



Bewertung der Mischungstoxizität in Oberflächengewässern

Ergebnisse für die Beispielgewässer Erft und Wupper

LANUV-Fachbericht 104

Bewertung der Mischungstoxizität in Oberflächengewässern

Ergebnisse für die Beispielgewässer Erft und Wupper

[LANUV-Fachbericht 104](#)

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Recklinghausen 2020

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Autoren	Nele Markert (LANUV)
Projektbearbeitung	Nele Markert, Dr. Stefan Rhiem (LANUV)
Fachredaktion	Dr. Barbara Guhl (LANUV), Dr. Michael Trimborn (Erftverband), Catrin Bornemann, Andrea van den Boom, Anselm Rossi (Wupperverband)
Zur Auswertung wurden Daten des Erftverbands und Wupperverbands zur Verfügung gestellt.	
Titelbild	fotolia / Judah.com
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet. Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	7
Anhangsverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis.....	9
Zusammenfassung.....	10
1 Hintergrund	12
1.1 Grundlagen der Mischungstoxizität	13
1.2 Datenanforderungen für Mischungsbewertungen	15
1.3 Anwendbarkeit der Bewertungskonzepte	16
2 Methoden und Datengrundlage	18
2.1 Chemische Daten der Oberflächengewässer	18
2.1.1 Spurenstoffagenda Erft.....	18
2.1.2 Sondermessprogramm Wupper.....	20
2.1.3 LANUV-Messprogramm	21
2.2 Zusammenstellung ökotoxikologischer Daten	22
2.3 Berechnung der Mischungstoxizität.....	22
2.3.1 RQ_{mix}	23
2.3.2 SUM RQ	23
2.4 Treiber der Mischungstoxizität.....	24
3 Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Ökotoxikologische Datengrundlage	25
3.2 Mischungsrisiken in der Erft und Wupper	25
3.3 Treiber der Mischungstoxizität in der Erft und Wupper	32
3.4 Mischungstoxizität auf Basis der LANUV-Monitoringdaten	36
3.5 Vergleich der Risikobewertung durch Einzelstoff- und mischungs- toxikologische Betrachtung	39

3.6	Unsicherheiten mischungstoxikologischer Analysen	41
3.6.1	Expositionsdaten	41
3.6.2	Ökotoxikologische Daten.....	43
3.6.3	Bewertung der chronischen Mischungstoxizität	44
4	Empfehlungen für die Praxis	45
5	Fazit und Ausblick	47
6	Literaturverzeichnis	49
7	Anhang.....	56

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Testorganismen ökotoxikologischer Tests: Grünalge (<i>Pediastrum</i> sp.), der große Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i>) und Embryonen des Zebraärlings (<i>Danio rerio</i>). Quelle: LANUV.....	15
Abbildung 2:	Erft im Erftmittellauf bei Kenten. Quelle: Erftverband.....	18
Abbildung 3:	Probenahmegebiet des Sondermessprogramms in der Erft durchgeführt vom Erftverband in 2016/2017. Quelle: LANUV.....	19
Abbildung 4:	Probenahmegebiet des Sondermessprogramms in der Wupper durchgeführt vom Wupperverband in 2015/2016. Quelle: Wupperverband	20
Abbildung 5:	Größenordnung des $RQ_{\text{mix,akut}}$, $RQ_{\text{mix,1000}}$, $RQ_{\text{mix,10}}$ und SUM RQ in der Erft. Die Verteilung ist dargestellt als prozentualer Anteil der Proben mit Mischungsrisikoquotienten in den Größenklassen von $< 0,1$ bis ≥ 100	26
Abbildung 6:	Saisonale und regionale Veränderungen der chronischen Mischungstoxizität in der Erft während des Sondermessprogramms des Erftverbands. Die Mischungsrisikoquotienten $RQ_{\text{mix,1000}}$, $RQ_{\text{mix,10}}$ und SUM RQ sind entlang des Flussverlaufs von der Quelle bis zur Mündung sowie im Jahresverlauf dargestellt (bei mehrtägigen Probenahmen jeweils Datum des ersten Probenahmetags). Rote Linien markierten die Lage der Kläranlagen Kirspenich und Kessenich, die blaue Linie die Sumpfungswassereinleitung.....	27
Abbildung 7:	Einleitung der Sumpfungswässer (links) und der Kläranlage Kessenich (rechts) in die Erft. Quelle: Erftverband.	28
Abbildung 8:	Mischungstoxizität verschiedener Herbizide in dem Erft Nebengewässer Swist in 2016/2017. Die SUM TU_{Alge} wurde für 18 Herbizide auf Basis akuter Toxizitätsdaten berechnet. Die rote Linie zeigt den Grenzwert für ein akutes Mischungsrisiko ($\text{SUM } TU \geq 0,01$).	29
Abbildung 9:	Größenordnung des $RQ_{\text{mix,akut}}$, $RQ_{\text{mix,1000}}$, $RQ_{\text{mix,10}}$ und SUM RQ in der Wupper. Die Verteilung ist dargestellt als prozentualer Anteil der Proben mit Mischungsrisikoquotienten in den Größenklassen von $< 0,1$ bis ≥ 100	30
Abbildung 10:	Wupper im Stadtgebiet Wuppertal. Quelle: Wupperverband.	31
Abbildung 11:	Mittlere P_{90} Werte des RQ_{mix} berechnet für die akute und chronische Toxizität in der Erft und Wupper. Der Anteil der Proben bezieht sich jeweils auf die Proben mit einer SUM $TU \geq 0,01$ (SF100), 0,001 (SF1000) bzw. 0,1 (SF10), gemittelt für die vier betrachteten Organismengruppen.	32

- Abbildung 12:** Anteil der Stoffgruppen Pflanzenschutzmittel (PSM), Arzneimittel (AZM) und Industrie- und Haushaltschemikalien (Andere) an dem Mischungsrisiko in der Erft Anfang Juni 2016. Die Mischungstoxizität auf Basis von akuten (A,C,E) und chronischen (B,D,F) Toxizitätsdaten ist dargestellt als SUM TU für die Organismengruppen Alge (A,B), Makrozoobenthos (C,D) und Fische (E,F). Die roten Linien kennzeichnen den chronischen Risikobereich (SF1000 für akute Daten und SF10 für chronische Daten), die gestrichelte Linie den akuten Risikobereich (SF100 für akute Daten).35
- Abbildung 13:** P_{90} Werte des SUM RQ berechnet für die Erft und Wupper. Der Anteil der Proben bezieht sich dabei auf die Proben mit einem SUM RQ ≥ 136
- Abbildung 14:** Vergleich des $RQ_{\text{mix},1000}$ (A) und des $RQ_{\text{mix},10}$ (B) in den Messungen des LANUV an der Messstelle Eppinghoven und des Erftverbands oberhalb (OH) und unterhalb (UH) Eppinghovens.37

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beurteilungswert-Überschreitungen der Einzelstoffe in den Proben des Erft- und Wupperverbands.....	39
Tabelle 2:	Vergleich der Risikobewertung der stofflichen Belastung in den Einzugsgebieten der Erft und der Wupper auf Basis der Einzelstoff- und Mischungsbewertung.	40
Tabelle 3:	Berechnete Toxic Units des Non-Detects Azithromycin für Algen und Cyanobakterien unter Verwendung der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{konz}) bzw. des LOQs (TU_{LOQ}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.	42
Tabelle 4:	Berechnete Toxic Units des Non-Detects Triclosan für Algen und Cyanobakterien unter Verwendung des LOQs (TU_{LOQ}) bzw. der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{konz}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.	42

Anhangsverzeichnis

Anhang 1:	Stationierung der Probenahmestellen im Einzugsgebiet der Wupper. Das Sondermessprogramm wurde durchgeführt vom Wupperverband.	56
Anhang 2:	An den Probestellen des Wupperverbands gemessene Substanzen mit Messverfahren und Bestimmungsgrenze im Gewässer. Das Sondermessprogramm wurde durchgeführt vom Wupperverband	57
Anhang 3:	Übersicht der in den Sondermessprogrammen in der Erft und Wupper nachgewiesenen Substanzen ohne Beurteilungswert	58
Anhang 4:	Datengrundlage ökotoxikologischer Daten für die Substanzen des Sondermessprogramms in der Erft in 2016/2017	59
Anhang 5:	Datengrundlage ökotoxikologischer Daten für die Substanzen des Sondermessprogramms in der Wupper in 2015/2016	59
Anhang 6:	Substanzen mit häufiger Beurteilungswert-Überschreitung in der Erft in 2016/2017	60
Anhang 7:	Substanzen mit häufiger Beurteilungswert-Überschreitung in der Wupper in 2015/2016	60
Anhang 8:	Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,akut}$ in der Erft in 2016/2017	61
Anhang 9:	Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,1000}$ in der Erft in 2016/2017	62
Anhang 10:	Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,10}$ in der Erft in 2016/2017	63
Anhang 11:	Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,akut}$ in der Wupper in 2015/2016	64
Anhang 12:	Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,1000}$ in der Wupper in 2015/2016	65
Anhang 13:	Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,10}$ in der Wupper in 2015/2016	66
Anhang 14:	Variation der chronischen Mischungsrisiken auf Basis des mittleren $RQ_{mix,chr}$ und SUM RQ bei einer Reduktion der gemessenen Diclofenac Konzentrationen um 20 %, 80 % und 100 %	67
Anhang 15:	Treiber der Mischungstoxizität auf Basis des SUM RQ in der Erft und Wupper	67

Abkürzungsverzeichnis

AOP	Adverse Outcome Pathway
AZM	Arzneimittel
BW	Beurteilungswert
CA	Concentration Addition, Konzentrationsaddition
EC _x	Effektkonzentration bei einem Anteil von x Prozent der Organismen
EBM	Effect-based methods, Effekt-basierte Methoden
EDA	Effect-directed analysis, Effekt-dirigierte Analysen
IA	Independent Action, Unabhängige Wirkung
KA	Kläranlage
LOD	Limit of Detection, Nachweisgrenze
LOQ	Limit of Quantification, Bestimmungsgrenze
MEC	Measured Environmental Concentration, Gemessene Umweltkonzentration
MoA	Mode of Action, Wirkungsweise
MZB	Makrozoobenthos
NOEC	No Observed Effect Concentration; Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCP	Personal Care Product, Kosmetikartikel
PNEC	Predicted No Effect Concentration; Konzentration, bei der voraussichtlich kein Effekt auftritt
PSM	Pflanzenschutzmittel
QSAR	Quantitative Structure Activity Relationship
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, EU Chemikalienverordnung
RQ	Risikoquotient
RQ _{mix}	Risikoquotient der Mischung
SF	Sicherheitsfaktor
SUM RQ	Summierter Risikoquotient
SUM TU	Summierte Toxic Unit
TU	Toxic Unit
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Zusammenfassung

Zahlreiche chemische Substanzen werden täglich in Oberflächengewässer eingetragen und treten dort in komplexen Stoffmischungen auf. Verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen zeigten, dass diese Mischungen auch dann negative Auswirkungen auf Gewässerorganismen haben können, wenn jeder einzelne Stoff der Mischung in Konzentrationen unterhalb des für diesen Stoff im Gewässer geltenden Grenz- bzw. Orientierungswertes vorliegt. Durch eine Addition der Effekte kann die Wirkung einer Stoffmischung auf die Gewässerorganismen deutlich höher ausfallen, als die Wirkung der Einzelstoffe.

Die Bewertung der stofflichen Belastung der Gewässer in NRW basiert aktuell auf der Risikobewertung der in den Gewässern gemessenen Einzelsubstanzen. Um in Zukunft auch potentielle Mischungseffekte in die Bewertung des Gewässerzustands einzubeziehen, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) ein Projekt zur Erfassung und Bewertung von Stoffmischungen in Gewässern in Nordrhein-Westfalen (NRW) durchgeführt. In diesem Projekt wurden zwei umfangreiche Datensätze aus Sondermessprogrammen des Erftverbands und des Wupperverbands sowie Daten des im Rahmen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie durchgeführten LANUV-Monitorings dieser beiden Gewässer ausgewertet. Es wurden verschiedene wissenschaftliche Konzepte zur Bewertung der Auswirkung von Stoffmischungen betrachtet und schließlich zwei Bewertungsansätze auf Basis der sogenannten Konzentrationsaddition auf die Datensätze angewendet: der RQ_{mix} und der SUM RQ . Die Ergebnisse dieser beiden Bewertungsansätze wurden verglichen und ihre Aussagekraft und Anwendbarkeit in der Praxis diskutiert. Mit diesen Methoden soll die Planung von Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässerqualität unterstützt werden.

Akute Mischungsrisiken wurden für 32 % der Proben in dem Erfteinzugsgebiet bzw. für 44 % der Proben in dem Wuppereinzugsgebiet bestimmt. Chronische Mischungsrisiken ergaben sich je nach Bewertungsansatz für bis zu 91 % der Proben aus dem Erfteinzugsgebiet und bis zu 72 % der Proben aus dem Wuppereinzugsgebiet. Der größte akute toxische Stress wurde dabei für die Gewässerflora ermittelt, zum einen durch eine kontinuierliche Exposition gegenüber verschiedenen Herbiziden, zum anderen aber auch durch die Toxizität des Konservierungsmittels Triclosan und der Antibiotika Clarithromycin, Ciprofloxacin und Sulfamethoxazol. Das größte chronische Mischungsrisiko bestand dagegen für Fische, für die chronische Wirkungen durch die ubiquitär eingetragenen Schmerzmittel Diclofenac und Ibuprofen bekannt sind. Insgesamt trug jeweils nur eine begrenzte Anzahl an Substanzen maßgeblich zu den berechneten akuten und chronischen Mischungsrisiken der Proben bei. Diese Substanzen, sogenannte Treiber der Mischungstoxizität, können sich dabei saisonal und regional jedoch stark unterscheiden. In dem Erfteinzugsgebiet konnte ein deutlicher Einfluss der stofflichen Einträge aus den untersuchten Kläranlagen auf das berechnete Mischungsrisiko beobachtet werden. Aber auch Einträge von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere in landwirtschaftlich genutzten Gebieten, führten zu einer Zunahme des Mischungsrisikos. Vor allem in den kleineren Nebengewässern waren die Einflüsse dieser Belastungsquellen deutlich zu erkennen. Wetterabhängige Spitzenwerte nach Regenereignissen, aber auch hohe Stoffkonzentrationen durch eine Aufkonzentrierung der Substanzen während Trockenperioden waren besonders in den Nebengewässern der Erft ausgeprägt.

Insgesamt sind für beide Einzugsgebiete negative Auswirkungen der stofflichen Belastung auf die Gewässerorganismen zu erwarten. Die chemische Belastung in den Gewässern kann dabei durch Mischungstoxikologische Verfahren umfassender charakterisiert werden als durch eine einzelstoffbasierte Bewertung. Beispielsweise werden langfristig bestehende Mischungsrisiken durch wiederholt oder alternierend auftretende Substanzen mit dem gleichen Wirkungsmodus (z. B. saisonal wechselnde Herbizide) präziser erfasst. Beide in diesem Projekt verwendeten Bewertungsansätze können für eine konservative Bewertung der Mischungsrisiken herangezogen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Datenanforderungen unterscheidet sich der Arbeitsaufwand für diese Bewertungsansätze jedoch deutlich. Daher wird für die Praxis ein zweistufiges Bewertungsverfahren vorgeschlagen: Falls eine erste überschlägige Abschätzung des Mischungstoxikologischen Risikos durch den mit wenig Aufwand durchzuführenden SUM RQ ein Mischungsrisiko anzeigt, kann eine detailliertere Analyse durch den Einsatz des RQ_{mix} erfolgen. Dieses Verfahren kann in der Praxis die Bewertung der Gewässerbelastung, die Identifikation relevanter Substanzen und die Priorisierung von Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässerqualität unterstützen.

Bei der Berechnung der Mischungsrisiken in den Gewässern stellte sich ein deutlicher Einfluss des für die Erhebung der Daten verwendeten Monitoringdesigns auf die Ergebnisse der Risikobewertung heraus. Datenlücken sowohl bei den ökotoxikologischen Daten als auch bei Daten der stofflichen Belastung der Gewässer führen zu hohen Unsicherheiten in der Bewertung des Mischungsrisikos. Durch einzelne Stichproben können die Gesamtbelastung eines Gewässers und insbesondere die Spitzenwerte der chemischen Belastung nicht vollständig erfasst werden. Ebenso hat die verwendete Messanalytik einen hohen Einfluss auf die Nachweishäufigkeit einer Substanz, was vor allem bei Stoffen mit einer hohen Toxizität und niedrigen Wirkschwelle relevant ist. Insgesamt sind die Mischungstoxikologischen Verfahren für eine zuverlässige Bewertung des Mischungsrisikos für umfangreiche Monitoringdaten oder Sondermessprogramme zu empfehlen. Um in Zukunft die Risikobewertung von Stoffen und Stoffmischungen zu erleichtern, sollten die Zugänglichkeit und der Austausch validierter, ökotoxikologischer Daten verbessert werden.

1 Hintergrund

Zahlreiche chemische Substanzen gelangen tagtäglich über diffuse Einträge oder über die Kläranlagen (KA) in unsere Gewässer, darunter Arzneimittel (AZM), Pflanzenschutzmittel (PSM) sowie Industrie- und Haushaltschemikalien. Die Konzentrationen vieler dieser Substanzen in den Gewässern sind häufig gering (Nano- bis Mikrogramm pro Liter), dennoch können auch sie negative Auswirkungen auf die Umwelt haben. Diese Stoffe werden allgemein in der Gruppe der Spurenstoffe zusammengefasst (BMU und UBA 2019).

In Nordrhein-Westfalen (NRW) wird eine umfangreiche Spurenstoffpalette in landesweiten Monitoring-Programmen gemessen. Zur Bewertung des Risikos von Spurenstoffen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften im Rahmen einer ökotoxikologischen Bewertung werden die gemessenen Umweltkonzentrationen (*Measured Environmental Concentration*, MEC) für jeden Stoff mit sogenannten Beurteilungswerten (BW), entweder gesetzlichen Grenzwerten oder ökotoxikologisch abgeleiteten Orientierungswerten, verglichen. Dazu wird der Quotient aus der MEC und dem BW, der sogenannte Risikoquotient (RQ), gebildet. Solange die MEC unterhalb des BW liegen ($RQ < 1$) wird von einem vernachlässigbaren Risiko für die Umwelt ausgegangen. Die gesetzlichen Grenzwerte, sogenannte Umweltqualitätsnormen (UQN), sind u.a. in der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) sowie in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) für die nationale Ebene gelistet. Für gesetzlich nicht geregelte Stoffe existieren Orientierungswerte, die im NRW Monitoringleitfaden Oberflächengewässer (Anlage D4, Flussgebiete NRW 2017-2019) zusammengefasst sind.

In den Gewässern treten die Spurenstoffe allerdings nie allein, sondern immer in komplexen Stoffmischungen auf. Verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen zeigen, dass sich die Effekte von den Substanzen einer Mischung summieren können, so dass auch bei Einhaltung der einzelnen Grenz- und Orientierungswerte die Gewässerorganismen durch die im Wasser vorhandene Stoffmischung beeinträchtigt werden (Carvalho et al. 2014; Silva et al. 2002). Diese Mischungstoxikologische Wirkung ist bei der Bewertung der Gewässerbelastung zu berücksichtigen.

Unter der Bezeichnung „Mischungseffekt“ oder „Mischungstoxizität“ wird in diesem Bericht allgemein die toxische Wirkung von Mischungen verschiedener Substanzen auf die Gewässerorganismen verstanden. Dabei werden mögliche Mischungseffekte anhand von mathematischen Modellen berechnet. Mischungstoxikologischer Stress bezieht sich auf die Beeinflussung der Gewässerorganismen und ihrer Lebensgemeinschaft durch die auf sie einwirkende Stoffmischung, die zu Veränderungen, z.B. des Überlebens oder Verhaltens der Organismen oder der Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft, führen kann.

Es wurden bereits verschiedene wissenschaftliche Studien zur Bedeutung von Mischungseffekten in der Umwelt durchgeführt und unterschiedliche Ansätze für die Risikobewertung von Stoffmischungen in Gewässern entwickelt (Langer et al. 2017; Backhaus und Faust 2012; Kortenkamp et al. 2009). Darüber hinaus wird die Mischungstoxizität auch zunehmend bei gesetzlichen Vorgaben zur Risikobewertung berücksichtigt, wie z.B. in der Chemikalienverordnung REACH, der Biozid- und der Pflanzenschutzmittelzulassung (ECHA 2017; EFSA Scientific Committee 2019; UBA 2014).

Um Mischungseffekte in der Bewertung der stofflichen Belastung der Gewässer und der darauffolgenden Maßnahmenplanung zur Verbesserung der Gewässerqualität zu berücksichtigen, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) im Auftrag des

Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) ein Projekt zur Bewertung der Mischungstoxizität in Gewässern durchgeführt. Dabei wurden die bereits vorhandenen wissenschaftlichen Ansätze zur Risikobewertung von Stoffmischungen betrachtet und zwei Datensätze des Erft- und Wupperverbands sowie Monitoringdaten des LANUV von diesen Flüssen hinsichtlich potentieller Mischungsrisiken ausgewertet.

Zentrale Fragestellungen des Projekts waren:

- Welche Methoden gibt es für eine anwendungsorientierte Bewertung von Mischungseffekten?
- Welche Daten werden für die Mischungsbewertung benötigt?
- Welches Risiko stellen Stoffmischungen für die aquatischen Lebensgemeinschaften in den Einzugsgebieten der Erft und der Wupper dar?
- Können einzelne Stoffe identifiziert werden, die einen hohen Anteil an der Mischungstoxizität haben?
- Bestehen Unterschiede im (mischungs-) toxikologischen Stress für die verschiedenen biologischen Qualitätskomponenten?
- Wie unterscheiden sich die Bewertungsergebnisse der stofflichen Belastung auf Basis der Einzelstoffe und deren Mischung?
- Welche Probleme und Limitationen ergeben sich in der Praxisanwendung?
- Welche Empfehlungen können für die Anwendung der Mischungstoxikologischen Verfahren in der Gewässerbewertung gegeben werden?

1.1 Grundlagen der Mischungstoxizität

Die Wirkungen von chemischen Substanzen auf Gewässerorganismen können im Labor durch ökotoxikologische Tests ermittelt werden. Dabei werden definierte Standardtestorganismen stellvertretend für verschiedene Organismengruppen unterschiedlicher Trophieebenen verwendet. In diesen Tests werden Effektkonzentrationen (EC_x) gemessen, beispielsweise die Konzentration, bei der 50 % Effekt (EC_{50}) auftritt, oder die sogenannten *No Observed Effect Concentration* (NOEC), die höchste gemessene Konzentration einer Testreihe, bei der keine Effekte zu beobachten waren. Anhand dieser Daten werden unter Anwendung von festgelegten Sicherheitsfaktoren (SF) Konzentrationen, sogenannte *Predicted No Effect Concentrations* (PNEC), abgeleitet, die für die Gewässerorganismen voraussichtlich unbedenklich sind (European Commission 2018).

Die Wirkung von Stoffmischungen können ebenfalls durch ökotoxikologische Labortests ermittelt werden, z.B. durch die kombinierte Testung einzelner Mischungskomponenten oder der gesamten Stoffmischung (*whole mixture approach*).

Da jedoch nicht jede in einem Gewässer möglicherweise auftretende Mischung getestet werden kann, wurden rechnerische Verfahren zur Abschätzung von Mischungseffekten definierter Stoffmischungen (*component-based approach*) entwickelt. Für die Verwendung dieser rechnerischen Modelle müssen allerdings Informationen zu der Zusammensetzung der Mischung sowie zu den Wirkungen und den Konzentrationen der in der Mischung vorhandenen Einzelstoffe bekannt sein (Kortenkamp et al. 2009; Kienzler et al. 2016). Dafür können durch diese Modelle die Stoffe identifiziert werden, die einen hohen Anteil an den Mischungseffekten haben, sogenannte Treiber der Mischungstoxizität (Ginebreda et al. 2014; Gustavsson et al. 2017; Munz et al. 2017; Lindim et al. 2019).

Zwei mathematische Konzepte wurden in bisherigen Studien bevorzugt für die Bewertung von ökotoxikologischen Effekten definierter Stoffmischungen verwendet: die Konzentrations-addition (*Concentration Addition*, CA) sowie die Unabhängige Wirkung (*Independent Action*, IA) (Bliss 1939; Loewe und Muischnek 1926; Kortenkamp et al. 2009; Backhaus und Faust 2012). Nach dem Konzept der CA ergibt sich der Mischungseffekt (E_{CA}) aus der Summe der Effekte der Einzelsubstanzen i einer Mischung aus n Substanzen, häufig berechnet als sogenannte *Toxic Unit* (TU), dem Quotienten der MEC der Substanz und der Effektkonzentration (Formel 1, nach Backhaus und Faust 2012):

$$E_{CA} = \sum_{i=1}^n TU_i = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{EC_{x_i}} \quad (\text{Formel 1})$$

Durch die Bildung dieses Quotienten wird die Konzentration jeder einzelnen Substanz der Mischung auf seine jeweilige Toxizität skaliert. Jede Mischungskomponente trägt damit abhängig von der Konzentration und der Wirksamkeit zum Mischungseffekt bei. Dabei wird davon ausgegangen, dass alle Mischungskomponenten eine ähnliche Wirkungsweise (*Mode of Action*, MoA) haben (Kortenkamp et al. 2009; Backhaus und Faust 2012). Dadurch können auch Mischungen, bei denen die einzelnen Stoffe Konzentrationen unterhalb der PNECs aufweisen, negative Auswirkungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft haben (*Something from nothing*) oder geringe Wirkungen einzelner Stoffe sich in der Mischung zu ausgeprägten Effekten summieren (*A lot from a little*) (Silva et al. 2002; Kortenkamp et al. 2009; Thrupp et al. 2018). Nach dem Konzept der IA wirken alle Substanzen ebenfalls auf den gleichen toxikologischen Endpunkt (z.B. Mortalität, Wachstum oder Reproduktion), jedoch unabhängig voneinander über unterschiedliche MoA. So wirken die einzelnen Mischungskomponenten an verschiedenen Stellen im Organismus, wie z.B. spezifischen Organen, Geweben oder Rezeptoren. Der Mischungseffekt (E_{IA}) ergibt sich dann aus der Summe der unabhängigen Effekte der Einzelsubstanzen (E), die diese in der jeweils vorliegenden Konzentration (c_i) auf den Organismus ausüben (Kortenkamp et al. 2009; Backhaus und Faust 2012; Formel 2 nach Backhaus und Faust 2012).

$$E_{IA} = E(c_1 + \dots + c_n) = \prod_{i=1}^n E(c_i) \quad (\text{Formel 2})$$

Sowohl die CA als auch die IA setzen voraus, dass die Substanzen nicht miteinander interagieren, die Aufnahme, Verteilung und Wirkung der Substanzen in einem Organismus wird in der Mischung also nicht verändert. Derartige Interaktionen müssen gesondert experimentell oder über spezifische Modelle betrachtet werden. Nach aktuellem Stand der Forschung treten Interaktionen zwischen den Mischungskomponenten, insbesondere synergistische Effekte, d.h. Effekte, die durch das Zusammenwirken der Substanzen stärker sind als erwartet, jedoch i.d.R. nur bei bestimmten Substanzgruppen und selten bei umweltrelevanten Konzentrationen auf (Cedergreen 2014).

1.2 Datenanforderungen für Mischungsbewertungen

Für die Durchführung einer Mischungsbewertung nach den oben beschriebenen Konzepten ist die Kenntnis verschiedener Daten notwendig: Zunächst müssen Expositionsdaten, d.h. Angaben zu den in einer Mischung vorhandenen Substanzen und deren Konzentrationen, vorliegen. Anhand der Informationen über den MoA der Substanzen kann daraufhin das Bewertungskonzept, CA oder IA, ausgewählt werden. Für die Berechnung der Mischungstoxizität müssen weiterhin Daten zur Toxizität dieser Substanzen gegenüber den verschiedenen Gewässerorganismengruppen vorliegen. An die Datengrundlage zur Beurteilung der Toxizität werden dabei unterschiedliche Anforderungen gestellt: Während für Berechnungen auf Basis der CA Daten zu EC_x und NOEC Werten ausreichen, werden für IA Detailinformationen über die Effekte benötigt, die eine Substanz bei genau der in der Mischung vorliegenden Konzentration auf den Organismus hat (Kortenkamp et al. 2009; Backhaus und Faust 2012). Diese Informationen können zum Beispiel aus Konzentrations-Wirkungs-Kurven, die die Effekte eines Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen zeigen, gewonnen werden, sind jedoch oft nur für wenige Substanzen verfügbar. Als Effektkonzentrationen werden meist die EC_{50} zur Bewertung der akuten Toxizität und die EC_{10} bzw. die NOEC für die chronische Toxizität verwendet. Die EC_{10} und die NOEC basieren dabei auf unterschiedlichen Ableitungsmethoden, wobei die NOEC stärker vom Versuchsdesign abhängt (Moore und Caux 1997; Kortenkamp et al. 2009; Coors und Frische 2011; UBA 2013a).

Generell gilt, dass die Effektkonzentrationen für alle Mischungskomponenten jeweils möglichst für den gleichen Endpunkt, Testorganismus und die gleiche Testdauer vorliegen sollten. Dieses Vorgehen entspricht dem wissenschaftlichen Konzept der CA, birgt jedoch das Risiko, die Toxizität eines Stoffes oder einer Mischung zu unterschätzen, wenn andere Organismen deutlich empfindlicher auf eine Substanz reagieren als die verwendeten Standardtestorganismen.



Abbildung 1: Testorganismen ökotoxikologischer Tests: Grünalge (*Pediastrum* sp.), der große Wasserfloh (*Daphnia magna*) und Embryonen des Zebrafärblings (*Danio rerio*). Quelle: LANUV.

Dazu führen Datenlücken in den Expositions- oder Toxizitätsdaten zu höheren Unsicherheiten in der Risikobewertung von Stoffmischungen (Kienzler et al. 2016). Mögliche Datenlücken der Toxizitätsdaten können teilweise durch verschiedene Modelle gefüllt werden (z.B. *Quantitative Structure Activity Relationship* (QSAR); vgl. LANUV Fachbericht 72, Rhiem 2016). Um die damit notwendigerweise verbundenen zusätzlichen Unsicherheiten zu vermeiden, wurden modellierte Daten in dieser Studie jedoch nicht einbezogen. Bei den Expositionsdaten ist neben der Anzahl und Auswahl der in der Umwelt gemessenen Substanzen auch die Empfindlichkeit der Messanalytik wichtig. Jede Messmethodik hat eine, häufig stoffabhängige, untere analytische Nachweisgrenze (*Limit of Detection*, LOD) bzw. Bestimmungsgrenze (*Limit of Quantification*, LOQ). Substanzen werden daher ggf. nicht im Gewässer nachgewiesen und folglich nicht bei der Berechnung der Mischungstoxizität berücksichtigt, obwohl sie vorhanden sind. Dies ist insbesondere für Substanzen relevant, die bereits in niedrigen Konzentrationen eine hohe Toxizität aufweisen (z.B. Antibiotika). Durch eine fehlende Berücksichtigung dieser Substanzen, sogenannte Non-Detects, kann das Risiko einer Mischung deutlich unterschätzt werden (Gustavsson et al. 2017). Anhand von Daten aus KA-Einleitungen können potentielle Non-Detects erkannt und in die Risikobewertung der Stoffmischung aufgenommen werden (vgl. Abschnitt 3.6).

1.3 Anwendbarkeit der Bewertungskonzepte

Da in der Umwelt selten Mischungen aus allein ähnlich oder unähnlich wirkenden Substanzen auftreten, wird in der Praxis eine Kombination beider Konzepte empfohlen. Dabei werden die in den Gewässern nachgewiesenen Stoffe zunächst anhand ihrer Wirkungsweise gruppiert, z.B. über den MoA oder den sogenannten *Adverse Outcome Pathway* (AOP). Anschließend wird die Mischungstoxizität für Gruppen mit ähnlicher Wirkungsweise auf Basis von CA berechnet, gefolgt von der anschließenden Verrechnung dieser Gruppen mittels IA (Altenburger et al. 2004; Olmstead und LeBlanc 2005).

Eine Gruppierung der Stoffe anhand ihrer Wirkungsweise ist aktuell jedoch schwierig, da der molekulare Wirkmechanismus nicht für jede Substanz bekannt ist und gängige Gruppierungstools wie das frei verfügbare Programm *Ecological Structure Activity Relationships* (ECOSAR) der US EPA oder das Klassifizierungsschema nach Verhaar (Verhaar et al. 1992; Mayo-Bean et al. 2012; OECD 2014) einem Stoff zum Teil verschiedene Wirkmechanismen zuordnen. Auch eine Gruppierung anhand des AOPs ist in der Praxis nicht möglich, da nur wenige validierte AOPs vorliegen.

In bisherigen Studien wurde jedoch gezeigt, dass die Vorhersagen von Mischungseffekten durch CA und IA häufig in einer ähnlichen Größenordnung lagen (Faust et al. 1994; Backhaus et al. 2004b; Belden et al. 2007). Bei dem Vergleich dieser Effektvorhersagen mit experimentellen Studien, konnte weder für CA noch für IA eine generell höhere Vorhersagegenauigkeit ermittelt werden (Cedergreen et al. 2008). Auf Basis der CA wurde im Allgemeinen jedoch eine höhere Mischungstoxizität berechnet, wodurch Mischungsrisiken eher über- als unterschätzt werden (Altenburger et al. 1996; Faust et al. 2001; Backhaus et al. 2004b). Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Werten waren dabei häufig gering, meist in einem Bereich bis Faktor 5 (Altenburger et al. 1996; Backhaus et al. 2004a; Belden et al. 2007; Cedergreen et al. 2008; Kortenkamp et al. 2009).

Auch wenn beide Ansätze für ihr jeweiliges Anwendungsgebiet, d.h. Stoffmischungen mit ähnlichem bzw. unähnlichem MoA, in der Regel die präzisere Prognose des Mischungsrisikos liefern, gibt es Hinweise, dass eine gute Vorhersage auf Basis der CA auch für Mischungen erreicht werden kann, die – entgegen der ursprünglichen Annahmen für die CA – Substanzen mit unähnlichen oder unbekannten Wirkmechanismus enthalten (Boedeker et al. 1993; Faust et al. 1996; Junghans et al. 2006; Belden et al. 2007). Daher wurde die CA als protektiver Ansatz zur ersten Abschätzung möglicher Mischungsrisiken vorgeschlagen (Boedeker et al. 1993; Faust et al. 2003; Junghans et al. 2006) und im weiteren Projekt zur Bewertung der Mischungstoxizität in den Einzugsgebieten der Erft und der Wupper auf die Gesamtheit der Stoffe unabhängig von ihrem Wirkmechanismus angewendet.

2 Methoden und Datengrundlage

2.1 Chemische Daten der Oberflächengewässer

Die Probenahmen und chemischen Analysen wurden als Sondermessprogramme vom Erftverband von März 2016 bis März 2017 im Einzugsgebiet der Erft und vom Wupperverband von März 2015 bis Februar 2016 im Einzugsgebiet der Wupper durchgeführt. Zusätzlich wurden Datensätze des vom LANUV durchgeführten landesweiten Monitorings in diesen Gewässern für parallele Zeiträume ausgewertet. Detaillierte Informationen zu den Sondermessprogrammen sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt, die Methoden der Probenahme und chemischen Analytik werden in Markert et al. 2020 für den Erftverband und das LANUV sowie in Anhang 1 und Anhang 2 für den Wupperverband beschrieben.

2.1.1 Spurenstoffagenda Erft

Die Erft fließt im Südwesten NRWs von der Quelle bei Bad Münstereifel bis zur Mündung in den Rhein bei Neuss. Sie hat eine Länge von ca. 104 km und ein Einzugsgebiet von 1.918 km² (Erftverband 2018). Das Einzugsgebiet der Erft lässt sich strukturell in zwei Abschnitte untergliedern: Im Oberlauf entspricht die Erft einem karbonatischen Mittelgebirgsbach, der vor allem durch Wälder und Grünland (43 % bzw. 29 % der Flächennutzung) fließt. Der Mittel- und Unterlauf zählen zu den kiesgeprägten Tieflandflüssen. Dieser Abschnitt wird zunehmend durch intensive Landwirtschaft (47 % - 57 %) und urbane bzw. industrielle Bereiche (17 % - 22 %) beeinflusst (MULNV 2015a; Erftverband 2018). Das Erfteinzugsgebiet hat eine hohe Bevölkerungsdichte von 665 Einwohnern pro Quadratkilometer. Insgesamt 30 KA leiten in die Erft bzw. Erft-Nebengewässer ein (Erftverband 2018). Ein zusätzlicher Einflussfaktor ist der Braunkohle Tagebau und die damit verbundene Einleitung von Sumpfungswässern, die im Unterlauf der Erft einen hohen Anteil des mittleren Abflusses ausmachen (Erftverband 2018). Wichtige Nebengewässer der Erft sind die Swist, der Veybach, der Rotbach, der Neffelbach, der Finkelbach, der Gillbach und der Norfbach. Auch diese Gewässer sind zum Teil durch eine hohe landwirtschaftliche Nutzung sowie bergbauliche Aktivitäten beeinflusst (Erftverband 2018).



Abbildung 2: Erft im Erftmittellauf bei Kenten. Quelle: Erftverband.

Zur Untersuchung der Spurenstoffbelastung in der Erft wurde vom Erftverband eine umfassende Probenahmekampagne, die „Spurenstoffagenda Erft“, durchgeführt. Von März 2016 bis März 2017 wurden an 39 Messstellen entlang der Erft sowie in sieben Nebengewässern (Veybach, Swist, Rotbach, Neffelbach, Finkelbach, Gillbach und Norfbach) zu 13 Zeitpunkten Wasserproben entnommen. Neun Probenahmen fanden unter Trockenwetterbedingungen statt, vier Probenahmen waren nach der Einschätzung des Erftverbands durch Niederschlagsereignisse charakterisiert. Die Messstellen lagen ober- und unterhalb von zehn KA-Abläufen, ober- und unterhalb der Mündung der sieben Nebengewässer in die Erft sowie mündungsnah in den sieben Nebengewässern selbst. Zusätzlich wurden die Zu- und Abläufe der KA und der Quell- und Mündungsbereich der Erft untersucht (Abbildung 3). Insgesamt wurden 153 verschiedene Spurenstoffe analysiert, davon 100 PSM, 41 AZM sowie zwölf Industrie- und Haushaltschemikalien. Im Verlauf des Sondermessprogramms wurden 98 Stoffe in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Davon waren 55 PSM, 31 AZM und die zwölf analysierten Industrie- und Haushaltschemikalien.

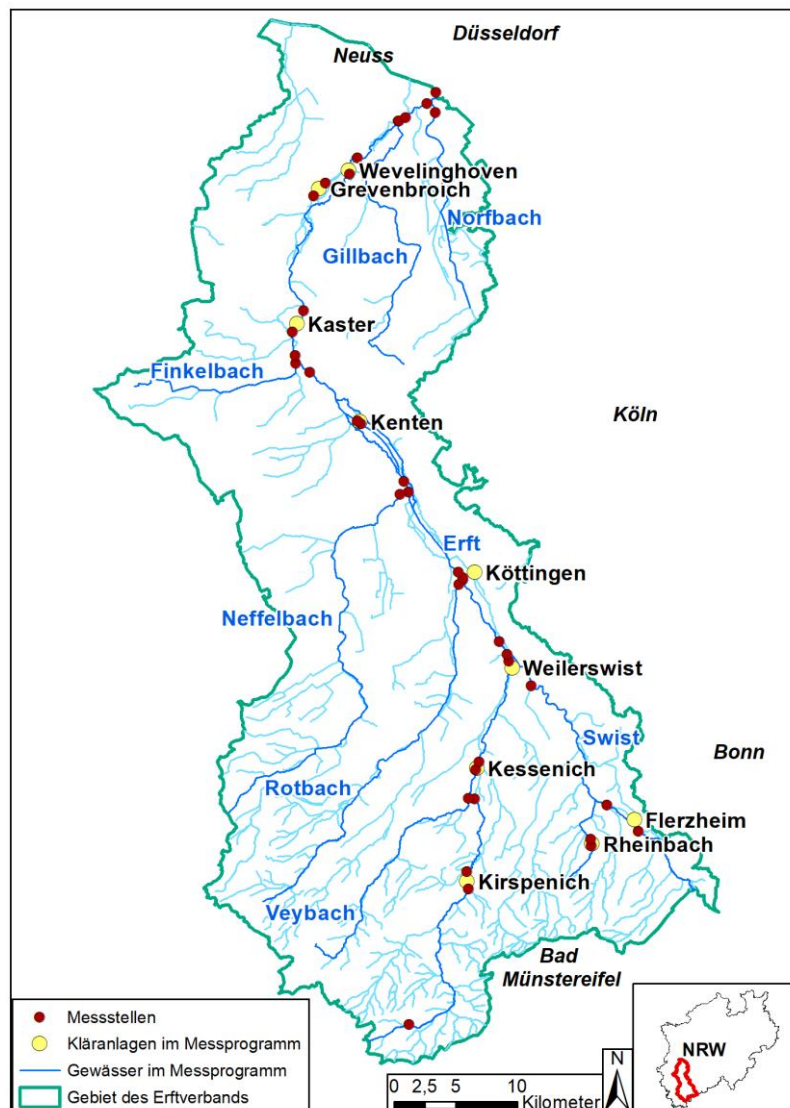


Abbildung 3: Probenahmegebiet des Sondermessprogramms in der Erft durchgeführt vom Erftverband in 2016/2017. Quelle: LANUV.

2.1.2 Sondermessprogramm Wupper

Die Quelle der Wupper liegt im Oberbergischen Kreis im Süden NRWs. Die Wupper mündet bei Leverkusen in den Rhein. Sie hat eine Länge von ca. 115 km und ein Einzugsgebiet von 813 km² (Wupperverband 2011; MULNV 2015b). Die Wupper gehört auf Ihrer gesamten Länge zu den silikatischen Mittelgebirgsflüssen. Das Einzugsgebiet des Wupperoberlaufs wird vor allem weide- und forstwirtschaftlich genutzt (Flächennutzung zu 40 % Grünland, 35 % Wald und 7 % Acker). Die Einwohnerdichte im Einzugsgebiet nimmt entlang der Fließstrecke von 396 Einwohnern pro km² auf 1788 Einwohner pro km² zu. Der Flächenanteil der Siedlungs- und Gewerbeflächen liegt im Bereich des Unterlaufs bei 41 % (Wupperverband 2011; MULNV 2015b). Die Wupper ist stark durch Textilindustrie (historisch), Maschinenbau- und metallverarbeitende Betriebe, Chemieindustrie und Wasserkraftanlagen geprägt. Zusätzlich wird die Wupper durch die Einleitung von Kühlwasser aus Industrieanlagen und Heizkraftwerken beeinflusst. Insgesamt liegen 16 Talsperren und elf KA im Wuppereinzugsgebiet (Wupperverband 2011; MULNV 2015b). Wichtige Nebengewässer sind die Kerspe, die Hönnige, der Gaulbach, die Neye, die Bever, die Dörpe und die Uelfe (Oberlauf) sowie die Schwelme, der Morsbach, der Eschbach, der Sengbach, der Weltersbach, der Murbach, der Wiembach sowie die Dhünn (Unterlauf) (MULNV 2015b).

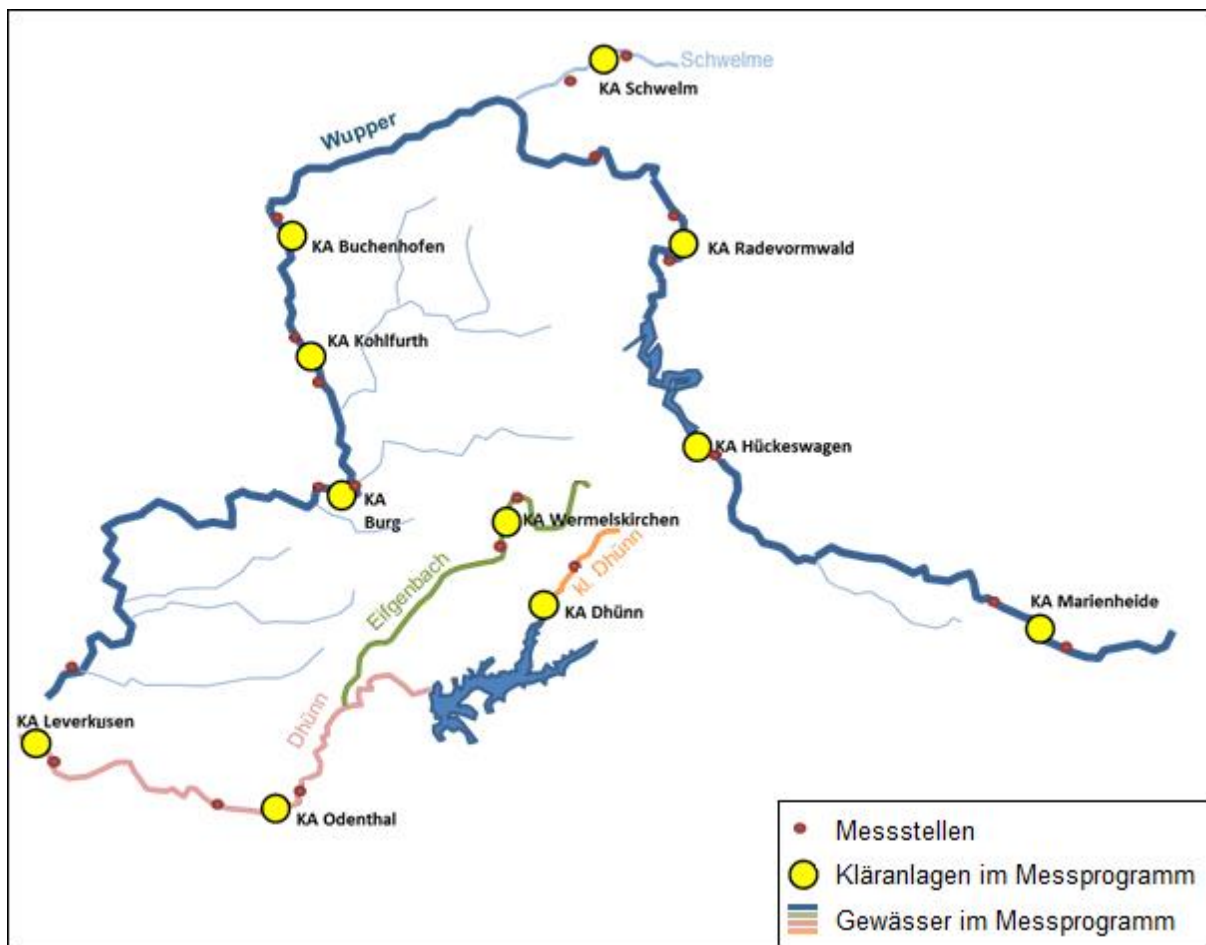


Abbildung 4: Probenahmegebiet des Sondermessprogramms in der Wupper durchgeführt vom Wupperverband in 2015/2016. Quelle: Wupperverband.

Im Zeitraum von März 2015 bis Februar 2016 führte der Wupperverband ein Sondermessprogramm im Einzugsgebiet der Wupper durch, bei dem an 20 Messstellen zu zwölf Zeitpunkten Wasserproben entnommen wurden (Abbildung 4). Zwölf Messstellen lagen dabei an der Wupper, acht Messstellen in den Nebengewässern Dhünn, Kleine Dhünn, Mutzbach und Schwelme. An fünf KA, die an der Wupper, dem Eifgenbach, der Dhünn und der Schwelme liegen, wurden jeweils ober- und unterhalb der Einleitung Proben genommen. Insgesamt wurden 35 Spurenstoffe untersucht, davon 13 AZM, zwei PSM, 16 PAK sowie vier weitere Industrie- und Haushaltschemikalien. In den Proben konnten 24 verschiedene Stoffe nachgewiesen werden, davon 13 AZM, zwei PSM, fünf PAK und die vier Industrie- und Haushaltschemikalien.

2.1.3 LANUV-Messprogramm

Vergleichend zu den Sondermessprogrammen des Erft- und Wupperverbands wurden Daten der WRRL-Überblicksmessstellen Eppinghoven und Opladen des LANUV mischungstoxikologisch ausgewertet.

Die Messstelle Eppinghoven liegt zwischen zwei Messstellen des Sondermessprogramms des Erftverbands (km 11 und 6). Im Zeitraum 2016 bis 2017 wurden in Eppinghoven an 15 Probenahmen 81 Stoffe (20 PSM, 36 AZM, 18 andere Industrie- und Haushaltschemikalien und 7 polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)) oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Ein direkter Vergleich der Datensätze ist für fünf Zeitpunkte zwischen Mai 2016 und Januar 2017, die mit den Zeitpunkten der Probenahme des Erftverbands übereinstimmen, möglich. Davon wurden zwei Probenahmen unter Trockenwetterbedingungen und drei Probenahmen bei Regenwetter durchgeführt. Im Gegensatz zu dem Sondermessprogramm des Erftverbands variiert die Anzahl an analysierten Substanzen zwischen den Probenahmen an der Überblicksmessstelle und dementsprechend die Anzahl der nachgewiesenen Substanzen deutlich. Bei einem umfassenden Monitoring im November 2016 wurden insgesamt 52 Substanzen nachgewiesen, davon 31 AZM, drei PSM, fünf PAK und 13 andere Industrie- und Haushaltschemikalien. Im März 2016 wurden nur zwei Substanzen (PAK) nachgewiesen.

Während des Sondermessprogramms des Wupperverbands im Zeitraum von März 2015 bis Februar 2016 wurden an der Messstelle Opladen vom LANUV 14 Probenahmen durchgeführt und insgesamt 82 Stoffe, davon 34 AZM, elf PAK, elf PSM und 26 andere Industrie- und Haushaltschemikalien, nachgewiesen. Ebenso wie bei dem Monitoring an der Überblicksmessstelle Eppinghoven in der Erft wurden nicht zu jedem Zeitpunkt alle Substanzen gemessen. Bei vier umfassenden Probenahmen im Mai, Juli, November 2015 sowie Februar 2016 wurden 118 bis 119 Substanzen gemessen, wobei 45 bis 57 Substanzen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden. Von diesen Probenahmen wurden jeweils zwei bei Regen- und zwei bei Trockenwetterbedingungen durchgeführt. Im Gegensatz zu den Auswertungen für die Erft ist für die Wupper nur ein qualitativer Vergleich der Messprogramme des Wupperverbands und LANUV möglich, da die Probenahmezeitpunkte mit einer Differenz von bis zu 15 Tagen stark voneinander abwichen.

2.2 Zusammenstellung ökotoxikologischer Daten

Als Grundlage der Risikobewertung wurden Stofflisten zusammengestellt, die akute und chronische Ökotoxizitätsdaten für die in der Erft und in der Wupper nachgewiesenen Substanzen enthalten. Dabei wurden akute (EC_{50}) sowie chronische Toxizitätsdaten (EC_{10} sowie NOEC Werte) aus validierten experimentellen Daten, die den EU-weit vorgegebenen Anforderungen (*Technical guidance for deriving environmental quality standards No. 27* (TGD-EQS), European Commission 2018) entsprechen, verwendet. Toxizitätsdaten wurden für vier aquatische Organismengruppen verschiedener Trophiestufen zusammengestellt: Algen, Makrophyten, Makrozoobenthos (MZB) und Fische. Dem Konzept der CA entsprechend wurden möglichst Daten mit dem gleichen Testendpunkt und der gleichen Testdauer und Testspezies ausgewählt. Letztere waren insbesondere Standardtestorganismen, wie die Grünalge *Raphidocelis subcapitata*, die Wasserlinse (*Lemna gibba*), der Große Wasserfloh (*Daphnia magna*) und die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*). Nur beim Auftreten von Datenlücken wurden abweichende Endpunkte bzw. Daten anderer, nahe verwandter Organismen verwendet. Alle ökotoxikologischen Daten wurden von Online-Datenbanken, wie z.B. UBA ETOX, United States Environmental Protection Agency (US EPA) ECOTOX, ECHA Informationen über Chemikalien und *Pesticides Properties DataBase* (Lewis et al. 2016) sowie aus Zulassungsdokumenten, UQN Vorschlägen und internationalen Risikobewertungen bezogen. Die Datengrundlage wurde vor der Auswertung zuletzt in 08/2018 (Erft - akute Toxizität) bzw. 01/2019 (Erft - chronische Toxizität; Wupper) aktualisiert.

Neben den ökotoxikologischen Effektkonzentrationen wurden für alle Substanzen die Beurteilungswerte, auf denen die Einzelstoffbewertung beruht, zusammengetragen. Dies waren gesetzlich verbindliche UQNs sowie – falls nicht vorhanden – gemäß dem TGD-EQS (European Commission 2018) validierte PNEC Ableitungen, UQN Vorschläge und Grenzwerte nationaler Monitoringprogramme. In Einzelfällen wurden gesetzlich verbindliche UQNs durch neuere Ableitungen ersetzt, sofern aktuelle Daten auf eine deutlich abweichende Toxizität hinwiesen. In NRW gemäß Monitoringleitfaden Oberflächengewässer (Anlage D4, Flussgebiete NRW 2017-2019) festgelegte Präventivwerte wurden nicht als Beurteilungswerte verwendet.

2.3 Berechnung der Mischungstoxizität

In diesem Projekt wurden zwei auf der CA basierende Bewertungsansätze, RQ_{mix} und SUM RQ, auf die Datensätze der Einzugsgebiete der Erft und der Wupper angewendet. Analog zu der Risikobewertung auf Basis der einzelnen Substanzen gilt für die Mischungsbewertung, dass das Umweltrisiko einer Mischung als gering angenommen werden kann, wenn der Risikoquotient, RQ_{mix} bzw. SUM RQ, < 1 ist. Die verwendeten Bewertungsansätze RQ_{mix} und SUM RQ werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.3.1 RQ_{mix}

Der Bewertungsansatz RQ_{mix} basiert auf dem Konzept der *Toxic Unit*, dem Quotienten der MEC und der Effektkonzentration (vgl. Abschnitt 1.1), und wurde von Backhaus und Faust 2012 beschrieben. Die TU wird für jede Substanz i jeweils für die vier Organismengruppen Algen, Makrophyten, MZB und Fische berechnet (Formel 3).

$$TU_i = \frac{MEC_i}{EC_{xi}} \quad (\text{Formel 3})$$

Für alle n nachgewiesenen Substanzen einer Probe werden die TU für jede Organismengruppe zur sogenannten SUM TU ($SUM TU_{\text{Alge}}$, $SUM TU_{\text{Makrophyt}}$, $SUM TU_{\text{MZB}}$, $SUM TU_{\text{Fisch}}$) summiert (Formel 4).

$$SUM TU = \sum_{i=1}^n TU_i \quad (\text{Formel 4})$$

Der RQ_{mix} wird dann anhand der SUM TU der sensitivsten biologischen Qualitätskomponenten, also der höchsten SUM TU, und einem definierten Sicherheitsfaktor für jede Probe berechnet (Formel 5).

$$RQ_{\text{mix}} = \max(SUM TU_{\text{Alge}}, SUM TU_{\text{MZB}}, SUM TU_{\text{Fisch}}, SUM TU_{\text{Makrophyt}}) \cdot SF \quad (\text{Formel 5})$$

In Anlehnung an Backhaus und Faust 2012 wurden langfristige Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten anhand des $RQ_{\text{mix},1000}$ mit einem SF von 1000 berechnet, ergänzt durch den $RQ_{\text{mix},10}$ auf Basis chronischer Toxizitätsdaten mit einem SF von 10. Dazu wurde der $RQ_{\text{mix},\text{akut}}$ zur Bewertung akuter Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten mit einem SF von 100 berechnet. Die Sicherheitsfaktoren wurden jeweils entsprechend den Vorgaben des TGD-EQS (European Commission 2018) ausgewählt.

2.3.2 SUM RQ

Der SUM RQ entspricht einem vereinfachten Bewertungsansatz auf Basis der CA. Dieser wird durch die Summierung der RQs aller Mischungskomponenten berechnet (Calamari und Vighi 1992; Backhaus und Faust 2012; Langer et al. 2017). Die RQs werden dabei wie bei der Einzelstoffbewertung anhand der MEC und den BW ermittelt (Formel 6).

$$SUM RQ = \sum_{i=1}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{BW_i} \quad (\text{Formel 6})$$

Durch die Anwendung von BW sollen auch langfristige Auswirkungen von Stoffen auf die aquatische Lebensgemeinschaft betrachtet werden. Zur Ableitung eines BW werden daher sowohl akute als auch chronische Daten herangezogen und ein SF (gemäß TGD-EQS) angewendet. Der SUM RQ beinhaltet also bereits die Abschätzung eines chronischen Mischungstoxikologischen Risikos. Bei der Ableitung der BW werden dabei jeweils die empfindlichsten Testendpunkte und Testorganismen und damit potentiell sehr unterschiedliche Toxizitätsdaten zugrunde gelegt, während der RQ_{mix} auf einem einheitlicheren Datensatz basiert (UBA 2013a). Für eine einfache, konservative Abschätzung der Mischungsrisiken kann der SUM RQ jedoch unter Berücksichtigung der genannten Einschränkungen angewendet werden (Backhaus und Faust 2012; UBA 2013a).

2.4 Treiber der Mischungstoxizität

Substanzen mit einem hohen prozentualen Anteil an den für eine Mischung berechneten Risiken werden als Treiber der Mischungstoxizität bezeichnet. Die Anzahl an Substanzen, die relevante Treiber darstellen, kann anhand des sogenannten P_{90} Wertes bestimmt werden (Ginebreda et al. 2012; Ginebreda et al. 2014). Dieser beschreibt die Mindestanzahl an Substanzen, die zusammen 90 % der SUM TU ergeben (Formel 7):

$$P_{90} = \min\{j: \sum TU_i \geq 90 \% \cdot \text{SUM } TU, j = 1 \dots n\} \quad (\text{Formel 7})$$

Dabei steht j für die nach der Höhe der TU geordnete Rangfolge der Substanzen einer Probe. Zur Ermittlung tatsächlich relevanter Treiber sollten hierbei nur Proben mit einem potentiellen Mischungsrisiko, d.h. Proben mit einer SUM TU > 0,001 ($RQ_{\text{mix},1000}$), > 0,1 ($RQ_{\text{mix},10}$) bzw. > 0,01 ($RQ_{\text{mix},\text{akut}}$), berücksichtigt und Einzelfunde ggf. ausgeschlossen werden. Dabei wurden die P_{90} jeweils für die akute und chronische Toxizität der vier betrachteten Organismengruppen gemittelt. Da die Spurenstoffkonzentrationen starken saisonalen und regionalen Schwankungen unterliegen, ist es sinnvoll, den prozentualen Anteil potenzieller stofflicher Treiber sowohl im zeitlichen Verlauf als auch entlang eines Gewässers bzw. Gewässerabschnitts zu betrachten.

Analog zur P_{90} Betrachtung auf Basis des RQ_{mix} können Treiber auch anhand des prozentualen Anteils am SUM RQ (%RQ) bestimmt werden. Dabei ist jedoch keine Unterscheidung zwischen der akuten und chronischen Toxizität und keine Differenzierung des Risikos nach Organismengruppen möglich.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ökotoxikologische Datengrundlage

Unsicherheiten in der Risikobewertung von Mischungen hängen in hohem Maß von der Verfügbarkeit umfangreicher, ökotoxikologischer Daten ab (Piha et al. 2010; Posthuma et al. 2019a). In diesem Projekt konnten Beurteilungswerte jeweils für 84 % bzw. 88 % der nachgewiesenen Substanzen in den Einzugsgebieten der Erft bzw. der Wupper recherchiert werden. Verbliebene Datenlücken betrafen insbesondere AZM, wie Betablocker und Röntgenkontrastmittel, sowie AZM- und PSM-Metabolite. Eine vollständige Liste der Substanzen mit fehlendem Beurteilungswert ist in Anhang 3 aufgeführt.

Bei der Zusammenstellung der Effektkonzentrationen ($EC_x/NOEC$) traten dagegen deutlich größere Datenlücken auf: Ein komplettes Set ökotoxikologischer Daten für die drei Organismengruppen Algen, MZB und Fische, stellvertretend für drei verschiedene Trophiestufen, konnte für 76 % (akute Toxizität) und 54 % (chronische Toxizität) der Substanzen in der Erft sowie für 50 % (akute Toxizität) und 46 % (chronische Toxizität) der Substanzen in der Wupper zusammengestellt werden. Die Datenverfügbarkeit unterschied sich dabei sowohl bei den Organismen- als auch bei den Stoffgruppen enorm. Ökotoxikologische Daten fehlten insbesondere bei den AZM und PAK. Bei den Organismengruppen konnten häufiger für die Fische und die zusätzlich zu den Algen betrachteten Makrophyten keine Daten recherchiert werden. Ausführlichere Übersichten über die ermittelten ökotoxikologischen Daten für die Datensätze der Erft und der Wupper sind im Anhang 4 und Anhang 5 aufgeführt.

3.2 Mischungsrisiken in der Erft und Wupper

Das Mischungsrisiko wurde in diesem Projekt anhand der Risikoquotienten RQ_{mix} und SUM RQ bewertet. Sind diese RQs ≥ 1 , können negative Effekte auf die Gewässerorganismen nicht ausgeschlossen werden. Das Mischungsrisiko kann bei Verwendung des RQ_{mix} gemäß Langer et al. 2017; Junghans et al. 2019 weiter differenziert werden: Bei einem $RQ < 0,1$ und einem $RQ \geq 0,1$ bis < 1 wird in diesem Projekt von einem sehr geringen bzw. geringen Risiko ausgegangen, bei einem RQ zwischen ≥ 1 und < 10 von einem mittleren Risiko. Hohe bzw. sehr hohe Risiken bestehen bei einem RQ von 10 bis < 100 bzw. bei einem $RQ \geq 100$.

Erft

In dem Erfteinzugsgebiet wurden für die Daten des Sondermessprogramms des Erftverbands für 32 % ($RQ_{mix,akut}$), 60 % ($RQ_{mix,1000}$), 90 % ($RQ_{mix,10}$) bzw. 91 % (SUM RQ) der Proben ein Mischungsrisiko ($RQ \geq 1$) ermittelt (Abbildung 5). Die Ergebnisse für die Ansätze zur Bewertung chronischer Mischungsrisiken auf Basis chronischer Toxizitätsdaten, $RQ_{mix,10}$ und SUM RQ, zeigten dabei große Ähnlichkeiten. Sowohl die Anzahl an Proben mit potentiellen Risiken als auch die Größenordnung der berechneten RQs waren in beiden Ansätzen ähnlich. In dem Erfteinzugsgebiet wurde dabei überwiegend ein mittleres bis hohes Mischungsrisiko ($RQ \geq 1$ bis < 10 und $RQ \geq 10$ bis < 100) berechnet. Sehr hohe Mischungsrisiken traten nur in Einzelfällen, in weniger als 1 % der Proben, auf.

Der $RQ_{\text{mix},1000}$, auf Basis der akuten Toxizitätsdaten, wies dagegen eine breitere Verteilung (RQ s im Bereich $\geq 0,1$ bis ≥ 100) sowie deutlich höhere Maximalwerte ($RQ_{\text{mix},1000}$ bis ca. 2500; $RQ_{\text{mix},10}$ und SUM RQ bis ca. 100 bzw. 500) auf. Die Mischungsrisiken lagen überwiegend im geringen, mittleren und hohen Risikobereich. Sehr hohe Mischungsrisiken wurden auf Basis des $RQ_{\text{mix},1000}$ für ca. 10 % der Proben bestimmt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei der Berechnung des $RQ_{\text{mix},1000}$ ein SF von 1000 angewendet wurde, der generell zu höheren RQ s führt als nach Anwendung eines SF von 10 für den $RQ_{\text{mix},10}$. Auch die für die Berechnung des SUM RQ genutzten BW basieren, in Abhängigkeit von der Datengrundlage, häufig auf niedrigeren SF von 10 bis 100 (European Commission 2018). Der $RQ_{\text{mix},\text{akut}}$ unter Anwendung eines SF von 100 war dementsprechend um einen Faktor 10 niedriger als der $RQ_{\text{mix},1000}$ und deutete nur für ca. ein Drittel der Proben ein akutes Mischungsrisiko an. In diesen Fällen lag das Risiko im mittleren Risikobereich ($RQ < 10$).

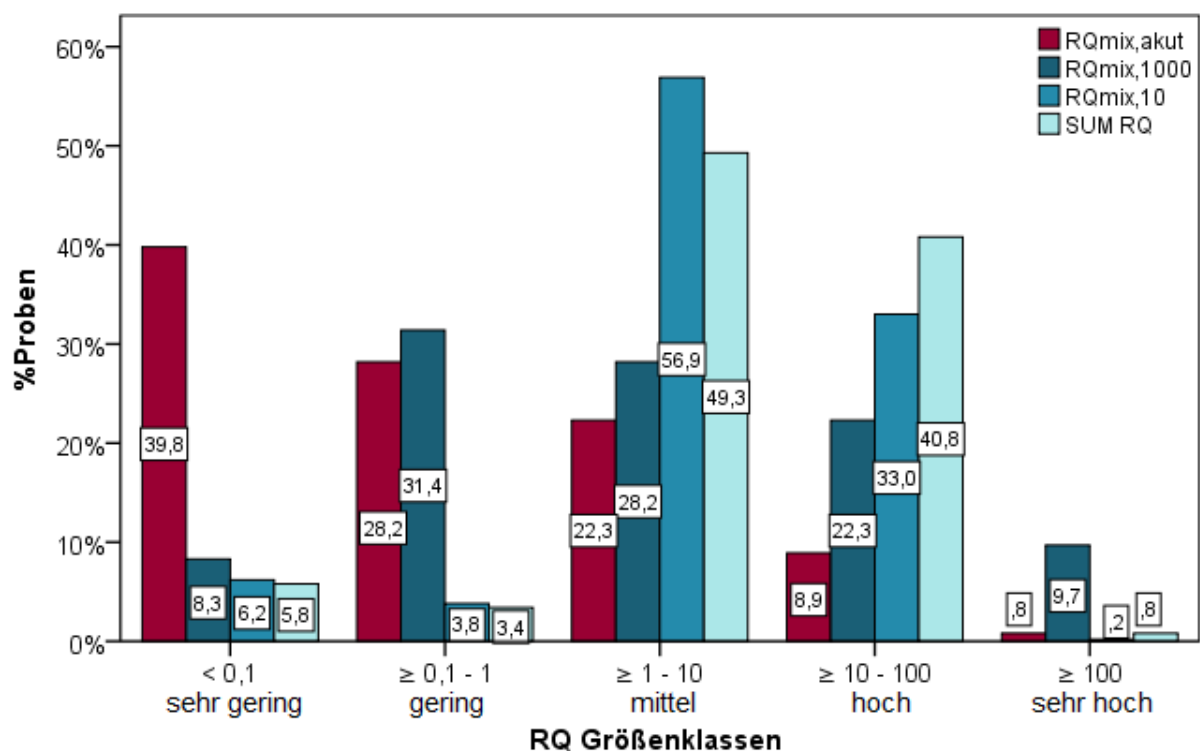


Abbildung 5: Größenordnung des $RQ_{\text{mix},\text{akut}}$, $RQ_{\text{mix},1000}$, $RQ_{\text{mix},10}$ und SUM RQ in der Erft. Die Verteilung ist dargestellt als prozentualer Anteil der Proben mit Mischungsrisikoquotienten in den Größenklassen von $< 0,1$ bis ≥ 100 .

Saisonale und regionale Veränderungen der (chronischen) Mischungsrisikoquotienten sind in Abbildung 6 dargestellt. Auf Basis akuter Toxizitätsdaten wurden hohe Mischungsrisiken v.a. für Juni, Juli und November berechnet. Sie traten dabei im Zusammenhang mit Extremwetterbedingungen, sowohl Regenereignissen als auch ausgeprägte sommerlichen Trockenperioden, auf. Der mittlere $RQ_{\text{mix},1000}$ der Monate Juni, Juli und November lag bei 94, während der Jahresmittelwert 45 betrug.

Ein erhöhter $RQ_{\text{mix},1000}$ nach Regenereignissen ist zum einen auf Pestizid Run-off von landwirtschaftlichen Flächen, zum anderen auf mögliche Mischwasserabschläge zurückzuführen. Lange Trockenperioden können dagegen insbesondere in kleineren Gewässern zu Niedrigwasserzuständen und damit zu einer Aufkonzentrierung der eingetragenen Substanzen führen. Deutliche monatliche Schwankungen im $RQ_{\text{mix},1000}$, und parallel im $RQ_{\text{mix},\text{akut}}$, stehen in Zusammenhang mit starken jahreszeitlichen Unterschieden in der PSM-Anwendung und dem PSM-Eintrag. Da PSM eine hohe akute Toxizität v.a. gegenüber der aquatischen Flora aufweisen, hatten sie einen hohen Einfluss auf den $RQ_{\text{mix},\text{akut}}$ und den $RQ_{\text{mix},1000}$ (vgl. Abschnitt 3.3).

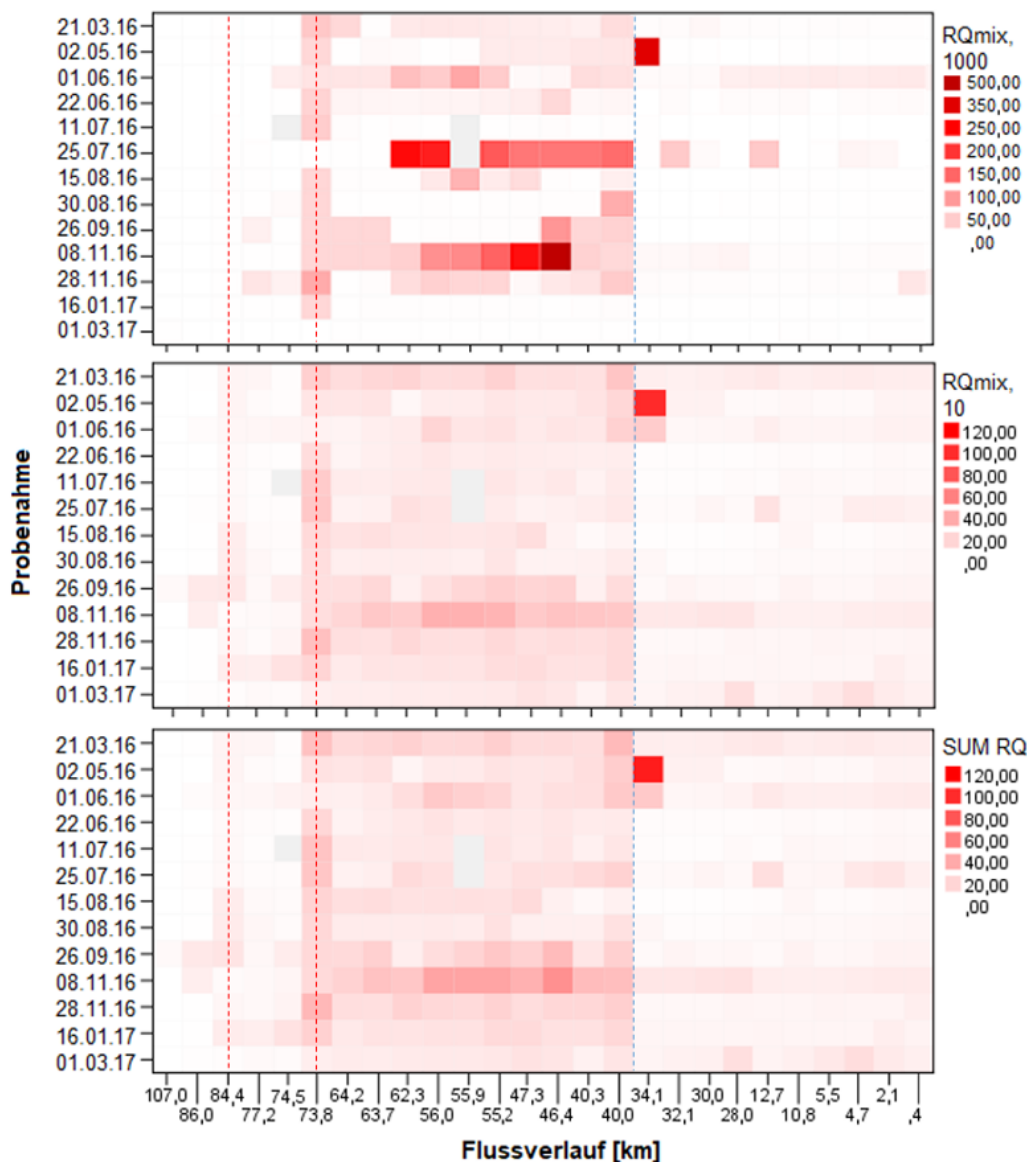


Abbildung 6: Saisonale und regionale Veränderungen der chronischen Mischungstoxizität in der Erft während des Sondermessprogramms des Erftverbands. Die Mischungsrisikoquotienten $RQ_{\text{mix},1000}$, $RQ_{\text{mix},10}$ und SUM RQ sind entlang des Flussverlaufs von der Quelle bis zur Mündung sowie im Jahresverlauf dargestellt (bei mehrtägigen Probenahmen jeweils Datum des ersten Probenahmetags). Rote Linien markierten die Lage der Kläranlagen Kirspenich und Kessenich, die blaue Linie die Sumpfungswassereinleitung.

Auf der Basis von chronischen Toxizitätsdaten berechnete Mischungsrisiken traten dagegen relativ gleichmäßig, d. h. ganzjährig im gesamten Erftverlauf, auf. Dies ist maßgeblich auf die ubiquitäre Verbreitung von Diclofenac und Ibuprofen zurückzuführen, die eine hohe chronische Fischtoxizität aufweisen. Eine leichte Abnahme des $RQ_{\text{mix},10}$ wurde in den Sommermonaten Ende Juni bis Ende August beobachtet. Der mittlere $RQ_{\text{mix},10}$ lag dabei bei 7, der Jahresmittelwert entsprach ca. 10. Dies kann mit einer höheren, temperatur- und strahlungsabhängigen Abbaurate dieser Substanzen in den Sommermonaten zusammenhängen (Vieno et al. 2005; Sari et al. 2014; Erftverband 2018). Zusätzlich kann ein reduzierter Verbrauch von Arzneimitteln im Sommer diesen Trend unterstützen (Sari et al. 2014).

Im Verlauf der Erft war ein deutlicher Einfluss der KA, insbesondere der im Oberlauf gelegenen KA Kirspenich (km 84) und Kessenich (km 74), auf das Mischungsrisiko zu beobachten (Abbildung 6 und 7). Unterhalb dieser KA erhöhten sich die RQs, wobei der Anstieg stark saisonal schwankte. Die Erhöhung lag generell zwischen dem 1,5- bis 350-fachen. In Einzelfällen führte eine starke Konzentrationszunahme von zuvor sehr niedrigen Konzentrationen durch die Einleitungen der ca. 20 km unterhalb der Quelle liegenden KA Kirspenich zu einem ca. 4500 und 78000-fachen Anstieg des RQ_s . Vor allem die größeren KA sowie die in den Nebengewässern gelegenen KA zeigten einen deutlichen Einfluss auf das berechnete Mischungsrisiko. In den Nebengewässern Swist, Wallbach und dem Wevelinghover Entwässerungsgraben führte der durch die KA-Einleitungen bedingte hohe Abwasseranteil häufig zu einem deutlichen Anstieg der RQs in einen kritischen Bereich ($RQ \geq 1$). Im Vergleich dazu hatten die übrigen KA einen geringeren Einfluss: Die RQs blieben dort unterhalb der KA zumeist in einer ähnlichen Größenordnung. Nur in Einzelproben, wie beispielsweise aufgrund des Auftretens von Diuron und Triclosan unterhalb der KA Kenten am 15. August 2016, war das Mischungsrisiko deutlich erhöht. In 19 Proben auf der Basis der akuten Toxizität und fünf Proben auf der Basis der chronischen Toxizität, konnte eine mehr als 10 %-ige Verringerung der RQs beobachtet werden. Offenbar führten die KA-Einleitungen in Einzelfällen zu einer Verdünnung der Spurenstoffkonzentrationen in den Gewässern.



Abbildung 7: Einleitung der Sumpfungswässer (links) und der Kläranlage Kessenich (rechts) in die Erft.
Quelle: Erftverband.

Eine deutliche Abnahme des Mischungsrisikos wurde durch Verdünnungseffekte nach Einleitung von Sumpfungswässern im unteren Verlauf der Erft (zwischen km 40 und km 34) beobachtet (Abbildung 6 und 7). Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Eintrag von für Sumpfungswasser typischen Spurenstoffen, beispielsweise von Eisen, in diesem Projekt nicht berücksichtigt wurde. Weiterhin muss in Hinblick auf die zukünftige Veränderung der Gewässerqualität beachtet werden, dass mit dem geplanten Braunkohleausstieg auch die damit verbundenen Sumpfungswassereinleitungen wegfallen werden. Dies wird zusammen mit dem Wiederanstieg des Grundwassers die Abflussverhältnisse und damit einhergehend die Stoffkonzentrationen im unteren Verlauf der Erft in Zukunft deutlich verändern.

Das Mischungstoxikologische Risiko spiegelte neben den punktuellen Einträgen der KA auch die diffuse stoffliche Belastung in landwirtschaftlichen Gebieten wider. Am 02. Mai 2016 führte ein Eintrag des seit 2008 nicht mehr zugelassenen Insektizids Dichlorvos (European Commission 2007), das eine hohe akute und chronische Toxizität insbesondere gegenüber aquatischen Invertebraten aufweist, in der Erft oberhalb der Mündung des Finkelbachs (km 34) zu einer deutlichen Erhöhung des Mischungsrisikos (Abbildung 6). Besonders in kleineren Nebengewässern, wie der Swist, dem Neffelbach und dem Rotbach, führte der Eintrag von PSM zu einem deutlichen Anstieg der Risikoquotienten. Das mittlere, akute Mischungsrisiko (Mittelwert $RQ_{\text{mix},100}$) in diesen Gewässern lag bei 5,7 (Rotbach), 2,7 (Swist oberhalb der KA) und 11,1 (Neffelbach).

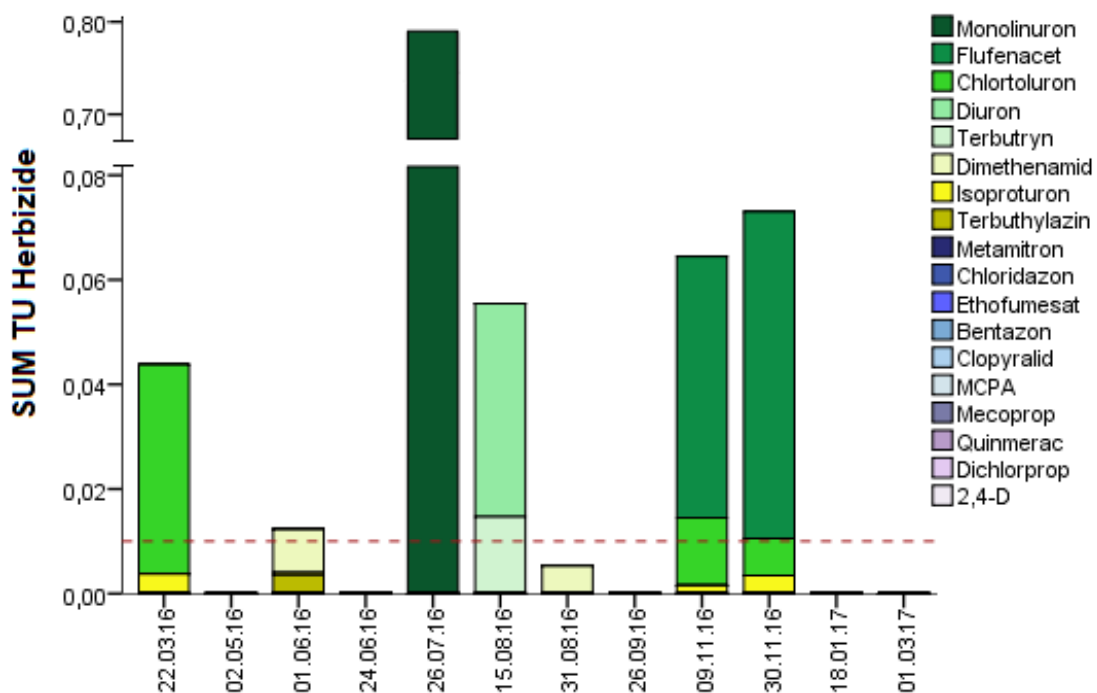


Abbildung 8: Mischungstoxizität verschiedener Herbizide in dem Erft Nebengewässer Swist in 2016/2017. Die SUM TUA_{lge} wurde für 18 Herbizide auf Basis akuter Toxizitätsdaten berechnet. Die rote Linie zeigt den Grenzwert für ein akutes Mischungsrisiko ($\text{SUM TU} \geq 0,01$).

Auch wenn die Konzentrationen der einzelnen PSM in der Erft und ihren Nebengewässern im Jahresverlauf deutlich variierten, stellten die resultierenden PSM-Mischungen ein nahezu kontinuierliches Risiko, insbesondere für die Gewässerflora, dar. Abbildung 8 zeigt die Variation des SUM TU_{Alge} für 18 Herbizide in der Swist im Jahresverlauf 2016/2017, wobei der Großteil der erfassten Belastung auf einige wenige Substanzen zurückzuführen ist. Da Stichproben im allgemeinen die tatsächliche Pestizidbelastung in Gewässern unterschätzen (Bundschuh et al. 2014; Spycher et al. 2018; Rabiet et al. 2010), kann für die Swist von einer mehr oder weniger kontinuierlichen PSM-Belastung mit limitierten Erholungsphasen ausgegangen werden. Die eingesetzten mischungstoxikologischen Verfahren, die die summarischen Effekte verschiedener und zeitlich variierender Substanzen integrieren, ermöglichen es, diese Belastung zu erfassen.

Wupper

Obwohl im Sondermessprogramm des Wupperverbands weniger Substanzen analysiert wurden und folglich die berechneten Mischungsrisiken niedriger ausfielen, wurde auch in der Wupper für die überwiegende Zahl der Proben ein Mischungsrisiko ermittelt. In 44 % (RQ_{mix,akut}), 62 % (RQ_{mix,1000}), 65 % (RQ_{mix,10}) und 72 % (SUM RQ) der Proben lag der RQ ≥ 1 (Abbildung 9).

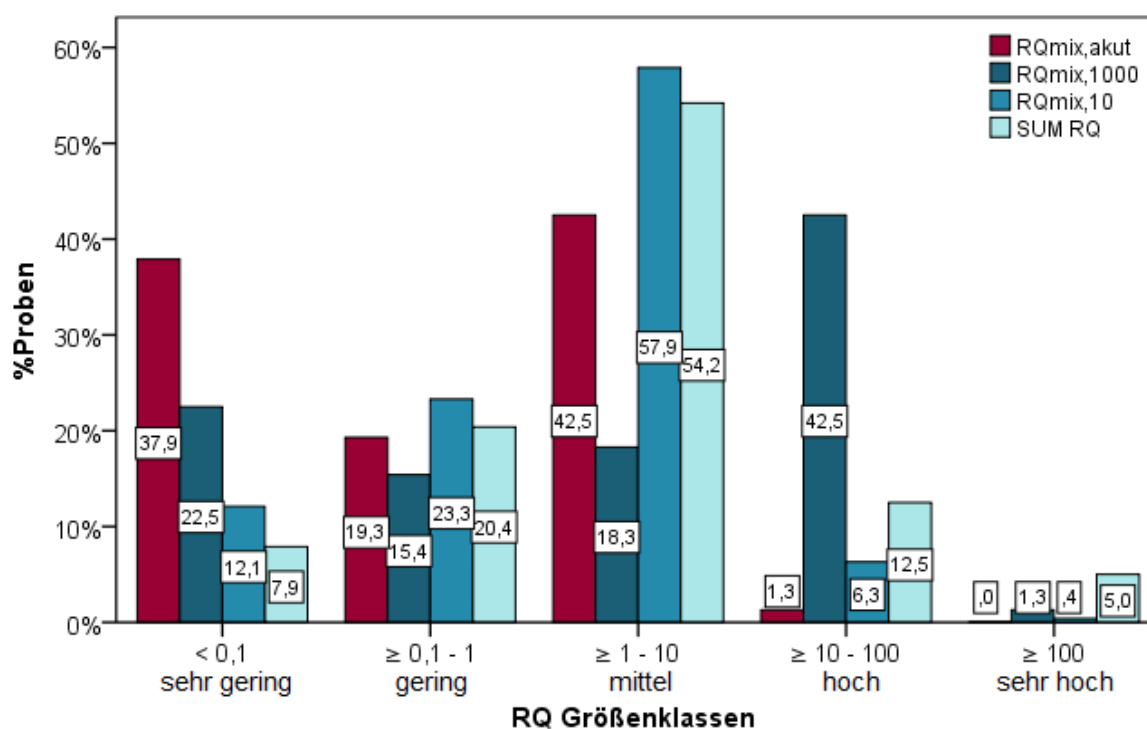


Abbildung 9: Größenordnung des RQ_{mix,akut}, RQ_{mix,1000}, RQ_{mix,10} und SUM RQ in der Wupper. Die Verteilung ist dargestellt als prozentualer Anteil der Proben mit Mischungsrisikoquotienten in den Größenklassen von < 0,1 bis ≥ 100 .

Der niedrigeren Anzahl an analysierten Substanzen entsprechend, war die Verteilung der Größenklassen der RQs in der Wupper jeweils stärker Richtung niedrigerer Risiken gewichtet. Der Schwerpunkt lag dabei meist im mittleren Risikobereich ($RQ < 10$), nur der $RQ_{\text{mix},1000}$ zeigte häufiger Proben im hohen Risikobereich ($RQ < 100$; 43 % der Proben).

Sehr hohe Risiken ($RQ \geq 100$) wurden für alle Varianten des RQ_{mix} nur in Einzelfällen und für den SUM RQ für 5 % der Proben berechnet. Diese Spitzenwerte des SUM RQ waren zumeist auf den PAK Benzo[a]pyren, in einer Probe auf Diclofenac, zurückzuführen. Für Benzo[a]pyren sowie für die weiteren im Sondermessprogramm analysierten PAK lagen BW in Form offizieller UQN zur Berechnung des SUM RQ vor, die Datenlage für die Berechnung des $RQ_{\text{mix},1000}$ war jedoch nicht immer ausreichend. Potentielle Risiken der PAK wurden durch den Bewertungsansatz RQ_{mix} daher nicht erfasst.

Im Einzugsgebiet der Wupper ist ebenfalls ein deutlicher Einfluss der KA auf das Mischungsrisiko zu erkennen. In der Wupper betrifft dies insbesondere die im Oberlauf gelegene KA Marienheide (km 106) sowie die KA Radevormwald (km 68). Unterhalb dieser KA erhöhten sich die RQs um das 1,3- bis 480-fache. Parallel zu den Beobachtungen im Erfteinzugsgebiet führten in Einzelfällen starke Konzentrationszunahmen unter der nah an der Quelle liegenden KA Marienheide ebenfalls zu einem noch stärkeren Anstieg des RQs. Die KA Kohlfurth und Burg (km 35 und km 26) zeigten nur in zwei Fällen eine deutliche Zunahme der RQs (16.09.2015 und 15.12.2015; 8- bis 22-fache Erhöhung). Häufiger wurde dort jedoch eine Abnahme der RQs um das 7- bis > 90-fache durch Verdünnungseffekte beobachtet. In den Nebengewässern Schwelme, Eifgenbach und Dhünn führten die KA wie im Erfteinzugsgebiet zu einem deutlichen Anstieg der RQs.



Abbildung 10: Wupper im Stadtgebiet Wuppertal. Quelle: Wupperverband.

3.3 Treiber der Mischungstoxizität in der Erft und Wupper

Mit dem P_{90} Wert kann die Anzahl an Stoffen, die einen hohen Anteil an der Toxizität der Gesamtmischung haben, bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.4). Diese Stoffe werden folgend als Treiber der Mischungstoxizität bezeichnet. Im Erfteinzugsgebiet wurden 90 % der SUM TUs in 93 % ($RQ_{\text{mix,akut}}$), 76 % ($RQ_{\text{mix,1000}}$) bzw. 80 % ($RQ_{\text{mix,10}}$) der Proben von nur ein bis drei Stoffen gebildet. Im Wuppereinzugsgebiet galt dies für 100 % der Proben für die akute Toxizität ($RQ_{\text{mix,akut}}$) und 99 % ($RQ_{\text{mix,1000}}$) bzw. 77 % ($RQ_{\text{mix,10}}$) der Proben für die chronische Toxizität. In Abbildung 11 ist für beide Sondermessprogramme der prozentuale Anteil der P_{90} Werte zwischen 1 und > 5 dargestellt.

In den meisten Proben beider Sondermessprogramme wurde ein Großteil des Mischungstoxikologischen Risikos durch wenige Substanzen bedingt. Dies bestätigt bisherige Studien, in denen eine bis maximal acht Substanzen als Treiber der Mischungstoxizität identifiziert wurden (Price und Han 2011; Ginebreda et al. 2014; Munz et al. 2017; Gustavsson et al. 2017). Welche Stoffe dabei jeweils als Treiber wirken, kann saisonal und regional jedoch stark variieren und muss jeweils individuell für die Gewässerabschnitte und Probenahmezeitpunkte betrachtet werden. Auch wenn in den meisten Proben jeweils nur wenige Substanzen die Mischungstoxizität bestimmen, sollte daher für eine umfassende Mischungsbewertung der Gewässer eine möglichst hohe Anzahl an Substanzen gemessen sowie eine möglichst hohe Anzahl an Beprobungszeitpunkten berücksichtigt werden (Gustavsson et al. 2017; Posthuma et al. 2019b).

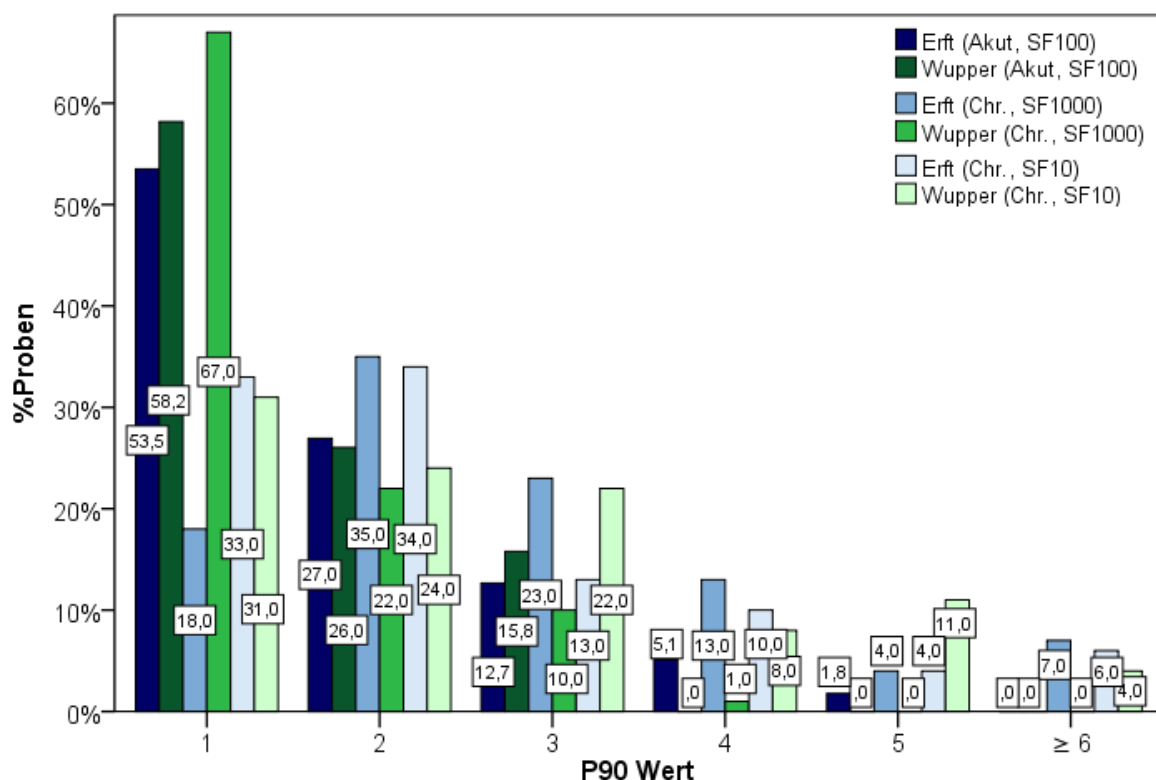


Abbildung 11: Mittlere P_{90} Werte des RQ_{mix} berechnet für die akute und chronische Toxizität in der Erft und Wupper. Der Anteil der Proben bezieht sich jeweils auf die Proben mit einer SUM TU $\geq 0,01$ (SF100), 0,001 (SF1000) bzw. 0,1 (SF10), gemittelt für die vier betrachteten Organismengruppen.

Wichtige Treiber der akuten und chronischen Mischungstoxizität im Erft- und Wuppereinzugsgebiet sind in Anhang 8 bis Anhang 13 zusammengestellt. Die betrachteten Organismengruppen waren jeweils unterschiedlichen Mischungstoxikologischen Risiken ausgesetzt, wobei sich in beiden Gewässern ein vergleichbares Belastungsmuster ergab:

Der höchste akute toxische Stress wurde für die Gewässerflora ermittelt. Für 25 % bzw. 23 % der Proben des Erfteinzugsgebiets sowie für 41 % bzw. 5 % der Proben des Wuppereinzugsgebiets wurden akute Mischungsrisiken für Algen bzw. Makrophyten berechnet ($\text{SUM TU} \geq 0,01$). Chronische Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten wurden für diese Komponente für 45 % bzw. 54 % der Proben des Erfteinzugsgebiets sowie für 60 % bzw. 26 % der Proben des Wuppereinzugsgebiets ermittelt ($\text{SUM TU} \geq 0,001$). Auf Basis chronischer Toxizitätsdaten wurden für die Gewässerflora nur für 20 % bzw. 13 % der Erftproben sowie für 3 % bzw. 5 % der Wupperproben berechnet ($\text{SUM TU} \geq 0,1$). Wichtige Treiber waren dabei entsprechend ihrer spezifischen Wirkung Herbizide sowie Fungizide, das Konservierungsmittel Triclosan und die Antibiotika Clarithromycin, Ciprofloxacin und Sulfamethoxazol. Im Mittel trug die Gruppe der Pestizide in dem Erfteinzugsgebiet zu 75 % der SUM TU der Algen und 96 % der SUM TU der Makrophyten bei. Pestizide und insbesondere Herbizide wurden auch in einer Reihe weiterer Studien als wesentliches Mischungstoxikologisches Risiko in verschiedenen europäischen Gewässern identifiziert (Moschet et al. 2014; Langer et al. 2017; Munz et al. 2017; Spycher et al. 2018; Junghans et al. 2019; Casado et al. 2019).

Akute Mischungsrisiken für Fische wurden weder im Erft- noch im Wuppereinzugsgebiet festgestellt. Der chronische toxische Stress überwog dagegen für diese Organismengruppe, für die 90 % bzw. 65 % der Proben des Erft- und des Wuppereinzugsgebiets ein chronisches Mischungsrisiko ($\text{RQ}_{\text{mix},10}$) zeigten. Haupttreiber für dieses Risiko waren die Schmerzmittel Diclofenac und Ibuprofen. Da die chronischen Effekte dieser Schmerzmittel bei Verwendung der akuten Toxizitätsdaten nicht erfasst werden, wurde mittels des $\text{RQ}_{\text{mix},1000}$ nur für 17 % bzw. 7 % der Proben des Erft- und des Wuppereinzugsgebiets ein chronisches Risiko berechnet. Diclofenac wurde dabei nicht nur in der Erft und in der Wupper, sondern in Oberflächengewässern in NRW sowie weltweit bereits regelmäßig in relevanten Konzentrationen nachgewiesen (Hembrock-Heger und Bergmann 2007; Beek et al. 2016). Munz et al. 2017 berichtet in einer Studie in Schweizer Gewässern von einer mehr als 60%igen Reduktion der Mischungstoxizität durch die Elimination der dortigen Treiber Diclofenac, Diazinon und Clothianidin. In dem Erfteinzugsgebiet würde eine Reduktion der Diclofenac Konzentration um 20 %, 80 % bzw. 100 % die berechneten chronischen Mischungsrisiken jeweils um bis zu 14 %, 52 % bzw. 61 % reduzieren. Eine Übersicht über die Änderung der chronischen Mischungsrisiken in Abhängigkeit von der Diclofenac-Konzentration ist in Anhang 14 aufgeführt.

Für das Makrozoobenthos wurden insgesamt seltener und geringere Mischungsrisiken berechnet: Akute Mischungsrisiken wurden für 1 % bzw. 8 % der Proben des Erft- und des Wuppereinzugsgebiets bestimmt. Chronische Mischungsrisiken wurden für 34 % bzw. 10 % der Proben anhand des $\text{RQ}_{\text{mix},1000}$ sowie für 4 % bzw. 3 % der Proben anhand des $\text{RQ}_{\text{mix},10}$ für die Einzugsgebiete der Erft und der Wupper ermittelt. Treibende Substanzen waren dabei Industriechemikalien (HCB, Benzotriazol), Pharmazeutika (Carbamazepin, Clarithromycin) und Insektizide (Dichlorvos und Diazinon). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Mischungsrisiken für diese Organismengruppe anhand des vorliegenden Datensatzes vermutlich unterschätzt wurde. Nur drei Substanzen der für MZB besonders relevanten Stoffgruppe der Insektizide, Diazinon, Dichlorvos und Imidacloprid, wurden in der Probenahmekampagne des Erftverbands gemessen.

Daneben werden durch die Standardtestorganismen, die in den der Bewertung zugrundeliegenden Tests eingesetzt wurden, Sensitivitätsunterschiede nicht erfasst. Spezifische Sensitivitäten, wie z.B. die der Insekten gegenüber Insektiziden, werden oft nur unzureichend abgebildet (Wogram und Liess 2001; Von der Ohe und Liess 2004).

In dem Datensatz des Wupperverbands wurden neben den genannten Treibern ein hoher Einfluss der dort ebenfalls analysierten PAK festgestellt. Obwohl diese insgesamt nur in drei bis 36 Proben in Konzentrationen oberhalb der LOQ gemessen wurden, zeigten die PAK, wie Benz[a]pyren, Fluoranthen und Pyren, einen großen Einfluss auf die akuten und chronischen Mischungsrisiken für verschiedene Organismengruppen. Der Anteil der PAK an der akuten SUM TU lag dabei für das MZB bei bis zu 59 % und für die Fische bei bis zu 97 %, der Anteil an der chronischen SUM TU lag bei bis zu 23 % für die Algen und 33 % für das MZB. Durch den hohen Einfluss der AZM war der Anteil der PAK an der chronischen Mischungstoxizität für die Fische mit ca. 3 % deutlich geringer. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Umweltrisikobewertung dieser Stoffgruppe besonders schwierig ist, da PAK stark hydrophobe Eigenschaften haben und daher im Gewässer häufig nur eingeschränkt bioverfügbar sind. Diese Eigenschaften sind bei der Bestimmung der ökotoxikologischen Effektkonzentrationen ebenso wie bei Risikobewertung der im Gewässer gemessenen Konzentrationen besonders zu berücksichtigen. Die Risikobewertung der PAK stellt daher auch nur eine grobe Abschätzung potentieller Mischungseffekte dar. Durch die ubiquitäre Verbreitung von PAK in der Umwelt ist jedoch eine genauere Betrachtung dieser Stoffgruppe sowie die Berücksichtigung in der Bewertung der Mischungstoxizität zu empfehlen.

Anhaltende Mischungsrisiken wurden in beiden Gewässern sowohl für die Gewässerflora (akutes und chronisches Risiko) als auch für die Fische (chronisches Risiko) ermittelt. Dabei kann das kontinuierliche und ubiquitäre Auftreten bestimmter AZM, wie Diclofenac, gewässerübergreifend zu einem hohen chronischen Stress für Fische führen. Aber auch die wiederholte oder alternierende Anwendung verschiedenster PSM-Präparate in der Landwirtschaft und dem privaten Gebrauch bedeutet ein deutliches Risiko für die Gewässerflora. Auch wenn die Bewertung der chronischen Mischungsrisiken auf Basis von Stichproben erfolgte, kann daher von langfristigen Mischungsrisiken sowohl in der Erft als auch in der Wupper ausgegangen werden.

Die Bedeutung der verschiedenen Stoffgruppen für die auf die Organismengruppen wirkende Mischungstoxizität in der Erft wird in Abbildung 12 veranschaulicht. In ihr sind die Anteile der PSM, AZM und Industrie- und Haushaltschemikalien an der SUM TU der Algen, des MZB und der Fische beispielhaft für die von Starkregen beeinflusste Probenahme im Juni 2016 dargestellt. Sowohl die Größenordnung der Mischungsrisiken als auch die relevanten Stoffgruppen sind dort wie beschrieben zu erkennen. Starkregen führte bei dieser Probenahme durch erhöhten Pestizid Run-off zu hohen akuten Mischungsrisiken für die Gewässerflora. Das Risiko von durch die KA eingetragenen Substanzen, insbesondere AZM wie Diclofenac, wurde dagegen nicht durch mögliche Verdünnungseffekte reduziert. Daher überwogen auch in den Starkregenproben die chronischen Mischungsrisiken für Fische. Hier könnten Mischwasserentlastungen von Bedeutung sein (Erftverband 2018).

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen – Fachbericht 104
- 35 / 67 -

Die Auswertung der Substanzen mit hohem Einfluss auf den SUM RQ (%RQ) führte zur Identifikation ähnlicher Treiber wie für den $RQ_{\text{mix},10}$. Dies waren in der Erft insbesondere Diclofenac, Ibuprofen, Triclosan sowie verschiedene Pestizide, wie Isoproturon, Terbutylazin, Dimethenamid, Nicosulfuron und Fenpropidin. In der Wupper waren es ebenfalls Diclofenac und Ibuprofen sowie weitere AZM, wie Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Clarithromycin und die in dem Sondermessprogramm des Wupperverbands analysierten PAK (vgl. Anhang 15). Dabei waren in ca. 80 % der Proben in beiden Gewässern 90 % des SUM RQs ebenfalls nur durch ein bis drei Stoffe bedingt (Abbildung 13). In 99 % der Proben des Erfteinzugsgebiets und 95 % der Proben der Wupper lag jedoch mindestens ein Stoff in Konzentrationen oberhalb des BW vor, ein $RQ \geq 1$ wurde also bereits durch diesen Stoff erreicht.

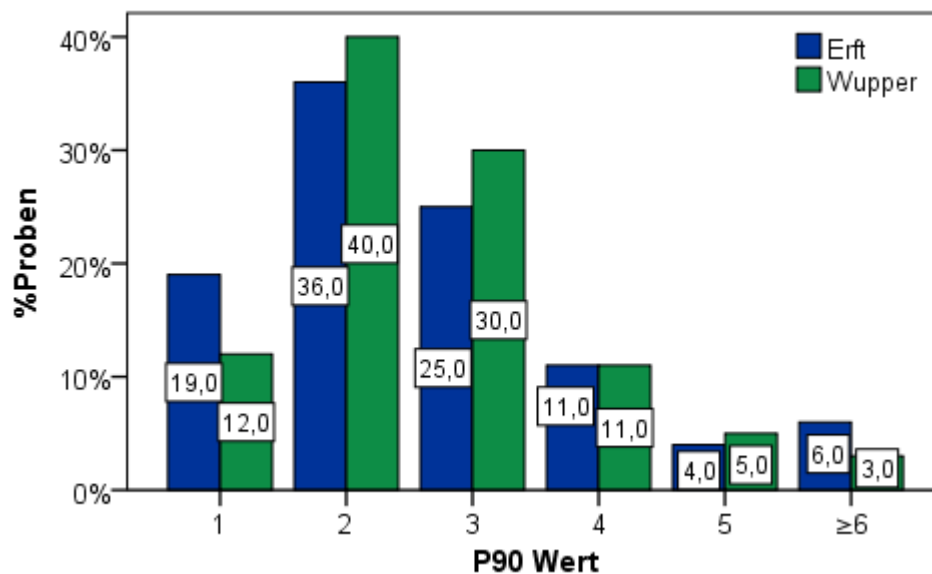


Abbildung 13: P₉₀ Werte des SUM RQ berechnet für die Erft und Wupper. Der Anteil der Proben bezieht sich dabei auf die Proben mit einem SUM RQ ≥ 1 .

3.4 Mischungstoxizität auf Basis der LANUV-Monitoringdaten

Vergleichend zu den Datensätzen der Sondermessprogramme des Erft- und Wupperverbands wurden LANUV-Monitoringdaten beider Flüsse ausgewertet. Die Daten stammen dabei aus dem WRRL-Monitoring der Überblicksmessstellen Eppinghoven an der Erft und Opladen an der Wupper. Bei der vergleichenden Bewertung wurde zum einen der Einfluss der Probenahme- bzw. der Monitoringstrategie auf die Ergebnisse der Mischungsbewertung ausgewertet, zum anderen wurde die Anwendbarkeit der beiden Bewertungsansätze RQ_{mix} und SUM RQ auf Daten des WRRL-Monitorings der Oberflächengewässer in NRW betrachtet. Dabei wurden Ergebnisse der Mischungstoxikologischen Auswertung nur verglichen, wenn die Probenahmen an vergleichbaren Zeitpunkten durchgeführt wurden. Dazu muss berücksichtigt werden, dass im Gegensatz zu den Sondermessprogrammen der Wasserverbände die Anzahl und Auswahl der analysierten Substanzen pro Probenahme in den Daten des LANUV-Monitorings deutlich variierte (vgl. Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2).

Der $RQ_{mix,1000}$ und der $RQ_{mix,10}$, berechnet für beide Datensätze der Erft, sind in Abbildung 14 dargestellt. Für zwei der fünf vergleichbaren Probenahmen, März und November 2016, wurden sowohl für die Messstelle Eppinghoven als auch für die oberhalb- und unterhalb liegenden Messstellen des Erftverbands Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten ($RQ_{mix,1000}$) berechnet. Der $RQ_{mix,1000}$ fiel dabei für die Messstelle Eppinghoven etwa 10-fach höher aus als an den umliegenden Messstellen des Erftverbands. Dazu war der $RQ_{mix,1000}$ im Juni 2016 an der Messstelle Eppinghoven sowie unterhalb Eppinghovens ≥ 1 . Chronische Mischungsrisiken auf Basis der chronischen Toxizitätsdaten ($RQ_{mix,10}$) wurden für alle Messungen des Erftverbands vorhergesagt. Für die Messstelle Eppinghoven wurde dagegen nur im November 2016 ein $RQ_{mix,10} \geq 1$ berechnet.

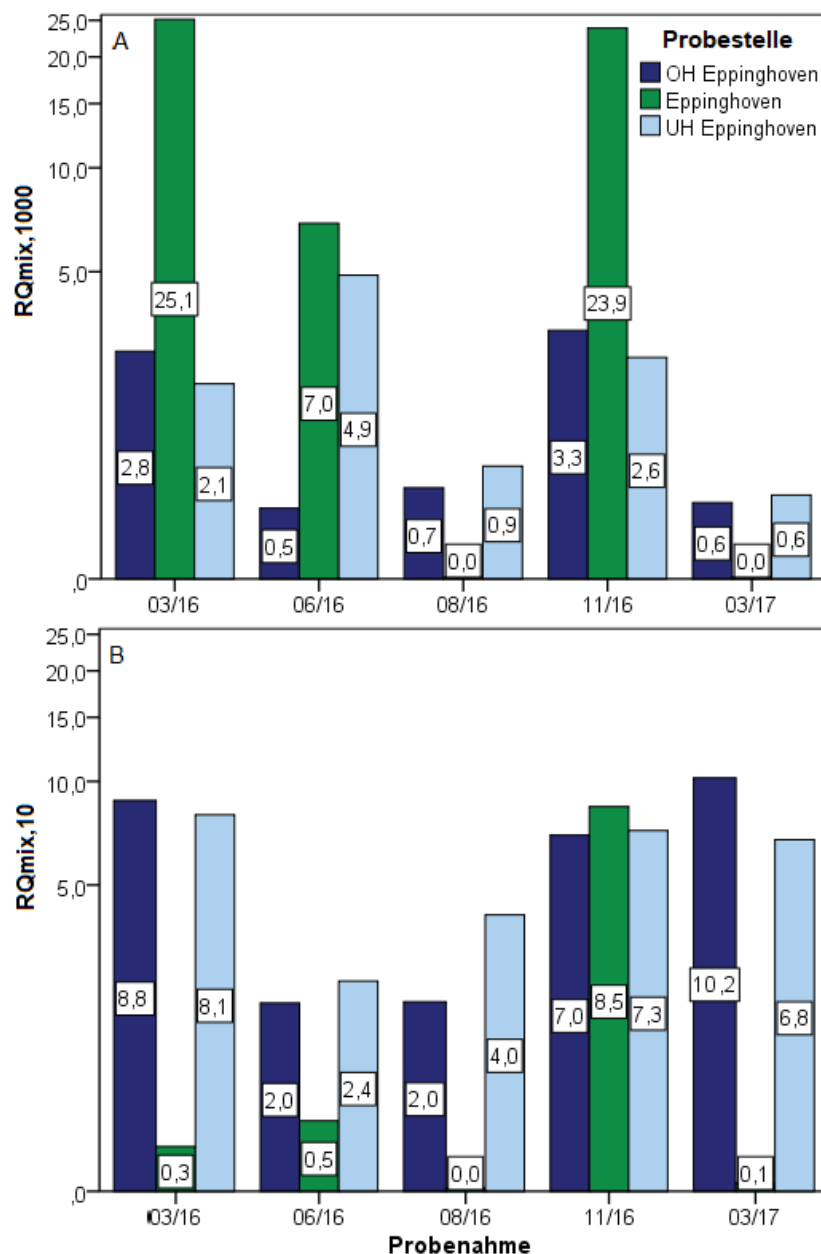


Abbildung 14: Vergleich des $RQ_{mix,1000}$ (A) und des $RQ_{mix,10}$ (B) in den Messungen des LANUV an der Messstelle Eppinghoven und des Erftverbands oberhalb (OH) und unterhalb (UH) Eppinghovens.

Die Unterschiede in der Mischungstoxikologischen Bewertung der Messstellen sind sowohl für die akute als auch die chronische Toxizität jeweils auf Unterschiede in der Anzahl und Auswahl der gemessenen Substanzen sowie der Messanalytik zurückzuführen: in der Erft wurde beispielsweise der $RQ_{\text{mix},1000}$ insbesondere durch verschiedene PSM, aber auch durch PAK und das Antibiotikum Clarithromycin beeinflusst. Die PAK wurden dabei ausschließlich in dem LANUV-Monitoring gemessen. Clarithromycin wurde dagegen zwar in beiden Sondermessprogrammen analysiert, von dem LANUV jedoch mit einer niedrigeren Bestimmungsgrenze von 0,025 µg/l gegenüber 0,2 µg/l. Dadurch ist die Anzahl der Nachweise in dem LANUV-Monitoring deutlich höher und damit zusammenhängend auch die berechneten Mischungsrisiken. Insbesondere bei Substanzen mit niedrigen Wirkschwellen und einer hohen Toxizität kann die Bestimmungsgrenze einen hohen Einfluss auf die Risikobewertung haben. Unterschiede in dem $RQ_{\text{mix},10}$ sind ebenfalls auf eine unterschiedliche Auswahl der analysierten Substanzen zurückzuführen. Der Haupttreiber Diclofenac wurde von dem LANUV nur in der Messung im November 2016 analysiert. Dies führte zu der Berechnung von deutlich niedrigeren chronischen Mischungsrisiken während des restlichen Jahres.

Ein direkter Vergleich der Mischungstoxizität an den Messstellen des Wupperverbands und des LANUV in der Wupper war durch deutlich abweichende Probenahmezeitpunkte nicht möglich, es konnten nur Tendenzen ausgewertet werden. Ebenso wie beim Datensatz der Erft war jedoch auch hier ein Einfluss der Anzahl, Auswahl und Analytik der Substanzen auf die berechneten Mischungsrisiken zu beobachten. Unterschiedliche Bestimmungsgrenzen, wie bei den PAKs, Sulfamethoxazol und Carbamazepin sowie Clarithromycin, Erythromycin, Ibuprofen und Diclofenac beeinflussten die Nachweishäufigkeit und insbesondere bei Substanzen mit niedrigen Wirkkonzentrationen die Höhe des berechneten Mischungsrisikos. In beiden Datensätzen fielen jedoch ähnliche Substanzen als Treiber der Mischungstoxizität auf: akut insbesondere Clarithromycin, Sulfamethoxazol und die PAKs, chronisch Diclofenac, Ibuprofen und auch hier die PAKs.

Der Vergleich der Mischungstoxikologischen Auswertungen verschiedener Datensätze zeigte deutlich den Einfluss der jeweiligen Datengrundlage, insbesondere die Anzahl und Auswahl der analysierten Substanzen sowie die Messanalytik, auf die Risikobewertung der Mischung. Werden nur wenige Substanzen gemessen oder auch nur einzelne, wichtige Treiber nicht in der Analyse berücksichtigt, kann das Mischungsrisiko erheblich unterschätzt werden. Daher muss bei dem Vergleich von Datensätzen mit unterschiedlichem oder variierendem Stoffinventar die Datengrundlage bei der Bewertung des Mischungsrisikos berücksichtigt werden.

3.5 Vergleich der Risikobewertung durch Einzelstoff- und Mischungstoxikologische Betrachtung

In dem Einzugsgebiet der Erft wurden insgesamt 36 Substanzen (26 PSM, sechs AZM und vier Industrie- und Haushaltschemikalien) in mindestens einer Probe in Konzentrationen oberhalb des BW nachgewiesen ($RQ \geq 1$; Tabelle 1). Insgesamt traten 923 BW Überschreitungen während der Probenahmekampagne auf, davon 79 % durch AZM, 15 % durch PSM und 7 % durch Industrie- und Haushaltschemikalien. In dem Einzugsgebiet der Wupper überschritten die Konzentrationen von 13 Substanzen den BW, darunter sechs AZM, vier PAK, zwei PSM sowie Bisphenol A. Insgesamt wurden 262 BW-Überschreitungen festgestellt, 70 % durch AZM, 22 % durch PAK, 6 % durch PSM und 2 % durch andere Industrie- und Haushaltschemikalien. Eine ausführliche Übersicht über die Substanzen mit häufigen BW-Überschreitungen ist in Anhang 6 für die Erft bzw. Anhang 7 für die Wupper aufgeführt.

In 90 % der Proben des Erfteinzugsgebiets bzw. 68 % der Proben des Wuppereinzugsgebiets wurde mindestens eine Substanz in Konzentrationen oberhalb des BW gemessen. Ca. 80 % der BW Überschreitungen betrafen jedoch nur drei Substanzen in der Erft (Diclofenac, Ibuprofen und Triclosan) und fünf Substanzen in der Wupper (Diclofenac, Fluoranthen, Benz[b]fluoranthen, MCPP und Pyren). Diese Substanzen fielen auch bei der Betrachtung der Mischungstoxizität als wichtige Treiber auf (vgl. Abschnitt 3.3). Durch die Mischungstoxikologische Bewertung konnten jedoch noch weitere relevante Treiber identifiziert werden, z.B. die Antibiotika Clarithromycin, Sulfamethoxazol oder PSM wie Chlortoluron, Isoproturon, Monolinuron und Terbutryn. Diese Substanzen trugen ebenfalls deutlich zum Mischungstoxikologischen Gesamtrisiko bei, fielen jedoch nicht oder nur selten durch BW-Überschreitungen auf.

Tabelle 1: Beurteilungswert-Überschreitungen der Einzelstoffe in den Proben des Erft- und Wupperverbands.

Anzahl Überschreitungen (n)	%Proben mit n Beurteilungswert-Überschreitungen	
	Erft	Wupper
0	9,9	32,1
1	37,6	47,5
2	31,4	11,3
3	10,9	2,9
4	5,0	2,1
5	2,4	3,3
6	1,4	0,4
≥ 7	1,4	0,4

Die Einzelstoffbewertung und die verschiedenen Mischungstoxikologischen Methoden ergaben für eine ähnliche Anzahl der Proben im Erft- und im Wuppereinzugsgebiet ein stoffliches Umweltisiko (Tabelle 2). Der ähnlichen Bewertungsmethode und Datengrundlage entsprechend bestanden nur geringe Unterschiede zwischen der Einzelstoffbewertung und dem SUM RQ. Aber auch auf Basis des $RQ_{mix,10}$, der ebenfalls chronische Endpunkte berücksichtigt, wurden ähnliche Risiken berechnet. Durch den $RQ_{mix,1000}$ wurde für geringfügig weniger Proben ein Mischungsrisiko vorhergesagt. Die einzige Ausnahme bildet der $RQ_{mix,akut}$, der akute Risiken nur für ca. ein Drittel (Erft) bzw. ca. zwei Drittel (Wupper) der Proben mit BW-Überschreitung ergab. Insgesamt waren es im Erft- und im Wuppereinzugsgebiet nur wenige Proben, die allein in der Mischungstoxikologischen Bewertung mit einem potentiellen Risiko auffielen, d.h. dass die Mischungsrisikoquotienten ein potentielles Risiko aufzeigten, ohne dass für einen Stoff eine BW-Überschreitung auftrat. In der Erft traf dies in allen Mischungstoxikologischen Bewertungsmethoden auf max. 1 % der Proben, in der Wupper auf max. 5 % der Proben zu. In diesen Fällen lag das Risiko zudem meist nur im mittleren Risikobereich ($RQ < 10$). Das berechnete Mischungsrisiko fiel durch die Berücksichtigung der summarischen Effekte jedoch in beiden Gewässern deutlich höher aus. Durch die Mischungsbewertung wird daher nicht eine höhere Anzahl an Proben mit potentiell Risiko erfasst, sie ermöglicht jedoch eine realistischere Erfassung der Höhe des erwarteten Risikos. Zudem erleichtert die Detailbetrachtungen der Mischungsbewertung die Priorisierung relevanter Treiber oder besonders gefährdeter Flussabschnitte.

Tabelle 2: Vergleich der Risikobewertung der stofflichen Belastung in den Einzugsgebieten der Erft und der Wupper auf Basis der Einzelstoff- und Mischungsbewertung.

		Erft		Wupper	
		Anzahl Proben mit $RQ \geq 1$	Anteil [%]	Anzahl Proben mit $RQ \geq 1$	Anteil [%]
Einzelstoffbewertung	min. eine BW-Überschreitung	453	90 %	163	68 %
Mischungsbewertung	SUM RQ	457	91 %	172	72 %
	$RQ_{mix,akut}$	161	32 %	105	44 %
	$RQ_{mix,1000}$	303	60 %	149	62 %
	$RQ_{mix,10}$	453	90 %	155	65 %
Vergleich Mischungsrisiko*	nur SUM $RQ \geq 1$	4	1 %	9	4 %
	nur $RQ_{mix,akut} \geq 1$	2	0 %	0	0 %
	nur $RQ_{mix,1000} \geq 1$	5	1 %	12	5 %
	nur $RQ_{mix,10} \geq 1$	0	0 %	0	0 %
*Ermitteltes Mischungsrisiko ($RQ \geq 1$) ohne Auftreten einer BW-Überschreitung					

3.6 Unsicherheiten mischungstoxikologischer Analysen

3.6.1 Expositionsdaten

Bei der Auswertung der Ergebnisse mischungstoxikologischer Verfahren muss berücksichtigt werden, dass diese Verfahren nur dann belastbare Ergebnisse liefern können, wenn ausreichend große Datensätze als Bewertungsgrundlage verwendet werden. Ansonsten besteht die Gefahr, die tatsächliche Mischungstoxizität deutlich zu unterschätzen (vgl. Abschnitt 3.4). Ebenso beeinflusst das Probenahmedesign, wie die Häufigkeit der Probenahmen, die Berücksichtigung der Wetterbedingungen und die Probenahmemethode, die Nachweishäufigkeit und Höhe der gemessenen Stoffkonzentrationen. Durch die Verwendung von Stichproben werden Spitzenkonzentrationen in den Gewässern, z.B. durch einen erhöhten Pestizideintrag nach Regenereignissen, unterschätzt. Häufige und Regenereignisabhängige Stichproben sowie ergänzende Mischproben können die Erfassung der Stoffmischungen in Gewässern verbessern (Rabiet et al. 2010; Bundschuh et al. 2014; Spycher et al. 2018). Darüber hinaus kann die Wahl der Messanalytik deutlichen Einfluss auf die Nachweishäufigkeit haben. Stoffe, deren Konzentrationen in den Gewässern unterhalb der technischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen, sogenannte Non-Detects, können insbesondere bei Substanzen mit niedriger Wirkschwelle, wie Antibiotika, ein verstecktes Umweltrisiko darstellen (Gustavsson et al. 2017).

In diesem Fall können Listen von in den KA-Abläufen nachgewiesenen Stoffen zusätzliche Informationen über das Vorkommen relevanter Substanzen geben. Für die Erft wurden beispielsweise Daten des Erftverbands zu den KA-Abläufen der Jahre 2016 und 2017 ausgewertet. Dabei wurden regelmäßig das Antibiotikum Azithromycin und das Desinfektionsmittel Triclosan in den KA-Abläufen gemessen, konnten aber in der Erft durch die erfolgte Verdünnung analytisch nicht oder nicht immer bestimmt werden. Beide Stoffe zeichnen sich durch eine hohe Toxizität gegenüber den Gewässerorganismen bei zugleich relativ hohen technischen Bestimmungsgrenzen aus. Die LOQs dieser Substanzen lagen bei 0,2 µg/l (Azithromycin) bzw. 0,02 µg/l (Triclosan), die Beurteilungswerte bei 0,019 µg/l (Azithromycin) und 0,02 µg/l (Triclosan). Daher konnten bereits beim Nachweis der Stoffe negative Effekte auf die Gewässerorganismen nicht ausgeschlossen werden. Um die Stoffe in die Bewertung der Mischungstoxizität aufzunehmen, wurden aus den Konzentrationen in den KA-Abläufen und dem zum Probenahme-Zeitpunkt am zugehörigen Pegel ermittelten Abfluss die Konzentrationen im Gewässer abgeleitet. Vereinfacht können Substanzen aber auch mit der Bestimmungsgrenze einbezogen werden (Gustavsson et al. 2017). Für die Erft wurden exemplarisch die TUs von Azithromycin und Triclosan nicht nur für Algen, sondern auch für Cyanobakterien als sensitive Organismengruppe (bakterizide Wirkung) anhand der akuten und chronischen Toxizitätsdaten ermittelt (Tabelle 3 und Tabelle 4). Die Berechnung der TUs erfolgte zum einen anhand der LOQ, zum anderen anhand der rechnerisch abgeleiteten Konzentrationen im Gewässer, jeweils für die KA mit Befund im Ablauf. Dies waren für Azithromycin die Kläranlagen Kessenich, Kanten, Kaster und Grevenbroich, wobei für Grevenbroich keine Pegeldaten vorlagen. Triclosan wurde in den KA Kirspenich, Köttingen, Kaster und Wevelinghoven gemessen. Die Annahme der LOQs entspricht einer Worst-Case Annahme, bei der für beide Stoffe die entsprechenden TUs – mit Ausnahme der chronischen Toxizität von Triclosan auf Cyanobakterien – bereits in einem kritischen Bereich ($TU_{\text{akut}} \geq 0,01$ bzw. $TU_{\text{chr}} \geq 0,1$) liegen. Die anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentrationen waren um einen Faktor 3 bis 100 kleiner als die LOQs der Substanzen.

Tabelle 3: Berechnete Toxic Units des Non-Detects Azithromycin für Algen und Cyanobakterien unter Verwendung der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{Konz}) bzw. des LOQs (TU_{Loq}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.

	Akut		Chronisch	
TU_{Konz}	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
Kessenich (01.03.17)	6,4E-03	3,0E-02	3,0E-02	2,8E-01
Kenten (26.09.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kenten (29.11.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kaster (29.11.16)	7,0E-04	3,2E-03	3,2E-03	3,1E-02
TU_{Loq}	2,4E-02	1,1E-01	1,1E-01	1,1E+00

Tabelle 4: Berechnete Toxic Units des Non-Detects Triclosan für Algen und Cyanobakterien unter Verwendung des LOQs (TU_{Loq}) bzw. der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{Konz}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.

	Akut		Chronisch	
TU_{Konz}	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
Kirspenich (26.09.16)	1,5E-02	8,0E-03	3,9E-02	9,6E-03
Kirspenich (01.03.16)	3,8E-03	2,1E-03	1,0E-02	2,5E-03
Köttingen (22.06.16)	1,7E-03	9,0E-04	4,4E-03	1,1E-03
Köttingen (26.09.16)	1,1E-02	6,1E-03	3,0E-02	7,3E-03
Kaster (01.06.16)*	1,3E-03	7,2E-04	3,5E-03	8,7E-04
Kaster (15.8.16)*	3,5E-04	1,9E-04	9,2E-04	2,3E-04
Wevelinghoven (22.03.16)*	5,5E-04	3,0E-04	1,5E-03	3,6E-04
Wevelinghoven (01.06.16)*	6,6E-04	3,6E-04	1,7E-03	4,3E-04
TU_{Loq}	3,8E-02	2,1E-02	1,0E-01	2,5E-02

*Für die KA Kaster und Wevelinghoven lagen mehrere Nachweise vor, es wurden exemplarisch zwei Zeitpunkte aufgeführt. Die TU waren jeweils $< 0,01$ bzw. 0,1.

Für Azithromycin liegen die über diese Methode berechneten TU für Cyanobakterien sowohl akut als auch chronisch allerdings trotzdem im kritischen Bereich. Das Antibiotikum kann in diesen Konzentrationen daher bereits negative Auswirkungen auf die Gewässerflora haben, die in Kombination mit weiteren in dem Gewässer vorkommenden Substanzen verstärkt werden können. Für Triclosan werden nur für Einzelfälle akute Mischungsrisiken für Algen berechnet.

Die Möglichkeit der Auswertung der Non-Detects bietet sich bei allen Monitoringprogrammen, bei denen parallel zu Gewässeruntersuchungen KA-Abläufe untersucht werden. Bei Bedarf kann die Abschätzung der Toxizität von Non-Detects durch speziellere rechnerische Verfahren, wie die nicht-parametrische Kaplan-Meier Methode erfolgen (Gustavsson et al. 2017).

3.6.2 Ökotoxikologische Daten

Auch die ökotoxikologischen Daten haben Einfluss auf die Mischungstoxikologische Bewertung. Dabei treten abhängig von der Substanz- und Organismengruppe zum Teil deutliche Datenlücken auf (vgl. Abschnitt 3.1). Um Unsicherheiten der Mischungsbewertungen durch fehlende toxikologische Daten zu verringern, sollten die Erreichbarkeit und der Austausch ökotoxikologischer Daten, z.B. durch den Aufbau einer einheitlichen Datenbank mit validierten ökotoxikologischen Informationen, verbessert werden, wie dies z.B. auch der Forschungsverbund NORMAN Network fordert (Piha et al. 2010; Posthuma et al. 2019a). Diese Datenbank sollte möglichst Stoffinformationen verschiedener Stoffgruppen inklusive eindeutiger Angaben zur Herkunft und Validität der Studien enthalten. Bisher gibt es zahlreiche allgemeine oder stoffgruppen-spezifische Datenbanken sowie zusätzliche Recherchemöglichkeiten für wissenschaftliche Veröffentlichungen, behördliche Risikobewertungen und Industrierichte. Die Zusammenstellung und Validierung ökotoxikologischer Daten ist dadurch aktuell sehr zeitintensiv.

Neben der Verwendung experimenteller Daten ist der Einsatz von modellierten Daten zum Füllen von Datenlücken möglich. Dazu stehen verschiedene Modelle zur Verfügung, die z.B. quantitative Struktur-Wirkungsbeziehungen (QSAR) oder *Read across*-Methoden zur Ableitung von Stoffeigenschaften auf Basis der Struktureigenschaften und der vorhandenen Daten ähnlich strukturierter Substanzen verwenden (vgl. LANUV Fachbericht 72, Rhiem 2016). Die so generierten Daten sind aber häufig noch mit größeren Unsicherheiten behaftet, so dass experimentelle Daten vorzuziehen sind.

Um das Problem der Datenlücken zu umgehen, werden ergänzend zu chemischen Analysen und den auf diesen Daten basierenden Mischungsbewertungen (*component-based approach*) sogenannte Effekt-basierte Methoden (*Effect-based methods*, EBM) vorgeschlagen (Wernersson et al. 2014; Altenburger et al. 2015; Schmidt et al. 2017; Umweltministerium Schweden 2019; Brack et al. 2019). Zu diesen Methoden gehören Labor-basierte Biotests, Biomarkeranalysen in Freilandorganismen oder im Freiland exponierten Organismen sowie ökologische Indikatoren (Wernersson et al. 2014). Anhand der EBM können die tatsächlichen Effekte der in einer Probe vorliegenden Substanzmischung auf die Organismen analysiert werden, auch wenn nicht alle Mischungskomponenten bekannt sind. Fehlende Informationen zu den Stoffkonzentrationen oder der Toxizität sind dabei unproblematisch. Zudem können durch EBM mögliche Interaktionen zwischen den Mischungskomponenten beobachtet werden (Wernersson et al. 2014; Altenburger et al. 2015).

Ein direkter Rückschluss von den EBM auf relevante Toxizitätstreiber oder notwendige Maßnahmen zur Reduktion der Belastung ist jedoch erst durch weitere Untersuchungen, zum Beispiel durch sogenannte Effekt-dirigierte Analysen (*Effect-directed analysis*; EDA) möglich (Brack et al. 2008; Umweltministerium Schweden 2019). Zudem wirken bei Freilanduntersuchungen zahlreiche weitere Stressoren auf die Organismen, wie Temperatur- und Abflussschwankungen oder ein qualitativ und/oder quantitativ unzureichendes Nahrungsangebot. Die Einflüsse dieser Stressoren sind gegenüber den Wirkungen der chemischen Belastung schwer abzugrenzen. Beim LANUV sind verschiedene EBM, insbesondere Biotests, im Einsatz. Weitere Testsysteme, wie zum Beispiel spezifische Zelltests zur Bewertung hormonartiger Substanzen, werden aktuell im Labor etabliert.

3.6.3 Bewertung der chronischen Mischungstoxizität

Bisher gibt es wenige Studien, die Mischungsrisiken auf Basis von chronischen Toxizitätsdaten bewertet haben. Ein häufiger Kritikpunkt ist dabei die Verwendung von NOEC Werten, die im Gegensatz zu den Effektkonzentrationen nicht anhand von Konzentrations-Wirkungskurven abgeleitet werden, sondern in hohem Maß vom Versuchsdesign abhängen (Moore und Caux 1997; Kortenkamp et al. 2009; UBA 2013a). In einer Studie von Coors und Frische 2011 wurde eine deutlich höhere Unsicherheit von Mischungsbewertungen bei der Verwendung von NOEC anstatt von EC_x Werten beobachtet. Eine andere Studie beschrieb dagegen eine gute Vorhersage der Mischungstoxizität auf Basis der NOEC (UBA 2013b). Dabei wurden Überschätzungen der chronischen Risiken auf Basis der berechneten Mischungseffekte im Vergleich zu im Labor beobachteten Effekten bis zu einem Faktor 10 festgestellt (UBA 2013b). Diese Überschätzungen traten jedoch sowohl bei der Verwendung der NOEC als auch der EC_{10} Werte in ähnlichem Maß auf. Die Mischungstoxikologische Bewertung auf Basis von chronischen Toxizitätsdaten kann damit mit höheren Unsicherheiten (in Form einer höheren Überschätzung des Risikos) behaftet sein als die Bewertung auf Basis der akuten Toxizitätsdaten. Für eine konservative Abschätzung der chronischen Mischungsrisiken können daher sowohl NOEC als auch EC_{10} Werte verwendet werden. Die Auswahl akuter oder chronischer Toxizitätsdaten kann dabei einen deutlichen Einfluss auf die Bewertung chronischer Mischungseffekte haben, z.B. bei Substanzen mit einer hohen chronischen Toxizität wie Diclofenac. Daher sollten – soweit eine ausreichende Datengrundlage zur Verfügung steht – chronische Mischungseffekte nicht nur anhand akuter Toxizitätsdaten ($RQ_{mix,1000}$) sondern auch anhand chronischer Toxizitätsdaten ($RQ_{mix,10}/SUM RQ$) bewertet werden.

4 Empfehlungen für die Praxis

In der Praxis können beide in diesem Projekt betrachteten Bewertungsansätze, der SUM RQ und RQ_{mix} , auf die im Rahmen der WRRL erhobenen Monitoringdaten sowie zusätzliche Sondermessprogramme angewendet werden. Der SUM RQ stellte sich in den Auswertungen als einfacher, aber konservativer Ansatz zur Mischungsbewertung heraus. Die Recherche der Beurteilungswerte, meist für die Einzelstoffbewertung bereits vorhandene UQNs und Orientierungswerte sowie validierte PNEC-Ableitungen und UQN-Vorschläge, ist dabei weniger aufwendig als die Recherche detaillierter Effektkonzentrationen. Zudem treten hierbei weniger Datenlücken auf. Die verwendeten Beurteilungswerte berücksichtigen sowohl akute als auch chronische Endpunkte sowie – auf Basis der jeweils aktuellen Datengrundlage – Toxizitätsdaten der sensitivsten biologischen Qualitätskomponente. Risikobewertungen der stofflichen Belastung der Gewässer können daher wie bisher durchgeführt und durch eine einfache Addition der RQ um die Mischungsbewertung ergänzt werden. Mischungsrisiken werden durch den SUM RQ im Allgemeinen eher über- als unterschätzt. Daher kann dieser Ansatz für eine erste konservative Bewertung der Mischungsrisiken herangezogen werden, auch wenn im Vergleich zum RQ_{mix} die Datengrundlage heterogener und die Ableitungssystematik weniger stringent ist (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Für eine zuverlässige Bewertung sollten diese Unsicherheiten jedoch möglichst schrittweise reduziert werden (Backhaus und Faust 2012; Umweltministerium Schweden 2019). Daher wird ein gestuftes Bewertungskonzept bestehend aus dem SUM RQ als erstem Bewertungsschritt (*first tier*) und dem RQ_{mix} als zweitem Schritt (*second tier*) empfohlen: Werden auf Basis des SUM RQ potentielle Mischungsrisiken ermittelt, kann eine detailliertere Risikobewertung anhand des RQ_{mix} für die akute und chronische Toxizität erfolgen (Backhaus und Faust 2012; Posthuma et al. 2019a). Der RQ_{mix} entspricht dabei dem wissenschaftlichen Konzept der CA, ist aber durch die Recherche der Effektkonzentrationen und die jeweils sowohl für die akute und chronische Toxizität sowie für die einzelnen Organismengruppen erfolgende Berechnung mit einem deutlich höheren Arbeitsaufwand verbunden. Zudem muss berücksichtigt werden, dass durch die Verwendung von einheitlichen und auf spezifische Endpunkte und Standardtestorganismen genormte Effektkonzentrationen größere Datenlücken und damit höhere Unsicherheiten entstehen können. Ebenso können bei Sensitivitätsunterschieden verschiedener Arten die Effekte bestimmter Substanzen durch die Beschränkung auf Standardorganismen unterschätzt werden.

Alternativ zum RQ_{mix} ist eine Differenzierung des SUM RQ nach Wirkungen auf die verschiedenen Organismengruppen möglich. Dieser Ansatz wurde vom Schweizer Oekotoxzentrum etabliert und in mehreren Gewässeruntersuchungen eingesetzt (vgl. Langer et al. 2017). Konkret wird der SUM RQ dann nicht mehr aus der Summe aller Substanzen einer Probe gebildet, sondern für jede Organismengruppe jeweils ein SUM RQ aus den Substanzen berechnet, die für die jeweilige Organismengruppe relevant sind. Das Mischungsrisiko wird darauf ähnlich wie beim RQ_{mix} anhand des höchsten SUM RQ, also des SUM RQ für die empfindlichste Gruppe, abgeleitet. Durch diesen Ansatz kann das Risiko für die verschiedenen Organismengruppen spezifischer beurteilt werden und eine Verrechnung der Ergebnisse verschiedener Organismengruppen wird vermieden. Dazu müssen jedoch für jede Substanz Toxizitätsdaten für die verschiedenen Organismengruppen recherchiert und die jeweilige Sensitivität durch einen Vergleich der für die Organismengruppen ermittelten ökotoxikologischen Daten bewertet werden.

Unter Berücksichtigung des höheren Arbeitsaufwandes der erweiterten Mischungsrisikobewertung durch den RQ_{mix} oder des differenzierten SUM RQ sind diese ausführlichen Mischungstoxikologischen Auswertungen eher für umfangreiche Datensätze, z.B. von Überblicksmessstellen der WRRL, aus umfassendem investigativem Monitoring oder anderen Sondermessprogrammen, zu empfehlen. Die Auswertungen kleiner Datensätze liefern nur begrenzte Informationen über die tatsächlichen Mischungsrisiken. Die Verwendung des SUM RQ zur ersten Einschätzung der Mischungstoxizität ist dagegen ergänzend zu der standardmäßigen einzelstoffbasierten Bewertung einfach umzusetzen und daher zu empfehlen. Die Mischungstoxikologische Bewertung kann insbesondere bei der überschlägigen Betrachtung relevanter Substanzen oder bei der Priorisierung bedenklicher Probestellen und wichtiger Eintragspfade helfen. Mit diesen Informationen kann die Entwicklung von Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässerqualität unterstützt werden. Bei dem Vergleich von Mischungsrisikobewertungen verschiedener Datensätze muss wiederum berücksichtigt werden, dass das berechnete Mischungsrisiko stark vom Monitoringdesign abhängt. Wurde die Probenahme, z.B. die Anzahl oder Auswahl der gemessenen Substanzen, verändert, muss dies in der Bewertung des Mischungsrisikos berücksichtigt werden.

5 Fazit und Ausblick

Die Lebensgemeinschaften in den Einzugsgebieten der Erft und der Wupper werden einer Vielzahl chemischer Substanzen und sich verändernder Stoffmischungen ausgesetzt. In den Untersuchungszeiträumen führte zum einen ein kontinuierlicher Eintrag verschiedener Arzneimittel aus KA-Abläufen und zum anderen eine anhaltende Belastung mit verschiedenen, im Jahresverlauf variierenden Pestiziden in beiden Einzugsgebieten zu hohen akuten und chronischen Mischungsrisiken. Toxischer Stress wurde im akuten Bereich insbesondere für die Gewässerflora, im chronischen Bereich für die Fische identifiziert. Die aquatischen Invertebraten wurden nach den Auswertungen dieses Projekts in geringerem Anteil im Wesentlichen durch Industriechemikalien und Arzneimittel beeinflusst. Die für diese Organismen besonders relevante Stoffgruppe der Insektizide wurde nur im begrenzten Umfang gemessen und konnte daher nur in Einzelfällen in der Risikobewertung berücksichtigt werden. Insgesamt trug jeweils nur eine begrenzte Anzahl an Substanzen maßgeblich zu den Mischungsrisiken jeder Probe bei. Diese Substanzen unterschieden sich jedoch saisonal und regional stark; sie müssen daher im Einzelfall für jedes Gewässer und jede Organismengruppe betrachtet werden.

Beide in diesem Projekt diskutierten auf dem Konzept der Konzentrationsaddition basierenden Bewertungsansätze können für eine konservative Bewertung der Mischungsrisiken verwendet werden. Im Gegensatz zu der Risikobewertung auf Basis der Einzelstoffe werden dabei auch additive Effekte verschiedener Mischungskomponenten berücksichtigt. Dadurch kann die tatsächliche Höhe des Belastungsrisikos besser erfasst werden. Darüber hinaus können Mischungsrisiken über längere Zeiträume betrachtet werden, so dass wiederkehrender oder anhaltender toxischer Stress für bestimmte Organismengruppen erfasst wird. Insgesamt wird die stoffliche Belastung eines Gewässers durch Mischungsbewertungen umfassender und realitätsnäher beschrieben als durch Bewertungen auf Basis der Einzelstoffe. Insbesondere die Auswertung der stofflichen Treiber kann die Bewertung der Gewässerqualität und die Planung von Maßnahmen zur Verringerung der stofflichen Belastung sowie die Entwicklung von Bewirtschaftungsplänen zielgerichtet unterstützen.

Um die Mischungstoxikologischen Verfahren in die Bewertung und das Management der Gewässerqualität zu integrieren, wird ein zweistufiges Bewertungsverfahren vorgeschlagen. Zunächst kann eine einfache konservative Bewertung des Mischungsrisikos durch die Anwendung des SUM RQ erfolgen. Da der SUM RQ auf der gleichen Datengrundlage wie die Einzelstoffbewertung basiert, kann die Mischungstoxikologische Bewertung durch eine einfache Summierung der RQs in der Risikobewertung ergänzt werden. Wenn die Ergebnisse dieser Auswertungen auf ein erhöhtes Mischungsrisiko hinweisen, kann eine detailliertere Bewertung anhand des RQ_{mix} oder auch einer Differenzierung des SUM RQ erfolgen. Dadurch können relevante Toxizitätstreiber, wichtige Eintragsquellen oder besonders beeinflusste Organismengruppen betrachtet werden. Das berechnete Mischungsrisiko wird deutlich davon beeinflusst, ob akute oder chronische Toxizitätsdaten bei den Rechnungen verwendet werden. Deshalb sollten bei der Bewertung chronischer Risiken chronische Daten berücksichtigt werden ($RQ_{\text{mix},10}$), soweit die Datengrundlage ausreicht.

Bei der Bewertung des Mischungsrisikos müssen die Unsicherheiten beider Bewertungsansätze berücksichtigt werden. Generell gilt, dass Datenlücken sowohl der ökotoxikologischen als auch der chemischen Daten zu höheren Unsicherheiten in der Risikobewertung führen. Neben der Auswahl und Anzahl der analysierten Substanzen hat darüber hinaus die Messanalytik einen hohen Einfluss auf die Risikobewertung.

Insbesondere bei Stoffen mit einer hohen Toxizität und niedrigen Wirkschwellen können durch hohe Nachweisgrenzen Umweltrisiken unterschätzt werden. Detaillierte Mischungstoxikologische Auswertungen, wie die Anwendung des RQ_{mix} , sollten wegen des deutlich höheren Arbeitsaufwands vor allem für umfangreiche Datensätze erfolgen. Zudem müssen bei der Bewertung und insbesondere bei dem Vergleich der Bewertungsergebnisse verschiedener Datensätze das zugrundeliegende Probenahmedesign berücksichtigt werden. Dies gilt auch für die Bewertung der Veränderung der Gewässerbelastung über die Zeit.

In diesem Projekt wurden die Mischungsrisiken wichtiger Stoffgruppen, wie Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel und Industrie- und Haushaltschemikalien, gegenüber verschiedenen Organismengruppen betrachtet. Dabei wurden die Mischungseffekte auf der Basis von ökotoxikologischen Daten aus standardisierten Labortests bewertet. Um den Zusammenhang zwischen der stofflichen Belastung der Gewässer und der im Gewässer vorhandenen Lebensgemeinschaft genauer zu erfassen, müssen weitere Einflussfaktoren berücksichtigt werden. In einem Folgeprojekt plant das LANUV im Auftrag des MULNV daher multivariate Auswertungen der für NRW vorliegenden umfangreichen Monitoringdaten. Neben den (mischungs-) toxikologischen Effekten der bereits betrachteten Spurenstoffe sollen Stressoren, wie Metalle und Nährstoffe, aber auch hydrologische und strukturelle Veränderungen einbezogen werden. Ziel der Auswertungen ist es, die Einflussfaktoren zu ermitteln, die besonders stark zur Gesamtbelastung der aquatischen Lebensgemeinschaft beitragen. Die Ergebnisse der Analysen sollen eine zielgerichtete Maßnahmenplanung zur Verbesserung der Gewässerqualität und damit das Erreichen eines guten ökologischen und chemischen Zustands der Gewässer in NRW unterstützen.

6 Literaturverzeichnis

- Altenburger, Rolf; Ait-Aïssa, Selim; Antczak, Philipp; Backhaus, Thomas; Barceló, Damià; Seiler, Thomas-Benjamin et al. (2015): Future water quality monitoring - Adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management. In: *The Science of the total environment* 512-513, S. 540–551. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.057.
- Altenburger, Rolf; Boedeker, Wolfgang; Faust, Michael; Grimme, L. Horst (1996): Regulations for combined effects of pollutants: Consequences from risk assessment in aquatic toxicology. In: *Food Chem Toxicol* 34 (11), S. 1155–1157. DOI: 10.1016/S0278-6915(97)00088-4.
- Altenburger, Rolf; Walter, Helge; Grote, Matthias (2004): What contributes to the combined effect of a complex mixture? In: *Environ. Sci. Technol.* 38 (23), S. 6353–6362. DOI: 10.1021/es049528k.
- Backhaus, Thomas; Arrhenius, Åsa; Blanck, Hans (2004a): Toxicity of a Mixture of Dissimilarly Acting Substances to Natural Algal Communities. Predictive Power and Limitations of Independent Action and Concentration Addition. In: *Environ. Sci. Technol.* 38 (23), S. 6363–6370. DOI: 10.1021/es0497678.
- Backhaus, Thomas; Faust, Michael (2012): Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework. In: *Environmental science & technology* 46 (5), S. 2564–2573. DOI: 10.1021/es2034125.
- Backhaus, Thomas; Faust, Michael; Scholze, Martin; Gramatica, Paola; Vighi, Marco; Grimme, L. Horst (2004b): Joint algal toxicity of phenylurea herbicides is equally predictable by concentration addition and independent action. In: *Environ Toxicol Chem* 23 (2), S. 258–264. DOI: 10.1897/02-497.
- Beek, Tim aus der; Weber, Frank-Andreas; Bergmann, Axel; Grüttner, Gregor; Carius, Alexander (2016): Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM). Umweltbundesamt Texte 67/2016. UBA. Dessau.
- Belden, Jason B.; Gilliom, Robert J.; Lydy, Michael J. (2007): How well can we predict the toxicity of pesticide mixtures to aquatic life? In: *Integr Environ Assess Manag* 3 (3), S. 364–372.
- Bliss, C. I. (1939): The toxicity of poisons applied jointly. In: *Ann Applied Biology* 26 (3), S. 585–615.
- BMU; UBA (2019): Ergebnisrapport – Ergebnisse der Phase 2 des Stakeholder-Dialogs "Spurenstoffstrategie des Bundes" zur Umsetzung von Maßnahmen für die Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer. Unter Mitarbeit von T. Hillenbrand, F. Tettenborn und M. Bloser. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit/ Umweltbundesamt. Bonn/Dessau.

- Boedeker, Wolfgang; Drescher, K.; Altenburger, Rolf; Faust, Michael; Grimme, L. Horst (1993): Combined effects of toxicants: the need and soundness of assessment approaches in ecotoxicology. In: *The Science of the total environment* 134, S. 931–939.
- Brack, Werner; Aït-Aïssa, Selim; Backhaus, Thomas; Dulio, Valeria; Escher, Beate I.; Faust, Michael et al. (2019): Effect-based methods are key. The European Collaborative Project SOLUTIONS recommends integrating effect-based methods for diagnosis and monitoring of water quality. In: *Environ Sci Eur* 31 (1), S. 5423. DOI: 10.1186/s12302-019-0192-2.
- Brack, Werner; Schmitt, Me; Machala, Miroslav; Brix, Rikke; Barceló, Damià; Schymanski, Emma L. et al. (2008): How to confirm identified toxicants in effect-directed analysis. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 390, S. 1959–1973. DOI: 10.1007/s00216-007-1808-8.
- Bundschuh, Mirco; Goedkoop, Willem; Kreuger, Jenny (2014): Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept--experiences from long-term measurements. In: *The Science of the total environment* 484, S. 84–91. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.015.
- Calamari, D.; Vighi, Marco (1992): A proposal to define quality objectives for aquatic life for mixtures of chemical substances. In: *Chemosphere* 25 (4), S. 531–542. DOI: 10.1016/0045-6535(92)90285-Y.
- Carvalho, Raquel N.; Arukwe, Augustine; Aït-Aïssa, Selim; Bado-Nilles, Anne; Balzamo, Stefania; Baun, Anders et al. (2014): Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: how safe are they? In: *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology* 141 (1), S. 218–233. DOI: 10.1093/toxsci/kfu118.
- Casado, Jorge; Brigden, Kevin; Santillo, David; Johnston, Paul (2019): Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry. In: *The Science of the total environment* 670, S. 1204–1225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.207.
- Cedergreen, Nina (2014): Quantifying synergy: a systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. In: *PloS one* 9 (5), e96580. DOI: 10.1371/journal.pone.0096580.
- Cedergreen, Nina; Christensen, Anne M.; Kamper, Anja; Kudsk, Per; Mathiassen, Solvejg K.; Streibig, Jens C.; Sørensen, Helle (2008): A review of independent action compared to concentration addition as reference models for mixtures of compounds with different molecular target sites. In: *Environ Toxicol Chem* 27 (7), S. 1621–1632.
- Coors, Anja; Frische, Tobias (2011): Predicting the aquatic toxicity of commercial pesticide mixtures. In: *Environ Sci Eur* 23 (1), A168. DOI: 10.1186/2190-4715-23-22.
- ECHA: Information on chemicals. European Chemicals Agency. Helsinki. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>, zuletzt geprüft am 12.12.2019.
- ECHA (2017): Guidance on Biocidal Products Regulation: Volume IV Environment - Assessment and Evaluation (Parts B+C). 2.0. Aufl. European Chemicals Agency. Helsinki, Finland.

- EFSA Scientific Committee (2019): Guidance on harmonised methodologies for human health, animal health and ecological risk assessment of combined exposure to multiple chemicals. Unter Mitarbeit von Simon John More, Vasileios Bampidis, Diane Benford, Susanne Hougaard Bennekou, Claude Bragard, Thorhallur Ingi Halldorsson et al. EFSA (EFSA Journal 2019;17(3):5634).
- Erftverband (2018): ABSCHLUSSBERICHT Mikroschadstoffe in der Erft. Bilanzierung / Modellierung, Konzepte zur Reduzierung. Bergheim.
- European Commission (2007): Entscheidung der Kommission vom 6. Juni 2007 über die Nichtaufnahme von Dichlorvos in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und den Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff. (2007/387/EG).
- European Commission (2018): Technical guidance for deriving environmental quality standards (Guidance Document No. 27, Updated version 2018).
- Faust, Michael; Altenburger, Rolf; Backhaus, Thomas; Blanck, Hans; Boedeker, Wolfgang; Gramatica, Paola et al. (2001): Predicting the joint algal toxicity of multi-component s-triazine mixtures at low-effect concentrations of individual toxicants. In: *Aquat. Toxicol.* 56 (1), S. 13–32. DOI: 10.1016/S0166-445X(01)00187-4.
- Faust, Michael; Altenburger, Rolf; Backhaus, Thomas; Blanck, Hans; Boedeker, Wolfgang; Gramatica, Paola et al. (2003): Joint algal toxicity of 16 dissimilarly acting chemicals is predictable by the concept of independent action. In: *Aquat. Toxicol.* 63 (1), S. 43–63. DOI: 10.1016/S0166-445X(02)00133-9.
- Faust, Michael; Altenburger, Rolf; Boedeker, Wolfgang; Grimme, L. Horst (1994): Algal toxicity of binary combinations of pesticides. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53 (1), S. 134–141.
- Faust, Michael; Altenburger, Rolf; Boedeker, Wolfgang; Grimme, L. Horst (1996): Kombinationswirkungen von Schadstoffen in Gewässern. Vorhersagbarkeit und Beurteilung. In: *Impulse aus der Forschung* Nr. 21, S. 36–40.
- Flussgebiete NRW (2017-2019): Monitoringleitfaden Oberflächengewässer Anlage D4. Online verfügbar unter <https://www.flussgebiete.nrw.de/monitoringleitfaden-oberflaechengewasser-anlage-d4-7724>, zuletzt geprüft am 12.12.2019.
- Ginebreda, Antoni; Jelić, Aleksandra; Petrović, Mira; López de Alda, Miren; Barceló, Damià (2012): New indexes for compound prioritization and complexity quantification on environmental monitoring inventories. In: *Environ Sci Pollut R* 19 (4), S. 958–970. DOI: 10.1007/s11356-011-0557-6.
- Ginebreda, Antoni; Kuzmanovic, Maja; Guasch, Helena; Alda, Miren López de; Lopez-Doval, Julio C.; Muñoz, Isabel et al. (2014): Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. In: *The Science of the total environment* 468-469, S. 715–723. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.086.

- Gustavsson, Mikael; Kreuger, Jenny; Bundschuh, Mirco; Backhaus, Thomas (2017): Pesticide mixtures in the Swedish streams: Environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. In: *The Science of the total environment* 598, S. 973–983. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.122.
- Hembrock-Heger, A.; Bergmann, Axel (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt - Literaturstudie. LANUV Fachbericht 2. Recklinghausen.
- Junghans, Marion; Backhaus, Thomas; Faust, Michael; Scholze, Martin; Grimme, L. Horst (2006): Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. In: *Aquat. Toxicol.* 76 (2), S. 93–110.
- Junghans, Marion; Langer, Miriam; Baumgartner, C.; Vermeirssen, Etienne; Werner, Inge (2019): Ökotoxikologische Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. In: *Aqua & Gas* (4), S. 26–34.
- Kienzler, Aude; Bopp, Stephanie K.; van der Linden, Sander; Berggren, Elisabet; Worth, Andrew (2016): Regulatory assessment of chemical mixtures: Requirements, current approaches and future perspectives. In: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 80, S. 321–334. DOI: 10.1016/j.yrtph.2016.05.020.
- Kortenkamp, Andreas; Backhaus, Thomas; Faust, Michael (2009): State of the Art Report on Mixture Toxicity. Final Report. Executive Summary.
- Langer, Miriam; Junghans, Marion; Spycher, Simon; Koster, M.; Baumgartner, C.; Vermeirssen, Etienne; Werner, Inge (2017): Hohe Ökotoxikologische Risiken in Bächen. In: *Aqua & Gas* 4, 2017, S. 58–68.
- Lewis, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D.; Green, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. In: *Hum Ecol Risk Assess* 22 (4), S. 1050–1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- Lindim, Claudia; Zwart, Dick de; Cousins, Ian; Kutsarova, S.; Kühne, Ralph; Schüürmann, Gerrit (2019): Exposure and ecotoxicological risk assessment of mixtures of top prescribed pharmaceuticals in Swedish freshwaters. In: *Chemosphere* (220), S. 344–352.
- Loewe, S.; Muischnek, H. (1926): Über Kombinationswirkungen. In: *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* 114 (5), S. 313–326.
- Markert, Nele; Rhiem, Stefan; Trimborn, Michael; Guhl, Barbara (2020): Mixture toxicity in the Erft River: assessment of ecological risks and toxicity drivers. In: *Environ Sci Eur* 32. DOI: 10.1186/s12302-020-00326-5.
- Mayo-Bean, K.; Moran, K.; Meylan, B.; Ranslow, P. (2012): Methodology Document for the ECOlogical Structure-Activity Relationship Model (ECOSAR) Class Program. In: *US EPA, Washington, DC*.
- Moore, Dwayne R. J.; Caux, Pierre-Yves (1997): Estimating low toxic effects. In: *Environ Toxicol Chem* 16 (4), S. 794–801. DOI: 10.1002/etc.5620160425.

- Moschet, Christoph; Wittmer, Irene; Simovic, Jelena; Junghans, Marion; Piazzoli, Alessandro; Singer, Heinz P. et al. (2014): How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. In: *Environmental science & technology* 48 (10), S. 5423–5432. DOI: 10.1021/es500371t.
- MULNV (2015a): Steckbriefe der Planungseinheiten in den nordrhein-westfälischen Anteilen von Rhein, Weser, Ems und Maas - Bewirtschaftungsplan 2016-2021. Oberflächengewässer und Grundwasser Teileinzugsgebiet Rhein/Erft NRW. MULNV. Düsseldorf. Online verfügbar unter <https://www.flussgebiete.nrw.de>.
- MULNV (2015b): Steckbriefe der Planungseinheiten in den nordrhein-westfälischen Anteilen von Rhein, Weser, Ems und Maas - Bewirtschaftungsplan 2016-2021. Oberflächengewässer und Grundwasser Teileinzugsgebiet Rhein/Wupper. MULNV. Düsseldorf. Online verfügbar unter <https://www.flussgebiete.nrw.de>.
- Munz, Nicole A.; Burdon, Francis J.; Zwart, Dick de; Junghans, Marion; Melo, Laura; Reyes, Marta et al. (2017): Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. In: *Water research* 110, S. 366–377. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.001.
- OECD (2014): Guidance on Grouping of Chemicals, Second Edition: OECD Publishing (Series on Testing & Assessment, No. 194).
- Olmstead, Allen W.; LeBlanc, Gerald A. (2005): Toxicity assessment of environmentally relevant pollutant mixtures using a heuristic model. In: *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal* 1 (2), S. 114–122. DOI: 10.1897/ieam_2004-005r.1.
- Piha, Henna; Dulio, Valeria; Hanke, Georg (2010): River specific pollutants - Identification and monitoring: workshop report. Luxembourg (EUR (Luxembourg. Online), 24613).
- Posthuma, Leo; Altenburger, Rolf; Backhaus, Thomas; Kortenkamp, Andreas; Müller, Christin; Focks, Andreas et al. (2019a): Improved component-based methods for mixture risk assessment are key to characterize complex chemical pollution in surface waters. In: *Environ Sci Eur* 31 (1), S. 70. DOI: 10.1186/s12302-019-0246-5.
- Posthuma, Leo; Brack, Werner; van Gils, Jos; Focks, Andreas; Müller, Christin; Zwart, Dick de; Birk, Sebastian (2019b): Mixtures of chemicals are important drivers of impacts on ecological status in European surface waters. In: *Environmental sciences Europe* 31 (1), S. 71. DOI: 10.1186/s12302-019-0247-4.
- Price, Paul S.; Han, Xianglu (2011): Maximum cumulative ratio (MCR) as a tool for assessing the value of performing a cumulative risk assessment. In: *International journal of environmental research and public health* 8 (6), S. 2212–2225. DOI: 10.3390/ijerph8062212.
- Rabiet, M.; Margoum, C.; Gouy, V.; Carluer, N.; Coquery, M. (2010): Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. In: *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 158 (3), S. 737–748. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.014.

- Rhiem, Stefan (2016): Anwendung von Stoffpriorisierungsverfahren für Oberflächengewässer Datenrecherche und Einsatz modellierter Daten. LANUV-Fachbericht 72. Unter Mitarbeit von Barbara Guhl. Hg. v. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV).
- Sari, Sevgi; Ozdemir, Gamze; Yangin-Gomec, Cigdem; Zengin, Gulsum Emel; Topuz, Emel; Aydin, Egemen et al. (2014): Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey. In: *J Hazard Mater* 272, S. 155–164. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.015.
- Schmidt, Susanne; Busch, Wibke; Altenburger, Rolf (2017): Biotestverfahren zur Abschätzung von Wirkpotenzialen in der aquatischen Umwelt - Vorschlag einer modularen Biotestbatterie für das aquatische Umweltmonitoring als Ergebnis einer systematischen Literaturrecherche und Bewertung. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW). Karlsruhe.
- Silva, Elisabete; Rajapakse, Nissanka; Kortenkamp, Andreas (2002): Something from "Nothing"- Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations below NOECs Produce Significant Mixture Effects. In: *Environmental science & technology* (36), S. 1751–1756. DOI: 10.1021/es0101227.
- Spycher, Simon; Mangold, Simon; Doppler, Tobias; Junghans, Marion; Wittmer, Irene; Stamm, Christian; Singer, Heinz P. (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), S. 4526–4535. DOI: 10.1021/acs.est.8b00077.
- Thrupp, Tara J.; Runnalls, Tamsin J.; Scholze, Martin; Kughathas, Subramaniam; Kortenkamp, Andreas; Sumpter, John P. (2018): The consequences of exposure to mixtures of chemicals: Something from 'nothing' and 'a lot from a little' when fish are exposed to steroid hormones. In: *Science of The Total Environment* 619-620, S. 1482–1492. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.081.
- UBA: ETOX - Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele. UBA. Berlin. Online verfügbar unter <https://webetox.uba.de/webETOX>, zuletzt geprüft am 12.12.2019.
- UBA (2013a): Ecotoxicological combined effects from chemical mixtures - Part 1: Relevance and adequate consideration in environmental risk assessment of plant protection products and biocides. Unter Mitarbeit von Rolf Altenburger, Åsa Arrhenius, Thomas Backhaus, Anja Coors, Michael Faust und Dimitar Zitzkat. Hg. v. UBA. Dessau (UBA Texte 92/2013).
- UBA (2013b): Ecotoxicological combined effects from chemical mixtures - Part 2: Development of ecotoxicological tests with biocidal products and eluates: investigating the suitability of biotests with algae and daphnids to estimate mixture toxicity. UBA Texte 93/2013. Unter Mitarbeit von Anja Coors, Ivonne Löffler, Noronha-Jänsch, Priscila, Weisbrod, Barbara, Ute Schoknecht und Frank Sacher. Hg. v. UBA. Dessau.
- UBA (2014): Mixtures in the Environment – Development of Assessment Strategies for the Regulation of Chemicals under REACH. Unter Mitarbeit von Dirk Bunke, R. Groß, F. Kalberlah, J. Oltmanns, M. Schwarz, A. Reihlen und N. Reineke. UBA (Texte | 65/2014).

- Umweltministerium Schweden (2019): Future chemical risk management - Accounting for combination effects and assessing chemicals in groups. Unter Mitarbeit von Committee of Combination of effects and assessing chemicals in groups. Hg. v. Ministry of the Environment Sweden. Stockholm, Schweden (Swedish Government Official Reports SOU 2019:45).
- United States Environmental Protection Agency (US EPA): ECOTOX - ECOTOXicology Knowledgebase System. Hg. v. United States Environmental Protection Agency (US EPA). Duluth, Minnesota. Online verfügbar unter <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>, zuletzt geprüft am 12.12.2019.
- Verhaar, Henk J.M.; van Leeuwen, Cees J.; Hermens, Joop L.M. (1992): Classifying environmental pollutants. In: *Chemosphere* 25 (4), S. 471–491. DOI: 10.1016/0045-6535(92)90280-5.
- Vieno, Niina M.; Tuhkanen, Tuula; Kronberg, Leif (2005): Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Receiving Water. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (21), S. 8220–8226. DOI: 10.1021/es051124k.
- Von der Ohe, Peter Carsten; Liess, Matthias (2004): Relative sensitivity distribution of aquatic invertebrates to organic and metal compounds. In: *Environ Toxicol Chem* 23 (1), S. 150. DOI: 10.1897/02-577.
- Wernersson, A. S.; Carere, Mario; Maggi, C.; Tusil, P.; Soldan, P.; James, A. et al. (2014): Technical report on aquatic effect-based monitoring tools. In: *European Commission*.
- Wogram, J.; Liess, Matthias (2001): Rank ordering of macroinvertebrate species sensitivity to toxic compounds by comparison with that of *Daphnia magna*. In: *Bull Environ Contam Toxicol* 67 (3), S. 360–367.
- Wupperverband (2011): Flussgebietsmanagement im Wupperegebiet. Wupperverband. Wuppertal. Online verfügbar unter www.wupperverband.de.

7 Anhang

Anhang 1: Stationierung der Probenahmestellen im Einzugsgebiet der Wupper. Das Sondermessprogramm wurde durchgeführt vom Wupperverband.

	Messstelle	Gewässer	Wupperverband Stationierung [km]
1	vor KA Marienheide	Wupper	107,86
2	nach KA Marienheide Pulvermühle Krommenohl	Wupper	105,97
3	Hückeswagen vor Klärwerk Auenpark	Wupper	87,89
4	vor KA Radevormwald	Wupper	68,79
5	nach KA Radevormwald ehem. Wehr Oedeschlenke	Wupper	67,81
6	vor Stadt Wuppertal Pegel Laaken	Wupper	57,53
7	vor KA Schwelm	Schwelme	4,17
8	nach KA Schwelm neben Brücke ehem. Autokino	Schwelme	3,59
9	nach W/vor KA Buchenhofen Pegel Rutenbeck	Wupper	41,58
10	vor KA Kohlfurth am Absperrzaun für Schafe	Wupper	35,92
11	nach KA Kohlfurth Kanuanleger Müngsten	Wupper	32,56
12	vor KA Burg Kindergarten	Wupper	27,34
13	nach KA Burg Autobrücke Glüder	Wupper	24,82
14	vor Mündung der Dhünn Pegel Opladen	Wupper	5,33
15	vor KA Dhünn Fußgängerbrücke an KA	kleine Dhünn	0,83
16	vor KA Odenthal	Dhünn	13,25
17	nach KA Odenthal Autobrücke Hummelsheim	Dhünn	10,91
18	nach Mündung Mutzbach LAGA Strecke bei Bürrig	Dhünn	0,97
19	vor KA Wermelskirchen Wanderwegbrücke	Eifgenbach	14,55
20	nach KA WK und Dhünn Schullandheim Neue Mühle	Eifgenbach	11,27

Anhang 2: An den Probestellen des Wupperverbands gemessene Substanzen mit Messverfahren und Bestimmungsgrenze im Gewässer. Das Sondermessprogramm wurde durchgeführt vom Wupperverband.

	Substanz	Kategorie	Messverfahren*	Einheit	Bestimmungsgrenze (Gewässer)
1	Bor	Schwermetalle	ICP-OES	mg/l	0,01
2	Zink	Schwermetalle	ICP-OES	mg/l	0,02
3	Barium	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,0003
4	Kupfer	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,0007
5	Thallium	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,0001
6	Titan	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,0015
7	Cadmium, gelöst	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,00002
8	Silber, gelöst	Schwermetalle	ICP-MS	mg/l	0,00002
9	Iopamidol	AZM	LC-MS/MS	µg/l	0,05
10	Ciprofloxacin	AZM	ICP-MS	ng/l	10
11	Clarithromycin	AZM	LC-MS/MS	ng/l	10
12	Erythromycin	AZM	LC-MS/MS	ng/l	10
13	Sulfamethoxazol	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
14	N4-Acetylsulfamethoxazol	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
15	Bezafibrat	AZM	LC-MS/MS	ng/l	10
16	Bisoprolol	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
17	Carbamazepin	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
18	Diclofenac	AZM	LC-MS/MS	ng/l	10
19	Ibuprofen	AZM	LC-MS/MS	ng/l	10 - 20**
20	Metoprolol	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
21	Sotalol	AZM	LC-MS/MS	ng/l	5
22	Bisphenol A	Industriechemikalie	LC-MS/MS	µg/l	0,05 - 0,10**
23	Benzotriazol	Industriechemikalie	GC-MS	µg/l	0,10
24	Methylbenzotriazole	Industriechemikalie	LC-MS/MS	µg/l	0,10
25	TCP	Industriechemikalie	LC-MS/MS	µg/l	0,05
26	Benz[a]pyren	PAK	LC-MS/MS	µg/l	0,01
27	Benz[b]fluoranthren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
28	Benz[k]fluoranthren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
29	Indeno[1,2,3-cd]-pyren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
30	Benz[g,h,i]perylene	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
31	Naphthalin	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
32	Acenaphthylen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
33	Acenaphthen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
34	Fluoren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
35	Phenanthren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
36	Anthracen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
37	Fluoranthren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
38	Pyren	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
39	Benz[a]anthracen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
40	Chrysen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01

	Substanz	Kategorie	Mess- verfahren*	Einheit	Bestimmungs- grenze (Gewässer)
41	Dibenz[a,h]anthracen	PAK	GC-MS/MS	µg/l	0,01
42	Dimethenamid	PSM	GC-MS/MS	µg/l	0,05
43	Mecoprop (MCP)	PSM	berechnet nach EPA	µg/l	0,05
* Die Analytik erfolgte durch das Bergische Wasser- und Umweltlabor (bwl)					
** Hinweis: Die Bestimmungsgrenze kann sich matrixbedingt erhöhen. Daher ist z.T. eine Spannbreite angegeben.					

Anhang 3: Übersicht der in den Sondermessprogrammen in der Erft und Wupper nachgewiesenen Substanzen ohne Beurteilungswert.

	Substanz mit fehlendem Beur- teilungswert	Substanzgruppe
Erft (Anteil fehlend: 16 %)	Bisoprolol	AZM
	Iopamidol	AZM
	Amidotrizoesäure	AZM
	Doxycyclin	AZM
	Iomeprol	AZM
	Pentoxifyllin	AZM
	Sulfadiazin	AZM
	4-Hydroxy-diclofenac	AZM Metabolit
	Iminostilben	AZM Metabolit
	CPA	PSM
	Chloramben	PSM
	Dimethylsulfamid	PSM Metabolit
	Fenoxaprop-P	PSM Metabolit
	Terbuthylazin-2-hydroxy	PSM Metabolit
	2,4-Dichlorbenzoesäure	PSM Metabolit
	Atrazin-desethyl-2-hydroxy	PSM Metabolit
Wupper (Anteil fehlend: 13 %)	Bisoprolol	AZM
	Iopamidol	AZM
	N4-Acetylsulfamethoxazol	AZM Metabolit

Anhang 4: Datengrundlage ökotoxikologischer Daten für die Substanzen des Sondermessprogramms in der Erft in 2016/2017.

Erft		Gesamt	PSM	Andere	AZM	
Anzahl gemessener Substanzen		153	100	41	12	
Anzahl bestimmter Substanzen		98	55	31	12	
Akutes Basis-Set vorhanden*		76 %	91 %	92 %	42 %	
Chronisches Basis-Set vorhanden*		54 %	76 %	25 %	26 %	
EC ₅₀ (Akute Toxizität)	Alge	86 %	91 %	100 %	71 %	
	MZB	87 %	95 %	100 %	68 %	
	Fisch	78 %	95 %	92 %	42 %	
	Makrophyt	50 %	69 %	25 %	26 %	
EC ₁₀ /NOEC (Chronische Toxizität)	Alge	81 %	87 %	92 %	65 %	
	MZB	77 %	84 %	83 %	61 %	
	Fisch	58 %	84 %	25 %	26 %	
	Makrophyt	47 %	58 %	33 %	32 %	
* Komplettes Set akuter bzw. chronischer ökotoxikologischer Daten zu den biologischen Qualitätskomponenten Alge, MZB und Fisch.						
Vollständige Listen der verwendeten ökotoxikologischen Daten auf Anfrage erhältlich.						

Anhang 5: Datengrundlage ökotoxikologischer Daten für die Substanzen des Sondermessprogramms in der Wupper in 2015/2016.

Wupper		Gesamt	PSM	Andere	AZM	PAK
Anzahl gemessener Substanzen		35	2	4	13	16
Anzahl detektierter Substanzen		24	2	4	13	5
Akutes Basis-Set vorhanden*		50 %	100 %	75 %	54 %	0 %
Chronisches Basis-Set vorhanden*		46 %	100 %	25 %	38 %	60 %
EC ₅₀ (Akute Toxizität)	Alge	63 %	100 %	100 %	69 %	0 %
	MZB	83 %	100 %	100 %	69 %	100 %
	Fisch	58 %	100 %	75 %	54 %	40 %
	Makrophyt	42 %	100 %	50 %	46 %	0 %
EC ₁₀ /NOEC (Chronische Toxizität)	Alge	79 %	100 %	100 %	69 %	80 %
	MZB	79 %	100 %	100 %	69 %	80 %
	Fisch	46 %	100 %	25 %	38 %	60 %
	Makrophyt	50 %	100 %	75 %	38 %	40 %
* Komplettes Set akuter bzw. chronischer ökotoxikologischer Daten zu den biologischen Qualitätskomponenten Alge, MZB und Fisch.						
Vollständige Listen der verwendeten ökotoxikologischen Daten auf Anfrage erhältlich						

Anhang 6: Substanzen mit häufiger Beurteilungswert-Überschreitung in der Erft in 2016/2017.

	Substanz	Anzahl an Beurteilungswert-Überschreitungen	% Beurteilungswert Überschreitungen	Beurteilungswert [µg/l]
1	Diclofenac	435	47,1 %	0,05
2	Ibuprofen	251	27,2 %	0,01
3	Triclosan	50	5,4 %	0,02
4	Flufenacet	20	2,1 %	0,04
5	Carbamazepin	19	2,1 %	0,5
6	Isoproturon	15	1,6 %	0,3
7	Chloridazon	11	1,2 %	0,1
7	Dimethenamid	11	1,2 %	0,2
7	Nicosulfuron	11	1,2 %	0,009
7	Erythromycin	11	1,2 %	0,2
7	Metazachlor	11	1,2 %	0,02
8	Metribuzin	10	1,1 %	0,058
8	Clarithromycin	10	1,1 %	0,13
9	Imidacloprid	8	0,8 %	0,002
10	Bisphenol A	7	0,7 %	0,2

Anhang 7: Substanzen mit häufiger Beurteilungswert-Überschreitung in der Wupper in 2015/2016.

	Substanz	Anzahl an Beurteilungswert-Überschreitungen	% Beurteilungswert Überschreitungen	Beurteilungswert [µg/l]
1	Diclofenac	155	59,2 %	0,05
2	Fluoranthren	17	6,5 %	0,0063
3	Benz[b]fluoranthren	16	6,1 %	0,03
4	Mecoprop (MCP)	14	5,3 %	0,10
4	Pyren	14	5,3 %	0,0023
5	Benz[a]pyren	11	4,2 %	0,00017
6	Clarithromycin	9	3,4 %	0,13
7	Carbamazepin	7	2,7 %	0,50
8	Ciprofloxacin	6	2,3 %	0,09
9	Ibuprofen	4	1,5 %	0,01
9	Bisphenol A	4	1,5 %	0,20
10	Dimethenamid	3	1,1 %	0,20

Anhang 8: Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{\text{mix, akut}}$ in der Erft in 2016/2017.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	126		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	3		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	0		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	113	
%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	25 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	1 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	0 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	22 %	
Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*
Mono-linuron	88	10 %	Dichlorvos	100	33 %				Flufenacet	74	18 %
Flufenacet	74	16 %	Diazinon	95	67 %				Nicosulfuron	63	10 %
Diuron	71	11 %	HHCB	3	100 %				Dimethenamid	48	44 %
Triclosan	63	40 %	Isoproturon	1	33 %				Epoxiconazol	42	21 %
Clarithromycin	62	8 %							Metazachlor	34	10 %
Fenpropidin	96	3 %							Terbuthylazin	32	42 %
Chlortaluron	44	23 %							Isoproturon	30	39 %
Dimethenamid	32	23 %							Metribuzin	26	11 %
Terbuthylazin	14	23 %							Diuron	25	7 %
Isoproturon	7	40 %							Chlortaluron	17	22 %
Erythromycin	16	9 %							MCPA	5	72 %
Metribuzin	15	7 %							Sulfamethoxazol	5	48 %
Terbutryn	13	7 %							Triclosan	4	19 %
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,01$											

Anhang 9: Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{\text{mix},1000}$ in der Erft in 2016/2017.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	228		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	171		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	83		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	274	
%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	45,3 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	34,0 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	16,5 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	54,5 %	
Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*
Isoproturon	30	40%	HHCB	72	100%	HHCB	76	100%	MCPA	17	67%
Terbuthyl-azin	44	32%	1H-Benzotriazol	6	99%	TDCPP	4	99%	Sulfamethoxazol	34	49%
Triclosan	63	22%	Isoproturon	20	40%	4-Methylbenzotriazol	2	94%	Isoproturon	55	36%
Dimethenamid	43	22%	Diazinon	95	1%	Trifluralin	83	2%	Terbuthyl-azin	49	27%
Chlortoluron	46	14%	Trifluralin	56	1%	Prosulfo-carb	22	2%	Dimethenamid	49	19%
Flufenacet	74	9%	Linuron	52	1%				Chlortoluron	20	11%
Diuron	71	6%	Prosulfo-carb	25	1%				Epoxiconazol	42	9%
Mono-linuron	88	6%							Flufenacet	74	7%
Clarithromycin	62	4%							Diuron	41	5%
Fenpropidin	96	2%							Nicosulfuron	63	4%
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,001$											

Anhang 10: Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,10}$ in der Erft in 2016/2017.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	103		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	18		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	453		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	68	
%Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	20,5 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	3,6 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	90,1 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	13,5 %	
Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*
Triclosan	64	50 %	Carbama-zepin	9	94 %	Diclo-fenac	78	98 %	Sulfame-thoxazol	6	59 %
Chlorto-luron	56	27 %	Isoproturon	37	61 %	Ibuprofen	42	55 %	Dimethen-amid	49	50 %
Terbuthyl-azin	29	24 %	Clarithro-mycin	60	56 %	Trifluralin	51	0,4 %	Terbuthyl-azin	9	41 %
Dimethen-amid	27	24 %	Diazinon	88	11 %				Flufenacet	89	29 %
Flufenacet	53	17 %	Dichlorvos	100	6 %				Epoxiconazol	14	28 %
Mono-linuron	68	11 %	Prosulfo-carb	70	6 %				Metribuzin	55	18 %
Clarithro-mycin	34	10 %							Nicosulfu-ron	67	16 %
Terbutryn	27	9 %							Metaza-chlor	53	16 %
Metribuzin	24	8 %							Erythro-mycin	24	6 %
Fenpropi-din	95	4 %									
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,1$											

Anhang 11: Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{\text{mix, akut}}$ in der Wupper in 2015/2016.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	99		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	19		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	0		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	13	
%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	41 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	8 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	0 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,01$	5 %	
Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*	Substanz	Mittlere %TU	%Proben*
Clarithromycin	91,6	100 %	Benz[a]pyren	59	58 %				Dimethenamid	90	85 %
Dimethenamid	20,4	11 %	Fluoranthren	57	89 %				Sulfamethoxazol	17	100 %
Erythromycin	5,3	79 %	Pyren	22	63 %				Ciprofloxacin	8	69 %
Metoprolol	1,1	100 %	Benzotriazol	1	89 %				Diclofenac	1	100 %
Sulfamethoxazol	0,7	99 %									
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,01$											

Anhang 12: Wichtige Treiber der akuten Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{\text{mix},1000}$ in der Wupper in 2015/2016.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		145	Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		23	Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		17	Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		63
%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		60,4 %	%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		9,6 %	%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		7,1 %	%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$		26,3 %
Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben
Clarithromycin	93,6	100 %	Benz[a]pyren	58,9	48 %	Fluoranthren	97,4	100 %	Dimethenamid	89,7	17 %
Dimethenamid	20,4	8 %	Fluoranthren	56,8	74 %	4-/5-Methylbenzotriazol (Summe)	1,9	82 %	Sulfamethoxazol	67,0	98 %
Erythromycin	5,4	57 %	Pyren	33,5	61 %	Bisphenol A	1,0	6 %	Ciprofloxacin	23,7	65 %
Metoprolol	1,0	100 %	Benz[b]fluoranthren	5,1	74 %	Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)	0,4	76 %			
Sulfamethoxazol	0,7	94 %	Benzotriazol	4,5	87 %	Carbamazepin	0,3	88 %			
			Bisphenol A	1,9	13 %	Ibuprofen	0,2	6 %			
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,001$											

Anhang 13: Wichtige Treiber der chronischen Mischungstoxizität auf Basis des $RQ_{mix,10}$ in der Wupper in 2015/2016.

Alge			MZB			Fisch			Makrophyt		
Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	7		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	6		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	155		Anzahl Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	11	
%Proben mit SUM TU $\geq 0,1$	2,9 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	2,5 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	64,6 %		%Proben mit SUM TU $\geq 0,001$	4,6 %	
Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben	Substanz	Mittlere %TU	%Proben
Dimethenamid	52,8	71 %	Clarithromycin	41,6	100 %	Diclofenac	97,4	100 %	Dimethenamid	85,8	100 %
Clarithromycin	34,3	100 %	Benz[a]pyren	33,1	50 %	Ibuprofen	69,2	3 %	Sulfamethoxazol	8,7	100 %
Benz[a]pyren	23,3	43 %	Carbamazepin	15,1	100 %	Fluoranthren	3,4	10 %	Ciprofloxacin	3,4	64 %
Pyren	15,6	29 %	Fluoranthren	13,4	33 %	Bisphenol A	2,8	10 %	Erythromycin	2,3	100 %
Erythromycin	4,8	100 %	Bezafibrat	11,5	100 %	Benz[a]pyren	2,4	6 %			
Metoprolol	3,4	100 %	Pyren	7,0	33 %	Naphthalin	0,3	1 %			
Fluoranthren	2,7	29 %	Benzotriazol	4,5	100 %						
			4-/5-Methylbenzotriazol (Summe)	2,1	100 %						
*Anteil der Proben mit Befund und einer SUM TU $\geq 0,1$											

Anhang 14: Variation der chronischen Mischungsrisiken auf Basis des mittleren $RQ_{mix,chr}$ und SUM RQ bei einer Reduktion der gemessenen Diclofenac Konzentrationen um 20 %, 80 % und 100 %.

	Mittlerer $RQ_{mix,10}$	Mittlerer SUM RQ
100 % Diclofenac	10,2	14,1
80 % Diclofenac	8,8	12,7
20 % Diclofenac	4,9	8,7
0 % Diclofenac	3,9	7,3
	%Reduktion des $RQ_{mix,10}$	%Reduktion des SUM RQ
80 % Diclofenac	14 %	10 %
20 % Diclofenac	52 %	38 %
0 % Diclofenac	61 %	48 %

Anhang 15: Treiber der Mischungstoxizität auf Basis des SUM RQ in der Erft und Wupper.

Erft			Wupper		
Substanz*	Mittlerer %RQ	%Proben**	Substanz	Mittlerer %RQ	%Proben**
Diclofenac	65,5	97,2 %	Benz[a]pyren	85,1	4,6 %
Imidacloprid	62,9	1,7 %	Diclofenac	67,2	70,0 %
Nicosulfuron	36,1	2,4 %	Ibuprofen	59,3	1,7 %
Ibuprofen	34,5	54,4 %	Benz[b]fluoranthren	33,0	14,2 %
Fenpropidin	32,8	0,9 %	Pyren	30,2	5,8 %
Metazachlor	15,0	2,4 %	Bisphenol A	20,0	8,8 %
Flufenacet	11,1	4,3 %	Fluoranthren	15,2	7,1 %
Monolinuron	10,4	2,8 %	Mecoprop (MCP)	12,9	5,8 %
Metribuzin	8,9	2,6 %	Ciprofloxacin	5,7	23,3 %
Chloridazon	7,4	5,0 %	Dimethenamid	4,9	4,6 %
Bisphenol A	5,4	21,3 %	Clarithromycin	4,7	57,5 %
Diuron	5,1	3,0 %	Carbamazepin	3,0	67,5 %
Triclosan	5,0	11,1 %	Sulfamethoxazol	1,8	62,1 %
Terbutylazin	4,6	15,8 %	Erythromycin	1,7	34,2 %
Isoproturon	4,0	21,3 %	Benzotriazol	1,2	64,6 %
Dimethenamid	3,6	11,1 %			
Terbutryn	2,9	2,0 %			
Tebuconazol	2,3	10,4 %			
Chlortoluron	2,1	6,7 %			
Mecoprop (MCP)	2,1	30,4 %			
*Für die Erft ist eine Auswahl relevanter Treiber bis zu einem mittleren %RQ $\geq 2,0$ angegeben.					
**Der Prozentanteil bezieht sich auf die Proben mit einem SUM RQ ≥ 1 .					

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de