

# **Auswirkungen der Niederschlagswasserbewirtschaftung auf Hochwasserereignisse**

Vom Fachbereich VI  
Raum- und Umweltwissenschaften  
der Universität Trier  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

Berenike Meyer  
geb. Abel  
Dipl. Geographin  
\* 01. August 1982

Betreuer:  
Dr. habil. Andreas Krein

Berichterstattende:  
Dr. habil. Andreas Krein  
Prof. Dr. Jean-Frank Wagner

Datum der wissenschaftlichen Aussprache  
12. Februar 2015

Trier, 2015



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fach Hydrologie, Fachbereich VI Raum- und Umweltwissenschaften der Universität Trier in Kooperation mit dem Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann entstanden. Sie wurde durch ein Stipendium (TR-PHD AFR/BFR 08-065) vom Fonds National de la Recherche Luxembourg (FNR) gefördert.

Mein Dank gilt zuvorderst Herrn Dr. habil. Andreas Krein für die Unterstützung bei der Wahl des Themas sowie die fortwährende wissenschaftliche Diskussion. Er hat mir bei der Erstellung der Arbeit stets unterstützend und fördernd zur Seite gestanden, mir jedoch jede wissenschaftliche Freiheit gelassen. Herrn Prof. Dr. Jean-Frank Wagner danke ich für die Begleitung meiner Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens. Ebenfalls danke ich dem FNR für die gewährte Förderung sowohl als Stipendiatin als auch für die Reisekostenzuschüsse.

Mit meiner Zeit in der Hydrologie und auch beim Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann verbinde ich viele schöne Erinnerungen. Allen Mitarbeitern sei für die tatkräftige Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft gedankt. Nicht zuletzt die freundliche Atmosphäre und die rege Diskussion haben sehr zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Ausdrücklich möchte ich mich bei meinen Weggefährten Bettina Eisold, Dr. Wolfgang Fister, Dr. Sabine Keßler und Stephan Seeling bedanken. Mit ihren kritischen Fragen haben sie meine Arbeit erheblich vorangebracht. Herrn Dr. Reinhard Bierl und Frau Dr. Elisabeth Tressel danke ich für ihre Unterstützung. Herrn Dr. Jean Yannick Pailler danke ich für die Spurenstoffanalytik. Dem Team vom Elektronik Labor sowie Jean-François Iffly gilt mein Dank nicht nur für den technischen Support, sondern auch für ihren Einsatz bei jeder Witterung.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinem Mann Dr. Matthias Meyer für Rückhalt und Ermutigung, meinen Eltern und Schwiegereltern für ihre fortwährende Unterstützung nicht nur bei der Kinderbetreuung sowie Ruth und Maren für die angenehme Zerstreuung.

Gusenburg, im Juni 2014



## Zusammenfassung

In Mitteleuropa steigt der Anteil befestigter und damit zumeist undurchlässiger Oberflächen durch Flächenerschließung und Urbanisierung stetig. Die Verdichtung und Befestigung natürlicher Oberflächen und das einhergehende Sammeln und Abführen des Niederschlagswassers vergrößert nicht nur den Oberflächenabfluss, sondern reduziert auch die Grundwasserneubildung. Das an Regenwettertagen anfallende Oberflächenwasser von befestigten Flächen wird zwar in den Kanalnetzen gesammelt, kann jedoch nicht vollständig zur Kläranlage abgeführt werden. Das überschüssige Wasser im Kanalsystem wird dann an neuralgischen Punkten dem nächstgelegenen Gewässer zugeleitet. Auf diese Weise gelangt eine große Bandbreite an Substanzen in die Gewässer und beeinflusst den natürlichen Stoffhaushalt. Häufig sind kleine und mesoskalige Gewässersysteme in Ballungsräumen mit einem hohen Versiegelungsgrad betroffen. Neben der schadlosen Ableitung des Ereignisabflusses tritt im Zuge der Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) das Ziel des guten ökologischen und chemischen Zustandes des Gewässers in den Vordergrund. Mit Blick auf die Reduktion von angereichertem und vermischtem Niederschlagswasser in den Gewässern ist das Niederschlagswassermanagement das wichtigste Instrument. Die vorliegende Arbeit betrachtet beispielhaft zwei mesoskalige, urban geprägte Gewässer in der Großregion Luxemburg-Trier, die luxemburgische Mess und den deutschen Olewiger Bach. Dabei werden ebenfalls zwei unmittelbar durch Trenn- und Mischwasserkanalisation beeinflusste Teileinzugsgebiete des Olewiger Bachs untersucht.

Ziel ist es, die Auswirkungen der urbanen Einleitungen an Regenwettertagen in den verschiedenen Phasen der Hochwasserwelle (Anstieg, Plateau und Rezessionsast) zu analysieren. Ein Schwerpunkt wird dabei auf den Nachweis anthropogener Spurenstoffe sowie wiederkehrende Strukturen im Wellenverlauf gelegt. Die Untersuchung der urban geprägten Bäche erfolgt mit zeitlich hochaufgelösten Einzelstichproben. Im Gegensatz zur gängigen Beprobung mittels volumenproportionaler Mischproben kann mit diesem Ansatz der Einfluss der anthropogenen Systeme auf Hydro- und Chemographen im Hochwasserereignis analysiert werden. Auch Stoßbelastungen werden besser erfasst und abgebildet.

In allen Untersuchungsgebieten werden in jeder Hochwasserwelle anthropogene Spurenstoffe nachgewiesen. Die Konzentrationen variieren sowohl während eines Hochwasserereignisses, als auch im Vergleich zwischen Ereignissen erheblich. Die nachgewiesenen Maximalkonzentrationen in Mess und Olewiger Bach übersteigen die mittleren Gehalte der einzelnen Spurenstoffe um das zwei bis 30-fache. Einige Pestizidgehalte in der Mess überschreiten zudem zeitweise die Grenzwerte der Umweltqualitätsnormen Richtlinie (UQN, 2008/105/EG). Die größten stofflichen Belastungen in Form maximaler Spurenstoffgehalte treten in der Regel bei mäßigen Niederschlagsereignissen in Kombination mit geringem Basisabfluss im Gewässer auf. Die Gesamtfracht hingegen steigt meist mit der Ereignisfülle.

Die Analyse der Hochwasserereignisse mit Pluvio-, Hydro- und Chemographen gibt einen detaillierten Einblick in die Struktur der Hochwasserwellen. Die große zeitliche und räumliche Variabilität der Spurenstoffgehalte geht demnach auf das Regenwassermanagement, aber auch auf das konkrete Verhalten der Bevölkerung (Arzneimittelverbrauch, Tagesablauf, Wirkstoffeinsatz, Anlagensteuerung, etc.) zurück. Die Ergebnisse zeigen, dass neben der heterogenen städtischen Abflussbildung Prozesse im Gewässer (Sorption, longitudinale Diffusion, kinematische Welle, etc.) wirken, die die Struktur der Hochwasserwellen erheblich beeinflussen. Die unterschiedlichen Spurenstoffgruppen

unterscheiden sich deutlich mit Blick auf wiederkehrende Strukturen. Das Aufzeigen eines direkten Zusammenhangs zwischen den beobachteten Ganglinien und konkreten Kanalisationseinleitungen ist aber nur selten möglich.

Generell stellt die zeitlich hochaufgelöste Beprobung einen geeigneten Ansatz zur Untersuchung und Bewertung urban geprägter Bäche dar. Die auf diese Weise erfassbaren Abflüsse aus den Kanalsystemen können trotz ihrer Kurzlebigkeit ursächlich für eine mäßige Entwicklung von Flora und Fauna sein. Mit Blick auf die Beeinträchtigung der Gewässer spielen sowohl die hydraulische als auch die stoffliche Belastung durch die Einleitungen eine Rolle. Die kurzen, steilen Abflusspeaks retentionloser Kanalsysteme treten häufig in Form einer Vorentlastung vor der natürlichen Abflussspitze auf. Eine Hochrechnung für das Gesamteinzugsgebiet des Olewiger Bachs zeigte, dass bis zu 80% des initialen Hochwasserabflusses einzelner Hochwasserwellen auf Mischkanalentlastungen zurückgehen. Der hydraulische Einfluss von modifizierten, naturnahen Trennsystemen hingegen ist deutlich geringer und am Gebietsauslass nicht direkt nachweisbar. Sie beeinflussen das Gewässer aber im Vergleich zu retentionlosen Einleitungen über einen längeren Zeitraum. Die PAK-Fracht am Auslass des Gesamteinzugsgebietes ist im Vergleich zu den Teileinzugsgebieten überdurchschnittlich hoch. Eine Erklärung hierfür sind unter anderem Straßenabflüsse. Der auf den Verkehrsflächen anfallende Oberflächenabfluss gelangt häufig über Straßenrandkanäle (ohne Bemessung) direkt in das Gewässer und ist deshalb schwer zu quantifizieren.

Die hydraulischen und stoffrelevanten Auswirkungen an der Schnittstelle von Kanal und Gewässer lassen sich in vielen urban geprägten Bächen wiederfinden. Diese Einleitungen an Regenwettertagen sind bedeutsam für die Komplexität des Abflussverhaltens sowie die Chemodynamik der betroffenen Vorfluter. Die Ergebnisse zeigen, dass es zukünftig mit Blick auf ein erfolgreiches Einzugsgebietsmanagement notwendig ist, die Niederschlagswasserbewirtschaftung in die Maßnahmenplanung einzubeziehen. Bei urbanen Gewässern muss darauf geachtet werden, dass die Maßnahmen zur Verbesserung des chemischen und ökologischen Zustandes nach der WRRL nicht im Konflikt mit der schadlosen Ableitung des Niederschlagswassers stehen. Vor allem hinsichtlich der stofflichen Dynamik, welche in der Regel mittels volumenproportionaler Mischproben untersucht wird, besteht weiterer Forschungsbedarf.

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort .....	I
Zusammenfassung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis .....	IX
Abkürzungsverzeichnis .....	X
1 Einleitung und Fragestellung.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Problemstellung, Zielsetzung und Hypothesen.....	2
2 Stand der Forschung.....	5
2.1 Niederschlagswassermanagement.....	5
2.2 Anthropogene Spurenstoffe.....	7
2.3 Urban geprägte Gewässer.....	12
2.4 Beprobungsmethoden.....	13
3 Untersuchungsgebiete, Material und Methoden .....	17
3.1 Untersuchungsgebiete .....	17
3.1.1 Olewiger Bach mit Brettenbach und Filscherbach .....	17
3.1.2 Mess .....	19
3.2 Hydrologische und meteorologische Daten.....	20
3.2.1 Wasserstands- und Abflussmessung .....	20
3.2.2 Meteorologische Daten.....	20
3.2.3 Probenahme .....	20
3.3 Chemische Analysen.....	20
3.3.1 Probenvorbereitung .....	21
3.3.2 Anorganische Ionen.....	21
3.3.3 Pestizide.....	21
3.3.4 Pharmazeutika und hormonaktive Substanzen.....	21
3.3.5 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe.....	21
4 Behavior and fluxes of dissolved pharmaceuticals and hormones .....	23
4.1 Introduction and Objectives.....	24
4.2 State of the Art.....	24
4.3 Material and Methods.....	27
4.3.1 Area Under Investigation.....	27

VI	Auswirkungen der Niederschlagswasserbewirtschaftung auf Hochwasserereignisse	
	4.3.2	Sampling ..... 29
	4.3.3	Chemical Analysis ..... 30
	4.4	Results ..... 32
	4.4.1	Chemographs of Dissolved Pharmaceuticals during Flood Events..... 33
	4.4.2	Fluxes of Dissolved Pharmaceuticals during Flood Events ..... 37
	4.5	Discussion ..... 39
	4.6	Conclusions for behavior and fluxes of dissolves pharmaceuticals ..... 40
5		Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals..... 43
	5.1	Introduction and objectives ..... 44
	5.2	State of the art ..... 44
	5.3	Area under investigation ..... 46
	5.3.1	Sampling ..... 47
	5.3.2	Sample preparation and extraction..... 48
	5.3.3	LC/MS-MS analysis ..... 49
	5.4	Results ..... 49
	5.4.1	Concentrations of dissolved pharmaceuticals and herbicides ..... 49
	5.4.2	Chemographs of dissolved pharmaceuticals during flood events..... 51
	5.4.3	Chemographs of dissolved herbicides during flood events ..... 53
	5.4.4	Substance loads and event mean concentrations..... 56
	5.5	Discussion ..... 57
	5.6	Conclusions for concentrations of dissolved pesticides and pharmaceuticals ..... 59
6		Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen ..... 61
	6.1	Einleitung und Problemstellung ..... 62
	6.2	Untersuchungsgebiet ..... 62
	6.3	Methoden..... 64
	6.4	Ergebnisse ..... 64
	6.4.1	Abflussreaktion und Wellendurchgang ..... 65
	6.4.2	Stoffliche Charakterisierung der Standorte..... 66
	6.4.3	Hochaufgelöste Betrachtung der Stoffdynamik ..... 68
	6.5	Diskussion..... 71
	6.6	Zusammenfassung zu den Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen.. 73
7		Zusammenfassung..... 77
	7.1	Ergebnisse und Schlussfolgerungen ..... 77
	7.2	Forschungsansätze und Entwicklungspotentiale ..... 81
8		Literaturverzeichnis..... 83



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Systemskizze Trenn- und Mischkanalisation .....	5
Abbildung 2:	Übersicht Niederschlagswasser im deutschen Wasserrecht.....	6
Abbildung 3:	Eintragspfade von Pharmazeutika in den Vorfluter .....	8
Abbildung 4:	Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in den Vorfluter.....	10
Abbildung 5:	Möglichkeiten der diskontinuierlichen Probenahme .....	14
Abbildung 6:	Übersicht über die Untersuchungsgebiete.....	17
Abbildung 7:	Einzugsgebiet des Olewiger Bachs mit den Teileinzugsgebieten Trier-Petrisberg und Trier-Filsch sowie Messstationen und Einleitungen an Regenwettertagen.....	18
Abbildung 8:	Einzugsgebiet der Mess mit Messstationen und Einleitungen an Regenwettertagen .....	19
Figure 9:	The Mess basin in the southwestern part of the Grand Duchy of Luxembourg: drainage system, settlement areas and measurement network .....	28
Figure 10:	Typical summer and winter rainfall-runoff behaviour of the Mess River. Flood waves analysed regarding xenobiotics are marked with an arrow .....	29
Figure 11:	Chemographs of NO <sub>3</sub> -N, chloride, sulphate and selected dissolved xenobiotics in a series of two typical winter flood events during January 2008 in the Mess catchment.....	33
Figure 12:	Chemographs of selected dissolved anions, estrone, 17β-estradiol and ibuprofen during a flash flood event on June 26, 2007 in the Mess catchment.....	35
Figure 13:	Chemographs of selected dissolved anions, estrone, estradiol and ibuprofen during a summer flash flood event on July 9, 2007 in the Mess catchment.....	36
Figure 14:	Chemographs of estrone, ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole during a summer flash flood event on August 2, 2007 in the Mess catchment.....	37
Figure 15:	Relationship of sulphate/NO <sub>3</sub> -N load and sulphate/ibuprofen load against discharge donation .....	40
Figure 16:	Area under investigation .....	46
Figure 17:	Dissolved ibuprofen, 4'-hydroxy-diclofenac, sulfamethoxazole and conductivity measured during the flood event in the Mess River catchment on August 25th 2009 .....	52

Figure 18:	Dissolved NO <sub>3</sub> -N, estrone, ibuprofen and diclofenac measured during the flood event in the Mess River catchment on August 2nd 2007.....	52
Figure 19:	Mess River hydrograph May/June 2008, three selected flood events marked with arrows.....	53
Figure 20:	Dissolved NO <sub>3</sub> -N, glyphosate, diuron, atrazine and conductivity measured during the flood event in the Mess River catchment on June 15th 2008.....	54
Figure 21:	Dissolved NO <sub>3</sub> -N, glyphosate, terbuthylazine, AMPA and conductivity measured during the flood event in the Mess River catchment on June 25th 2008 .....	55
Figure 22:	Dissolved chloride, sulphate, NO <sub>3</sub> -N, diuron, AMPA and metolachlor measured during a flood event in the Mess River catchment on May 29th 2008.....	56
Figure 23:	Dimensionless cumulative runoff volume and runoff mass curves for measured anions and selected pesticides supposed to be flushed from impervious surfaces ...	58
Abbildung 24:	Einzugsgebiet des Olewiger Bachs mit den Teileinzugsgebieten Trier-Petrisberg und Trier-Filsch sowie Einleitungen an Regenwettertagen.....	63
Abbildung 25:	Wellendurchgang eines typischen Sommer- und Winterereignisses in Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg.....	65
Abbildung 26:	Gegenüberstellung der mittleren und maximalen EAS für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg unterteilt nach hydrologischem Sommer- und Winterhalbjahr.....	66
Abbildung 27:	Hydro- und Chemographen eines typischen Sommerereignisses für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg.....	69
Abbildung 28:	Hydro- und Chemographen eines typischen Winterereignisses für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg.....	70

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemisch-physikalische Eigenschaften ausgewählter Substanzen .....	7
Table 2:	Substance specific HPLC MS parameters.....	31
Table 3:	Average recovery data and corresponding standard deviations for antibiotics, anti-inflammatory drugs and hormones .....	32
Table 4:	Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in comparison to other studies, detection limit and limit of quantification.....	32
Table 5:	Hydro-climatological characteristics and corresponding substance loads of single flood events (flood events during the warm season highlighted in grey colour).....	38
Table 6:	Hydro-climatological characteristics and corresponding loads of single flood events ....	38
Table 7:	Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in the outflow of a local sewage water treatment plant.....	39
Table 8:	Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in 14 flood events between May 2007 and October 2009 in comparison to other studies, detection limits and limits of quantification Substance.....	50
Table 9:	Measured concentrations of selected dissolved herbicides in three flood events from May/June 2008 in comparison to other studies, detection limits and limits of quantification.....	51
Table 10:	Hydro-climatological characterisation, chemical loads and corresponding event-mean concentrations of three flood events in the Mess River catchment from May/June 2008 .....	57
Tabelle 11:	Mittlere und maximale Konzentrationen für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg.....	67
Tabelle 12:	Gehalte ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich zu anderen Studien.....	78

# Abkürzungsverzeichnis

A <sub>EO</sub>	oberirdisches Einzugsgebiet
AMPA	Aminomethylphosphonsäure
a. m.	ante meridiem
atm	Bar
BWK	Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
COST	European Cooperation in Science and Technology
CRP-GL	Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann
CSO	Combined Sewer Overflow
d	Tag (Anzahl)
DD	Tag (Datum)
DDD	definierte Tagesdoses
DEA	Desethylatrazin
DT50	Halbwertszeit
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
DWD	Deutscher Wetterdienst
E2	17 $\beta$ -Estradiol; 17 $\beta$ -estradiol
EAS	Ereignisabflussspende
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EE2	17 $\alpha$ -Ethinylestradiol; 17 $\alpha$ -ethinylestradiol
EGP	Entwicklungsgesellschaft Petrisberg (heute: Gesellschaft für urbane Projektentwicklung)
EMC	Event mean concentration
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Electrospray ionisation
et al.	et alii/aliae
e. g.	exempli gratia
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde (Anzahl)
hh	Stunde (Datum)
ha	Hektar
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; high performance liquid chromatography
Hrsg.	Herausgeber
IC	Ionenchromatographie
i. S. v.	im Sinne von
km	Kilometer

---

kg	Kilogramm
K <sub>OC</sub>	Adsorptionskoeffizient
l	Liter
LC	Flüssigchromatographie; Liquid chromatography
LOQ	Bestimmungsgrenze; Limit of quantification
m	Meter
m	Massezahl
M	Mol
max.	maximal
Max	Maximum
mg	Milligramm
ml	Milliliter
Milli-Q	'ultrapure' water
min	Minute
mm	Millimeter
mm	Minute (Datum)
mM	Millimol
MM	Monat (Datum)
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl
ng	Nanogramm
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
pH	negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
p. m.	post meridiem
P <sub>ow</sub>	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
psi	Pound-force per square inch
Q	Abfluss
quantific.	quantification
RL	Richtlinie
RWT	Regenwettertage
UQN	Umweltqualitätsnormen; Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG
S.	Seite
SD	Standardabweichung
SPE	Festphasenextraktion; solid phase extraction
s. u.	siehe unten
St. dev.	Standard Deviation
T	Tonne
u. a.	unter anderem

µg	Microgramm
µl	Microliter
µm	Micrometer
µS	Microsiemens
V	Volt
VG	Verbandsgemeinde
Vol	Volumen
v/v	Volume concentration
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie; Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1)
WTP	Water treatment plant
YY	Jahr (Datum)
z. B.	zum Beispiel
z	Ladungszahl

# 1 Einleitung und Fragestellung

## 1.1 Einleitung

In Mitteleuropa steigt der Anteil befestigter und damit zumeist undurchlässiger Oberflächen durch Flächenerschließung und Urbanisierung stetig an (Origer 1999; UBA 2004). Die Verdichtung und Befestigung natürlicher Oberflächen und das einhergehende Sammeln und Abführen des Niederschlagswassers vergrößern nicht nur den Oberflächenabfluss, sondern reduzieren auch die Grundwasserneubildung. Die Spanne zwischen Trockenwetter- und Ereignisabfluss wird nicht nur durch die Gebietseigenschaften (Geologie, Relief, Landnutzung, Flussnetzdicke, etc.) gesteuert, sondern dient auch als Indikator für die urbane Prägung eines Gewässers (Göbel et al. 2004; Haase 2009). In Ballungsräumen tritt dies besonders bei kleinen und mesoskaligen Gewässersystemen mit einem hohen Versiegelungsgrad des Einzugsgebietes auf.

In der Vergangenheit wurden urbane Bäche vor allem unter dem Aspekt der hydraulischen Leistungsfähigkeit ausgebaut. Dies geschah, da das an Regenwettertagen anfallende Oberflächenwasser der befestigten Flächen zwar in den Kanalnetzen gesammelt, jedoch nicht vollständig zur Kläranlage abgeführt werden kann. Das überschüssige Wasser im Kanalsystem wird an neuralgischen Punkten dem nächstgelegenen Gewässer zugeleitet, um es schnellstmöglich aus dem Siedlungsgebiet abzuführen. Im Zuge der Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (RL 2000/60/ EG) tritt hingegen das Ziel des guten ökologischen und chemischen Zustandes des Gewässers in den Vordergrund. Diese Forderung steht häufig im Konflikt mit der schadlosen Ableitung des Ereignisabflusses. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Anreicherung des Niederschlagswassers mit verschiedensten Substanzen auf dem Weg bis zur Gewässereinleitung. Neben der Abspülung des Depositionsmaterials von künstlichen Oberflächen führen unter anderem Mischungs- und Erosionsprozesse im Kanalsystem zur Veränderung der stofflichen Zusammensetzung. Das dadurch mit einer großen Bandbreite an Substanzen verunreinigte Wasser (Zgheib et al. 2011) gelangt auf diesem Weg in die Gewässer und beeinflusst den natürlichen Stoffhaushalt.

Das Niederschlagswassermanagement ist das wichtigste Instrument im Hinblick auf die Reduktion von angereichertem und vermischem Niederschlagswasser in den Gewässern. Die Managementsysteme unterscheiden sich in erster Linie durch die zugrunde liegende Kanalisationsform, Misch- und Trennkanalisation. Im Vergleich weisen Abflüsse aus Mischkanalisationen meist ein größeres Spektrum an anthropogenen Spurenstoffen auf (Gasperi et al. 2011; Krein et al. 2012; Zhgeib et al. 2012). Zwischengeschaltete oder nachgeschaltete Retentionsräume sowie Versickerungsmöglichkeiten wirken sich in der Regel reduzierend aus (Keßler et al. 2012) – sowohl im Hinblick auf eine stoffliche Verunreinigung wie auch auf eine hydraulische Belastung (Hwang und Foster 2006).

Die vorliegende Arbeit betrachtet beispielhaft zwei mesoskalige, urban geprägte Gewässer in der Großregion Luxemburg-Trier. Untersucht wurden die Auswirkungen der urbanen Einleitungen an Regenwettertagen in den verschiedenen Phasen der Hochwasserwelle (Anstieg, Plateau und Rezessionsast). Hierzu wurde der Ereignisabfluss der Mess in Luxemburg sowie des Olewiger Bachs nebst zweier Teileinzugsgebiete in Deutschland zeitlich hochaufgelöst beprobt. Die Hochwasseruntersuchungen wurden in mehreren Messkampagnen in der Zeit von 2006-2012 durchgeführt. In den gewonnenen Wasserproben wurden neben den Gehalten verschiedener anthropogener Spurenstoffe (Pharmazeutika, Pestizide, PAKs) weitere Stoffe und Parameter analysiert.

## 1.2 Problemstellung, Zielsetzung und Hypothesen

Das vorrangige Ziel der Kanalisation ist die Gewährleistung hygienischer Verhältnisse und der Schutz vor Überschwemmungen. Die schadlose Ableitung des Niederschlagswassers aus den Siedlungsgebieten hat, genauso wie der Bauwerksschutz, im Bereich der Kanalsysteme oberste Priorität. In der Vergangenheit wurde daher eine schnelle und schadlose Ableitung des Oberflächenabflusses aus den Siedlungsgebieten angestrebt. Die Belastung von Gewässern, in die im Ereignisfall überschüssiges Wasser aus den Kanalsystemen eingeleitet wird, war und ist zweitrangig.

Die Einleitungen aus Kanalsystemen müssen sowohl in Deutschland als auch in Luxemburg den gängigen Regeln der Technik entsprechen und bedürfen überwiegend einer wasserrechtlichen Genehmigung. Ähnlich wie die Siedlungsstrukturen weisen die zugehörigen Kanalsysteme und die Niederschlagswasserbewirtschaftung meist über Jahrzehnte gewachsene Strukturen auf, die gegebenenfalls erweitert und modifiziert werden. In Deutschland und Luxemburg gibt es mehrheitlich zwei Arten von Kanalisationssystemen, die Misch- und Trennkanalisation. Das Nebeneinander der beiden Kanalisationsformen ist in der Regel historisch und/oder wirtschaftlich begründet. So existieren in der Verbandsgemeinde Trier-Saarburg überwiegend Mischkanalisationen, in der Verbandsgemeinde Trier-Land hingegen dominieren Trennkanalisationen. In Luxemburg überwiegt die Mischkanalisation mit einigen Ausnahmen wie zum Beispiel der Stadt Luxemburg.

Die Emissionen aus dem Kanalsystem unterscheiden sich in erster Linie durch die zu Grunde liegende Kanalisationsart. Bei Mischkanalsystemen wird das Niederschlagswasser zusammen mit dem häuslichen Abwasser abgeführt und somit im Ereignisfall als Mischwasser in das Gewässer entlastet. Bei Trennkanalsystemen hingegen fließen Niederschlags- und Abwasser getrennt und nur das gesammelte Oberflächenwasser wird dem Gewässer zugeführt. Ein weiterer wichtiger Aspekt für den Grad der Belastung eines Gewässers ist die Retention des urbanen Abflusses in entsprechenden Bauwerken vor der endgültigen Einleitung in ein Gewässer.

Vor dem Hintergrund solcher Einleitungen an Regenwettertagen in die Gewässer werden zum besseren Verständnis der Prozessketten anhand der beiden Fallbeispiele Mess und Olewiger Bach folgende Fragen beantwortet:

1. *Inwieweit lassen sich die Emissionen der anthropogenen Gebiete – speziell anthropogene Spurenstoffe – in kleinen urbanen Gewässern nachweisen?*
2. *Inwiefern können anthropogene Spurenstoffe als Tracer für die Abflusentstehung und Abflusszusammensetzung herangezogen werden?*
3. *Welche qualitativen und quantitativen Auswirkungen auf den Wasser- und Stoffhaushalt der Gewässer können mittels der hochaufgelösten Beprobung beschrieben werden?*

Die Struktur der Arbeit orientiert sich im Wesentlichen an dem zur Beantwortung der Fragen beschrittenen Forschungsprozess. Anhand der nachfolgend vorgestellten Hypothesen wurde die Untersuchungsstrategie gewählt und im Verlauf zum Beispiel in Form einer Erweiterung des Substanzspektrums angepasst. Die Untersuchungen im Einzugsgebiet der Mess mit einer großen Anzahl analysierter Variablen streben dabei in erster Linie die Aufdeckung der vorherrschenden Prozesse an, wohingegen die Untersuchungen am Olewiger Bach mit einer größeren räumlichen Differenzierung die Quantifizierung der Einleitungen fokussieren.



Aus den sechs veröffentlichten Publikationen<sup>1</sup> wurden die in den Kapiteln 4-6 aufgeführten Fachartikel ausgewählt. Die Schwerpunkte dieser Publikationen entsprechen den drei aufgestellten Forschungsfragen, so dass jede für sich den Kern einer der Fragen beantwortet. Die vorgelegte Arbeit fasst die erzielten Ergebnisse der Fachartikel zusammen, ordnet sie den aufgestellten Forschungsfragen zu und setzt sie zueinander in Beziehung. Des Weiteren werden die Untersuchungsgebiete Mess und Olewiger Bach im Rahmen der Dissertation erstmalig gegenübergestellt.

Die grundlegende Hypothese der Arbeit besteht darin, dass anthropogene Spurenstoffe überwiegend im Ereignis mobilisiert werden. Inwieweit sich diese Emissionen urbaner Gebiete im Hochwasserabfluss nachweisen lassen wird am Beispiel der Mess unter anderem in Kapitel 4 dargestellt. Die Ergebnisse zum Vorkommen verschiedener Human- und Veterinärpharmazeutika sowie Östrogene im Abfluss von elf Hochwasserwellen der Mess werden erläutert. Des Weiteren wird angenommen, dass es Zusammenhänge zwischen dem Substanzaufkommen und den hydroklimatischen Rahmenbedingungen gibt (vgl. Kapitel 2.2 und 2.3), die ebenfalls in Kapitel 4 untersucht werden.

Aufgrund der Niederschlagswasserbewirtschaftung (vgl. Kapitel 2.1) sowie der selektiven Nutzung verschiedener Wirkstoffe (vgl. Kapitel 2.2) ist davon auszugehen, dass eine Ursprungsanalyse mit Hilfe von Abflusskomponenten möglich ist. Kapitel 5 analysiert inwiefern sich die untersuchten Pestizide und Pharmazeutika als Tracer zur Identifizierung von Abflusskomponenten eignen. Es werden neben den in Kapitel 4 vorgestellten Pharmazeutika 19 Pestizide im Hochwasserabfluss der Mess untersucht. Die Betrachtung bezieht dabei sowohl Spurenstoffe urbanen als auch landwirtschaftlichen Ursprungs mit ein, die im Hochwasserabfluss der Mess in signifikant nachweisbaren Konzentrationen auftreten.

In der Praxis erfolgt die Abflussbeprobung diskontinuierlich, meist sogar als indiskrete Mischprobe (vgl. Kapitel 2.4). Es ist daher davon auszugehen, dass Konzentrationsspitzen sowie charakteristische Konzentrationsverläufe nur teilweise erfasst werden. Die Möglichkeiten einer diskreten, zeitlich hochaufgelösten Beprobung mit Blick auf die Auswirkungen der Niederschlagswasserbewirtschaftung zeigt Kapitel 6 am Beispiel des Olewiger Bachs auf.

---

<sup>1</sup> Pailler, J.-Y., Guignard, C., Meyer, B., Iffly, J.-F., Pfister, L., Hoffmann, L. & Krein, A. (2009). Behaviour and fluxes of dissolved antibiotics, analgesics and hormones during flood events in a small heterogeneous catchment in the Grand Duchy of Luxembourg. *Water, Air and Soil Pollution*, 203, 79-98.

Meyer, B., Pailler, J. Y., Guignard, C., Hoffmann, L. & Krein, A. (2011). Dissolved pesticides and pharmaceuticals in a small catchment in Luxembourg. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180, 127-146.

Keßler, S., Meyer, B., Seeling, S., Tressel, E. & Krein A. (2012). Influence of near-to-nature storm water management on the local water balance using the example of an urban development area. *Water Environment Research*, 84 (5), 441-451.

Krein, A., Keßler, S., Meyer, B., Pailler, J.-Y., Guignard, C. & Hoffmann, L. (2012). Concentrations and loads of dissolved xenobiotics and hormones in two small river catchments of different land use. *Hydrological Processes*, 27 (2), 284-296.

Krein, A., Pailler, J.-Y., Guignard, C., Gutleb, A. C. & Hoffmann, L., Keßler, S., Meyer, B., Berckmans, P. & Witters, H. E. (2012). Determination of estrogen activity in river waters and wastewater in Luxembourg by chemical analysis and the Yeast Estrogen Screen assay. *Environment and Pollution*, 1 (2), 86-96.

Meyer, B., Bierl, R., Keßler, S. & Krein, A. (2013). Untersuchung von Niederschlagswassermanagementsystemen und deren stofflicher Wirkung auf den Vorfluter mittels hochaufgelöster Ereignisbeprobung. *HyWa Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 4, 164-174.

Es wird auch weiterhin angenommen, dass die Auswirkungen des Niederschlagswassermanagements unmittelbar nach der Gewässereinleitung am charakteristischsten sind und sich die Einleitungen von Trenn- und Mischkanalisationen unterscheiden (vgl. Kapitel 2.3). Die Merkmale eines Mischkanalüberlaufs und eines modifiziertes Trennsystems werden daher anhand zweier unmittelbar beeinflusster Teileinzugsgebiete analysiert. Kapitel 6 untersucht, inwieweit sich diese Ergebnisse zur Abschätzung einer Gesamtemission aus allen Siedlungsgebieten im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs eignen.

Kapitel 4: Behavior and fluxes of dissolved pharmaceuticals and hormones<sup>2</sup>

Kapitel 5: Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals<sup>3</sup>

Kapitel 6: Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen<sup>4</sup>

In den übrigen Publikationen finden sich weitere Informationen, wie zum Beispiel in Keßler et al. (2012) eine detaillierte Fallstudie zu den Auswirkungen des modifizierten Trennsystems Trier-Petrisberg auf den Wasserhaushalt des Brettenbachs (Teileinzugsgebiet des Olewiger Bachs). Die Xenobiotikakonzentrationen und -frachten während Trockenwetter- und Hochwasserperioden für zwei luxemburgische Einzugsgebiete unter anderem der Mess werden in Krein et al. (2012) gegenübergestellt. Die Ergebnisse eines Passiv-Samplings mit dem Yeast Estrogen Screen assay (Screening-Werkzeug für östrogene Aktivität) vergleichen Krein et al. (2012b) mit den chemischen Analysen von luxemburgischen Vorflutern und Kläranlagenabläufen.

---

<sup>2</sup> Pailler, J.-Y., Guignard, C., Meyer, B., Iffly, J.-F., Pfister, L., Hoffmann, L. & Krein, A. (2009). Behaviour and fluxes of dissolved antibiotics, analgesics and hormones during flood events in a small heterogeneous catchment in the Grand Duchy of Luxembourg. *Water, Air and Soil Pollution*, 203, 79-98.

<sup>3</sup> Meyer, B., Pailler, J. Y., Guignard, C., Hoffmann, L. & Krein, A. (2011). Dissolved pesticides and pharmaceuticals in a small catchment in Luxembourg. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180, 127-146.

<sup>4</sup> Meyer, B., Bierl, R., Keßler, S. & Krein, A. (2013). Untersuchung von Niederschlagswassermanagementsystemen und deren stofflicher Wirkung auf den Vorfluter mittels hochaufgelöster Ereignisbeprobung. *HyWa Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 4, 164-174.

## 2 Stand der Forschung

Die erfolgreiche Untersuchung des Hochwasserabflusses urban geprägter Gewässer im Hinblick auf die Auswirkungen der Niederschlagswasserbewirtschaftung erfordert eine gezielte Probenahme und Analytik. Kenntnisse über die Kanalsysteme nebst Überläufen, Rückhaltebecken, etc., sowie deren Emissionsmerkmale sind ebenso notwendig, wie das Verständnis der Abflussbildungs- und Transportprozesse. Im Nachfolgenden werden die wichtigsten Informationen zum Niederschlagswassermanagement, zu anthropogenen Spurenstoffen, zu urban geprägten Gewässern und zu Beprobungsmethoden zusammengefasst. Weiterführende Informationen, die im Speziellen für eine der Publikationen notwendig sind, werden in den entsprechenden Kapiteln detailliert beschrieben.

### 2.1 Niederschlagswassermanagement

In Siedlungsgebieten dient die Kanalisation bei Trockenwetter dem Abtransport des häuslichen und industriellen Abwassers zur Kläranlage. Bei Regenwetter leitet sie außerdem den anfallenden Oberflächenabfluss von den anthropogen genutzten Flächen ab. Häufig werden auch Dränagen und Quellen an die Kanalisation angeschlossen, außerdem kann es zum Eindringen von Grund- und Sickerwasser kommen. Dieses sogenannte Fremdwasser variiert sowohl räumlich als auch zeitlich stark. Alles in allem führt dies zu einem vermehrten Aufkommen von Oberflächen- und Fremdwasserabfluss in der Kanalisation an Regenwettertagen. Im Hinblick auf die Regenwasserführung, unterscheidet man zwischen Trenn- und Mischkanalisationen (Abbildung 1).

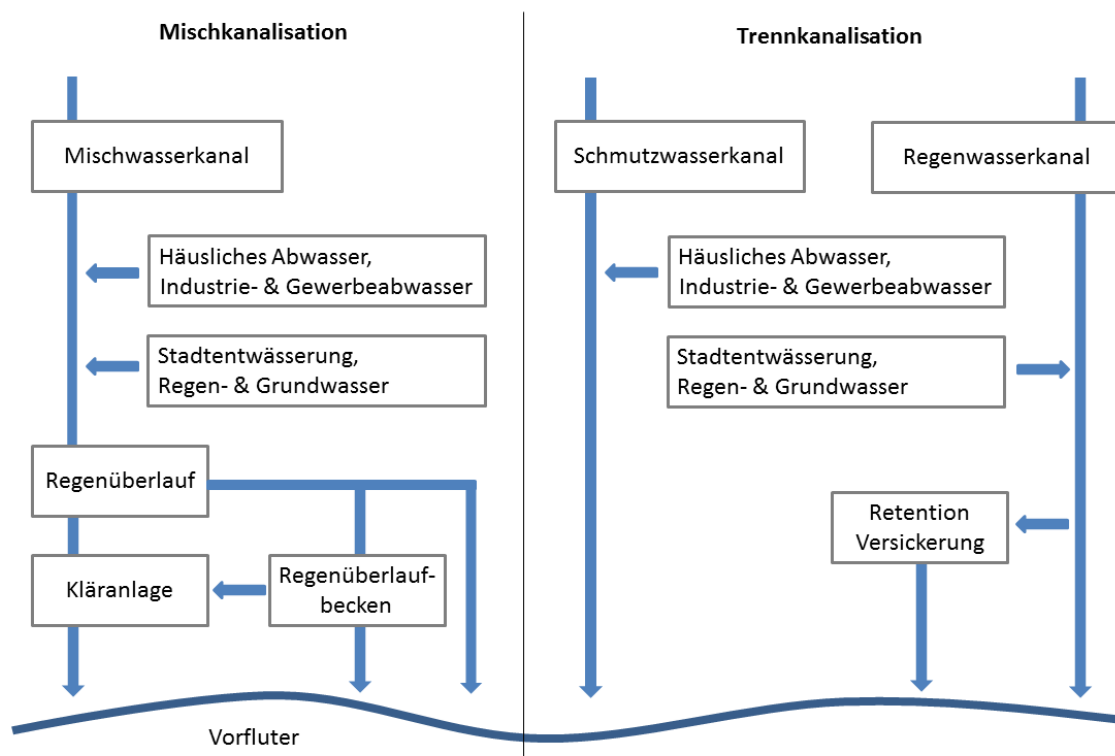
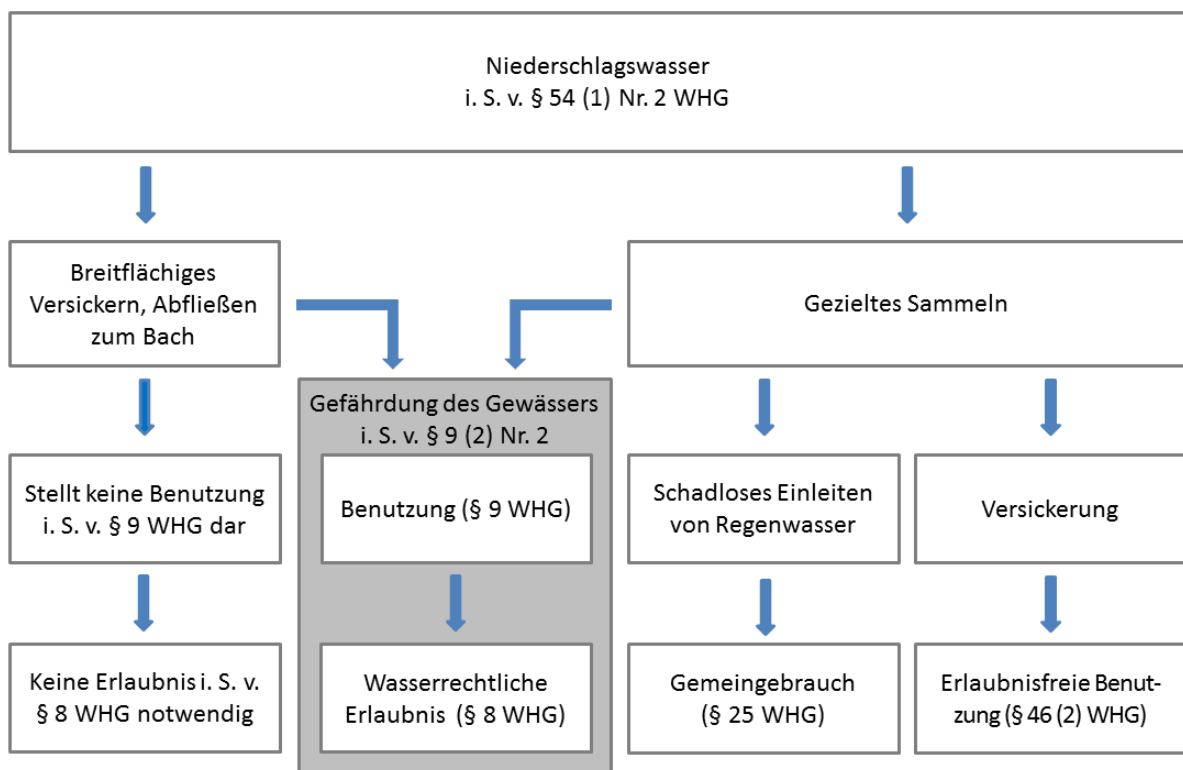


Abbildung 1: Systemskizze Trenn- und Mischkanalisation (modifiziert nach Gujer 2002)

Bei einer Mischkanalisation werden Abwasser und Regenwasser in einem gemeinsamen Kanal zur Kläranlage abgeführt (Abbildung 1). An Regenwettertagen kann die anfallende Wassermenge so groß sein, dass es technisch und wirtschaftlich nicht möglich ist, das gesamte Abwasser zur Kläranlage zu

leiten und zu reinigen. Insbesondere hohe Niederschlagsintensitäten und das damit einhergehende große Volumen in kurzer Zeit führen zu Überlastungen des Systems. Zum Bauwerksschutz, und um den Zufluss zur Kläranlage auf die technisch mögliche Menge zu reduzieren, wird überschüssiges Wasser in Überlaufbauwerken gespeichert und/oder in naheliegende Gewässer abgeschlagen. In Rheinland-Pfalz wird für die Berechnung der zulässigen Entlastungsmengen das emissionsorientierte DWA-Merkblatt A 128 als Regel der Technik vorausgesetzt. Des Weiteren wird die Beachtung der Merk- und Regelblätter A 166, M 167, ATV 111 für die Bemessung einzelner Bauwerke verlangt. Andere Bundesländer, zum Beispiel Nordrhein-Westfalen, verlangen bereits immissionsorientierte Vorgaben wie die Merkblätter BWK M 3 und M 7 als Genehmigungsgrundlage. In Luxemburg wird ebenfalls das Merkblatt A 128 angewandt.

Im Fall der Trennkanalisation werden Abwasser und Niederschlagswasser in zwei getrennten Kanälen gesammelt und abgeführt (Abbildung 1). Das Schmutzwasser fließt dabei im tiefer liegenden Kanal zur Kläranlage. Das an Regenwettertagen anfallende Oberflächenwasser wird durch den Regenwasserkanal einem nahegelegenen Fließgewässer zugeführt. Das Sammeln und zielgerichtete Einleiten dieses Wassers in ein Gewässer bedarf sowohl in der Bundesrepublik Deutschland als auch im Großherzogtum Luxemburg einer wasserrechtlichen Genehmigung. Die Abbildung 2 fasst am Beispiel des deutschen Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) die rechtlichen Aspekte zum Umgang mit Niederschlagswasser zusammen. Gemäß § 54 (1) Nr. 2 WHG gehört das von bebauten oder befestigten Flächen abfließende Niederschlagswasser zum Abwasser.



**Abbildung 2: Übersicht Niederschlagswasser im deutschen Wasserrecht (modifiziert nach LfU 2014)**

Zur Verminderung von Abflussspitzen wird neben der direkten Einleitung des Niederschlagsabflusses in den Vorfluter mit den Bausteinen Versickerung, Verdunstung und Retention gearbeitet. Dieses Herangehen wird auch als Wasserrückhalt in der Fläche bezeichnet und durch die Wasserrahmenrichtlinie im Sinne der Erhaltung des natürlichen Wasserhaushalts propagiert. Um den Abfluss aus

einem Siedlungsgebiet auf ein bestimmtes Maß zu reduzieren, ist es häufig erforderlich, Regenrückhalte zur Zwischenspeicherung des Abflusses zu bauen, da die Versickerungsleistung beziehungsweise die zur Verfügung stehende Versickerungsfläche nicht ausreicht. Die Bemessung solcher Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser muss in Rheinland-Pfalz nach den Vorgaben des DWA Regelwerks A 138 erfolgen. Neben der Drosselung der Abflussspitzen haben Retention und Versickerung im Hinblick auf die Stofffracht eine reinigende Wirkung (Hwang und Foster 2006; Murakami et al. 2008). Durch Sedimentation beziehungsweise Filterung während der Bodenpassage werden viele Substanzen zurückgehalten. Man spricht in diesem Falle von modifizierten beziehungsweise naturnahen Trennsystemen. Weiterführende Informationen finden sich unter anderem bei Gujer (2002), Sieker et al. (2006) sowie in den Regelwerken und Merkblättern der DWA und BWK.

## 2.2 Anthropogene Spurenstoffe

Anthropogene Spurenstoffe sind in vielen Teilen des Wasserkreislaufes nachweisbar, so auch in Oberflächengewässern. Die analytischen Techniken haben sich in den letzten Jahrzehnten erheblich verfeinert, so dass Mengen im Bereich von einigen Nanogramm pro Liter detektierbar sind (Donald et al. 2007). Die Eintragspfade der Spurenstoffe in die Gewässer variieren. In vielen Fällen erreichen die Spurenstoffe ein Gewässer jedoch durch die Kanalisation. Relevant sind sowohl behandelte als auch unbehandelte Einleitungen von Ab- oder Oberflächenwasser. Die Spurenstoffgehalte im Gewässer sind neben den hydro-klimatischen Rahmenbedingungen und den hydraulischen Gegebenheiten von den Stoffeigenschaften (Sorption, Abbau, etc.) abhängig. Eine Zusammenstellung chemisch-physikalischer Eigenschaften einiger ausgewählter Substanzen findet sich in Tabelle 1.

**Tabelle 1: Chemisch-physikalische Eigenschaften ausgewählter Substanzen (nach Akkan et al. 2003; ATC-Klassifikation 2014; Lee und Ryan 1983; LNUV 2007; PHYSPROP 2014)**

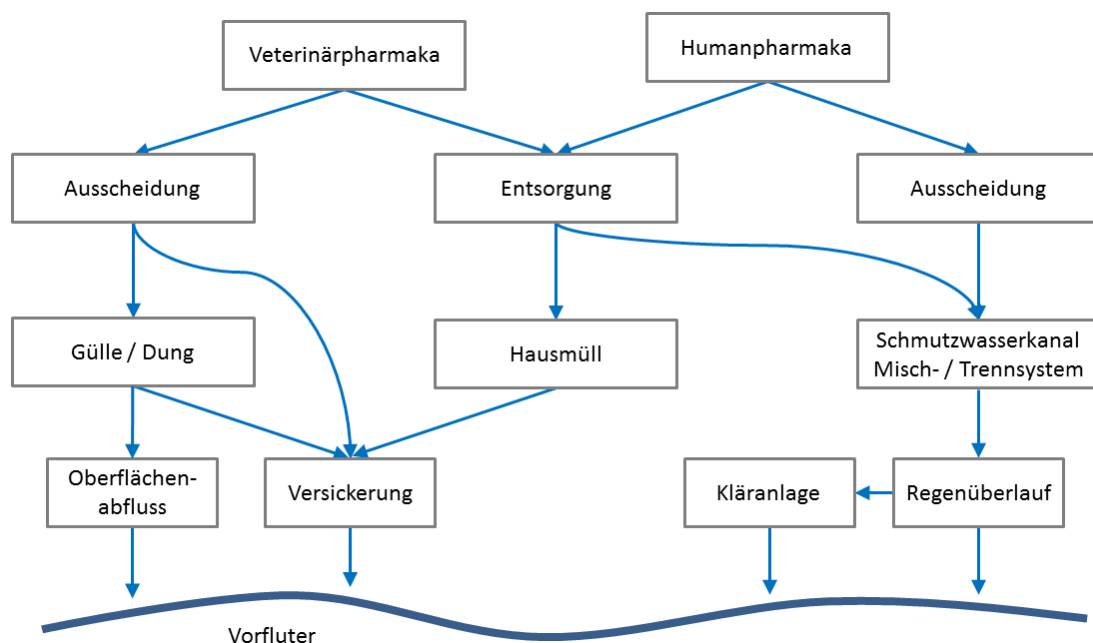
Substanz	Wasserlöslichkeit mg l <sup>-1</sup> bei 25°C	Henry-Konstante atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	LogP <sub>ow</sub>	K <sub>oc</sub> l kg (C) <sup>-1</sup>	DDD g d <sup>-1</sup>	Aufwandmenge kg ha <sup>-1</sup>	Eliminationsrate %	DT50 d
Diclofenac	2,4	4,7*10 <sup>-12</sup>	4,51	243	0,1		~40%	
Ibuprofen	21,0	1,5*10 <sup>-7</sup>	3,97	292	1,2		>90%	
Tetracyclin	231,1	4,7*10 <sup>-24</sup>	-1,30	40000	1		~50%	
Sulfamethoxazol	610,0	6,4*10 <sup>-13</sup>	0,89	218	2			
Ethinyl Estradiol	11,3	7,9*10 <sup>-12</sup>	3,67	850	1,5*10 <sup>-3</sup>		~80%	
Nonylphenol	6,4	1,1*10 <sup>-6</sup>	5,71	60000				2,5
Glyphosat	10500	2,1*10 <sup>-12</sup>	-3,40	21119		0,35-2,25		45-60
AMPA	17,9	4,9*10 <sup>-16</sup>	3,70					
Diuron	42,0	5,0*10 <sup>-10</sup>	2,68	660		0,6-4,8		50-120
Atrazin	34,7	2,4*10 <sup>-9</sup>	2,61	90		0,5-4,5		40-60
Isoproturon	65,0	1,1*10 <sup>-10</sup>	2,87	90		1,0-2,0		19-32
Terbutylazin	8,5	3,7*10 <sup>-8</sup>	3,21	232		1,2-1,8		14-40
Metolachlor	530,0	9,0*10 <sup>-9</sup>	3,13	290		1,0-4,5		15-90
Anthracen	40*10 <sup>-3</sup>	5,6*10 <sup>-5</sup>	4,45	14125				95-141
Phenanthren	1,2	4,2*10 <sup>-5</sup>	4,46	14125				
Chrysen	2*10 <sup>-3</sup>	5,2*10 <sup>-6</sup>	5,81	199526				510
Benzo(a)pyren	1,62*10 <sup>-3</sup>	4,6*10 <sup>-7</sup>	6,13	549541				
Benzo(g,h,i)perylene	0,26*10 <sup>-3</sup>	3,3*10 <sup>-7</sup>	6,63	1584893				

Substanzen mit Henry-Konstanten größer  $2,65 \times 10^{-5}$  oder Log P<sub>ow</sub>-Werten größer drei weisen nur eine geringe Verfügbarkeit im Wasser auf (Akkan et al. 2003). Mit Blick auf die Mobilität der Substanzen nutzte McCall et al. (1980) die Adsorption an den organischen Kohlenwasserstoff (K<sub>oc</sub>-Wert) zur Klassifizierung. Substanzen mit K<sub>oc</sub>-Werten kleiner 500 gelten demnach im Hinblick auf die

Mobilität als kritisch. Die Halbwertszeit (DT50) ist ein Maß für die Persistenz im Boden oder Sediment. Für Pestizide gelten Werte von über 20 Tagen (Akkan et al. 2003) als kritisch. Die definierte Tagesdosis (DDD) ist die im Mittel übliche Verschreibungsdosis des Arzneimittelwirkstoffs. Die aufgeführten Eliminationsraten beziehen sich auf Kläranlagen mit einer mechanisch-biologischen Reinigungsstufe, wie sie in den beiden Einzugsgebieten überwiegend vorkommen. Über das konkrete Verhalten und die ökologischen Auswirkungen der anthropogenen Spurenstoffe im Gewässer ist jedoch oftmals immer noch wenig bekannt.

### **Pharmazeutika und hormonaktive Substanzen**

Die in den Kapiteln 4 und 5 untersuchten Pharmazeutika und hormonaktiven Substanzen stammen aus verschiedenen Quellen und Anwendungsbereichen. Einen Überblick über die möglichen Eintragspfade von Pharmazeutika in die Gewässer gibt Abbildung 3. Die Auswahl der Substanzen geht neben einer Literaturrecherche auf Diskussionsergebnisse der „COST action 636 - xenobiotics in the urban water cycle“ (COST 2008) zurück. Die Untersuchung berücksichtigt aus der Gruppe der Antibiotika Sulfonamide (Sulfathiazol, Sulfamethazin, Sulfamethoxazol, Sulfadimethoxin) und Tetracycline (Tetracyclin, Oxytetracyclin, Chlortetracyclin). Es wurden auch Analgetika (Ibuprofen, Diclofenac), Nonylphenol Verbindungen (4-Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylat, Nonylphenol diethoxylate) und Hormone (Östron, 17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol) sowie die Abbauprodukte (Sulfamethazin-N4-Acetyl und 4'-Hydroxy-Diclofenac) analysiert.



**Abbildung 3: Eintragspfade von Pharmazeutika in den Vorfluter (modifiziert nach LANUV 2007 und DWA 2008)**

Sulfonamide sind antibakterielle Mittel, die in der Human- und Veterinärmedizin angewendet werden. Als Kombinationspräparat mit Trimethoprim gelten Sulfonamide als das Mittel der Wahl bei Harnwegsinfekten. Im Jahr 2012 wurden 12,5 Mio. Tagesdosen in der BRD verordnet (Schwabe und Paffrath 2013). Sulfonamide sind hinreichend hydrophil, um gelöst im Wasser transportiert zu werden und hemmen die Effizienz der Mikroorganismen bei einer biologischen Abwasserbehandlung (Díaz-Cruz und Barceló 2005; Stoob et al. 2005). Sie haben außerdem das Potenzial, dem Abbau im Rahmen der Wasseraufbereitung zu widerstehen.

Tetracycline haben ein breites Wirkungsspektrum. Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie in verschiedenen Bereichen, sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin, eingesetzt. In Deutschland wurden 2012 über 60 Mio. Tagesdosen an Präparaten mit diesem Wirkstoff verordnet (Schwabe und Paffrath 2013). In der Veterinärmedizin ist der antimikrobielle Wirkstoff Tetracyclin mit 44,6% (von insgesamt 784,4 t) der am häufigsten verkaufte Wirkstoff (Germap 2008). In Wirtschaftsdüngern finden sich regelmäßig Rückstände in höheren Konzentrationen (Sattelberger et al. 2005). Tetracycline sind aufgrund von Hydroxylgruppen in Wasser gut löslich und können somit im Gewässer gelöst transportiert werden (Babić et al. 2006). Viele Autoren sehen Antibiotika unter den Mikroverunreinigungen als besonders problematisch an, da die Möglichkeit zur Antibiotikaresistenzentwicklung (Erickson 2002) besteht. Eine kritische Resistenzsituation wurde unter anderem bei *Escherichia coli* gegen Sulfonamid-Trimethoprim-Kombinationspräparate nachgewiesen (Germap 2008, 2010).

Nonylphenol-Verbindungen sind unpolare, hormonell aktive Substanzen, die zum Beispiel in Waschmitteln, Fungiziden und Arzneimitteln eingesetzt werden beziehungsweise wurden. Nonylphenol sowie Nonylphenoethoxyat zählen zu den prioritären Stoffen der Europäischen Union und sind seit 2003 nicht mehr für die industrielle Verwendung in der EU zugelassen. Das Aufkommen ist stark rückläufig, jedoch werden Nonylphenole immer wieder in importierten Textilien nachgewiesen (SSNC 2007). Nonylphenol-Verbindungen verhalten sich ähnlich wie natürliche Hormone (s. u.), haben jedoch teilweise eine erheblich größere hormonelle Wirkung.

Hormone gehören zu den unpolaren Substanzen, die überwiegend partikelgebunden zum Beispiel im Klärschlamm vorkommen (Andersen et al. 2005). Sie sind dennoch auf Grund ihrer hormonaktiven Wirkungen auf die Tierwelt, auch bei niedrigeren Konzentrationen bis in den ng l<sup>-1</sup>-Bereich (Sämann et al. 2000; Gabet et al. 2007) von großem Interesse. Dies gilt sowohl für natürliche als auch künstliche Substanzen. Bereits geringe Konzentrationen hormonaktiver Substanzen haben negative Auswirkungen auf biologische Systeme (Halling-Sorensen et al. 1998; Yang et al. 2000). Kidd et al. (2007) zeigen, dass bereits geringe Konzentrationen von Östrogenen zum Zusammenbruch einer Fischpopulation in einem Teich führen können. Die untersuchten Östrogene Östron und 17β-Estradiol stammen überwiegend aus natürlichen Quellen. Im Gegensatz dazu gelangen 17α-Ethinylestradiol, genauso wie die Nonylphenol-Verbindungen vor allem über die Abfall- und Wasseraufbereitungsanlagen (Schulman et al. 2002) in die aquatische Umwelt.

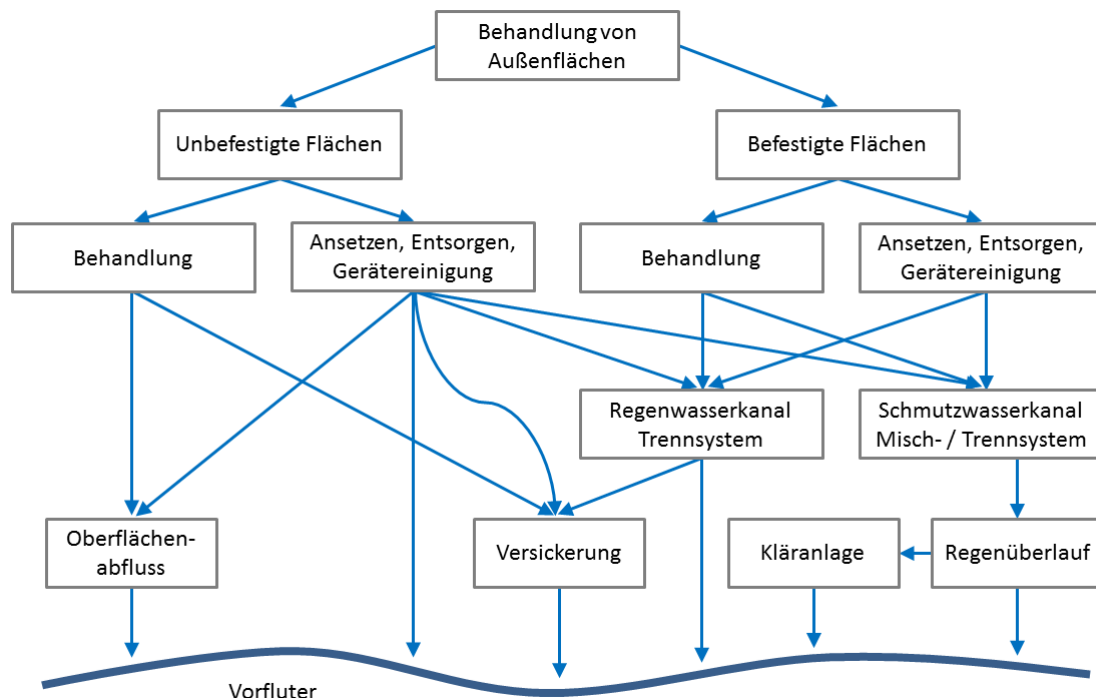
Die Schmerzmittel Ibuprofen und Diclofenac sind nichtsteroidale Antiphlogistika, die häufig verwendet werden, um Schmerzen, Fieber und Entzündungen zu reduzieren. Diclofenac war über lange Jahre das am meisten verordnete nichtsteroidale Antiphlogistikum (359,9 Mio. Tagesdosen in 2012), das jedoch nunmehr von Ibuprofen (454,7 Mio. Tagesdosen in 2012) überholt wurde (Schwabe und Paffrath 2013). Beide Präparate sind zudem heute in Deutschland und Luxemburg rezeptfrei erhältlich. Aufgrund ihrer Löslichkeit in Wasser verlangen diese polaren Analgetika besondere Aufmerksamkeit (Petrovic et al. 2003). Den Haupteintragspfad in die Gewässer stellen Mischkanalüberläufe sowie die Abflüsse von Wasseraufbereitungsanlagen dar, wobei sowohl die Eliminationsrate als auch die photooxidative Abbaufähigkeit des Ibuprofens über der von Diclofenac liegt (Weigel et al. 2004; Andreozzi et al. 2003).

### ***Pestizide***

Die in Kapitel 5 untersuchten 19 Pestizide gehören zu verschiedenen Substanzklassen: Harnstoff-Derivate, Triazine, phosphororganische Verbindungen und Carbonsäureamide, die alle zur

Wirkgruppe der Herbizide (Akkan et al. 2003) zählen. Die Wirkstoffe lassen sich in ihrer phytotoxischen Wirkungsweise oder der Art der Aufnahme durch die Pflanze (Boden- oder Blattherbizid) unterscheiden. Die grundsätzliche Wirkung von Herbiziden geht auf die Veränderung metabolischer Prozesse in der Pflanze zurück. Aus der Gruppe der Harnstoffe-Derivate wurden Isoproturon, Diuron, Linuron, Metoxuron, Chlorotoluron, Monolinuron, Metabenzthiazuron und Metobromuron untersucht. Des Weiteren wurden die Triazine Atrazin, Simazin, Desethylatrazin (DEA), Terbutylazin, Cyanazin und Sebuthylazin analysiert. Die Phosphor-organische Verbindung Glyphosat und sein Metabolit Aminomethylphosphonsäure (AMPA) wurden ebenso ausgewählt wie die Carbonsäureamide Metazachlor und Metolachlor.

Für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche in der Landwirtschaft, im Bahn- und im Straßenverkehr sowie in privaten Haushalten werden häufig spezielle Kombinationspräparate angeboten. Neben dem Hauptanwendungsbereich der Landwirtschaft sind verschiedene Pestizide auch in der städtischen Umwelt zum Beispiel Fassaden- und Dachschutz, Garten- und als Straßenunkrautentfernung im Einsatz (Blanchoud et al. 2004; Botta et al. 2009; Leu et al. 2005; Skark et al. 2004; Wittmer et al. 2010). Der diffuse Herbizideintrag aus städtischen Gebieten (Mischkanalüberläufe und Trennkanalzuleitungen) kann die jährliche Gewässerbelastung aus Punktquellen (Wasseraufbereitungsanlagen) sogar übersteigen (Taebi und Droste 2004). Einen Überblick über die Eintragspfade der Pestizide in den Vorfluter gibt Abbildung 4. Die Abbildung versteht unter befestigten Flächen solche, die an die Kanalisation angeschlossen sind. Für Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen im Siedlungsraum (Garten, öffentliche Anlagen) kann teilweise auch von einer Einleitung in die Kanalisation ausgegangen werden.



**Abbildung 4: Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in den Vorfluter (modifiziert nach LANUV 1999)**

Glyphosat ist mit mehr als 5000 t das meist verkaufte Pflanzenschutzmittel in Deutschland (BVL 2013). Der zu den Phosphor-organischen Verbindungen zählende Wirkstoff ist überwiegend unter der Marke Round-Up® bekannt. Glyphosat wird als Breitband-Herbizid sowohl im privaten als auch



im öffentlichen und gewerblichen Bereich eingesetzt. Botta et al. (2009) zeigen, dass die höchsten Glyphosat-Gehalte von 75-90  $\mu\text{g l}^{-1}$  während Niederschlagsereignissen im Kanal auftreten. Zudem wird erörtert, dass die Jahresfracht an Glyphosat im Gewässer durch die Zuflüsse aus dem urbanen Gebiet um das 100-fache steigt. Das Hauptabbauprodukt AMPA ist gut wasserlöslich und in Oberflächengewässern in der Regel häufiger nachzuweisen als der Wirkstoff selbst (Kolpin et al. 2006). Erhöhte AMPA-Konzentrationen im Kanalsystem während Trockenwetterperioden sind auch auf den Abbau von Reinigungsmitteln zurückzuführen (Botta et al. 2009).

Zu der untersuchten Gruppe der Harnstoff-Derivate gehören die weitverbreiteten Herbizide Isoproturon und Chlortoluron. Zudem wurden Diuron, Linuron, Metoxuron, Monolinuron, Metabenzthiazuron und Metobromuron als Vertreter dieser Gruppe untersucht. Einige dieser Substanzen werden häufig in Kombination mit Fungiziden als Antifouling-Mittel in Fassaden- sowie sonstigen Schutzanstrichen eingesetzt. Blanchoud et al. (2004) und Wittmer et al. (2010) wiesen Konzentrationen von 100-300  $\mu\text{g l}^{-1}$  Diuron im Abfluss urbaner Gebiete nach und führten dies auf die Auswaschung aus Fassaden zurück. Revitt et al. (2002) zeigten, dass die höchsten Diuron-Gehalte (238,4  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) im Anstieg der Hochwasserwelle auftreten. Einen positiven Zusammenhang mit dem Abfluss wiesen Wittmer et al. (2010) auch für Isoproturon in einem landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebiet nach.

Aus der Gruppe der Triazine wurde das verbreitete Terbutylazin sowie Cyanazin und Sebuthylazin untersucht. Darüber hinaus wurden auch die Triazine Simazin und Atrazin, sowie dessen Metabolit Desethylatrazin (DEA) untersucht. Diese Wirkstoffe sind in Luxemburg und Deutschland (Atrazin seit 1991) nicht mehr zugelassen, werden jedoch im Wasserkreislauf immer noch nachgewiesen. Blanchoud et al. (2004) zeigten, dass in über 80% der Wasserproben aus urban geprägten Gewässern neben Diuron auch Atrazin, Simazin sowie DEA nachweisbar sind. Einen positiven Zusammenhang zwischen Terbutylazin-Gehalt und Abfluss bewiesen Wittmer et al. (2010) und führten dies auf niederschlagsbedingte Austräge im Gebiet zurück. Aufgrund der Anwendungsfreundlichkeit (großes Wirkungsspektrum, geringe Kosten und langanhaltende Wirkung) wurde Terbutylazin 2011 auf etwa 86% aller Maisanbauflächen in Deutschland eingesetzt (Schulte 2012). Der Wirkstoff Terbutylazin wird in der Regel als Kombinationspräparat mit blattaktiven Wirkstoffen ausgebracht. Aufgrund seiner dem Atrazin vergleichbaren Wasserlöslichkeit muss seit 1997 ein gezieltes Wirkstoffmanagement für Terbutylazin durch Hersteller und Zulassungsinhaber betrieben werden (Küchler et al. 2002).

Von den Carbonsäureamiden wurden die Substanzen Metazachlor und Metolachlor ausgewählt. Metazachlor wird häufig gegen Gräser und Wildkräuter im Raps, Kohl und Sojaanbau verwendet. Gerade im Rapsanbau wird das Herbizid im Herbst mit der Wintersaat ausgebracht, die niedrigen Temperaturen führen zu geringeren Abbaugeschwindigkeiten als unter Laborbedingungen (UBA 2013). Metolachlor hat im Vergleich zu Metazachlor eine viel geringere Wasserlöslichkeit ( $>10 \text{ mg l}^{-1}$ ). Produkte mit dem Bodenwirkstoff Metolachlor werden häufig im Maisanbau unter anderem in Kombination mit dem Herbizid Terbutylazin eingesetzt.

### ***Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe***

Die untersuchten Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (Kapitel 6) entsprechen (mit Ausnahme des Naphthalins) den 16 Substanzen, die die amerikanische Environmental Protection Agency (EPA) bereits 1980 als prioritäre Umweltschadstoffe einstufte. Die 16 PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)an-

thracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(cd)pyren, Di-benzo(ah)anthracen und Benzo(ghi)perylen) werden seitdem häufig stellvertretend für die Gruppe der PAKs in Umweltproben analysiert. PAKs sind potentiell hoch toxisch gegenüber Flora und Fauna (Blanchard et al. 1999). Sie werden vorwiegend bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen freigesetzt und auf urbanen Oberflächen (Straßen, Dachflächen, etc.) abgelagert (Blanchard et al. 2001). Aufgrund ihrer Unpolarität sind die PAKs überwiegend an Partikel gebunden und gelangen durch Abspülung der Partikel mit dem Oberflächenabfluss in das System (Förster 1999; Van Metre und Mahler 2003).

Die von Göbel et al. (2007) zusammengestellte Konzentrationsmatrix gibt für Straßenabläufe die höchsten PAK-Konzentrationen ( $1,6-4,5 \mu\text{g l}^{-1}$ ) im urbanen Bereich an. Motelay-Massei et al. (2006) zeigten ebenfalls anhand der Massenbilanz eines urbanes Einzugsgebiet auf, dass der Eintragspfad „Straße und Verkehr“ im Hinblick auf die PAK-Mengen dominiert. Ähnlich sind die Ergebnisse von Hwang und Foster (2006) die höhere Gehalte sowie einen höheren Anteil an 4-6-Ring PAKs im Ereignisabfluss des Anacostia Rivers (Washington D.C.) beobachteten. Blanchard et al. (2001) beobachteten zehn-100 fach erhöhte PAK-Gehalte im Abwasser an Regenwettertagen und führten diese auf die Abspülung von urbanen Oberflächen zurück. Die zeitliche Variabilität der PAK-Gehalte ist größer als die räumliche, dies wurde von Zgheib et al. (2011) bei der Untersuchung dreier Trennkanalüberläufe festgestellt. Aufgrund des partikelgebundenen Transports stellen Retention und insbesondere Bodenpassage eine effektive Rückhaltungsmöglichkeit für PAKs dar (Hwang und Foster 2006; Murakami et al. 2008).

### 2.3 Urban geprägte Gewässer

Ein verstärkter Oberflächenabfluss und eine reduzierte Grundwasserneubildung in Siedlungsgebieten verändern den natürlichen Wasserhaushalt. In der Regel führt dies zu einer größeren Spanne zwischen Trockenwetter- und Ereignisabfluss in den beeinflussten Vorflutern. Die urbane Prägung eines Gewässers macht sich häufig auch in einem früheren und schnelleren Wellenanstieg in Form einer verkürzten „time to peak“ bemerkbar (Tetzlaff et al. 2005). Neben der erhöhten hydraulischen Last führen die Einleitungen an Regenwettertagen zu einer erhöhten (Schad-)Stofffracht in den betroffenen Gewässern.

Die Hochwasserwelle als Reaktion eines Einzugsgebietes auf ein Niederschlagsereignis ergibt sich aus der Verknüpfung verschiedener Prozesse (Bronstert et al. 2002). Dazu zählen neben Prozessen bedingt durch Vegetation, Boden, Gestein und Relief auch Vorgänge und Abläufe in vom Menschen geschaffenen Strukturen (undurchlässige Flächen, Kanalsysteme, etc.). Eine wichtige Rolle spielen dabei auch die Lage von Flächen und Systemen im Einzugsgebiet sowie deren hydraulische Anbindung an das Gewässernetz (Didszun und Uhlenbrook 2008). Aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen (sowohl hydro-klimatisch als auch anthropogen) führt jedes Niederschlagsereignis zu einer spezifischen Hochwasserwelle.

Die Einleitungen aus Trennkanalisationen ohne Retention haben demnach höhere Abflussspitzen und steigende Abflussvolumina zur Folge. Durch den Kontakt des Niederschlagswassers mit den urbanen Oberflächen gelangen darauf abgelagerte sowie darin enthaltene Substanzen durch Abspülung beziehungsweise Auswaschung in die Gewässer (Gnecco et al. 2005). Ähnliches gilt für Mischkanalisationen ohne Rückhalt. Hinzu kommen bei diesen Systemen noch Stoffeinträge, die durch Vermischung mit dem Abwasser bedingt sind (Krein et al. 2012; Gasperi et al. 2011; Zgheib et al. 2012). Diese Einleitungen an Regenwettertagen gehören zum Regelbetrieb und geschehen meist

unbemerkt von der Öffentlichkeit. Die Folgen der Einleitungen sind häufig flussabwärts erkennbar (z. B. Tiefenerosion, veränderte Flora und Fauna). Zudem ist aufgrund von Infiltrationsvorgängen eine Beeinflussung der Grundwasserqualität durch die Beschaffenheit des Oberflächengewässers möglich. Die Etablierung modifizierter, naturnaher Trennsysteme soll durch die Nachahmung eines natürlichen Wasserhaushalts sowohl die hydraulische als auch die stoffliche Belastung des Vorfluters erheblich reduzieren.

Die Menge an anthropogenen Spurenstoffen und ihrer Metaboliten, die in die Umwelt eingebracht wird, ist im Vergleich zu anderen Stoffen wie Nährstoffen und Metallen gering (Larsen et al. 2007; Steiner et al. 2007). Der kontinuierliche Eintrag in die Umwelt kann jedoch zu einer Langzeitwirkung führen, die sich letztlich nachteilig auf Flora und Fauna sowie die menschliche Gesundheit auswirken könnte.

Die Hauptursachen für die Verunreinigung städtischen Regenwasserabflusses sind die nasse und trockene Deposition von Schadstoffen aus der Atmosphäre sowie Ablagerungen von Verbrennungsprozessen und die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf städtischen Flächen (Brown und Peak 2006; Greenstein et al. 2004; Kim et al. 2006). Die Abspülung und die folgende Abflusskonzentration im Kanalsystem führen oft zu hohen Konzentrationen im Oberflächenabfluss (Gnecco et al. 2005; Krein et al. 2007; Van Metre und Mahler 2003). Darüber hinaus können ereignisspezifische sowie saisonale First-Flush-Effekte zu signifikant erhöhten Schadstoffkonzentrationen führen (Barco et al. 2008; Deletic 1998; Tiefenthaler et al. 2008; Wittmer et al. 2010). Eine weitere Anreicherung des Niederschlagwassers resultiert aus der Erosion von Ablagerungen im Kanal. Die höchsten Konzentrationen anthropogener Spurenstoffe in kleinen Gewässern werden daher vor allem im ansteigenden Ast der Hochwasserwelle (Krein et al. 2007) erreicht. Die Erosion im Kanal ist neben der Vermischung mit häuslichem Abwasser entscheidend für die Verunreinigung des Regenwassers im Mischwasserkanal (Gromaire et al. 2001; Kafi-Benyahia et al. 2005; Schriewer et al. 2008). Die Emissionen aus Mischkanalsystemen in ein Gewässer unterscheiden sich aufgrund der Kanalschutzbauwerke sowie der angeschlossenen Flächen und Einwohnerzahl im Kanaleinzugsgebiet. Die konkrete Nutzung (mit Ausnahme von Industriestandorten) beeinflusst die Zusammensetzung des Oberflächenabflusses hingegen weniger (Asaf et al. 2004; Lee und Bang 2000). Aufgrund der Heterogenität der Einzugsgebiete können viele Quellen für gelöste Stoffe gefunden werden, wie diffuse und punktuelle Einleitungen von Kanalwasser sowie Zuflüsse von verunreinigtem Oberflächen-, Boden- und Grundwasser (Wittmer et al. 2010; DWA 2008).

Weitere diffuse Quellen für anthropogene Spurenstoffe stellen Prozesse innerhalb des Gewässers wie Sedimentverlagerung und Schwebstofftransport sowie Austausch- und Lösungsprozesse dar (Udelhoven 1998; Kurtenbach 2005). Der kinematische Welleneffekt beeinflusst die Beziehung zwischen Abfluss und (gelöster) Fracht, was zu einer Zeitverzögerung des Chemographen im Vergleich zum Hydrographen führt (Chapman et al. 1993; Kurtenbach et al. 2006). Gerade Kanalzuleitungen die einen großen hydraulischen Gradienten im Gewässer verursachen, können einen kinematischen Welleneffekt zur Folge haben. Für all diese Prozesse gilt, dass sich die Auswirkungen mit zunehmender Laufzeit verstärken.

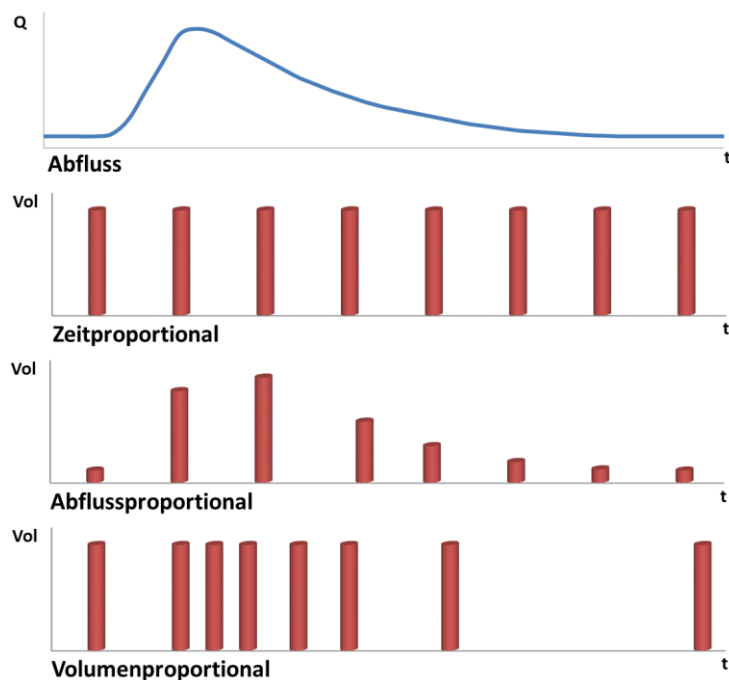
## 2.4 Beprobungsmethoden

Die Untersuchung von Fließgewässern hinsichtlich anthropogener Spurenstoffgehalte erfordert in der Regel die Entnahme von Proben. Die kontinuierliche On-line Messung ist bisher noch nicht für die Fülle der verschiedenen Substanzen möglich und zudem sowohl kalibrierungs- als auch kosten-

aufwändig. Neben der Entnahme von Wasserproben besteht die Möglichkeit Passivsammler für zeitintegrative Untersuchungen oder Bio- beziehungsweise In-Vitrotest-Verfahren (Daphnientest, Yeast Estrogen Screen, etc.) zum summarischen Nachweis einzusetzen. Generell muss die Untersuchungsstrategie an die individuelle Fragestellung angepasst werden (Mortimer et al. 2007; Schimmer 1998).

Die Entnahme von Wasserproben im Gewässer geschieht in der Regel diskontinuierlich. Die Probenahme erfolgt dementsprechend nicht ununterbrochen, sondern es wird in bestimmten Abständen Wasser entnommen. Es werden dabei grundsätzlich drei Formen der Probenahme (vgl. Abbildung 5) unterschieden:

1. Zeitproportionale Probenahme: Es werden in gleichen Zeitabständen gleiche Volumina entnommen.
2. Durchflussproportionale Probenahme: Es werden in gleichen Zeitabständen variable, dem jeweiligen Durchfluss proportionale Volumina entnommen.
3. Volumenproportionale Probenahme: Es werden in variablen Zeitabständen, proportional zum Durchfluss gleiche Volumina entnommen.



**Abbildung 5: Möglichkeiten der diskontinuierlichen Probenahme (modifiziert nach Mortimer et al. 2007)**

Es besteht darüberhinaus die Möglichkeit die Wasserprobe als Einzelprobe (Stichprobe) oder als Mischprobe (Sammelprobe) zu gewinnen. Die Einzelprobe gibt dabei eine Momentaufnahme der Wasserqualität zum Probenahmezeitpunkt wieder. Die Mischprobe ist eine zusammengesetzte Wasserprobe, die automatisiert oder von Hand zusammengemischt wird. Dabei stehen hinsichtlich der Mischung die drei oben beschriebenen Formen der Probenahme zur Verfügung. Mischproben erlauben Aussagen über einen längeren Zeitraum, aber nicht über Spitzenkonzentrationen (Gudernatsch 1983; Mortimer et al. 2007).

Passivsammler zeichnen sich in der Regel durch einen einfachen Aufbau und eine einfache Handhabbarkeit aus, wobei Inhaltsstoffe gezielt gesammelt werden (Bopp und Schirmer 2002; Kot-

Wasik et al. 2007). Die Anreicherung erfolgt durch den Diffusionsprozess aus der Matrix hin zum Sammler. Dieser langsam ablaufende, dynamische Prozess eröffnet die Möglichkeit von Langzeitmessungen (Bopp und Schirmer 2002; Kingston et al. 2000). Ein weiterer Vorteil besteht in der guten Transport und Lagerungsfähigkeit aufgrund der thermodynamischen Stabilität des Sorptionsmaterials. Ein Nachteil des Systems besteht allerdings in der zeitaufwändigen Systemkalibrierung sowie in der notwendigen Kontaktzeit (Kot-Wasik et al. 2007).

Ziel von Bio- oder In-Vitrotests ist es, eine Vielfalt an Stoffen möglichst zeitnah in ihrer Summenwirkung zu erfassen. Die Untersuchung von stoffwechsel- oder verhaltensphysiologischen Parametern kann sowohl statisch als auch kontinuierlich erfolgen. Damit eignen sich die Testverfahren zur Detektion von Spitzenkonzentrationen in Gewässern. Allerdings muss den Tests eine Wasserprobenanalyse folgen, um die toxikologische Ursache zu finden (LAWA 1996).

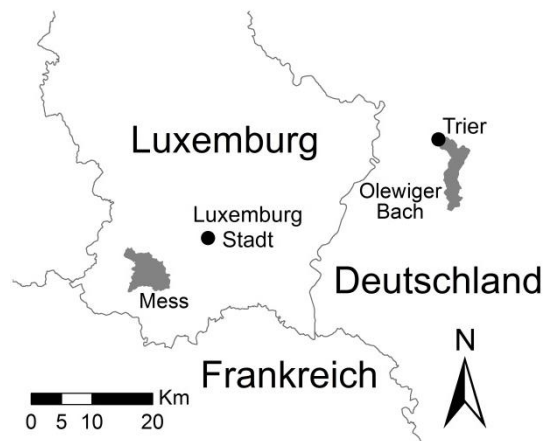


### 3 Untersuchungsgebiete, Material und Methoden

Das folgende Kapitel stellt die Untersuchungsgebiete mit ihren angeschlossenen anthropogenen Systemen vor. Eine Beschreibung der zugrunde gelegten hydrologischen und meteorologischen Daten sowie deren Erhebung erfolgt ebenso wie die der Probenahme. Abschließend werden die angewandten Analyseverfahren erläutert.

#### 3.1 Untersuchungsgebiete

Die beiden Untersuchungsgebiete Mess und Olewiger Bach befinden sich in der Großregion Luxemburg-Deutschland (Abbildung 6). Es handelt sich um mesoskalige Einzugsgebiete mit 32,5 km<sup>2</sup> (Mess) beziehungsweise 24,6 km<sup>2</sup> (Olewiger Bach). Beide Gebiete sind überwiegend rural geprägt mit Siedlungsanteilen von 10% (Mess) und 8% (Olewiger Bach). Sowohl die Mess als auch der Olewiger Bach werden durch Regenüberläufe der örtlichen Mischkanalisationen als auch durch Straßenabflüsse, sowie kleinere Kläranlagen beeinflusst. Im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs gibt es außerdem Trennkanalisationen mit und ohne Retention, die in das Gewässernetz entwässern.



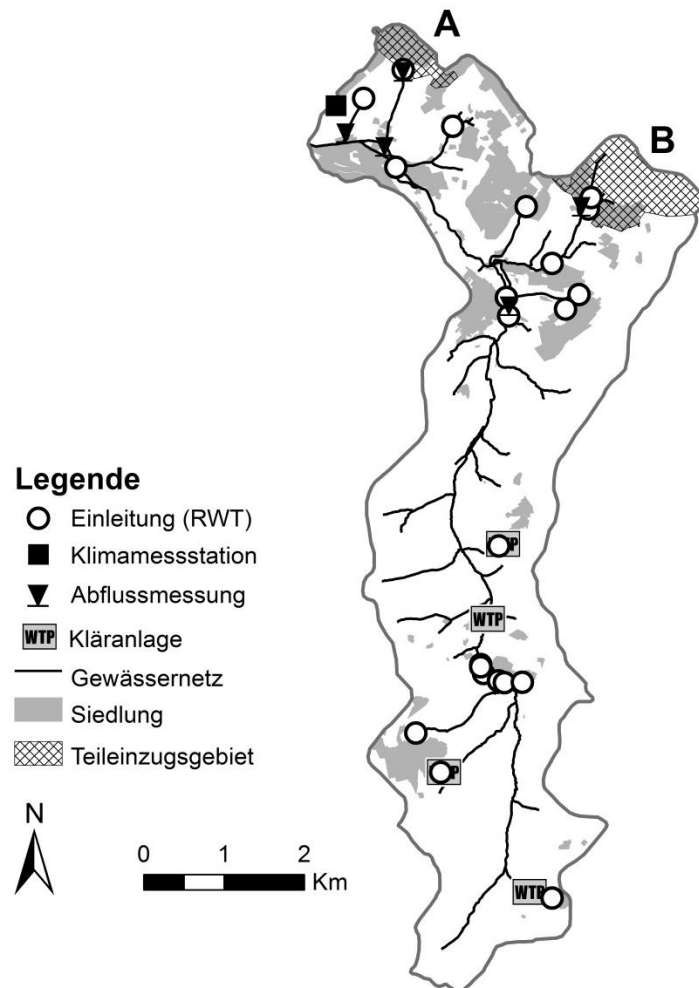
**Abbildung 6: Übersicht über die Untersuchungsgebiete**

Nachfolgend werden die beiden Einzugsgebiete verglichen. Weitere Details bezüglich der Mess finden sich außerdem in den Kapiteln 4.3.1 und 5.3. Der Olewiger Bach und die beiden untersuchten Teileinzugsgebiete werden auch im Kapitel 6.2 beschrieben.

##### 3.1.1 Olewiger Bach mit Brettenbach und Filscherbach

Das Einzugsgebiet des Olewiger Bachs liegt im Süden der Stadt Trier, im Dreiländereck Deutschland-Frankreich-Luxemburg (Abbildung 6). Am Pegel Trier-Olewig ( $A_{EO}$  24,6 km<sup>2</sup>) beträgt der mittlere Abfluss circa 185 l s<sup>-1</sup>. Die mittlere Jahresniederschlagssumme liegt bei 719 mm, die Durchschnittstemperatur bei 9,1°C (1961-1990, Deutscher Wetterdienst). Flussabwärts des Pegels ist das Gewässer größtenteils kanalisiert, bevor es verrohrt den Stadtteil Trier-Süd passiert und dort in die Mosel mündet. Das Tal des Olewiger Bachs ist tief in die devonischen Schiefer des Hunsrücks eingeschnitten, in dessen Sohle sich das Bachbett wiederum stellenweise bis zu 2,5 m eingetieft hat. Im nördlichen Teil des Einzugsgebietes überlagern fluviale Terrassensedimente und Lösslehm die Hunsrückschiefer. Die pleistozäne Hauptterrasse der Mosel wird heute durch die Höhenstadtteile Triers dominiert. Seit 1962 hat insbesondere auf diesen Hochflächen im Unterlauf die Besiedlung stark zugenommen (heutiger Siedlungsanteil circa 30%). Der Oberlauf hingegen ist ländlich geprägt.

Hier entwässern vier kommunale Kläranlagen (insgesamt 2 200 Einwohnerwerte) in den Olewiger Bach. Im Einzugsgebiet bestehen 24 wasserrechtliche Genehmigungen für die Einleitung von Oberflächen- bzw. Mischwasser an Regenwettertagen (Abbildung 7). Die genehmigten Einleitungsmengen summieren sich auf über 13 000 l s<sup>-1</sup>. Sie orientieren sich in der Regel an einem dreijährigen Ereignis mit der Dauerstufe 3 h und variieren von 7 l s<sup>-1</sup> bis 3 750 l s<sup>-1</sup>.



**Abbildung 7: Einzugsgebiet des Olewiger Bachs mit den Teileinzugsgebieten Trier-Petrisberg (A) (0,4 km<sup>2</sup>) und Trier-Filsch (B) (1,2 km<sup>2</sup>) sowie Messstationen und Einleitungen an Regenwettertagen (RWT)**

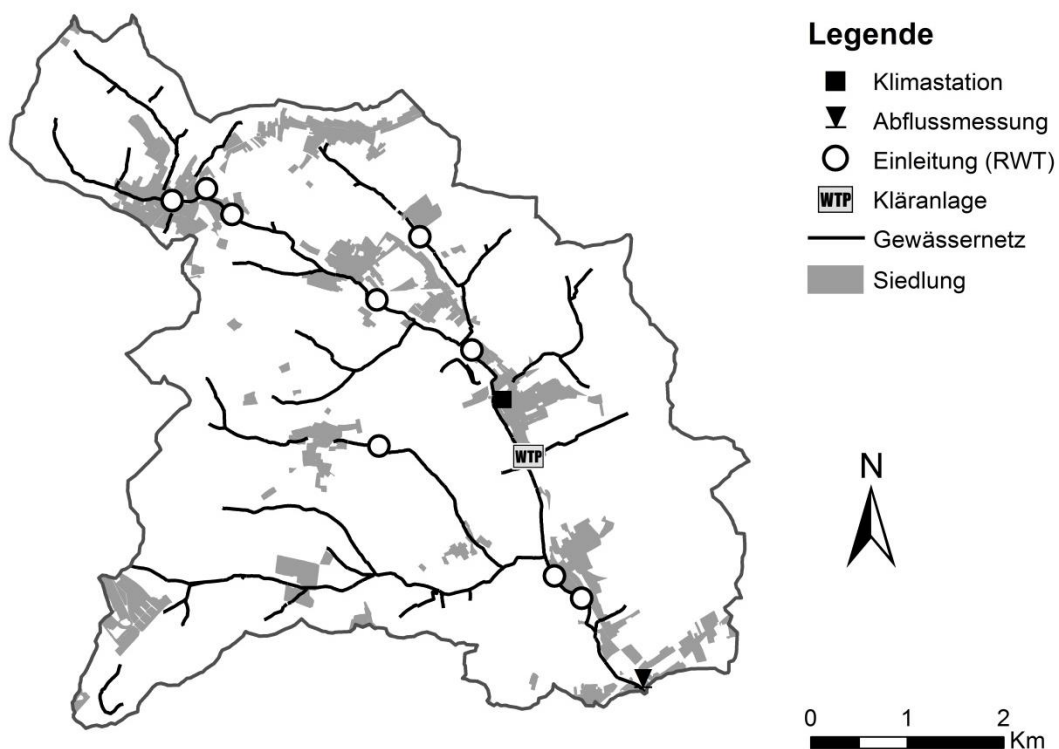
Die beiden Teileinzugsgebiete (Abbildung 7) Trier-Petrisberg 0,4 km<sup>2</sup> (0,2 km<sup>2</sup> befestigte Fläche, circa 50%) und Trier-Filsch 1,2 km<sup>2</sup> (0,2 km<sup>2</sup> befestigte Fläche, circa 16%) unterscheiden sich hinsichtlich des Entwässerungssystems. Der Stadtteil Trier-Petrisberg (Konversionsprojekt seit 2000) wird über ein modifiziertes Trennsystem naturnah bewirtschaftet. Dabei sollen 30 mm des Bemessungsniederschlags (56 mm binnen 48 h) auf den Privatgrundstücken (0,06 km<sup>2</sup> befestigte Fläche) zurückgehalten werden. Das überschüssige Regenwasser sowie der Abfluss von öffentlichen Flächen werden über Mulden und Rigolen in zwei unabhängige Retentionsflächen geleitet. Generell wird dort der Abfluss zurückgehalten, versickert und verdunstet. Aufgrund der geringen Versickerungsleistung des Untergrundes wird jedoch bei Bedarf Oberflächenwasser aus beiden Retentionsflächen gedrosselt (2 x 16 l s<sup>-1</sup>) an den Vorfluter abgegeben. Ein detaillierter Plan sowie eine Analyse des Systems sind in Keßler et al. (2012) zu finden. Der Stadtteil Trier-Filsch verfügt über ein konventionelles Mischwassersystem, welches zum Einzugsgebiet des Hauptklärwerks Trier gehört.



Das (Kanal-)Teileinzugsgebiet Trier-Filsch verfügt über keinen Rückhalt und leitet mittels eines rein technischen Überlaufs direkt in den Vorfluter ein.

### 3.1.2 Mess

Das Einzugsgebiet der Mess befindet sich im Süden des Großherzogtums Luxemburg (Abbildung 6) und entwässert über Alzette und Sauer in die Mosel. Am Pegel Pontpierre ( $A_{EO}$  32,5 km<sup>2</sup>) beträgt der mittlere Abfluss circa 260 l s<sup>-1</sup>. Das Klima der Region ist bei einer mittleren Jahresdurchschnittstemperatur von 8,5 °C und einer mittleren Jahresniederschlagssumme von 841 mm (Zeitraum 1961-1990, Administration des services techniques de l'Agriculture) ozeanisch geprägt. Die Gutland Region ist charakterisiert durch die Gegensätze einer Schichtstufenlandschaft, welche sich in den mesozoischen Gesteinsschichten des Pariser Beckens ausgebildet hat. Das Einzugsgebiet der Mess befindet sich in den mergeligen Substraten des Mittleren Lias, welche überwiegend leicht geneigte Hänge ausbilden. Das Bachbett selbst ist in das weitläufige Tal bis zu 2 m eingetieft und weist steile Ufer auf. Das Einzugsgebiet unterliegt einer heterogenen Landnutzung. Den größten Flächenanteil stellen landwirtschaftlich genutzte Flächen dar, wobei das Verhältnis zwischen Ackerland und Grünland circa 1:3 beträgt. Der Anteil der Forst- und Siedlungsflächen (Abbildung 6) liegt jeweils bei etwa 10%.



**Abbildung 8: Einzugsgebiet der Mess mit Messstationen und Einleitungen an Regenwettertagen (RWT)**

Die Siedlungsgebiete im Einzugsgebiet verfügen über Mischkanalisationssysteme, mit Rückhaltebecken sowie direkten Überläufen in die Mess (Abbildung 8). Eine mechanisch-biologische Abwasserbehandlungsanlage (WTP) befindet sich in dem kleinen Dorf Reckange, welche ebenfalls in die Mess entwässert. Diese Kläranlage ist auf 3 500 Einwohnerwerte ausgelegt. Darüber hinaus werden Straßenabflüsse sowie die Abwässer von mehreren Aussiedlerhöfen dem Gewässernetz zugeführt.

## 3.2 Hydrologische und meteorologische Daten

Die hydrologischen Messstellen werden von der Universität Trier (Olewiger Bach) beziehungsweise dem Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann (CRP-GL) (Mess) betrieben. Die klimatologischen Daten wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) beziehungsweise der Administration des services techniques de l'Agriculture zu Forschungszwecken zur Verfügung gestellt. Die gewonnenen Wasserproben wurden im entsprechenden Labor (CRP-GL bzw. Universität Trier) vorbereitet und analysiert.

### 3.2.1 Wasserstands- und Abflussmessung

An der Messstelle Olewig-Kloster (Olewiger Bach) wird mit Hilfe eines Radarsensors (SebaPuls 20, SEBA) der Wasserstand (15-min Mittelwert) gemessen und anhand der Wasserstands-Abfluss-Beziehung in Abflüsse umgerechnet. An den Gebietsauslässen der Teileinzugsgebiete Trier-Petrisberg und Trier-Filsch sind jeweils Thomson-Wehre installiert. Die Wasserstände werden mit Drucksonden (Ott CTD/Ott Orpheus Mini, OTT) als 10-min/5-min Mittelwert erfasst und anhand der Wehrformeln die Abflüsse errechnet. Darüber hinaus wurden Temperatur und Leitfähigkeit mit Hilfe von Ott CTD (OTT), Starcon (UNIDATA) beziehungsweise WTW 340i (WTW) kontinuierlich aufgezeichnet. Die Messstelle Pontpierre (Mess) liegt circa 2 km flussaufwärts der Mündung, so dass der Pegel nicht durch rückstauendes Wasser im Mündungsbereich beeinflusst ist. Der Pegel ist mit einer Drucksonde (flow logger 4120, ISCO) zur Bestimmung des Wasserstands (10-min Mittelwert) sowie mit einem Messgerät (Cond 3310, WTW) zur kontinuierlichen Wassertemperatur- und Leitfähigkeitsmessung ausgestattet. Die Wasserstände werden mit Hilfe der ermittelten Wasserstands-Abfluss-Beziehung in Abflüsse umgerechnet.

### 3.2.2 Meteorologische Daten

Die synoptische Wetterstation „Trier-Petrisberg“ des DWD befindet sich im Norden des Einzugsgebietes Olewiger Bach (Abbildung 7). Die Niederschlagsdaten wurden als 10-min Niederschlagssummen vom DWD zur Verfügung gestellt. Die Station Trier-Petrisberg verfügt über mehrere Niederschlagssensoren. Für das Einzugsgebiet der Mess werden die klimatologischen Daten der Station „Reckange“ herangezogen, welche zentral im Einzugsgebiet liegt (Abbildung 8). Der Niederschlag sowie weitere meteorologische Parameter werden an der Station von der Administration des services techniques de l'Agriculture erhoben. Der Niederschlagssensor mit Kippwaage (15188 Lambrecht) ist in einem Meter Höhe aufgestellt und liefert 10-min Niederschlagssummen.

### 3.2.3 Probenahme

Die Abflussbeprobung erfolgte mit Hilfe von automatischen Probenehmern (ISCO 3700 und 6700) als Einzelstichproben. Die Autosampler wurden teilweise mittels Drucksonde oder Pegelindikator – in Abhängigkeit vom aktuellen Wasserstand – angesteuert. Die gewonnenen Proben wurden aufgrund von Wasserstand, Leitfähigkeit, Farbe und Geruch für die Analysen ausgewählt. Um die verschiedenen Phasen der Hochwasserwelle (Wellenanstieg, Abflussplateau und Rezensionsast) abzubilden, ergeben sich variierende Zeitintervalle von 10 min - 24 Stunden.

## 3.3 Chemische Analysen

Die ausgewählten Substanzen werden mit Ausnahme der Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) in der gelösten Phase untersucht. Im Nachfolgenden werden die

Methoden zur Analyse der verschiedenen Stoffgruppen verkürzt dargestellt, eine detaillierte Beschreibung findet sich in den entsprechenden Fachartikeln (Kapitel 4-6).

### 3.3.1 Probenvorbereitung

Die Proben werden bei 4 °C gelagert und binnen 48 Stunden analysiert. Für die Analysen der gelösten Substanzen werden die Proben über 0,6 µm Zellulose-Acetat-Filter filtriert. Die PAK-Gehalte werden aus der unfiltrierten, durch Schütteln homogenisierten Probe ermittelt. Der Schwebstoffgehalt der Proben ergibt sich aus den Differenzen der Filtergewichte und den entsprechenden Probenvolumen.

### 3.3.2 Anorganische Ionen

Die Konzentrationen der Anionen Chlorid, Nitrat-Stickstoff, Sulfat und Nitrit-Stickstoff werden mit Hilfe der Ionen-Chromatografie (733 IC, METHROM) bestimmt, ebenso die Alkali- und Erdalkalimetallionen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Eisen, Mangan und Zink werden mit Hilfe der Flammen-Absorptions-Spektrometrie (ContrAA 300, ANALYTIK JENA) quantifiziert. Die Konzentrationsbestimmung von Ammonium sowie Ortho-Phosphat erfolgt photometrisch (Lambda 2, PERKIN ELMER).

### 3.3.3 Pestizide

Zur Bestimmung von Glyphosat und AMPA werden 50 ml der filtrierten Wasserprobe mit FMOC-Cl (Fluorenylmethoxycarbonyl-Chlorid) über Nacht derivatisiert und via off-line SPE (Festphasenextraktion) über Water Oasis HLB Cartridges angereichert. Zur Analyse der restlichen Pestizide, darunter Isoproturon, Diuron und Metolachlor werden 200 ml der filtrierten Wasserprobe mit 200 µl Methansäure zur Stabilisierung angesäuert und mit Hilfe eines on-line SPE Verfahrens angereichert. Die Auftrennung und Quantifizierung erfolgt für alle Pestizide mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (Ultimate 3000 System, DIONEX und API 3200 triple-quadrupole tandem mass spectrometer mit Turbo IonSpray interface, APPLIED BIOSYSTEM/MDS SCIEX). Die Auftrennung von Glyphosat und AMPA erfolgt im Reversed-Phase Modus auf einer Nucleodur C-18 Gravity (MACHEREY NAGEL), die der übrigen Pestizide mit Hilfe einer Acclaim C18 (DIONEX).

### 3.3.4 Pharmazeutika und hormonaktive Substanzen

Zur Analyse der Pharmazeutika und hormonaktiven Substanzen wird 1 l filtrierte Wasserprobe mittels 25% Schwefelsäure auf pH 4 angesäuert und anschließend 3 ml Na<sub>2</sub>-EDTA 0,5 M zugegeben. Die Wasserproben werden binnen 24-48 h mit Hilfe eines automatisierten SPE-Verfahrens über Water Oasis HLB angereichert. Die Auftrennung und Quantifizierung erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (Ultimate 3000 System, DIONEX und API 3200 triple-quadrupole tandem mass spectrometer mit Turbo IonSpray interface, APPLIED BIOSYSTEM/MDS SCIEX). Die Auftrennung der Antibiotika und des Diclofenacs erfolgt im positiven Ionenspraymodus auf einer Zorbrax Eclipse Plus C18 (AGILENT), die von Ibuprofen und der Östrogene im negativen Ionenspraymodus auf einer Nucleodur C-18 Gravity (MACHEREY NAGEL).

### 3.3.5 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Analyse der 15 PAKs (EPA 1984, Dr. Ehrendorfer, Deutschland) erfolgt aus der unfiltrierten Probe mit Hilfe der Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von Dichlormethan. Die Proben werden vor der Aufbereitung mit internen Standards versetzt. Die Auftrennung wird mittels gekoppelter Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (HP 6890/5973inert, AGILENT) auf einer Zebron ZB-5ms (PHENOMENEX), die Quantifizierung im SIM-Modus durchgeführt.



## 4 Behavior and fluxes of dissolved pharmaceuticals and hormones

Behavior and fluxes of dissolved antibiotics, analgesics and hormones during flood events in a small heterogeneous catchment in the Grand Duchy of Luxembourg<sup>5</sup>

The objective of this investigation is to analyse the variations of xenobiotic concentrations and the fluxes of dissolved xenobiotics during runoff events in the small rural Mess catchment (35 km<sup>2</sup>) in the Southwestern part of Luxembourg. Sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones, dissolved nutrients, sulphate and chloride were measured to gather information about runoff generation. Typically, the highest values can be found during the first flush mainly in the rising limb of the flood hydrographs. The highest concentrations in eleven flood events are measured for ibuprofen (2,383 ng l<sup>-1</sup>), estrone (27 ng l<sup>-1</sup>) and diclofenac (20 ng l<sup>-1</sup>). From the tetracycline group tetracycline (9 ng l<sup>-1</sup>) itself is of relevance, while the sulfonamides are mainly represented by sulfamethoxazole (5 ng l<sup>-1</sup>). The variable patterns of chemographs are attributed to the heterogeneous runoff generation characterised by different reactions of storm overflows from the combined sewer systems. During single flood events, the fluxes of ibuprofen (maximum 24,000 mg), 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (122 mg), 17 $\beta$ -estradiol (32 mg) or estrone (274 mg) are rather low.

---

<sup>5</sup> Pailler, J.-Y., Guignard, C., Meyer, B., Iffly, J.-F., Pfister, L., Hoffmann, L., et al. (2009a). Behaviour and fluxes of dissolved antibiotics, analgesics and hormones during flood events in a small heterogeneous catchment in the Grand Duchy of Luxembourg. *Water, Air and Soil Pollution*, 203, 79-98. The final publication is available at <http://link.springer.com/article/10.1007/s11270-009-9993-z>.

## 4.1 Introduction and objectives

Recent years have seen a growing awareness of the wider environmental significance of xenobiotics (Daughton 2004; Bester et al. 2008). The amounts reaching surface water depend on rainfall pattern, hydraulic conditions, consumption, metabolism, degradation and disposal. The behaviour of xenobiotics including pharmaceuticals in the aquatic environment is partly unknown. The investigation of solute behaviour during storms provides useful information on water flow paths and solute sources, which are highly dynamic at storm-event scale. By understanding the processes regulating stream water solute concentrations, it may be possible to establish better management practices and policies to attenuate contaminant leaching from rivers into groundwater.

Moreover, knowledge of the rapid variation of nutrients or pharmaceuticals concentrations during storm runoff is fundamental for calculating corresponding loads exported from the catchments under investigation.

As an objective, this study investigates the rapid variations of xenobiotic concentrations and the fluxes of common dissolved pharmaceuticals during flood events in a small catchment. This study primarily investigates the behaviour, the concentrations and the fluxes of common dissolved pharmaceuticals during flood events. In addition to the determination of pharmaceuticals' concentrations, the main objective is to evaluate if these compounds can be used as tracer for floodwater originating from sewer systems, purification plants or sanitary systems. We describe the dynamic of 12 pharmaceutical compounds belonging to three compound categories: hormones (estrone, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol), analgesics (ibuprofen, diclofenac) and antibiotics (sulfathiazole, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine, tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline) in the small Mess catchment in Luxembourg. Because of its heterogeneous land use, different combined sewer systems with corresponding storm drainages, and variable soil properties, the catchment is typical of the Mid-European low mountain range.

## 4.2 State of the art

Xenobiotics have been detected in many parts of the water cycle (e.g. surface water, groundwater, precipitation). The analytical techniques have been improved significantly so that even small quantities in the range of some nanogram per liter can now be detected in surface water drinking water reservoirs (Donald et al. 2007). The input paths of those substances vary, but in most cases xenobiotics reach the surface water via sewage discharge either treated or untreated. Once in the brooks or rivers, the concentration and transport depend on hydraulic conditions including rainfall pattern and sewage overflow, on the properties of the substances themselves, including sorption, degradation and metabolism. However, the behaviour and ecological impact of most xenobiotics, including endocrine disruptors is partly unknown. Currently, a European cooperation in the field of scientific and technical research referred to as 'COST action 636-xenobiotics in the urban water cycle' attempts to understand, in an integrated manner, the sources, flow paths, fate and impact of xenobiotics on both humans and environment (<http://cost636xenobiotics.er.dtu.dk/>). This COST action on xenobiotics provides the tools for the integration of expertise in order to create the critical mass required as well as the network needed to assess the role of xenobiotics in the water cycle. The action includes a multidisciplinary approach with exchange of knowledge among experts and stakeholders on the specific topics allowing disseminating and discussing current results produced by scientists in Europe.

For many years, a growing interest for emerging micropollutants is covered by numerous publications (Ternes 2001a; Snyder et al. 2003). Worldwide, a vast array of pharmaceuticals, including antibiotics with sulfonamides (sulfathiazole, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine, sulfamethazine) or tetracyclines (chlortetracycline, oxytetracycline, tetracycline), analgesics (ibuprofen, diclofenac), alkylphenolic compounds (4-nonylphenol, 4-tert-octylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate) and hormones (estrone,  $17\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -ethinylestradiol) is detected (Davi and Gnudi 1999; Kolpin et al. 2002; Renew and Huang 2004; Hernández et al. 2007). Many investigators using increasingly sensitive analytical techniques have reported finding trace quantities of xenobiotics and corresponding metabolites in wastewater treatment plant effluents, surface waters, groundwater and even drinking water (Halling-Sorensen et al. 1998; Ternes 2001a; Heberer 2002a; Williams 2005).

In addition to the literature research, the selection of the compounds under investigation is a result of the discussions during the above-mentioned COST action 636, where also a questionnaire on the relevance of xenobiotics has been set up. The result is a 'cocktail' of emerging substances, some retained in wastewater treatment; others are also transported particle-bound in surface waters, and other substances that metabolise under varying environmental conditions. Finally, the 12 molecules analysed belong to three families of hormones (estrone,  $17\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -ethinylestradiol), antibiotics (sulfonamides: sulfathiazole, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine, tetracyclines: tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline) and painkillers (ibuprofen, diclofenac).

The discussions show that among pharmaceuticals, sulfonamides and tetracyclines represent two classes of antibiotics that are widely used for prevention (only veterinary) and treatment of diseases. Sulfonamides are antibacterial agents, commonly used in human and veterinary prophylaxis (only veterinary) of infection, in the treatment of diseases and as growth promoters (Yang et al. 2005). Many authors believe that among the emerging contaminants, antibiotics are the biggest concern because of the possibility to provoke antibiotic resistance (Erickson 2002). Sulfonamides have the potential to resist degradation. Furthermore, they are hydrophilic enough to be transferred into water and inhibit the efficiency of microorganisms involved in wastewater bio treatment (Díaz-Cruz and Barceló 2005; Stoob et al. 2005).

Tetracyclines are broad-spectrum antibiotics highly effective against numerous gram-positive and gram-negative bacteria. Due to those properties they are very popular in treating humans (for example tetracycline and oxytetracycline) and animals (tetracycline, chlortetracycline and oxytetracycline). Tetracyclines are very soluble in water due to the presence of hydroxyl groups (Babić et al. 2006).

Painkillers like ibuprofen and diclofenac are non-steroidal antiinflammatory drugs commonly used to reduce pain, fever and inflammation. Because of their solubility, these polar pharmaceuticals deserve particular attention (Petrovic et al. 2003). In the Grand Duchy of Luxembourg local pharmacies state that these painkillers are often bought and used in the area of investigation (personal communications).

The hormones are among the more nonpolar pharmaceuticals and are widely detected in sludge (Andersen et al. 2005). Nevertheless, hormones, natural or synthetic, are also a great concern in water because of their endocrine-disrupting effects on wildlife, even at lower concentrations down to  $\text{ng l}^{-1}$  range (Sower et al. 2000; Gabet et al. 2007). In vivo studies have shown that exposure of fish to 1 to  $10 \text{ ng l}^{-1}$  of  $17\beta$ -estradiol (Routledge et al. 1998) or  $0.1 \text{ ng l}^{-1}$  of  $17\alpha$ -ethinylestradiol (Purdom et al. 1994) may cause feminisation in some species of male wild fish. Even low concentrations are likely to

cause negative effects on biological systems (Halling-Sorensen et al. 1998; Yang et al. 2000). Kidd et al. (2007) demonstrate that the concentrations of estrogens and their mimics (weaker estrogen mimics such as nonylphenol) observed in freshwaters can impact the sustainability of wild fish populations. They highlight the collapse of a fish population in a pond after exposure to a synthetic estrogen (17 $\alpha$ -ethinylestradiol). Estrogens, produced by mammal excretion, are potent endocrine receptor modulators. Estrogens investigated in this work are the hormones 17 $\beta$ -estradiol, estrone and the synthetic contraceptive active substance 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. Concerning estrogens, the main sources are natural ones, with the exception of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol that is mainly introduced via wastewater treatment plants (Schulman et al. 2002).

Besides liquid-liquid extraction, solid-phase extraction (SPE) is widely used in the determination of the contaminants from environmental water samples like surface water (Titato and Lancas 2005). Traditionally, SPE with different reverse phase sorbents has been the preferred technique for the extraction of estrogens from water samples. According to acidic non-steroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen, diclofenac) some authors found C-18 sorbents as the best (Ahrer et al. 2001) unlike some others preferring polymeric sorbents like OASIS HLB cartridges (copolymers of lipophilic divinylbenzene and the hydrophilic and N-vinylpyrrolidone) (Wissiack et al. 2000; Quintana and Reemtsma 2004).

Historically, most of the analytical methods reported in the literature for pharmaceutical compounds analysis are based on gas chromatography mass spectrometry or fluorescence spectrometry connected to a time-consuming derivatisation method for acidic molecules to enhance the detection (Ternes 2001b; Shareef et al. 2006). However, in the last decades, liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS-MS) is indicated as the technique of choice to assay polar pharmaceuticals, and is especially suitable for environmental analysis because of its high selectivity and sensitivity (Gros et al. 2006; Hernandez et al. 2007; Kasprzyk-Hordern et al. 2008; Kim and Carlson 2007).

In comparison with nutrients or other pollutants like heavy metals, the amount of pharmaceuticals and their bioactive metabolites being introduced into the environment by excretion or disposal of unused or expired products is likely low (Larsen et al. 2007; Steiner et al. 2007). However, their continuous environmental input may lead to a high long-term effect and might cause adverse effects on human health and wildlife. Depending on the rainfall distribution, the whole of a basin responds to a precipitation event. The resulting flood wave introduces a pattern of interrelated processes, which occur in the vegetation, soil, bedrock, man-made structures, channel and in the different parts of the basin. Furthermore, the runoff generation process depends on the catchment scale (Didszun and Uhlenbrook 2008). Owing to the heterogeneity of the geology and land use, many sources for solutes can be found, such as diffuse and point sources of wastewater, tile drains and variable inputs from groundwater and soil water. The highest pollutant concentrations in small surface waters are mainly reached during the first flush effects, especially during the rising limb of the flood hydrographs (Krein et al. 2007). A large number of the compounds under investigation reach our surface waters after passing through municipal sewage plants (Heberer 2002a) or through diffuse pollution and land runoff (Hanselmann et al. 2003). The work of Kolodziej et al. (2004) indicates that dairy wastewater can lead to detectable concentrations of steroid hormones in surface waters and that the relevant concentrations exhibit considerable temporal and spatial variation. Livestock feed lots are also potential sources of estrogenic compounds from excretion of



hormones in manure and urine (Hanselmann et al. 2003). Hummel et al. (2006) investigated the analysis and the behaviour of pharmaceuticals also in small rivers.

As an objective, this study investigates the rapid variations of dissolved xenobiotic concentrations and the fluxes of common dissolved pharmaceuticals during flood events in a small catchment.

Limited information is known to the authors regarding the substance behaviour as a direct answer to runoff generation during flood events for small catchments. Many headwater basins are heterogeneous mainly as a result of variable and complex subsurface configurations (soil conditions, bedrock). Therefore, we are going to investigate the relationship between runoff generation and corresponding substance behaviour. The investigation of solute behaviour during storms provides useful information on water flow paths and solute sources, which are highly dynamic at storm-event scale. Moreover, knowledge of the concentrations and the behaviour of pharmaceuticals are fundamental for calculating pollutant loads exported from the catchments under investigation.

## 4.3 Material and methods

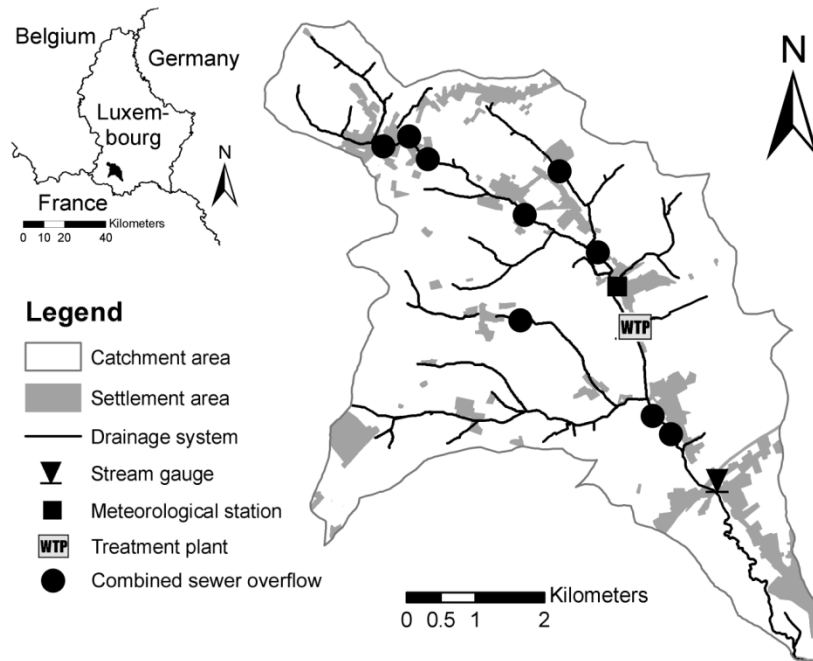
### 4.3.1 Area under investigation

The Grand Duchy of Luxembourg is divided into two natural regions, the Oesling in the north (225-559 m above sea level) and the Gutland in the south (140-440 m above sea level). Geology of the northern part of Luxembourg mainly consists of schists and phyllades of the Ardennes massif, with deep V-shaped valleys. The soil texture is mainly silty and mixed with gravels. Forests cover the slopes and agriculture prevails on the plateaus. The Gutland region is characterised by a cuesta landscape where large gentle sloped valleys occur on marly substrates, contrasting with the deeply cut Luxembourg sandstone. Most residential areas and industries are located in the Gutland, alternating with forest, agriculture and grassland.

By passing above the Ardennes massif, the dominating westerly atmospheric fluxes are causing annual rainfall totals in the Grand Duchy exceeding 900 mm. December, January and February are the wettest months (more than 100 mm), while April, August and September are the driest months (less than 70 mm) on average. The mean monthly temperature at Luxembourg airport (1971-2000) is characterised by an unimodal distribution. January is the coldest month (0°C) and July the warmest month (16.9°C). Monthly potential evapotranspiration values vary from 81.8 mm in July to 13.5 mm in December (Luxembourg airport, 1971-2000). The runoff regime is of pluvial oceanic unimodal type, with high runoff occurring during winter (maximum runoff in February) and low runoff occurring in summer (minimum runoff in September).

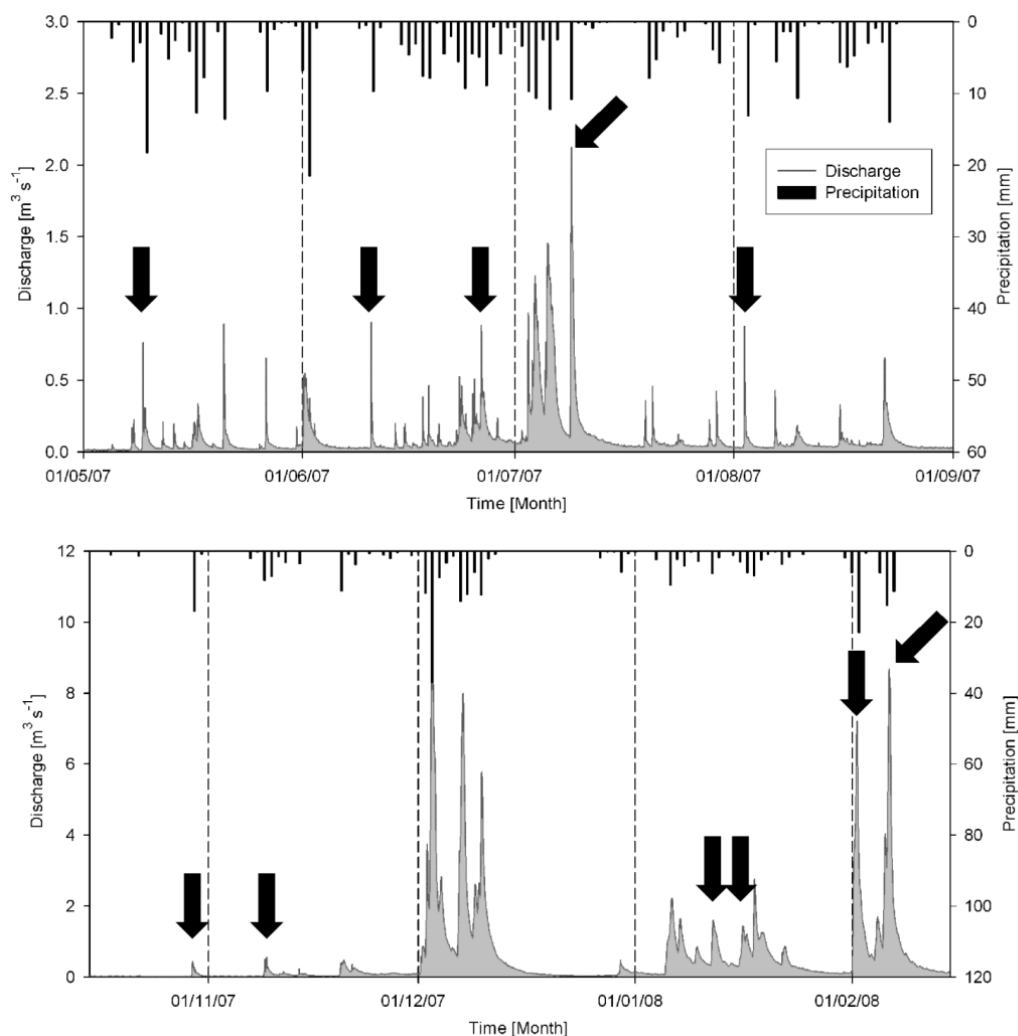
Hydrological measurements are conducted in the small Mess catchment in the southwestern part of the Grand Duchy of Luxembourg (Figure 9). The basin has a total surface area of 35.6 km<sup>2</sup>. Marls and sandy marls of the sedimentary Paris basin dominate the lithology (93% Lias bedrock, 7% alluvials near the stream network). The marly bedrock is considered as being mostly impermeable. Luvisols, pelosoils, planosoils, fluvisols and gleysoils are dominating, with a silty-clayey to clayey texture. The land use in the basin consists of grassland (58%) and arable land (22.7%); forest is about 9.7%, urban areas amount to 9.6%. Runoff from several roads, effluents from small industries and untreated wastewaters from solitary farms and storm drainages of the combined sewer system influence river water quality. A mechanical-biological sewage water treatment plant is located in the small village of Reckange. This purification plant is connected with 3,500 inhabitants (800,000 m<sup>3</sup> sullage per year). Housing areas are drained by a combined sewage water system with nine storm

control reservoirs (Figure 9). A meteorological station of the 'Administration des services techniques de l'Agriculture' (Agriculture Administration) is recording the most important hydro-climatological parameters like air temperature and humidity (both in 2 m above ground). Rainfall (1 m above ground) is measured in 10 min intervals with a heated tipping bucket rain gauge (Lambrecht 15188). This station is located about 3 km north of our stream gauge in the middle of the catchment area. The stream gauge (ISCO 4120 flow logger, pressure probe) in the community of Pontpierre registers 15-min average water levels. The mean discharge of the Mess was of  $268 \text{ l s}^{-1}$  in the year 2006, with a specific runoff of  $7.5 \text{ l s}^{-1} \text{ km}^{-2}$ . During the same year, a total of 260 mm of 876 mm rainfall had been transformed into discharge.



**Figure 9: The Mess basin in the southwestern part of the Grand Duchy of Luxembourg: drainage system, settlement areas and measurement network. Please note the single sewage water treatment plant and the nine storm drainages of the sewer systems as the main sources for pharmaceuticals**

In summer, multi-peaked flood waves, which can be traced to consecutive contributions of tributaries and the rainfall patterns, are characteristic in the catchment. Especially thunderstorms produce runoff events characteristic of a steep gradient and a relatively short outlet. Precipitation events of very small intensities and amount are indicated by small discharge peaks, which result predominantly from the runoff from impervious surface areas. These events are often registerable only through a negative peak in the conductivity when low-mineralised water is passing the measurement station. The long-lasting, low-intensity winter precipitations cause singular broad discharge maxima, which are primarily composed of laterally flowing soil water and groundwater (Figure 10). Please note the four times higher scaling of the discharge axis in wintertime. In Figure 10 we also indicated eleven flood events sampled for xenobiotic analysis, five in the warm season from May to September 2007 and six in the cold period between November 2007 and February 2008.



**Figure 10: Typical summer and winter rainfall-runoff behaviour of the Mess River. Flood waves analysed regarding xenobiotics are marked with an arrow**

### 4.3.2 Sampling

The time steps for water-level measurements average 15 min, as the runoff events are variable in very short time periods. Discharge is obtained with level-to-flow conversions applying the Manning equation. ISCO autosampler with 1-l glass bottles (24 bottles) were connected to the flow loggers in order to trigger the sampling after a fixed water level is reached. Subsequently, sampling is performed at different intervals throughout the whole duration of the investigated events. Every sample is a spot sample and not a composite one, collected during a certain time span. A representative selection of samples has been chosen for analysis selected according to electrical conductivity (WTW 197i conductivity meter), water colour or smell. Conductivity highlights the presence of new (rainfall) and old water during flood events. Low conductivity values are an indication of runoff from paved areas (e.g. roofs, streets, sewer systems, general surface runoff) in the Mess basin. Furthermore, a conductivity peak in the rising limb of the flood events indicates a first flush from the catchment area supposed to be contaminated by xenobiotics. Many studies have identified the first flush phenomenon as being a relatively high load of pollutants in the initial phases of runoff events (Hatt et al. 2004; Lee et al. 2002).

In total, between October 2006 and May 2008, 29 flood events were investigated for the analysis of nitrate, nitrite, chloride and sulphate. Eleven of these floods were additionally investigated in terms

of dissolved hormones. Ibuprofen was analysed in nine floods, and all the other compounds under investigation in the last seven flood events. In every event 24 bottles were sampled. We selected six bottles to analyse the xenobiotics under investigation. Furthermore, at base flow grab samples were taken by hand to investigate low flow conditions before and after the flood events under investigation. In addition to the sampling described above, during March 2007 and May 2008, 19 samples were taken from the outflow of a local sewage water treatment plant.

### 4.3.3 Chemical analysis

All samples were stored at 4°C in the dark and processed immediately as described below. The electrical conductivity was measured with a WTW 197i conductivity meter. The amount of suspended matter was analysed by weight difference of the filters (WHATMAN GF/F glass fiber filters), 0.6 µm (itn pore size) drying the material for 2 h at 105°C. Chloride (Cl<sup>-</sup>), nitrite-nitrogen (NO<sub>2</sub>-N), sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and nitrate-nitrogen (NO<sub>3</sub>-N) were determined by ion chromatography (Dionex DX-500). In addition, the ammonium-nitrogen (NH<sub>4</sub>-N) of the filtered sample has been determined by the indophenols' blue method (Rodier 1996). For the quantification of the endocrine disrupting compounds, 1 l of water was double filtered on 3 µm fiber filters (Pall Corporation) and on 0.45 µm cellulose acetate filters (Sartorius). Afterwards the samples were acidified to pH 4 with sulphur acid, supplemented with 5 ml of Na<sub>2</sub>-EDTA (0.13 M) and stored at 4°C until extraction.

After the sample preparation we applied, a solid phase extraction by an Autotrace SPE workstation (Caliper). OASIS HLB (hydrophilic-lipophilic balance) (Waters) is the sorbent of choice after pre-tests with polymeric (EASY, BONT ELUT PLEXA) or reverse phase sorbents (C18<sub>EC</sub>). Moreover, the addition of Na<sub>2</sub>-EDTA prevents a complexation of tetracyclines with divalent and trivalent metal ions. Furthermore, pH 4 was adjusted to keep the pharmaceuticals neutral for a better retention on the sorbent.

One liter of the sample was loaded on 200 mg-6 ml OASIS HLB solid phase extraction cartridges at 10 ml min<sup>-1</sup>. The sorbents have been previously conditioned using first 5 ml of methanol and after this 5 ml of water at pH 4. After loading, the cartridges were rinsed with 5% of methanol (95% water) (5 ml) and dried with a nitrogen stream for 15 min. All compounds under investigation were eluted using methanol (2x5 ml). Extracts were concentrated to dryness using a gentle stream of nitrogen and redissolved in 1 ml of a mixture of water/acetonitrile 95/5. The same protocol is applied to recovery experiments, including the filtration step, but on 100 ml of Milli-Q water with standards. Chemicals for standards, recovery experiments and sample preparation were purchased from Riedel De Haën (sulfonamides, tetracyclines), Sigma-Aldrich (diclofenac sodium salt) and from LGC Promochem (hormones, ibuprofen). Solvents and additives were purchased from Biosolve (acetonitrile, methanol, ammonium acetate, formic acid ULC/MS-grade), from Biowhittaker (Na<sub>2</sub>-EDTA) and from Merck (sulphur acid). Ultra-pure water was prepared with a Milli-Q water purification system (Millipore).

The chromatographic system consists of an Ultimate 3000 Intelligent LC system (Dionex) with a binary high-pressure gradient pump (HPG-3200), an autosampler (WPS-3000) and a thermal compartment (TCC-3100). The detector used is a triple quadrupole tandem-mass spectrometer API 3200 (Applied Biosystem) with ESI/APCI interface. The chromatographic column consists of a NUCLEODUR C-18 ISIS column (125x2 mm) with a 3 µm particle size (Macherey Nagel). All samples were analysed using LC/MS-MS in the positive (PI) (sulfonamides, tetracyclines, diclofenac) and negative (NI) (estrogens, ibuprofen) electrospray ionisation mode. In positive mode, solvent A was

Milli-Q water with 0.1% formic acid and solvent B was acetonitrile with 0.1% formic acid. The gradient started with 5% B, increased to 30% in 10 min to 95% in 5 min, kept at 95% for 5 min and returned to initial composition in 1 min for a final run time of 25 min. The mobile phase flow rate was 0.25 ml min<sup>-1</sup> and the column was kept at a temperature of 35°C. The injection volume was 25 µl; all molecules eluted within 15 min. In negative mode, solvent A was Milli-Q water with 10 mmol ammonium acetate and solvent B was acetonitrile. The gradient was 20% B the first minute, increased to 70% in 14 min, kept at 70% for 1 min and returned to initial composition in 1 min for a final run time of 20 min. The mobile phase flow rate was 0.25 ml min<sup>-1</sup> and the column was kept at a temperature of 30°C. The injection volume was 25 µl; all the molecules eluted within 11 min.

The API 3200 triple quadrupole mass spectrometer acquired under multiple reaction-monitoring mode, with the choice of two fragments for each molecule for the selectivity. Each compound was analysed separately by flow injection analysis, in positive and negative mode, to find the optimum parameters (voltages and gas flows) for maximum intensities. In PI mode optimised curtain, nebuliser and collision gas flow settings were operated respectively at a pressure rate of 30, 40 and 5 psi; the drying gas flow was 55 psi, the drying gas temperature in the ESI source was set at 650°C and the ion spray voltage at 5,500 V; in NI mode optimised curtain, nebuliser and collision gas flow settings were operated respectively at a pressure rate of 20, 45 and 5 psi; the drying gas flow was 45 psi, the drying gas temperature in the ESI source was set at 650°C and the ion spray voltage at -4,500 V. Table 2 recapitulates the molecular weight of the compounds under investigation and relevant technical settings.

**Table 2: Substance specific HPLC MS parameters**

Compound	Molecular weight	Precursor Ion	Declustering potential	Product ions		Collision energy		Retention time
	[g mol <sup>-1</sup> ]	[m z <sup>-1</sup> ]	[V]	Quantifier	Qualifier	Quantifier	Qualifier	[min]
Sulfathiazole	255.32	256.1	31	156	92.1	19	35	4.82
Sulfamethoxazole	253.28	254.1	36	92	156	37	21	9.01
Sulfadimethoxine	310.33	311.2	56	156.1	92.1	29	41	11.14
Sulfamethazine	278.33	279.2	41	92.1	124.2	39	35	6.44
Tetracycline	480.9	479.2	36	154.2	98.2	37	57	5.29
Oxytetracycline-HCl	496.9	445.3	36	410.1	154.2	27	33	5.01
Chlortetracycline-HCl	515.35	461.2	26	426.1	201	23	23	7.36
Ibuprofen	206.28	205.1	-20	161.1	159.2	-8	-10	6.01
Diclofenac-Na	318.1	296.1	26	214.2	215.3	47	23	14.45
Estrone	270.37	269.1	-70	145.1	143.1	-52	-74	10.79
17β-Estradiol	272.39	271.1	-85	145.2	143.1	-54	-74	9.69
17α-Ethinylestradiol	296.41	295.1	-80	145	143.1	-58	-70	10.59

A calibration curve of 1 to 100 ng ml<sup>-1</sup> was used to quantify the xenobiotics. After the final calculation the major part of the molecules was successfully quantified at 1 ng l<sup>-1</sup> except for 17β-estradiol (3 ng l<sup>-1</sup>) and 17α-ethinylestradiol (6 ng l<sup>-1</sup>). The quantification limit (LOQ) is determined as the ratio 10:1 signal to noise and the detection limit (LOD) as the ratio 3:1 signal to noise. Table 3 highlights the recovery data for antibiotics, anti-inflammatory drugs and hormones. The choice of a single extraction method on HLB cartridges was a compromise between recovery of extraction and the ease of the method. Our method is easier to perform and less time and materials consuming compared to separate extractions by class of molecules (which also use different cartridges and more solvents) and led to efficient recoveries for sulfonamides (75-85%), analgesics (80-95%) and hormones (80-90%). The recovery of tetracycline group was sufficient.

**Table 3: Average recovery data (%) and corresponding standard deviations (SD) for antibiotics, anti-inflammatory drugs and hormones (n=4)**

Substance	Average [%]	SD[-]
Ibuprofen	95.1	6
Sulfadimethoxine	93.9	4
Diclofenac	90.7	5
Sulfamethoxazole	86.4	3
Sulfamethazine	85.2	3
Estrone	82.9	6
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	81.6	6
17 $\beta$ -Estradiol	81.2	3
Sulfathiazole	78.9	6
Oxytetracycline	63.6	7
Tetracycline	52.6	4
Chlortetracycline	27.1	4

#### 4.4 Results

There are research papers dealing with the analysis of dissolved hormones and analgesics but only few investigate the concentrations of antibiotics in small surface waters, not to mention the flood kinetics of dissolved sulfonamides or tetracyclines. Table 4 illustrates the concentrations of our 12 compounds under investigation in floodwater of the Mess catchment. Furthermore, it highlights our detection limit and the limit of quantification. The pharmaceutical concentrations are comparable with those detected by other authors in different but - due to a lack of investigations - mainly larger river systems. The highest concentrations are measured for ibuprofen (2,383 ng l<sup>-1</sup>), estrone (27 ng l<sup>-1</sup>) and diclofenac (20 ng l<sup>-1</sup>). From the tetracycline group tetracycline (9 ng l<sup>-1</sup>) and oxytetracycline (7 ng l<sup>-1</sup>) are of relevance, the sulfonamides are mainly represented by sulfamethoxazole (5 ng l<sup>-1</sup>).

**Table 4: Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in comparison to other studies, detection limit and limit of quantification**

Substance	n	n (>LOQ)	Maximum Value [ng l <sup>-1</sup> ]	Mean (n > LOQ) [ng l <sup>-1</sup> ]	St. dev. (n > LOQ) [ng l <sup>-1</sup> ]	Detection Limit [ng l <sup>-1</sup> ]	Limit of quantific. [ng l <sup>-1</sup> ]	Maximum values of other surface water studies [ng l <sup>-1</sup> ]
Estrone	66	36	27	6	5	0.3	1	12 <sup>c</sup> , 4 <sup>i</sup> , 3 <sup>j</sup>
17 $\beta$ -Estradiol	66	6	6	5	1	1	3	6 <sup>c</sup> , 6 <sup>h</sup> , 4 <sup>i</sup> , 3 <sup>j</sup>
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	66	1	6	6	-	2	6	1 <sup>c</sup> , 0 <sup>f</sup> , 5 <sup>i</sup> , 3 <sup>j</sup>
Ibuprofen	54	54	2,383	87	322	0.3	1	2,010 <sup>a</sup> , 370 <sup>b</sup> , 150 <sup>d</sup> , 200 <sup>e</sup>
Diclofenac	42	18	20	6	6	0.3	1	8 <sup>a</sup> , 60 <sup>d</sup> , 380 <sup>e</sup>
Sulfathiazole	42	5	2	2	1	0.3	1	10 <sup>g</sup>
Sulfamethazine	42	0	-	-	-	0.3	1	0 <sup>g</sup>
Sulfamethoxazole	42	13	5	2	1	0.3	1	20 <sup>a</sup> , 2 <sup>b</sup> , 5 <sup>d</sup> , 0 <sup>f</sup> , 80 <sup>g</sup>
Sulfadimethoxine	42	0	-	-	-	0.3	1	40 <sup>g</sup>
Tetracycline	42	10	9	4	2	0.3	1	20 <sup>g</sup>
Oxytetracycline	42	14	7	3	1	0.3	1	10 <sup>g</sup>
Chlortetracycline	42	1	3	3	-	0.3	1	40 <sup>g</sup>

LOQ = limit of quantification

<sup>a</sup> Roberts and Thomas, (2006), Tyne River, UK

<sup>b</sup> Kasprzyk-Hordern et al., (2008), Taff River, UK

<sup>c</sup> Laganà et al., (2004), Tiber River, Italy

<sup>d</sup> Gros et al., (2006), Ebro River, Spain

<sup>e</sup> Heberer, (2002b), Berlin groundwater, Germany

<sup>f</sup> Zuccato et al., (2005), Po River, Italy

<sup>g</sup> Kim and Carlson, (2007), Cache la Poudre River, Colorado, USA

<sup>h</sup> Dorabawila and Gupta, (2005), Maryland Rivers, USA

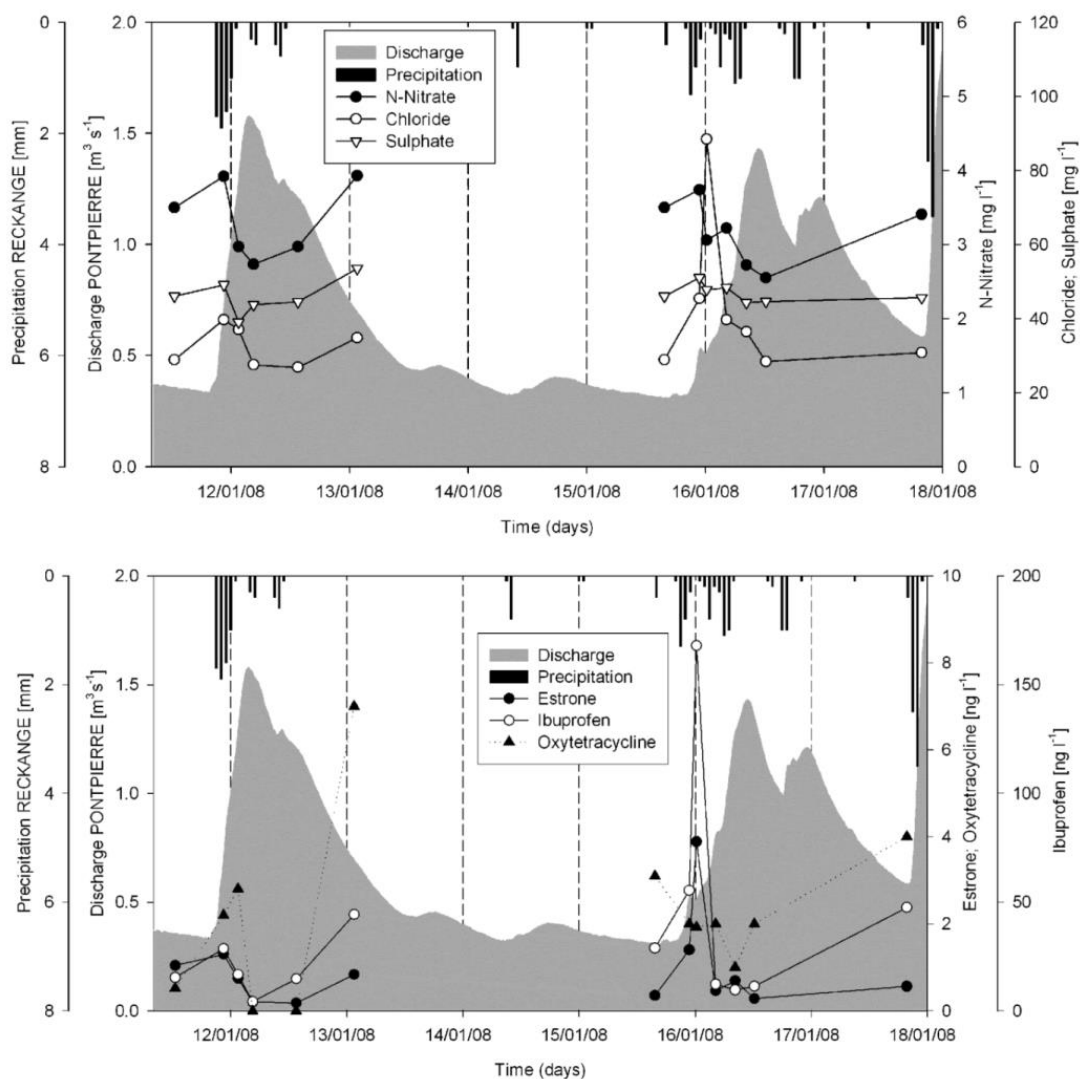
<sup>i</sup> Kuch and Ballschmiter, (2001), River Water South Germany

<sup>j</sup> Cargouët et al., (2004), Seine, France

#### 4.4.1 Chemographs of dissolved pharmaceuticals during flood events

Chemographs are the different variables as a function of time. The time series of xenobiotic concentrations are plotted in parallel to discharge and pluviographs. Our pattern recognition aims to classify the chemographs and hydrographs based on their structure. Krein and Symader (2000) as well as Kurtenbach and Krein (2007) illustrate different examples of this technique.

Depending on the size of the event, the whole of a basin responds to a precipitation event. The resulting flood wave introduces a pattern of processes, which take place in the vegetation, soil, bedrock, man-made structures, channel and in the different parts of the basin. To provide a better insight into the runoff generation process and to figure out further information about possible sources of pharmaceuticals, Figure 10 shows a series of two typical winter flood events with corresponding chemographs. These are the result of two cyclonal rainfall events crossing the basin. In the Mess basin, during winter runoff events the largest dilution mostly occurs some hours before the discharge maximum. This dilution is mainly induced by rainwater runoff from paved surface areas like streets or roofage. Furthermore, the spillways of the sewage system storm water retention basins and the sewage water treatment plant deliver larger volumes of rainwater and high quantities of diluted sewerage water.



**Figure 11: Chemographs of  $\text{NO}_3\text{-N}$ , chloride, sulphate and selected dissolved xenobiotics in a series of two typical winter flood events during January 2008 in the Mess catchment**

The chemographs of  $\text{NO}_3\text{-N}$  run mostly parallel to the chloride and sulphate concentrations. In the falling limb of the flood waves, the  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations rise faster than chloride or sulphate. During this period of the flood, water is primarily composed of laterally inflowing soil water with higher  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations (Elrashidi et al. 2005; Poor and McDonnell 2007) and higher concentrations of dissolved oxytetracycline. The environment may be exposed to veterinary medicines administered to livestock through the application of organic fertilisers, especially by slurry that was applied to the arable fields. In this context, drained clay soils - also characteristic for the Mess basin - has been identified as an important mechanism by which pollution of surface waters with oxytetracycline can occur (Kay et al. 2004; Li et al. 2008).

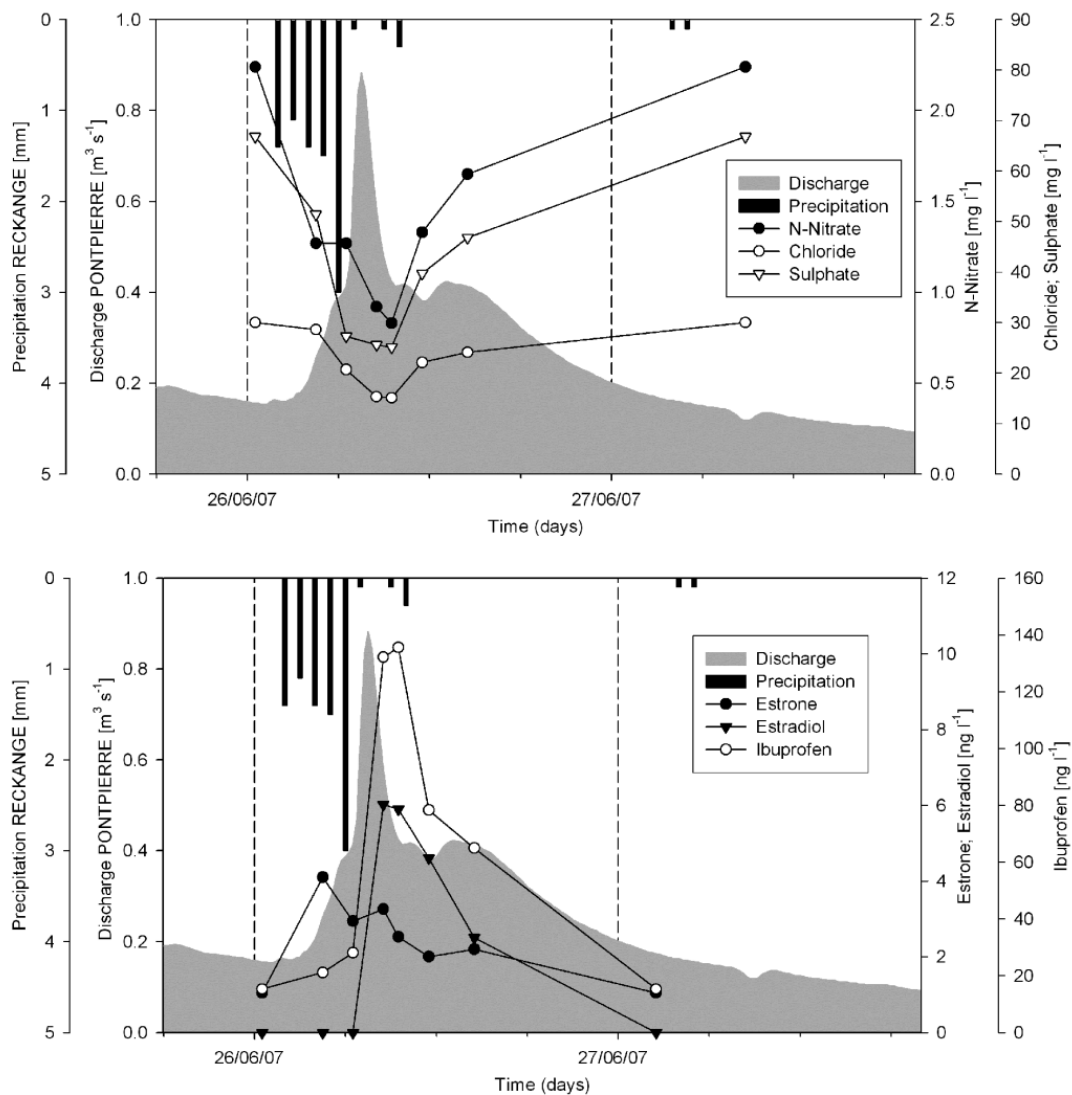
The sewage system in the area of investigation flushes untreated wastewater into the brook. This can be deduced from the increased fluxes of dissolved xenobiotics, mainly dissolved estrone and ibuprofen in the rising limb in the flood wave on January 16th. In parallel, the same sewage system mobilises dissolved chloride. This is caused by the use of thawing salt that was mobilised by the rainfall event. No oxytetracycline peak occurs at the same moment, so the source of dissolved estrone, ibuprofen and deicing salt seems to be a single overflow of the combined sewage water system some hundred meters upstream of our gauging station. Oxytetracycline shows higher concentrations in the falling limb of this event where laterally inflowing soil water is dominant.

Both events highlighted in Figure 11 are very similar according to their amount of rainfall (8.1 versus 8.7 mm), rainfall intensity (1.9 versus 1.3  $\text{mm l}^{-1}$ ) and total discharge (129,000  $\text{m}^3$  versus 157,000  $\text{m}^3$ ). Also the loads of sulphate (6 versus 7 tons) and  $\text{NO}_3\text{-N}$  (417 versus 458 kg) achieve same orders of magnitude. However, the freight of ibuprofen rises 66% from wave 1 (2,661 mg) to wave 2 (4,411 mg); estrone (49 mg in wave 1, 71 mg in wave 2) increases 45%. On the other hand, the load of  $17\alpha\text{-ethinylestradiol}$  decreases by 87% (122 in wave 1, 16 mg in wave 2). It seems that the antecedent condition, such as antecedent precipitation quantities, for some compounds result in an exhaustion of potential sources, so that less material is at the disposal of a subsequent event. For other compounds, the input into the rivers is facilitated in a second runoff event. Here it could be crucial, which retention volumes in the combined sewer system are already filled up, so that less retention is possible by ensuing events.

In summer, the catchment area shows a fast and distinct runoff response. Due to short thunderstorms of high precipitation intensity the hydrograph peak occurs 15 to 30 min after the precipitation started (Figure 12). The discharge increase is brought about by overland flow, the influx of surface water from the road network, as well as from residential areas in the vicinity of the stream gauge. In comparison to the behaviour of the nutrient chemographs, it is clearly more difficult to postulate recurring characteristics of the processes controlling the xenobiotics chemographs. This is due to the highly variable anthropogenic factors like the changing amount of pharmaceutical consumption, sewage water treatment plant control programs or the heterogeneous runoff generation characterised by different reactions of several storm overflows from the combined sewer systems. During summer flash flood events, it is remarkable that the maximum pharmaceutical content - in parallel to the maximum dilution of major ions - is reached 2 h after the discharge maximum (Figure 12). This can be explained by the kinematic wave effect that has a large impact on the relationship between the hydrograph and dissolved substances (Krein and DeSutter 2001). The time of travel of a flood wave is not equal to the ratio of channel length and velocity at crest flow. Because a flood wave travels at the wave celerity, which is greater than the mean water velocity, there is a lag in the arrival of the floodwater behind the rise in stage. This also means that the variation in time

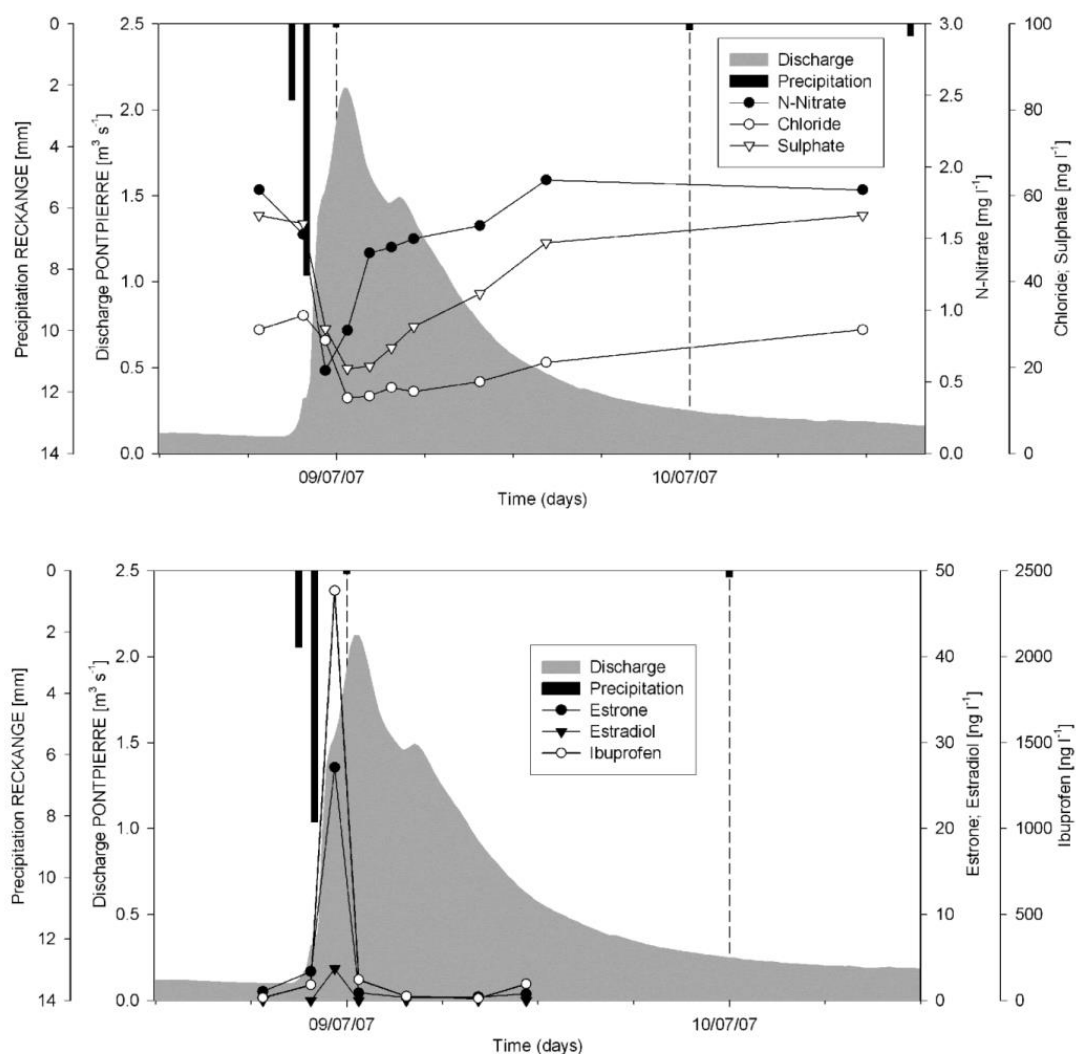


of the concentration of various dissolved compounds will lag behind the discharge variation. This lag between the phases is extremely significant in the interpretation of discharge-connected chemographs at the water gauge. One isolated part of the hydrograph cannot necessarily be assigned to the chronologically corresponding pharmaceutical chemographs. Therefore, the investigation for the substance sources is made more difficult because the source material arrives at the gauges after the discharge reaction. Based upon the flood event on June 26 (Figure 12), the peak flow and the highest concentrations of dissolved pharmaceuticals - travelling downstream - separated more and more from each other. This lag can amount to more than 30 min for a single kilometer (Kurtenbach et al. 2006). In addition, dissolved estrone seems to have another source because its chemograph shows a totally different behaviour with the highest concentrations at the beginning of the rising limb and a constant dilution thereafter. The loads of ibuprofen are high (1,909 mg), especially in comparison with the flood events in the winter half year. On the 11th of January 2008 for example, we measured a transport of 2,661 mg, although the total discharge amounts to nearly the fivefold of the June 26 event. That is particularly due to the altogether higher concentrations during summer flood events in the Mess basin. Furthermore, the flood wave on June 26 is characterised by the highest estradiol loads of all events and the only one where  $17\beta$ -estradiol is higher than the estrone load.



**Figure 12: Chemographs of selected dissolved anions, estrone,  $17\beta$ -estradiol and ibuprofen during a flash flood event on June 26, 2007 in the Mess catchment**

This early reacting source of dissolved estrone is also active in the flood of July 9, 2007. Figure 13 illustrates a runoff event with a distinct flush effect directly in the initial rising limb, about 1 h before the discharge peaks. Because of the long transport distance and the kinematic wave effect, the corresponding source cannot originate from the sewage water treatment plant. This evidence speaks for the presence of a fast reacting source in the vicinity of the stream gauge leading to a distinct inflow of pharmaceuticals. It appears that the settlement of the municipality 1 km upstream of the gauging station (see Figure 9) flushes untreated wastewater via combined sewer overflow into the brook, which mobilises pharmaceuticals originating from the local sewage system, which is mainly contaminated with dissolved estrone and ibuprofen. In addition, this wave of July 9, 2007 exhibits the highest pre-rainfall amount for 7 days (41 mm). The retention basins of the combined sewer system are filled and a retention of diluted waste water has been reduced. This can possibly explain the high first flush concentrations.

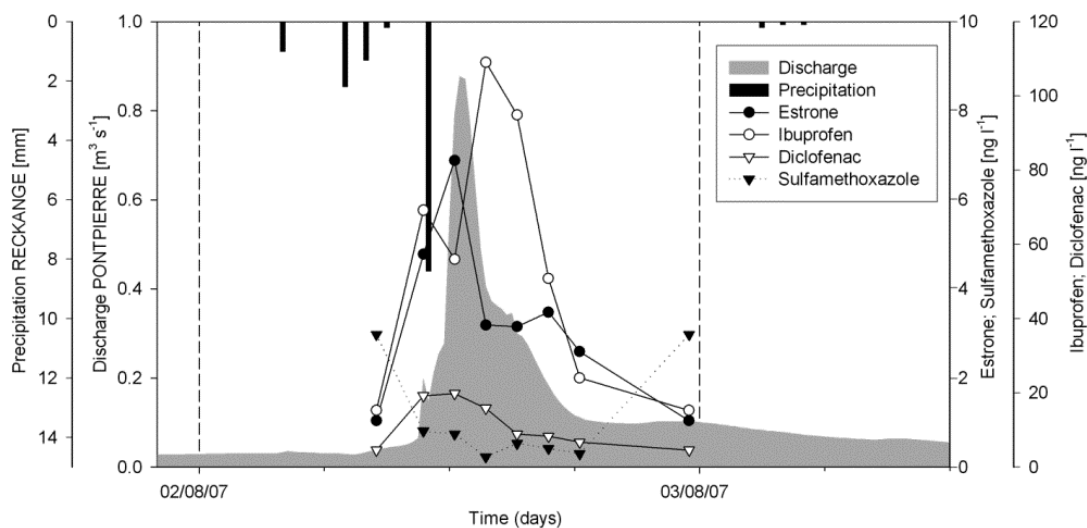


**Figure 13: Chemographs of selected dissolved anions, estrone, estradiol and ibuprofen during a summer flash flood event on July 9, 2007 in the Mess catchment**

With the goal to identify these sources, we realised a longitudinal profile on the 4th of September 2007 under low flow conditions. Water samples were taken at different locations along the main river channel and analysed for the xenobiotics (results not shown). Other sources of pharmaceuticals

than the sewage water treatment plant could not be detected. The storm drainages of the sewer system are only active shortly after rain events.

By highlighting two different pollutant peaks, Figure 14 confirms the hypothesis that more than one source is active during flood events. In the flood event of August 2, 2007, the estrone peak occurs some minutes in front of the peak discharge in the rising limb. One and a half hours later, ibuprofen reaches its highest concentration, while dissolved diclofenac shows a recession.



**Figure 14: Chemographs of estrone, ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole during a summer flash flood event on August 2, 2007 in the Mess catchment**

#### 4.4.2 Fluxes of dissolved pharmaceuticals during flood events

For the calculation of the mass fluxes, besides the concentration values, the discharge at the measurement point has to be known. On the basis of the water level discharge relationship for the stream gauge at Pontpierre the loads for the individual events were calculated. The load of different substances was calculated by multiplying substance concentrations with corresponding discharge values. The load of a single flood is the total of these products and equals the area of the time series plotted against the multiplication results between discharge and substance concentration.

Table 5 contains the hydrological characteristics of the single flood events in connection with the loads of the compounds under investigation. The very high sulphate loads reflect the marly and gypsiferous geological substratum of the catchment. Up to 17 tons of dissolved sulphate are transported during single flood events (e.g. 28th of February 2007). Our results show that dissolved sulphate is not linked to changing processes of the different seasons and behaves as a conservative element according to the different hydro-climatological conditions. The increased fluxes of dissolved chloride in the cold season are due to the use of thawing salt, especially distributed on the motorway passing our stream gauge 100 m upstream.

The flood at January 1, 2007 for instance has the same chloride load as the event on January 12, 2007 even though the total discharge amounts to only half of it. This is due to a cold spell some days before January 12 with a higher use of thawing salt.  $\text{NO}_3\text{-N}$  is mainly transported with the higher discharges in the cold season when the plant activity is low and only limited amounts of the nutrient are absorbed by biological activities. In the warm season mainly in late spring, less  $\text{NO}_3\text{-N}$  is transported in the Mess. Especially the flood on May 9, 2007 shows comparatively low fluxes of the nutrient. This is illustrated by

a high value of the relationship of the seasonal independent sulphate and the corresponding  $\text{NO}_3\text{-N}$  load.

**Table 5: Hydro-climatological characteristics and corresponding substance loads of single flood events (flood events during the warm season highlighted in grey colour)**

Date	Rainfall	Rainfall intensity	Pre-rainfall (7 days)	Total discharge	Runoff coefficient	Load Chloride	Load $\text{NO}_2\text{-N}$	Load $\text{NO}_3\text{-N}$	Load Sulphate	Sulphate/ $\text{NO}_3\text{-N}$ ratio
	[mm]	[mm h <sup>-1</sup> ]	[mm]	[m <sup>3</sup> ]	[%]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[-]
03.10.2006	40.3	3.6	11.6	65,370	5	1,652	3.7	164	3,950	24
21.11.2006	14.6	5.5	19.8	222,961	47	5,433	17.7	1,125	10,738	10
23.11.2006	29.5	3.6	35.2	819,146	85	6,475	29.5	1,288	14,071	11
31.12.2006	22.4	6.3	0	104,447	14	3,620	<0.2	276	4,850	18
01.01.2007	14.9	2.5	14.9	451,566	93	4,752	<0.2	681	8,424	12
12.01.2007	6.3	3.7	29.4	225,920	100	4,730	<0.2	660	9,219	14
28.02.2007	34.9	4.7	39.1	813,146	72	8,735	<0.2	1,001	16,919	17
09.05.2007	18.5	4.3	11	9,547	2	280	<0.2	7	285	42
10.06.2007	9.7	7.7	1.4	12,202	4	317	<0.2	12	409	34
26.06.2007	8.9	3	31	26,496	9	578	<0.2	36	1,025	29
09.07.2007	10.8	8.2	41	66,766	19	1,280	<0.2	99	2,277	23
02.08.2007	13.1	8.4	10	10,153	2	285	0.4	25	536	21
29.10.2007	17.6	2.4	1.3	9,997	2	380	1.1	11	407	37
09.11.2007	13.5	3.2	2.9	11,282	3	361	1.3	22	458	21
11.01.2008	8.1	1.9	19.2	129,857	49	4,019	10.7	417	6,000	14
16.01.2008	8.7	1.3	12.5	157,247	56	5,264	12.2	458	7,144	16
31.01.2008	29.6	3	2.8	502,641	52	10,024	2.4	975	14,503	15
20.03.2008	21.5	2.9	21	340,362	48	5,277	2.3	572	9,632	17
29.05.2008	52.4	10.1	10.5	21,357	1	514	1.1	14	556	40

In contrast to the tons of substance, loads of geogenic elements or dissolved nitrogen, the fluxes of estrone (274 mg maximal),  $17\beta$ -estradiol (78 mg),  $17\alpha$ -ethinylestradiol (122 mg) or ibuprofen (23,992 mg) are rather low (Table 6). Assuming Ibuprofen400<sup>®</sup> (400 mg active ingredient) as a common tablet form, 60 tablets are transported in the flood of July 9, 2007. Only half of a tablet is measured in the flood of November 11, 2007. With regard to  $17\alpha$ -ethinylestradiol, high loads were detected in both flood events of January 2008. A content of 50  $\mu\text{g}$  per tablet leads to a load of 2,400 objects. In the case of dissolved pharmaceutical loads, there is no direct correlation to one of the hydro-climatological parameters.

**Table 6: Hydro-climatological characteristics and corresponding loads of single flood events (ibuprofen has not been measured in the first two flood events)**

Date	Rainfall	Rainfall intensity	Pre-rainfall (7 days)	Total discharge	Runoff coefficient	Load Estrone	Load $17\beta$ -Estradiol	Load $17\alpha$ -Ethinylestradiol	Load Ibuprofen
	[mm]	[mm h <sup>-1</sup> ]	[mm]	[m <sup>3</sup> ]	[%]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
09.05.2007	18.5	4.3	11	9,547	2	71	0	0	-
10.06.2007	9.7	7.7	1.4	12,202	4	103	25	0.5	-
26.06.2007	8.9	3	31	26,496	9	69	78	0	1,909
09.07.2007	10.8	8.2	41	66,766	19	274	32	0	23,992
02.08.2007	13.1	8.4	10	10,153	2	47	0	0	736
29.10.2007	17.6	2.4	1.3	9,997	2	16	8	0	357
09.11.2007	13.5	3.2	2.9	11,282	3	18	14	0	261
11.01.2008	8.1	1.9	19.2	129,857	49	49	0	122	2,661
16.01.2008	8.7	1.3	12.5	157,247	56	71	0	16	4,411
31.01.2008	29.6	3	2.8	502,641	52	227	0	0	7,479
05.02.2008	26.5	4.5	37.6	573,903	67	0	0	0	4,628

## 4.5 Discussion

The detailed analysis of flood events using the rainfall pattern, the hydrograph and dissolved xenobiotics chemographs can provide a good insight into the temporal structure of flood events. However, the corresponding anthropogenic sources show a high temporal and spatial variability that is caused by different rainfall patterns and distributions and the different characteristics (e.g. retention capacities) of the combined sewer systems. Furthermore, hydraulic aspects like the kinematic wave effect modify the chemographs characteristics during the transport of dissolved xenobiotics along the Mess river system. Therefore, our results cannot sufficiently show that xenobiotics can be used as environmental tracers for a single source of untreated sewerage (e.g. storm drainage, surface runoff arable land, farm runoff) or the flushing from paved areas (e.g. roof tops, street surfaces, sewage system) (Krein and Schorer 2000; Pailler et al. 2008). However, we can show that the nine combined sewer overflows deliver an important part of the dissolved pharmaceutical into the Mess River network.

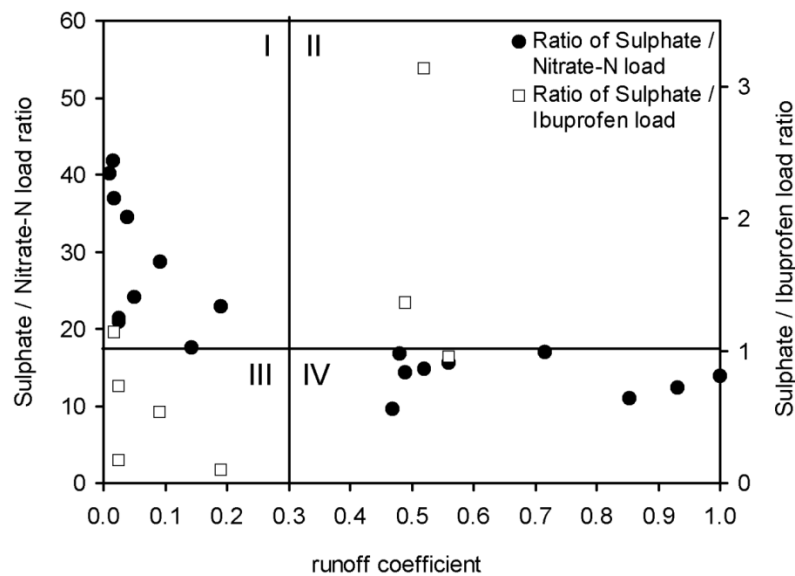
**Table 7: Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in the outflow of a local sewage water treatment plant**

Substance	n	n (> LOQ)	Maximum Value [ng l <sup>-1</sup> ]	Mean (n > LOQ) [ng l <sup>-1</sup> ]	St. dev. (n > LOQ) [ng l <sup>-1</sup> ]
Estrone	19	11	14	5	4
17β-Estradiol	19	4	85	46	42
17α-Ethinylestradiol	19	2	14	12	3
Ibuprofen	13	13	359	85	105
Diclofenac	13	9	78	12	25
Sulfathiazole	13	0	-	-	-
Sulfamethazine	13	0	-	-	-
Sulfamethoxazole	13	13	39	18	11
Sulfadimethoxine	13	1	9	9	-
Tetracycline	13	7	24	12	9
Oxytetracycline	13	3	5	3	2
Chlortetracycline	13	0	-	-	-

Sewer overflows are well known for their discharge of untreated water during storm events (Hatt et al. 2004). The build-up of contaminants on impervious surfaces, wash off from surfaces into formed channels or pipes and the transport along these pathways are observed in detail (Lee et al. 2002). In some cases, urban runoff contains nutrients at similar concentrations to treated sewage, as well as significant levels of suspended solids, heavy metals and pathogens (Charles et al. 2003; Rocher et al. 2004). Our study confirms these observations with reference to dissolved pharmaceuticals in the rural Mess catchment. In this context, Table 7 highlights the concentration from the outflow of a local sewage water treatment plant. They are comparable with the values from the surface water in the Mess River (Table 6).

Concerning differences between flood events with reference to dissolved xenobiotics reactions, the continually changing point sources prove to be the decisive factor. The sources react differently to changing precipitation distributions and intensities. Sewer overflows are distributed along the Mess River (Figure 9). There exists a high variability of dissolved xenobiotics during flood events that can be explained by the complex structure of drainage. Especially in summer, the distributed rainfall leads to a different reaction of the basin, whereby different sewer overflows are active at different times.

As dissolved sulphate is taken as the geogenic background for our investigations that - in the Mess River basin - is not much influenced by human activities, the corresponding sulphate loads are used to standardise the loads of the other parameters under investigation. Figure 15 highlights the sulphate/NO<sub>3</sub>-N load relationship of single flood events and the sulphate/ibuprofen load relationship both against the runoff coefficient. The runoff coefficient is defined as the ratio of the peak runoff to the rainfall. Assuming soil water with higher NO<sub>3</sub>-N concentrations (Elrashidi et al. 2005; Poor and McDonnell 2007), the sulphate/NO<sub>3</sub>-N load relationship shows that there is an increasing importance of soil water with a rising runoff coefficient (Figure 15, field I to IV).



**Figure 15: Relationship of sulphate/NO<sub>3</sub>-N load and sulphate/ibuprofen load against discharge donation. An explanation of fields I to IV is provided in the text**

If the runoff amount is low, anthropogenic sources including sewerage are dominant. The spillways of the sewage water treatment plant or the overflows of the sewer system bring water to the brook and the fluxes of dissolved pharmaceuticals rise. As a consequence, a rising runoff coefficient means a higher sulphate/ibuprofen load relationship, which means that geogenic sources are more important (Figure 15, field III to II). The xenobiotics transport is modified by the amount and strength of antecedent flood events; the rainfall intensity leads to an expansion of the source area. We can observe that with increasing intensity there is a rise in the entrance of material from sources, which are located further from the paved areas.

#### 4.6 Conclusions for behavior and fluxes of dissolved pharmaceuticals

Depending on the rainfall distribution, the whole of a basin responds to a precipitation event. The resulting flood wave introduces a pattern of processes, which take place in the vegetation, soil, bedrock, man-made structures, channel and in the different parts of the basin. This study primarily investigates the behaviour and the fluxes of common pharmaceuticals during flood events. We describe the dynamics of 12 pharmaceutical compounds (estrone, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, ibuprofen, diclofenac, sulfathiazole, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine, tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline) in a small catchment typical of the Mid-European low mountain range. All target compounds were extracted using a single SPE procedure and analyzed by liquid chromatography with tandem-mass spectrometry.

The pharmaceutical concentrations are highly variable during a flood event. The highest concentrations can be reached during the first flush effects, mainly during the rising limb of the flood hydrographs. As a result of the kinematic wave effect in some cases the concentration peak occurs a few hours after the discharge maximum. The highest concentrations are measured for ibuprofen (2,382 ng l<sup>-1</sup>), estrone (27 ng l<sup>-1</sup>) and diclofenac (20 ng l<sup>-1</sup>). From the tetracycline group tetracycline itself is of relevance (9 ng l<sup>-1</sup>), while the sulfonamides are mainly represented by sulfamethoxazole (5 ng l<sup>-1</sup>). The fluxes of pharmaceuticals during natural storms are influenced by hydrological conditions. In the Mess basin different pharmaceuticals show their concentration peaks during different times of a flood event. An example is the 17 $\beta$ -estradiol peak that - during summer flash floods - often occurs 1 to 2 h prior to the largest concentrations of the painkillers ibuprofen or diclofenac. This suggests for more sources than the storm drainage through the spillway of the single sewage water treatment plant. Especially discharge from numerous sewer overflows of the combined sewer system varies in space and time.

In contrast to the tons of substance loads of geogenic elements or dissolved nitrogen, the fluxes of estrone, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol or ibuprofen are rather low. However, the continuous environmental input leads to a long-term accumulation and even low concentrations are likely to cause negative effects on biological systems (Halling-Sorensen et al. 1998; Yang et al. 2000). Because of the sorption of tetracycline to soil and a potential entry of the antibiotic into surface water due to erosion events, the behaviour of tetracyclines in suspended sediment needs to be investigated further.

### **Acknowledgements**

We acknowledge the assistance of Emmanuelle Cocco and François Barnich with laboratory work. Sincere thanks are given to the "Administration des Services Techniques de l'Agriculture (ASTA)" (Agriculture Administration) for the provision of rainfall data. We also thank the 'Ministère de la Culture, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche' of the Grand Duchy of Luxembourg for funding this pilot study. We thank the National Research Fund of the Grand Duchy of Luxembourg for funding a detailed ongoing study in the framework of the XENEAU project (CORE C08/SR/04). Many thanks to Matthew R. Graham from the British Environment Agency for the useful discussions in Brussels and the technical/editorial comments. The authors would like to thank the COST office for funding COST 636, Xenobiotics in the urban water cycle. We also thank all the participants of COST 636 for inspiring meetings full of ideas and knowledge exchange.





## 5 Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals

Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals in a small river in Luxembourg<sup>6</sup>

Urban and agricultural areas affect the hydraulic patterns as well as the water quality of receiving drainage systems, especially of catchments smaller than 50 km<sup>2</sup>. Urban runoff is prone to contamination due to pollutants like pesticides or pharmaceuticals. Agricultural areas are possible sources of nutrient and herbicide contamination for receiving water bodies. The pollution is derived from leaching by subsurface flow, as well as wash-off and erosion caused by surface runoff. In the Luxembourgish Mess River catchment, the pharmaceutical and pesticide concentrations are comparable with those detected by other authors in different river systems worldwide. Some investigated pesticide concentrations infringe current regulations. The maximum allowable concentration for diuron of 1.8 µg l<sup>-1</sup> is exceeded fourfold by measured 7.41 µg l<sup>-1</sup> in a flood event. The load of dissolved pesticides reaching the stream gauge is primarily determined by the amount applied to the surfaces within the catchment area. Storm water runoff from urban areas causes short-lived but high-pollutant concentrations and moderate loads, whereas moderate concentrations and high loads are representative for agricultural inputs to the drainage system. Dissolved herbicides, sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones can be used as indicators to investigate runoff generation processes, including inputs from anthropogenic sources. The measurements prove that the influence of kinematic wave effects on the relationship between hydrograph and chemographs should not be neglected in smaller basins. The time lag shows that it is not possible to connect analysed substances of defined samples to the corresponding section of the hydrograph.

---

<sup>6</sup> Meyer, B., Pailler, J.Y., Guignard, C., Hoffmann, L. & Krein, A. (2011). Dissolved pesticides and pharmaceuticals in a small catchment in Luxembourg. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180, 127-146. The final publication is available at <http://link.springer.com/article/10.1007/s10661-010-1777-9>.

## 5.1 Introduction and objectives

Different flows originating from agricultural land, settlement areas and affiliated infrastructures negatively affect especially the storm water runoff of receiving water bodies. The hydraulic and chemical consequences depend on specific source and regional catchment conditions. In this context, the ever-increasing amount of impervious and compacted surfaces in central Europe leads to faster runoff and larger storm water discharges in affected drainage systems. Especially catchments smaller than 50 km<sup>2</sup> are influenced by anthropogenic activities and contamination from different pollutant sources. Primarily urban and agricultural areas affect the hydraulic patterns, as well as the water quality, of receiving drainage systems. Urban runoff is prone to contamination due to wash-off from urban surfaces (e.g., facades/roof protection pesticides, garden/roadside weed removal herbicides, pharmaceuticals), as well as erosion in the sewer system. Furthermore, agricultural areas are possible sources of contamination for receiving water bodies (nutrients, pesticides, etc.). The pollution is derived from leaching by subsurface flow, as well as wash-off and erosion caused by surface runoff. Hydro-meteorological conditions, agricultural activities, rainwater management practices, as well as affiliated manmade structures induce differences in the sequences of discharge (hydrographs) and chemical composition (chemographs) of storm water runoff, as do relocation and erosion within the watercourse, exchanges and solution processes (e.g. with near groundwater) and the kinematic wave effect. The interactions of varying sources and processes within the watershed are intricately intertwined within flood events and always result in different hydro- and chemographs.

On one hand, this study investigates a multitude of pharmaceuticals and pesticides, with the objective of obtaining an overview of average and top-level pollution concentrations at the small Mess catchment in Southwestern Luxembourg. In this context, the observation of flood events is important, because analyses carried out during baseflow conditions can lead to a strong underestimation of real concentrations and related fluxes. On the other hand, dissolved pesticides and pharmaceuticals are used as indicators to investigate runoff generation processes, including inputs from anthropogenic sources. For the final investigation of the structure and composition of flood events, with regard to discharge components in a high temporal resolution, further effects of channel processes such as first flush and kinematic wave effects are discussed.

## 5.2 State of the art

Urban storm waters are mostly characterised by short, quick and high discharges (Chang 2007; Diaz-Fierros et al. 2002; White and Greer 2006). Rainwater management practices differentiate between combined and separated sewer systems, both of which can be completed by retention measures. In consideration of discharge limitations, especially in combined sewer systems, the precipitation intensity is a key factor for combined sewer overflows (CSO). Generally, directly connected systems have a strong impact on the receiving water body (Hatt et al. 2004; Lee and Bang 2000; Marsalek et al. 1993).

During the last years, the analytical techniques have been significantly improved so that xenobiotics can now be detected in surface water, drinking water reservoirs, or in groundwater in the range of some nanogram per liter. The input pathways of those substances into our environment vary, but in most cases, dissolved pharmaceuticals reach the surface water via treated or untreated sewage discharge either. A large number of xenobiotics, including sulfonamides (sulfathiazole, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine, sulfamethazine), tetracyclines (chlortetracycline, oxytetracycline, tetracycline), analgesics (ibuprofen, diclofenac), alkylphenolic compounds (4-nonylphenol, 4-

tert-octylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate) and hormones (estrone, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol) is detected (Davi and Gnudi 1999; Hernández et al. 2007; Kolpin et al. 2002; Renew and Huang 2004). Pesticides are also known to be present in many environmental compartments, including sediments, groundwater and surface water. Besides agricultural applications, various herbicides are used in the urban environment e.g. facades and roof protection, garden and roadside weed removal (Blanchoud et al. 2004; Botta et al. 2009; Leu et al. 2005; Skark et al. 2004; Wittmer et al. 2010). Sometimes the diffuse pesticides input from urban areas via CSO exceeds the annual load of point source emissions by water treatment plants (Taebi and Droste 2004).

The main sources contributing to contamination of urban storm water runoff are the application of plant protectants on urban surfaces, wet and dry deposition of contaminants from the atmosphere and pollutant allocation from road traffic (Gilbert and Clausen 2006; Greenstein et al. 2004; Kim et al. 2006; Leu et al. 2005). The wash-off effect from contaminated surfaces and the following runoff concentration and in most cases its direct discharging by channels or pipes often leads to high concentrations in urban storm water runoff (Gnecco et al. 2005; Krein et al. 2007; Van Metre and Mahler 2003). Moreover, eventbased and seasonal first flush effects intensify the pollutant concentrations significantly (Barco et al. 2008; Deletic 1998; Lee et al. 2004; Robson et al. 2006; Tiefenthaler et al. 2008; Wittmer et al. 2010). The impact of event-based first flush effects is grave especially for receiving waters, which are influenced by rainwater management systems without retention measures. Further contamination results from the erosion of deposits inside of pipes. This process, as well as mixing with domestic wastewater, is crucial for the additional contamination of rainwater runoff in combined sewers (Gromaire et al. 2001; Kafi-Benyahia et al. 2005; Schriewer et al. 2008). The urban storm water runoff impacts from several sources differ due to the varying discharge generation and affiliated area's structure. The composition of urban storm water however is lesser affected by general landuse type, excluding industrial areas (Asaf et al. 2004; Lee and Bang 2000).

In contrast to urban areas, the water pathways of agricultural land are mostly characterised by subsurface runoff, deep percolation and evaporation. The formation of surface runoff within storm events is possible as well and depends on the runoff connection to the drainage system as well as surface and bedrock conditions (Chapman et al. 2001; Deasy et al. 2009; Elrashidi et al. 2005). The greater proportion of ground and soil water, of flood waves from agricultural areas, lead to elongated peaks, with a lower maximum and smaller event discharge.

Due to the usage of pharmaceuticals in animal husbandry and the application of pesticides and fertilisers, these compounds are often present in agricultural areas. These substances and their metabolites could affect natural drainage systems. The leaching is a possible pathway under dry weather conditions, whereas wash-off and erosion effects occur only under wet weather conditions. The increase of subsurface flow and the occurrence of surface runoff within storm events could lead to a relevant concentration increase of pesticides, nutrients and pharmaceuticals in the receiving water body (Freitas et al. 2008; Heberer 2002; Kay et al. 2004; Li et al. 2008; Ng et al. 1995; Paillet et al. 2009a, b; Poor and McDonnell 2007).

Processes occurring within the watercourse, such as relocation and erosion, as well as exchange and solution processes (e.g. with near groundwater), represent further diffuse sources of chemicals. The kinematic wave effect influences the relationship between discharge and chemical load, leading to

important time lags between hydro- and chemographs, as well as suspended sediments, even in small catchments (Chapman et al. 1993; Krein and DeSutter 2001; Kurtenbach et al. 2006). Antecedent conditions, as well as sources and processes mentioned above inside the watershed are intricate within flood events and induce differences in the sequence of discharge and in chemical composition of storm water.

### 5.3 Area under investigation

Luxembourg is divided into two natural regions, the Oesling in the north (225-559 m above sea level) and the Gutland in the south (140-440 m above sea level). Hydrological measurements are conducted in the small Mess catchment in the southwestern part of Luxembourg. It is located in the Gutland region, which is characterised by a cuesta landscape where large gentle sloped valleys occur on marly substrates, contrasting with the deeply cut Luxembourg sandstone. The basin has a total surface area of 32.5 km<sup>2</sup> at the stream gauge. Marls and sandy marls of the sedimentary Paris basin dominate the lithology (93% Lias bedrock, 7% alluvials near the stream network). The marly bedrock is considered as being mostly impermeable. Luvisols, pelosoils, planosoils, fluvisols and gleysoils are dominating, with a silty-clayey to clayey texture. The land use in the basin consists of grassland (58%) and arable land (22.7%); forest is about 9.7%, urban and industrial areas amount to 8.7%, 2.3% contain the road and rail network (Figure 16). The most widespread crops are maize, colza and winter wheat. Runoff from several roads, effluents from small industries and untreated wastewaters from solitary farms and storm drainages of the combined sewer system influence river water quality. A mechanical-biological sewage water treatment plant is located in the small village of Reckange. This purification plant is connected with 3,500 inhabitants (340,000 m<sup>3</sup> sewage per year). Housing areas are drained by a combined sewage water system with several storm-control reservoirs.

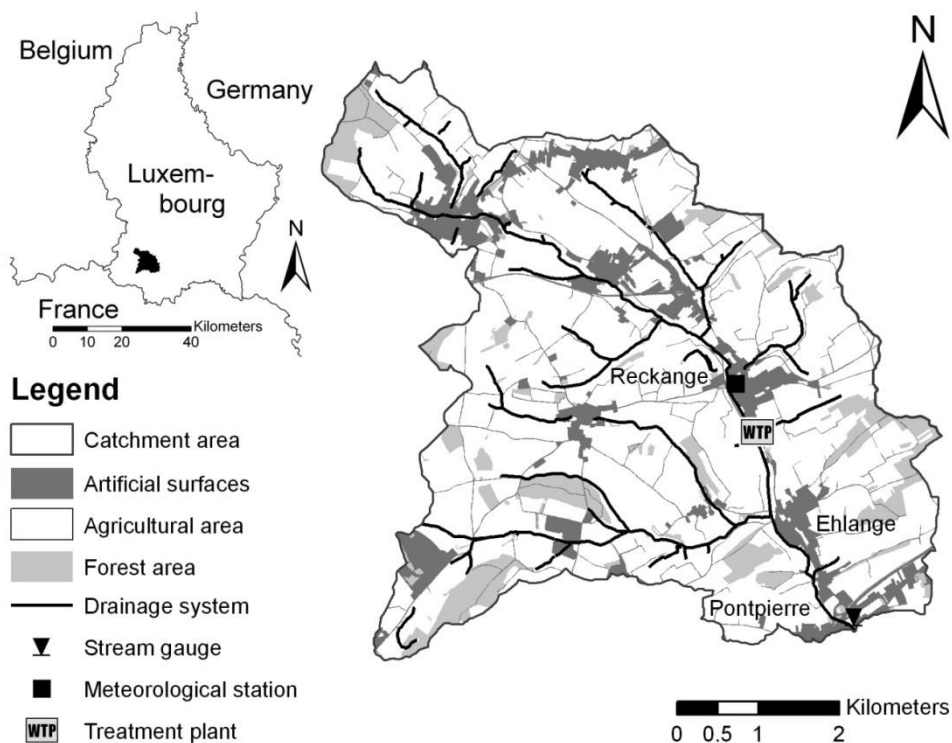


Figure 16: Area under investigation

By passing above the Ardennes massif, the dominating westerly atmospheric fluxes cause annual rainfall totals in Luxembourg exceeding 900 mm. December, January and February are the wettest months (more than 100 mm), while April, August and September are the driest months (less than 70 mm) on average. January is the coldest month (0°C) and July the warmest month (16.9°C). Monthly potential evapotranspiration values vary from 81.8 mm in July to 13.5 mm in December (Local station, 1971-2000). The runoff regime is of pluvial oceanic unimodal type, with high runoff occurring during winter (maximum runoff in February) and low runoff occurring in summer (minimum runoff in September). A meteorological station of the 'Administration des services techniques de l'Agriculture' (Agriculture Administration) is recording the most important hydro-climatological parameters, such as air temperature and humidity (both in 2 m above ground). Rainfall (1 m above ground) is measured in ten minutes intervals with a heated tipping bucket rain gauge (Lambrecht 15188). This station is located about three kilometers north of our stream gauge in the center of the catchment area.

The stream gauge (ISCO 4120 flow logger, pressure probe) in the village of Pontpierre registers 15-minute average water levels. Discharge is obtained with level-to-flow conversions applying the Manning equation. In parallel, conductivity is automatically registered in 10-min intervals (WTW 3310). The mean discharge of the Mess was of 261 l s<sup>-1</sup> in the year 2008, with a specific runoff of 8 l s<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup>. During the same year a total of 253 of 804 mm rainfall had been transformed into discharge. In summer, multi-peaked flood waves, which can be traced to consecutive contributions of tributaries and the rainfall patterns, are characteristic in the catchment. Especially thunderstorms produce runoff events characteristic of a steep gradient and a relatively short outlet. Precipitation events of very small intensities and amount are indicated by small discharge peaks, which result predominantly from the runoff from impervious surface areas. The long-lasting, low intensity winter precipitation events cause singular broad discharge maxima, which are primarily composed of laterally flowing soil water and groundwater. In the Mess basin, during winter runoff events, the largest dilution mostly occurs some hours before the discharge maximum. This dilution is mainly induced by rainwater runoff from paved surface areas like streets or roofage. Furthermore, the spillways of the sewage system storm water retention basins and the sewage water treatment plant deliver larger volumes of rainwater and high quantities of diluted sewerage water.

### 5.3.1 Sampling

Two ISCO autosamplers with 2-l glass bottles (24 bottles, non-cooled) were connected to the flow logger in order to trigger the sampling after a fixed water level is reached. Subsequently, sampling is performed at different intervals throughout the duration of the investigated events. Every sample is a spot sample and not a composite one, collected during a certain time span. A representative selection of samples has been chosen for analysis selected according to discharge and electrical conductivity (WTW 197i conductivity meter) or water colour. In total, between October 2006 and January 2010, 29 flood events were analysed with respect to nitrate-nitrogen (NO<sub>3</sub>-N), nitrite-nitrogen (NO<sub>2</sub>-N), chloride (Cl<sup>-</sup>) and sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Fourteen of these floods were additionally investigated concerning dissolved pharmaceuticals or pesticides. During base-flow conditions, grab samples were taken by hand in brown glass bottles to investigate low flow conditions before and after the flood events under investigation. In addition to the sampling described above, during March 2007 and January 2010, 36 samples were taken from the outflow of the local sewage water treatment plant of Reckange. All samples were stored at 4°C in the dark and processed immediately

as described below. Concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3\text{-N}$  were determined by ion chromatography (Dionex DX-500).

This investigation focuses on the analysis of four classes of veterinary and human pharmaceuticals (sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones). The 12 selected pharmaceuticals include four sulfonamides (sulfathiazole, sulfamethoxazole, sulfadimethoxine and sulfamethazine), three tetracyclines (chlortetracycline, tetracycline and oxytetracycline), two analgesics (ibuprofen and diclofenac) and three hormones (estrone,  $17\beta$ -estradiol and  $17\alpha$ -ethinylestradiol). In addition, the two degradation compounds sulfamethazine-N4-acetyl and 4'-hydroxy-diclofenac are under investigation. Furthermore, 19 herbicides belonging to various chemical classes (phenylureas, chlorotriazines, triazinones, organophosphorus and chloroacetanilides) were analysed. The phenylureas are isoproturon, diuron, linuron, metoxuron, chlorotoluron, monolinuron, metabenzthiazuron and metobromuron. From the triazines group atrazine, simazine, desethylatrazine (DEA), terbuthylazine, cyanazine and sebuthylazine were investigated. Considered organophosphorus herbicides are glyphosate and its main metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA). Metazachlor and metolachlor were chosen from the chloroacetanilide herbicide group.

### 5.3.2 Sample preparation and extraction

Surface water and wastewater were successively filtered through 3 and 1  $\mu\text{m}$  glass fibre filters (Pall Corporation, Ann Arbor, USA) to eliminate the coarse suspended matter and then filtered through 0.6  $\mu\text{m}$  cellulose acetate filters (Sartorius, Göttingen, Germany). For the extraction of the pharmaceuticals, the 2 l samples were acidified to pH 4 with diluted sulphuric acid solution (25%). Afterwards, 3 ml of  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0.5 M were added per liter of water and extracted in the following 24 to 48 h to minimise degradation (Choi et al. 2007; Verma et al. 2007). All target compounds were concentrated by Solid-Phase Extraction (SPE) on polymeric cartridges (Waters Oasis<sup>®</sup> HLB, 200 mg, 6 ml) using an automated SPE workstation (Caliper Autotrace, Teralfene, Belgium). One liter of the samples was loaded on 200 mg - 6 ml HLB at 10 ml  $\text{min}^{-1}$ . The sorbents were previously conditioned using 5 ml of methanol and 5 ml of Milli-Q water at pH 4. After sample loading, the cartridges were rinsed with 5% of methanol in water (5 ml) and dried with a stream of  $\text{N}_2$  for 15 min. The selected compounds were eluted using methanol (2  $\times$  5 ml). Extracts were concentrated with a gentle stream of  $\text{N}_2$  and redissolved in 1 ml of a water/acetonitrile 75/25 (v/v) mixtures before HPLC injection.

With the exception of glyphosate and AMPA, all of the above-mentioned pesticides were analysed by on-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography and tandem mass spectrometry. Filtered water samples were acidified by 0.1% formic acid and spiked with labelled atrazine as an internal standard. The pre-concentration of pesticides was obtained by pumping 10 ml of sample through a Dionex NG1 guard cartridge at a flow rate of 1 ml  $\text{min}^{-1}$ , with a Dionex AS-HV high-volume autosampler and an LPG 3000 gradient pump. The analytes were then eluted and separated by reverse-phase HPLC on a Dionex Ultimate 3000 system with an HPG-3200 binary high-pressure gradient pump, a WPS-3000 autosampler and a TCC-3100 thermal compartment.

Due to their specific chemical properties, glyphosate and its main metabolite AMPA were analysed by derivatisation with Fluorenylmethyloxycarbonyl chloride (FMOC-Cl), off-line SPE and LC-MS/MS. The derivatisation was obtained by adding 5ml of Borate buffer (120 mM) and 7 ml of FMOC-Cl solution (2.5 mM in acetonitrile) to 50 ml of filtered sample in a 100-ml glass bottle. The mixture was left to react overnight at room temperature, then the derivatisation was stopped by adding 0.5 ml of concentrated phosphoric acid. After a dilution with DI-water, the derivatised analytes were extracted

by automated off-line SPE on Waters Oasis HLB cartridges, using the abovementioned Caliper Autotrace SPE Workstation.

### 5.3.3 LC/MS-MS analysis

The chromatographic system consisted of an Ultimate 3000 Intelligent LC system (Dionex, Sunnyvale, USA) with a binary high-pressure gradient pump HPG-3200, an automatic injector WPS-3000 and a column oven TCC-3100. For the analysis of the pharmaceuticals and hormones, the chromatographic column was a NUCLEODUR C18 GRAVITY column, 125 × 2 mm internal diameter, 3 µm particle size (Macherey Nagel, Düren, Germany). The MS-MS analyser consisted of a triple quadrupole mass spectrometer API 3200 (Applied Biosystem/MDS Sciex, Rotterdam, The Netherlands) equipped with a Turbo Ion Spray interface (Electrospray). N<sub>2</sub> was used as nebuliser, curtain and collision gas. Sulfonamides, tetracyclines and diclofenac were analysed in positive electrospray ionisation mode (+ESI) while estrogens and ibuprofen were analysed separately in negative electrospray ionisation mode (-ESI). The API 3200 triple quadrupole mass spectrometer was running under Multiple Reaction Monitoring mode (MRM) for increased sensitivity, with two MRM transitions for each molecule for improved selectivity. Optimal conditions were chosen in each mode. Each compound was analysed separately by flow injection analysis, in positive and negative mode, to find the optimum parameters (voltages and gas flows) for maximum intensities. Calibration curves ranging from 1 to 100 ng ml<sup>-1</sup> were used to quantify the xenobiotics. After the final calculation the majority of the substances were successfully quantified at 1 ng l<sup>-1</sup> except for E2 (3 ng l<sup>-1</sup>) and EE2 (6 ng l<sup>-1</sup>). The choice of a single extraction method on HLB cartridges was a compromise between recovery of extraction and the ease of the method. Our method led to efficient recoveries for sulfonamides (75-85%), analgesics (80-95%) and hormones (80-90%). The recovery of tetracycline group was sufficient. For the pesticides, the analytical column was a Dionex Acclaim C18 (2 × 100 mm, 3 µm particle size) and the mobile phase was a gradient of water and acetonitrile, both containing 0.1% formic acid. The column temperature was 40°C and the flow rate was 250 µl min<sup>-1</sup>. The detection and quantification were achieved by positive electrospray MS/MS in Multiple Reaction Monitoring (MRM) mode. Each compound was detected and confirmed by two MRM transitions. The FMOC derivatives were quantified by reverse-phase chromatography coupled to a triple quadrupole. The analytical column was a Macherey-Nagel Nucleodur Gravity C18 and the mobile phase was a gradient of ACN and 10 mM ammonium acetate. The oven temperature was set at 40°C, and the flow rate was 250 µl min<sup>-1</sup>. The detection was achieved in negative electrospray mode, using two transitions for each compound. For the pesticides, the limit of quantification is 1 ng l<sup>-1</sup>.

## 5.4 Results

### 5.4.1 Concentrations of dissolved pharmaceuticals and herbicides

The development of risk assessment methods in order to propose management tools demands detailed understanding of contaminant concentrations and fluxes. Table 8 illustrates the concentrations of the dissolved veterinary and human pharmaceuticals measured in 14 flood events between May 2007 and October 2009 in the Mess River catchment. The pharmaceutical concentrations are comparable with those detected by other authors in different river systems. In the Mess River, the highest concentrations are measured for ibuprofen (2,383 ng l<sup>-1</sup>), sulfamethoxazole (118 ng l<sup>-1</sup>), estrone (89 ng l<sup>-1</sup>) and diclofenac (45 ng l<sup>-1</sup>) with its metabolite 4'-hydroxy-diclofenac (49 ng l<sup>-1</sup>). From the tetracycline group, chlortetracycline (25 ng l<sup>-1</sup>), tetracycline (17 ng l<sup>-1</sup>) and oxytetracycline (9 ng l<sup>-1</sup>) are of relevance.

**Table 8: Measured concentrations of selected dissolved pharmaceuticals in 14 flood events between May 2007 and October 2009 in comparison to other studies, detection limits and limits of quantification**

Substance	n	n (> LOQ)	Maximum Value (ng l <sup>-1</sup> )	Mean (n > LOQ) (ng l <sup>-1</sup> )	St. dev. (n > LOQ) (ng l <sup>-1</sup> )	Detection Limit (ng l <sup>-1</sup> )	Limit of quantific. (ng l <sup>-1</sup> )	Maximum values of other studies (ng l <sup>-1</sup> )
Ibuprofen	87	87	2,383	89	259	0.3	1	2,010 <sup>i</sup> , 370 <sup>e</sup> , 150 <sup>c</sup> , 200 <sup>d</sup>
Estrone	99	55	89	8	13	0.3	1	12 <sup>h</sup> , 4 <sup>g</sup> , 3 <sup>a</sup>
Diclofenac	75	51	45	7	9	0.3	1	8 <sup>i</sup> , 60 <sup>c</sup> , 380 <sup>d</sup>
Sulfamethoxazole	75	45	118	24	31	0.3	1	20 <sup>j</sup> , 2 <sup>e</sup> , 5 <sup>c</sup> , 0 <sup>k</sup> , 80 <sup>f</sup>
Tetracycline	75	40	17	4	3	0.3	1	20 <sup>f</sup>
4'-hydroxy-diclofenac	33	31	49	21	14	0.3	1	800 <sup>j</sup>
Sulfamethazine	75	25	19	8	4	0.3	1	0 <sup>f</sup>
Oxytetracycline	75	22	9	4	2	0.3	1	10 <sup>f</sup>
17β-Estradiol	99	9	6	4	1	1	3	6 <sup>h</sup> , 6 <sup>b</sup> , 4 <sup>g</sup> , 3 <sup>a</sup>
Sulfathiazole	75	7	5	2	1	0.3	1	10 <sup>f</sup>
Chlortetracycline	75	6	25	11	10	0.3	1	40 <sup>f</sup>
17α-Ethinylestradiol	99	1	6	6	-	2	6	1 <sup>h</sup> , 0 <sup>k</sup> , 5 <sup>g</sup> , 3 <sup>a</sup>
Sulfamethazine-N4-acetyl	33	0	-	-	-	0.3	1	
Sulfadimethoxine	75	0	-	-	-	0.3	1	40 <sup>f</sup>

LOQ = limit of quantification

<sup>a</sup> Cargouët et al., (2004), Seine, France

<sup>b</sup> Dorabawila and Gupta, (2005), Maryland Rivers, USA

<sup>c</sup> Gros et al., (2006), Ebro River, Spain

<sup>d</sup> Heberer, (2002b), Berlin groundwater next to polluted surface water, Germany

<sup>e</sup> Kasprzyk-Hordern et al., (2008), Taff River, UK

<sup>f</sup> Kim and Carlson, (2007), Cache la Poudre River, Colorado, USA

<sup>g</sup> Kuch and Ballschmiter, (2001), River Water South Germany

<sup>h</sup> Laganà et al., (2004), Tiber River, Italy

<sup>i</sup> Roberts and Thomas, (2006), Tyne River, UK

<sup>j</sup> Scheurell et al., (2009), Karachi river water, Pakistan

<sup>k</sup> Zuccato et al., (2005), Po River, Italy

Despite usage restrictions and the banishment of different toxic compounds, pesticides still represent an issue in water pollution. For the EU-wide banned atrazine, the measured maximum is 118 ng l<sup>-1</sup> (Table 9). All samples had atrazine concentrations well above the LOQ of 1 ng l<sup>-1</sup> indicating recent use of this herbicide. Due to their broad application fields, determining the main origin of pesticides found in water streams is not always easy. Glyphosate (6,220 ng l<sup>-1</sup>), AMPA (1,118 ng l<sup>-1</sup>), diuron (7,410 ng l<sup>-1</sup>), terbuthylazine (4,038 ng l<sup>-1</sup>) and metolachlor (1,140 ng l<sup>-1</sup>) were the pesticides found in the highest concentrations during flood events in the Mess River. Metoxuron, cyanazine, hexazinone, sebuthylazine and monolinuron have not been detected in the investigated flood events. According to Skark et al. (2004) the occurrence of herbicides such as chlortoluron, isoproturon and terbuthylazine in surface water is due to agricultural application. In Luxembourg, terbuthylazine and metolachlor are used in the production of maize, rape, turnip and cabbage. Isoproturon is mainly applied in the cultivation of grain. The occurrence of diuron (house paint and antifouling) and glyphosate (fruit, vegetable, not cultivated land, private gardens, parks and public areas) primarily results from their use in settlement areas. A snapshot sampling in different catchments all over the country supports these assumptions (results not shown, Guignard et al. 2009). Corresponding distribution patterns appeared to be significantly different depending on the land-use of the river catchments. Glyphosate and AMPA were found in higher concentrations in urban basins, whereas



terbuthylazine, metolachlor, atrazine and DEA were prominent in rural zones. In addition, Table 9 illustrates that the pesticide concentrations in the Mess are in the same range than those detected in other river systems.

**Table 9: Measured concentrations of selected dissolved herbicides in three flood events from May/June 2008 in comparison to other studies, detection limits and limits of quantification**

Substance	n	n (> LOQ)	Maximum Value (ng l <sup>-1</sup> )	Mean (n > LOQ) (ng l <sup>-1</sup> )	St. dev. (n > LOQ) (ng l <sup>-1</sup> )	Detection Limit (ng l <sup>-1</sup> )	Limit of quantific. (ng l <sup>-1</sup> )	Maximum values of other studies (ng l <sup>-1</sup> )
Glyphosate	28	28	6,22	1,65	1,638	0.5	1	820 <sup>c</sup>
Diuron	19	19	7,41	683	1,652	0.5	1	310 <sup>a</sup> , 1,600 <sup>b</sup>
AMPA	28	28	1,118	599	293	0.5	1	1,423 <sup>c</sup>
Terbuthylazine	28	28	4,038	519	1,073	0.5	1	570 <sup>a</sup> , 2000 <sup>d</sup> , 240 <sup>g</sup>
Metolachlor	28	28	1,14	251	340	0.5	1	6,700 <sup>f</sup> , 270 <sup>g</sup>
Metabenzthiazuron	28	28	990	96	222	0.5	1	
Isoproturon	28	28	1,04	74	195	0.5	1	7,800 <sup>a</sup> , 0 <sup>b</sup> , 2,000 <sup>d</sup>
Atrazine	28	28	118	9	22	0.5	1	10,100 <sup>a</sup> , 0 <sup>b</sup> , 9,300 <sup>d</sup> , 630 <sup>e</sup> , 14,170 <sup>f</sup>
Linuron	28	10	20	9	6	0.5	1	1,800 <sup>d</sup>
Simazine	28	17	38	9	11	0.5	1	0 <sup>b</sup> , 300 <sup>d</sup> , 294 <sup>e</sup> , 310 <sup>g</sup>
Metazachlor	28	27	35	7	7	0.5	1	5,100 <sup>d</sup>
DEA	28	28	6	3	1	0.5	1	600 <sup>g</sup>
Chlortoluron	28	4	3	2	1	0.5	1	
Metobromuron	28	1	2	2	-	0.5	1	
Cyanazine	28	0	-	-	-	0.5	1	2,800 <sup>d</sup>
Hexazinon	28	0	-	-	-	0.5	1	
Metoxuron	28	0	-	-	-	0.5	1	
Monolinuron	28	0	-	-	-	0.5	1	
Sebutylazine	28	0	-	-	-	0.5	1	

LOQ = limit of quantification

<sup>a</sup> Wittmer et al., (2010), Headwater catchment, Switzerland

<sup>b</sup> Gasperi et al., (2008), Combined sewer Paris, France

<sup>c</sup> Botta et al., (2009), Boële, France

<sup>d</sup> Kreuger, (2002), Vemmenhög, Sweden

<sup>e</sup> Cerejeira et al., (2003), Tejo, Portugal

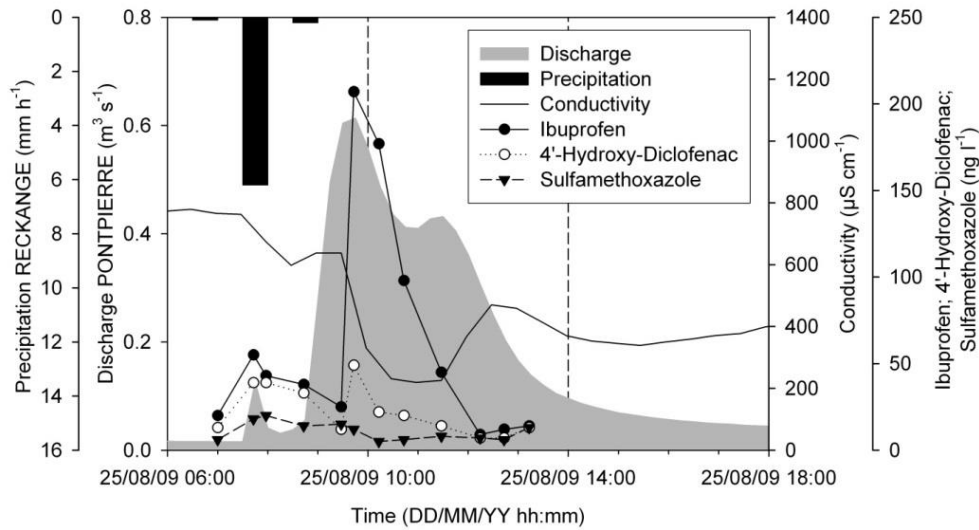
<sup>f</sup> Ng et al., (1995), Nissouri Creek, Canada

<sup>g</sup> Hildebrandt et al., (2008), Ebro basin, Spain

#### 5.4.2 Chemographs of dissolved pharmaceuticals during flood events

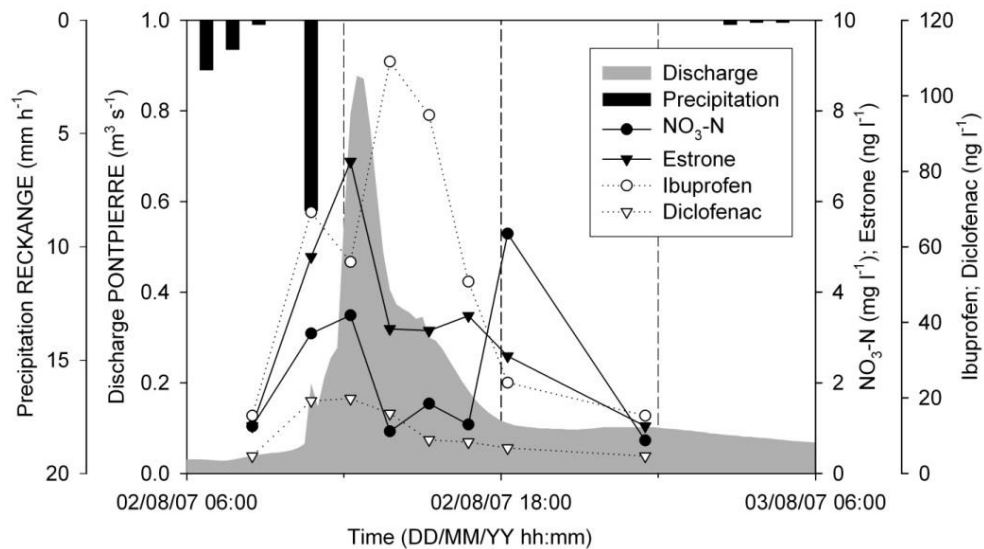
Chemographs display the concentrations of different variables as a function of time. The time series of xenobiotic concentrations are plotted in parallel to the hydrograph and the precipitation data. This aims to classify the chemographs and hydrographs based on their structure. Krein and Symader (2000) as well as Kurtenbach and Krein (2007) or Pailler et al. (2009a, b) illustrate different examples of this technique. Figure 17 shows the hydrograph and chemographs of selected dissolved pharmaceuticals during the flood event on August 25th 2009 in the Mess River basin. The first discharge peak at 8 a. m. consists of runoff from the area at the vicinity of the stream gauge mainly from the major roads and from the local combined sewer system. Wastewater components are activated but the concentrations of dissolved pharmaceuticals stay comparatively low. The main discharge peak at 9 a. m. originates from the village of Reckange, its combined sewer overflows and the local sewage water treatment plant. It appears that this section 3 km upstream of the gauging station flushes untreated wastewater (10 a. m.) via combined sewer overflows into the brook, contaminated with 4'-hydroxy-diclofenac (50 ng l<sup>-1</sup>) and ibuprofen (200 ng l<sup>-1</sup>). In parallel, the concentrations of the natural hormone estrone rise up to 10 ng l<sup>-1</sup> (chemograph not shown). The 1-h

lag time between the discharge maximum and the corresponding ibuprofen peak or the associated decline of electrical conductivity identify a kinematic wave effect.



**Figure 17: Dissolved ibuprofen, 4'-hydroxy-diclofenac, sulfamethoxazole (all  $\text{ng l}^{-1}$ ) and conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) measured during the flood event in the Mess River catchment on August 25th 2009**

Figure 18 shows the hydrograph and chemographs of selected dissolved pharmaceuticals during the flood event on August 2nd 2007 in the Mess River basin. At this point in time, due to higher precipitation intensities (max.  $3.5 \text{ mm } 10 \text{ min}^{-1}$ ) and rainfall amounts (8.4 mm), the first flush mobilises dissolved pharmaceuticals - mainly ibuprofen ( $70 \text{ ng l}^{-1}$ ) - from the combined sewer system in the vicinity of the gauging station.



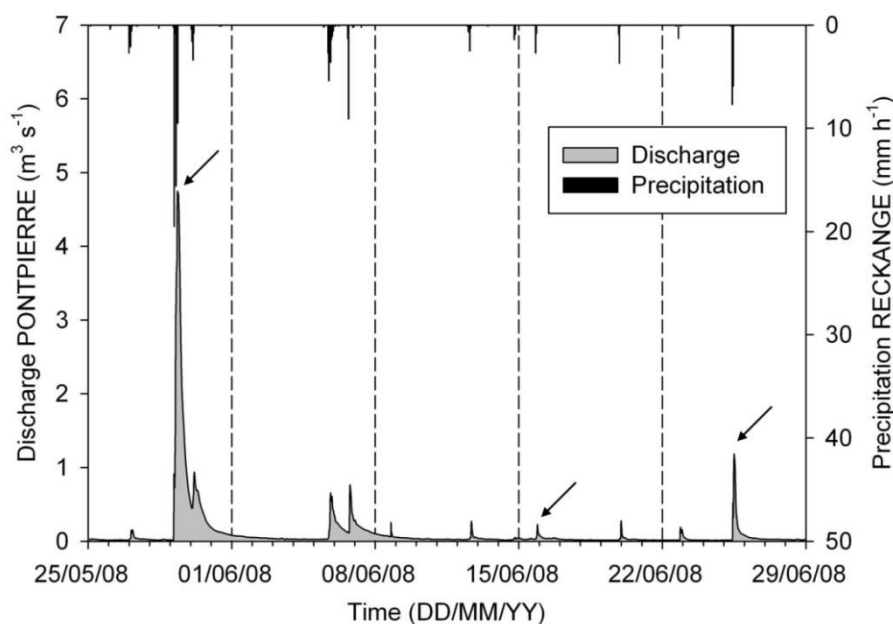
**Figure 18: Dissolved  $\text{NO}_3\text{-N}$ , estrone, ibuprofen and diclofenac measured during the flood event in the Mess River catchment on August 2nd 2007**

The estrone peak ( $7 \text{ ng l}^{-1}$ ) and the first peak of  $\text{NO}_3\text{-N}$  ( $4 \text{ mg l}^{-1}$ ) in the rising limb at noon mark the inflow of water from the area of the village of Ehlange 2 km upstream of the stream gauge, its rural surroundings and from the western tributary of the Mess River. The second peak of ibuprofen ( $110 \text{ ng l}^{-1}$ ) 1 h after discharge maximum highlights the chemical signal from the settlement areas of the municipality of Reckange, similar to the signal in Figure 17. In the falling limb at 6 p. m., stream water

is primarily composed of laterally inflowing soil water with higher  $\text{NO}_3\text{-N}$  content ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) (Elrashidi et al. 2005; Poor and McDonnell 2007) and higher concentrations of dissolved sulfamethoxazole and oxytetracycline (Pailler et al. 2009a). The environment may be exposed to veterinary medicines administered to livestock through the application of organic fertilisers, especially by slurry that is applied to the arable land. In this context, the drainage of clay soils - also characteristic for the Mess basin - has been identified as an important mechanism by which pollution of surface waters with oxytetracycline can occur (Kay et al. 2004; Li et al. 2008; Pailler et al. 2009a). The 1.5 h time lag between discharge maximum from the area of Reckange and its corresponding ibuprofen peak or the associated decline of  $\text{NO}_3\text{-N}$  illustrate a distinct kinematic wave effect.

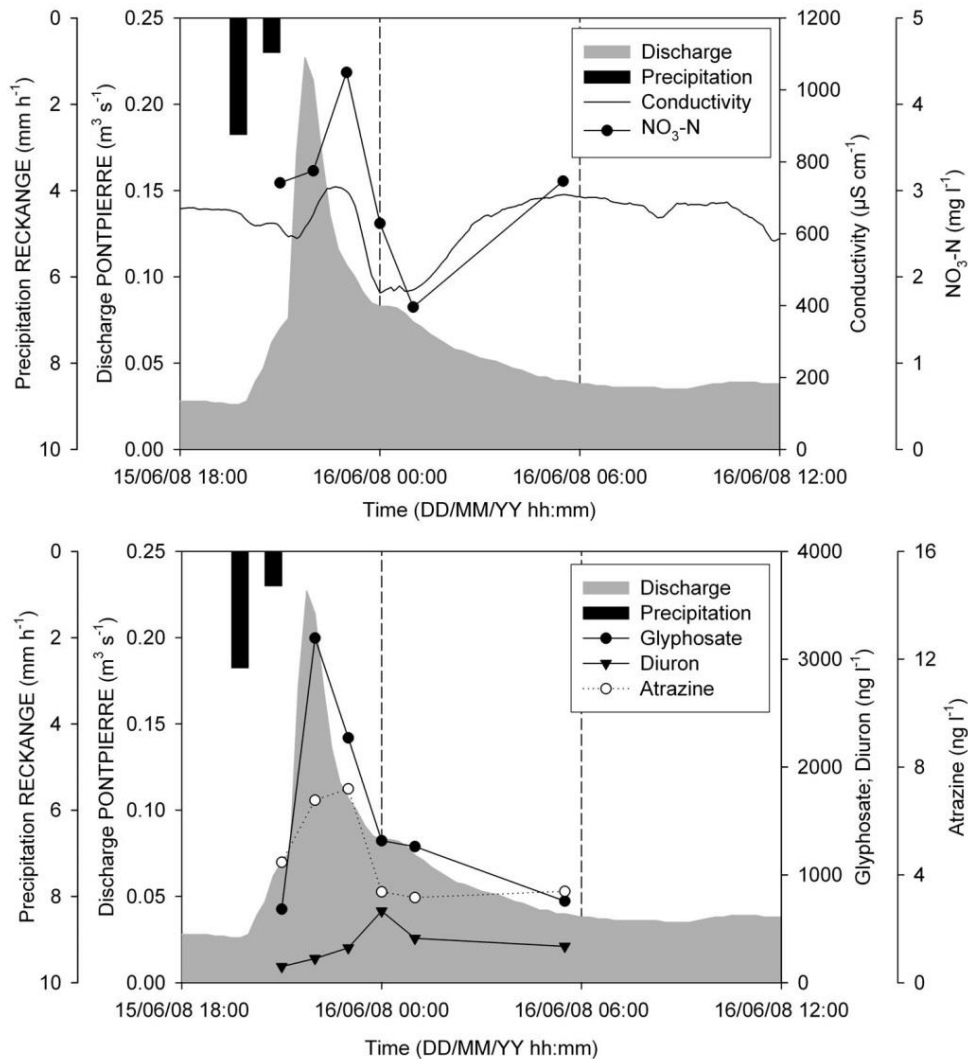
### 5.4.3 Chemographs of dissolved herbicides during flood events

Several flood waves with different precipitation intensities and runoff ratios have been investigated and sampled in early summer 2008, a main application period of herbicides in the area under investigation. Three events have been selected according to different precipitation intensities for a further thorough analysis (Figure 19). The following results in Figure 20, Figure 21 and Figure 22 are presented in the order of increasing flood intensity.



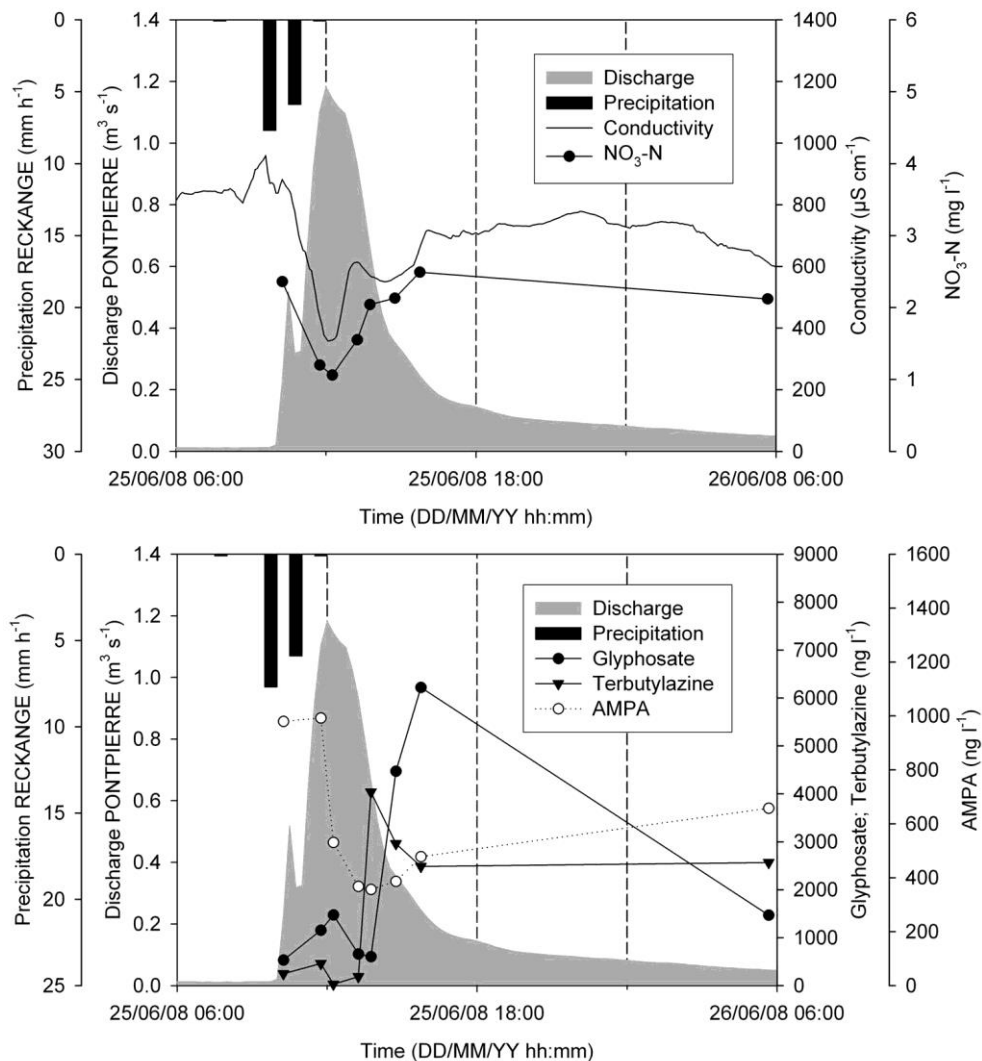
**Figure 19: Mess River hydrograph May/June 2008, three selected flood events marked with arrows**

The flood event of June 15th 2008 is characterised by low rainfall (3.5 mm), low precipitation intensities (max.  $1.2 \text{ mm } 10 \text{ min}^{-1}$ ) and a small runoff ratio (2.4%; Figure 20). At 10 p. m., a single peak of dissolved glyphosate ( $3,000 \text{ ng l}^{-1}$ ) is observed, originating from the vicinity of the gauging station, including the motorway crossing the Mess River approximately 150 m upstream and the village of Pontpierre. The local department of highways, the municipal administrations and private house owners apply this herbicide for weed removal at roadsides. A peak of atrazine ( $8 \text{ ng l}^{-1}$ ) is registered 1 h later together with increasing  $\text{NO}_3\text{-N}$  ( $4.5 \text{ mg l}^{-1}$ ) and the maximum of a small conductivity peak. This runoff component from agricultural sources is followed by peaking diuron concentrations ( $700 \text{ ng l}^{-1}$ ) originating from runoff from the settlement area of Reckange. This peak goes in parallel with declining conductivity, indicating dilution with lowmineralised rainwater, which is supposed to be flushed from impervious surfaces in the relevant village.



**Figure 20: Dissolved  $\text{NO}_3\text{-N}$ , glyphosate, diuron, atrazine and conductivity measured during the flood event in the Mess River catchment on June 15th 2008**

The flood event of June 25th 2008 (Figure 21) is characterised by a higher rainfall (13.7 mm), higher precipitation intensities (max.  $4.3 \text{ mm } 10 \text{ min}^{-1}$ ) and a higher runoff ratio (3.7%) than the first flood event on June 15th 2008. The first concentration peak of glyphosate ( $1,500 \text{ ng l}^{-1}$ ) at 12 a. m. originates from the vicinity of the stream gauge mainly from the town of Ehlange. Between the flood events on June 15th (Figure 20) and June 25th (Figure 21), pesticides have again been applied in the catchment area, which is indicated by a late distinct glyphosate peak ( $6,000 \text{ ng l}^{-1}$ ) in the falling limb (3 p. m.). AMPA shows a dilution curve in parallel to peaking discharge, but this concentration decrease is shifted 2 h after the discharge peak. The highest concentrations of terbuthylazine ( $4,000 \text{ ng l}^{-1}$ ) are measured when AMPA exhibits the biggest dilution; this water mainly originates from the agricultural surroundings of Reckange.



**Figure 21: Dissolved NO<sub>3</sub>-N, glyphosate, terbuthylazine, AMPA and conductivity measured during the flood event in the Mess River catchment on June 25th 2008**

The flood event of May 29th 2008 (Figure 22) is characterised by the highest rainfall intensities (max. 10.1 mm 10 min<sup>-1</sup>) and the highest runoff ratio (9.6%) from the selected flood events. It shows a clear succession of different runoff components. The first discharge originates from impervious areas near the stream gauge, shown by a first small discharge peak with high concentrations of dissolved chloride (flushed atmospheric deposition material), sulphate (weathering material) and glyphosate (5,075 ng l<sup>-1</sup>, not shown). In the following rising limb, the sewer overflows of Reckange leads to high AMPA (1,100 ng l<sup>-1</sup>) and diuron (7,000 ng l<sup>-1</sup>) concentration peaks, which are diluted afterward by the main discharge peak. Simultaneously, isoproturon (1,040 ng l<sup>-1</sup>) and atrazine (118 ng l<sup>-1</sup>) concentrations rise. Some hours later, a further runoff component contains surface runoff from arable land highlighted by an increase of the metolachlor concentration up to 1,200 ng l<sup>-1</sup>. A distinct NO<sub>3</sub>-N curve indicates the soil water component followed by a late peak of dissolved sulphate representing the final groundwater component. Sulphate originates from gypsum layers and gypsum pockets incorporated in the local bedrock.

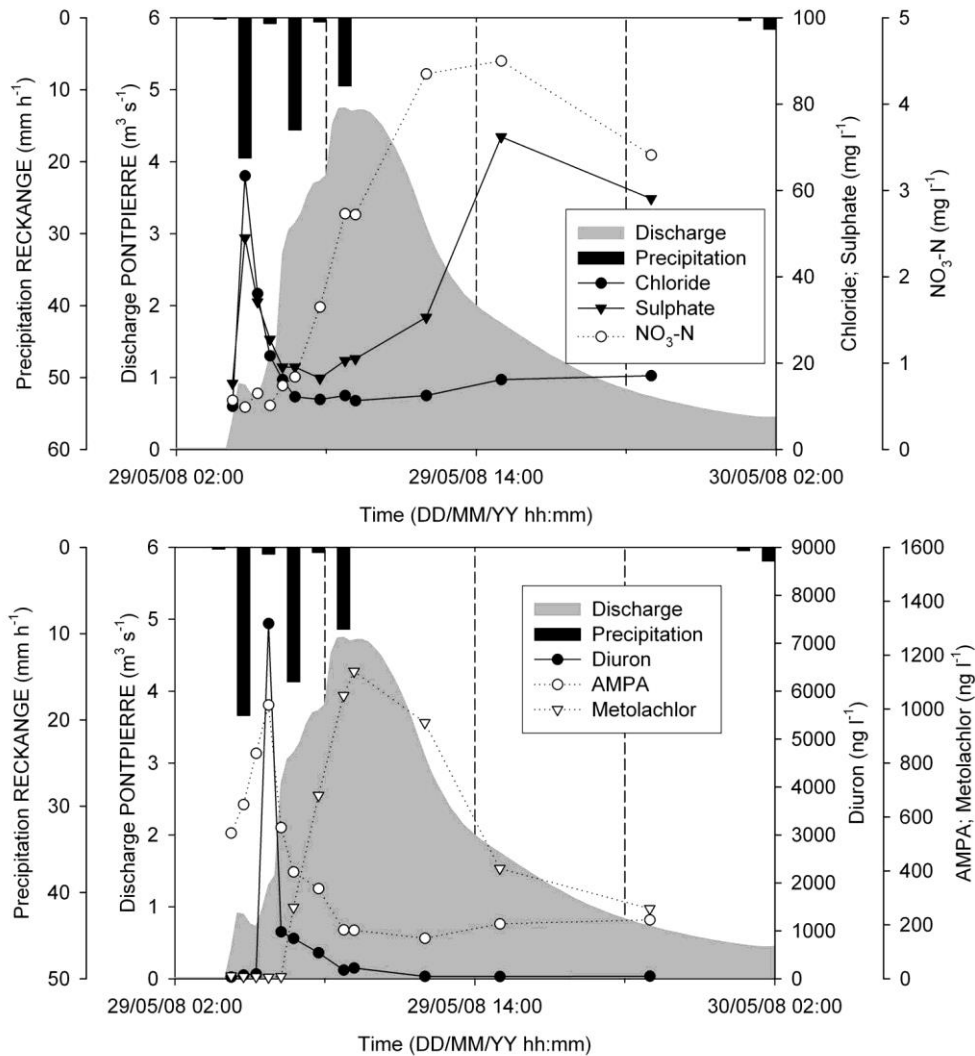


Figure 22: Dissolved chloride, sulphate,  $\text{NO}_3\text{-N}$ , diuron, AMPA and metolachlor measured during a flood event in the Mess River catchment on May 29th 2008

#### 5.4.4 Substance loads and event mean concentrations

The load of different substances has been calculated by multiplying substance concentrations with corresponding discharge values. The load of a single flood is the total of these products and equals the area of the time series plotted against the multiplication results between discharge and substance concentration. The Event Mean Concentration (EMC) is a flow-weighted average of the constituent concentration. For an individual storm runoff event, it is defined as the total pollutant load divided by total runoff volume. Table 10 shows the loads and the EMC of different compounds calculated for the three flood events described in Figure 19. With increasing precipitation amount and intensity, the runoff ratio increases (2.4%, 3.6%, 9.8%). Nutrient loads and loads of sulphate and chloride exhibit a strong relationship to discharged volume. The EMC of chloride decreases with rising runoff ratios, which is an indication of the lower importance of surface runoff from paved areas like rooftops or streets in stronger rainfall runoff events. On the contrary,  $\text{NO}_3\text{-N}$  exhibits the highest EMC in the biggest flood just as the EMC of metolachlor or isoproturon. This indicates a higher proportion of surface runoff from arable land and higher proportions of soil water in general. The EMCs for glyphosate and AMPA are elevated in smaller floods originating mainly from urban storm water runoff, running directly into the brook. High EMC values in this flood event of June 25th are caused by repeated applications of terbuthylazine and glyphosate before the event. Furthermore, a

smaller AMPA/glyphosate ratio is an indication for “fresh glyphosate sources” with only a small amount of AMPA as the relevant degradation compound. However, the study of Botta et al. (2009) suggests that sewage from domestic activities with cleaning agents are likely to be another source of AMPA. Here, further investigations are necessary. In total, the herbicide loads confirm the outcome of investigations by Skark et al. (2004) who concluded that non-agricultural pesticide use contributed more than two thirds of the whole observed pesticide load in the tributaries and at least one third in the River Ruhr.

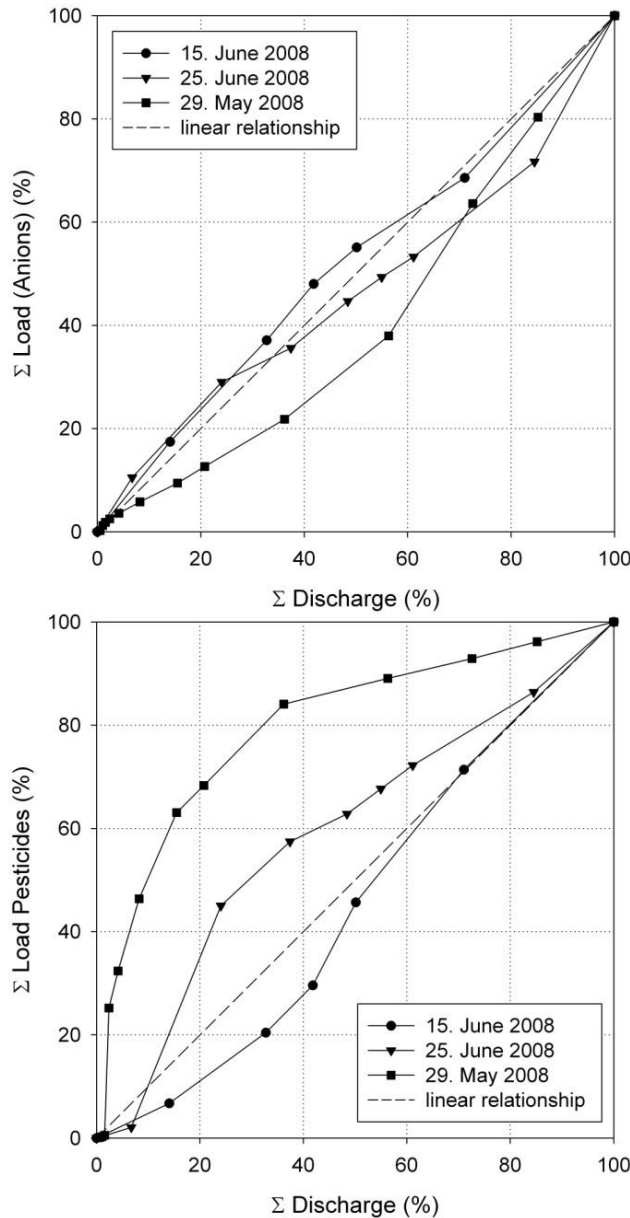
**Table 10: Hydro-climatological characterisation, chemical loads and corresponding event-mean concentrations of three flood events in the Mess River catchment from May/June 2008**

	15.06.2008		25.06.2008		29.05.2008	
Precipitation	Rainfall	Maximum intensity	Rainfall	Maximum intensity	Rainfall	Maximum intensity
	(mm)	(mm 10 min <sup>-1</sup> )	(mm)	(mm 10 min <sup>-1</sup> )	(mm)	(mm 10 min <sup>-1</sup> )
	3.5	1.2	13.7	4.3	46.2	10.1
Discharge	Runoff	Runoff Ratio	Runoff	Runoff Ratio	Runoff	Runoff Ratio
	(m <sup>3</sup> )	(%)	(m <sup>3</sup> )	(%)	(m <sup>3</sup> )	(%)
	2,7	2.4	15	3.6	147	9.8
Anions	Load	EMC	Load	EMC	Load	EMC
	(kg)	(g m <sup>-3</sup> )	(kg)	(g m <sup>-3</sup> )	(kg)	(g m <sup>-3</sup> )
SO <sub>4</sub>	134	50	606	40	6063	41
Cl	97	36	350	23	2149	15
NO <sub>3</sub> -N	8	2.9	28	2	483	3
NO <sub>2</sub> -N	0.4	0.1	2.6	0.2	12	0.1
Pesticides	Load	EMC	Load	EMC	Load	EMC
	(mg)	(µg m <sup>-3</sup> )	(mg)	(µg m <sup>-3</sup> )	(mg)	(µg m <sup>-3</sup> )
Glyphosate	4038	1496	37668	2502	68741	467
AMPA	2068	764	9182	610	33792	230
Diuron	897	331	not meas.	not meas.	34004	231
Metabenzthiazuron	261	96	569	38	57711	392
Terbutylazine	258	95	23277	1546	2658	18
Metolachlor	213	79	4073	271	91284	621
Isoproturon	56	21	253	17	7951	54
Atrazine	12	4	84	6	949	6
Metazachlor	8	3	135	9	1291	9
AMPA / Glyphosate ratio		0.51		0.24		0.49

## 5.5 Discussion

The results show that comparable to other studies (Wittmer et al. 2010; Pailler et al. 2009a), a distinct relationship between discharge and pollutant concentrations does not exist for pharmaceuticals or for pesticides. The variable dependence of xenobiotic concentrations to event specific conditions and processes is discussed in the following sections. Many studies have described the first flush phenomenon as a relatively high load of pollutants in the first part of runoff events (Hatt et al. 2004; Lee et al. 2002). In contrast, the kinematic wave effect (Chapman et al. 1993; Krein and DeSutter 2001; Kurtenbach et al. 2006) results in a postponement of pollutant loads in comparison to associated discharge. Lee and Bang (2000) concluded that the pollutant concentration peak occurs before the flow peak in watersheds with areas smaller than 100 ha, and the pollutant

concentration peak is followed by the flow peak in the watersheds with areas larger than 100 ha. The investigation of first flush effects and kinematic wave effects is done by drawing the curve (Figure 23) that gives the variation of the cumulative pollutant mass divided by the total pollutant mass (dimensionless cumulative pollutant mass) in relation to the cumulative volume divided by the total volume (dimensionless cumulative runoff volume) (Bertrand-Krajewski et al. 1998).



**Figure 23: Dimensionless cumulative runoff volume and runoff mass curves for measured anions (Chloride, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, Sulphate) and selected pesticides (isoproturon, atrazine and diuron) supposed to be flushed from impervious surfaces**

If the concentration remains constant during the storm event, the pollutant mass is proportional to the volume and the double frequency cumulating curve follows the line of origin with a gradient of one (Line of Identity). If the data for a particular storm lies above this, a first flush is suggested. If the curve falls below the Line of Identity, the main substance load is observed coming after the discharge peak. This can be caused by the kinematic wave effect, the later arrival of compounds originating farer away from the gauging station or a late reaction of deeper soil or groundwater components.



Figure 23 highlights that in the flood event with the lowest precipitation intensity, measured anions are not important and the curve goes along the Line of Identity. In the bigger events, the late soil water component with measured anions is more important. Therefore this line lies under the Line of Identity. In contrast, the cumulative load curves of the selected pesticides lay about this line. The maximum divergence was used as a measure of the magnitude of the first flush. A significant first flush was considered to have occurred in the biggest event on May 29th 2008. The presence of accumulated materials on the surfaces tends to be responsible for the first flush phenomenon of herbicides.

The results confirm the investigations by Skark et al. (2004), who concluded that pathways for pesticide input to the receiving waters were related to both, surface runoff and underground passage. Two thirds of the observed diuron load in the surface water resulted from an input by direct runoff. The corresponding spills cause high but short-lived concentration peaks. The authors interpreted this as a result of total pesticide application to impervious surfaces. As a consequence, the high corresponding concentrations in the tributary infringe current regulations and recommendations. The directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council on Environmental Quality Standards in the field of water policy contains environmental quality standard parameters. The maximum allowable concentration for diuron of  $1.8 \mu\text{g l}^{-1}$  is exceeded fourfold by measured  $7.41 \mu\text{g l}^{-1}$  in the flood event of May 29th 2008. The determination of the impact of storm water runoff from settlement areas can greatly increase the predictive power of models of urban effects on water quality. In addition, the results show that like Hatt et al. (2004) demonstrated, very small proportions of impervious area are capable of increasing pollutant concentrations, as long as there is a direct connection between the impervious area and the corresponding stream. Consequently, the aim must be to break the direct linkage between the impervious areas and the receiving water.

Furthermore, it seems that for some compounds the antecedent conditions before flood events, such as precipitation quantities, results in an exhaustion of potential sources, so that less material is available to be washed off in subsequent events. Kim et al. (2006) and Krein and Schorer (2000) show similar results for dissolved and particle bound pollutants. An example is the short succession of the three thunderstorms with high precipitation amounts, which induced the flood event in the Mess River on May 29th 2008 (Figure 22). Areas directly connected to the Mess River are flushed by the first event and the second and the third thunderstorms do not mobilise further dissolved diuron, AMPA or chloride. These compounds show distinct peaks after the first rainfall event and no reaction thereafter.

## **5.6 Conclusions for concentrations of dissolved pesticides and pharmaceuticals**

Overall, the pharmaceutical and pesticide concentrations in the Mess are comparable with those detected by other authors in different river systems. Some investigated pesticide concentrations in the tributary temporarily infringe current regulations.

The analysis of flood events using rainfall pattern, hydrograph and dissolved xenobiotic chemographs can provide a detailed insight into the temporal structure of flood events. However, the corresponding anthropogenic sources show a temporal and spatial variability, caused by different rainfall patterns and distributions as well as different characteristics (e.g. retention capacities) of the

sewer systems. The discharge increase from anthropogenic sources is mainly brought about by overlandflow, the influx of surface water from the road network, as well as from residential areas. It is difficult to postulate that recurring characteristics of the processes control the xenobiotics chemographs, due to highly variable anthropogenic factors. These are the changing amount of pharmaceutical consumption, sewage water treatment plant control programs, pesticide application dates and amounts, or the heterogeneous urban storm water runoff generation. Furthermore, hydraulic processes within current flood waves like kinematic wave effects influence the event structure e.g. time lags between discharge and dissolved loads. The load of dissolved pesticides reaching the stream gauge is primarily determined by the amount applied to the surfaces within the catchment area. In the Mess River catchment, a characteristic difference between urban and agricultural induced pollution by pesticides exists in the concentration/load relationship. Storm water runoff from urban areas causes short-lived but high-pollutant concentrations and moderate loads in the Mess River, whereas moderate concentrations and high loads are representative for agricultural inputs to the drainage system. Nonagricultural pesticides contribute to a large part to the observed pesticide loads in the Mess.

Generally, kinematic wave effect, accumulation, exchange, dilution and mixture processes modify the flood wave and its composition within the watercourse. The measurements prove that the influence of kinematic wave effects on the relationship between hydrograph and chemographs should not be neglected in smaller basins. The time lag shows that it is not always possible to connect analysed substances of defined samples to the corresponding section of the hydrograph. The different velocities indicate that after the substances have been transported over several hundred meters, there is no relationship between those parameters. Consequently, classification between discharge component and dissolved substances at the sampling points is impeded. These results highlight that simple rating curves between discharge and pollutant loads intended to calculate the total load by hydrographs are overly simple. At the Mess River, even the position of the gauging station is important, because the time lag between chemical signal and discharge increases over distance.

However, every flood event is unique due to variable rainfall characteristics, changing catchment conditions, as well as anthropogenic activities. The next step is the investigation of long lasting, low intensity winter precipitation events that cause singular broad discharge maxima, which are primarily composed of laterally flowing soil water and groundwater.

### ***Acknowledgements***

We acknowledge the assistance of Laetitia Manfroi and Emmanuelle Cocco with laboratory work. The authors are grateful to François Barnich for excellent technical assistance, to Jean François Iffly for sample collection and Amanda Warne-Lorscheider for manuscript revision. Sincere thanks are given to the "Administration des Services Techniques de l'Agriculture" (Agriculture Administration) for the provision of rainfall data. We thank the National Research Fund of the Grand Duchy of Luxembourg for funding this study in the framework of the XENEAU project: Monitoring, assessing and modelling concentrations and fluxes of xenobiotics in Luxembourg water courses (CORE C08/SR/04). This paper is also part of the scholarship TR-PHD AFR/BFR 08-065 of Berenike Meyer "Impact of rainwater management on flood events" also funded by the National Research Fund of the Grand Duchy of Luxembourg. The authors would like to thank the COST office for funding COST 636, Xenobiotics in the urban water cycle. We also thank all the participants of COST 636 for inspiring meetings full of ideas and knowledge exchange.

## 6 Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen

Untersuchung von Niederschlagswassermanagementsystemen und deren stofflicher Wirkung auf den Vorfluter mittels hochaufgelöster Ereignisbeprobung<sup>7</sup>

Event-related high-resolution sampling to investigate rainwater management systems and their chemical impacts on receiving waters

Das Inkrafttreten der Wasserrahmenrichtlinie hat europaweit zu einem Umdenken in der Niederschlagswasserbewirtschaftung geführt. Obwohl verstärkt naturnahe Ansätze präferiert werden, wird die Vielzahl vorhandener Misch- und Trennkanalsysteme weiterhin Bestand haben. Die Abflüsse aus den unterschiedlichen Bewirtschaftungssystemen beeinflussen sowohl die Abflusstehung als auch die stoffliche Zusammensetzung der betroffenen Vorfluter. Über die hohe Dynamik solcher Abflüsse ist jedoch im Detail wenig bekannt. Im Rahmen dieser Studie wurden ein urban geprägtes Gewässer und zwei seiner siedlungsbeeinflussten Teileinzugsgebiete hochaufgelöst beprobt. Neben gewässerbelastenden Nährstoffen wurden anthropogene Spurenstoffe im Ereignisabfluss nachgewiesen. Mit Hilfe der Chemodynamik konnten die Abflusskomponenten im Verlauf von Hochwasserwellen und deren stoffliche Muster in den Teileinzugsgebieten identifiziert werden. Eine Übertragung der Ergebnisse von 15 untersuchten Ereignissen auf das Gesamteinzugsgebiet zeigte, dass 80% des initialen Hochwasserabflusses einzelner Hochwasserwellen auf Mischkanalbelastungen zurückgehen können.

The introduction of the Water Framework Directive (WFD) has led to an Europe-wide revision of rainwater-management practices. Although near-natural drainage systems are currently preferred, the numerous existing mixed and separate sewer networks will remain in operation. The outflows from the different rainwater management systems affect both the flow and the chemical composition of the receiving watercourses. These flows are highly variable, but little is known in detail. This study investigated an urban brook and two of its sub-basins and found rising nutrient concentrations and increases in pollutant levels of anthropogenic origin in discharges after precipitation events. High-resolution analyses of the chemodynamics allowed to identify runoff components of floodflow and their chemical patterns in the sub-basins. A summary and the transfer of the results from 15 examined events to the whole catchment show that 80% of the fast runoff originates from combined-sewer overflows.

---

<sup>7</sup> Meyer, B., Bierl, R., Keßler, S. & Krein, A. (2013). Untersuchung von Niederschlagswassermanagementsystemen und deren stofflicher Wirkung auf den Vorfluter mittels hochaufgelöster Ereignisbeprobung. *HyWa Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 4, 164-174.

## 6.1 Einleitung und Problemstellung

Urban geprägte Gewässer weisen eine Vielzahl von Veränderungen gegenüber naturnahen Systemen auf. Ein verstärkter Oberflächenabfluss und reduzierte Grundwasserneubildungsraten führen zu einer größeren Differenz zwischen Trockenwetterabfluss und Hochwasserabfluss (Haase 2009). Im Bereich des Stoffhaushaltes kann es weiterhin zu einem Anstieg der Konzentrationen eutrophierender Nährstoffe sowie zu Verunreinigungen mit anthropogenen Spurenstoffen kommen (Pailler et al. 2009; Robson et al. 2006). Aufgrund des hohen Nutzungsdrucks wurden urbane Gewässer in der Vergangenheit vor allem unter dem Aspekt der hydraulischen Leistungsfähigkeit ausgebaut. Aktuell wird hingegen der Durchgängigkeit sowie dem ökologischen und chemischen Zustand der Gewässer eine stärkere Bedeutung zugemessen.

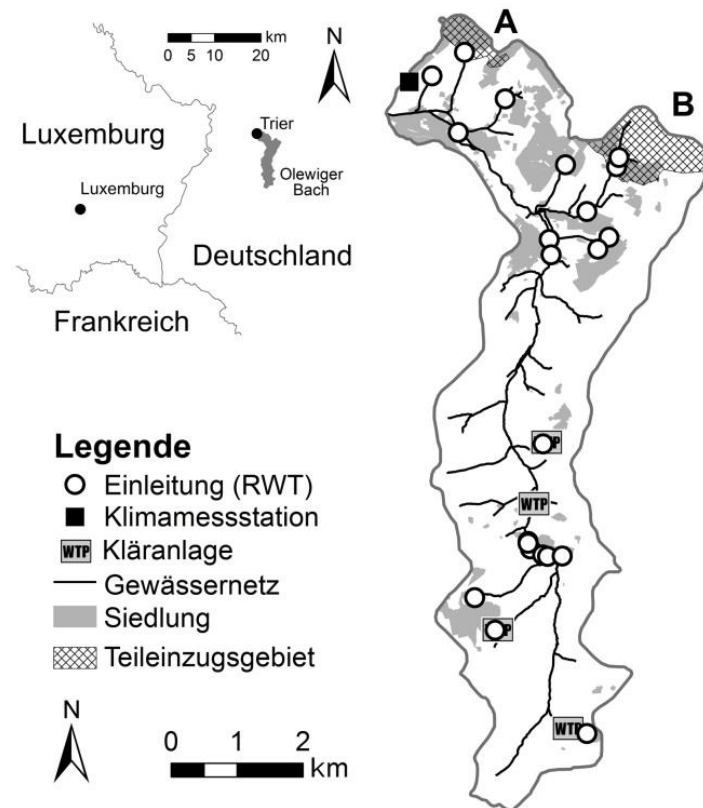
Niederschlagswassermanagementsysteme unterscheiden sich hinsichtlich des zugrundeliegenden Kanalsystems und der Art der Einleitung (direkt, indirekt oder naturnah) in das Gewässer. Die Gewässereinleitung wird hauptsächlich durch den Niederschlag (Intensität und Volumen) sowie durch die hydro-klimatologischen Vorbedingungen (z. B. Bodenfeuchte) bestimmt. Mischsystementlastungen sowie Trennsystemeinleitungen ohne Regenwasserrückhalt verursachen kurzfristige Ereignisse mit großen Abflussvolumina. Dies stellt häufig insbesondere für kleine Vorfluter eine hydraulische Belastung dar (Hatt et al. 2004; White und Geer 2006). Ein weiterer Aspekt ist die variierende stoffliche Immission in die Gewässer. Neben der Grundbelastung (Kläranlagen und diffuse Stoffeinträge) werden während eines Niederschlagsereignisses weitere Stoffquellen wie häusliches Abwasser, Oberflächenverunreinigungen oder Kanalablagerungen kurzfristig wirksam (Meyer et al. 2011; Prasse et al. 2010). In Abhängigkeit von den angeschlossenen Flächen, dem vorliegenden Kanalsystem und einer eventuellen Retention werden unterschiedliche Stoffe in stark variierenden Konzentrationen in die Gewässer emittiert (Diaz-Fierros et al. 2002; Krein et al. 2012; Schriewer et al. 2008; Wittmer et al. 2010). Naturnahe Bewirtschaftungsformen des Niederschlagswassers stellen einen Sonderfall der Trennsystembewirtschaftung dar, denn sie versuchen den natürlichen Wasserhaushalt nachzubilden. Die Versickerung gewährleistet zudem aufgrund der Bodenpassage eine Reinigung des Oberflächenwassers. Die Leistungsfähigkeit solcher Systeme hängt in der Regel von der Rückhaltekapazität der korrespondierenden Mulden sowie von der Untergrundbeschaffenheit ab (Holmann-Dodds et al. 2003).

Ziel dieser Untersuchung ist es, die Auswirkungen des urbanen Niederschlagswassermanagements auf den Abfluss und den Stoffhaushalt des Olewiger Bachs bei Hochwasser zu analysieren. Dabei wird mit Hilfe zeitlich hochaufgelöster Beprobung die Chemodynamik untersucht und an ausgewählten Hochwasserereignissen dargestellt. Die unterschiedlichen Auswirkungen einer naturnahen im Vergleich zu einer konventionellen Siedlungswasserbewirtschaftung werden anhand von zwei Teileinzugsgebieten des Gewässers herausgestellt. Weiterhin wird ihre Bedeutung für die Abflusentstehung des gesamten Einzugsgebietes am Standort Trier-Olewig aufgezeigt.

## 6.2 Untersuchungsgebiet

Das Einzugsgebiet des Olewiger Bachs liegt im Süden der Stadt Trier, im Dreiländereck Deutschland-Frankreich-Luxemburg (Abbildung 24). Am Pegel Trier-Olewig ( $A_{EO} 24,6 \text{ km}^2$ ) beträgt der mittlere Abfluss circa  $185 \text{ l s}^{-1}$ , die mittlere Jahresniederschlagssumme liegt bei 719 mm (1961-1990, DWD). Das Tal des Olewiger Bachs hat sich tief in die devonischen Schiefer des Hunsrücks eingeschnitten. Im nördlichen Teil des Einzugsgebietes überlagern fluviale Terrassensedimente und Lösslehm die Hunsrückschiefer. Die pleistozäne Hauptterrasse der Mosel wird durch die Höhenstadtteile Triers

(heutiger Siedlungsanteil circa 30%) dominiert. Der Oberlauf ist ländlich geprägt, hier entwässern vier kommunale Kläranlagen (insgesamt 2 200 Einwohnerwerte) in den Olewiger Bach. Im Einzugsgebiet bestehen 24 wasserrechtliche Genehmigungen für die Einleitung von Oberflächen- beziehungsweise Mischwasser an Regenwettertagen (Abbildung 24). Die genehmigten Einleitungsmengen summieren sich auf über  $13.000 \text{ l s}^{-1}$  und orientieren sich in der Regel an einem dreijährigen Ereignis mit der Dauerstufe 3 h und variieren von  $7 \text{ l s}^{-1}$  bis  $3.750 \text{ l s}^{-1}$ .



**Abbildung 24: Einzugsgebiet des Olewiger Bachs mit den Teileinzugsgebieten Trier-Petrisberg (A) ( $0,4 \text{ km}^2$ ) und Trier-Filsch (B) ( $1,2 \text{ km}^2$ ) sowie Einleitungen an Regenwettertagen (RWT); Catchment of the Olewiger Bach with the sub-basins Trier-Petrisberg (A) ( $0.4 \text{ km}^2$ ) and Trier-Filsch (B) ( $1.2 \text{ km}^2$ ) as well as discharges from sewers on rainy days (RWT)**

Die beiden Teileinzugsgebiete (Abbildung 24) Trier-Petrisberg  $0,4 \text{ km}^2$  ( $0,2 \text{ km}^2$  befestigte Fläche, circa 50%) und Trier-Filsch  $1,2 \text{ km}^2$  ( $0,2 \text{ km}^2$  befestigte Fläche, circa 16%) unterscheiden sich hinsichtlich des Entwässerungssystems. Der Stadtteil Trier-Petrisberg (Konversionsprojekt seit 2000) wird über ein modifiziertes Trennsystem naturnah bewirtschaftet. Dabei sollen 30 mm des Bemessungsniederschlags (56 mm binnen 48 h) auf den Privatgrundstücken ( $0,06 \text{ km}^2$  befestigte Fläche) zurückgehalten werden. Das überschüssige Regenwasser sowie der Abfluss von öffentlichen Flächen werden über Mulden und Rigolen in zwei unabhängige Retentionsflächen geleitet. Generell wird dort der Abfluss zurückgehalten, versickert und verdunstet. Aufgrund der geringen Versickerungsleistung des Untergrundes wird jedoch bei Bedarf Oberflächenwasser aus beiden Retentionsflächen gedrosselt ( $2 \times 16 \text{ l s}^{-1}$ ) an den Vorfluter abgegeben. Ein detaillierter Plan sowie eine Analyse des Systems sind in Keßler et al. (2012) zu finden. Der Stadtteil Trier-Filsch verfügt über ein konventionelles Mischwassersystem, welches zum Einzugsgebiet des Hauptklärwerks Trier gehört. Das (Kanal-) Teileinzugsgebiet Trier-Filsch verfügt über keinen Rückhalt und leitet mittels eines rein technischen Überlaufs direkt in den Vorfluter ein.

### 6.3 Methoden

Die Abflüsse am Pegel Trier-Olewig wurden anhand einer Wasserstands-Abfluss-Beziehung aus 15 min Wasserstands-Mittelwerten (SebaPuls 20, SEBA) berechnet. An den Gebietsauslässen der Teileinzugsgebiete Trier-Petrisberg/Trier-Filsch sind Thomson-Wehre installiert. Die Wasserstände werden mit Drucksonden (Ott CTD/Ott Orpheus Mini) als 10 min/5 min Mittelwerte erfasst und anhand der Wehrformeln in Abflüsse umgerechnet. Eine synoptische Wetterstation des DWDs befindet sich im Norden des Einzugsgebietes auf dem Petrisberg (Abbildung 24). Die Abflussbeprobung erfolgte mit Hilfe von automatischen Probenehmern (ISCO 3700 und 6700) als Einzelstichproben. Die gewonnenen Proben wurden in Abhängigkeit von Wasserstand, Leitfähigkeit, Farbe und Geruch für die Analysen ausgewählt. Um die verschiedenen Phasen der Hochwasserwelle (Wellenanstieg, Abflussplateau und Rezessionsast) abzubilden, ergeben sich variierende Zeitintervalle von 10 min bis 24 Stunden.

Die Proben wurden innerhalb von 24 h im Labor filtriert (GF/F circa 0,6 µm, WHATMAN) und für die verschiedenen Analysen vorbereitet. Die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe eines WTW Cond 340i in der unfiltrierten Probe gemessen. Die Konzentrationsbestimmung von gelöstem Phosphat und Ammonium (Merck, Deutschland) erfolgte photometrisch (Lambda 2, PERKIN ELMER). Die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat (Merck, Deutschland) wurden mittels Ionenchromatographie (733 IC, METHROM) quantifiziert, ebenso die Alkali- und Erdalkalimetallionen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium (Merck, Deutschland) (761 compact IC, METHROM). Eisen, Mangan und Zink wurden mit Hilfe der Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie (ContrAA 300, ANALYTIK JENA) quantifiziert. Die Analyse von 16 Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (EPA 1984, Dr. Ehrenstorfer, Deutschland) erfolgte aus der unfiltrierten Probe mit Hilfe einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von Dichlormethan. Die Proben wurden vor der Aufbereitung mit internen Standards (Acenaphten-d 10, Phenanthren-d 10, Chrysen-d 12, Perylen-d 12) versetzt. Die Auftrennung wurde mittels gekoppelter Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (HP 6890/5973inert, AGILENT) auf einer Zebron ZB-5ms (PHENOMENEX), die Quantifizierung im SIM-Modus durchgeführt.

Für die Berechnung der Ereignisabflussspenden (EAS) erfolgte die Ereignisabtrennung auf Basis der Hintergrund- sowie der ereignisspezifischen Leitfähigkeit. Für diesen Zeitraum wurden die mittleren und maximalen Abflüsse ermittelt und anhand der jeweiligen Einzugsgebietsgröße normiert. Die Frachten wurden als Produkt aus den Konzentrationen der Einzelproben und der integrierten Abflussmenge des jeweiligen Zeitintervalls berechnet. Die Ereignisfrachten ergeben sich aus der Summe der entsprechenden Proben.

### 6.4 Ergebnisse

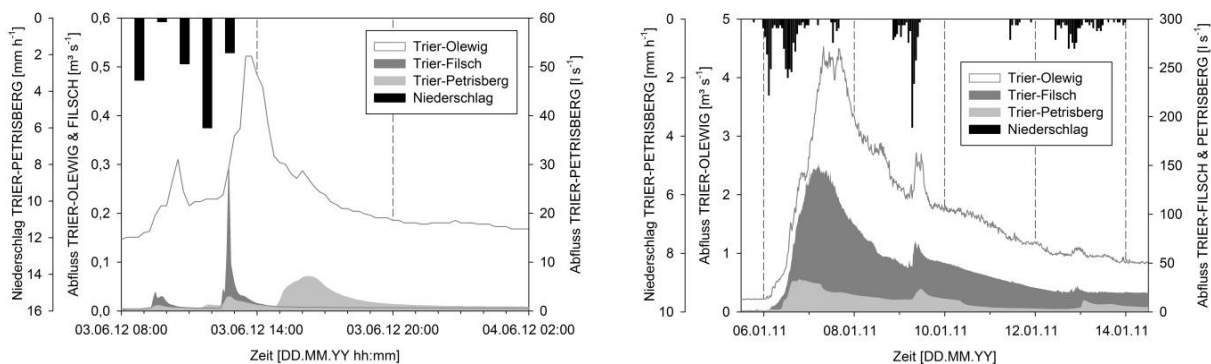
Der Olewiger Bach wurde zusammen mit seinen Nebengewässern in der Vergangenheit stark verbaut. Die befestigten Abschnitte der Gewässer befinden sich überwiegend flussabwärts von punktuellen Einleitungen aus urbanen Systemen. Abgesehen von den negativen Auswirkungen auf die lokale Morphologie prägen die oftmals nur kurzfristig an Regenwettertagen auftretenden Einleitungen zeitweise den Abfluss der betroffenen Tributäre sowie des Olewiger Bachs. Untersuchungen bei Trockenwetterbedingungen im Längsprofil zeigten, dass die Richtwerte der Wasserrahmenrichtlinie (RL 2000/60/EG) im Oberlauf sporadisch überschritten wurden (HAAS 2012). Dies gilt insbesondere für die Konzentrationen an Phosphat-P. Um die Einleitungen aus den Niederschlagswassermanagementsystemen beurteilen zu können, wurden 15 Hochwasserereignisse in zwei betroffenen Teileinzugsgebieten sowie dem Olewiger Bach zeitlich hochaufgelöst beprobt.

Die beiden Teileinzugsgebiete weisen jeweils 0,2 km<sup>2</sup> befestigte Flächen auf, wohingegen sich die Einzugsgebietsflächen (Trier-Filsch 1,2 km<sup>2</sup> und Trier-Petrisberg 0,4 km<sup>2</sup>) deutlich unterscheiden. Deshalb werden zur besseren Vergleichbarkeit der Systemauswirkungen die Durchflüsse für die Standorte angegeben.

#### 6.4.1 Abflussreaktion und Wellendurchgang

Die große Bandbreite der Abflüsse aus Niederschlagswassermanagementsystemen wird durch die beiden ausgewählten Teileinzugsgebiete des Olewiger Bachs deutlich. Am Standort Trier-Petrisberg (naturnahes Trennsystem) lag der maximale Abflussscheitel im Beobachtungszeitraum 2009-2012 bei 37,2 l s<sup>-1</sup>, in Trier-Filsch (Mischsystem) hingegen bei 936 l s<sup>-1</sup>.

Die Abflüsse des Entwässerungssystems in Trier-Filsch setzen unmittelbar nach Niederschlägen mit höheren Intensitäten in Form einer Mischwasserkanalentlastung ein. Die beobachteten Abflusspeaks haben ausgesprochen kurze Konzentrations- und Verweilzeiten ( $\ll 1$  h). Die Abflüsse treten vor allem bei konvektivem Starkregen sowie zu Beginn von Niederschlagsereignissen auf (Abbildung 25 a). Die Abflüsse des naturnahen Systems in Trier-Petrisberg werden über die Niederschlagsmenge sowie die hydro-klimatologischen Rahmenbedingungen (in erster Linie Vorregen, Bodenfeuchte und Verdunstung) gesteuert. Die gedrosselte Ableitung der Muldenabflüsse (Trier-Petrisberg) führt zu einem Abflussplateau von circa 30 l s<sup>-1</sup>, welches zum Teil über Tage anhält. Diese Systeme weisen geringere Abflüsse auf, die jedoch häufig über das gesamte Hochwasserereignis hinweg anhalten (Abbildung 25 b).

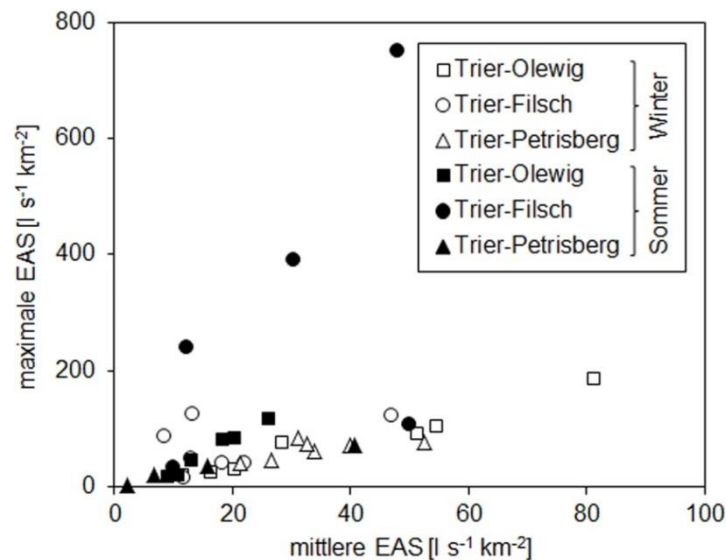


**Abbildung 25: Wellendurchgang eines typischen Sommer- (a) und Winterereignisses (b) in Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg; Discharges of typical summer (a) and winter precipitation events (b) in Trier-Olewig, Trier-Filsch, and Trier-Petrisberg**

Die Summe der direkten Einleitungen ohne Rückhalt führt in Trier-Olewig zu einem Abflusspeak, der in Form einer Vorentlastung der eigentlichen Welle voransteht (Abbildung 25 a, Abbildung 27 a) oder in sie übergeht (Abbildung 28 a). Die Auswirkungen naturnaher Maßnahmen sind am Standort Trier-Olewig in der Regel nicht zu identifizieren. Versickerung und Verdunstung des anfallenden Oberflächenabflusses vor Ort sowie die geringen, meist gedrosselten Einleitungsmengen (Summe im Gesamteinzugsgebiet circa 0,5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) sind hierfür verantwortlich.

Die unterschiedlichen Abflussreaktionen und Wellendurchgänge der drei Standorte werden durch die Gegenüberstellung der maximalen und mittleren EAS in Abbildung 26 visualisiert. Für Trier-Filsch zeigen sich unterschiedliche Beziehungen zwischen maximalen und mittleren EAS. Die Ereignisse mit EAS-Verhältnissen kleiner als 4:1 beschreiben die überwiegend natürlichen Abflussverhältnisse. Die restlichen Ereignisse sind durch Kanalüberläufe beeinflusst und zeigen EAS-Verhältnisse größer als

10:1. Im Falle der Mischkanalentlastung sind die maximalen Abflüsse häufig überproportional hoch, wie auch von Chang (2007) beschrieben. Am Standort Trier-Petrisberg stagniert ab einer gewissen Ereignisgröße die maximale EAS im Vergleich zur mittleren. Dies geht auf die gedrosselte Ableitung zurück, wobei der maximale Abfluss künstlich begrenzt wird und der mittlere sich bei zunehmender Ereignisdauer (steigendem Niederschlagsvolumen) daran annähert.



**Abbildung 26: Gegenüberstellung der mittleren und maximalen EAS für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg unterteilt nach hydrologischem Sommer- und Winterhalbjahr; Comparison of mean and maximum event-runoff rates (EAS) in Trier-Olewig, Trier-Filsch, and Trier-Petrisberg, separately for hydrological summer and winter**

Für den Standort Trier-Olewig weisen die sommerlichen Ereignisse im Verhältnis größere maximale Abflüsse auf als die winterlichen (vgl. Trier-Filsch). Dies kann zum einen durch direkte Einleitungen aus den Kanalsystemen erklärt werden, zum anderen jedoch auch auf die unterschiedlichen hydroklimatologischen Rahmenbedingungen zurückgehen. Beispielsweise treten Gewitterregen mit hohen Niederschlagsintensitäten während der Sommermonate vermehrt auf und verursachen im Verhältnis zum mittleren Ereignisabfluss meist größere maximale Abflüsse als advective Ereignisse. Weitere Merkmale wie beispielsweise eine verkürzte 'time to peak' von Tetzlaff et al. (2005) als Kennzeichen für die urbane Beeinflussung beschrieben, lassen sich für diesen Standort unter anderem anhand der Chemodynamik (Kapitel 6.4.3) nachweisen.

#### 6.4.2 Stoffliche Charakterisierung der Standorte

Die stofflichen Untersuchungen sind in Tabelle 11 in Form von mittleren (Median) und maximalen Konzentrationen zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden aus den Hochwasserbeprobungen ermittelt. Der Vergleich der drei Messstellen zeigt eine hohe Variabilität sowohl hinsichtlich der mittleren als auch der maximal bestimmten Konzentrationen. Trier-Olewig und Trier-Filsch weisen zum Beispiel deutlich höhere Ammonium-N- und Phosphat-P-Gehalte auf als Trier-Petrisberg. Hier lagen die Ammonium-N-Konzentrationen in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,015 \text{ mg l}^{-1}$ . Die Unterschiede in den Ammonium-N- und Phosphat-P-Gehalten werden durch den Einfluss von häuslichem Abwasser bedingt. Dies kann für den Standort Trier-Petrisberg ausgeschlossen werden. Ebenfalls nur in Trier-Olewig und Trier-Filsch wurden Pharmazeutika wie zum Beispiel Diclofenac (max.  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ) sowie Koffein (max.  $1,4 \mu\text{g l}^{-1}$ ) nachgewiesen, was auf die Einleitung von häuslichem Abwasser aus der Mischkanalisation zurückzuführen ist. Die



Konzentrationsverläufe entsprachen jedoch weitestgehend denen des Ammoniums, weshalb von einer Aufnahme in das regelmäßige Monitoring-Programm abgesehen wurde.

**Tabelle 11: Mittlere (Median) und maximale Konzentrationen für Trier-Olewig, Trier-Filsch und Trier-Petrisberg; Mean (median) and maximum concentrations in Trier-Olewig, Trier-Filsch, and Trier-Petrisberg**

Substanzen	Trier-Olewig (n=78)		Trier-Filsch (n=36)		Trier-Petrisberg (n=110)	
	Median	Max	Median	Max	Median	Max
Ammonium-N [mg l <sup>-1</sup> ]	0,2	0,4	0,1	0,7	< 0,05	0,2
Phosphat-P [mg l <sup>-1</sup> ]	0,1	0,4	0,1	0,4	< 0,05	0,2
Chlorid [mg l <sup>-1</sup> ]	26,8	50,5	21,4	51,0	33,3	70,4
Nitrat-N [mg l <sup>-1</sup> ]	3,5	7,0	5,1	17,3	0,6	1,4
Sulfat [mg l <sup>-1</sup> ]	18,7	25,4	13,8	28,4	22,4	67,2
Calcium [mg l <sup>-1</sup> ]	15,6	25,1	20,4	26,9	17,9	49,3
Magnesium [mg l <sup>-1</sup> ]	7,4	13,3	8,5	11,7	7,6	21,2
Schwebstoffgehalt [mg l <sup>-1</sup> ]	233	9875	55	1565	41	1541
Σ 3-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	208	868	76	1111	24	272
Σ 4/5-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	417	4320	132	4926	44	640
Σ 6-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	113	955	88	1340	3	76

Die mittleren Nitrat-N-Gehalte steigen von 0,6 mg l<sup>-1</sup> (Trier-Petrisberg) über 3,5 mg l<sup>-1</sup> (Trier-Olewig) bis hin zu 5,1 mg l<sup>-1</sup> in Trier-Filsch an. Die gemessenen maximalen Konzentrationen an Sulfat sowie der Erdalkalimetallionen (Ca und Mg) sind hingegen in Trier-Petrisberg doppelt so hoch wie an den beiden anderen Standorten. Das gesamte Teileinzugsgebiet Trier-Petrisberg liegt auf der mit Lösslehm bedeckten Hauptterrasse der Mosel, was vor allem die höheren Ca-Konzentrationen erklärt. Die unterschiedlichen Nitrat-N-Gehalte lassen sich auf die landwirtschaftlich genutzten Flächenanteile zurückführen (Trier-Filsch > Trier-Olewig > Trier-Petrisberg). Im Einzugsgebiet Trier-Filsch wurde zudem Weideland mit Hilfe von Dränagen erschlossen. Dies bedingt einen erhöhten Bodenwassereintrag in das Gewässer und trägt somit zu den höheren ermittelten Nitrat-N-Gehalten bei.

Hinsichtlich des Schwebstoffgehaltes betragen sowohl die mittleren als auch die maximalen Gehalte in Trier-Olewig etwa das fünf-fache der beiden anderen Standorte. Dies geht zum einen auf die größere Transportkapazität der höheren Abflüsse in Trier-Olewig zurück und ist zum anderen mit Uferbettbefestigungen in den beiden Teileinzugsgebieten zu erklären.

Die Ergebnisse der PAK-Analysen sind in Tabelle 11 in Form von Summen (Σ) aufgeführt. Naphthalin wurde nicht berücksichtigt, da es aufgrund seiner Flüchtigkeit bei der gewählten Bestimmungsmethode nicht adäquat erfasst werden konnte. Die Untersuchungen zeigen für die 3-Ring PAKs und die 4- und 5-Ring PAKs (4/5-Ring PAKs) die geringsten Summen am Standort Trier-Petrisberg. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch Infiltration und Reduktion der Fließgeschwindigkeit ein Großteil dieser überwiegend partikulär gebundenen Schadstoffe in den Retentionsanlagen des Gebietes zurückgehalten wird und sich dort in den Böden anreichert (Keßler et al. 2013). Die höchsten Summen wurden am Standort Trier-Filsch ermittelt, wohingegen die Summen in Trier-Olewig im Mittel am größten waren. Hinsichtlich des Standortes Trier-Petrisberg besteht die Besonderheit, dass sowohl während der Hochwasserereignisse als auch im Wellenvor- beziehungsweise -nachlauf vereinzelt hohe Gehalte gemessen wurden. Eine Erklärung könnte die jahrzehntelange Nutzung des Gebietes als Militärstandort und damit verbundene kleinräumige Belastungen sein.

Eine statistische Beschreibung der Daten eignet sich nur bedingt, um Aussagen zum Einfluss des Niederschlagswassermanagements auf die Gewässer zu machen. Die statistische Vergleichbarkeit der

Standorte wird vor allem dadurch erschwert, dass die Probenahme dem Wellenverlauf angepasst ist. Zudem ist die zeitliche Unabhängigkeit der Proben innerhalb eines Ereignisses eingeschränkt. Nachfolgend werden daher die stofflichen Aspekte in Form von Ganglinien (Chemographen) für einzelne Ereignisse detailliert betrachtet, um die Dynamik der Komponenten in den (Teil-) Einzugsgebieten darzustellen.

### 6.4.3 Hochoaufgelöste Betrachtung der Stoffdynamik

Die Untersuchungen einzelner Hochwasserwellen im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs zeigen hinsichtlich der Stoffeinträge und deren zeitlichen Verlaufs (Chemographen) an den verschiedenen Standorten wiederkehrende Muster. Charakteristische Merkmale der drei Standorte werden im Folgenden exemplarisch anhand von zwei ausgewählten Ereignissen (Winter- und Sommerhochwasser) dargestellt.

Das Ereignis am 2. Mai 2012 wurde mit 28,5 mm Niederschlag binnen 6 Stunden an der DWD-Station Trier-Petrisberg erfasst. In Trier-Olewig wurden zwei Abflussmaxima von circa  $2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  aufgezeichnet (Abbildung 27a), wobei das erste Maximum (9 Uhr) im Oberlauf nicht auftrat. Die minimale Leitfähigkeit tritt nach dem ersten, jedoch vor dem zweiten Abflussmaximum auf. Bei dieser Entkopplung der maximalen Verdünnung vom Abflusspeak handelt es sich vermutlich um einen kinematischen Welleneffekt, bei welchem sich die Welle schneller bewegt als der Wasserkörper (Krein und De Sutter 2001; Kurtenbach et al. 2006). Sowohl Ammonium-N als auch Phosphat-P zeigen im Anstieg sowie mit dem ersten Abflussmaximum die höchsten Konzentrationen. Die PAKs zeigen zusätzlich zu den höchsten gemessenen Gehalten im Wellenanstieg erneut steigende Gehalte, die mit dem zweiten Abflussmaximum einhergehen. Die Leitfähigkeit erreichte bereits nach circa 12 Stunden den Ursprungswert von  $250 \mu\text{S cm}^{-1}$ , wobei der Abfluss noch mehrere Tage circa  $0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  betrug.

Insbesondere die Niederschläge zwischen 7 und 8 Uhr führten am Standort Trier-Filsch mehrmals zu kurzen Abflussspitzen (Abbildung 27 b). Bedingt durch die Einleitungen des Mischwasserkanalüberlaufes. In Trier-Filsch fallen die geringsten Leitfähigkeitswerte mit den Abflussspitzen zusammen. Der Ausgangswert von  $400 \mu\text{S cm}^{-1}$  wird bereits nach etwa vier Stunden wieder erreicht, wobei zum Beispiel der Nitrat-N-Gehalt durch Verdünnungsprozesse noch deutlich unter der ursprünglichen Konzentration von  $30 \text{ mg l}^{-1}$  liegt. Der Abfluss beträgt zu diesem Zeitpunkt circa  $20 \text{ l s}^{-1}$  und sinkt langsam über mehrere Tage ab. Die PAK-, Ammonium-N- und Phosphat-P-Konzentrationen sind im Filscher Bach auch nach Ende der Mischwassereinleitung erhöht und nehmen langsam, vergleichbar dem Leitfähigkeitsanstieg, ab. Diese Entkopplung vom Abflusspeak geht vermutlich auf longitudinale Diffusion im Gewässer und Freisetzung aus abgelagertem Material zurück. Der Abfluss am Standort Trier-Petrisberg steigt ebenfalls schnell auf ein Maximum von etwa  $30 \text{ l s}^{-1}$  an, allerdings im Vergleich zu Trier-Filsch zeitlich um circa 2 Stunden versetzt (Abbildung 27 c). Nach etwa 12 Stunden fällt der Abfluss auf circa  $15 \text{ l s}^{-1}$ , bevor er nach weiteren 12 Stunden auf circa  $4 \text{ l s}^{-1}$  zurückgeht und von da an langsam weiter sinkt. Der Leitfähigkeitsverlauf beschreibt entsprechend dazu eine Verdünnung ( $663 \mu\text{S cm}^{-1}$  bis  $220 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), welche sich konträr zum Hydrographen in zwei Stufen dem Ausgangsniveau nähert. Die zeitliche Verzögerung erklärt sich durch die Wege sowie die Verluste, die das Oberflächenwasser innerhalb des komplexen Rückhaltesystems durchläuft. Die verschiedenen Abflussniveaus ( $30 \text{ l s}^{-1}$  und  $15 \text{ l s}^{-1}$ ) gehen auf die beiden gedrosselten Muldenabläufe aus dem modifizierten Trennsystem zurück. Diese füllen sich ähnlich schnell, allerdings wird einer aufgrund des geringeren Bebauungsgrades weniger Wasser zugeführt. Bei diesem Ereignis fließen die Abflüsse aus dem naturnahen System im Vergleich zur Hochwasserwelle in Trier-Olewig circa doppelt so lange (24 Stunden) ab.

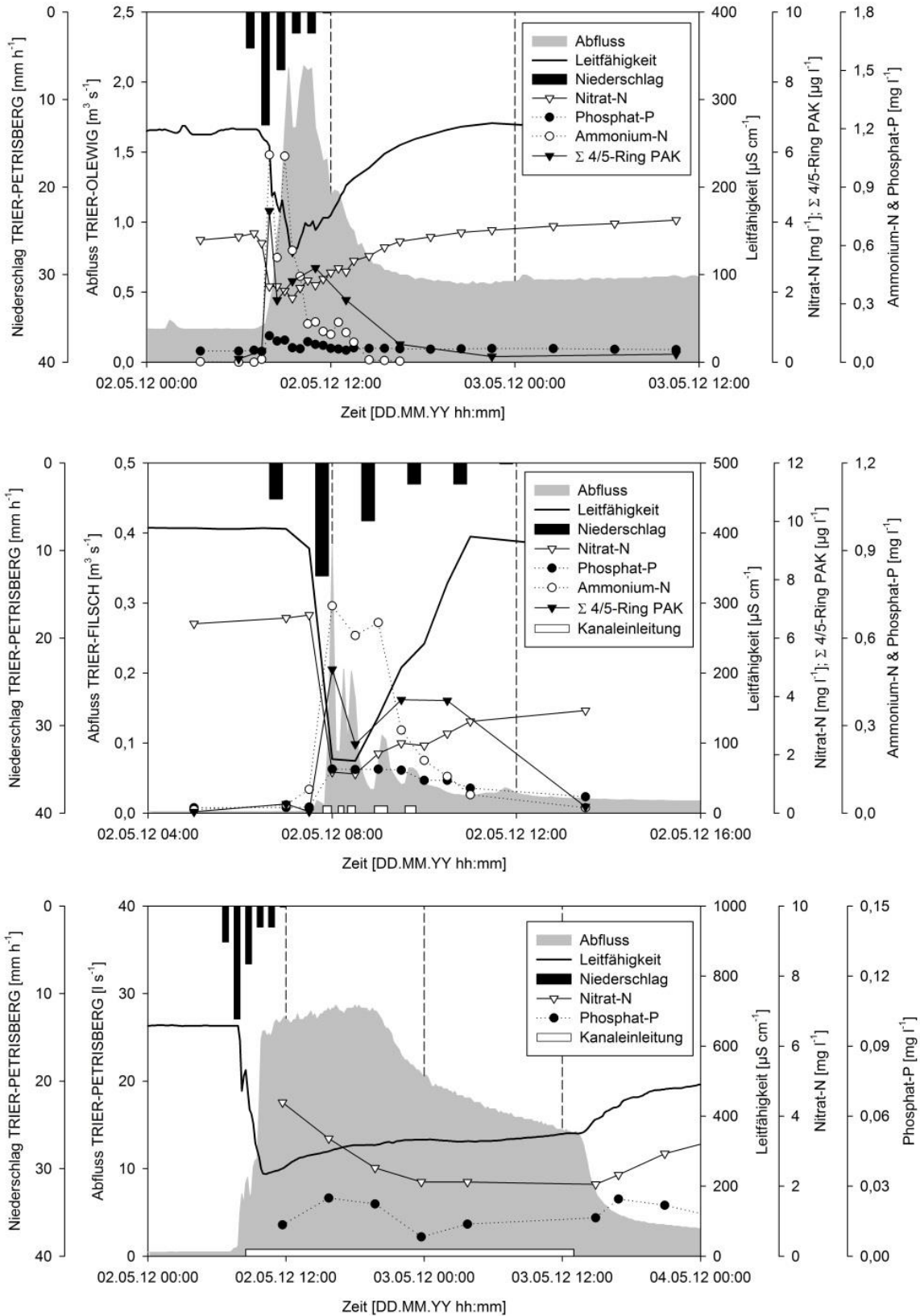
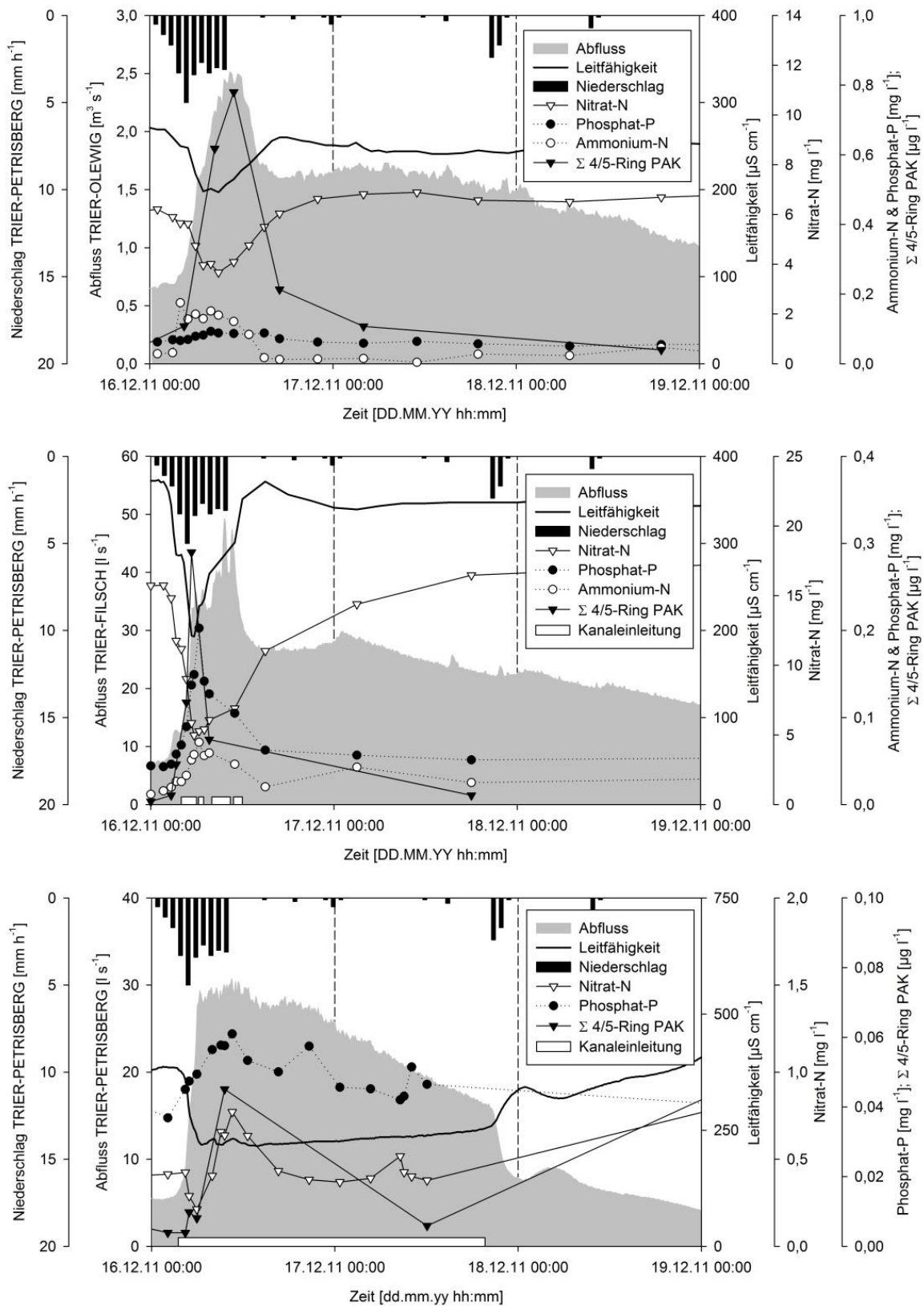


Abbildung 27: Hydro- und Chemographen eines typischen Sommerereignisses für Trier-Olewig (a), Trier-Filsch (b) und Trier-Petrisberg (c) (Zeitachsen unterschiedlich skaliert); Hydrographs and chemographs of a typical summer precipitation event in Trier-Olewig (a), Trier-Filsch (b), and Trier-Petrisberg (c) (different time scaling)



**Abbildung 28: Hydro- und Chemographen eines typischen Winterereignisses für Trier-Olewig (a), Trier-Filsch (b) und Trier-Petrisberg (c); Hydrographs and chemographs of a typical winter event in Trier-Olewig (a), Trier-Filsch (b), and Trier-Petrisberg (c)**

Das Niederschlagsereignis vom 16. Dezember 2011 wurde mit 27,1 mm binnen 10 Stunden an der DWD-Station Trier-Petrisberg aufgezeichnet. Sowohl in Trier-Olewig als auch in Trier-Petrisberg werden gegen 6 Uhr die größten Abflusssteigerungen verzeichnet, in Trier-Filsch hingegen bereits gegen 4 Uhr. Der Leitfähigkeitsgraph in Trier-Olewig (Abbildung 28 a) zeigt im Wellenanstieg die maximale Verdünnung. Der unmittelbare Wiederanstieg der Leitfähigkeit ist verbunden mit steigenden Gehalten an Chlorid, Sulfat und Erdalkalimetallionen. Die Nitrat-N-Gehalte steigen geringfügig verzögert wieder an, zeitgleich mit einer Zunahme der Eisen-Ionen. Dies spricht für eine Zunahme des Bodenwasseranteils im Gewässer. Im nachfolgenden Abflussplateau zeigen die meisten Substanzen bereits wieder konstante Gehalte auf, welche überwiegend im Bereich der Konzentrationen des Basisabflusses liegen. Diese Beobachtungen gelten weitestgehend auch für den Standort Trier-Filsch (Abbildung 28 b). Ein Unterschied zwischen den beiden Standorten besteht insbesondere in der Entkopplung des Chemographs von Ammonium-N sowie dem Verlauf der 4/5-Ring PAK-Konzentrationen. Sie zeigen in Trier-Filsch einen parallelen Verlauf mit den Gehaltsmaxima im Wellenanstieg, wohingegen in Trier-Olewig die maximale PAK-Konzentration erst zeitgleich mit dem größten Abfluss auftritt. Diese Entkopplung deutet auf weitere, nicht erfasste PAK-Quellen im Einzugsgebiet hin.

Der Standort Trier-Petrisberg zeigt über die gesamte Dauer des Ereignisses geringere, entgegengesetzt dem Hydrographen verlaufende Leitfähigkeiten (Abbildung 28 c). Die Ammonium-N-Gehalte lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze und sind demnach in der Abbildung nicht dargestellt. Der Nitrat-N-Chemograph weist nach anfänglicher Verdünnung ansteigende Gehalte auf. Die Zunahme der Nitrat-N-Konzentration kann auf die Auswaschung aus der Wurzelzone durch die Sättigung der Mulden sowie auf Düngemittelreste auf den Privatgrundstücken zurückgehen. Die Anwohner des Stadtteils Trier-Petrisberg sind verpflichtet, einen Teil des Niederschlagswassers auf ihren Grundstücken zurückzuhalten, weshalb der Oberflächenabfluss der privaten Grundstücke die zentralen Anlagen nur teilweise und verzögert erreicht. Die höchsten Gehalte an 4/5-Ring PAKs wurden zeitgleich mit den höchsten Phosphat-P- und Nitrat-N-Konzentrationen ermittelt. Ein Großteil dieser hochmolekularen PAKs ist partikulär gebunden, weshalb sie die Retentionsanlagen im Vergleich zum Abfluss verzögert passieren. Hierfür sprechen die zu diesem Zeitpunkt gefundenen höchsten Schwebstoffgehalte. Die für den Standort Trier-Petrisberg aufgeführten Merkmale gelten für Sommer- und Winterereignisse gleichermaßen, vorausgesetzt, dass es zu einem gedrosselten Ablauf aus den Retentionsanlagen kommt. Die Auswertung aller Ereignisse ergab zudem, dass an den Standorten Trier-Olewig und Trier-Filsch eutrophierende Nährstoffe (Ammonium-N und Phosphat-P) sowie anthropogene Spurenstoffe (PAKs, Koffein und Pharmazeutika) vermehrt, insbesondere im initialen Abflusspeak, auftraten.

## 6.5 Diskussion

Das Abflussgeschehen der beiden Teileinzugsgebiete Trier-Petrisberg und Trier-Filsch wird durch die urbanen Einleitungen dominiert. An den Standorten Trier-Filsch und Trier-Olewig weist der initiale Ereignisabfluss signifikant höhere Nähr- und Schadstoffkonzentrationen auf als der Trockenwetterabfluss. Dennoch liegen die mittleren und auch maximalen Ammonium-N-Gehalte deutlich unter denen von Gasperi et al. (2011) in einem Pariser Mischkanalüberlauf ermittelten Konzentrationen (3,3-9,3 mg l<sup>-1</sup>). Gleiches gilt für die Phosphat-P-Gehalte (0,5-1,4 mg l<sup>-1</sup>). Auch die von Robson et al. (2006) in einem beeinflussten Vorfluter ermittelten Gehalte von 0,4 mg l<sup>-1</sup> Ammonium-N im Mittel und 0,9 mg l<sup>-1</sup> (90% Perzentil) liegen höher. Eine Erklärung könnte sein, dass es sich bei dem Stadtteil Trier-Filsch um ein reines Wohngebiet handelt. Solche Kanalsysteme weisen

einen ausgeprägten Tagesgang auf, so dass der Zeitpunkt des Niederschlagsereignisses sich erheblich auf die Nährstoffgehalte in der korrespondierenden Hochwasserwelle auswirkt. PAKs gelangen überwiegend durch Abspülung von Straßen- sowie Dachflächen mit dem Regenwasser in das Kanalsystem (Krein et al. 2007). Die angegebenen Konzentrationen bei Gasperi et al. (2011), Zgheib et al. (2012) und Kafi et al. (2008) ( $\Sigma$  PAK 0,6-6,5  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) liegen deutlich über den in Trier-Filsch (0,3  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) und in Trier-Petrisberg (0,07  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) gemessenen Werten. Ein Ergebnisvergleich von Gasperi et al. (2011) und Zgheib et al. (2011) zeigt höhere PAK-Konzentrationen im Trennsystem. Dies lässt sich für die beiden Standorte Trier-Filsch und Trier-Petrisberg nicht bestätigen. Die Abflüsse aus den Retentionsanlagen in Trier-Petrisberg sind weniger belastet als deren Zuflüsse aus einem Regenwasserkanal. Diese Schadstoffrückhaltung ist mit einer Anreicherung der Substanzen in den Mulden verbunden (Keßler et al. 2013; Murakami et al. 2008). Des Weiteren ergab ein Screening der Abflüsse in Trier-Petrisberg im Hinblick auf eine Belastung mit Pestiziden (z. B. Diuron, Glyphosat und AMPA) Gehalte unter 0,5  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Aufgrund des begrenzten Probenvolumens war eine genaue Quantifizierung nicht möglich. Wegen der geringen PAK-Gehalte im Trennsystem sind daher im Vergleich die für den Standort Trier-Olewig ermittelten PAK-Konzentrationen umso erstaunlicher.

Der Einfluss der Mischkanalentlastungen (ohne Rückhalt) in Trier-Olewig ist im Gegensatz zu Auswirkungen der (naturnahen) Trennsystemeinleitungen eindeutig feststellbar. Die mittleren Gehalte an Ammonium-N für Trier-Olewig und Trier-Filsch sind vergleichbar hoch. Die PAK-Summen hingegen betragen in Trier-Olewig ungefähr das 1,5-fache. Daher wurden Abflussmenge und Stofffrachten des initialen Abflussspeaks in Trier-Filsch auf das Gesamteinzugsgebiet des Olewiger Bachs extrapoliert. Die grobe Schätzung erfolgte anhand der genehmigten Entlastungsmengen, welche in der Summe das 14,5-fache des untersuchten Regenüberlaufs in Trier-Filsch betragen. Die Ergebnisse für einzelne Ereignisse wurden mit den beobachteten Daten am Standort Trier-Olewig verglichen. Es ist zu berücksichtigen, dass die Schwierigkeiten bei Stoffflussberechnungen, wie sie von Kurtenbach und Gallé (2008) dargestellt werden, insbesondere unter Hochwasserbedingungen gelten. Für das Ereignis am 2. Mai 2012 ergibt sich, dass ein Anteil von circa 85% des initialen Abflussspeaks am Standort Trier-Olewig durch Mischkanalüberläufe im Einzugsgebiet erklärt werden kann. Die Gesamtfracht an Ammonium wird durch die Extrapolation um 30% unterschätzt, die des Phosphats um 20% überschätzt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Hochwasserabfluss im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs durch die Einleitungen an Regenwettertagen maßgeblich beeinflusst ist.

Für das Ereignis am 19. Dezember 2011 ergibt die Extrapolation deutlich geringere Anteile, nur circa 20% des Volumens des initialen Abflussspeaks lassen sich durch Abflüsse aus Regenüberläufen erklären. Die berechneten Frachten ergaben für Ammonium (23%) und Phosphat (30%) ähnliche Anteile. Überraschend ist, dass im Vergleich nur 5% der 4/5-Ring PAK-Fracht am Standort Trier-Olewig durch die Extrapolation erklärt werden. Wie bereits in Bezug auf die hohen Konzentrationen in Trier-Olewig und den Zeitversatz des PAK-Chemographen in Abbildung 28 a angesprochen, spricht dies für weitere PAK-Quellen im Einzugsgebiet. Wie das Beispiel Trier-Petrisberg zeigt, sind die Abflüsse aus naturnahen Systemen nur in geringem Maße belastet. Außerdem sind die genehmigten Einleitungsmengen im Einzugsgebiet zu gering, um die Differenz zu erklären. Dies gilt gleichermaßen für Trennsysteme ohne Rückhalt. Vielmehr könnten retentionslose Straßenabläufe ursächlich für die PAK-Frachten sein. Zum einen sind Straßen potentielle Quellen für PAKs und zum anderen beinhalten die Abflüsse in der Regel kaum Ammonium und Phosphat (Göbel et al. 2007; Kim et al. 2006; Zgheib et al. 2011). Neben den wasserrechtlich genehmigten Zuleitungen aus dem Kanalnetz gibt es im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs einige Zuleitungen von Straßenabläufen. Der Oberflächenabfluss

einiger Ausfallstraßen wird direkt über Straßenrandgräben, ohne das öffentliche Kanalnetz zu tangieren, in das Gewässer eingeleitet. Diese Abflüsse sollten zukünftig im Monitoring berücksichtigt werden, um das Abflussgeschehen und den Stoffhaushalt urbaner Gewässer besser abzubilden.

Für den Standort Trier-Olewig ergeben sich unter dem Aspekt des steigenden Siedlungsdrucks im Einzugsgebiet zwei zukünftige Problemfelder: zum einen eine Verschärfung sowie Häufung der Abflussspitzen bei (sommerlichen) Starkregenereignissen aufgrund der steigenden Kanalentlastungen (Schluss von Baulücken, etc.). Solche Hochwässer werden größere Stofffrachten (Nährstoffe sowie anthropogene Spurenstoffe) transportieren. Die Spitzenkonzentrationen sind hingegen abhängig von der Verdünnung durch das Niederschlagswasser und könnten daher auch geringer ausfallen. Zum anderen wird durch die Erschließung von Baugebieten und die Umsetzung von Abkopplungsprojekten die Zahl naturnaher Systeme im Einzugsgebiet steigen. In der Summe werden auch diese Ableitungen den Abfluss in Trier-Olewig erhöhen. Zudem sind der Stoffhaushalt sowie das Langzeitverhalten naturnaher Niederschlagswassermanagementsysteme noch nicht hinreichend erforscht.

## **6.6 Zusammenfassung zu den Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen**

Die zeitlich hochaufgelöste Beprobung stellt einen geeigneten Ansatz zur Untersuchung und Bewertung der Auswirkungen von Niederschlagswassermanagementsystemen auf die Vorfluter dar. Im Gegensatz zur Niedrig- beziehungsweise Mittelwasserbeprobung kann der Einfluss der Systeme auf die Abflusentstehung und den Stoffhaushalt im Gewässer genauer analysiert werden. Im Vergleich zu Mischproben können außerdem akute Stoßbelastungen sowie Konzentrationsverläufe besser abgebildet werden. Insbesondere die Ereignisabflüsse kleiner Gewässer werden von Überläufen ohne Rückhalt häufig erheblich beeinflusst. Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Chemodynamik von Kanalentlastungen, welche in der Regel mittels volumenproportionaler Mischproben untersucht werden (Gasperi et al. 2011). Die Untersuchung der beiden durch Mischkanalüberläufe beeinflussten Gewässerstandorte Trier-Olewig und Trier-Filsch ergab signifikant erhöhte Gehalte eutrophierender Nährstoffe und anthropogener Spurenstoffe bei Hochwasser. Die beiden dargestellten Teileinzugsgebiete mit Misch- und Trennsystem (naturnah) sind vergleichsweise gering belastet. Sowohl im Hinblick auf mittlere als auch maximale Gehalte liegen die für Misch- und Trennsysteme publizierten Gehalte an Nähr- und Spurenstoffen in der Regel zwei bis zehn-fach höher.

Die Dynamik des vom Mischkanalsystem beeinflussten Teileinzugsgebietes Trier-Filsch lässt sich in ähnlicher Form auch am Gebietsauslass in Trier-Olewig wiederfinden. Neben einer verkürzten Zeit bis zum Abflussmaximum wird unter anderem eine Zunahme von abwasserbürtigen Stoffen zu Beginn des Hochwasserereignisses an beiden Standorten verzeichnet. Das Abflussverhalten und die Chemodynamik am Standort Trier-Petrisberg gehen auf die verzögernde und reinigende Wirkung des modifizierten, naturnahen Trennsystems zurück. Die Einflüsse solcher Systeme auf den Standort Trier-Olewig konnten nicht gezeigt werden. Allerdings beeinflussen ihre Abflüsse das betroffene Gewässer im Vergleich zu retentionslosen Einleitungen über einen längeren Zeitraum.

Im allgemeinen Vergleich sind auch die ermittelten (Schad-) Stoffkonzentrationen in Trier-Olewig moderat. In Bezug auf die beiden Teileinzugsgebiete sind sie jedoch vergleichsweise hoch. Die Phosphat-P- und Ammonium-N-Gehalte beziehungsweise Frachten des Vorfluters lassen sich über

Hochrechnungen anhand der genehmigten Mischkanalentlastungen im Einzugsgebiet erklären. Im Hinblick auf die PAK-Konzentrationen erbrachte dies jedoch kein zufriedenstellendes Ergebnis. Eine plausible Erklärung für die ermittelten Gehalte stellen bisher unberücksichtigte Einleitungen von Straßenabflüssen dar. Im Hinblick auf ein erfolgreiches Einzugsgebietsmanagement für den Olewiger Bach wird man nicht umhinkommen, die Niederschlagswasserbewirtschaftung und die Siedlungsentwicklung in die Maßnahmenplanung einzubeziehen. Die hydraulischen und stoffrelevanten Auswirkungen an der Schnittstelle von Kanal und Gewässer lassen sich in vielen urban geprägten Bächen wiederfinden und sind relevant für die Komplexität des Abflussverhaltens sowie die Chemodynamik der betroffenen Vorfluter. Nicht zuletzt müssen an den betroffenen Gewässern - für eine erfolgreiche Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie - Maßnahmen zur Verbesserung des chemischen und ökologischen Zustandes implementiert werden.

### **Summary**

River-water sampling in high temporal resolution after precipitation events is an appropriate method to study and evaluate rainwater management systems, because it allows to analyse the capacities of these systems and their impacts on the receiving water body. In contrast to sampling at low-flow or mean flow, it gives a better picture of streamflow formation and the chemical budget in the receiving watercourse. In comparison with composite or dry-weather samples it offers the possibility to identify and route short-term pollution peaks. However, further research is needed with regard to the chemodynamics of combined-sewer overflows that are usually analysed in volume-proportional composite samples (Gasperi et al. 2011).

The analyses of the samples from the Trier-Olewig and Trier-Filsch, both influenced by combined-sewer overflows, showed significantly increased levels of eutrophication nutrients and trace substance of anthropogenic origin under floodflow. The two basins under investigation with combined and separate sewer systems (near-to-nature) are comparatively less polluted. Published average and maximum levels of nutrients and anthropogenic pollutants in combined and separate systems are in general 2 to 10-times higher.

The dynamics of the sub-basin Trier-Filsch that is influenced by a combined sewer can be found in a similar form at the outflow of the Trier-Olewig basin. At both sites the time to peak is shortened and an increase of sewage substances is recorded at the beginning of the flood event. The flow patterns and the chemodynamics at the site Trier-Petrisberg are results of the retarding and purifying effects of the near-to-nature separate stormwater system. The effects of such systems could not be shown at the location Trier-Olewig. However, their discharges affected the receiving waters over a longer period than sewer overflows without retention.

In general, the pollutant concentrations in Trier-Olewig are moderate. However, in relation to the two sub-basins, they are comparatively high. The phosphate-P and ammonium-N concentrations or loads in the receiving water can be explained by the sum of the combined sewer overflows that exist within the catchment. With respect to the PAH transport, this approach did not yield a satisfactory result. One plausible explanation for the high concentrations that were measured may be runoff from road surfaces that had been left out of consideration so far. In any case, the successful watershed management of the Olewiger Bach must include rainwater management and must consider the future development of the urban settlements. The hydraulic and chemical effects at the interface between sewers and watercourses can be observed in many streams that are dominated by urban influences. They are of utmost relevance for the complexity of the flow behaviour and the



chemodynamics of the affected receiving waters. For the successful improvement of the chemical and ecological status demanded by the European Water Framework Directive, effective measures need to be implemented in such surface waters.

### ***Danksagung***

Wir danken dem Fonds National de la Recherche Luxembourg für die Finanzierung der Stipendien TR-PHD AFR/BFR 08-065 von Berenike Meyer "Impact of rainwater management on flood events" und TR-PHD AFR/BFR 08-096 von Sabine Keßler "Impact of stormwater management measures on pollutant removal in urban environments". Außerdem danken wir der Stadt Trier, den Stadtwerken Trier (SWT) und der Entwicklungsgesellschaft Petrisberg (EGP) für ihre Unterstützung.



## 7 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund kanalentlastender Einleitungen an Regenwettertagen wurden über 1000 Hochwasserabflussproben der luxemburgischen Mess und des deutschen Olewiger Bachs zum besseren Verständnis der Prozessketten genommen. Nachdem die Ergebnisse der Untersuchungen in den Kapiteln 4, 5 und 6 detailliert beschrieben und diskutiert sind, werden nunmehr die wichtigsten Ergebnisse zu den in Kapitel 1.2 postulierten Fragen zusammengestellt und Schlussfolgerungen gezogen. Des Weiteren gibt Kapitel 7.2 einen kurzen Ausblick zu möglichen Forschungsansätzen und Entwicklungspotentialen der Untersuchungsgebiete.

### 7.1 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die erzielten Ergebnisse aus den beiden Untersuchungsgebieten weisen viele Übereinstimmungen auf. Die aus den nachfolgend zusammengestellten Ergebnissen sichtbaren Schwerpunkte gehen auf die unterschiedlichen Untersuchungsstrategien zurück. Im Einzugsgebiet der Mess wurde ein größeres Substanzspektrum analysiert und mehr Wellen beprobt, wohingegen im Olewiger Bach mehrere Standorte gleichzeitig untersucht wurden.

#### ***Inwieweit lassen sich die Emissionen der anthropogenen Gebiete – speziell anthropogene Spurenstoffe – in kleinen urbanen Gewässern nachweisen?***

Anthropogene Spurenstoffe wurden in allen Einzugsgebieten in jeder Hochwasserwelle nachgewiesen. Die Konzentrationen sind jedoch sehr variabel, sowohl während eines Hochwasserereignisses, als auch im Ereignisvergleich. Die Gehalte der anthropogenen Spurenstoffe sind im Hochwasserabfluss der Untersuchungsgebiete – im Gegensatz zu geogenen Substanzen und Nährstoffen – erhöht. Eine signifikante, positive Regressionsbeziehung zum Abfluss konnte jedoch für keine Substanz an keinem Standort nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen fast aller Spurenstoffe treten im ansteigenden Ast der Hochwasserganglinie auf. Eine Ausnahme stellt zum Beispiel der Wirkstoff Metolachlor (siehe Kapitel 5.4.3) dar. Das landwirtschaftlich eingesetzte Pestizid tritt erst im Abflussplateau sowie im Rezessionsast in höheren Konzentrationen auf.

Die gemessenen Pharmaka- und Pestizidkonzentrationen sind vergleichbar mit denen anderer Untersuchungen (Tabelle 12). Einige in der Mess ermittelte Pestizidkonzentrationen haben vorübergehend die Grenzwerte der Richtlinie 2008/105/EG (UQN) überschritten. Die PAK-Gehalte im Olewiger Bach sind vergleichsweise gering. Die Belastung der beiden dargestellten Teileinzugsgebiete (Trier-Petrisberg und Trier-Filsch) beeinflusst durch Mischsystem und modifiziertes, naturnahes Trennsystem ist jeweils vergleichsweise gering. Sowohl im Hinblick auf mittlere als auch maximale Gehalte liegen die für Misch- und Trennsysteme publizierten Gehalte an Nähr- und Spurenstoffen in der Regel zwei bis zehnfach höher (Tabelle 12).

Die berechneten Frachten der anthropogenen Spurenstoffe sind im Vergleich zu den Frachten geogener Substanzen gering. Taebi und Droste (2004) beschreiben, dass die Spurenstoff-Immission an Regenwettertagen den kontinuierlichen Eintrag zum Beispiel durch Kläranlagenabläufe in die Gewässer in der Jahressumme übersteigen. Die Untersuchungen in Kapitel 5.4.4 sowie jene von Krein et al. (2012) konnten dies nicht bestätigen. Ein kontinuierlicher Eintrag und eine Langzeitakkumulation der anthropogenen Spurenstoffe können jedoch auch bei niedrigen Konzentrationen erhebliche Veränderungen des Gewässerökosystems zur Folge haben (Kidd et al. 2007; Yang et al. 2000).

**Tabelle 12: Gehalte ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich zu anderen Studien**

Substanz	n	n (> LOQ)	LOQ	Maximum	Mittelwert (n > LOQ)	Spitzengehalte anderer Studien
Diclofenac [ng l <sup>-1</sup> ]	75	51	0,3	45	7	8 <sup>d</sup> , 60 <sup>a</sup> , 380 <sup>b</sup>
Ibuprofen [ng l <sup>-1</sup> ]	87	87	0,3	2.383	89	150 <sup>a</sup> , 200 <sup>b</sup> , 2.010 <sup>d</sup>
Tetracyclin [ng l <sup>-1</sup> ]	75	40	0,3	17	4	20 <sup>c</sup>
Sulfamethoxazol [ng l <sup>-1</sup> ]	75	45	0,3	118	24	5 <sup>a</sup> , 20 <sup>d</sup> , 80 <sup>c</sup>
Glyphosat [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	6.220	1.650	820 <sup>g</sup>
AMPA [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	1.118	599	1.423 <sup>g</sup>
Diuron [ng l <sup>-1</sup> ]	19	19	1	7.410	683	310 <sup>e</sup> , 1.600 <sup>f</sup>
Atrazin [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	118	9	0 <sup>f</sup> , 630 <sup>j</sup> , 9.300 <sup>h</sup> , 10.100 <sup>e</sup> , 14.170 <sup>j</sup>
Isoproturon [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	1.040	74	0 <sup>f</sup> , 2.000 <sup>h</sup> , 7.800 <sup>e</sup>
Terbuthylazin [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	4.038	519	240 <sup>k</sup> , 570 <sup>e</sup> , 2000 <sup>h</sup>
Metolachlor [ng l <sup>-1</sup> ]	28	28	1	1.140	251	270 <sup>k</sup> , 6.700 <sup>j</sup>
Σ 3-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	50	43	10*	1.346	201	776 <sup>n</sup>
Σ 4/5-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	50	50	10*	4.926	756	4372 <sup>n</sup>
Σ 6-Ring PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	50	47	10*	1.111	176	1324 <sup>n</sup>
Σ PAK [ng l <sup>-1</sup> ]	50	50	10*	6.590	2.786	3241 <sup>l</sup> , 5627 <sup>m</sup> , 84.526 <sup>n</sup>

LOQ = Bestimmungsgrenze

\* für die Einzelsubstanz

<sup>a</sup> Gros et al., (2006), Ebro, Spanien<sup>b</sup> Heberer, (2002b), Grundwasser, Deutschland<sup>c</sup> Kim und Carlson, (2007), Cache la Poudre River, USA<sup>d</sup> Roberts und Thomas, (2006), Tyne River, Großbritannien<sup>e</sup> Wittmer et al., (2010), Kopfeinzugsgebiet, Schweiz<sup>f</sup> Gasperi et al., (2008), Mischwasser, Frankreich<sup>g</sup> Botta et al., (2009), Boële, Frankreich<sup>h</sup> Kreuger, (2002), Vemmenhög, Schweden<sup>i</sup> Cerejeira et al., (2003), Tejo, Portugal<sup>j</sup> Ng et al., (1995), Nissouri Creek, Kanada<sup>k</sup> Hildebrandt et al., (2008), Ebro, Spanien<sup>l</sup> Blanchard et al., (2001), Mischwasser, Frankreich<sup>m</sup> Hwang und Foster, (2006), Anacostia River, USA<sup>n</sup> Zgheib et al., (2011), Regenwasserkanal, Frankreich

Allgemein ist neben der Eintragsmenge (Pharmakaverbrauch, Wirkstoffeinsatz, Depositionszeitraum, etc.) die Verdünnung der Substanzen ausschlaggebend für die resultierende Konzentration im Gewässer. Die größten Gehalte treten daher, sofern Misch- beziehungsweise Oberflächenwasser in die Gewässer eingeleitet wird, häufig bei geringem Basisabfluss im Gewässer in Kombination mit mäßigem Niederschlag auf. Unter solchen Bedingungen wurden zumeist auch die Spitzengehalte in den Untersuchungsgebieten ermittelt. Diese maximalen Konzentrationen treten in der Regel nur kurzfristig (< 30 min) auf. Die Gesamtfracht der anthropogenen Spurenstoffe hingegen nimmt in der Regel mit der Ereignisfülle zu (Table 6, S. 38).

### ***Inwiefern können anthropogene Spurenstoffe als Tracer für die Abflusstehung und Abflusszusammensetzung herangezogen werden?***

Die Analyse der Hochwasserereignisse mit Pluvio-, Hydro- und Chemographen erlaubt einen detaillierten Einblick in die Struktur einer Hochwasserwelle. Die Ergebnisse bestätigen, dass anthropogene Einleitungen eine große zeitliche und räumliche Variabilität aufweisen. Dies geht zum einen auf die Niederschlagsverteilung sowie das Regenwassermanagement (Rückhaltevermögen,

Gewässeranbindung, etc.) im Einzugsgebiet zurück. Zum anderen ist das konkrete Verhalten der Bevölkerung (Arzneimittelverbrauch, Tagesablauf, Wirkstoffeinsatz, Anlagensteuerung, etc.) für die resultierenden Konzentrationen im Gewässer entscheidend.

Die Beobachtung mehrerer Konzentrationsspitzen bei einer Substanz, sowie die zum Teil zeitlich versetzt auftretenden Maximalgehalte verschiedener Substanzen, lassen auf mehrere Eintragsquellen in den Einzugsgebieten schließen. Die Ergebnisse zeigen, dass neben der heterogenen städtischen Abflussbildung, Prozesse im Gewässer wirken, die die Struktur der Hochwasserwellen erheblich beeinflussen. Zum Beispiel tritt bei sommerlichen Gewitterregen oftmals eine Verzögerung der Chemographen im Vergleich zum Hydrographen auf, welche auf einen kinematischen Welleneffekt zurückgeht. Das Aufzeigen eines direkten Zusammenhangs zwischen den beobachteten Ganglinien und konkreten Einleitungen ist daher nur selten möglich.

Die Untersuchungen zeigen, dass ein Großteil der gelösten Pharmazeutika im Hochwasserabfluss der Mess auf die Entlastungseinleitungen der Kanalsysteme zurückgeht. Die im Ablauf der Kläranlage Reckange bestimmten Gehalte (Table 7, S. 39) sind denen im Ereignisabfluss der Mess ähnlich. Die vergleichbaren Gehalte bei einem vielfach größeren Volumen belegen den hohen Anteil an kanalbürtigem Wasser im Hochwasserabfluss. Im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs wurden nur an den Standorten Trier-Olewig und Trier-Filsch, die durch Mischkanalisationseinleitungen beeinflusst sind, Pharmazeutika nachgewiesen. Die hohe Variabilität der Pharmaka-Konzentrationen im Ereignisabfluss lässt sich auf die komplexe Struktur der urbanen Entwässerung mit 24 Entlastungsbauwerken zurückführen. Insbesondere bei Gewitterregen werden die über das Gebiet verteilten Regenüberläufe zu unterschiedlichen Zeiten aktiv. Die Untersuchungen ergaben auch, dass bei Ereignissen mit niedrigen Abflusskoeffizienten die Pharmazeutikabelastung oftmals verhältnismäßig hoch ist (Table 10, S. 57).

Die Auswertung der Pestizid-Chemographen ergab deutlichere Strukturen als die der Pharmazeutika. Die Wirkstoffe sind vorab appliziert und diese limitierte Menge kann im Ereignis von den Oberflächen abgespült beziehungsweise ausgewaschen werden. Weitere Eintragspfade, wie Gerätereinigung, etc. sind an Regenwettertagen in der Regel vernachlässigbar. Mit Blick auf wiederkehrende Strukturen ergaben sich folgende Muster im Ereignisabfluss der Mess. Der Abfluss aus den Siedlungsgebieten verursacht kurzlebige, aber hohe Pestizidkonzentrationen in der Mess, während moderate aber über das Ereignis anhaltende Konzentrationen für landwirtschaftliche Abflüsse repräsentativ sind. Zudem ergaben die Untersuchungen, dass die Pestizidbelastung der Mess zum Großteil auf Pestizide aus urbanen Bereichen (Straßenentkrautung, Fassadenschutz, etc.) zurückgeht. In dem Teileinzugsgebiet Trier-Petrisberg (modifiziertes Trennsystem) konnte hingegen eine Belastung mit Pestiziden nicht nachgewiesen werden. Weder im Zulauf der Retentionsanlagen noch im Gewässer wurden Wirkstoffgehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt.

Die Auswertung der PAK-Chemographen ergab im Vergleich zu den Pharmazeutika ebenfalls deutlichere Strukturen. Aufgrund der Persistenz können PAKs allerdings auch in nachfolgenden Ereignissen mit dem Sediment remobilisiert werden und so die gemessenen Gehalte erheblich beeinflussen. Die höchsten PAK-Gehalte im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs wurden am Standort Trier-Filsch ermittelt. Die PAK-Konzentrationen sind dort auch nach Ende der Mischwassereinleitung erhöht und nehmen langsam ab. Diese Entkopplung vom Abflusspeak zeigt, welchen Einfluss die Prozesse im Gerinne (longitudinale Diffusion, Freisetzung aus abgelagertem Material, etc.) schon bei sehr kurzen Fließstrecken haben. Am Standort Trier-Petrisberg konnten PAKs nur in geringen

Mengen nachgewiesen werden. Die PAK-Gehalte waren im Mittel demgegenüber am Standort Trier-Olewig am höchsten. Hier traten die Maximalgehalte meist im Wellenanstieg und/oder im Abflussmaximum auf. Bedingt durch den positiven Zusammenhang von Fließgeschwindigkeit und Sedimenttransport werden diese partikelgebundenen Schadstoffe bei größeren Abflüssen jedoch generell vermehrt (re-)mobilisiert.

Grundsätzlich sind Informationen über wiederkehrende Muster und damit die ausschlaggebenden Prozesse im Einzugsgebiet nicht aus einer Hochwasserwelle sondern nur aus einer Vielzahl heraus ableitbar. Die unterschiedlichen Spurenstoffgruppen unterscheiden sich deutlich mit Blick auf wiederkehrende Strukturen. Die untersuchten Pestizide eigneten sich am besten zur Identifizierung von Eintragspfaden, sie werden allerdings nicht das gesamte Jahr über appliziert. PAKs stehen zwar das ganze Jahr über zur Verfügung, allerdings können sie auch aus dem Gerinne selbst remobilisiert sein. Pharmazeutika eignen sich aufgrund der Varianzen innerhalb eines Ereignisses (Tagesgang, Arzneimittelverbrauch) am wenigsten für Strukturanalysen.

***Welche qualitativen und quantitativen Auswirkungen auf den Wasser- und Stoffhaushalt der Gewässer können mittels der hochaufgelösten Beprobung beschrieben werden?***

Die zeitlich hochaufgelöste Beprobung ist ein geeigneter Ansatz zur Untersuchung und Bewertung urban geprägter Bäche. Im Gegensatz zur Niedrig- beziehungsweise Mittelwasserbeprobung kann mit dieser Methode der Einfluss der anthropogenen Systeme auf Hydro- und Chemographen im Hochwasserereignis analysiert werden. Im Gegensatz zu Misch- oder Wochenproben werden Stoßbelastungen besser erfasst und abgebildet. Die nachgewiesenen Maximalkonzentrationen in Mess und Olewiger Bach übersteigen die mittleren Gehalte der einzelnen Spurenstoffe (Tabelle 12) um das fünf bis 30-fache bei den Pharmazeutika, um das zwei bis zehn-fache bei den Pestiziden und um das zwei bis zehn-fache bei den PAKs.

Die Darstellung von Strukturen im Ereignisabfluss ist bezüglich der Abflusentstehung und Abflusszusammensetzung, aber auch mit Blick auf die Ökosystemforschung in urban beeinflussten Gebieten von wissenschaftlichem Interesse. Kanalentlastungen können zum Beispiel trotz ihrer Kurzlebigkeit ursächlich für eine mäßige Entwicklung von Flora und Fauna am Gewässer sein. Dabei spielen sowohl die hydraulische, als auch die stoffliche Belastung durch die Einleitungen eine Rolle. Aber auch angewandte Aspekte, wie die Analyse der Belastungssituation eines Gewässers zur Maßnahmenplanung sind mögliche Anwendungsbereiche der hochaufgelösten Ereignisbeprobung.

Die Untersuchungen im Einzugsgebiet der Mess zeigten, dass, bedingt durch die kurze Dauer der Kanalzuleitungen, Prozesse im Gerinne (Sorption, longitudinale Diffusion, kinematische Welle, etc.) mit zunehmender Fließstrecke an Bedeutung gewinnen. Die anthropogenen Spurenstoffe treten auf Grund der kurzen Fließzeiten im Kanal in der Regel zu Beginn der Hochwasserwelle auf. Die höchsten Konzentrationen der meisten Substanzen traten in Verbindung mit einem kurzen, steilen Abflusspeak bei sommerlichen Gewitterregen und vorab geringem Basisabfluss auf.

Im Einzugsgebiet des Olewiger Bachs sind für den Standort Trier-Filsch (Mischkanalsystem) kurze, teilweise gestaffelte Abflussspitzen typisch. Verbunden mit den Abflussspitzen und den zu diesem Zeitpunkt geringsten Leitfähigkeitswerten ergaben sich die höchsten Spurenstoffkonzentrationen. Der Abfluss am Standort Trier-Petrisberg steigt ebenfalls schnell an, bedingt durch die Fließzeit innerhalb des komplexen Retentionssystems aber erst nach circa zwei Stunden und gedrosselt auf  $32 \text{ l s}^{-1}$ . Anthropogene Spurenstoffe konnten nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Mit

Eintreffen der siedlungsbürtigen Abflüsse an der Messstation Trier-Petrisberg stiegen die PAK-Gehalte an, jedoch auf sehr geringem Niveau. Dies spricht trotz der gedrosselten Ableitung für einen erfolgreichen Rückhalt der Schadstoffe in den semi-zentralen Retentionsanlagen.

Mit Blick auf den Standort Trier-Olewig konnten nur die Merkmale der Mischkanalisationszuleitungen nachgewiesen werden. Die Entlastungen des städtischen Kanalsystems treten häufig in Form einer Vorentlastung vor der natürlichen Abflussspitze auf. Der Einfluss von modifizierten, naturnahen Trennsystemen auf den Standort Trier-Olewig konnte nicht gezeigt werden. Die Abflüsse solcher Systeme sind sehr gering (in der Regel  $< 10 \text{ l s}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ ), beeinflussen das Gewässer aber über einen längeren Zeitraum im Auslauf der Hochwasserwelle im Vergleich zu retentionslosen Einleitungen. Einen Überblick über den derzeitigen Forschungsstand hinsichtlich der Auswirkungen urbaner Abflüsse auf den Basisabfluss geben Hamel et al. 2013.

Den Einfluss des Niederschlagswassermanagements auf urban geprägte Gewässer zeigt eine Bilanzierung für den Olewiger Bach. Die Übertragung der Untersuchungen auf das Gesamteinzugsgebiet zeigte, dass 80% des initialen Hochwasserabflusses einzelner Hochwasserwellen auf Mischkanalentlastungen zurückgehen. Die stoffliche Hochrechnung ergab zudem, dass die PAK-Fracht am Gebietsauslass im Vergleich zu den Teileinzugsgebieten überdurchschnittlich hoch ist. Eine Erklärung hierfür können zum Beispiel Straßenabflüsse sein, wobei der anfallende Oberflächenabfluss über Straßenrandkanäle direkt in das Gewässer gelangt.

## 7.2 Forschungsansätze und Entwicklungspotentiale

Die hydraulischen und stoffrelevanten Auswirkungen an der Schnittstelle von Kanal und Gewässer lassen sich in vielen urban geprägten Bächen wiederfinden. Die Einleitungen an Regenwettertagen sind bedeutsam für das komplexe Abflussverhalten sowie die Chemodynamik der betroffenen Vorfluter. Insbesondere hinsichtlich der stofflichen Dynamik, welche in der Regel mittels volumenproportionaler Mischproben untersucht wird (z. B. Gasperi et al. 2011; Zgheib et al. 2012), besteht weiterer Forschungsbedarf. Hier könnte die in der Gewässerüberwachung eingesetzte Kombination aus Biotests (Daphnientest, etc.) und Rückstellproben die Anzahl der Analysen reduzieren. Darüber hinaus besteht Bedarf an Forschungsprojekten, die den Zusammenhang zwischen den Kanalisations-einleitungen an Regenwettertagen und der teilweise mäßigen Entwicklung von Flora und Fauna am Gewässer untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass es zukünftig mit Blick auf ein erfolgreiches Einzugsgebietsmanagement für urbane Bäche notwendig ist, die Niederschlagswasserbewirtschaftung und die Siedlungsentwicklung in die Maßnahmenplanung einzubeziehen. Bei urbanen Gewässern muss darauf geachtet werden, dass die Maßnahmen zur Verbesserung des chemischen und ökologischen Zustandes nach der Wasserrahmenrichtlinie nicht im Konflikt mit der schadlosen Ableitung des Niederschlagswassers stehen. Ein Beispiel hierfür stellt der Verbleib von Sohl- und Uferbefestigungen flussabwärts eines Regenüberlaufs dar, da diese die Tiefen- beziehungsweise Seitenerosion des Gewässers durch die Abflüsse aus dem Kanalsystem verhindern.

Die Abwasserbehandlung in Luxemburg wurde in den vergangenen Jahren erheblich ausgebaut. Neben dem Kläranlagenausbau werden auch zusätzliche Regenüberlauf- und Fangbecken installiert sowie befestigte Flächen aus bestehenden Mischsystemen abgekoppelt. Es ist zu erwarten, dass sich diese Maßnahmen in Kombination mit einer modernen Kanalnetzsteuerung positiv auf den Gewässerzustand auswirken. Im Untersuchungsgebiet der Mess könnte zum Beispiel eine Automatisierung

der Regenrückhaltebeckenentleerung zur Kläranlage die Wiederverfügbarkeit der Rückhaltevolumina optimieren und so die Emissionen aus dem Kanalsystem reduzieren, ohne größere bauliche Maßnahmen vorzunehmen.

Das im Zuge des Konversionsprojektes auf dem Trierer Petrisberg umgesetzte modifizierte, naturnahe Trennsystem ist in vielerlei Hinsicht erfolgreich. Das semi-zentrale System mit seinen grünen Korridoren und Wasserflächen wertet das Stadtviertel auf und verbindet es mit den Erholungsflächen des Petrisparks. Ebenso erfolgreich ist die Kombination aus Rückhalt und gedrosselter Ableitung, die den Brettenbach sowohl hydraulisch als auch stofflich entlastet. Von einer Schadstoffakkumulation in den Retentionsräumen ist daher auszugehen. Bisherige Substratanalysen aus den Retentionsflächen ergaben jedoch nur eine geringfügige Belastung des Substrats. Die überwiegende Ausgestaltung der Retentionsräume als trockenfallende Mulden dürfte sich auf den Schadstoffabbau positiv auswirken. Ob die Schadstoffgehalte zukünftig kritische Werte erreichen bleibt abzuwarten. Dementsprechend besteht hinsichtlich der modifizierten, naturnahen Regenwasserbewirtschaftung weiterer Forschungsbedarf sowohl hinsichtlich einer Schadstoffanreicherung in den Retentionsräumen als auch der Auswirkung auf die Vorfluter. Hier sind insbesondere Projekte mit Langzeituntersuchungen wünschenswert.

Am Regenüberlauf Trier-Filsch wurde nunmehr erstmalig im Einzugsgebiet des Hauptklärwerks Trier das immissionsorientierte Merkblatt BWK M3 als Grundlage für eine Neuberechnung des Regenüberlaufs angewandt. Der Berechnung entsprechend ist der Umbau des Regenüberlaufs zu einem Regenüberlaufbecken mit gedrosselter Einleitung beabsichtigt. Die Maßnahmenumsetzung befindet sich derzeit im Genehmigungsverfahren. Das Rückhaltebecken wird die stofflichen Emissionen aus dem Kanalsystem nur bedingt reduzieren, aber die hydraulische Belastung für den Filscher Bach erheblich senken. Erst nach der Umsetzung dieser Maßnahme sind die Aussichten der geplanten Renaturierung des Filscher Bachs erfolgversprechend, da die im gesamten Oberlauf angedachte Neugestaltung des Bachbetts auch eine Entfernung der Verschalung vorsieht. Derzeit verhindert diese jedoch eine massive Tiefenerosion durch die Abflüsse aus dem Regenüberlauf. Den gedrosselten Abflüssen aus dem Regenüberlaufbecken hingegen kann dann auch eine natürliche Gewässersohle standhalten.



## 8 Literaturverzeichnis

- Ahrer, W., Scherwenk, E. & Buchberger, W. (2001). Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 910, 69-78.
- Akkan Z., Flaig, H. & Ballschmiter, K. (2003). *Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt. Emissionen, Immissionen und ihre human- und ökotoxische Bewertung*. Berlin: Erich Schmidt Verlag, Schadstoffe und Umwelt, Band 15. 315 S.
- Andersen, H. R., Hansen, M., Kjolholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Ternes, T. & Halling-Sorensen, B. (2005). Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere*, 61, 139-146.
- Andreozzi, R., Marotta, R. & Paxéux, N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319-1330.
- Asaf, L., Nativ, R., Shain, D., Hassan, M. & Geyer, S. (2004). Controls on the chemical and isotopic compositions of urban stormwater in a semiarid zone. *Journal of Hydrology*, 294, 270-293.
- ATC-Klassifikation (2014). *Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation mit Tagesdosen*. Deutsches Institut für Medizinische Dokumentation und Information (Hrsg.). <http://www.dimdi.de/static/de/amg/atcddd/index.htm>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Babić, S., Ašperger, D., Mutavdžić, D., Horvat, A. J. M. & Kaštelan-Macan, M. (2006). Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta*, 70, 732-738.
- Barco, J., Papiri, S. & Stenstrom, M. K. (2008). First flush in a combined sewer system. *Chemosphere*, 71, 827-833.
- Bertrand-Krajewski, J. L., Chebbo, G. & Saget, A. (1998). Distribution of pollutant mass vs. volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Research*, 32, 2341-2356.
- Bester, K., Scholes, L., Wahlberg, C. & Mc Ardell, C. S. (2008). Sources and mass flows of xenobiotics in urban water cycles-an overview on current knowledge and data gaps. *Water Air and Soil Pollution Focus*, 8, 407-423.
- Blanchard, M., Teil, M. J., Carru, A. M., Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, A. & Chevreuil, M. (1999). PCB and PAH impacts on cytochrome P-450-dependent oxidases in roach (*Rutilus rutilus*) from river Seine. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37, 242-250.
- Blanchard, M., Teil, M. J., Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, A. & Chevreuil, M. (2001). Origin and distribution of PAH and PCB in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water research*, 35, 3679-3687.
- Blanchoud, H., Farrugia, F. & Mouchel, J. M. (2004). Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, 55, 905-913.
- Bopp, S. K. & Schirmer, K. (2002). Passivsammler für die zeitintegrierte chemische und toxikologische Überwachung in Grund- und Oberflächenwasser. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 14, 45-51.
- Botta, F., Lavisson, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E. & Fauchon, N. (2009). Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere*, 77, 133-139.
- Bronstert A., Niehoff D. & Bürger G. (2002). Effects of climate and land-use change on storm runoff generation: present knowledge and modelling capabilities. *Hydrological Processes Special Issue: The Future of Distributed Hydrological Modelling*, 16 (2), 509-529.
- BVL (2013): *Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland - Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2012*. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. [www.bvl.bund.de/psmstatistiken](http://www.bvl.bund.de/psmstatistiken). (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Cargouët, M., Perdiz, D., Mouatassim-Souali, A., Tamisier-Karolak, S. & Levi, Y. (2004). Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris areas (France). *The Science of the Total Environment*, 324, 55-66.
- Cerejeira, M. J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E. & Valério, M. J. (2003). Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, 37, 1055-1063.

- Chang, H. (2007). Comparative streamflow characteristics in urbanizing basins in the Portland metropolitan area, Oregon, USA. *Hydrological Processes*, 21, 211-222.
- Chapman, A. S., Foster, I. D. L., Leesa, J. A., Hodgkinson, R. A. & Jackson, R. H. (2001). Particulate phosphorus transport by sub-surface drainage from agricultural land in the UK. Environmental significance at the catchment and national scale. *The Science of the Total Environment*, 266, 95-102.
- Chapman, P. J., Wheeler, H. S. & Reynolds, B. (1993). The effect of geochemical reactions along flowpath on storm water chemistry in headwater catchments. In N. E. Peters, E. Hoehn, C. Leibundgut, N. Tase & D. E. Walling (Hrsg.), *Tracers in hydrology* (S. 11-35). Chichester: IAHS. IAHS 215.
- Charles, K., Ashbold, N., Ferguson, C., Roser, D., Mc Guinness, R. & Deere, D. (2003). Centralized versus decentralized sewage systems: a comparison of pathogen and nutrient loads released into Sydney's drinking water catchments. *Water Science and Technology*, 48, 53-60.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. & Kim, S. H. (2007). Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere*, 66, 977-984.
- COST (2008). *COST action 636 - xenobiotics in the urban water cycle*. Lyngby, Dänemark. [http://www.cost.eu/domains\\_actions/essem/Actions/636](http://www.cost.eu/domains_actions/essem/Actions/636). (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 711-732.
- Davi, M. L. & Gnudi, F. (1999). Phenolic compounds in surface water. *Water Research*, 33 (14), 3213-3219.
- Deasy, C., Brazier, R. E., Heathwaite, A. L. & Hodgkinson, R. (2009). Pathways of runoff and sediment transfer in small agricultural catchments. *Hydrological Processes*, 23, 1349-1358.
- Deletic, A. (1998). The first flush load of urban surface runoff. *Water Research*, 32, 2462-2470.
- Díaz-Cruz, M. S. & Barceló, D. (2005). LC-MS<sup>2</sup> trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 645-657.
- Díaz-Fierros, F. T., Puerta, J., Suarez, J. & Diaz-Fierros, F. V. (2002). Contaminant loads of CSOs at the wastewater treatment plant of a city in NW Spain. *Urban Water*, 4, 291-299.
- Didszun, J. & Uhlenbrook, S. (2008). Scaling of dominant runoff generation processes: nested catchments approach using multiple tracers. *Water Resources Research*, 44 (2), W02410.
- Donald, D. B., Cessna, A. J., Sverko, E. & Glozier, N. E. (2007). Pesticides in surface drinking-water supplies of the northern Great Plains. *Environmental Health Perspectives*, 115, 1183-1191.
- Dorabawila, N. & Gupta, G. (2005). Endocrine disrupter - estradiol - in Chesapeake Bay tributaries. *Journal of Hazardous Materials*, 120, 67-71.
- Elrashidi, M. A., Mays, M. D., Peaslee, S. D. & Hooper, D. G. (2005). A technique to estimate nitrate-nitrogen loss by runoff and leaching for agricultural land, Lancaster County, Nebraska. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35, 2593-2615.
- Erickson, B. E. (2002). Analyzing the ignored environmental contaminants. *Environmental Science & Technology*, 36, 140-145.
- Förster, J. (1999). Variability of roof runoff quality. *Water Science and Technology*, 39 (5), 137-144.
- Freitas, L. G., Singer, H., Müller, S. R., Schwarzenbach, R. P. & Stamm, C. (2008). Source area effects on herbicide losses to surface waters - A case study in the Swiss Plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 128, 177-184.
- Gabet, V., Miège, C., Bados, P. & Coquery, M. (2007). Analysis of estrogens in environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 1113-1131.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. & Moilleron, R. (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the Total Environment*, 407, 263-272.
- Gasperi, J., Zgheib S., Cladiere M., Rocher V., Moilleron R. & Chebbo G. (2011). Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 Case of combined sewers. *Water Research. Special issue on urban stormwater*, 46 (20), 6693-6703.
- Germap (2008). *Antibiotika-Resistenz und -Verbrauch. Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland*.

- BVL/PEG/Infektologie Freiburg (Hrsg.). [http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/08\\_PresselInfothek/Germap\\_2008.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/08_PresselInfothek/Germap_2008.pdf?__blob=publicationFile). (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Gilbert, J. K. & Clausen, J. C. (2006). Stormwater runoff quality and quantity from asphalt, paver, and crushed stone driveways in Connecticut. *Water Research*, 40, 826-832.
- Gnecco, I., Berretta, C., Lanza, L. G. & La Babera, P. (2005). Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric Research*, 77, 60-73.
- Göbel, P., Dierkes, C. & Coldewey, W.G. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91 (1-2), 26-42.
- Greenstein, D., Tiefenthaler, L. & Bay, S. (2004). Toxicity of parking lot runoff after application of simulated rainfall. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47, 199-206.
- Gromaire, M. C., Garnaud, S., Saad, M. & Chebbo, G. (2001). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, 35, 521-533.
- Gros, M., Petrovic, M. & Barceló, D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70, 678-690.
- Guignard, C., Manfroi, L., Ziebel, J., Krein, A. & Hoffmann, L. (2009). Impact of land use on the occurrence and mobilisation of pesticides in surface water. In *12th international conference on chemistry and the environment*, Poster contribution, Org P82.
- Gudernatsch, H. (1983). Probenahme und Probeaufbereitung von Wässern. In: Bock, R., Fresenius, W., Günzler, H., Huber, W. & Tölg, G. (Hrsg.), *Analytiker-Taschenbuch* (S. 23-35). Berlin Heidelberg: Springer.
- Gujer, W. (2002). *Siedlungswasserwirtschaft*, 2. Auflage. Heidelberg New York: Springer. 431 S.
- Haas, J. (2012). *Verbesserung der Strukturgüte und Stoffbelastung am Aubach (Olewiger Bach) im Rahmen der Umsetzung der EU-WRRL*. Diplomarbeit Universität Trier (unveröffentlicht).
- Haase, D. (2009). Effects of urbanisation on the water balance - A long-term trajectory. *Environmental Impact Assessment Review*, 29 (4), 211-219.
- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P F., Ingerslev, F., Lutzheft, H. C. H. & Jorgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
- Hamel, P., Daly, E. & Fletcher, T. D. (2013). Source-control stormwater management for mitigating the impacts of urbanisation on baseflow: A review. *Journal of Hydrology*, 485, 201-211.
- Hanselmann, T. A., Graetz, D. A. & Wilkie, A. C. (2003). Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review. *Environmental Science & Technology*, 24, 5471-5478.
- Hatt, B. E., Fletcher, T. D., Walch, C. J. & Taylor, S. L. (2004). The influence of urban density and drainage infrastructure on the concentrations and loads of pollutants in small streams. *Environmental Management*, 34, 112-124.
- Heberer, T. (2002a). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175-189.
- Heberer, T. (2002b). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- Hernández, F., Sancho, J. V., Ibáñez, M. & Guerrero, C. (2007). Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 466-485.
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R. & Barcelo, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, 42, 3315-3326.
- Holman-Dodds, J. K., Bradley, A. A. & Potter, K. W. (2003). Evaluation of hydrologic benefits of infiltration based urban storm water management. *Journal of the American Water Resources Association*, 39, 205-215.
- Hummel, D., Löffler, D., Fink, G. & Ternes, T. A. (2006). Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by chromatography mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 40, 7321-7328.

- Hwang, H.-M. & Foster, G. D. (2006). Characterization of Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environmental Pollution*, 140, 416-426.
- Kafi-Benyahia, M., Gromaire, M. G. & Chebbo, G. (2005). Spatial variability of characteristics and origins of urban wet weather pollution in combined sewers. *Water Science and Technology*, 52, 53-62.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. & Guwy, A. J. (2008). The effect of signal suppression and mobile phase composition on the simultaneous analysis of multiple classes of acidic/neutral pharmaceuticals and personal care products in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography negative electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta*, 74, 1299-1312.
- Kay, P., Blackwell, P. A. & Boxall, A. B. A. (2004). Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1136-1144.
- Keßler, S., Bierl, B., Meyer, B. & Krein, A. (2013). Pollutant pathways and loads within an urban retention system. (in preparation).
- Keßler, S., Meyer, B., Seeling, S., Tressel, E. & Krein A. (2012). Influence of near-to-nature storm water management on the local water balance using the example of an urban development area. *Water Environment Research*, 84 (5), 441-451.
- Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M. & Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104, 8897-8901.
- Kim, S.-C. & Carlson, K. (2007). Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1301-1315.
- Kim, L.-H., Zoh, K.-D., Joeng, S.-M., Kayhananian, M. & Stenstrom, M. K. (2006). Estimating pollutant mass accumulation on highways during dry periods. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 985-993.
- Kingston J. K., Greenwood, R., Mills, G. A., Morrison, G. M. & Persson, L. B. (2000). Development of a passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 487-495.
- Kolodziej, E. P., Harter, T. & Sedlak, D. L. (2004). Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 38, 6377-6384.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Lee, E. A., Meyer, M. T., Furlong, E. T. & Glassmeyer, S. T. (2006). Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science of the Total Environment*. 354 (2-3), 191-197.
- Kot-Wasik, A., Zabiegala, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. & Namiesnik, J. (2007). Review: Advances in Passive Sampling in Environmental Studies. *Analytica Chimica Acta*, 602, 141-163.
- Krein, A. & DeSutter, R. (2001). Use of artificial flood events to demonstrate the invalidity of simple mixing models. *Hydrological Sciences Journal*, 46, 611-622.
- Krein, A., Keßler, S., Meyer, B., Pailler, J.-Y., Guignard, C. & Hoffmann, L. (2012). Concentrations and loads of dissolved xenobiotics and hormones in two small river catchments of different land use. *Hydrological Processes*, 27 (2), 284-296.
- Krein, A., Pailler, J.-Y., Guignard, C., Gutleb, A. C. & Hoffmann, L., Keßler, S., Meyer, B., Berckmans, P. & Witters, H. E. (2012b). Determination of estrogen activity in river waters and wastewater in Luxembourg by chemical analysis and the Yeast Estrogen Screen assay. *Environment and Pollution*, 1 (2), 86-96.
- Krein, A., Salvia-Castellvi, M., Iffly, J. F., Pfister, L. & Hoffmann, L. (2007). The importance of precedent hydro-climatological conditions for the mass transfer of pollutants in separated sewer systems and corresponding tributaries during flood events. *Water, Air and Soil Pollution*, 182, 357-368.
- Krein, A. & Schorer, M. (2000). Road runoff pollution and its contribution to river sediments. *Water Research*, 34, 4110-4115.
- Krein, A. & Symader, W. (2000). Pollutant sources and transport patterns during natural and artificial flood events in the Olewiger Bach and Kartelbornsbach basins, Germany. In M. Stone (Hrsg.), *Proceedings of the IAHS symposium on the role of erosion and sediment transport in nutrient and contaminant transfer* (S. 167-173). Wallingford: IAHS.

- Krein, A., Salvia-Castellvi, M., Iffly, J. F., Pfister, L. & Hoffmann, L. (2007). The importance of precedent hydro-climatological conditions for the mass transfer of pollutants in separated sewer systems and corresponding tributaries during flood events. *Water, Air, and Soil Pollution*, 182, 357-368.
- Kreuger, J. (1999). Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. *The Science of the Total Environment*, 216, 227-251.
- Kuch, H. M. & Ballschmiter, K. (2001). Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environmental Science & Technology*, 35 (15), 3201-3206.
- Küchler, T., Ressler, H., Düfer, B. & Lefèvre, M. (2002). Monitoring von Terbutylazin in Oberflächengewässern an abschwemmungsgefährdeten Maisfeldern zur Überprüfung der Wirksamkeit von Abstandsaufgaben - Zusammenfassung und Ausblick. In 53. *Deutsche Pflanzenschutztagung*, Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft (Hrsg.). Berlin Braunschweig: Parey. Mitteilungen aus der biologischen Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft 390, 136 S.
- Kurtenbach, A. & Gallé, T. (2008). Strategien zur Erfassung und Bewertung von Stoffflüssen als Bestandteil eines Flussgebietsmanagements. *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 1, 77-84.
- Kurtenbach, A. & Krein, A. (2007). Pre-event hydrological conditions as determinants for sediment and pollutant transport during artificial and natural floods. In B. Westrich & U. Förstner (Hrsg.), *Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers - an interdisciplinary approach* (S. 279-287). Heidelberg: Springer.
- Kurtenbach, A., Krein, A. & Symader, W. (2005). Die Bedeutung der Gerinneprozesse für die Verknüpfung von Abflussbildung und Stofftransport - eine Analyse mit Hilfe künstlicher Hochwasserwellen in zwei mesoskaligen Mittelgebirgseinzugsgebieten. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 49 (4), 172-181.
- Kurtenbach, A., Möller, S., Krein, A. & Symader, W. (2006). On the relationship between hydrographs and chemographs. *Hydrological Processes*, 20, 2921-2934.
- Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G. & Marino, A. (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 501, 79-88.
- LANUV (1999). *Gewässergütebericht 1997*. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). <http://www2.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/ggb97/gb97k0.htm>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- LANUV (2007). Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe2/fabe2.pdf>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Larsen, T. A., Maurer, M., Udert, K. M. & Lienert, J. (2007). Nutrient cycles and resource management: implications for the choice of wastewater treatment technology. *Water Science and Technology*, 56, 229-237.
- LAWA (1996). *Empfehlungen zum Einsatz von kontinuierlichen Biotestverfahren für die Gewässerüberwachung*. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. Berlin: Kulturbuchverlag, 37 S.
- Lee, J. H. & Bang, K. W. (2000). Characterization of urban stormwater runoff. *Water Research*, 34, 1773-1780.
- Lee, J. H., Bang, K. W., Ketchum, L. H., Choe, J. S. & Yu, M. J. (2002). First flush analysis of urban storm runoff. *The Science of the Total Environment*, 293, 163-175.
- Lee, H., Lau, S.-L., Kayhanian, M. & Stenstrom, M. K. (2004). Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges. *Water Research*, 38, 4153-4163.
- Lee, R. F. & Ryan, C. (1983). Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine waters and sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40, 86-94.
- Leu, C., Singer, H., Müller, S. R., Schwarzenbach, R. P. & Stamm, C. (2005). Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. *Journal of Environmental Quality*, 34, 1873-1882.
- Lfu 2014. *Niederschlagswasser - Rechtliche Aspekte*. Bayrisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.). [http://www.lfu.bayern.de/wasser/niederschlagswasser\\_umgang/rechtliche\\_aspekte/index.htm](http://www.lfu.bayern.de/wasser/niederschlagswasser_umgang/rechtliche_aspekte/index.htm). (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y. & Li, K. (2008). Determination and fate of oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 80-86.
- Marsalek, J., Barnwell, T. O., Geiger, W., Grottker, M., Huber, W. C. & Saul, A. J. (1993). Urban drainage systems: Design and operation. *Water Science and Technology*, 27, 31-70.

- McCall, P. J. Swann, R., Laskowski, D., Unger, S., Vrone, S. & Dishburger H. (1980). Estimation of Chemical Mobility in Soil from Liquid Chromatographic Retention Times. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 190-195.
- Meyer, B., Pailler, J. Y., Guignard, C., Hoffmann, L. & Krein, A. (2011). Dissolved pesticides and pharmaceuticals in a small catchment in Luxembourg. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180, 127-146.
- Meyer, B., Bierl, R., Keßler, S. & Krein, A. (2013). Untersuchung von Niederschlagswassermanagementsystemen und deren stofflicher Wirkung auf den Vorfluter mittels hochaufgelöster Ereignisbeprobung. *HyWa Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 4, 164-174.
- Mortimer, M., Mueller, J. M. & Liess, M. (2007). Sampling Methods in Surface Waters. In Nollet, L. M. L. (Hrsg.), *Handbook of Water Analysis 2nd ed.* (S. 1-46). Boca Raton: CRC Press.
- Murakami, M., Sato, N., Aneqawa, A., Nakada, N., Harada, A., Komatsu, T., Takada, H., Tanaka, H., Ono, Y. & Furumai, H. (2008). Multiple evaluations of the removal of pollutants in road runoff by soil infiltration. *Water Research*, 42(10-11), 2745-2755.
- Origer C. (1999). Begrüßungsrede zu den Gaytaler Gesprächen am 6. Mai 1999. [http://www.umdenken.de/index,id,110,selid,358,type,VAL\\_MEMO.html](http://www.umdenken.de/index,id,110,selid,358,type,VAL_MEMO.html). (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Ng, H. Y. F., Gaynor, J. D., Tan, C. S. & Drury, C. F. (1995). Dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water: A case study. *Water Research*, 29, 2309-2317.
- Pailler, J.-Y., Guignard, C., Barnich, F., Iffly, J. F., Pfister, L., Hoffmann, L. & Krein, A. (2008). Investigating xenobiotics in Luxembourgish surface waters (French title: Etude de xénobiotiques dans les eaux de surface au Luxembourg). *European Journal of Water Quality*, 39, 127-144.
- Pailler, J.-Y., Guignard, C., Meyer, B., Iffly, J.-F., Pfister, L., Hoffmann, L. & Krein, A. (2009a). Behaviour and fluxes of dissolved antibiotics, analgesics and hormones during flood events in a small heterogeneous catchment in the Grand Duchy of Luxembourg. *Water, Air and Soil Pollution*, 203, 79-98.
- Pailler, J.-Y., Krein, A., Pfister, L., Hoffmann, L. & Guignard, C. (2009b). Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Science of the Total Environment*, 407, 4736-4743.
- Petrovic, M., Gonzalez, S. & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-696.
- PHYSPROP (2014). *Physical Properties data base*. Syracuse Research Company. <http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Poor, C. J. & McDonnell, J. J. (2007). The effects of land use on stream nitrate dynamics. *Journal of Hydrology*, 332, 54-68.
- Prasse, C., Schlüser, M. P., Schulz, R. & Ternes, T. A. (2010). Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance?. *Environmental Science and Technology*, 44, 1728-1735.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R. & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8, 275-285.
- Quintana, J. B. & Reemtsma, T. (2004). Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18, 765-774.
- Renew, J. E. & Huang, C. H. (2004). Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim anti-biotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1042, 113-121.
- Revitt, D., M., Ellis, J., B. & Llewellyn, N., R. (2002). Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water*, 4, 13-19.
- Roberts, P. H. & Thomas, K. V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *The Science of the Total Environment*, 356, 143-153.
- Robson, M., Spence, K. & Beech, L. (2006). Stream quality in small urbanised catchment. *The Science of the Total Environment*, 357, 194-207.
- Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M. & Moilleron, R. (2004). Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. *Water, Air, and Soil Pollution*, 159, 67-86.

- Rodier, J. (1996). *Water analyses: natural water, sewage water, sea water (French title: Analyse de l'eau: eau naturelle, eau résiduaire et eau de mer)*. Paris: Dunod. 1600 S.
- Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Sumpter, J. P. & Waldock, M. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STP effluent. 2. *In vivo* responses in trout and roach. *Environmental Science & Technology*, 32, 1559-1565.
- Sattelberger, R., Gans, O. & Martinez, E. (2005). *Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden*. Umweltbundesamt GmbH (Hrsg.). Wien: Umweltbundesamt GmbH. Bericht BE-272. 103 S.
- Scheurell, M., Franke, S., Shah, R. M. & Hühnerfuss, H. (2009). Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. *Chemosphere*, 77, 870-876.
- Schriewer, A., Horn, H. & Helmreich, B. (2008). Time focused measurements of roof runoff quality. *Corrosion Science*, 50, 384-391.
- Schulman, L. J., Sargent, E. V., Naumann, B. D., Faria, E. C., Dolan, D. G. & Wargo, J. P. (2002). A human health risk assessment of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 8, 657-680.
- Schulte M., Steinheuer, M., Düfer, B. & Räder, B. (2012). Was macht(e) Terbutylazin zum Basiswirkstoff der chemischen Unkrautbekämpfung im mitteleuropäischen Maisanbau? Eine Nutzenbetrachtung. In Nordmeyer, H. & Ulber, L. (Hrsg.), *25th German Conference on Weed Biology and Weed Control, March 13-15, 2012, Braunschweig, Germany (S. 321-328)*. Quedlinburg: Julius-Kühn Institut. Julius-Kühn Archiv 434.
- Shareef, A., Angove, M. J. & Wells, J. D. (2006). Optimization of silylation using N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide, N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and N-(tert-butyl)dimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide for the determination of the estrogens estrone and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1108, 121-128.
- Sieker F., Kaiser, M. & Sieker, H. (2006). *Dezentrale Regenwasserbewirtschaftung im privaten, gewerblichen und kommunalen Bereich: Grundlagen und Ausführungsbeispiele*. Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verlag. 232 S.
- Skark, C., Zullei-Seibert, N., Willme, U., Gatzemann, U. & Schlett, C. (2004). Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. *Pest Management Science*, 60, 525-530.
- Snyder, S. A., Westerhoff, P., Yoon, Y. & Sedlak, D. L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environmental Engineering Science*, 20, 449-469.
- Sower, S. A., Reed, K. L. & Babbitt, K. J. (2000). Limb malformation and abnormal sex hormone concentrations in frogs. *Environmental Health Perspectives*, 108, 1085-1090.
- SSNC 2007. *Towels with a dirty past*. Swedish Society for Nature Conservation (Hrsg.). <http://www.docstoc.com/docs/36393654/report-towels-with-dirty-past>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- Steiner, M., Boller, M., Schulz, T. & Pronk, W. (2007). Modelling heavy metal fluxes from traffic into the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 847-854.
- Stoob, K., Singer, H. P., Goetz, C. W., Ruff, M. & Mueller, S. R. (2005). Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography tandem mass spectrometry. Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A*, 1097, 138-147.
- Taebi, A. & Droste, R. L. (2004). Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. *The Science of the Total Environment*, 327, 175-184.
- Ternes, T. (2001a). Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In C. G. Daughton & T. L. Jones-Lepp (Hrsg.), *Pharmaceutical and personal care products in the environment: scientific and regulatory (S. 39-54)*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Ternes, T. (2001b). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 419-434.
- Tetzlaff, D., Uhlenbrook, S., Grottker, M. & Leibundgut, C. (2005). Hydrological assessment of flow dynamic changes by storm sewer overflows and combined sewer overflows on an event-scale in an urban river. *Urban Water*, 2 (4), 201-214.
- Tiefenthaler, L. L., Stein, E. D. & Schiff, K. C. (2008). Watershed and land use-based sources of trace metals in urban storm water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 277-287.

- Titato, G. & Lancas, F. (2005). Comparison between different extraction (LLE and SPE) and determination (HPLC and Capillary-LC) techniques in the analysis of selected PAHs in water samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28 (19), 3045-3056.
- UBA (2004). *Hintergrundpapier - Flächenverbrauch ein Umweltproblem mit wirtschaftlichen Folgen*. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3576.pdf>. (zuletzt geprüft Juni 2014)
- UBA (2013). *Fate-Studie Metazachlor*. Umwelt Bundesamt. <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalienforschung-im-uba/fliess-stillgewaesser-simulationsanlage/projekte/fate-studie-metazachlor>. (zuletzt geprüft Juni 2013)
- Udelhoven T. 1998. *Die raumzeitliche Dynamik des partikelgebundenen Schadstofftransportes bei Trockenwetterbedingungen in kleinen heterogenen Einzugsgebieten*. Trier: Geographische Gesellschaft. Trierer geographische Studien 19, 136 S.
- Van Metre, P. C. & Mahler, B. J. (2003). The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams. *Chemosphere*, 52, 1727-1741.
- Verma, B., Headley, J. V. & Robarts, R. D. (2007). Behaviour and fate of tetracycline in river and wetland waters on the Canadian Northern Great Plains. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 109-117.
- Vonbank, R., Simmler, H., Boller Cargouët, M., Perdiz, D., Mouatassim-Souali, A., Tamisier-Karolak, S. & Levi, Y. (2004). Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris areas (France). *The Science of the Total Environment*, 324, 55-66.
- Weigel S., Berger, U., Jensen, E. & Kallenborn R. (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56, 583-592.
- White, M. D. & Greer, K. A. (2006). The effects of watershed urbanization on the stream hydrology and riparian vegetation of Los Peñasquitos Creek, California. *Landscape and Urban Planning*, 74, 125-138.
- Williams, R. T. (2005). Human health pharmaceuticals in the environment: An Introduction. In R. T. Williams (Hrsg.), *Science for assessing the impacts of human pharmaceuticals on aquatic ecosystems*. Pensacola: Society of Environmental Toxicology and Chemistry. 368 S.
- Wissniack, R., Rosenberg, E. & Grasserbauer, M. (2000). Comparison of different sorbent materials for on-line solid-phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols. *Journal of Chromatography. A*, 896, 159-170.
- Wittmer, I. K., Bader, H.-P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A. & Hanke, I. (2010). Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research*, 44, 2850-2862.
- Yang, R., Thurston, V., Neumann, J. & Randall, D. J. (2000). A physiological model to predict xenobiotic concentration in fish. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 48, 109-117.
- Yang, S., Cha, J. & Carlson, K. (2005). Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1097, 40-53.
- Zgheib, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2011). Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater. *Water Science and Technology*, 64 (7), 1450-1458.
- Zgheib, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: part 1 Case of separate storm sewers. *Water Research, Special issue on urban stormwater*, 46 (20), 6683-6692.
- Zuccato, E., Castiglioni, S. & Fanelli, R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205-209.