



Der Einfluss der Probennahme auf die Erfassung von Spurenstoffkonzentrationen und -frachten in Fließgewässern

Nikolaus Weber · Steffen Kittlaus · Christine Hufnagl · Jounes Lutterbach · Matthias Zessner · Ottavia Zoboli

Angenommen: 1. August 2025
 © The Author(s) 2025

Zusammenfassung Diese Arbeit untersucht, ob unterschiedliche Beprobungsmethoden zu signifikanten Unterschieden bei der Abschätzung der durchschnittlichen und maximalen Jahreskonzentrationen von Spurenstoffen in Flüssen führen und wie sich diese auf die Einhaltung von Umweltqualitätsnormen sowie die Erhebung jährlicher Frachten auswirken. An zwei Standorten im Einzugsgebiet der Wulka wurden in einem einjährigen Programm drei Beprobungsmethoden miteinander verglichen. Das Einzugsgebiet der Messstelle am Hauptfluss Wulka ist stark von Landwirtschaft geprägt und weist erhebliche Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen auf. Das Einzugsgebiet der zweiten Messstelle am Zubringer Nodbach ist ebenfalls landwirtschaftlich geprägt, allerdings erfolgen keine Einleitungen von/aus Kläranlagen. In 14-tägigen Abständen wurden Stichproben entnommen, während sowohl zeit- als auch volumenproportionale Mischproben über 14 Tage mit zwei parallelaufenden automatischen, gekühlten Probennehmern gesammelt wurden. Untersucht wurden vier Stoffgruppen, die für unterschiedliche Emissions- und Transportdynamiken repräsentativ sind, nämlich Schwermetalle (gelöst und gesamt), Arzneimittel, Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) sowie Pestizide.

Bei weitgehend kontinuierlich eingebrachten Stoffen, wie weit verbreiteten Arzneimitteln oder gelösten Metallen, kann eine erste Bewertung der Durch-

schnittskonzentrationen mithilfe von zwölf Stichproben mit geringer systematischer Abweichung erfolgen. Die Verwendung von Mischproben bietet jedoch den Vorteil, die zeitliche Variabilität der Emissionen und der Exposition in Flüssen besser zu erfassen. Stoffe mit saisonalem Einsatz, wie die meisten betrachteten Pestizide, erfordern eine besondere Beachtung, die durch integrierte Mischproben über einen längeren Zeitraum gewährleistet werden kann. Die Erfassung der Konzentrationen und insbesondere der Frachten von Stoffen, die bei bestimmten Ereignissen emittiert oder transportiert werden (z. B. einige Pestizide, einige PFAS oder Gesamtmetalle), ist mit Stichproben nur eingeschränkt möglich. In solchen Fällen erweist sich die Verwendung von integrierenden Proben, insbesondere volumenproportionalen Mischproben, als vorteilhaft. Alternativ kann auch die gezielte Entnahme von Stichproben bei solchen Ereignissen durch eine stratifizierte Probenahme in Erwägung gezogen werden. Für die Erfassung von Stoffen, die kurzzeitige, impulsartige Emissionen aufweisen, wie das Insektizid Lindan im Untersuchungsgebiet, ist die Verwendung von Mischproben unerlässlich.

Schlüsselwörter

Wasserverschmutzung · Prioritäre Stoffe · CECs · Gewässermonitoring · Wasserrahmenrichtlinie · Trinkwasserrichtlinie · Umweltqualitätsnormen

The influence of the sampling method on the detection of micropollutant concentrations and loads in rivers

Abstract This study examines whether distinct monitoring strategies result in notable differences when estimating annual average and peak concentrations of micropollutants in rivers (ad-

herence to environmental standards) and annual riverine loads. Three different sampling techniques were employed over the course of a year at two locations within the Wulka River basin. The primary monitoring site on the Wulka River is characterized by a catchment heavily affected by farming activities and significant discharges from municipal wastewater treatment plants. The catchment of the second sampling location on the tributary Nodbach is also dominated by agricultural land use but it does not receive discharges from wastewater treatment plants. Grab samples were collected manually every two weeks, while continuous sampling was performed using two automated, refrigerated samplers operated simultaneously to gather time- and volume-proportional composite samples over 14-day periods. Four categories of micropollutants were selected to reflect different emission and transport patterns in river catchments: trace metals (total and dissolved), pharmaceuticals, per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), and pesticides.

For substances that are introduced continuously, such as commonly used pharmaceuticals or dissolved metals, preliminary evaluations of annual average concentrations can be carried out using 12 grab samples without significant systematic deviations. Composite samples offer advantages when emissions and river concentrations fluctuate over time. Substances with seasonal application, such as most pesticides, require special consideration through composite sampling over extended periods. Measuring the concentrations, and especially the loads, of contaminants released during specific events (e.g., certain pesticides, certain PFAS, total metals) poses challenges when using grab samples. In the context of discharge-driven pollution events, composite samples, particularly volume-proportional composites, have

DI N. Weber (✉) ·
 Dipl.-Geoökol. S. Kittlaus ·
 DI C. Hufnagl · J. Lutterbach ·
 Univ.-Prof. DI Dr. M. Zessner ·
 Assoc. Prof. Dr. O. Zoboli, MSc
 Institut für Wassergüte und
 Ressourcenmanagement, Technische
 Universität Wien, Karlplatz
 13/226, 1040 Wien, Österreich
nikolaus.weber@tuwien.ac.at

shown to be highly beneficial. Another approach is to collect grab samples specifically during such events using targeted sampling. If substances are emitted in brief pulses (in the study's catchment, this likely applies to the insecticide lindane), they may be undetected by grab sampling. In such cases, composite samples are essential to ensure detection.

Keywords Water pollution · Emerging contaminants · CECs · Catchment monitoring · Water Framework Directive · Drinking Water Directive · Environmental Quality Standards

1 Einleitung

1.1 Motivation und Problemstellung

Zum Schutz der Umwelt und der Menschen vor schädlichen biologischen Auswirkungen anthropogener Chemikalien und natürlich vorkommender toxischer Stoffe aus diffusen und punktuellen Quellen ist die Überwachung der Qualität von Wasserressourcen von grundlegender Bedeutung. Organische und anorganische Spurenstoffe, auch Mikroverunreinigungen oder Mikroschadstoffe genannt, kommen in Oberflächengewässern meist in sehr geringen Konzentrationen (Nanogramm bis Mikrogramm pro Liter) vor. Die sehr niedrigen Konzentrationen erfordern einen erheblichen analytischen und somit finanziellen Aufwand für das Monitoring, was die Anzahl der möglichen Proben in Überwachungsprogrammen einschränkt. Zudem gehören die für Gewässer relevanten Spurenstoffe verschiedenen Gruppen an, die sich in ihren Quellen, Emissionspfaden, ihrer Transportdynamik und ihrem Umweltverhalten in den Einzugsgebieten und Flüssen unterscheiden. Diese Komplexität und Variabilität stellen eine erhebliche Herausforderung für ein effektives Monitoring dar.

Mit der Einführung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL, 2000/60/EG) wurden Spurenstoffe in die Bewertung des Gewässerzustands einbezogen. Konkret wurden Umweltqualitätsnormen (UQN) als Grenzwerte für unionsweit geregelte prioritäre Stoffe sowie für national relevante Stoffe (sonstige Stoffe oder „river basin specific pollutants“, RBSP) festgelegt (in Österreich: QZV Chemie OG 2006, BGBl. II Nr. 96/2006 i. d. G.F.). Bei Nichterreichung eines Zielzu-

stands müssen die Länder entsprechende Maßnahmenprogramme entwickeln. Im Oktober 2022 wurde außerdem von der Europäischen Kommission ein Vorschlag veröffentlicht, der die Aufnahme neuer Stoffe sowie die teilweise Anpassung der bestehenden UQN in der UQN-Richtlinie vorsieht (EK 2022). Um unterschiedliche Schutzziele zu erreichen, wurden verschiedene Arten von Umweltqualitätsnormen für die Beurteilung der in der Wasserphase gemessenen Konzentrationen festgelegt, nämlich Jahresdurchschnitts-UQN (JD-UQN) aufgrund von Daten zur chronischen Toxizität und damit zum Schutz vor Langzeitexposition, und zulässige-Höchstkonzentrations-UQN (ZHK-UQN) zum Schutz vor Kurzzeitexposition bei Stoffen mit relevanter akuter Toxizität. Darüber hinaus werden einige Spurenstoffe auch über Gehalte in Fischen oder Muscheln überwacht (Biota-UQN), ein Aspekt, der in den dargestellten Untersuchungen allerdings nicht behandelt wird.

Die Wahl einer geeigneten Probenahme-strategie ist stark vom Ziel des Gewässermonitorings abhängig. Neben der Zustandsbewertung werden die Monitoringdaten auch zur Bestimmung von Gewässerfrachten verwendet. Diese sind notwendig für die Erfassung des grenzüberschreitenden Transports oder im Rahmen einer auf Stoffbilanzen basierenden Herkunftsanalyse von Gewässerbelastungen (Emissionsinventare) und dienen als Grundlage für die Maßnahmenplanung.

Die EU-WRRL empfiehlt in Abschnitt 1.3.4 in Anhang V eine Monitoringfrequenz mit monatlicher Probenahme für prioritäre Stoffe und alle drei Monate für andere Schadstoffe (RBSP). Diese Intervalle sollten bei der Gewässerzustandsüberwachung eingehalten werden, es sei denn, dass nach dem aktuellen Wissensstand und dem Urteil von Sachverständigen größere Untersuchungsintervalle gerechtfertigt sind (EU 2009).

1.2 Konzept und Ziele der Untersuchungen

Die Grenzen dieser Vorgangsweise der EU-WRRL liegen darin, dass die Repräsentativität von 12 Stichproben für die Jahresbelastung vor allem dann gering sein kann, wenn die Variabilität der Gewässerkonzentrationen aufgrund von Vorgängen im Einzugsgebiet und im Gewässer hoch ist. Im Rahmen die-

ses Projekts wird daher eine bessere Wissensgrundlage zur Diskussion effizienter Monitoringstrategien für Spurenstoffe in Gewässern angestrebt.

Die zentrale Forschungsfrage lautet: „Wie unterscheiden sich mittlere und maximale Konzentrationen sowie Jahresfrachten von Spurenstoffen in Gewässern bei verschiedenen Beprobungsmethoden im Verlauf eines einjährigen Gewässermonitorings?“

Zur Beantwortung dieser Frage wurden drei unterschiedliche Probenahmearten an zwei Gewässermessstellen ein Jahr lang parallel umgesetzt. In einem Beprobungsrhythmus von 14 Tagen wurden Stichproben entnommen und über zwei parallellaufende, automatische, gekühlte Probennehmer über 14 Tage integrierende Proben gezogen. Dabei wurde in einem Fall eine zeitproportionale und im anderen Fall eine volumenproportionale Beprobung umgesetzt. Die aus den Ergebnissen der drei Monitoringansätze ermittelten mittleren und maximalen Jahreskonzentrationen sowie die ermittelten Jahresfrachten bzw. abflussgewichteten mittleren Jahreskonzentrationen, welche zur besseren Vergleichbarkeit in einigen Darstellungen verwendet werden, werden gegenübergestellt und im Kontext einer internationalen Literaturrecherche kritisch diskutiert.

Details zur Methodik der Probenahme, der Analytik, der Datenauswertung, der Ergebnisdarstellung und detaillierte Ergebnisse können dem Projektbericht des Projekts StraMoS (Weber et al. 2024) entnommen werden.

2 Ergebnisse einer Literaturswertung und theoretische Überlegungen

Bei Betrachtung der Eignung von Beprobungsarten von Fließgewässern ist es von grundsätzlicher Bedeutung, die zeitlichen Skalenebenen bzw. die Dynamik von Eintrag und Transport von Stoffen zu beachten. Dabei kann zwischen Belastungspulsen, Belastungsereignissen, Belastungsepisoden und kontinuierlichen Belastungen unterschieden werden. Beprobungsmethoden müssen auf diese zeitliche Dynamik abgestimmt werden, um ihre Aufgabe effektiv erfüllen zu können. Theoretisch kann man davon ausgehen, dass im Vergleich der Eignung von Probenahmearten Stichproben bei einer geringen Eintrags- und Transportdynamik gut abschneiden und bei erhöhter Dynamik Misch-

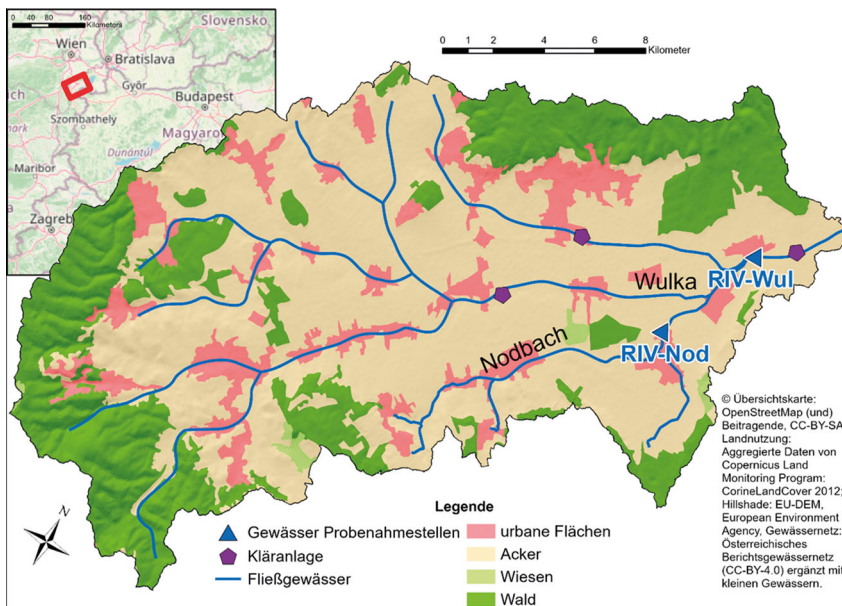


Abb. 1 Karte des Wulka-Einzugsgebiets mit den Messtationen, Kläranlagen und Hauptlandnutzungen

proben Vorteile haben. Dabei nimmt der Vorteil einer volumenproportionalen Mischprobe im Vergleich zur zeitproportionalen dann zu, wenn die Eintragsdynamik über den Abfluss reguliert wird und das Ziel die Erfassung von maximalen Konzentrationen oder abflussgewichteten mittleren Konzentrationen bzw. Frachten ist. Bei der Erfassung von über die Zeit gemittelten mittleren Jahreskonzentrationen sind zeitproportionale Mischproben hingegen besser geeignet. Ein Überblick über die grundsätzliche Dynamik von Eintragspfaden und deren Relevanz für Stoffgruppen wird im Folgenden kurz erläutert:

- Der Ablauf von Kläranlagen wird vielfach als kontinuierlicher Eintragspfad angesehen. Dies trifft vor allem für Spurenstoffe wie z. B. eine Vielzahl von Pharmazeutika zu, die eine große Anwendungsbreite haben. Wenn von einer kontinuierlichen Belastung gesprochen wird, sind damit keinesfalls konstante Konzentrationen und Frachten in Eintragspfaden und Gewässern gemeint. Auch bei grundsätzlich kontinuierlichen Einleitungen kommt es zu Schwankungen im Tages-, Wochen- oder Jahresrhythmus, diese sind jedoch im Verhältnis mit einer Basisbelastung nicht dominant.
- Von einer Belastungsepisode kann gesprochen werden, wenn erhöhte Frachten in Eintragspfaden bzw.

Konzentrationen in Fließgewässern über mehrere Wochen oder einige Monate auftreten. Zu einer Belastungsepisode in Gewässern kann es auch bei einer kontinuierlichen Einleitung z. B. durch einen Kläranlagenablauf kommen, wenn aufgrund einer Niederwassersituation im empfangenden Gewässer eine geringe Verdünnung auftritt. Dies sind Situationen, in denen erhöhte Konzentrationen von Pharmazeutika in Fließgewässern gefunden werden können. Emissionsepisoden treten z. B. vielfach bei Pflanzenschutzmitteln auf, weil speziell in der Vegetationsperiode mit Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft auch ein Eintrag über diffuse Emissionspfade in die Gewässer stattfindet.

- Bei Belastungsepisoden handelt es sich um Zeitfenster von Stunden bis Tagen. Gerade bei Pflanzenschutzmitteln ist es häufig der Fall, dass Emissionsepisoden mit Belastungsepisoden überlagert werden, wenn zu Zeiten des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln oder in dessen Nachlauf die Pflanzenschutzmittel durch Niederschlagsereignisse aus den Anwendungsflächen mobilisiert und über Oberflächenabfluss in die Fließgewässer eingetragen werden. Neben Oberflächenabfluss und Erosion als Emissionspfade aus land- und forstwirtschaftlichen Flächen können auch Mischwasserüberlauf

und Einträge aus Regenkanälen als Emissionspfade aus urbanen Flächen über Niederschlagsereignisse aktiviert werden. Speziell bei überwiegend partikulär transportierten Stoffen, wie von Metallen, spielt hier zudem die Transportdynamik eine Rolle.

- Im Gegensatz zu verbreitet eingesetzten Arzneimitteln wie Carbamazepin oder Diclofenac können selten eingetragene Pharmazeutika auch mit kurzfristigen Spitzenkonzentrationen (Pulse) im Abwasser auftreten. Bei abnehmender Probenahmehäufigkeit und abnehmender Eintragshäufigkeit eines Stoffes (ausgedrückt als Abwasser-Pulse), sind diese Pulse immer schwerer zu erfassen. Eine ähnliche pulsierende Dynamik von punktförmigen Einträgen wurde in der Literatur auch für PFAS dokumentiert. Auch bei Pflanzenschutzmitteln kann es durch Sprühdrift bei der Ausbringung zu pulsartigen Belastungen von Fließgewässern kommen.

3 Material und Methoden

3.1 Parameterauswahl

Im Rahmen der in diesem Artikel vorgestellten Untersuchung wurden Spurenstoffe aus verschiedenen Stoffgruppen ausgewählt, die für die stoffliche Belastung von Gewässern von großer Bedeutung sind. Diese Stoffgruppen repräsentieren verschiedene Emissionsquellen, Eintragspfade und Transportdynamiken. Untersucht wurden folgende Stoffgruppen (mit der Anzahl der Einzelparameter):

- 8 Metalle (gelöst und gesamt),
- 4 Pharmazeutika aus der Humanmedizin, die überwiegend über Kläranlagenabläufe emittiert werden,
- 34 Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), als Vertreter von Industriechemikalien mit vielfältigem Einsatzbereich und
- 404 Pestizide.

3.2 Probenahmestationen

Die Wulka und ihr Zubringer, der Nodbach, sind zwei Flüsse im Osten Österreichs mit unterschiedlichen Nutzungen und Belastungen in ihrem Einzugsgebiet. Die Wulka steht exemplarisch für einen urbanen Fluss, der stark durch die Abläufe kommunaler Kläranlagen als Punkteinleiter beeinflusst

Tab. 1 Hauptmerkmale der Einzugsgebiete von Wulka und Nodbach

Name des (Teil-)Einzugsgebiets	Wulka (inkl. Nodbach)	Nodbach
Gebietsauslass (Messpegel)	Schützen am Gebirge	St. Margarethen
Größe des Einzugsgebiets (km ²)	389	76
<i>Landnutzung</i>		
Ackerfläche	50 %	61 %
Weideflächen	2 %	3 %
Wälder und natürliche Vegetation	40 %	30 %
Siedlungsgebiet	5 %	5 %
Andere Landnutzung	3 %	1 %
<i>Klima und Topografie</i>		
Mittlere Jahrestemperatur (°C)	9,6	9,9
Mittlerer Jahresniederschlag (mm/a)	695	640
Mittlere Höhe über dem Meeresspiegel (m)	256	195
<i>Hydrologie</i>		
Mittlerer jährlicher Durchfluss (m ³ /s)	1,12	0,09
Spezifischer Abfluss (mm/a)	96	92
<i>Einfluss von Punktquellen</i>		
Bevölkerungsdichte (Einwohner/km ²)	150	124
Angeschlossene Einwohner an ARAs, die in diesen Fluss einleiten	68 433	0
Anteil der gereinigten Abwässer (kommunal und industriell) am LMQ (langjähriger mittlerer Abfluss)	36 %	0 %

Tab. 2 Zusammenstellung der an den Monitoringstationen Wulka und Nodbach angewendeten Probenahme-Modi

Standort	Probenahmeart	Probenahmehäufigkeit	Teilprobenvolumen	Teilprobenanzahl	Gesamtvolumen
Wulka	Zeitprop.	1 × alle 80 min	51–89 ml	184–284 ¹	~13,4–22,7 L ¹
Wulka	Volumenprop.	1 × je 5000–8000 m ³ ²	72–78 ml	93–320 ³	~6,7–24,6 L ³
Wulka	Stichprobe	1 × alle 14 Tage	–	1	5,0 L
Nodbach	Zeitprop.	1 × alle 80 min	78–86 ml	231–280 ¹	~18,2–24,0 L ¹
Nodbach	Volumenprop.	1 × je 170–670 m ³ ²	63–95 ml	24–861 ³	~2,2–67,8 L ³
Nodbach	Stichprobe	1 × alle 14 Tage	–	1	5,0 L

¹ Abhängig von der tatsächlichen Probenahmedauer² Abhängig vom erwarteten Durchfluss der nächsten 14 Tage (Erfahrungswert)³ Abhängig von der tatsächlichen Probenahmedauer und vom tatsächlichen Durchfluss

wird. Ein erheblicher Teil des Wassers der Wulka bei Niedrigwasser stammt aus diesen Kläranlagen. Der Nodbach hingegen ist ein Beispiel für ein Gewässer, das durch diffuse Einträge aus der Landwirtschaft geprägt ist und keine Kläranlagen-Einleitungen aufweist, was zu einem geringeren Siedlungseinfluss führt (Tab. 1). Die Übersichtskarte in Abb. 1 zeigt das Einzugsgebiet mit den Messstationen, Kläranlagen sowie den Hauptlandnutzungen.

Durch Vorprojekte war an beiden Flüssen Messinfrastruktur vorhanden, die nach Optimierung und Ergänzung weiter genutzt werden konnte (siehe Abb. 2). Sie besteht an jeder Messstelle aus zwei automatischen Probenehmern, Sensoren im Gewässer (für die kontinuierliche Erfassung von Trübung, Leitfähigkeit und Temperatur), einem Wasserstandsensor (Radar) und elektronischen Bauteilen zur Steuerung der Stationen und Übertragung der Inline-

messdaten in die Datenbank der TU Wien (Winkelbauer et al. 2014). Zudem können die Daten der nahe der Messstellen gelegenen Abflusspegel des Amts der Burgenländischen Landesregierung genutzt werden.

3.3 Probenahme, Probenaufbewahrung und -transport

Mit dem Projektstart wurde in jedem Gewässer die zeit- und volumenproportionale Probenahme für die kommenden 14 Tage gestartet. Die zeitproportionale Probenahme (ZMP) erfolgt mit einem festen Volumen in festen Intervallen (im Englischen: ctcv – constant time constant volume), während bei der volumenproportionalen Probenahme (VMP) ein festes Volumen in variablen Intervallen entnommen wird (im Englischen: vtcv – variable time constant volume). Das Vorgehen während jeder weiteren Probenahme war

folgendermaßen strukturiert: Nach Abschluss jeder 14-tägigen Beprobungsrunde wurden die Mischproben, jeweils eine zeit- und eine volumenproportionale Probe, abgeholt. Parallel dazu erfolgte die Entnahme einer Stichprobe (SP) aus dem Gewässer. Um eine repräsentative Mischprobenahme zu gewährleisten, wurden die Parameter der Probenahmeprogramme laufend angepasst, wobei die wichtigsten Kennzahlen in Tab. 2 aufgeführt sind.

Nach Beratung und Abstimmung mit den verschiedenen beteiligten Laboren über die Auswahl geeigneter Probenahmegefäße, die Lagerungsbedingungen und den Probentransport wurde eine detaillierte Standardarbeitsanweisung erstellt. Bei der Abholung am Ende der 14-tägigen Zeiträume erfolgte eine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, des gelösten Sauerstoffgehalts sowie der Temperatur und des pH-Werts mittels Handmessgerät. Nach



Abb. 2 a Die beiden automatischen Probenehmer an der Messstation an der Wulka. b Der geöffnete Probenehmer mit der Vakuum-Probenahmeeinrichtung oben und dem 25-L-Probenbehälter unten

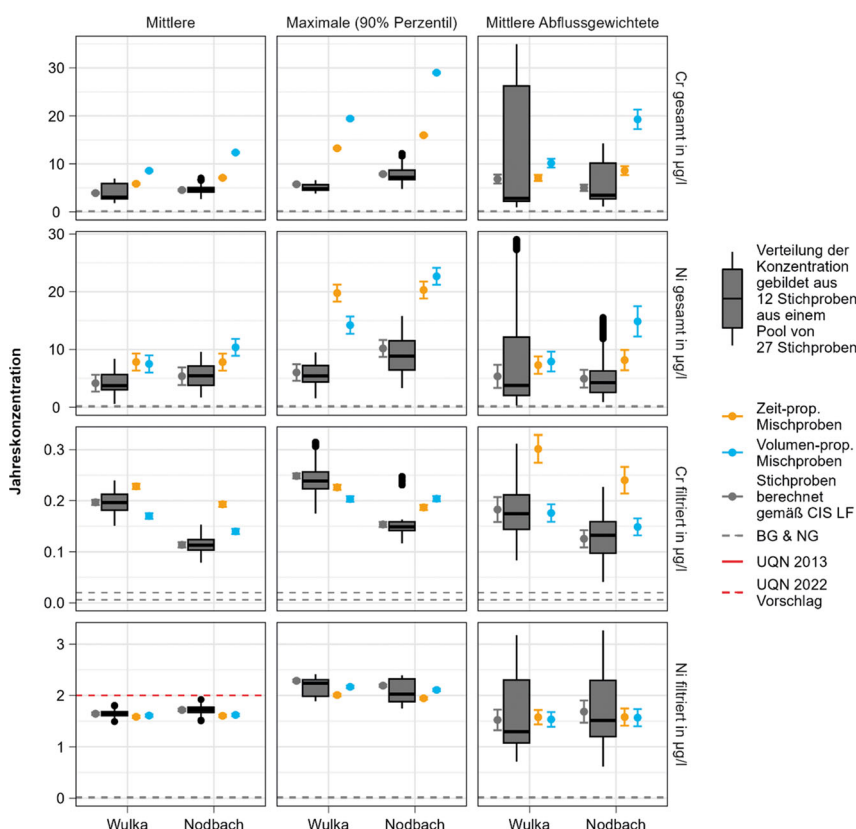


Abb. 3 Vergleich der Jahreskonzentrationen (inkl. Unsicherheit) ausgewählter Metalle aus den Mischproben und aus 12 monatlichen Stichproben (als Verteilung von 2^{12} Kombinationen und gemäß Leitfaden Nr. 19 (CIS LF) für alle 27 SP (EU 2009)). *Links:* Mittlere Jahreskonzentrationen; *Mitte:* maximale Jahreskonzentrationen (90. Perzentil); *rechts:* durchflussgewichtete mittlere Jahreskonzentrationen. Die Jahreskonzentrationen aus Stichproben sind mit der Hälfte ihrer BG dargestellt, wenn sie unter die BG fallen. Die folgenden Grenzwerte werden nicht angezeigt: Cr fil.: $8,5 \mu\text{g/l}$ (JD-UQN 2013), Ni fil.: $4 \mu\text{g/l}$ (JD-UQN 2013)

Entnahme der Proben wurden die Probenehmer für die nächste Probenrunde vorbereitet und die Probenahme erneut gestartet. Die entnommenen Misch- und Stichproben wurden mit der jeweiligen Probenrundennummer gekennzeichnet und gekühlt zum Labor des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement der TU Wien transportiert. In diesem Labor wurden die Proben gut durchmischt und in die entsprechenden Probegefäße der für die Analyse der jeweiligen Stoffgruppen vorgesehenen Labore abgefüllt. Sämtliche Proben wurden am Folgetag der Probenahme mittels Expresslieferdienst in einer gekühlten Box an das Labor Eurofins in Budapest für die Analyse der Pestizide versandt. Die Proben für die Schwermetallanalysen (gesamte und filtrierte Proben) wurden tiefgefroren und gesammelt an das Labor des Jožef Stefan Institute in Ljubljana versandt. Pharmazeutika und PFAS wurden im Labor des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement der TU Wien analysiert.

3.4 Darstellung der Monitoringergebnisse

Für eine übersichtliche Darstellung der Ergebnisse der Spurenstoffe wurde eine Auswahl von zwölf Stoffen getroffen, die im Hauptteil des Texts stellvertretend für eine Vielzahl anderer Stoffe stehen. Die Parameter Nickel (Ni) und Chrom (Cr) repräsentieren die Gruppe der Metalle, für die Ergebnisse sowohl in gelöster Fraktion als auch als Gesamtgehalte vorliegen. Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen repräsentieren Pharmazeutika, als Stoffe, die überwiegend abwasserbütig in Gewässer eingetragen werden. Dabei werden Carbamazepin und Diclofenac aufgrund des fehlenden Abbaus auf der Kläranlage vornehmlich über Kläranlagenabläufe eingetragen und Ibuprofen, welches auf der Kläranlage gut abgebaut werden kann, wird vornehmlich über den Abschlag von ungeklärten Abwässern, d.h. über diffuse Eintragspfade wie Mischwasserüberläufe emittiert. AMPA, Glyphosat, Lindan und Mecoprop fungieren als exemplarische Vertreter der Pestizide, deren Eintrag signifikante saisonale Schwankungen aufweist und die eine sehr heterogene Gruppe darstellen. Aus der Gruppe der PFAS wurden Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ausgewählt, da diese gut ana-

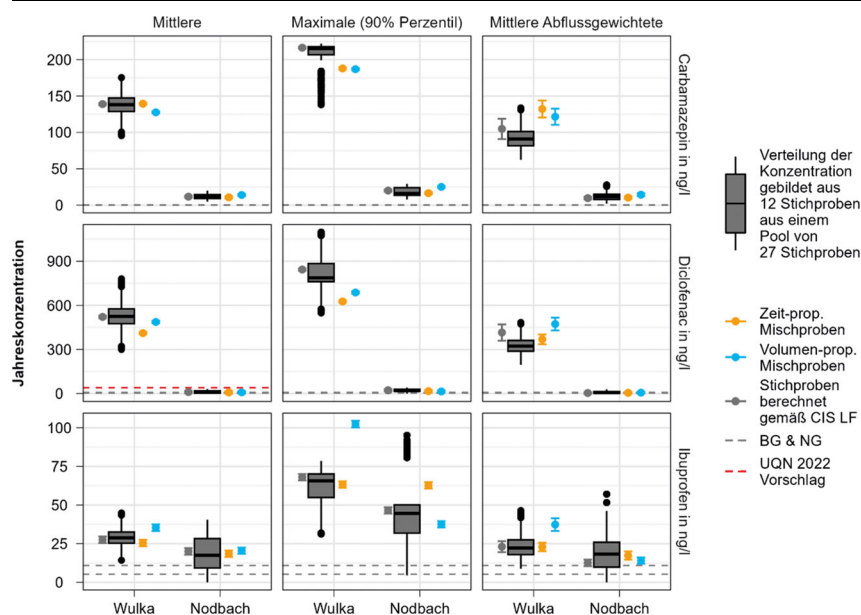


Abb. 4 Vergleich der Jahreskonzentrationen (inkl. Unsicherheit) ausgewählter Pharmazeutika aus den Mischproben und aus 12 monatlichen Stichproben (als Verteilung von 2^{12} Kombinationen und gemäß Leitfaden Nr. 19 (CIS LF) für alle 27 SP (EU 2009)). Links: Mittlere Jahreskonzentrationen; Mitte: maximale Jahreskonzentrationen (90. Perzentil); rechts: durchflussgewichtete mittlere Jahreskonzentrationen. Die Jahreskonzentrationen aus Stichproben sind mit der Hälfte ihrer BG dargestellt, wenn sie unter die BG fallen. Die folgenden Grenzwerte werden nicht angezeigt: Carbamazepin: 2500 ng/l (JD-UQN Vorschlag 2022), Ibuprofen: 220 ng/l (JD-UQN Vorschlag 2022)

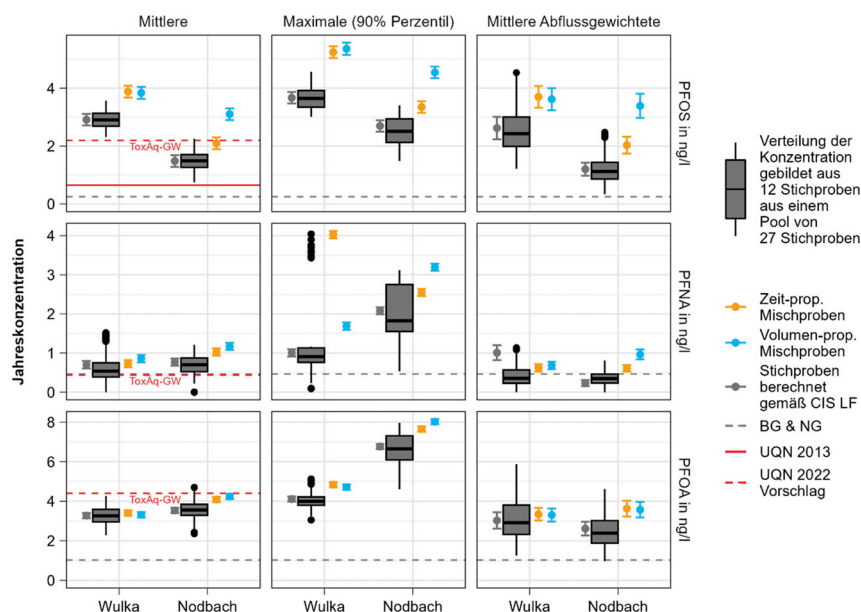


Abb. 5 Vergleich der Jahreskonzentrationen (inkl. Unsicherheit) ausgewählter PFAS aus den Mischproben und aus 12 monatlichen Stichproben (als Verteilung von 2^{12} Kombinationen und gemäß Leitfaden Nr. 19 (CIS LF) für alle 27 SP (EU 2009)). Links: Mittlere Jahreskonzentrationen; Mitte: maximale Jahreskonzentrationen (90. Perzentil); rechts: durchflussgewichtete mittlere Jahreskonzentrationen. Die Jahreskonzentrationen aus Stichproben sind mit der Hälfte ihrer BG dargestellt, wenn sie unter die BG fallen. ToxÄq-GW ergibt sich aus dem vorgeschlagenen UQN-Grenzwert für den Summenparameter für PFAS dividiert durch den Toxizitätsäquivalenz-Wert des jeweiligen Stoffs

lytisch erfasst werden können und für PFOS bereits eine UQN gilt. Die Auswahl von Perfluorononsäure (PFNA) begründet sich in deren höchster Toxizitätsäquivalent-Einstufung gemäß Bil et al. (2021) sowie der Existenz eines Vorschlags für UQN-Grenzwerte.

Um die Eignung von 12 Stichproben zur Bestimmung von mittleren und maximalen Konzentrationen bzw. Jahresfrachten zu überprüfen, wurden diese mit Vergleichswerten aus den Mischproben verglichen. Dazu wurde für die mittleren Konzentrationen das arithmetische Mittel und für die maximalen Konzentrationen das 90. Perzentil herangezogen. Die Jahresfrachten werden als abflussgewichtete Konzentrationen dargestellt, da sie in einer fixen Relation mit diesen stehen und eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den beprobten Flüssen und mit den Auswertungen der arithmetischen Jahresdurchschnittskonzentration erlauben. Sie werden berechnet, indem die Frachten (Abfluss mal Konzentration) bestimmt und auf die Jahresfracht hochgerechnet werden, bevor sie durch den Jahresabfluss dividiert werden. Die Stichproben werden auf zwei verschiedene Arten aggregiert. Erstens erfolgt die Aggregation auf Jahreskonzentrationen gemäß dem Leitfaden Nr. 19 (CIS LF) für alle 27 SP (EU 2009), wobei eine monatliche Mittelung vor der jährlichen Mittelung angewendet wurde. Zweitens erfolgte die Berechnung als Jahresmittelwert von 12 aus 27 SP, welche 2^{12} Mal als halbrandomisierte Ziehung wiederholt wurde, um ein monatliches Probenahmeintervall zu simulieren. Diese halbrandomisierte Ziehung wurde als Auswahl einer Probe pro Monat aus 2 bis 3 submonatlichen Proben pro Monat durchgeführt. Alle 25 bis 26 Mischproben (ZMP und VMP) wurden aggregiert, um die Referenzkonzentration für die SP zu erhalten. Um systematische von zufälligen Konzentrationsunterschieden unterscheiden zu können, wurde die analytische Unsicherheit aus Triplikaten berechnet. Die absolute Unsicherheit, die sich aus der Aggregation ergibt, wurde nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Für den Umgang mit zensierten Daten wurden, soweit erforderlich, geeignete Methoden angewandt, die im Wesentlichen den Empfehlungen von Helsel (2011) folgen. Zur Berechnung statistischer Lageparameter wie dem Mittelwert wurde die Methode

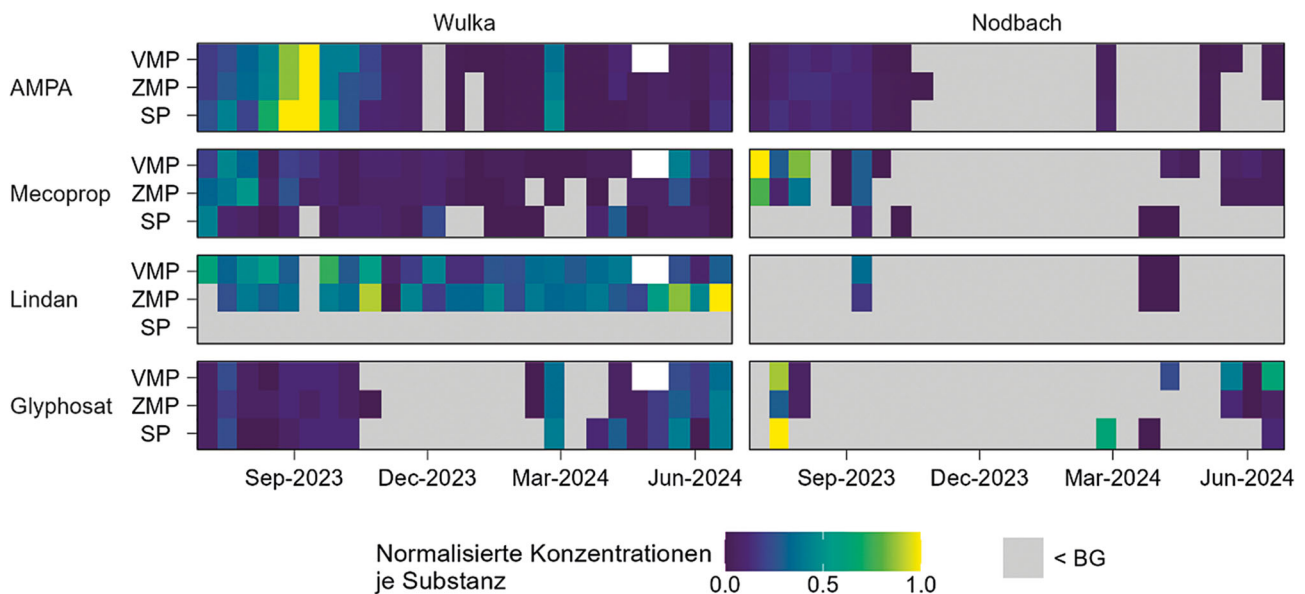


Abb. 6 Heatmap der normalisierten Konzentrationen ausgewählter Pestizide gemessen in Proben, die mit den drei verschiedenen Techniken an beiden Standorten gewonnen wurden. Die Normalisierung erfolgte je Substanz; SP Stichprobe; ZMP zeitproportionale Mischprobe, VMP volumenproportionale Mischprobe; < BG Konzentration unter der Bestimmungsgrenze; weiß Zeitraum ohne erfolgreiche Probe

„Regression on Order Statistics“ (ROS) angewendet. Dabei wurde für Konzentrationen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze (NG) oder der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) eine Lognormalverteilung der Daten angenommen.

Um einen quantitativen Vergleich zwischen den Stichproben und den Mischproben zu erhalten, wurden wichtige Maße berechnet: die Abweichungen und die Unterschreitungswahrscheinlichkeit der Konzentrationen sowie der Jahresfrachten. Die Abweichung zeigt, wie stark der Median der Verteilung der Mittelwerte aus jeweils 12 Stichproben von dem Vergleichswert abweicht. Dieser Vergleichswert stammt aus der zeit- oder volumenproportionalen Probenahme und wird als Faktor dargestellt. Ein Wert von 1 entspricht keiner Abweichung, während ein Wert kleiner als 1 auf eine Unter- und ein Wert größer als 1 auf eine Überschätzung hinweist. Zusätzlich wurde die Unterschreitungswahrscheinlichkeit ermittelt. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Verteilung der Mittelwerte aus jeweils 12 Stichproben unterhalb des Schwankungsbereichs der Vergleichswerte liegt. Außerdem zeigt sie, welches Perzentil dieser Verteilung der Untergrenze des Schwankungsbereichs der Vergleichswerte entspricht. In die Auswertung wurden nur die Stoffe einbezogen, bei denen mehr

als 20 % der Analysenergebnisse über der Bestimmungsgrenze lagen.

4 Ergebnisse

In dieser Studie wurden vier Stoffgruppen untersucht, die unterschiedliche Emissions- und Transportdynamiken repräsentieren. Um ein umfassendes Verständnis ihrer jeweiligen Dynamiken zu ermöglichen, werden die Ergebnisse für jede Stoffgruppe einzeln betrachtet.

4.1 Metalle

Im Zuge der hier dargestellten Studie wurden Gesamtgehalte von Metallen als Beispiele für überwiegend partikulär transportierte Stoffe untersucht. Die Ergebnisse lassen sich daher auch auf andere Stoffe wie z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) mit höherer Molmasse anwenden, die ebenfalls stark an Partikel gebunden transportiert werden. Beispielhaft sind die Auswertungen für Nickel und Chrom in Abb. 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass Stichproben schlecht geeignet sind, Jahresdurchschnittskonzentrationen für partikulär transportierte Stoffe zu erfassen (siehe auch Abb. 8 im Anhang). Umweltqualitätsnormen für Metalle werden in Österreich und in der EU allerdings über die filtrierten Proben als gelöste bzw. bioverfügbare Komponenten

überwacht. Gesamtgehalte von Metallen sind daher für die Überwachung von UQN nicht von Bedeutung.

In Hinblick auf die Erhebung von Frachten von Gesamtmetallen zeigt sich, dass die Nutzung von Stichproben generell, im Speziellen aber von 12 regelmäßig über das Jahr verteilten Stichproben, ungeeignet ist (Abb. 8). Dies liegt vor allem an den kurzfristigen Abflussevents mit erhöhten Konzentrationen und Frachten, die durch zufällig gezogene Stichproben nicht repräsentativ abgebildet werden. Mischproben, speziell volumenproportional gezogen, haben hier große Vorteile. Sollen Frachten erhoben werden, ist eine Erhebung auf Basis von 12 Stichproben mit großen Unsicherheiten behaftet und führt in der Regel zu einer deutlichen Unterschätzung. Mit (volumenproportionalen) Mischproben lässt sich der systematische Fehler deutlich reduzieren. Ist eine entsprechende Erhebung aufgrund des Aufwands nicht möglich, ist eine stratifizierte Probenahme (Elwan et al. 2018) mit gezielter Erhebung während Events mit erhöhtem Abfluss und einer entsprechenden Berücksichtigung bei der Frachtberechnung eine Alternative.

Bei gelösten Metallen wurde zumeist nur eine geringe systematische Abweichung zwischen über Stichproben oder (zeitproportionale) Mischproben ermittelte Jahresdurchschnittskonzentrationen festgestellt.

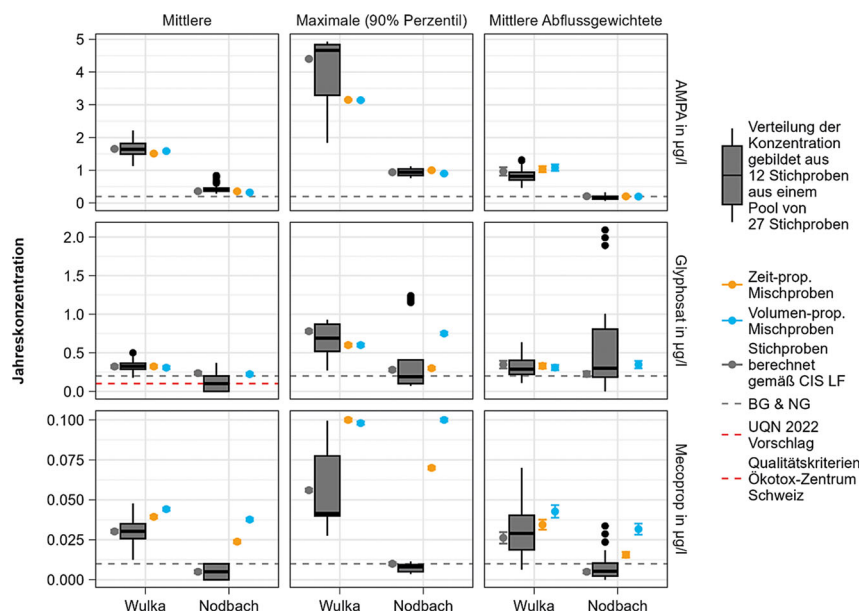


Abb. 7 Vergleich der Jahreskonzentrationen (inkl. Unsicherheit) ausgewählter Pestizide aus den Mischproben und aus 12 monatlichen Stichproben (als Verteilung von 2^{12} Kombinationen und gemäß Leitfaden Nr. 19 (CIS LF) für alle 27 SP (EU 2009)). *Links*: Mittlere Jahreskonzentrationen; *Mitte*: maximale Jahreskonzentrationen (90. Perzentil); *Rechts*: durchflussgewichtete mittlere Jahreskonzentrationen. Die Jahreskonzentrationen aus Stichproben sind mit der Hälfte ihrer BG dargestellt, wenn sie unter die BG fallen. Die folgenden Grenzwerte werden nicht angezeigt: AMPA: 1500 µg/l (JD-ÖKOTOX), Glyphosat: 86,7 µg/l (JD-UQN Vorschlag 2022 für Gewässer ohne Trinkwassergewinnung), Mecoprop: 0,8 µg/l (JD-ÖKOTOX)

trationen gefunden (Abb. 3). Zufällige Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Probenahmezeitpunkte können jedoch erheblich sein. Jahreszeitliche Schwankungen im Eintrag oder ein massiver Einfluss von Abflussevents lassen sich aus den Monitoringergebnissen nicht ableiten. Sowohl in der Wulka als auch am Nodbach wurden mit allen Beprobungsarten keine potenziellen Überschreitungen für bestehende UQN aus der QZV Chemie Oberflächengewässer oder für durch die Europäische Kommission vorgeschlagene neue UQN festgestellt. Eine Ausnahme ist Silber: Eine potenzielle Überschreitung der neu durch die Europäische Kommission vorgeschlagenen JD-UQN konnte nicht überprüft werden, da die Bestimmungsgrenze der angewendeten analytischen Methode deutlich höher liegt als die UQN.

4.2 Pharmazeutika

Die Konzentrationen von Pharmazeutika in der Wulka sind deutlich höher als im Nodbach, was erwartbar ist, da die Wulka stark von Einleitungen aus Kläranlagen beeinflusst wird. Eine Aus-

nahme bildet Ibuprofen, das in Kläranlagen gut abgebaut wird und daher im Nodbach aufgrund anderer Einträge gelegentlich in ähnlichen Konzentrationen wie in der Wulka gefunden wird. Wie bei den gelösten Metallen ist die systematische Abweichung zwischen Ergebnissen aus Stichproben und Mischproben bei der Berechnung einer Jahresdurchschnittskonzentration aufgrund einer weitgehend kontinuierlichen Einleitung gering (siehe auch Abb. 8 im Anhang). Trotzdem kann es bei lediglich 12 Stichproben pro Jahr zu einer erheblichen Schwankungsbreite der Ergebnisse kommen, welche einen Faktor von bis zu 3 umfasst. Auch hier sticht Ibuprofen hervor. Aufgrund geringer Konzentrationen und einer starken saisonalen Ausprägung der Konzentrationen könnte es hier im Extremfall dazu kommen, dass Ibuprofen durch 12 Stichproben im Jahr gar nicht über der Bestimmungsgrenze gefunden wird, obwohl die Mischproben zumindest zeitweise deutlich höhere Konzentrationen aufweisen. Eine ausgeprägte Spitzenbelastung der Wulka durch die Punkteinleitungen der Kläranlagen in Zeiten von Niederwasser,

wie es in der Literatur angesprochen wird, ist im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen nicht aufgetreten. Eine Überschreitung der durch die Europäische Kommission neu vorgeschlagene JD-UQN für Diclofenac wird an der Wulka durch alle drei Beprobungsarten deutlich ausgewiesen. Eine Darstellung von Carbamazepin, Diclofenac sowie Ibuprofen findet sich in Abb. 4.

4.3 PFAS

Die Eintragspfade für PFAS in Fließgewässern sind vielfältig. Sowohl die Wulka als auch der Nodbach weisen für diese Stoffgruppe ähnliche Belastungsniveaus auf. Dennoch sind die Konzentrationen der meisten betrachteten Stoffe in der Wulka tendenziell höher als im Nodbach. Eine systematische Unterschätzung der Jahresdurchschnittskonzentrationen zeigt sich bei der Verwendung von Stichproben, besonders ausgeprägt bei PFNA, PFOS und 6:2 FTS (siehe auch Abb. 8 im Anhang). Zudem können die zufälligen Abweichungen, die durch die Auswahl von 12 Stichproben über das Jahr entstehen, erheblich sein. Kurzfristige Belastungsspitzen, sei es im Zusammenhang mit Abflussevents oder auch nicht, werden durch Stichproben ungenügend erfasst. Für PFNA an der Wulka und am Nodbach gilt Ähnliches wie für Ibuprofen am Nodbach. Die Konzentrationen liegen durchwegs nahe der Bestimmungsgrenze und aufgrund der zeitlichen Variabilität könnte es mit lediglich 12 Stichproben pro Jahr vorkommen, dass PFNA im Extremfall nie über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wird. Abb. 5 zeigt beispielhaft die Beobachtungen für PFOS, PFOA und PFNA.

Eine potenzielle Überschreitung der aktuellen JD-UQN von PFOS kann mit allen Beprobungsmethoden durchgehend nachgewiesen werden. Nimmt man den Summenwert der PFOA-Toxizitätsäquivalente von 4,4 ng/l aus dem neuen Vorschlag der Europäischen Kommission, dividiert ihn durch den Toxizitätsäquivalenz-Wert (RPF = Relative Potency Factor) für PFOS von 2 und zieht das Ergebnis von 2,2 ng/l als Referenzwert heran, so indizieren an der Wulka ebenfalls alle Beprobungsarten eine Überschreitung (Abb. 8). Für den Nodbach ist dies nicht so eindeutig. Über 12 Stichproben würde zumeist keine Überschreitung indiziert werden,

die Ergebnisse der zeitproportionalen Mischproben liegen aufgrund der analytischen Unsicherheiten an der Grenze, während die volumenproportionalen Mischproben eine deutliche Überschreitung dieses toxikologischen Referenzwerts anzeigen. Geht man in ähnlicher Weise bei PFNA vor (RPF=10), so ergibt sich in beiden Gewässern mit allen Beprobungsmethoden eine potenzielle Überschreitung des Referenzwerts (Abb. 5). Lediglich bei den Stichproben kann es bei beiden Gewässern bei einer ungünstigen Auswahl der 12 Stichproben dazu kommen, dass eine solche Überschreitung nicht angezeigt wird. Wird der Summenwert der PFOA-Toxizitätsäquivalente von allen PFAS berechnet, so ergibt sich mit allen Beprobungsarten eine deutliche Überschreitung der vorgeschlagenen UQN von 4,4 ng/l in beiden Flüssen.

4.4 Pestizide

Gemäß den Erkenntnissen aus der Fachliteratur stellt die Erfassung von Pestizidkonzentrationen eine besondere Herausforderung in Bezug auf die Beprobungsmethoden dar. Diese Aussage wird durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt. In diesen Untersuchungen wurde ein deutliches saisonales Muster festgestellt: (i) erhöhte Konzentrationen im Sommer, die sich teilweise bis in den Herbst und in Einzelfällen bis in den Dezember erstrecken; (ii) negative Befunde für die meisten untersuchten Stoffe im Winter, mit ansteigenden Konzentrationen ab April. Eine unerwartete Beobachtung war, dass die Belastung der Wulka und somit auch der Zeitraum, in dem positive Befunde auftreten, generell höher bzw. länger ist als im Nodbach. Diese Beobachtungen sind beispielhaft für AMPA, Mecoprop und Glyphosat in Abb. 6 dargestellt.

Unter den Pestiziden gibt es Vertreter (z.B. AMPA, Glyphosat, Diuron, Terbutryn, Spiroxamin) bei denen über Stichproben eine geringe systematische Abweichung der Jahresdurchschnittskonzentration gegenüber Mischproben gefunden wurde, wenn auch die zufällige Variabilität der Ergebnisse aufgrund der Auswahl von 12 Stichproben deutlich ist (siehe auch Abb. 8 im Anhang). Dies deutet auf einen über die Anwendungsperiode kontinuierlichen, aber doch variablen Eintrag hin. Andere Stoffe wie z.B. MCPA, Metolachlor, Mecoprop oder Benalaxyl zeigen zu-

sätzlich zu einer zufälligen Variabilität der Ergebnisse aus jeweils 12 Stichproben eine deutliche systematische Abweichung der Jahresdurchschnittskonzentrationen zwischen Stichproben und Mischproben. Wie in der Literatur beschrieben, dürfte es zu den Zeiten der landwirtschaftlichen Anwendung zu kurzfristigen allenfalls durch Niederschlagsereignisse getriebenen Einträgen in die Gewässer kommen, welche durch Stichproben nicht gut erfasst werden können. Diese Beobachtungen sind beispielhaft für AMPA, Glyphosat und Mecoprop in Abb. 7 dargestellt. Ein Extremfall ist das Insektizid γ -Hexachlorcyclohexan (Handelsname Lindan), welches aus der humanmedizinischen Anwendung oder über die Mobilisierung aus früheren Anwendungen (Holzschutz) stammen dürfte. In der Wulka wird es in allen Mischproben; jedoch in keiner einzigen Stichprobe gefunden (Abb. 6). Ein Eintrag dürfte daher über das ganze Jahr eventuell über den Kläranlagenablauf vorliegen, jedoch sind die Eintragspulse so kurz, dass sie über Stichproben nicht erfasst werden. Der Kläranlagenablauf dürfte dabei jedenfalls nicht der einzige Eintragspfad sein, da auch im Nodbach ohne Kläranlageneinleitungen in Mischproben fallweise Lindan gefunden wurde. So könnten auch Altbestände von mit Lindan behandeltem Holz oder andere Altlasten als mögliche Herkunftsbereiche genannt werden. Die in der Wulka in den Mischproben gefundenen Lindan-Konzentrationen liegen auch über der JD-UQN bzw. ZHK-UQN der QZV-Chemie OG für Hexachlorcyclohexan. Dies ist eine potenzielle Überschreitung der UQN, die durch Stichproben nicht festgestellt werden konnte.

Für das Herbizid Glyphosat liegen die auf Basis aller drei Beprobungsmethoden in der Wulka gefundenen Konzentrationen über dem Vorschlag für die JD-UQN der Europäische Kommission für den Fall einer Trinkwasserentnahme (Abb. 7). Am Nodbach wird eine entsprechende Überschreitung nur durch die Mischproben indiziert. Die vorgeschlagene UQN für Glyphosat für Gewässer, die nicht zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, wird immer deutlich unterschritten. Für das Herbizid Nicosulfuron wurden in beiden Flüssen mit allen drei Beprobungsmethoden Konzentrationen gefunden, die über dem Vorschlag der Europäische Kommission für eine JD-UQN liegen.

Neben diesen quantitativ belegbaren Befunden gibt es gerade bei den Pestiziden eine Reihe von Stoffen (Cybutryn, Cypermethrin, Dichlorvos, Heptachlor, Chlorpyrifos, Deltamethrin, Dicofo, Permethrin), bei denen die Überprüfung einer potenziellen Überschreitung von aktuellen oder zukünftig vorgesehenen UQN nicht möglich ist, da die Bestimmungsgrenze der angewandten Analysenmethode – die nicht auf eine möglichst genaue Erfassung einiger Stoffe, sondern auf einen Überblick über eine breite Palette von Stoffen ausgelegt war – deutlich über der angestrebten UQN liegt.

5 Fazit und Ausblick

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich die Erkenntnisse aus der Literatur in wesentlichen Aspekten durch das hier durchgeführte Monitoring bestätigen lassen. Für weitgehend kontinuierlich eingetragene Stoffe wie breit angewendete Pharmazeutika, kontinuierlich eingetragene Pestizide oder auch gelöste Metalle kann über 12 Stichproben eine erste Einschätzung über Jahresdurchschnittskonzentrationen erfolgen, doch sind für genauere Erhebungen Mischproben (auch zeitproportional) und damit eine Integration der Probenahme über einen längeren Zeitraum von Vorteil. Stoffe mit saisonalem Einsatz, wie der Großteil der Pestizide, führen in Fließgewässern zu Belastungsperioden, die einer spezifischen Beachtung durch gezielte Probenahme bedürfen. Stoffe, die während spezifischer Events in Gewässer eingetragen werden (einige Pestizide, einige PFAS, Gesamtmetalle), können über Stichproben schlecht erfasst werden. Dies gilt sowohl in Hinblick auf mittlere Jahreskonzentrationen, vermehrt aber bei Maximalkonzentrationen oder Frachten. Mischproben, insbesondere volumenproportionale Mischproben bei abflussgetriebenen Belastungsereignissen (besonders bei kürzeren Beprobungszeiten), bieten hier große Vorteile. Alternativ kann versucht werden, während solcher Ereignisse gezielt Stichproben durch eine stratifizierte Probenahme (Elwan et al. 2018) zu entnehmen. Werden Stoffe nur kurzfristig über Pulse emittiert (im vorliegenden Fall dürfte das auf das Insektizid Lindan zutreffen), werden diese Stoffe über Stichproben allenfalls gar nicht erfasst und der Einsatz von Mischproben (auch

zeitproportionale Mischproben) ist erforderlich.

Obwohl die mittleren und maximalen Konzentrationen je nach Probenahmeart und Stoff teilweise erhebliche Unterschiede aufweisen, sind die Bewertungsergebnisse mit Bezug zu Jahresdurchschnittswerten oder zulässigen Höchstkonzentrationen ähnlich und führen für die meisten Stoffe zu derselben Bewertung. Dies liegt daran, dass Über- und Unterschreitungen der UQN bzw. der Referenzwerte der betrachteten Stoffe in den betrachteten Gewässern sehr deutlich sind und damit auch bei einer ungenauen Erfassung abgebildet werden können. Bei Stoffen in Gewässern, bei denen die Konzentrationen nahe den UQN oder anderen Referenzwerten liegen, kann eine Überwachung, die lediglich auf 12 Stichproben basiert, jedoch zu Unterschieden in der Bewertung gegenüber Mischproben führen. In solchen Fällen sind Zielverfehlungen unter Umständen nicht erkennbar.

Der Einsatz von Überwachungsstationen für die Mischprobenahme, insbesondere bei der Entnahme volumenproportionaler Proben in kleinen Flüssen mit starker Abflussdynamik, ist äußerst aufwendig. Ein flächende-

ckender Wechsel von Stichproben zu Mischproben ist in Österreich derzeit aufgrund des erheblichen Aufwands kaum realisierbar. Stattdessen könnte das bestehende Messnetz gezielt erweitert werden. Dies könnte zum einen durch ein Frachtmonitoring für kritische Spurenstoffe mittels volumenproportionaler Mischproben an größeren, grenzüberschreitenden Flüssen und oberhalb vulnerabler Seen erfolgen. Zum anderen könnte für kritische Spurenstoffe ein zusätzliches Monitoring durch zeitproportionale Mischproben an kleinen Fließgewässern mit kritischer Belastungssituation (Landwirtschaft/Pestizide, Siedlungswasserwirtschaft/Pharmazeutika) durchgeführt werden.

Danksagung Die Autoren danken dem Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft für die Förderung des Projekts mit der Projektnummer 101876 im Rahmen des DaFNE Förderprogrammes und der Gewässeraufsicht des Landes Burgenland und dem Wasserverband Wulkatal für die freundliche Genehmigung zur Aufstellung der Probennehmer.

Funding Open access funding provided by TU Wien (TUW).

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>. ■

6 Anhang

	Stoff	Mittlere Konzentrationen				Frachten			
		Wulka		Nodbach		Wulka		Nodbach	
		Abweichung* (-)	Unterschreitung* (%)	Abweichung* (-)	Unterschreitung* (%)	Abweichung* (-)	Unterschreitung* (%)	Abweichung* (-)	Unterschreitung* (%)
Metalle gesamt	As ges.	0,78	85	0,87	98	0,54	66	0,45	72
	Cr ges.	0,52	68	0,65	100	0,28	66	0,18	100
	Cu ges.	0,64	100	0,92	63	0,49	66	0,26	100
	Ni ges.	0,47	100	0,70	89	0,36	66	0,25	100
	Pb ges.	0,49	66	0,77	88	0,23	66	0,11	100
	Zn ges.	0,76	80	0,76	96	0,37	66	0,20	100
Metalle filtriert	As fil.	0,96	75	0,91	92	0,82	60	0,88	52
	Cr fil.	0,86	96	0,59	100	0,99	38	0,92	45
	Cu fil.	0,79	100	0,96	53	0,66	66	0,75	61
	Ni fil.	1,04	3	1,07	1	0,82	61	0,97	40
	Pb fil.	1,03	26	0,98	50	1,26	44	1,42	21
	Zn fil.	0,99	45	1,76	0	0,67	100	0,85	58
Pharma.	Carbamazepin	0,99	50	1,12	29	0,75	97	0,80	60
	Diclofenac	1,27	5	1,43	0	0,69	100	1,42	0
	Ibuprofen	1,13	11	0,96	49	0,60	94	1,34	30
	Sulfamethoxazol	1,13	12			0,80	89		
PFCA's	PFBA	0,88	84	1,13	15	0,80	58	1,03	38
	PFPeA	0,97	51	1,06	1	1,02	42	1,02	35
	PFHxA	0,90	95	1,01	38	0,85	59	0,76	65
	PFHpA	0,84	98	0,90	82	0,87	52	0,66	67
	PFOA	0,96	51	0,87	85	0,87	54	0,67	81
	PFNA	0,68	66	0,69	89	0,49	78	0,36	100
	PFDA							0,99	34
PFAS's/FTS/ΣPFAS	PFBS	0,89	90	1,02	32	0,86	60	0,89	50
	PFPeS	1,01	0			0,87	51		
	PFHxS	0,88	70	0,90	39	0,80	66	0,51	100
	PFOS	0,75	100	0,71	100	0,66	84	0,33	100
	6:2 FTS	0,81	97	0,70	96	0,57	66	0,28	100
	ΣPFAS ₂₄	0,60	65	0,76	51	0,71	52	0,38	90
Herbizide und AMPA als Abbauprodukt	AMPA	1,09	25	1,14	12	0,75	88	0,82	56
	Glyphosat	1,00	35			0,93	45	0,80	53
	Dimethenamid	1,26	31			0,63	63		
	Diuron	1,30	10			0,75	63		
	MCPA	0,45	100			0,64	88		
	Mecoprop	0,77	89	0,21	100	0,70	72	0,11	87
	Metolachlor	0,10	98			0,72	63		
	Tebuconazol	1,04	36			0,92	45	3,10	20
	Terbutylazine					0,52	57		
	Terbutryn	1,07	15	1,04	40	0,73	99	0,50	97
3 Fungi- und 2 Insektizide	Benalaxyl	0,34	100			0,37	100		
	Boscalid	1,06	31			0,71	66	1,07	25
	Spiroxamin	1,14	31	0,49	73	0,82	56	0,47	50
	Imidacloprid	1,07	27			0,95	29		
	Lindan	0,00	100			0,00	100		

Abb. 8 Abweichungen und Unterschreitungswahrscheinlichkeit mittlerer Konzentrationen bzw. von Jahresfrachten aus jeweils 12 Stichproben gegenüber Vergleichswerten aus zeitproportionalen (mittlere Konzentrationen) oder volumenproportionalen Mischproben (Frachten) der Flüsse Wulka und Nodbach. Die Färbung zeigt das Ausmaß der Abweichung: von gering (weiß) bis groß (rot) für Unter- bzw. Überschätzungen. Bei der Unterschreitungswahrscheinlichkeit wird die Wahrscheinlichkeit ebenfalls von gering (weiß) bis groß (rot) dargestellt

Literatur

Bil W., Zeilmaker M., Fragki S., Lijzen J., Verbruggen E., and Bokkers B. (2021): Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substance Mixtures: A Relative Potency Factor Approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* 40(3), 859–870. <https://doi.org/10.1002/etc.4835>

QZV Chemie OG (2006): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer. <https://www.ris.bka.gv.at/eli/bgbl/ii/2006/96/P0/NOR30005066> (Abgerufen am 11.09.2024).

EK (2022): Europäische Kommission, Generaldirektion Umwelt: 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.

Elwan A., Singh R., Patterson M., Roygard J., Horne D., Clothier B., et al. (2018): Influence of sampling frequency and load calculation methods on quantification of annual river nutrient

and suspended solids loads. *Environ Monit Assess.* 190(2), 78.

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.

Helsel D.R. (2011): Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R: Helsel/Statistics for Environmental Data 2E. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <https://doi.org/10.1002/9781118162729>

Hufnagl C. (2024): Bewertung verschiedener Probenahme-Strategien für das Monitoring von Spurenstoffen in Flüssen. Masterarbeit, TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen.

Lenz K., Hartmann C., Narendja F., Schumann A., Steidl C., Steinbichl P., Weber K., Weiß S. (2024): Emissionen ausgewählter Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Technischer Bericht im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft, Wien.

Weber N., Lutterbach J., Hufnagl C., Kittlaus S., Zessner M. und Zoboli O. (2024): StraMoS – Probenahme-Strategien für unterschiedliche Aspekte des Monitorings von Spurenstoffen in Gewässern. Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement der TU Wien, Endbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft Regionen und Wasserwirtschaft, Wien. https://dafne.at/content/report_release/54012bf5-2d5f-4d70-baeb-f7c39f5d487f_0.pdf

Winkelbauer A., Fuiko R., Krampe J., Winkler S. (2014): Crucial elements and technical implementation of intelligent monitoring networks. *Water Science and Technology* 70(12), 1926–1933. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.415>

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.