTS","Pharmaceuticals","Metals","Pesticides")
& !is.na(value) & !is.nan(value)
& !(variable == "Diclofenac")
& !(variable == "Carbamazepin")
& !(variable == "PFHpS" & sample_code == "N-19-TC")
& !(variable == "PFDS" & sample_code == "ADD-13") #W-19-VC
& !(variable == "PFHxS" & sample_code == "W-19-VC") #W-19-
VC
& !(variable == "PFBA" & sample_code == "W-19-VC") #W-19-VC
& !(variable == "PFOS" & sample_code == "ADD-02")
& !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "N-07-TC")
& !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "W-16-GS")
& !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-09") #W-
16-GS
#& !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-19") #W-
26-VC
& !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-03") #(N-
07-TC)
& !(variable == "Zn" & sample_code == "W-07-TC"),
.(variable, sample_code, sample_code_related_sample, group,
analysis_matrix, sampling_station, sample_type, value, value_eval, Remark)]

sub_sd_calc_all_n <- sub_set_sd_all[, .(
  sd_value = sd(value),
  mean = mean(value),
  rsd_value = ifelse(mean(value) == 0, 0, (sd(value) / mean(value)) * 100)
), by = .(variable, analysis_matrix, sampling_station,sample_code_related_sample)]
[order(variable)]

sd_calc_all <- sub_sd_calc_all_n[, .(
  sd = quantile((sd_value), 0.75),
  rsd = (quantile((rsd_value), 0.75))
), by = .(variable)]

sd_calc_all

#### merge SD back into the original data #####
#A- SD for each sampling station and variable
conc_data_oAdd <- merge.data.table(
  conc_data_oAdd,
  sd_calc_DC,
  by = c("variable","sampling_station"), all.x = TRUE)

#B- SD for each sampling station and variable
conc_data_oAdd <- merge.data.table(
  conc_data_oAdd,
  sd_calc_all,
  by = c("variable"), all.x = TRUE)

if ("sd.y" %in% colnames(conc_data_oAdd)) {
  conc_data_oAdd[, sd := fifelse(is.na(sd.x), sd.y, sd.x)]
  conc_data_oAdd[, c("sd.x", "sd.y") := NULL]
}
if ("rsd.y" %in% colnames(conc_data_oAdd)) {
  conc_data_oAdd[, rsd := fifelse(is.na(rsd.x), rsd.y, rsd.x)]
  conc_data_oAdd[, c("rsd.x", "rsd.y") := NULL]
}

```

```

}

conc_data_oAdd
## Calculate_plot_average_MP_group#####
### PFSA's ####

MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("PFBS","PFHxS","PFOS", "PFPeS","6:2
FTS","GenX")]

MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",

(sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,group,sd)]
MP_group_oAdd

#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)),"/",.N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable,sample_type,analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[,c("value_ros") := ros_mod(value_eval,value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"total" , paste0(variable, " tot."),
!group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_PFSA <- melt.data.table(
plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_PFSA =
mean(value_ros)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure,analysis_matrix,loq, lod, sd,eqs)],
id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure","analysis_matrix","loq","lod","sd","eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_PFSA[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",

```

```

sample_type == "volume proportional", "VC"]])
# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
    sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
    sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
    sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
    sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
    sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
    sample(sample_dates[25:26], 1))

  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
    .(value = mean(value_ros),
      sample_type = "GS"),
    .(variable, sampling_station)]
  return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_PFSA <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
  dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
  rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
  dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

# sort data based on chain-length
PFSA_sortiert_short <- c("PFBS", "PFPeS", "PFHxS", "PFOS", "GenX", "6:2 FTS")
mean_grab_sample_MP_PFSA$variable <- factor(mean_grab_sample_MP_PFSA$variable,
  levels = PFSA_sortiert_short)
mean_lab_MP_PFSA$variable <- factor(mean_lab_MP_PFSA$variable,
  levels = PFSA_sortiert_short)

####Plot PFSAs ####
PFSA3 <- ggplot(mean_lab_MP_PFSA, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_PFSA, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
    labels = label_number(accuracy = 0.1,
      decimal.mark = ",",
      big.mark = ".")) + # # Verhindert
wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red"),
    labels = c("TC" = "zeitprop. \nMischproben \nDurchschnittskonz.",
      "VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
      "GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
      "LOD" = "NG",
      "LOQ" = "BG",
      "eqs" = "RW"
    )) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"

```

```

= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
  labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
             "VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz."),
             "GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
             "eqs" = "RW"
  ) +
geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "TC"],
  aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
  width = 0.08,
  position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "VC"],
  aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
  width = 0.08,
  position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5) + #
create a line
geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
theme(plot.caption = element_text(hjust = 0)) +
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
  axis.text.x = element_text(angle = -90)) +
labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_PFSA3 <- PFSA3 + theme()
p_PFSA3
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/PFSAs_FTS_Substit_average_conc_sample_type_ROS.jpg",
width = 7.5, height = 5.5)

### PFCAs ###
MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("PFBA", "PFHpA", "PFHxA", "PFOA",
"PFPeA", "PFNA", "PFDA")]

MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",
.
(sample_code, variable, analysis_matrix, sample_type, unit_of_measure,
  value_eval, lod, loq, sampling_station, value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC, group, sd)]

MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
))),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
))),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)), "/", .N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable, sample_type, analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[, c("value_ros") := ros_mod(value_eval, value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

```



```

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
                                group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"total"      , paste0(variable, " tot."),
                                !group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]
plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_PFCA <- melt.data.table(
  plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample",
                        .(mean_lab_MP_PFCA = mean(value_ros, na.rm = TRUE)),
                        .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure, analysis_matrix, loq, lod, sd, eqs)],
  id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure", "analysis_matrix", "loq", "lod", "sd", "eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_PFCA[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                       sample_type == "time proportional", "TC",
                                       sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
                    sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
                    sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
                    sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
                    sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
                    sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
                    sample(sample_dates[25:26], 1))

  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
                .(value = mean(value_ros),
                  sample_type = "GS"),
                .(variable, sampling_station)]
  return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_PFCA <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
                                rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))
# sort data based on chain-length
PFCA_sortiert_short <- c("PFBA", "PFPeA", "PFHxA", "PFHpA", "PFOA", "PFNA", "PFDA")

mean_grab_sample_MP_PFSA$variable <- factor(mean_grab_sample_MP_PFSA$variable,
                                           levels = PFCA_sortiert_short)
mean_lab_MP_PFSA$variable <- factor(mean_lab_MP_PFSA$variable,
                                   levels = PFCA_sortiert_short)

####Plot PFCAs ####

```

```

PFCA <- ggplot(mean_lab_MP_PFCA, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFCA[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFCA[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_PFCA, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
labels = label_number(accuracy = 0.1,
decimal.mark = ",",
big.mark = ".")) + # # Verhindert

wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
)) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
)) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFCA[sample_type == "TC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFCA[sample_type == "VC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5)+ #
create a line
  theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
  theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
axis.text.x = element_text(angle = -90))+
  labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_PFCA <- PFCA + theme()
p_PFCA
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/PFCAs_average_conc_sample_type_ROS.jpg", width = 7.5,
height = 5.5)

# Combine the two plots
PFCA<- PFCA + theme(legend.position = "none")
combined_plot <- plot_grid(PFCA,p_PFS3,
ncol = 1, align = "v", axis = "tb",
rel_heights = c(0.8,1)) # 2:1 Verhältnis für 80% und 20%

combined_plot
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_PFCAs_PFSAs_FTS_GenX_DS_comb.jpg", width = 6.5,
height = 7.5)

### Pharmaceuticals #####

```

```

MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("Carbamazepin", "Diclofenac", "Ibuprofen",
"Sulfamethoxazol")]
MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",

(sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,group,sd)]

MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
))),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
))),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)), "/", .N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable,sample_type,analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[,c("value_ros") := ros_mod(value_eval,value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"total" , paste0(variable, " tot."),
!group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_Pharma <- melt.data.table(
plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_Pharma =
mean(value_ros)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure,analysis_matrix,loq, lod, sd,eqs)],
id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure","analysis_matrix","loq","lod","sd","eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_Pharma[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

```

```

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
                      sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
                      sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
                      sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
                      sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
                      sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
                      sample(sample_dates[25:26], 1))

  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
                  .(value = mean(value_ros),
                    sample_type = "GS"),
                  .(variable, sampling_station)]

  return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_Pharma <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

#### Plot Pharma ####
p3 <- ggplot(mean_lab_MP_Pharma, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pharma, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5) + #
create a line
  geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ

```

```

geom_hline(aes(yintercept = lod, color = "LOD"), linetype = "dotdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOD

theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
      axis.text.x = element_text(angle = -90))+
labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP3 <- p3 + theme()
p_MP3
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pharma_DS.jpg", width = 7.5, height = 5.5)

#### Plot Pharma all####
p3 <- ggplot(mean_lab_MP_Pharma, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pharma, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_wrap(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y", nrow = 1) + expand_limits(y
= 0) +

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop. \nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop. \nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5)+ #
create a line
  geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
  geom_hline(aes(yintercept = lod, color = "LOD"), linetype = "dotdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOD

  theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
  theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
        axis.text.x = element_text(angle = -90))+
  labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP3 <- p3 + theme()
p_MP3
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pharma_xn.jpg", width = 7.5, height = 5.5)

MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("Diclofenac") & sampling_station==
"Nodbach"]

```



```

MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",
  (sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
    value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2, eqs,
    sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,group,sd)]

MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
  ros(value_eval, value_censored_2)
)),
  mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
    ros(value_eval, value_censored_2)
)),
  share_values_censored =
    round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
  Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
    sum(value_censored_2)), "/", .N),
  Values_not_censored = (.N-
    sum(value_censored_2)),
  highest_loq = max(loq),
  highest_lod = max(lod)),
  .(sampling_station, variable, group, sample_type,
    analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable,sample_type,analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
  variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
  NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
  NA_real_)]

MP_group_oAdd[,c("value_ros") := ros_mod(value_eval,value_censored_2),
  by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
  "dissolved", paste0(variable, " dis."),
  group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
  "total", paste0(variable, " tot."),
  !group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_average_conc_MP[, variable :=factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_Pharma <- melt.data.table(
  plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_Pharma =
    mean(value_ros), .(sampling_station, sample_type, variable,
    unit_of_measure,analysis_matrix,loq, lod, sd,eqs)],
  id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
    "unit_of_measure","analysis_matrix","loq","lod","sd","eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_Pharma[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
  sample_type == "time proportional", "TC",
  sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==

```

```

"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
    sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
    sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
    sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
    sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
    sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
    sample(sample_dates[25:26], 1))

  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
    .(value = mean(value_ros),
      sample_type = "GS"),
    .(variable, sampling_station)]

  return(dat_mean)
}
# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_Pharma <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
  rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

#### Plot Pharma ####
p3 <- ggplot(mean_lab_MP_Pharma, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pharma, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +

  # scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to
log10
  # labels = label_number(accuracy = 0.1,
  # decimal.mark = ",",
  # big.mark = ".")) + # # Verhindert
wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
  labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
)) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
  labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
)) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "TC"],
  aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
  width = 0.08,
  position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pharma[sample_type == "VC"],

```

```

aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5)+ #
create a line
geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
geom_hline(aes(yintercept = lod, color = "LOD"), linetype = "dotdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOD

theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
axis.text.x = element_text(angle = -90))+
labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP_D_3 <- p3 + theme()
p_MP_D_3
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pharma_D.jpg", width = 2, height = 5.5)

```

```

### Pesticides #####
####A Top5 ####
MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("Mecoprop", "AMPA", "Terbutryn",
"Glyphosate", "gamma-HCH (Lindane)")]
MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",

(sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,group,sd)]

MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)),"/",.N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable,sample_type,analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[,c("value_ros") := ros_mod(value_eval,value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]
plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)

```

```

mean_lab_MP_Pe_T5 <- melt.data.table(
  plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_Pe_T5 =
mean(value_ros)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure, analysis_matrix, loq, lod, sd, eqs)],
  id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure", "analysis_matrix", "loq", "lod", "sd", "eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_Pe_T5[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                         sample_type == "time proportional", "TC",
                                         sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
                      sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
                      sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
                      sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
                      sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
                      sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
                      sample(sample_dates[25:26], 1))
  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
                  .(value = mean(value_ros),
                    sample_type = "GS"),
                  .(variable, sampling_station)]
  return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_Pe_T5 <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

##### Plot Pesticides #####
p3A <- ggplot(mean_lab_MP_Pe_T5, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_T5[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_T5[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pe_T5, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
labels = label_number(accuracy = 0.001,
decimal.mark = ",",
big.mark = ".")) + # # Verhindert

wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"

```

```

    )) +
    scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
    labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
    "VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
    "GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
    "eqs" = "RW"
    )) +
    geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_T5[sample_type == "TC"],
    aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
    width = 0.08,
    position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
    geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_T5[sample_type == "VC"],
    aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
    width = 0.08,
    position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
    geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5) + #
create a line
    geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
    theme(plot.caption = element_text(hjust = 0)) +
    theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
    axis.text.x = element_text(angle = -90)) +
    labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP3A <- p3A + theme()
p_MP3A
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pesticide_DS_T5.jpg", width = 7.5, height = 5.5)

####B Top 6-12 ####
MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("MCPA", "Tebuconazol", "Spiroxamine",
"Boscalid", "Diuron", "Imidacloprid", "Dimethenamid")]
MP_group <- MP_group[!(variable == "Spiroxamine" & sample_code %in% c("W-03-GS", "W-03-
TC", "W-03-VC"))]
MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",

.
(sample_code, variable, analysis_matrix, sample_type, unit_of_measure,
value_eval, lod, loq, sampling_station, value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC, group, sd)]
MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)), "/", .N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable, sample_type, analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[, c("value_ros") := ros_mod(value_eval, value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

```



```

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
                                group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"total"      , paste0(variable, " tot."),
                                !group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_Pe_T6_12 <- melt.data.table(
  plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_Pe_T6_12 =
mean(value_ros)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure, analysis_matrix, loq, lod, sd, eqs)],
  id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure", "analysis_matrix", "loq", "lod", "sd", "eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_Pe_T6_12[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                sample_type == "time proportional",  "TC",
                                sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
                    sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
                    sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
                    sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
                    sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
                    sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
                    sample(sample_dates[25:26], 1))

  # calc the means
  dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
                .(value = mean(value_ros),
                  sample_type = "GS"),
                .(variable, sampling_station)]

  return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_Pe_T6_12 <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))
mean_lab_MP_Pe_T6_12_W <- mean_lab_MP_Pe_T6_12[sampling_station == "Wulka"]
mean_grab_sample_MP_Pe_T6_12_W <- mean_grab_sample_MP_Pe_T6_12[sampling_station ==
"Wulka"]

##### Plot Pesticides #####

```

```
p3B <- ggplot(mean_lab_MP_Pe_T6_12, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_T6_12[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_T6_12[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pe_T6_12, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
labels = label_number(accuracy = 0.01,
decimal.mark = ",",
big.mark = ".")) + # # Verhindert

wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
)) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
)) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_T6_12[sample_type == "TC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_T6_12[sample_type == "VC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5)+ #
create a line
  geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikale line for LOQ
  theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
  theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
axis.text.x = element_text(angle = -90))+
  labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP3b <- p3B + theme()
p_MP3b
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pesticide_DS_5-11NW.jpg", width = 7.5, height =
5.5)

####C other pesticides with ROS 11-17 ####
MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in%
c("Terbutylazine", "Penconazole", "Nicosulfuron", "2,4-D", "Benalaxyl",
"Thiabendazole", "Metolachlor",
"Carbendazim"
)]
MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",
.
(sample_code, variable, analysis_matrix, sample_type, unit_of_measure,
value_eval, lod, loq, sampling_station, value_censored_2, eqs,
sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC, group, sd)]
```

```

MP_group_oAdd
#1.apply ROS
# return modelled value of ros function
data_median_conc <- MP_group_oAdd[, .(median_conc = try_eval_NA(NADA::median(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
mean_conc = try_eval_NA(NADA::mean(
ros(value_eval, value_censored_2)
)),
share_values_censored =
round(sum(value_censored_2)/.N, 2),
Ratio_values_not_censored =paste0((.N-
sum(value_censored_2)), "/", .N),
Values_not_censored = (.N-
sum(value_censored_2)),
highest_loq = max(loq),
highest_lod = max(lod)),
.(sampling_station, variable, group, sample_type,
analysis_matrix, unit_of_measure)][order(variable,sample_type,analysis_matrix)]
MP_group_oAdd[, try_eval_NA(NADA::ros(value, value_eval, value_censored_2)),
variable]$model

# Remove scoring for values that don't meet method criteria
data_median_conc[Values_not_censored < 3, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]
data_median_conc[share_values_censored > 0.80, `:=`(median_conc = NA_real_, mean_conc =
NA_real_)]

MP_group_oAdd[,c("value_ros") := ros_mod(value_eval,value_censored_2),
by = .(sampling_station, variable, analysis_matrix, sample_type)]

#2. plot mit ROS
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := fcase( group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"dissolved", paste0(variable, " dis."),
group %in% c("Metals") & analysis_matrix ==
"total" , paste0(variable, " tot."),
!group %in% c("Metals")
, variable)]

plot_average_conc_MP[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_ros (after ROS)
mean_lab_MP_Pe_ot <- melt.data.table(
plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_Pe_ot =
mean(value_ros)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure,analysis_matrix,loq, lod, sd,eqs)],
id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure","analysis_matrix","loq","lod","sd","eqs"), variable.name = "source")
mean_lab_MP_Pe_ot[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional",
"VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"
FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
# subset to only grab samples
dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
# extract the samples
sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
# select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),

```

```

        sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
        sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
        sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
        sample(sample_dates[25:26], 1))

# calc the means
dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
               .(value = mean(value_ros),
                 sample_type = "GS"),
               .(variable, sampling_station)]

return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_Pe_ot <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
                                   rbindlist(lapply(1:n, FUN =
FUN_calc_mean_random_GS, dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

mean_lab_MP_Pe_ot <- mean_lab_MP_Pe_ot[sampling_station== "Wulka"]
mean_grab_sample_MP_Pe_otr<- mean_grab_sample_MP_Pe_ot [sampling_station== "Wulka"]

##### Plot Pesticides #####
p3c <- ggplot(mean_lab_MP_Pe_ot, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_ot[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_Pe_ot[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_Pe_otr, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
               labels = label_number(accuracy = 0.01,
                                     decimal.mark = ",",
                                     big.mark = ".")) + # # Verhindert

wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop.\nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_ot[sample_type == "TC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_Pe_ot[sample_type == "VC"],
aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
width = 0.08,
position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5)+ #
create a line

```

```

geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +
# vertikal line for LOQ
theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
      axis.text.x = element_text(angle = -90))+
labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (ROS)"))

p_MP3c <- p3c + theme()
p_MP3c
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pesticide_DS_12-20NW.jpg", width = 7.5, height =
5.5)

# Combine the two plots using cowplot
p_Mc3B<- p_MP3b + theme(legend.position = "none")
combined_plot <- plot_grid(p_Mc3B,p_MP3c,
                           ncol = 1, align = "v", axis = "tb",
                           rel_heights = c(1,1)) # 2:1 Verhältnis für 80% und 20%
combined_plot
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_Pesticide_DS_6-20.jpg", width = 9.5, height = 6.5)

#### Plot Value_eval####
# import Labdata
conc_data_original <- fread("data_raw/StraMoS_labresults_merged.csv", na.strings =
"",encoding = "Latin-1")
conc_data <- conc_data_original
#### Set Environment variables
Sys.setenv(TZ='UTC') ## Damit die Datenbank richtige Zeitstempel liefert

## set all data to a time window
conc_data <- conc_data[sample_time_start_UTC <= "2024-06-25 12:25:00" &
sample_time_start_UTC >= "2023-06-27 12:31:00"]#[!sample_code %like% "ADD|-X"]
continuous_data <- continuous_data[time <= "2024-06-25 12:25:00" & time >= "2023-06-27
12:31:00"][order(station,variable,time)]

## Add columns for ROS analysis:
conc_data[, `:=`(
  value_eval = fcase(below_loq == TRUE & !is.na(lod) & below_lod == TRUE, lod,# value
= LOD, wenn unterhalb LOQ & LOD, LOD vorhanden (nicht na)
                    below_loq == TRUE & !is.na(loq) & (below_lod == FALSE |
is.na(below_lod)), (loq/2), # value = LOQ, wenn unterhalb LOQ, aber über LOD, oder kein
LOD vorhanden (nicht na)
                    below_loq == FALSE ,
                    rep_len(TRUE, length(value)), value),

  value_censored_2 = fcase(below_loq == TRUE | below_lod == TRUE, TRUE,
                           below_loq == FALSE, FALSE))]

conc_data_oAdd <- conc_data[!sample_code %like% "ADD-"& !sample_code %like% "-X5",
                           .
                           (sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
                           value_eval,lod,loq,sampling_station,value_censored_2,
                           sample_time_start_UTC,sample_time_end_UTC,
                           Mean_flow,group)]
##### include EQS #####
# subset, adding eqs
sub_set <- conc_data[, .N, by = .(group,variable)]
sub_set
xlsx_pfad <- "newDT_variables.csv" #exportieren in xlsx
fwrite(sub_set, xlsx_pfad, sep = ";", dec = ",",)

#from newDT_variables, manually eqs added and saved as newDT_variables_eqs.csv
variables_eqs <- fread("newDT_variables_eqs.csv", dec = ",", encoding = "Latin-1")
variables_eqs
conc_data_oAdd <- merge.data.table(conc_data_oAdd,variables_eqs, by = "variable", all.y
= TRUE)
conc_data_oAdd

##### SD calculation #####
#A sd per station&variable for high variations between rivers

```



```
# Sample data
```

```
sub_set_sd_DC<- conc_data[sample_code_related_sample != ""& variable %in%  
c("Diclofenac","Carbamazepin")  
      & !is.na(value) & !is.nan(value)  
      & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "N-07-TC")  
      & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "W-16-GS")  
      ,.(variable, sample_code, sample_code_related_sample, group,  
analysis_matrix, sampling_station, sample_type, value, value_eval, Remark)]
```

```
sub_sd_calc_DC <- sub_set_sd_DC[, .(  
  mean = mean(value),  
  sd_value = sd(value),  
  rsd_value = (sd(value) / mean(value)) * 100  
) , by = .(variable, analysis_matrix, sampling_station,sample_code_related_sample)]  
[order(variable)]
```

```
#SD for each sampling station
```

```
sd_calc_DC <- sub_sd_calc_DC[, .(  
  sd = quantile((sd_value), 0.75),  
  rsd = quantile((rsd_value), 0.75)  
) , by = .(variable,sampling_station)]
```

```
sd_calc_DC
```

```
#B sd per variable:
```

```
# Sample data
```

```
sub_set_sd_all <- conc_data[sample_code_related_sample != ""& group %in%  
c("Pharmaceuticals","PFCAs","PFASs","PFOA  
Substitute","FTS","Pharmaceuticals","Metals","Pesticides")  
      & !is.na(value) & !is.nan(value)  
      & !(variable == "Diclofenac")  
      & !(variable == "Carbamazepin")  
      & !(variable == "PFHpS" & sample_code == "N-19-TC")  
      & !(variable == "PFDS" & sample_code == "ADD-13") #W-19-VC  
      & !(variable == "PFHxS" & sample_code == "W-19-VC") #W-19-  
VC  
      & !(variable == "PFBA" & sample_code == "W-19-VC") #W-19-VC  
      & !(variable == "PFOS" & sample_code == "ADD-02")  
      & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "N-07-TC")  
      & !(variable == "Diclofenac" & sample_code == "W-16-GS")  
      & !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-09") #W-  
16-GS  
      & !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-19") #W-  
26-VC  
      & !(variable == "Ibuprofen" & sample_code == "ADD-03") #(N-  
07-TC)  
      & !(variable == "Zn" & sample_code == "W-07-TC"),  
      .(variable, sample_code, sample_code_related_sample, group,  
analysis_matrix, sampling_station, sample_type, value, value_eval, Remark)]  
sub_sd_calc_all_n <- sub_set_sd_all[, .(  
  sd_value = sd(value),  
  mean = mean(value),  
  rsd_value = ifelse(mean(value) == 0, 0, (sd(value) / mean(value)) * 100)  
) , by = .(variable, analysis_matrix, sampling_station,sample_code_related_sample)]  
[order(variable)]
```

```
sd_calc_all <- sub_sd_calc_all_n[, .(  
  sd = quantile((sd_value), 0.75),  
  rsd = (quantile((rsd_value), 0.75))  
) , by = .(variable)]
```

```
sd_calc_all
```

```
#A- SD for each sampling station and variable
```

```
conc_data_oAdd <- merge.data.table(  
  conc_data_oAdd,  
  sd_calc_DC,
```

```

by = c("variable", "sampling_station"), all.x = TRUE)

#B- SD for each sampling station and variable
conc_data_oAdd <- merge.data.table(
  conc_data_oAdd,
  sd_calc_all,
  by = c("variable"), all.x = TRUE)

if ("sd.y" %in% colnames(conc_data_oAdd)) {
  conc_data_oAdd[, sd := fifelse(is.na(sd.x), sd.y, sd.x)]
  conc_data_oAdd[, c("sd.x", "sd.y") := NULL]
}

if ("rsd.y" %in% colnames(conc_data_oAdd)) {
  conc_data_oAdd[, rsd := fifelse(is.na(rsd.x), rsd.y, rsd.x)]
  conc_data_oAdd[, c("rsd.x", "rsd.y") := NULL]
}

conc_data_oAdd

#### PFSAAs ####

MP_group <- conc_data_oAdd [variable %in% c("PFBS", "PFHxS", "PFOS", "PFPeS", "GenX",
                                           "ADONA", "6:2 FTS")]
MP_group_oAdd <- MP_group[!sample_code %like% "ADD-",
  (sample_code, variable, analysis_matrix, sample_type, unit_of_measure,
    value_eval, lod, loq, sampling_station, value_censored_2, eqs,
  sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC, group, sd)]
MP_group_oAdd

#2. plot mit VE
plot_average_conc_MP <- MP_group_oAdd
plot_average_conc_MP[, variable := factor(variable, levels =
plot_average_conc_MP[order(group), unique(variable)], ordered = T)]
plot_average_conc_MP[, sampling_station := factor(sampling_station, levels = c("Wulka",
"Nodbach"), ordered = T)]

# calc mean from VC and TC samples from value_eval
mean_lab_MP_PFSA <- melt.data.table(
  plot_average_conc_MP[sample_type != "grab sample", .(mean_lab_MP_PFSA =
mean(value_eval)), .(sampling_station, sample_type, variable,
unit_of_measure, analysis_matrix, loq, lod, sd, eqs)],
  id.vars = c("sampling_station", "sample_type", "variable",
"unit_of_measure", "analysis_matrix", "loq", "lod", "sd", "eqs"), variable.name = "source")

mean_lab_MP_PFSA[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]

# calc mean from semi-random grab samples
n <- 2^13; n_label <- "2^13"

FUN_calc_mean_random_GS <- function(dat = plot_average_conc_MP[sampling_station ==
"Wulka"], n = 100) {
  # subset to only grab samples
  dat <- dat[sample_type == "grab sample"]
  # extract the samples
  sample_dates <- dat[, unique(sample_code)]
  # select random samples from 1 month pairs (to ensure semi-random selection)
  selected_dates <- c(sample(sample_dates[1:2], 1), sample(sample_dates[3:4], 1),
    sample(sample_dates[5:6], 1), sample(sample_dates[7:8], 1),
    sample(sample_dates[9:10], 1), sample(sample_dates[11:12], 1),
    sample(sample_dates[13:14], 1), sample(sample_dates[15:16], 1),
    sample(sample_dates[17:18], 1), sample(sample_dates[19:20], 1),
    sample(sample_dates[21:22], 1), sample(sample_dates[23:24], 1),
    sample(sample_dates[25:26], 1))

```

```

# calc the means
dat_mean <- dat[sample_code %in% selected_dates,
               .(value = mean(value_eval),
                 sample_type = "GS"),
               .(variable, sampling_station)]
return(dat_mean)
}

# Repeat the function 'n' times using replicate
mean_grab_sample_MP_PFSA <- rbind(rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Wulka"])),
                                rbindlist(lapply(1:n, FUN = FUN_calc_mean_random_GS,
dat = plot_average_conc_MP[sampling_station == "Nodbach"])))

####Plot PFSAs ####

# sort data based on chain-length
PFSA_sortiert_short <- c("PFBS", "PFPeS", "PFHxS", "PFOS", "GenX", "ADONA", "6:2 FTS")
mean_grab_sample_MP_PFSA$variable <- factor(mean_grab_sample_MP_PFSA$variable,
                                             levels = PFSA_sortiert_short)
mean_lab_MP_PFSA$variable <- factor(mean_lab_MP_PFSA$variable,
                                    levels = PFSA_sortiert_short)

PFSA_VE <- ggplot(mean_lab_MP_PFSA, aes(x = sampling_station, y = value, color =
sample_type)) +
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "TC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_point(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "VC"], size = 1.6, shape = 4,
stroke = 1.3, position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_boxplot(data = mean_grab_sample_MP_PFSA, aes(fill = sample_type), color =
"black", position = position_nudge(x = c(-0.2)), width = 0.20) + # from samples
  facet_grid(~variable+unit_of_measure, scales = "free_y") + # split graphs into
subgraphs
  expand_limits(y = 0) +
  scale_y_log10(breaks = breaks, minor_breaks = minor_breaks, # change y-Axis to log10
               labels = label_number(accuracy = 0.1,
                                     decimal.mark = ",",
                                     big.mark = ".")) + # # Verhindert

wissenschaftliche Notation

  scale_color_manual(values = c("TC" = "#E69F00", "VC" = "#56B4E9", "GS" = "grey45",
"LOQ" = "darkblue", "LOD" = "khaki4", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop. \nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"LOD" = "NG",
"LOQ" = "BG",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  scale_fill_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "GS" = "grey45", "eqs" = "red" ),
                    labels = c("TC" = "zeitprop. \nMischproben \nDurchschnittskonz.",
"VC" = "volumenprop. \nMischproben
\nDurchschnittskonz.",
"GS" = "Verteilung \nStichproben\nDurchschnittskonz.",
"eqs" = "RW"
                    )) +
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "TC"],
               aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
               width = 0.08,
               position = position_nudge(x = c(0.1))) + # from samples
  geom_errorbar(data = mean_lab_MP_PFSA[sample_type == "VC"],
               aes(ymin = value - sd, ymax = value + sd),
               width = 0.08,
               position = position_nudge(x = c(0.3))) + # from samples
  geom_hline(aes(yintercept = eqs, color = "eqs"), linetype = "solid", size = 0.5) + #
create a line
  geom_hline(aes(yintercept = loq, color = "LOQ"), linetype = "longdash", size = 0.5) +

```

```
# vertikal line for LOQ

theme(plot.caption = element_text(hjust = 0))+
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
      axis.text.x = element_text(angle = -90))+
labs(x = NULL, y = expression("Durchschnittliche Konzentration (VE)"))

p_PFSA_VE <- PFSA_VE + theme()
p_PFSA_VE

ggsave(filename = "plots/MA_Plot/01_DS_VE_PFSAs.jpg", width = 6.5, height = 4.5)
```

B.3 R-Skript Heatmaps und zeitliche Variabilität


```

#####
# STRAMOS analyse data #
# heatmaps - seasonal change #
# Creation: 01.04.2024 by Nikolaus Weber & #
# Christine Hufnagl #
# Last edit: 30.08.2024 by Christine Hufnagl #
#####

## libraries #####
{
  if (!require("data.table")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("data.table", dependencies = TRUE, lib =
Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("data.table", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }
  if (!require("ggplot2")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("ggplot2", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("ggplot2", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }

  if (!require("ggsci")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("ggsci", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("ggsci", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }

  if (!require("NADA")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
    install.packages("NADA", dependencies = TRUE, lib = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
    library("NADA", lib.loc = Sys.getenv("R_LIBS_USER"))
  }

  if (!require("scales")) {
    if (!file.access(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), 2)) {
      dir.create(Sys.getenv("R_LIBS_USER"), recursive = TRUE)
    }
  }
  if (!require("cowplot", quietly = TRUE)) {
    install.packages("cowplot")
  }
}

library(data.table)
library(ggplot2)
library(ggsci) #theme plotting
library(dplyr) # for cont.data
library(scales) # for non scient. scales
library(cowplot) # for combining ggplots
## settings for Plotting #####
# defines a design which is suitable for publication
theme_plot <- function() {
  theme_bw() %+replace%
  theme(
    axis.text.x = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
    axis.text.y = element_text(size = 10 , lineheight = 1, colour = "black",
margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
    axis.ticks = element_line(colour = "black", size = 0.2),
    axis.title.x = element_text(size = 10, angle = 0, vjust = -0.8, colour =
"black", face = "bold", margin = margin(3,5,3,5,"pt")),
    axis.title.y = element_text(size = 10, angle = 90, vjust = 6, colour =

```

```

"black", face = "bold", margin = margin(5,3,5,1,"pt")),
  axis.ticks.length = unit(0.3, "lines"),

  legend.background = element_rect(colour=NA),
  legend.key =       element_blank(),
  legend.key.size =   unit(1.2, "lines"),
  legend.text =       element_text(size = 10, colour = "black", margin =
margin(2,0,2,2,"pt")),
  legend.title =      element_blank(),
  legend.position =    "right",

  panel.background =  element_rect(fill = "white", colour = NA),
  panel.border =      element_rect(fill = NA, colour="black"),
  panel.grid.major =  element_line(colour = "grey85"),
  panel.grid.minor =  element_line(colour = "grey90"),
  panel.spacing =     unit(0.5, "lines"),

  strip.background =  element_rect(fill = "white", colour = "black"),
  strip.text.x =      element_text(size = 10),
  strip.text.y =      element_text(size = 10, angle = -90),

  plot.background =   element_rect(colour = NA),
  plot.title =        element_text(size = 11, colour = "black", vjust = 0, face =
"bold", margin = margin(0,5,10,5,"pt")),
  plot.margin =       unit(c(1, 1, 1, 1), "lines")
)
}

theme_set(theme_plot())

col_grg <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255), rgb(50, 50, 50, maxColorValue = 255))
col_gr <- c(rgb(33, 89, 46, maxColorValue = 255), rgb(230, 75, 52, maxColorValue =
255))
col_BF_EF <- c("deepskyblue3", "khaki4")
col_samples <- c("deepskyblue3", "khaki4", "grey70")

# log plots
breaks <- 10^(-10:10)
minor_breaks <- rep(0:9, 21)*(10^rep(-10:10, each=10))

## import data #####

# import Labdata
conc_data_original <- fread("data_raw/StraMoS_labresults_merged.csv", na.strings = "",
encoding = "Latin-1")

conc_data <- conc_data_original

#import continuous_data
continuous_data <-
fread("continuous_data/StraMoS_continuous_measurement_Q_TSS_TDS_EC.csv", encoding =
"Latin-1")

# Convert German decimal commas to standard decimal points
continuous_data$value <- as.numeric(sub(",", ".", continuous_data$value))
continuous_data

### Set Environment variables
Sys.setenv(TZ='UTC') ## Damit die Datenbank richtige Zeitstempel liefert

## set all data to a time window
conc_data <- conc_data[sample_time_start_UTC <= "2024-06-25 12:25:00" &
sample_time_start_UTC >= "2023-06-27 12:31:00"]#[!sample_code %like% "ADD|-X"]
continuous_data <- continuous_data[time <= "2024-06-25 12:25:00" & time >= "2023-06-27
12:31:00"][order(station,variable,time)]

```

```

#tourism_data from stat.austria for Margarethen,EU,BGLD
tourism_data <- fread("stat_austria/tourism_data.csv", encoding = "Latin-1")
tourism_data

# Überprüfen des Datentyps von 'tourism_data'
class(tourism_data$overnights_M)
#class(filtered_data$value_eval)
class(conc_data$sample_time_end.UTC )

# Konvertieren der Zeitvariable in POSIXct
tourism_data$time <- as.POSIXct(tourism_data$time, format = "%d.%m.%Y")
tourism_data

## understand the data #####

# check how many substance classes exist
conc_data[, .N, group]
continuous_data[, .N, variable]

## modify data #####
conc_data[, `:=`(
  value_eval = fcase(below_loq == TRUE & !is.na(LOD) & below_LOD == TRUE, LOD, # value
    = LOD, wenn unterhalb LOQ & LOD, LOD vorhanden (nicht na)
    below_loq == TRUE & !is.na(LOQ) & (below_LOD == FALSE |
is.na(below_LOD)), LOQ, # value = LOQ, wenn unterhalb LOQ, aber über LOD, oder kein LOD
vorhanden (nicht na)
    below_loq == FALSE ,
    rep_len(TRUE, length(value)), value),
  value_censored_2 = fcase(below_loq == TRUE | below_LOD == TRUE, TRUE,
    below_loq == FALSE, FALSE))]

conc_data_oAdd <- conc_data[!sample_code %like% "ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
  (sample_code,variable,analysis_matrix,sample_type,unit_of_measure,
    value_eval,LOD,LOQ,sampling_station,value_censored_2,
    sample_time_start.UTC,sample_time_end.UTC,
Mean_flow,group)]
### include EQS ###
# subset, adding eqs
sub_set <- conc_data[, .N, by = .(group,variable)]
sub_set
xlsx_pfad <- "newDT_variables.csv" #exportieren in xlsx
fwrite(sub_set, xlsx_pfad, sep = ";", dec = ",")

#from newDT_variables, manually eqs added and saved as newDT_variables_eqs.csv
variables_eqs <- fread("newDT_variables_eqs.csv", dec = ",", encoding = "Latin-1")
variables_eqs
conc_data_oAdd <- merge.data.table(conc_data_oAdd,variables_eqs, by = "variable", all.y
= TRUE)
conc_data_oAdd

###Heatmap - Pesticides ###
####AMPA_Glyph_extra####
plot_tile_data <- conc_data [variable %in% c("Iprovalicarb",
"Carbendazim","Penconazole", "Terbuthylazine","Nicosulfuron",
"Metolachlor","Dimethenamid","Benalaxyl","Imidacloprid","Thiabendazole", "2,4-D",
"Spiroxamine","Boscalid",
"Diuron","Tebuconazol", "MCPA", "Terbutryn","gamma-HCH (Lindane)", "Mecoprop"
) & !sample_code %like% "ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
.(variable, below_loq, sample_time_end.UTC, value_eval, unit_of_measure, LOQ,
sampling_station, sample_type, group, type = "ng/l")]

plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",

```

```

sample_type == "volume proportional", "VC")]

plot_tile_data[variable == "gamma-HCH (Lindane)", variable := "Lindane"]

#sort variables according to their frequency
frequency_data <- plot_tile_data %>%
  count(variable, name = "frequency")

# calculate mean concentration per variable
concentration_data <- plot_tile_data %>%
  group_by(variable) %>%
  summarize(mean_concentration = mean(value_eval))

# combine frequency and concentration data
combined_data <- frequency_data %>%
  left_join(concentration_data, by = "variable") %>%
  arrange(frequency, mean_concentration)

plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = combined_data$variable))

P_sortiert <- c("Carbendazim", "Metolachlor", "Iprovalicarb", "Thiabendazole", "2,4-D",
"Nicosulfuron", "Penconazole", "Imidacloprid", "Terbuthylazine", "Dimethenamid",
"Diuron", "Benalaxyl", "Boscalid", "Spiroxamine", "Tebuconazol",
"MCPA", "Lindane", "Glyphosate", "Mecoprop", "Terbutryn", "AMPA")

# sort variables based on P_sortiert
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = P_sortiert)) %>%
  arrange(variable, value_eval)

# color tile grey if below_loq = TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

phN_A <- ggplot()+
  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =

```

```

value_eval), color = "white") +

  scale_fill_viridis_c(option = "viridis", name = "ng/l", direction = -1,
                        na.value = "#F0F0F0",
                        breaks = c(0.1, 0.25, 0.5, 0.75))+
  facet_grid(sample_type~sampling_station+type) +
  labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
  theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1)) +
  scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
  labs(x = " ", y = " ")
phN_A
# export graph
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/Pesticide_concentration_over_time_Top10_oA.jpg",
width = 7.5, height = 6.5)

#AMPA:
plot_tile_data <- conc_data[variable %in% c("Glyphosate","AMPA") & !sample_code %like%
"ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
                        .(variable, below_loq, sample_time_end_UTC, value_eval,
unit_of_measure,
                        loq, sampling_station, sample_type, group, type =
"ng/l")]

plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample",      "GS",
                                     sample_type == "time proportional", "TC",
                                     sample_type == "volume proportional", "VC")]

#sort variables according to their frequency
frequency_data <- plot_tile_data %>%
  count(variable, name = "frequency")

# calculate mean concentration per variable
concentration_data <- plot_tile_data %>%
  group_by(variable) %>%
  summarize(mean_concentration = mean(value_eval))

# combine frequency and concentration data
combined_data <- frequency_data %>%
  left_join(concentration_data, by = "variable") %>%
  arrange(frequency, mean_concentration)

plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = combined_data$variable))

# Werte als NA ausweisen, wenn below_loq == TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

phW_A <- ggplot()+

```

```

geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white")+
#scale_fill_viridis_c(option = "cividis", name = "ng/l", direction = -1) +

geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end.UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +
scale_fill_viridis_c(option = "cividis", name = "ng/l", direction = -1,
na.value = "#F0F0F0",
breaks = c(0.2, 2, 4, 6)) +

facet_grid(sample_type~sampling_station+type) +
labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
labs(x = " ", y = " ", title = "Pestizide")+
theme(axis.title.x = element_blank(),
axis.text.x = element_blank())

phW_A
# export graph
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_Pestic_heatmap_AG_extra.jpg", width = 7.5, height
= 6.5)
# Combine the two plots using cowplot
combined_plot_AMPA <- plot_grid(phW_A,phN_A,
ncol = 1, align = "v", axis = "tb",
rel_heights = c(1, 3.5)) # 2:1 Verhältnis für 80% und
20%
combined_plot_AMPA
# export graph
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_Pestic_heatmap_AG.jpg", width = 7.5, height = 10)

###Heatmap - PFSA's ###
plot_tile_data <- conc_data[group %in% c("PFSA's", "PFOA Substitute","FTS") &
!sample_code %like% "ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
.(variable, below_loq, sample_time_end.UTC, value_eval,
unit_of_measure, loq, sampling_station, sample_type, group, type = "ng/l")]
plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]

# Werte als NA ausweisen, wenn below_loq == TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

# sort data based on group and chain-length
PFSA_sortiert <- c("GenX", "ADONA", "8:2 FTS", "6:2 FTS", "PFDS", "PFOS", "PFHpS",
"PFHxS", "PFPeS", "PFBS")

plot_tile_data <- plot_tile_data[variable %in% PFSA_sortiert]

plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
mutate(variable = factor(variable, levels = PFSA_sortiert)) %>%
arrange(variable)

```



```

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Nodbach"]

plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

ggplot()+
  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +
  scale_fill_viridis_c(option = "viridis", name = "ng/l", direction = -1,
na.value = "#F0F0F0")+
  facet_grid(sample_type~sampling_station+type) +
  labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
  theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1)) +
  scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
  labs(x = " ", y = " ", title = "PFASs, FTS, PFOA Substituent")

# export graph
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_PFSAs_FTS_ADONA_heatmap.jpg", width = 7.5, height =
6.5)

###Heatmap - PFCAs ###
plot_tile_data <- conc_data[group %in% c("PFCAs") & !sample_code %like% "ADD-" &
!sample_code %like% "-X5",
.(variable, below_loq, sample_time_end_UTC, value_eval,
unit_of_measure, loq, sampling_station, sample_type, group, type = "ng/l")]

plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]

# Werte als NA ausweisen, wenn below_loq == TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

# sort data based on group and chain-length
PFCA_sortiert <-
c("PFTrDA", "PFUnDA", "PFDA", "PFNA", "PFOA", "PFHpA", "PFHxA", "PFPeA", "PFBA")

plot_tile_data <- plot_tile_data[variable %in% PFCA_sortiert]

```

```

plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
  mutate(variable = factor(variable, levels = PFCA_sortiert)) %>%
  arrange(variable)

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Nodbach"]

plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

ggplot()+
  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = variable, fill =
value_eval), color = "white") +
  scale_fill_viridis_c(option = "viridis", name = "ng/l", direction = -1,
na.value = "#F0F0F0")+
  facet_grid(sample_type~sampling_station+type) +
  labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
  theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1)) +
  scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
  labs(x = " ", y = " ", title = "PFCAs")

# export graph
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_PFCAs_heatmap.jpg", width = 7.5, height = 6.5)

### Heatmap - Pharma - Diclofenac extra ###
plot_tile_data <- conc_data[variable %in% c("Carbamazepin","Sulfamethoxazol",
"Ibuprofen")
& !sample_code %like% "ADD-" & !sample_code %like% "-X5",
.(variable, below_loq, sample_time_end_UTC, value_eval,
unit_of_measure, loq,
sampling_station, sample_type, group, type = "ng/l")]

plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]
plot_tile_data[, sample_type := factor(sample_type, levels = c("GS", "TC", "VC"))]

# Werte als NA ausweisen, wenn below_loq == TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%

```

```

mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

phN <- ggplot()+
  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type, fill
= value_eval), color = "white")+
  scale_fill_viridis_c(option = "viridis", name = "ng/l", direction = -1,
na.value = "#F0F0F0") +

  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type, fill
= value_eval), color = "white") +

  facet_grid(variable~sampling_station+type) +
  labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
  theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1)) +
  scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
  labs(x = " ", y = " ")

phN

#Diclofenac:
plot_tile_data <- conc_data[variable %in% c("Diclofenac") & !sample_code %like% "ADD-"
& !sample_code %like% "-X5",
.(variable, below_loq, sample_time_end_UTC, value_eval,
unit_of_measure, loq,
sampling_station, sample_type, group, type = "ng/l")]

plot_tile_data[, sample_type := fcase(sample_type == "grab sample", "GS",
sample_type == "time proportional", "TC",
sample_type == "volume proportional", "VC")]
plot_tile_data[, sample_type := factor(sample_type, levels = c("GS", "TC", "VC"))]

# Werte als NA ausweisen, wenn below_loq == TRUE
plot_tile_data <- plot_tile_data %>%
mutate(value_eval = ifelse(below_loq == TRUE, NA, value_eval))

#prepare each subplot
plot_data_vol_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Nodbach"]

```

```

plot_data_time_prop_N <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Nodbach"]
plot_data_grab_N <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station ==
"Nodbach"]

plot_data_vol_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "VC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_time_prop_W <- plot_tile_data[sample_type == "TC" & sampling_station ==
"Wulka"]
plot_data_grab_W <- plot_tile_data[sample_type == "GS" & sampling_station == "Wulka"]

plot_data_time_prop_N [.N, variable]

phW <- ggplot()+
  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_N, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type, fill
= value_eval), color = "white")+
  #scale_fill_viridis_c(option = "viridis", name = "ng/l", direction = -1,) +

  geom_tile(data = plot_data_vol_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_time_prop_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type,
fill = value_eval), color = "white") +

  geom_tile(data = plot_data_grab_W, aes(x = sample_time_end_UTC, y = sample_type, fill
= value_eval), color = "white") +
  scale_fill_viridis_c(option = "cividis", name = "ng/l", direction = -1,
breaks = c(10, 1000, 2000),
na.value = "#F0F0F0") +
  facet_grid(variable~sampling_station+type) +
  #facet_grid(sample_type~sampling_station+type) +
  labs(x = "Zeit", y = "Variable", fill = "Konzentration") +
  scale_x_datetime(date_labels = "%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month")
+
  labs(x = " ", y = " ", title = "Pharmazeutika")+
  theme(axis.title.x = element_blank(),
axis.text.x = element_blank())
phW

# export graph
#ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_Pharma_heatmap_D.jpg", width = 7.5, height = 6.5)
# Combine the two plots using cowplot
combined_plot <- plot_grid(phW,phN,
ncol = 1, align = "v", axis = "tb",
rel_heights = c(1, 2))

combined_plot

# export graph
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/03_Pharma_heatmap_N_W_D.jpg", width = 7.5, height =
7.5)

#seasonal_change####
saubstance <- "Ibuprofen"

# Create date range
start_date <- as.POSIXct("2023-06-25 00:00:00", tz = "UTC")
end_date <- as.POSIXct("2024-07-01 12:25:00", tz = "UTC")
#### Nodbach ####
# modify cont. data
plot_data_Q <- continuous_data[variable == "Q_station"& time >= start_date & time <=
end_date, .(time, value, station, type = "Durchfluss\n m³/s")]
plot_data_Q[, station := fcase(station == "nod", "Nodbach",

```

```

        station == "wul",          "Wulka")]
colnames(plot_data_Q)[which(colnames(plot_data_Q) == "station")] <- "sampling_station"
plot_data_Q <- plot_data_Q[sampling_station == "Nodbach", .(time, value,
sampling_station, type = "Durchfluss\n m³/s")]

plot_data_con <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sample_time_start_UTC >=
start_date & sample_time_end_UTC <= end_date
& !sample_code %like% "ADD-" & sampling_station ==
"Nodbach",
.(variable, sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
sampling_station, value_eval, sample_type, sd, type = "Konzentr.\n ng/L")]

plot_data_loq <- conc_data_oAdd[variable == saubstance,
.(sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
sampling_station, loq, sample_type = "LOQ", type = "Konzentr.\n ng/L")]
#calculate load
#Pharma and PFAS [ng/l] --> x * 0,0036
# Pesticides and metals [µg / L]--> x * 3,6

conc_data_oAdd$load <- conc_data_oAdd$value_eval * conc_data_oAdd$Mean_flow * 0.0036

plot_data_load <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sample_time_start_UTC >=
start_date & sample_time_end_UTC <= end_date & !sample_code %like% "ADD-" &
sampling_station == "Nodbach",
.(variable, sample_time_start_UTC,
sample_time_end_UTC, load, sampling_station, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]
plot_data_load_W <- conc_data[variable == saubstance,
.(variable, sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
load, sampling_station, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]

#plot data
plot_data_load$type <- factor(plot_data_load$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_con$type <- factor(plot_data_con$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_Q$type <- factor(plot_data_Q$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_loq$type <- factor(plot_data_loq$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))

pvN1 <-ggplot()+
  geom_line(data = plot_data_Q,
    aes(x = time, y = value)) + # flow data

  geom_point(data = plot_data_con, aes(x = sample_time_end_UTC, y = value_eval, color =
sample_type, shape = sample_type))+ #single measurementes
  geom_point(data = plot_data_con[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = value_eval))+ #single measurementes
  geom_segment(data = plot_data_con[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
    aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
      y = value_eval, yend = value_eval, color = sample_type))+
  geom_hline(data = plot_data_loq,
    aes(yintercept = loq, color = sample_type), linetype = "dashed", size =
0.4) + # vertikal line for LOQ

  geom_point(data = plot_data_load, aes(x = sample_time_end_UTC, y = load, color =
sample_type, shape = sample_type))+
  geom_point(data = plot_data_load[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = load))+ #load calculation
  geom_segment(data = plot_data_load[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
    aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
      y = load, yend = load, color = sample_type)) +
  facet_grid(type ~., scales = "free_y") +
  scale_x_datetime(
    limits = c(start_date, end_date),

```

```

date_labels = "%d/%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month") +
theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
axis.text.x = element_text(angle = +90)) +
scale_shape_manual(values = c("time proportional" = 0, "volume proportional" = 2)) +
scale_color_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "grab sample" = "black", "LOQ" = "darkblue", "Oper" = "salmon")) +

labs(x = " ", y = " ", title = paste(unique(plot_data_con$variable),
unique(plot_data_con$sampling_station), sep = " "))

```

pvN1

```

#### Wulka ####
# modify cont. data
plot_data_Q <- continuous_data[variable == "Q_station" & time >= start_date & time <=
end_date, .(time, value, station, type = "Durchfluss\n m³/s")]
plot_data_Q[, station := fcase(station == "nod", "Nodbach",
station == "wul", "Wulka")]
colnames(plot_data_Q)[which(colnames(plot_data_Q) == "station")] <- "sampling_station"
plot_data_Q_W <- plot_data_Q[sampling_station == "Wulka", .(time, value,
sampling_station, type = "Durchfluss\n m³/s")]

plot_mean_flow <- conc_data_oAdd[sampling_station == "Wulka", .(time, value_eval,
sampling_station, type = "Durchfluss\n m³/s")]

```

```

plot_data_con <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sample_time_start.UTC >=
start_date & sample_time_end.UTC <= end_date & !sample_code %like% "ADD-" &
sampling_station == "Wulka",
.(sample_code, variable, sample_time_start.UTC,
sample_time_end.UTC, sampling_station, value_eval, sample_type, type = "Konzentr.\n
ng/L")]

```

```

plot_data_loq <- conc_data_oAdd[variable == saubstance,
.(sample_time_start.UTC, sample_time_end.UTC,
sampling_station, loq, sample_type = "LOQ", type = "Konzentr.\n ng/L")]
#calculate load
#Pharma and PFAS [ng/l] --> x * 0,0036
# Pesticides and metals [µg / L]--> x * 3,6

```

```

conc_data_oAdd$load <- conc_data_oAdd$value_eval * conc_data_oAdd$Mean_flow * 0.0036

```

```

plot_data_load <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sample_time_start.UTC >=
start_date & sample_time_end.UTC <= end_date & !sample_code %like% "ADD-" &
sampling_station == "Wulka",
.(variable, sample_time_start.UTC,
sample_time_end.UTC, load, sampling_station, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]
plot_data_load_W <- conc_data[variable == saubstance,
.(variable, sample_time_start.UTC, sample_time_end.UTC,
load, sampling_station, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]

```

```

#plot data
plot_data_load$type <- factor(plot_data_load$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_con$type <- factor(plot_data_con$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_Q_W$type <- factor(plot_data_Q_W$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))
plot_data_loq$type <- factor(plot_data_loq$type, levels = c("Durchfluss\n m³/s",
"Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n g/h"))

```

```

pvW1 <- ggplot() +
geom_point(data = plot_data_load, aes(x = sample_time_end.UTC, y = load, color =
sample_type, shape = sample_type)) + #load calculation

```

```

geom_point(data = plot_data_load[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end.UTC, y = load)) + #load calculation
geom_segment(data = plot_data_load[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],

```



```

      aes(x = sample_time_start.UTC, xend = sample_time_end.UTC,
          y = load, yend = load, color = sample_type)) +
    geom_point(data = plot_data_con, aes(x = sample_time_end.UTC, y = value_eval, color =
= sample_type, shape = sample_type))+ #single measurementes
    geom_point(data = plot_data_con[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end.UTC, y = value_eval))+ #single measurementes
    geom_segment(data = plot_data_con[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
      aes(x = sample_time_start.UTC, xend = sample_time_end.UTC,
          y = value_eval, yend = value_eval, color = sample_type))+
    geom_line(data = plot_data_Q_W,
      aes(x = time, y = value)) + # flow data
    geom_hline(data = plot_data_loq,
      aes(yintercept = loq, color = sample_type), linetype = "dashed", size =
0.4) + # vertikal line for LOQ
    facet_grid(type ~., scales = "free_y") +
    scale_x_datetime(
      limits = c(start_date, end_date),
      date_labels = "%d/%m/%y", breaks = "2 month", minor_breaks = "1 month") +
    theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
      axis.text.x = element_text(angle = +90)) +
    scale_shape_manual(values = c("time proportional" = 0, "volume proportional" = 2)) +
    scale_color_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "grab sample" = "black", "LOQ" = "darkblue", "Oper" = "salmon")) +

    labs(x = " ", y = " ", title = paste(unique(plot_data_con$variable),
unique(plot_data_con$sampling_station), sep = " "))

pvW1

# Combine the two plots using cowplot
combined_plot <- plot_grid(pvN1, pvW1,
                          ncol = 2, align = "h")

combined_plot

# export graph
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/NW_Ibu.jpg", width = 7.5, height = 5.5)

# Tourism - Ibuprofen ####
# Create date range
start_date <- as.POSIXct("2023-06-14 00:00:00", tz = "UTC")
end_date <- as.POSIXct("2023-12-03 11:28:00", tz = "UTC")

saubstance <- "Ibuprofen"

#### Nodbach ####
plot_data_tour <- tourism_data[, .(time, overnights_M, type = "Tourismus\n
Nächtt./Mon.")]
plot_data_con <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sampling_station == "Nodbach",
                              .(variable, sample_time_start.UTC, sample_time_end.UTC,
value_eval, sampling_station, sample_type, sd,
                              type = "Konzentr.\n ng/L")]
plot_data_Q <- continuous_data[variable == "Q_station"& time >= start_date & time <=
end_date, .(time, value, station, type = "Durchfluss\n m³/s")]
plot_data_Q[, station := fcase(station == "nod", "Nodbach",
                              station == "wul", "Wulka")]
colnames(plot_data_Q)[which(colnames(plot_data_Q) == "station")] <- "sampling_station"
plot_data_Q <- plot_data_Q[sampling_station == "Nodbach", .(time, value,
sampling_station, type = "Durchfluss\n m³/s")]

#plot_data_Q <- continuous_data[db_table_name == "dhm3c_vm__q_ps_nod", .(timeutc, scal,
type = "Durchfluss\n m³/s")]
plot_data_loq <- conc_data[variable == saubstance & sampling_station == "Nodbach",
                          .(sample_time_start.UTC, sample_time_end.UTC, loq,
sample_type = "LOQ", type = "Konzentr.\n ng/L")]
opera_time <- c("2023-07-12 20:00:00", "2023-08-21 01:00:00") # oper im Steinbruch 2023
plot_opera_time <- data.frame(opera_time = as.POSIXct(opera_time), sample_type = "Oper")
monitoring_start <- "2023-06-27"
plot_monitoring_start <- data.frame(monitoring_start= as.POSIXct(monitoring_start),

```

```

sample_type = "monitoring start")

#calculate load
conc_data$load <- conc_data$value_eval * conc_data$Mean_flow * 0.036
plot_data_load <- conc_data[variable == saubstance & sampling_station == "Nodbach",
                           .(variable, sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
                             load, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]

ibu_N <- ggplot()+
  geom_step(data=plot_data_tour,
            aes(x = time, y = overnights_M)) + #tourism data

  geom_point(data = plot_data_load, aes(x = sample_time_end_UTC, y = load, color =
sample_type, shape = sample_type))+ #load calculation
  geom_segment(data = plot_data_load[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
              aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
                  y = load, yend = load, color = sample_type,)) +
  geom_point(data = plot_data_load[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = load))+ #load calculation

  geom_point(data = plot_data_con, aes(x = sample_time_end_UTC, y = value_eval, color =
sample_type, shape = sample_type))+ #single measurements
  geom_segment(data = plot_data_con[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
              aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
                  y = value_eval, yend = value_eval, color = sample_type,))+
  geom_point(data = plot_data_con[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = value_eval))+ #single measurements

  geom_line(data = plot_data_Q,
            aes(x = time, y = value)) +
  geom_hline(data = plot_data_loq,
            aes(yintercept = loq, color = sample_type, shape = sample_type), linetype
= "longdash", size = 0.4) + # vertikal line for LOQ

  geom_vline(data = plot_opera_time,
            aes(xintercept = as.numeric(opera_time), color = sample_type), # Vertikale
Linien für Zeitpunkt der Oper
            linetype = "dotted", size = 0.5) +
  geom_rect(data = plot_opera_time, aes(xmin = opera_time[1], xmax = opera_time[2],
ymin = -Inf, ymax = Inf),
            fill = "lightgrey", alpha = 0.1, show.legend = TRUE) +
  facet_grid(factor(type, levels=c("Durchfluss\n m³/s", "Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n
g/h", "Tourismus\n Nächt./Mon."))~.,
            scales = "free_y") + # order fixing with factor(type, levels = c""+
scale_x_datetime(limits = c(start_date, end_date),
                  date_labels = "%m/%y", breaks = "1 month", minor_breaks = "1 month")
+
  theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
        axis.text.x = element_text(angle = 45)) +
  scale_shape_manual(values = c("time proportional" = 0, "volume proportional" = 2)) +
  scale_color_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "grab sample" = "black", "LOQ" = "darkblue", "Oper" = "salmon")) +
  labs(x = "", y = " ", title = paste(unique(plot_data_con$variable),
unique(plot_data_con$sampling_station), sep = " "))

ibu_N
#### Wulka ####
plot_data_tour <- tourism_data[, .(time, overnights_EU, type = "Tourismus\n
Nächt./Mon.") ]
plot_data_con <- conc_data_oAdd[variable == saubstance & sampling_station == "Wulka",
                              .(variable, sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
                                value_eval, sampling_station, sample_type, sd,
                                  type = "Konzentr.\n ng/L")]
plot_data_Q <- continuous_data[variable == "Q_station" & time >= start_date & time <=
end_date, .(time, value, station, type = "Durchfluss\n m³/s")]
plot_data_Q[, station := fcase(station == "nod", "Nodbach",
                              station == "wul", "Wulka")]

```

```

colnames(plot_data_Q)[which(colnames(plot_data_Q) == "station")] <- "sampling_station"
plot_data_Q <- plot_data_Q[sampling_station == "Wulka", .(time, value,
sampling_station, type = "Durchfluss\n m³/s")]

plot_data_loq <- conc_data[variable == saubstance & sampling_station == "Wulka",
.(sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC, loq,
sample_type = "LOQ", type = "Konzentr.\n ng/L")]
opera_time <- c("2023-07-12 20:00:00", "2023-08-21 01:00:00") # oper im Steinbruch 2023
plot_opera_time <- data.frame(opera_time = as.POSIXct(opera_time), sample_type = "Oper")
monitoring_start <- "2023-06-27"
plot_monitoring_start <- data.frame(monitoring_start = as.POSIXct(monitoring_start),
sample_type = "monitoring start")

#calculate load
conc_data$load <- conc_data$value_eval * conc_data$Mean_flow * 0.036
plot_data_load <- conc_data[variable == saubstance & sampling_station == "Wulka",
.(variable, sample_time_start_UTC, sample_time_end_UTC,
load, sample_type, type = "Fracht\n g/h")]
ibu_W <- ggplot()+
  geom_step(data=plot_data_tour,
    aes(x = time, y = overnights_EU)) + #tourism data

  geom_point(data = plot_data_load, aes(x = sample_time_end_UTC, y = load, color =
sample_type, shape = sample_type))+ #load calculation
  geom_segment(data = plot_data_load[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
    aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
      y = load, yend = load, color = sample_type,)) +
  geom_point(data = plot_data_load[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = load))+ #load calculation

  geom_point(data = plot_data_con, aes(x = sample_time_end_UTC, y = value_eval, color =
sample_type, shape = sample_type))+ #single measurementes
  geom_segment(data = plot_data_con[sample_type %in% c("time proportional", "volume
proportional")],
    aes(x = sample_time_start_UTC, xend = sample_time_end_UTC,
      y = value_eval, yend = value_eval, color = sample_type,))+
  geom_point(data = plot_data_con[sample_type == "grab sample"], aes(x =
sample_time_end_UTC, y = value_eval))+ #single measurementes

  geom_line(data = plot_data_Q,
    aes(x = time, y = value)) +
  geom_hline(data = plot_data_loq,
    aes(yintercept = loq, color = sample_type, shape = sample_type), linetype
= "longdash", size = 0.4) + # vertikal line for LOQ

  geom_vline(data = plot_opera_time,
    aes(xintercept = as.numeric(opera_time), color = sample_type), # Vertikale
Linien für Zeitpunkt der Oper
    linetype = "dotted", size = 0.5) +

  geom_rect(data = plot_opera_time, aes(xmin = opera_time[1], xmax = opera_time[2],
ymin = -Inf, ymax = Inf),
    fill = "lightgrey", alpha = 0.1, show.legend = TRUE) +
  facet_grid(factor(type, levels=c("Durchfluss\n m³/s", "Konzentr.\n ng/L", "Fracht\n
g/h", "Tourismus\n Nächt./Mon.))~.,
    scales = "free_y") + # order fixing with factor(type, levels = c""+
scale_x_datetime(limits = c(start_date, end_date),
    date_labels = "%m/%y", breaks = "1 month", minor_breaks = "1 month")

+
  theme(legend.position = "bottom", # move legend to bottom
    axis.text.x = element_text(angle = 45)) +
  scale_shape_manual(values = c("time proportional" = 0, "volume proportional" = 2)) +
  scale_color_manual(values = c("time proportional" = "#E69F00", "volume proportional"
= "#56B4E9", "grab sample" = "black", "LOQ" = "darkblue", "Oper" = "salmon")) +
  labs(x = "", y = " ", title = paste(unique(plot_data_con$variable),
unique(plot_data_con$sampling_station), sep = " "))

ibu_W

```

```
combined_plot <- plot_grid(ibu_N, ibu_W,  
                           ncol = 2, align = "h")  
  
combined_plot  
  
# export graph  
ggsave(filename = "plots/MA_Plot/Ibu_L_T_Opera_23.jpg", width = 7.5, height = 5.5)
```

Anhang C

Copyright

Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

no-reply@email.copyright.com <no-reply@email.copyright.com>

So, 25.08.2024 16:38

An: Hufnagl, Christine <e51822659@student.tuwien.ac.at>

Header

Thank you for your order!

Dear Ms. Christine Hufnagl,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee: Ms. Christine Hufnagl
Order Date: Aug 25, 2024
Order Number: 5855961129868
Publication: Science of The Total Environment
Title: Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Total: 0.00 EUR

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>

Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

no-reply@email.copyright.com <no-reply@email.copyright.com>

So, 25.08.2024 13:04

An: Hufnagl, Christine <e51822659@student.tuwien.ac.at>

Header

Thank you for your order!

Dear Ms. Christine Hufnagl,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee: Ms. Christine Hufnagl
Order Date: Aug 25, 2024
Order Number: 5855880381482
Publication: Water Research
Title: Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Total: 0.00 EUR

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



Water quality and ecological risks in European surface waters – Monitoring improves while water quality decreases

Author: Jakob Wolfram, Sebastian Stehle, Sascha Bub, Lara L. Petschick, Ralf Schulz

Publication: Environment International

Publisher: Elsevier

Date: July 2021

© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

Creative Commons

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC-BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact Elsevier Global Rights Department.

Are you the author of this Elsevier journal article?

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customerservice@copyright.com



Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies

Author: Christoph Ort, Michael G. Lawrence, Julien Reungoat, et al

Publication: Environmental Science & Technology

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2010

Copyright © 2010, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW



Critical evaluation of monitoring strategy for the multi-residue determination of 90 chiral and achiral micropollutants in effluent wastewater

Author: Bruce Petrie, Kathryn Proctor, Jane Youdan, Ruth Barden, Barbara Kasprzyk-Hordern

Publication: Science of the Total Environment

Publisher: Elsevier

Date: 1 February 2017

© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Creative Commons

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC-BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact Elsevier Global Rights Department.

Are you the author of this Elsevier journal article?

Pesticide Risks in Small Streams—How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms

Author: Simon Spydyer, Simon Mangold, Tobias Doppler, et al

Publication: Environmental Science & Technology

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2018

Copyright © 2018, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW