Professur für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Grundwassermodellierung im Stadtteil Vauban unter Berücksichtigung des Biozideintrags

Felix H. Zimmermann Mat.Nr. 3932183

Referent: apl. Prof. Dr. Jens Lange Korreferent: Jun.-Prof. Dr. Andreas Hartmann Wiss. Betreuerin: M.Sc. Felicia Linke

15. Januar 2021 Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuallererst bedanke ich mich bei meinem Referenten apl. Prof. Dr. Jens Lange für die vielen hilfreichen Anregungen und die stets motivierende Betreuung der Arbeit. Ich danke Jun.-Prof. Dr. Andreas Hartmann für die Übernahme des Korreferats und die modelltechnischen Ratschläge zum Aufbau des Modells. Ein besonderer Dank gilt Felicia Linke, die mir zu jedem Zeitpunkt mit umfassender Betreuung zur Seite stand. Ich danke Johannes Engel von WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR für die ausführlichen Erklärungen zum FReWaB-PLUS Modell.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Kommilitonen Georges Bruns und Nico Wagner bedanken, die mir stets mit viel Interesse und Hilfsbereitschaft beim Verfassen dieser Arbeit zur Seite standen.

Ein herzliches Dankeschön gilt meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, für ihre bedingungslose Unterstützung nicht nur während dieser Arbeit, sondern während meiner gesamten Studienzeit und darüber hinaus. Nicht zuletzt herzlichen Dank an Maprang für die alltägliche verständnisvolle Unterstützung, insbesondere wenn es einmal nicht läuft wie erhofft.

Inhaltsverzeichnis

D	anks	agung			Ι
A	bbild	lungsvo	erzeichnis		IV
Ta	abelle	enverz	eichnis		VI
A	bkür	zungsv	verzeichnis		VII
Sy	ymbo	olverze	ichnis	٦	VIII
Zı	usam	menfa	ssung		IX
1	Ein	leitung	r 5		1
	1.1	Stand	der Forschung		1
	1.2	Proble	emstellung und Zielsetzung		3
2	Me	thoden	1		5
	2.1	Unters	suchungsgebiet		5
		2.1.1	Entwässerungskonzept		6
		2.1.2	Geologie und Hydrogeologie		6
		2.1.3	Altlast		9
	2.2	Grund	lwasserdaten		10
	2.3	Berech	nnung von Abfluss, Grundwasserneubildung & Biozidfracht		12
		2.3.1	FReWaB-PLUS		12
		2.3.2	Kartierung Stadtteil Vauban		14
		2.3.3	Mulden-Einzugsgebiete		17
		2.3.4	Aufbereitung und Auswertung der Daten		18
	2.4	MOD	FLOW		20
		2.4.1	Konzeptionelles Modell		21
		2.4.2	Interpolationen der Grundwasser- und Schichtdaten		21
		2.4.3	Numerisches Modell		22
			2.4.3.1 Pakete und Einstellungen		24

		2.4.4	Modellkalibrierung	30
			2.4.4.1 Stationäres Modell	30
			2.4.4.2 Instationäres Modell	31
	2.5	Ergeb	nisvergleich	32
	2.6	Weiter	re Software	32
3	\mathbf{Erg}	ebniss	e	33
	3.1	FReW	AB-PLUS	33
		3.1.1	Kartierte Flächen	33
		3.1.2	Terbutryn Bilanz	34
	3.2	MOD	FLOW	38
		3.2.1	Kalibrierung	38
		3.2.2	Terbutryngehalte im Grundwasser	44
4	Dis	kussioi	a	51
4	Dis 4.1	kussio Biozid	\mathbf{n}	51 51
4	Dis 4.1 4.2	kussio Biozid Model	n lberechnung	51 51 52
4	 Dis 4.1 4.2 4.3 	kussio Biozid Model Terbu	n lberechnung	51 51 52 54
4 5	Disl 4.1 4.2 4.3 Faz	kussion Biozid Model Terbu it	n lberechnung	 51 51 52 54 57
4 5	Disl 4.1 4.2 4.3 Faz 5.1	kussion Biozid Model Terbu it Schlus	n Iberechnung	 51 51 52 54 57 57
4	Dis 4.1 4.2 4.3 Faz 5.1 5.2	kussion Biozid Model Terbu it Schlus Ausbli	n Iberechnung	 51 51 52 54 57 57 59
4	 Dis 4.1 4.2 4.3 Faz 5.1 5.2 	kussion Biozid Model Terbu it Schlus Ausbli	n Iberechnung	 51 52 54 57 59
4 5 Li	Dis 4.1 4.2 4.3 Faz 5.1 5.2 terat	kussion Biozid Model Terbu it Schlus Ausbli curverz	n Iberechnung	 51 52 54 57 57 59 61
4 5 Li	Dis 4.1 4.2 4.3 Faz 5.1 5.2 terat	kussion Biozid Model Terbu it Schlus Ausbli curverz g	n Iberechnung	 51 52 54 57 57 59 61 67

Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersichtskarte des Freiburger Stadtteils Vauban mit den einzelnen Komponenten des Mulden-Rigolen-Systems.	5
2.2	Baugrundkarte des ehemaligen Militärgeländes Vauban mit Angaben der einzelnen Lockergesteinsschichten im Untergrund	8
2.3	Gemessene LHKW-Konzentrationen und daraus bestimmter Verlauf der Schadstofffahne von GEOsens GmbH	10
2.4	Karte mit Standorten der Grundwassermessstellen und Lage der LHKW Altlast im Untersuchungsgebiet.	11
2.5	Modellkonzept des FReWaB-PLUS Web-Modells	12
2.6	Schematische Darstellungen zur Bestimmung des Quotienten k und zur Berechnung der Wasserbilanzkomponenten im FReWaB-PLUS Modell.	13
2.7	Karte mit Abgrenzungen der einzelnen (Teil-)Einzugsgebiete der Mulden im Boulevard- und Nordgrabensystem sowie des Mischkanals.	18
2.8	Schematische Darstellung des Verlaufs für den Aufbau des Grundwasser- modells	20
2.9	Darstellung des Modellgitters in ModelMuse mit Quer- und Längsschnitt und Übersicht der Randbedingungen	26
3.1	Übersicht aller im Zuge dieser Studie im Stadtteil Vauban kartierten Flächen für die FReWaB-PLUS Simulation	33
3.2	Summe der Terbutrynfrachten im MODFLOW Modellzeitraum 09.04.2015 - 31.12.2017 im Oberflächenabfluss der einzelnen Muldeneinzugs- gebiete und Aufteilung in Überlauf und Grundwassereintrag	37
3.3	Vergleiche von simulierten und observierten Grundwasserständen an 15 Messstellen während verschiedener Kalibrierungsschritte des stationären Modells.	40
3.4	Vergleich der simulierten Grundwasserstände aus dem finalen insta- tionären Modell mit den gemessenen Wasserständen der Messstellen	42
3.5	Vergleich der beobachteten LHKW-Schadstofffahne vom Mai 2017 mit der simulierten Fahne aus dem instationären Modell.	43
3.6	Verteilung der Terbutryngehalte im Grundwasser aus der MODFLOW Simulation nach 550 Zeitschritten.	44

3.7	Verteilung der Terbutryngehalte im Grundwasser aus der MODFLOW Simulation nach 550 Zeitschritten und Simulation ohne die Terbutrynzu- flüsse aus Mulde BGA1.	45
3.8	Simulierte und beobachtete Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser an 7 Messstellen im Untersuchungsgebiet	47
3.9	Simulierte und beobachtete Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser an 7 Messstellen im Untersuchungsgebiet ohne die Terbutryneinträge aus Mulde BGA1	48
3.10	Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen in der Mulde und Rigole von BGA1.	49
3.11	Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen in der Mulde und Rigole von BGA2.	50
A.1	Beispiel von zwei Gebäuden mit Fassadenumrandung, welche Abfluss auffängt und in Mulde bzw. Mischkanal leitet.	67
A.2	Beispielaufnahmen der Spezialfälle Fahhradhütte mit entweder Dachabfluss in Wiese oder Teilabfluss in Mulde	67
A.3	Aufnahme der Glasgarage und des Blockheitskraftwerks als Spezialfälle der Kartierung.	68
A.4	Beispielaufnahme für Spezialfall Fassade mit Abfluss und Versickerung in Wiese	68
A.5	Beispielaufnahmen bei denen keine Kiesdrainage angenommen wurde.	69
A.6	Beispielaufnahme für eine eingezeichnete Kiesdrainage	69
A.7	Interpolierte Grundwasserstände vom 09.04.2015 zum ersten Zeitschritt.	70
A.8	Über das Kriging-Verfahren interpolierte Schichtuntergrenze der oberen Schichtgruppe für das MODFLOW Modell.	71
A.9	Über das Kriging-Verfahren interpolierte Schichtuntergrenze der unteren Aquiferschicht für das MODFLOW Modell	71
A.10	Flächenhafte Grundwasserneubildungsraten in den Teil-EZGs der Mulden bzw. des Mischkanals während des 9. Zeitschritts in MODFLOW.	72
A.11	Simulierte LHKW-Fahne ohne Anpassung der CHD-Randbedingungen, ohne abweichenden k_f -Wert der zersetzten Kiese und ohne implemen-	
	tierte Halbwertszeit.	73
A.12	Terbutrynkonzentrationen bei $k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s für gesamte Aquiferschicht.	74

Tabellenverzeichnis

1.1	Molekülstruktur und Summenformel des bioziden Wirkstoffes Ter- butryn	3
2.1	Übersicht der hydraulischen Durchlässigkeiten in den verschiedenen Untergrundschichten des Stadtteils Vauban.	9
2.2	Übersicht der von GEOsens GmbH (2018) ermittelten LHKW- Stofffrachten in den beprobten Transekten und der Anteil der Stofffracht entlang Transekte 2 von Transekte 1 (Reststofffracht)	10
2.3	Auflistung der in FReWaB-PLUS zur Verfügung stehenden Flächen- typen und ihre Auswirkungen auf die Abflussbildung und den Biozid- transport.	15
2.4	Werte für die im <i>WEL</i> Paket verwendeten Versickerungsleistungen der einzelnen Muldenabschnitte im Stadtteil Vauban.	28
2.5	Werte der Anfangsbedingungen für die Stofftransportmodellierung mit <i>MT3D-USGS</i>	30
3.1	Übersicht der Terbutrynauswaschungen im Oberflächenabfluss der Mulden- und Mischkanal-Einzugsgebiete berechnet aus der FReWaB- PLUS Simulation für die Jahre 2008-2017.	35
3.2	Ergebnisse der jährlich ausgewaschenen Terbutrynfracht im Ober- flächenabfluss je Mulden-Einzugsgebiet im Boulevardgraben	36
3.3	Ergebnisse der jährlich ausgewaschenen Terbutrynfracht im Ober- flächenabfluss je Mulden-Einzugsgebiet des Nordgrabens und der Mulde nach Zusammenfluss von Boulevardgraben.	36
3.4	Übersicht der kalibrierten Werte des MODFLOW-Modells für die beiden Schichtgruppen und die Unterteilung der 2. Schichtgruppe in Dreisamkiese und zersetzte Kiese.	38

Abkürzungsverzeichnis

A1-6	Muldenabschnitt in Grabensystem
ADV	Advektion Paket
BG	Boulevardgraben
BNG	Letzte Mulde nach Zusammenfluss von Boulevard- und Nordgraben
CHD	Time-Variant Specified Head Paket / Randbedingung
DSP	Dispersion Paket
DWD	Deutscher Wetterdienst
EZG	Einzugsgebiet
GOK	Geländeoberkante
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
NG	Nordgraben
mNN	Meter über NormalNull
MRS	Mulden-Rigolen-System
NPF	Node Property Flow Paket
OBS	Observations Paket
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RCH	Recharge Paket / Randbedingung
RMSE	Root Mean Square Error
SSM	Sink and Source Mixing Paket
STO	Storage Paket
VL	Versickerungsleistung (einer Mulde)
WEL	Well Paket / Randbedingung
ZHK-UQN	Zulässige Höchstkonzentration - Umweltqualitätsnorm

Symbolverzeichnis

Einzugsgebietsfläche [m ²]
Terbutrynkonzentration [mg l^{-3}]
Gelöste Konzentration des Stoffes $k [M L^{-3}]$
Konzentration der Quelle oder Senke des Stoffes $k [M L^{-3}]$
Konzentration des am Feststoff sorbierenden Stoffes $k~[{\rm M~M^{-1}}]$
Tensor des hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten $[\mathrm{L}^2~\mathrm{T}^{\text{-}1}]$
Terbutrynfracht im Oberflächen abfluss (FReWaB-PLUS) [mg $24 \rm h^{-1}]$
Grundwasserneubildung aus FReWaB-PLUS [m s ⁻¹ m ⁻²]
Grundwasserneubildungsrate für MODFLOW [l d ⁻¹]
Standrohrspiegelhöhe [L]
Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit [L T ⁻¹]
Hydraulische Leitfähigkeit entlang der x, y,z-Koordinaten [L $\mathrm{T}^{\text{-}1}]$
Hydraulische Leitfähigkeit bzw. Durchlässigkeitsbeiwert [m $\rm s^{-1}]$
Effektive Porosität [-]
Gemessener Wert in Messstelle $i\ /$ zum Zeitschritt i
Volumetrischer Fluss pro Volumeneinheit, repräsentiert die Zu- und
Abflüsse in oder aus dem Modell [T ⁻¹]
Vektor des spezifischen Durchflusses / Darcy-Geschwindigkeit [L $\mathrm{T}^{\text{-}1]}$
Volumetrische Flussrate pro Aquifer Volumeneinheit, repräsentiert
Quellen (Einträge) und Senken (Austräge) des Stoffes $[T^{-1}]$
Simulierter Wert in Messstelle $i \; / \; {\rm zum}$ Zeitschrit t i
Spezifischer Speicher des porösen Materials [L ⁻¹]
Dränbare Porosität (Specific Yield) [%]
Zeit [T]
Volumen des einer Mulde zufließenden Abflusses innerhalb 24 h $[l]$
Lineare Porengeschwindigkeit [L T ⁻¹]
Distanz entlang einer Koordinatenachse x,y bzw. z [L]
Horizontale Dispersivität [m]
Longitudinale Dispersivität [m]
Vertikale Dispersivität [m]
Porosität des Untergrundmediums [-]
Reaktionsterm 1. Ordnung für die gelöste Phase [T ⁻¹]
Reaktionsterm 1. Ordnung für die sorbierte (Feststoff) Phase $[T^{-1}]$
Lagerungsdichte des Untergrundmediums [M L^{-1}]
Chemischer Reaktionsterm [M $L^{-3} T^{-1}$]
Wasserspiegelgradient [-]

Zusammenfassung

Fassadenfarben und -putze enthalten biozide Wirkstoffe zur Unterdrückung von Algen-, Pilz- oder Flechtenbewuchs. Diese können durch Niederschlag ausgewaschen werden und über den Fassadenabfluss in insbesondere für Wasserorganismen potenziell schädlichen Konzentrationen in die Umwelt gelangen. Im Freiburger urbanen Stadtteil Vauban konnten durch Hensen et al. (2018) nicht nur im Oberflächenabfluss eines zentralen Mulden-Rigolen-Systems (MRS), sondern auch im Grundwasser erhöhte Konzentrationen von Bioziden nachgewiesen werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Abschätzung des Gesamtbiozideintrags über das MRS ins Grundwasser im Freiburger Stadtteil Vauban und die Verortung der Haupteintragspfade für das oft in Fassadenfarben vorzufindende Biozid Terbutryn. Verschiedene Flächentypen im Stadtgebiet wurden kartiert und Terbutrynfrachten im Oberflächenabfluss sind über das FReWaB-PLUS Modell berechnet worden. Ein instationäres Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodell wurde mit MODFLOW 6 und MT3D-USGS aufgebaut. Das Modell konnte über Vergleiche zu vorliegenden Grundwasserständen und bekannter Fahnenausbreitung einer Altlast kalibriert werden. Simulierte FReWaB-PLUS Terbutrynkonzentrationen im Oberflächenabfluss der Mulden wurden flächentreu im MODFLOW Modell integriert. Die Grundwasserstände konnten, trotz der kleinräumigen Heterogenitäten im Untersuchungsgebiet, insgesamt im jahreszeitlichen Verlauf verhältnismäßig gut simuliert werden. Über einen Abbau 1. Ordnung ließ sich die zur Kalibrierung verwendete Schadstofffahne passend simulieren. Das Grundwassermodell ergab Terbutrynkonzentrationen in gleicher Größenordnung wie sie auch an mehreren Messstellen erprobt wurden. Im Untersuchungsgebiet kann, unter Berücksichtigung der Unsicherheiten, von einem jährlichen Terbutryneintrag ins Grundwasser durch das MRS von etwa 1,4 g ausgegangen werden. Die Haupteintragsorte konnten aufgezeigt werden. Muldeneinzugsgebiete mit den meisten an versiegelte Flächen angeschlossenen Fassaden führen grundsätzlich zu den höchsten Terbutryneinträgen, unterschiedliche Versickerungsleistungen der Mulden sind zudem ausschlaggebend. Durch diese Studie lässt sich zudem die Vermutung bestätigen, dass die Barrierewirkung der organischen Bodenschicht im MRS unzureichend für einen Rückhalt von Terbutryn und Schadstoffen mit ähnlichen Eigenschaften ist. Die Konzentrationsabnahme von Terbutryn von Mulde zu Grundwasser wurde durch die Modellierung als großteils verdünnungsbedingt vorgefunden.

Schlagwörter: Fassadenfarben, Biozide, urban, Mulden-Rigolen-System, Terbutryn, FReWaB-PLUS, Grundwassermodell, MODFLOW

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

Die Problematik von mit Pestiziden belastetem Oberflächenabfluss aus vorwiegend konventionell bewirtschafteten landwirtschaftlichen Nutzflächen ist weitläufig bekannt und in den letzten Jahrzehnten zudem umfangreich untersucht worden. Durch Niederschlag und Pflanzenbewässerung können diese Chemikalien ausgewaschen werden und so ins Grundwasser oder in Oberflächengewässer eingetragen werden (Yang et al., 2016). Die Pestizide und deren Abbauprodukte stellen eine diffusive Schadstoffquelle dar, welche beträchtliche ökotoxikologische Effekte auf Gewässer und die dortige Flora und Fauna nach sich ziehen kann (Nowell et al., 2018).

Doch innerhalb der letzten 15 Jahre treten zunehmend biozide Wirkstoffe aus urbanen Räumen in den Fokus der Wissenschaft. Während Pestizide per Definition als Pflanzenschutzmittel Verwendung finden, werden Biozide durch die Europäische Biozidproduktverordnung definiert als alle chemischen Stoffe und Mixturen, welche "dazu bestimmt sind, auf andere Art als durch bloße physikalische oder mechanische Einwirkung Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, ihre Wirkung zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen" (Europäisches Parlament und Rat, 2012, S. 9) und finden demnach abseits der Landwirtschaft Anwendung. Somit unterscheiden sich Pestizide und Biozide lediglich in ihrer Verwendung, können jedoch chemisch die identische Substanz darstellen. Biozidprodukte werden weiterhin nach ihrer Anwendung in die vier Hauptgruppen Desinfektionsmittel, Schutz-/Konservierungsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel sowie sonstige Biozidprodukte untergliedert (Europäisches Parlament und Rat, 2012). Biozide finden in urbanen Gebieten oft Anwendung in Baumaterialien als Materialschutz gegen Mikroorganismen wie Algen, Bakterien und Pilze und mehrere Studien identifizierten Fassadenfarben und -putze als eine wichtige Hauptquelle von Biozidemissionen in der Umwelt (Bollmann et al., 2016; Burkhardt et al., 2009, 2012; Schoknecht et al., 2009). Für Fassadenfarben ist bei den Bioziden des weiteren in ihrer Anwendung zwischen Beschichtungsschutz- und Konservierungsmittel zu unterscheiden (Burkhardt et al., 2005). Konservierungsmittel werden dabei zur besseren Lagerfähigkeit und zum Schutz vor Bakterien- und Pilzbefall den Produkten beigemischt, während Beschichtungsschutzmittel die Fassaden nach dem Auftragen vor Schimmelbildung, Flechten- und Algenbewuchs bewahren sollen (Sauer, 2017).

Die heutzutage immer besser isolierenden Wärmedämmverbundsysteme führen zu verstärkter Kondenswasserbildung auf der äußeren Fassadenoberfläche, was ein günstiges Milieu für die Ansiedlung von Mikroorganismen schafft (Burkhardt et al., 2005). Damit die in den Putzen und Farben enthaltenen Biozidprodukte ihrer pilzund algenhemmenden Wirkung an der Fassadenoberfläche nachkommen können, müssen sich diese während Feuchteperioden (Niederschlag und Kondenswasserbildung) von tieferen Schichten über die wässrige Lösung hin zur Oberfläche bewegen können (Paulus, 2005). Sind die bioziden Wirkstoffe jedoch einmal aus der Beschichtung gelöst, so können diese durch Niederschlagswasser von der Fassadenoberfläche abgewaschen werden und über den Fassadenabfluss in die Umwelt gelangen (Burkhardt et al., 2005). Die ausgewaschenen Biozide unterliegen im weiteren Verlauf Prozessen wie der Biodegradation, Photo- und Hydroloyse sowie der Sorption in organischen Bodenschichten (Bollmann et al., 2017; Coutu et al., 2012; Fenner et al., 2013; Hensen et al., 2018), welche eine Konzentrationsminderung in der Umwelt bewirken. Es wurde zudem herausgefunden, dass die Auswaschungsrate der Biozide aus den Fassaden über die Zeit hinweg abnimmt und bei jüngeren Fassadenanstrichen die höchsten Austragungen zu verzeichnen sind (Burkhardt et al., 2012). Hensen et al. (2018) hat hingegen für eine 14 Jahre alte Fassade durch künstliche Beregnung gezeigt, dass selbst nach vielen Jahren noch ein Biozidaustrag zu verzeichnen ist.

Werden die bioziden Stoffe nicht etwa durch Sorption im Boden zurückgehalten, so können diese über versiegelte oder gering durchlässige Flächen im Oberflächenabfluss in die Gewässer und Abwasserkanalsysteme gelangen (Burkhardt et al., 2011; Bester et al., 2014; Gallé et al., 2020; Hensen et al., 2018; Paijens et al., 2021). Für ein Flusseinzugsgebiet in der Schweiz konnten Wittmer et al. (2011) zeigen, dass die in Gewässern gemessene Biozidbelastung aus urbanen Gebieten eine ähnliche Größenordnung wie die Belastung durch die meist verwendeten Pestizide aus der Landwirtschaft erreicht und diese teils sogar übersteigen kann. Durch Trennkanalsysteme, sowie über den Überlauf von Mischabwasserkanälen, kann mit Bioziden belastetes Niederschlagsund Abwasser direkt, in für Wasserorganismen potenziell schädlichen Konzentrationen, in Oberflächengewässer gelangen (Launay et al., 2016; Paijens et al., 2021). Ein Vergleich verschiedener Studien zu Biozidkonzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen zeigt unter anderem, dass ein Rückhalt und Abbau in Kläranlagen für die meisten niederschlagsbedingt ausgewaschenen Biozide unzureichend ist und Konzentrationen im Zu- und Ablauf in derselben Größenordnung liegen (Paijens et al., 2019). Hensen et al. (2018) konnten zudem zum ersten Mal aus Fassadenfarben stammende Biozide und deren Transformationsprodukte im Grundwasser eines urbanen Gebietes nachweisen, bei dem der städtische Oberflächenabfluss über ein zentrales Mulden-Rigolen-System gefasst und versickert wird.

Der seit 2003 in der EU Landwirtschaft als Pflanzenschutzmittel nicht mehr zugelassene biozide Wirkstoff Terbutryn (Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 2002) ist ein häufig in Fassadenfarben vorzufindendes Algizid (Tab. 1.1) und kann deshalb als Tracer für Biozide im Fassadenabfluss herangezogen werden (Burkhardt et al., 2011). Terbutryn ist in der Wasserrahmenrichtlinie zudem als prioritärer Stoff mit einer zulässigen Höchstkonzentration der Umweltqualitätsnorm in Oberflächengewässer (ZHK-UQN) von 0,34 µg/l aufgeführt (Europäisches Parlament und Rat, 2013). Des Weiteren wurde für Terbutryn von Kresmann et al. (2018) eine deutlich niedrigere PNEC (Predicted No Effect Concentration), also die vorhergesagte Konzentration bei der sich für Organismen noch keine Auswirkungen zeigen, von 0,003 µg/l berechnet. Einige Studien zeigen, dass nicht nur die PNEC in Gewässern überschritten wird (bspw. Durak et al., 2020; Gallé et al., 2020; Paijens et al., 2021), sondern im Falle mancher Abwassersysteme die Konzentrationen mindestens kurzfristig über dem ZHK-UQN für Oberflächengewässer liegen (bspw. Bollmann et al., 2014; Burkhardt et al., 2011) und so bei Starkniederschlägen die Flüsse durch Zuläufe gefährden können. Kolar und Finizio (2017) schreiben des Weiteren, dass der willkürlich gesetzte stoffunabhängige Grundwassergrenzwert in der EU von 0,1 µg/l, welcher aus der Trinkwassergrenze für Einzelsubstanzen abgeleitet ist, unzureichend für den Schutz des Ökosystems Grundwasser ist. Dabei wird für Grundwasser ein Grenzwert von einer oder mehreren Größenordnungen niedriger als 0,1 µg/l und um den Faktor 10 niedrigere PNEC für Grundwasser vorgeschlagen (Kolar und Finizio, 2017), womit die beobachteten Terbutrynwerte im Grundwasser des urbanen Gebietes von Hensen et al. (2018), mit einer maximalen gemessenen Konzentration von rund 0,008 μ g/l Terbutryn, stärker in Relevanz gebracht werden.

Tabelle 1.1: Molekülstruktur und Summenformel des bioziden Wirkstoffes Terbutryn.

Substanz	CAS-Nr.	Summenformel	Strukturformel
Terbutryn	886-50-0	$C_{10}H_{19}N_5S$	

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Im Freiburger Stadtteil Vauban fanden in den letzten Jahren, unter anderem durch Hensen et al. (2018), Untersuchungen zur Biozidbelastung im Oberflächenabfluss und Sickerwasser eines Mulden-Rigolen-Systems (MRS), sowie im Grundwasser im Zu- und Abstrombereich der Mulden statt. Dabei wurden Terbutrynkonzentrationen im oberflächlichen Muldenzufluss gemessen, wie sie auch in vergleichenden Studien in Kanalsystemen gefunden wurden. Ein Abgleich von Terbutrynkonzentrationen an Grundwassermesstellen im Zu- und Abstrom, ließ vermuten, dass das MRS als Gesamtheit die höheren Konzentrationen im Grundwasserabstrom der Mulden verursacht. Hensen et al. (2018) berichteten zudem, dass für Terbutryn eine Konzentrationsabnahme von Mulde zu Rigole zu verzeichnen war, welche aber im Zuge der Studie nicht eindeutig einem Rückhalt, Abbau oder Verdünnungseffekt zuordenbar war. Zusätzlich besteht im Stadtteil Vauban, als Modellstadtteil, grundsätzlich ein gutes Grundwassermonitoring mit hochaufgelöster Datenverfügbarkeit zu Grundwasserständen und Untergrundverhältnissen. Zudem sind Konzentrationsverteilungen einer Altlastfahne im Aquifer vorhanden. Damit sind für das Untersuchungsgebiet zwar umfangreiche Monitoringdaten vorhanden, eine verbindende Modellierung von Biozidausträgen und Eintragspfaden ins Grundwasser fehlt hingegen bislang.

Ziel dieser Studie ist demnach der Aufbau eines MODFLOW Grundwasser- und Stofftransportmodells für den Stadtteil Vauban, welches, auch im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen, die Anwendung verschiedener Schadensszenarien ermöglichen soll. Für den gesamten Stadtteil Vauban werden verschiedene Flächentypen und Fassadenanschlüsse kartiert und mittels des FReWaB-PLUS Modells der Gesamtbiozideintrag von Terbutryn ins Grundwasser, insbesondere über die Versickerung des MRS, abgeschätzt. Ein Abgleich der mit MODFLOW simulierten Terbutrykonzentrationen im Grundwasser mit den Messungen von Hensen et al. (2018) soll Aussagen zur Verortung von Haupteintragspfaden des Biozids ins Grundwasser ermöglichen. Abschließend soll überprüft werden, ob sich über das Grundwassermodell Aussagen über die von Hensen et al. (2018) gefundene Konzentrationsabnahme von Terbutryn von Mulde zu Rigole bzw. Grundwasser treffen lassen.

2 Methoden

2.1 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Stadtteil Vauban an der südlichen Gemarkungsgrenze der Stadt Freiburg im Breisgau im Bundesland Baden-Württemberg. Auf dem Areal des heutigen Modellstadtteils Vauban wurde in den Jahren 1936 - 1938 erstmals eine Wehrmachtskaserne errichtet, welche ab 1945 von der französischen Armee beschlagnahmt wurde und bis zu deren Abzug 1992 als solche Bestand hatte (Stadt Freiburg im Breisgau, 2014). Nach Übernahme des Gebiets durch die Stadt Freiburg im Breisgau und Ausschreibung eines Ideenwettbewerbs zur Gebietsentwicklung konnte zwischen 1998 und 2009 die ehemalige Kaserne in einen modernen Stadtteil umgestaltet werden (Stadt Freiburg im Breisgau, 2014). Das heutige Wohnquartier umfasst eine Gesamtfläche von rund 41,3 ha und eine Wohnbevölkerung von 5494 Einwohnern (Stand 2019: Stadt Freiburg im Breisgau, 2020). In dieser Ausarbeitung wird nachfolgend, sofern nicht anders angegeben, nur der Bereich des Stadtteils Vauban westlich der Merzhauserstraße (s. Abb. 2.1) mit einer Größe von ca. 38 ha (Jackisch et al., 2013) betrachtet.



Abbildung 2.1: Übersichtskarte des Stadtteils Vauban in Freiburg im Breisgau. Gezeigt sind die einzelnen Komponenten der beiden Grabensysteme des Mulden-Rigolen-Systems mit unterirdisch verlaufenden Regenwasserkanälen und oberflächlichen Rinnen. Quelle Kartengrundlage: Bilder © 2020 Google, Kartendaten © 2020 GeoBasis-DE/BKG(©2009). Quelle GIS-Daten: © ERNST+CO Beratende Ingenieure GmbH.

2.1.1 Entwässerungskonzept

Beim Bau des Stadtteils Vauban wurde eine Zwei-Komponenten Lösung der Stadtentwässerung geplant und umgesetzt. Zum einen wurden im gesamten Stadtteil für öffentliche als auch private Flächen dezentrale Maßnahmen zur Regenwasserbewirtschaftung eingesetzt. Darunter fallen beispielsweise die Anwendung von Gründächern und teildurchlässigen Befestigungsflächen, die Anlegung von mehreren Grünspangen, aber auch der Gebrauch des Niederschlagwassers über die Speicherung in Zisternen (Jackisch et al., 2013). Zum anderen wurde, trotz der zur Versickerung ungünstigen Durchlässigkeiten der Deckschichten (Wagenmann-Gaiser, 2004; s. auch Kapitel 2.1.2), ein zentrales MRS implementiert, welches den Hauptteil des Stadtteils Vauban über ein Trennsystem entwässert. Ausgenommen hiervon sind der nördliche Bereich des Stadtteils oberhalb der Lise-Meitner und Marie-Curie-Straße, sowie das Studierenden-Wohnheim Vauban, welche klassisch über ein Mischkanalsystem entwässern. Das MRS ist in zwei von Ost nach West verlaufenden Grabensystemen (Boulevardgraben und Nordgraben) angeordnet (s. Abb. 2.1). Beide Gräben führen im westlichen Stadtteil in eine gemeinsame Mulde von der aus ein freier Überlauf in den Dorfbach besteht. Jedes Grabensystem ist wiederum in kaskadenförmige Abschnitte mit Mulden-Rigolen untergliedert. In diesen Mulden wird von den umliegenden Wohnangern mit einer Fläche von etwa 16 ha (Jackisch et al., 2013) Niederschlagswasser von Dächern und versiegelten Flächen über oberflächliche gepflasterte Rinnen gesammelt und bei Querung der Hauptstraße unterirdisch den Mulden zugeführt. Die begrünten Mulden sind jeweils mittels Überlaufschächten und Verdolungen miteinander verbunden (Jackisch et al., 2013). Die sich im Untergrund der Mulden befindenden Rigolen sind, je nach Untergrundverhältnissen, als Kiesfüllungen, künstlichem Hohlkörper aus RigoFill oder aus einer Kombination der beiden gefertigt (Beller Consult GmbH, 2004). Über einen 0,5 m mächtigen aufgebrachten Oberboden soll der Sickerweg des Oberflächenwassers der Mulde ins Grundwasser geschaffen und zudem eine Minderung von, im Oberflächenabfluss enthaltenen, potenziellen Schadstoffen gewährleistet werden (Jackisch et al., 2013). Das MRS bildet somit nicht nur eine Speicherung des Niederschlagwassers, welches zeitlich verzögert dem Vorfluter zugeführt wird und diesen entlastet, sondern kann auch zur Grundwasserneubildung vor Ort beitragen (Jackisch et al., 2013).

2.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Die nachfolgende Übersicht über die geologischen und hydrogeologischen Untergrundverhältnisse im Untersuchungsgebiet entstammt hauptsächlich und sofern nicht anders angegeben aus einer Diplomarbeit des geotechnischen Instituts der Albert-LudwigsUniversität Freiburg von Wagenmann-Gaiser (2004), welche sich tiefgreifend mit dieser Thematik beschäftigt hat.

Der Stadtteil Vauban befindet sich am südöstlichen Rand des von der Dreisam aufgeschütteten quartären Schwemmkegels der Freiburger Bucht. Nach Osten hin wird der Stadtteil durch die Schwarzwaldrandverwerfung entlang des Lorettobergs begrenzt, während südlich die Schotter des aus dem Hexental stammenden Dorfbachs, welche bis in den Dreisamschwemmfächer hineinragen und diesen unterlagern, eine weitere Grenze bilden. Diese oft stark zersetzten Kiese des Hexentals zählen vermutlich zu älteren Schottern aus dem Altpleistozän (Bronger, 1969), während die jüngeren, unverwitterten Dreisamkiese den würmzeitlichen Niederterrassenschottern zuzuordnen sind (Groschopf et al., 1996). Die quartären Kiese der Dreisam und des Hexentals werden von Deckgebirgsschichten aus Perm und Trias unterlagert, sowie nach oben hin von würmeiszeitlichen Hochflutlehmen überlagert. Lediglich im südlichen Bereich des Stadtteils Vauban, entlang des Dorfbachs, sind holozäne Auensedimente im Hangenden der Kiese und im östlichen Teil lösshaltige Abschwemmmassen vorzufinden. Eine Übersichtskarte der Lockergesteinsschichten ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Aufgrund der militärischen Bebauung im Stadtteil Vauban ist der ursprüngliche Mutterboden nicht mehr überall im Vaubanareal vorzufinden. Der Mutterboden besteht aus geringmächtigem Gemisch aus Schluff und Sand mit teils kiesig-tonigen Beimischungen. Über das gesamte Gebiet sind unregelmäßig anthropogene Auffüllungen mit sehr inhomogener Zusammensetzung aus Zeiten der militärischen Nutzung und der Zeit danach vorzufinden. Diese Auffüllungen reichen teils bis in die tieferliegenden Lockergesteinsschichten hinab und verfälschen Informationen über deren Ausbreitung. Die oberen Lockergesteinsschichten der tonig-schuffigen Auensedimente im Bereich entlang des Dorfbachs, erreichen eine maximale Tiefe von 4,4 m unter Geländeoberkante (GOK). Die Hochflutsedimente aus tonig-sandigen Schluffen, welche den Großteil des Areals insbesondere in nördliche Ausbreitung bedecken, erreichen eine Tiefe von etwa 0,8 m bis max. 3,1 m unterhalb der GOK. Die im Osten des Stadtteils vorliegenden Abschwemmmassen bestehend aus feinkörnigem, zumeist kalkhaltigem Sediment, welches einem schluffigen Sediment beigemischt ist, erreichen Mächtigkeiten von etwa 1,4 m. Diese nehmen vom Osten zur Merzhauserstraße hin ab. Die Abschwemmmassen werden wiederum von bis zu 9,6 m mächtigen sandigen Tonen unterlagert, welche von Ost nach West abnehmen und ebenfalls nur knapp über die Merzhauserstraße reichen, wo sie in die dort angrenzenden Dreisamkiese auskeilen. Im Anschluss an die vorwiegend feinkörnigeren, bindigen Deckschichten der Hochflutund Auensedimente sind Dreisamkiese und zersetzte Kiese vorzufinden. Diese Kiese sind im ganzen Vauban-Gebiet vorhanden und besitzen eine grobkörnige Struktur, welche nach unten hin feinkörniger verläuft. Während die jüngeren Dreisamkiese aus



Abbildung 2.2: Baugrundkarte des ehemaligen Militärgeländes Vauban mit Angaben der einzelnen Lockergesteinsschichten im Untergrund. Angepasst aus Wagenmann-Gaiser (2004).

fein- bis grobkörnigem Mineralgemisch, welchem oft Grundgebirgsgeröll beigemischt ist, mit Mächtigkeiten von über 9 m im Nordwesten in Richtung des südöstlichen Gebietsrand abnehmen, werden die älteren zersetzten Kiese vom mittleren Bereich des Vauban-Areals hin zum Dorfbach mächtiger. Mit maximalen erprobten Mächtigkeiten von 7,1 m und mit Schluffen angereichert, sind die zersetzten Kiese im Vergleich zu den Dreisamkiesen zudem feinkörniger aufgebaut. Die beiden Kiesschichten werden jeweils nach unten hin durch festgelagerte Sedimente mit sehr heterogener Zusammensetzung begrenzt. Lediglich im Süden, entlang des Dorfbachs, lassen sich als untere Abgrenzung tonig-schluffige Ablagerungen vorfinden. Diese beiden bindigen Schichten sind nach Wagenmann-Gaiser (2004) praktisch undurchlässig und bilden demnach für die überlagernden Kiesschichten eine wasserstauende Schicht. In Tabelle 2.1 sind die von Wagenmann-Gaiser (2004) gefundenen hydraulischen Leitfähigkeiten $(k_f$ -Werte) der einzelnen Sedimentschichten angegeben. Die durchlässigen Schichten der Dreisam- und zersetzten Kiese bilden im Untersuchungsgebiet einen gut durchlässigen Grundwasserleiter aus. Durch die sehr gering durchlässigen überlagernden Schichten der Hochflutund Auensedimente kann es jedoch bei sehr hohen Grundwasserständen zu gespannten Zuständen kommen. Da die Gewässerschle des Dorfbaches in der gering durchlässigen Schicht der Auensedimente liegt und aus dem Verlauf der Grundwassergleichen keine Beeinflussung erkennbar ist, kann laut Wagenmann-Gaiser (2004) davon ausgegangen werden, dass eine Infiltration des Dorfbachs als sehr gering einzustufen ist.

		k_f -Werte [m/s]
Aquitarde:	Auensedimente	$10^{-7} - 10^{-8}$
	Hochflutsedimente	$10^{-7} - 10^{-8}$
	Abschwemmmassen	$10^{-7} - 10^{-8}$
Aquifer:	Dreisamkiese	$10^{-2} - 10^{-4}$
	zersetzte Kiese	$\sim 10^{-5}$
Aquiclude:	Tone	$\sim 10^{-10}$
	Festgelagerte Sedimente	nichtermittelt
	Tonig-schluffige Ablagerungen	$10^{-8} - 10^{-10}$

Tabelle 2.1: Übersicht der hydraulischen Durchlässigkeiten (k_f) in den verschiedenen Untergrundschichten des Stadtteils Vauban. Daten aus Wagenmann-Gaiser (2004).

2.1.3 Altlast

Im Untersuchungsgebiet liegt im südlichen Bereich nahe des Dorfbachs eine Bodenund Grundwasserbelastung (s. Abb. 2.3) mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) vor. Diese Vorbelastung entstammt aus der Nutzung des Areals als Kaserne, als dort von französischen Streitkräften Fahrzeugwartungsarbeiten durchgeführt wurden (GEOsens GmbH, 2013). Im Grundwasser sind unter anderem die LHKW-Metaboliten Vinylchlorid, 1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen vorzufinden, wobei Tetrachlorethen im Untersuchungsgebiet den Hauptkontaminant darstellt (GEOsens GmbH, 2017). Da sich die Schadstoffe im Grundwasser vom Schadensherd aus mit der Grundwasserströmungsrichtung in nordwestliche Richtung fahnenmäßig ausbreiten, wurden von 1998 bis 2011 aktive Sanierungsmaßnahmen durchgeführt, wodurch ca. 710 kg LHKW aus dem Schadensherd entfernt werden konnten (GEOsens GmbH, 2013). Da nach der Sanierung in der tieferen Aquiferschicht noch immer ein nicht sanierbarer Schadensherd vorliegt, wird seit 2011 ein halbjährliches Grundwasser-Monitoring der LHKW-Konzentrationen im Stadtteil betrieben. GEOsens GmbH (2017) berichtet in diesem Kontext, dass sich eine (quasi-)stationäre LHKW-Fahne eingestellt hat, welche sich auf einen natürlichen Abbau im Grundwasser zurückführen lässt.

GEOsens GmbH (2018) hat für drei Stichtagsmessungen der letzten Jahre für jeweils zwei Transekten (s. Abb. 2.3) die LHKW-Frachten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgezeigt und gehen als Anhaltspunkt für die Größenordnung in die spätere Modellkalibrierung in MODFLOW mit ein.



Abbildung 2.3: Darstellung der von GEOsens GmbH gemessenen LHKW-Konzentrationen der Stichtagsmessungen am 31.05./01.06.2017 und der daraus bestimmte Verlauf der Schadstofffahne im Stadtteil Vauban. Angepasst aus GEOsens GmbH (2018) Anlage 2.1.

Tabelle 2.2: Übersicht der von GEOsens GmbH (2018) ermittelten LHKW-Stofffrachten in den beprobten Transekten (s. Abb. 2.3) und der Anteil der Stofffracht entlang Transekte 2 von Transekte 1 (Reststofffracht).

Messtermin	Transekte 1 $[g/d]$	Transekte 2 $[g/d]$	Reststofffracht [%]
Herbst 2013	185	58	31
Herbst 2016	125	74	59
Frühjahr 2018	113	42	37

2.2 Grundwasserdaten

Unter anderem wegen der im vorigen Kapitel 2.1.3 beschriebenen Altlast liegt im Stadtteil Vauban ein detailliertes Grundwassermonitoring mit hoher Auflösung an Grundwassermessstellen vor. Für die Untersuchung in dieser Ausarbeitung stehen insgesamt Grundwasserdaten aus 18 Messstellen zur Verfügung. Die Aufzeichnung der Grundwasserdaten fand mittels Odyssey Capacitive Water Level Logger statt. Die Daten wurden zwischen 2014 und 2020 je nach Messstelle mit einem 10-, 15- bzw. 20-minütigen Messintervall erhoben. Die durch die Odyssey Sensoren aufgezeichneten Messwerte werden als Wasserstand in mm über der Einhängetiefe aufgezeichnet. Für eine Umrechnung der Rohwerte in eine Angabe in Meter über NormallNull (mNN) wurden Lichtlotmessungen (nicht Bestandteil dieser Arbeit) ab einem Referenzpunkt (meist Rohroberkante) während der Datenauslesungen durchgeführt. Durch Gegenüberstellung der manuell ermittelten Abstiche (Angabe als mNN durch bekannten Referenzpunkt) mit den Messwerten konnte für jede Messstelle eine Regressionsgerade berechnet und die Rohwerte in Grundwasserstände in mNN umgerechnet werden.

Da sich bei einigen Messstellen mehrere Lücken mit fehlenden Werten, welche nicht vom Datenlogger aufgezeichnet wurden, in den Datenreihen befinden und da sich die Messzeiträume nicht bei allen Messstellen überschneiden, wurde eine Auswahl von verwendbaren Messstellen getroffen. Die für die spätere Grundwassermodellierung verwendeten Messstellen sind in der Karte in Abbildung 2.4 dargestellt. Kleine Lücken, wie im Falle von Messstelle 29, wurden über Messstellen mit ähnlichem Verlauf und Ausgleich der Differenz ergänzt. Messstelle 15, welche im gewünschten Modellzeitraum keine Daten vorwies, aber wichtig für eine spätere Interpolation ist, wurde komplett durch eine angepasste Zeitreihe von Messstelle 30 ergänzt.



Abbildung 2.4: Karte mit den Standorten der für das Grundwassermodell verwendeten Grundwassermessstellen im Stadtteil Vauban, sowie die Lage der LHKW Altlast. Angepasst aus Jackisch et al. (2013).

2.3 Berechnung von Abfluss, Grundwasserneubildung & Biozidfracht

Für die Berechnung der Biozidaustragsfrachten und der beiden Wasserbilanzkomponenten "Oberflächenabfluss" und "Grundwasserneubildung" im Untersuchungsgebiet, wurde das online frei verfügbare Web-Modell FReWaB-PLUS verwendet.

2.3.1 FReWaB-PLUS

Das Web-Modell FreWaB-PLUS (*www.biozidauswaschung.de*) ist eine während des MUTReWa¹-Projekts entstandene Weiterentwicklung des Web-Modells FReWaB² (Krämer und Engel, 2018). Für ein besseres Verständnis wird im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über das Funktionsprinzip des FReWaB-PLUS-Modells gegeben. Dieser beruht maßgeblich auf der Grundlage eines MUTReWa Schlussberichts von Krämer und Engel (2018) zum Aufbau des Modells. Abbildung 2.5 zeigt zudem das Modellkonzept des Web-Modells.



Abbildung 2.5: Modellkonzept des FReWaB-PLUS Web-Modells. Übernommen aus Krämer und Engel (2018).

¹ Maßnahmen zum nachhaltigen Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im **Re**gionalen **Wa**ssermanagement, *www.bmbf.nawam-rewam.de/projekt/mutrewa*

² Freiburger Regen Wasser Bewirtschaftung, www.naturnahe-regenwasserbewirtschaftung.info

FReWaB-PLUS ist in modularer Bauweise über Open-Source-Technologien (PostgreSQL und Post-GIS) erstellt und in PHP programmiert. Es modelliert Abfluss, Grundwasserneubildung und Biozidfracht für beliebig vordefinierbare Einzugsgebiete und Flächentypen in stündlicher Auflösung. Für das integrierte Niederschlags-Abfluss-Modell wird die Verdunstung aus einem modifizierten Ansatz des Haude-Verfahrens berechnet. Da die Verdunstung in Tagesschritten vorliegt, wird diese über eine Funktion des Sonnenstands in stündliche Zeitschritte umgerechnet. Die meteorologischen Daten stammen von frei verfügbaren Datensätzen des Deutschen Wetterdienstes DWD. Im Moment dieser Ausarbeitung war der Zeitraum dabei auf die vollen Jahre 2008 bis 2017 begrenzt. Im Modell ist ein Initial-Loss Speicher integriert (s. Abb. 2.6, rechts), welcher den Anteil des Gesamtniederschlags speichert, der von der Verdunstung zurückgehalten wird. Übersteigt der Niederschlag die speicherbare Menge im Initial-Loss so entsteht Abfluss bzw. Grundwasserneubildung. Deren Aufteilung wird über einen Faktor a (Abb. 2.6, rechts) ermittelt und ist abhängig von den im Modellgebiet vorhandenen Flächentypen. Der Fassadenabfluss basiert wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.6 (links) auf einem geometrischen Ansatz mit Buffer-Flächen. Hierbei werden Buffer-Flächen, deren Breite von der Fassadenhöhe und einem kalibrierten Faktor k abhängt, um die an Fassaden angrenzende Flächen gezogen. Die Buffer-Flächen enthalten dann einen potenziell mit Bioziden belasteten Fassadenabfluss, welcher den angrenzenden Flächentypen zukommt und dort entweder



Abbildung 2.6: 1. Schematische Darstellung zur Bestimmung des Quotienten $k = A_W/A_F$ aus angeschlossener Fassadenoberfläche (A_F) und niederschlagswirksamer Fläche (A_W) zur Ermittlung der Buffer-Fläche um die Häuserpolygone. Übernommen aus Mennekes (2017). **2.** Schematische Darstellung zur Berechnung der einzelnen Wasserbilanzkomponenten im FReWaB-PLUS Modell. Angepasst aus Mennekes (2017).

zu Abfluss, bzw. Grundwasserneubildung führt, oder im Boden zurückgehalten wird. Die Biozidaustragsfrachten im Fassadenabfluss werden in Abhängigkeit des kumulierten Abflusses berechnet. Zu den aus der Literatur entnommenen Auswaschungsraten der Biozide geht zudem das Fassadenalter mit in die Berechnung ein. Im Modell werden die drei Biozide Diuron, Octhilinon und Terbutryn modelliert. Für ausführlichere Information bezüglich des FReWaB-PLUS Modells siehe Mennekes (2017) sowie Krämer und Engel (2018).

2.3.2 Kartierung Stadtteil Vauban

Um das FReWaB-PLUS Modell auf das Untersuchungsgebiet anwenden zu können fand eine umfangreiche Kartierung der einzelnen Flächentypen im Stadtteil Vauban statt. Dafür wurden an mehreren Begehungsterminen die einzelnen Flächen im Gelände aufgenommen und einem der in Tabelle 2.3 zutreffenden Flächentypen für FReWaB-PLUS zugeordnet. Die einzelnen Flächen wurden anschließend in einem Geoinformationssystem, hier QGIS, über Polygone in ein Shapefile mit Koordinatensystem Gauß-Krüger Zone 3 und den Vorgaben der Attributtabelle aus FReWaB-PLUS eingearbeitet. Für ein exaktes Einzeichnen der Polygone standen Orthophotos³ mit einer Auflösung von 10 cm zur Verfügung. Zudem wurden schon bestehende Gebäude-Shapefiles⁴ der Stadt Freiburg im Breisgau übernommen, welche nur noch teilweise angepasst werden mussten. Für die Höhen der Fassaden wurde das webbasierte 3D-Stadtmodell FreiGIS.3D⁵ der Stadt Freiburg im Breisgau herangezogen. Hierbei wurde über das integrierte Abstands- und Höhenmessmodul die Fassadenhöhe von Geländeoberkante bis zum Dachansatz gemessen. Bei ungleichen Fassadenseiten wurde ein grober Mittelwert der einzelnen Seitenhöhen gebildet. Das Fassadenalter (Jahr des letzten Anstrichs) wurde näherungsweise über die jeweiligen Bauabschnitte beim Bau des Stadtteils abgeschätzt. Diese sind somit zwar in der Attributtabelle für jedes Gebäude mit aufgeführt, hatten allerdings zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Auswirkung auf die Biozidausträge, da sie im Modell nicht funktionsfähig implementiert waren.

 $^{^3\,}$ Orthophotos: © ERNST+CO Beratende Ingenieure GmbH

 $^{^4~}$ Gebäude-Shapefiles: © Stadt Freiburg i. Br., Vermessungsamt

⁵ https://3d.freiburg.de, © Karten; Stadt Freiburg 2016, 2018

Flächentyp	Mulden-	Anteil in	Biozideintrag in	Biozideintrag in	Rückhalt
I P	anschluss	Abfluss [%]	Mulde	Grundwasser	Biozide [%]
nicht an Mulde angeschlossenes Dach (nur Fassade)	nein	0	nein	nein	ı
Konventionelles Dach	ja	100	ı	nein	I
Kiesdach	ja	100	ı	nein	I
Extensives Gründach	ja	100	ı	nein	I
Intensives Gründach	ja	100	ı	nein	I
Wiese	ja	10	nein	nein	100
Beet	ja	10	nein	nein	100
undurchlässiger Belag (Asphalt, Beton, etc.)	ja	100	ja	nein	0
Rechteckpflaster (4mm, fugenarm)	ja	50	ja, teil	nein	50
Rechteckpflaster (10mm, Fugen begrünt)	ja	15	ja, teil	nein	50

Tabelle 2.3: Auflistung der in FReWaB-PLUS zur Verfügung stehenden Flächentypen und ihre Auswirkungen auf die Abflussbildung und den Biozidtransport. Muldenanschluss: ja = Abfluss wird generiert und einer Versickerugsmulde bzw. dem Mischkanal zugeführt, nein = kein Abfluss

0 20 0 0

nein nein ja

ja, teil ja, teil

 $25 \\ 30 \\ 0 \\ 0$

ja ja nein

loser Belag (Schotterrasen, Splitt) Kleinmosaikpflaster (fugenreich)

Kiesdrainage um Hausfassaden

nein

Da während der Flächenaufnahme im Untersuchungsgebiet mehrere Spezialfälle aufkamen, welche nicht immer klar einem Flächentyp zuweisbar waren, werden nachfolgend die wichtigsten Vorgehensweisen bei diesen Fällen dargestellt. Abbildungen zu den Beispielen sind im Anhang A.1-A.6 zu finden.

Im Stadtteil sind viele kleine (Fahrrad-)Hütten und Unterstände vorzufinden. Diese haben in der Regel begrünte Dächer und keine Fassaden und wurden als Wiesenpolygon eingezeichnet. Unbegrünte Dächer, beispielsweise aus Wellblechdach, wurden, sofern diese direkt in Niederschlagsrinnen führen, als Straßenpolygon und im Falle einer Zuleitung in ein Beet als Wiesenpolygon aufgenommen.

Da im Modell keine Unterscheidung zwischen Beet- und Wiesenflächen besteht, wurde zumeist vereinfacht ein Wiesenpolygon eingezeichnet.

Ist eine Fassade an eine teil- oder vollversiegelte Fläche angeschlossen und entwässert diese wiederum augenscheinlich klar auf eine durchlässige Grünfläche, so wurde an ganzer Stelle bis angrenzend an die Fassade ein Wiesenpolygon verwendet. Grund für diese Vorgehensweise ist, dass der biozidangereicherte Fassadenabfluss unter diesen Umständen nicht bis in eine Versickerungsmulde oder das Mischkanalsystem geraten kann. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde verfolgt, wenn eine (teil-)versiegelte Fläche an eine durchlässige Fläche (Wiese, Beet) angrenzt und deren Abfluss teilweise im Wiesenpolygon zurückgehalten wird. Beispiel hierfür ist eine schräg verlaufende Straße entlang einer Grünfläche. In diesen Fällen, wurde nur ein abgeschätzter Teilbereich der Straße als versiegelt eingezeichnet, während der andere Teil als Wiese angenommen wurde.

Da die Innengärten hinter den Gebäuden während den Geländebegehungen zumeist nicht eingesehen werden konnten, wurden diese Flächen angrenzend an die Gebäudefassaden als Wiesenpolygone angenommen und eingezeichnet.

Da für die Kartierung keine Daten zu Kiesdrainagen vorlagen, wurden diese nach augenscheinlicher Betrachtung des Autors zugewiesen. Eine Unterscheidung zwischen echter tiefgründiger Kiesdrainage, welche den Fassadenabfluss auf direktem Wege dem Grundwasser zuspeist, und lediglich oberflächlich aufgeschüttetem Kiesrand als Spritzschutz, war im Gelände zumeist kompliziert. Als Kiesdrainage wurden demnach hauptsächlich solche eingezeichnet, welche keinen Bewuchs, eine augenscheinliche Tiefgründigkeit und eine klare Abgrenzung zur angrenzenden Grünfläche boten.

An einzelnen Gebäuden sind kleine Vordächer bzw. Fassadenumrandungen auf verschiedenen Etagen vorzufinden, welche den Fassadenabfluss auffangen und über Fallrohre abführen. Hierfür wurden schmale Straßenpolygone um die Stellen der jeweiligen Gebäudepolygone gezeichnet. Diese führen dann den Fassadenabfluss je nach Einzugsgebiet in die Mulde oder das Mischkanalsystem.

Für das Parkhaus (Glasgarage) in der Lise-Meitner-Straße, welches vorwiegend aus einer Glasfassade ohne Putz und Farbe besteht, wurde ein Straßenpolygon angewendet,

welches den Abfluss des Garagendaches simulieren soll.

Im Falle des Blockheizkraftwerks Vauban, welches hauptsächlich aus einer Betonfassade ohne Farbanstrich besteht und zudem eine eigene kleine Versickerungs-/Rückhaltemulde hinter dem Gebäude besitzt, wurde ein Wiesenpolygon eingezeichnet. Hierbei ist die Annahme, dass kaum Biozide ausgewaschen werden und der Dachabfluss zu großen Teilen auf dem eigenen Gelände zurückgehalten wird.

Auf dem Gelände der Studentensiedlung sind mehrere eigene oberflächliche Rückhaltemulden vorhanden. Daher wurden undurchlässige Wege in diesem Gebiet als Wiesenpolygone eingezeichnet.

In Einzelfällen waren Gebäude oder Teilstücke von Fassaden mit Holzkonstruktionen umrandet. Diese wurden unverändert je nach Dachformat als Gebäudepolygon eingezeichnet, da FReWaB-PLUS dafür keinen eigenen Fassadentyp anbietet.

2.3.3 Mulden-Einzugsgebiete

Für die anschließende Grundwassermodellierung mit MODFLOW ist es essentiell, dass für jede Versickerungsmulde ein eigenes Einzugsgebiet (EZG) vorhanden ist, damit in das Grundwassermodell flächendetailliert die Biozidkonzentrationen pro Mulde eingespeist werden können. Für die Anwendung der Flächentypen im FReWaB-PLUS Modell wurden somit für jede Versickerungmulde im Untersuchungsgebiet einzelne Teil-EZGs erstellt. Die Abgrenzung dieser EZGs beruht zum einen auf den oberflächlichen Entwässerungsgebieten, aber hängt auch davon ab, wie einzelne Gebäude an die Niederschlagsrinnen und Regenwasserkanäle angeschlossen sind. Diese Mulden-EZGs wurden während des Aufbaus eines Niederschlags-Abfluss-Modells von Jackisch et al. (2013) erstellt und in dieser Arbeit angepasst übernommen. Ergänzend wurden EZGs erstellt, welche den Abfluss in die Mischkanalisation darstellen. Da der Abgrenzung unter den einzelnen Mischkanal-EZGs im Gegensatz zu den Mulden-EZGs eine kleinere Bedeutung zukommt, wurden diese hauptsächlich nach zusammenhängenden Gebäudekomplexen oder ähnlicher geographischer Lage abgegrenzt. Mit dieser Vorgehensweise ist einerseits gewährleistet, dass die aus FReWaB-PLUS simulierte Grundwasserneubildung pro EZG einen angemessenen Mittelwert darstellt und dass die Rechendauer im FReWaB-PLUS Modell nicht zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Nach Jackisch et al. (2013) ist auch die Hauptstraße entlang des Boulevardgrabens an die Mischkanalisation angeschlossen wodurch die dort befindlichen Fassaden keine Biozide in die Mulden leiten dürften. Dies wurde so auch in dieser Arbeit implementiert. Die nachfolgende Abbildung 2.7 verdeutlicht die Aufteilung der einzelnen Mulden- und Mischkanal-EZGs im Untersuchungsgebiet.



Abbildung 2.7: Karte mit den Abgrenzungen der einzelnen Einzugsgebiete (EZG) im Boulevard- und Nordgrabensystem sowie des Mischkanals. Die rot umrandeten Abgrenzungen stellen dar, welche Teil-EZGs zusammen in die selbe Versickerungsmulde führen. Abkürzungen: BG = Boulevardgraben, NG = Nordgraben, BNG = letzte Mulde nach Zusammenführung von BG und NG, A1 = (Mulden-) Abschnitt 1. GIS-Daten der Mulden-EZGs von \mathbb{O} Nicole Jackisch, Jackisch et al. (2013). Hintergrundaufnahme von \mathbb{O} ERNST+CO Beratende Ingenieure GmbH.

2.3.4 Aufbereitung und Auswertung der Daten

Nach dem Upload der einzelnen EZGs und deren Shapefiles auf die FReWaB-PLUS Oberfläche und der Anwendung der Simulation wurden für jedes EZG Run IDs vergeben. Mittels dieser konnten über eine PostgreSQL-Verbindung zur Datenbank über RStudio für die Modellierung relevante Datensätze der Simulation geladen werden. Die Daten zu Wasserbilanz (Niederschlag, Abfluss, Verdunstung, Grundwasserneubildung) und Biozidfrachten (Terbutryn) wurden in täglicher Auflösung abgespeichert. Die für MODFLOW als Eingangsparameter relevante Grundwasserneubildung wurde wie in Gleichung 1 gezeigt als Flussrate pro m² umgerechnet.

$$GWN_{Mod} = \frac{GWN_{EZG}}{A_{EZG} \cdot 1000 \cdot 86400} \tag{1}$$

mit:

 $GWN_{Mod} = Grundwasserneubildungsrate für MODFLOW [m s⁻¹ m⁻²]$ $GWN_{EZG} = Grundwasserneubildung aus FReWaB-PLUS [l d⁻¹]$ $A_{EZG} = Einzugsgebietsfläche [m²]$

Da der Abfluss einer Versickerungsmulde zumeist aus mehreren Teil-EZGs zufließt, wurden für jeden Muldenabschnitt die zugehörigen EZGs zusammengefasst und die Summe der Terbutrynfrachten und Abflüsse berechnet. Für MODFLOW wurden zudem aus den Summen der Terbutrynfrachten Stoffkonzentrationen errechnet. Diese ließen sich durch eine Division der einer Mulde beitragenden Terbutrynfrachten durch den jeweiligen Abflusswert bestimmen (s. Gl. 2).

$$C_{Terb} = \frac{F_{Terb}}{V_{Abfluss}} \tag{2}$$

mit:

 $C_{Terb} =$ Terbutrynkonzentration [g m⁻³ bzw. mg l⁻³] $F_{Terb} =$ Aus FReWaB-PLUS ermittelte Terbutrynfracht im Abfluss innerhalb 24 h [mg]

 V_{Abfl} = Volumen des einer Mulde zufließenden Abflusses innerhalb 24 h [l]

Da zum Zeitpunkt dieser Studie die Simulation des Flächentyps Kiesdrainage nicht voll funktionsfähig anwendbar war, konnte der Biozidanteil, welcher über diesen Sickerweg dem Grundwasser größtenteils direkt zufließt, nicht untersucht werden. Die Kiesdrainagen wurden während der Kartierung zwar mit erfasst, erfahren im weiteren Teil dieser Ausarbeitung aber keine Berücksichtigung mehr.

2.4 MODFLOW

Abbildung 2.8 zeigt den generellen Konzeptaufbau zur Aufstellung des Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodells, welcher in dieser Studie verfolgt wurde. Im ersten Schritt wurden Daten zur Hydrogeologie, Wasser- und Biozidbilanz und Grundwasserdaten, wie ausführlich in den Kapiteln 2.1, 2.2 und 2.3 erklärt, gesammelt und aufbereitet. Aus diesen Daten wurde ein erstes konzeptionelles Modell entwickelt, welches schließlich in ein numerisches Modell über die Rechensoftware MODFLOW eingearbeitet und umgesetzt wurde. Zu Beginn wurde ein stationäres Modell mit zeitlich konstanten Grundwasserständen aufgebaut. An dieses stationäre Modell wurde ein Stofftransportmodell gekoppelt. Das Grundwasserströmungsmodell wurde schrittweise über gemessene Grundwasserstände und das Stofftransportmodell über die im Modellgebiet vorliegende Altlastfahne kalibriert. Schließich wurde aufbauend auf das stationäre Modell ein instationäres (transientes) Modell entwickelt, welches über einen Zeitraum von 998 Tagen den Biozideintrag ins Grundwasser und dessen Ausbreitung im Aquifer simuliert. Die Modellergebnisse wurden abschließend analysiert und mit beobachteten Biozidkonzentrationen im Stadtteil verglichen.



Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Verlaufs für den Aufbau des Grundwassermodells. MT3D bezeichnet hier das verwendete Stofftransportmodul in MODFLOW.

2.4.1 Konzeptionelles Modell

Das konzeptionelle Modell setzt sich aus der Definition der hydrostratigraphischen Zonen im Untergrund, den Modellgrenzen und Randbedingungen zusammen. Mit dem Wissen aus dem Kapitel 2.1.2 lassen sich die einzelnen Lockergesteinsschichten im Untersuchungsgebiet zu insgesamt zwei sich überlagernden Schichten mit innerhalb dieser einheitlichen Durchlässigkeitswerten zusammenfassen. Darunter fallen eine obere, gering durchlässige und begrenzende Schicht und eine darunter liegende, gut wasserleitende Schicht, welche den Aquifer darstellt. Auf Grund der oft hohen Grundwasserstände (Wagenmann-Gaiser, 2004) ist es notwendig ein 2-Schichtmodell zu entwickeln, da sich die Grundwasserspiegel je nach Jahreszeit zwischen den beiden Schichten bewegen. Demnach variieren die Bedingungen des Aquifers je nach Grundwasserstand zwischen gespannten und ungespannten Verhältnissen. Auf Grund der guten Datengrundlage, insbesondere erarbeitet durch Wagenmann-Gaiser (2004), kann somit ein dreidimensionales Modell entwickelt werden. Die Aquiferbasis wird nach unten durch eine undurchlässige Schicht begrenzt, womit am unteren Modellrand somit eine No-Flow (kein Durchfluss) Randbedingung gesetzt wird. Die Grundwasserströmungsrichtung, welche aus dem Hexental in südliche Richtung anströmt, knickt im Zentrum des Stadtteils Vauban ab und verläuft in nordwestliche Richtung weiter. Mit diesem Wissen lässt sich im südöstlichen Teil des Modellgebiets der Haupt-Zustromrand und im nordwestlichen Teil der Haupt-Abstromrand setzen. Auf die Oberfläche der oberen Schichtgrenze, welche die Modellgrenze nach oben hin bildet, wird die aus FReWaB-PLUS generierte Grundwasserneubildung aufgetragen. Zudem besteht durch die MRS ein Muldenzufluss ins Grundwasser, welcher an den jeweiligen Muldenabschnitten flächenhaft der Aquiferschicht zuläuft. An den verbliebenen seitlichen Modellgrenzen, welche näherungsweise entlang der Grundwasserstromlinien verlaufen, wurde in einem ersten Schritt eine No-Flow Randbedingung angenommen. Der Dorfbach wird nicht als eigene Randbedingung im Modell integriert, da dessen Gewässersohle sich auf einer nur gering durchlässigen Schicht befindet womit sein Einfluss ins Grundwasser vernachlässigbar ist. Aus der zeitlichen Überschneidung der Daten aus FReWaB-PLUS (2008-2017), den Grundwasserständen (09.04.2015 - ca. 2020) und den gemessenen Biozidkonzentrationen (Stichtagen in den Jahren 2015, 2016 und 2017) lässt sich der Zeitraum der Modellierung auf 09.04.2015 - 31.12.2017 in insgesamt 998 Tagesschritten setzen.

2.4.2 Interpolationen der Grundwasser- und Schichtdaten

Im Zuge dieser Studie wurden für die Grundwasserdaten sowie die Höhen der beiden Schichtgruppen räumliche Interpolationen nach dem Kriging-Verfahren durchgeführt. Das Kriging-Verfahren ist ein geostatistisches Verfahren, welches Gebiete mit fehlenden Messwerten über umliegende Messwerte annähert und interpoliert. Ein Vorteil im Vergleich zur oft genutzten Inverse Distance Weighting Methode ist, dass das Kriging-Verfahren über angepasste Semivariogramme auch die räumliche Varianz im Interpolationsgebiet darstellen kann (Sacher, 1983). Die Interpolationen wurden in RStudio mit dem *gstat* Paket (Gräler et al., 2016) durchgeführt. Als Ausgabedatei wurden Raster-Dateien mit der Abgrenzung des MODFLOW Rechengitters erstellt. Für die Höhen der Schichtgruppen standen Schichtdaten aus insgesamt 25 im Untersuchungsgebiet verteilten Bohrkernentnahmen zur Verfügung. Diese wurden von Wagenmann-Gaiser (2004) ausgewertet und für die Intepolation übernommen. Dabei wurden jeweils Sedimentschichten mit gleicher Eigenschaft bzw. ähnlichen hydraulischen Leitfähigkeiten zusammengefasst um eine gemeinsame Schicht darzustellen. Eine .csv-Datei mit zwei Werten (Unterkante 1. Schicht und Unterkante 2. Schicht) pro Bohrkern sowie dessen Standortkoordinaten wurde erstellt und diente als Eingangsdatei für die Interpolationen.

Für die Grundwasserdaten wurde eine raum-zeitliche Interpolation mit Kriging-Verfahren im Zeitraum 09.04.2015 - 31.12.2017 mit täglicher Auflösung durchgeführt. Für die Modellierung in MODFLOW wurden demnach 998 Rasterdatensätze erstellt, welche für die Randbedingungen Verwendung fanden.

2.4.3 Numerisches Modell

Das konzeptionelle Modell aus Kapitel 2.4.1 wurde in gleicher Weise in ein numerisches 3D-Modell übersetzt. Hierfür wurde die frei verfügbare Rechensoftware MODFLOW 6 Version 6.2.0 (Langevin et al., 2020) des U.S. Geological Survey verwendet. MODFLOW ist ein Finite-Differenzen-Code und über eine Vielzahl von einzelnen Modellpaketen aufgebaut. Für jedes Paket wird der Software eine eigene Eingangsdatei übergeben. Zur vereinfachten Erstellung dieser Eingangsdateien und für den generellen Aufbau des Modells wurde die grafische Benutzeroberfläche ModelMuse (Winston, 2019) mit der Version 4.2.0 herangezogen. ModelMuse ist eine moderne Open-Source Software des U.S. Geological Survey, welche die einzelnen MODFLOW Eingangsdateien separat vom Gitternetz speichert. Dies ermöglicht somit auch noch ein späteres Ändern und Anpassen des Gitters bzw. der Schichten und Lagen von eingebauten Objekten.

In der Grundwassermodellierung wird die dreidimensionale Bewegung des Grundwassers mit einer konstanten Dichte, welches sich durch einen gesättigten porösen Porenraum bewegt, durch das Darcy-Gesetz in Gleichung 3 beschrieben (Langevin et al., 2017).

$$q = -K\nabla h = -\begin{pmatrix} K_{xx} & 0 & 0\\ 0 & K_{yy} & 0\\ 0 & 0 & K_{zz} \end{pmatrix} \nabla h$$
(3)

mit:

$$\begin{array}{ll} q & = \mbox{Vektor des spezifischen Durchflusses bzw. Darcy-Geschwindigkeit} \\ & [L \ T^{-1}] \\ K & = \mbox{Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit [L \ T^{-1}] \\ K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} & = \mbox{hydraulische Leitfähigkeitswerte entlang der} \\ & x, y, z-\mbox{Koordinaten-Achsen [L \ T^{-1}] \\ h & = \mbox{Standrohrspiegelhöhe [L]} \\ \nabla h & = \mbox{Wasserspiegelgradient [-]} \end{array}$$

Verbindet man obiges Darcy-Gesetz mit einer Wasserbilanz, so ergibt sich die in MOD-FLOW angewandte partielle Differenzialgleichung in Gleichung 4 welche die Verteilung der Standrohrspiegelhöhen für instationäre Fälle in einem dreidimensionalen Modell beschreibt (Langevin et al., 2017).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) + Q'_s = SS \frac{\partial h}{\partial t}$$
(4)

mit:

- Q'_s = Volumetrischer Fluss pro Volumeneinheit, repräsentiert die Zu- und Abflüssen in oder aus dem Modell. Positiv bei Flüssen ins Modell, negativ bei Flüssen aus dem Modell heraus. $[T^{-1}]$
- SS =Spezifischer Speicher des porösen Materials $[L^{-1}]$

$$t = \text{Zeit} [T]$$

Der Schadstofftransport wird über das separat verfügbare Open-Source Stofftransportmodul *MT3D-USGS* in der Version 1.1.0 simuliert (Bedekar et al., 2016*a*). *MT3D-USGS* wird im Anschluss an die Grundwasserströmungs-Simulation mit MODFLOW 6 ausgeführt und benötigt als Eingangsdateien dessen generierte Dateien zum Fließverhalten und der Wasserbilanz im Untergrund. Das Strofftransportmodul wird zielsetzend verwendet, um die Terbutrynkonzentrationen im Muldenzufluss und deren Verteilung im Grundwasser zu simulieren. Der Stofftransport wird in *MT3D-USGS* über die in Gleichung 5 dargestellte Advektions-Dispersions-Reaktions-Differentialgleichung für den dreidimensionalen instationären Fall berechnet (Bedekar et al., 2016*b*).

$$\frac{\partial(\theta C^k)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta v_i C^k \right) + q_s C_s^k + \sum R_n \tag{5}$$

mit:

 C^k = gelöste Konzentration des Stoffes $k \, [M \, L^{-3}]$ = Porosität des Untergrundmediums [-] θ = Distanz entlang einer Koordinatenachse x,y bzw. z [L] x_i = Tensor des hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten [L² T⁻¹] D_{ij} = lineare Porengeschwindigkeit [L T^{-1}]; ist abhängig vom spezifischen v_i Durchfluss über die Beziehung: $v_i = q_i/\theta$ = volumetrische Flussrate pro Aquifer Volumeneinheit und repräsentiert q_s Quellen (Einträge) und Senken (Austräge) des Stoffes $[T^{-1}]$ = Konzentration der Quelle oder Senke eines Stoffes $k \, [M \, L^{-3}]$ C_s^k $\sum R_n$ = chemischer Reaktionsterm [M L⁻³ T⁻¹]

Der Reaktionsterm aus Gleichung 5 kann dabei verschiedene Auswirkungen von chemischen Reaktionen auf einen Stoff k darstellen. In *MT3D-USGS* setzt sich dieser Term, wie in Gleichung 6 für einen einfachen Fall gezeigt, aus den Reaktionskomponenten Sorption am Feststoffmaterial und Stoffabbau in gelöster Phase zusammen (Bedekar et al., 2016*b*).

$$\sum R_n = -\rho_b \frac{\partial \overline{C}^k}{\partial t} - \lambda_1 \theta C^k - \lambda_2 \rho_b \overline{C}^k \tag{6}$$

mit:

 ρ_b = Lagerungsdichte des Untergrundmediums [M L⁻¹]

 $\overline{C}^k = {\rm Konzentration}$ des Stoffeskwelches am Feststoff
material sorbiert [M ${\rm M}^{-1}]$

 λ_1 = Reaktionsterm 1. Ordnung für die gelöste Phase [T⁻¹]

 λ_2 = Reaktionsterm 1. Ordnung für die sorbierte (Feststoff) Phase [T⁻¹]

2.4.3.1 Pakete und Einstellungen

In MODFLOW 6 sind zum einen notwendige Pakete vorgeschrieben, ohne welche keine Lösung berechenbar wäre, und zum anderen Zusatzpakete, welche das Modell näher an die wahren Begebenheiten im Modellgebiet leiten kann. Auf die für dieses MODFLOW-Modell verwendeten Pakete und Einstellungen wird in diesem Abschnitt näher eingegangen.
Zeitraum

Die Zeiteinheit wurde in MODFLOW auf Sekunden gesetzt. Das stationäre Modell mit gleichbleibenden Wasserspiegel wurde im *Steady State* Modus über eine Dauer von 6 Jahren über eine Stressperiode betrieben. In MODFLOW werden Stressperioden definiert als Zeiträume während denen die Eingangswerte bzw. Randbedingungen konstant sind (Harbaugh, 2005). Nach jeder Stressperiode wird eine Ausgabedatei mit Ergebnissen generiert. Das instationäre Modell (*Transient*) wurde nach Vorgabe des konzeptionellen Modells über 998 Tage und ebenso viele Stressperioden simuliert. Jede Stressperiode wurde so für einen Zeitraum von 86 400 Sekunden definiert.

Flow Paket

Das für diese Studie verwendete Flow-Paket ist das Node Property Flow (NPF) Paket. Für die instationäre Simulation wurde dabei auch das Storage (STO)-Paket aktiviert, welches die Speicherkomponente mit in die Differentialgleichung einbezieht.

Schichten Definition

In MODFLOW lassen sich beliebig viele Schichtgruppen mit innerhalb dieser gleichen Eigenschaften (sofern nicht über Objekte anders definiert) erstellen. Es wurden nach Vorgabe des konzeptionellen Modells zwei Schichtgruppen erstellt. Die Höhe der Oberseite der oberen Schicht wird definiert über ein digitales Geländemodell⁶ mit einer Auflösung von 1x1 m und stellt somit auch die Geländeoberkante im Modell dar. Die Höhen der Unterkante der ersten und zweiten Schicht sind jeweils festgelegt durch Rasterdaten welche aus einer räumlichen Kriging-Interpolation mit bekannten Schicht-Punktdaten berechnet wurden (siehe Kapitel 2.4.2). Beide Schichtgruppen sind über ein Polygon-Objekt mit der Bedingung *Cell_Type* = 1 als *convertible* definiert. MOD-FLOW 6 bestimmt in diesem Fall je nach Wasserstand im Modellgebiet selbst, ob eine Schicht als gespannt oder ungespannt gesetzt wird.

Gitternetz

Die Ausdehnung des Modellgitters ist in Abbildung 2.9 verdeutlicht. Dabei wurde das Modellgebiet so abgegrenzt, dass die einzelnen kartierten Flächen aus FReWaB-PLUS mit allen wichtigen Elementen der Regenwasserbewirtschaftung aber auch den zur Verfügung stehenden Grundwassermessstellen inbegriffen sind. Zudem wurde für einen ersten Modelldurchlauf darauf geachtet, dass die seitlichen Abgrenzungen (Süd-West, Ost, Nord) bestmöglich entlang der Grundwasserstromlinien verlaufen. Als Bedingung für die Auflösung des Gitternetzes durfte einerseits die Rechendauer nicht zu viel Zeit beanspruchen. Andererseits musste die Grundwasserneubildung über die kleinen Teil-EZGs flächengetreu aufgebracht werden können. Demzufolge wurde die Auflösung des

 $^{^6}$ Digitales Geländemodell: © Landesamt für Geoinformation und Landentwicklung in Baden-Württemberg

Rechengitters auf 5x5 m festgelegt. Damit setzt sich das Gitter aus 173 Spalten, 170 Zeilen und insgesamt 18 247 aktiven Zellen zusammen.



Abbildung 2.9: Darstellung des Modellgitters in ModelMuse. Rote Linien am Modellrand markieren die Time-Variant Specified Head Randbedingungen. In türkiser Farbe dargestellte Polygone repräsentieren die Versickerungsmulden im Modell mit den Well und Sink and Source Mixing Paketen. Der grüne Balken stellt den Modellquerschnitt unten dar, der blaue Balken den Längsschnitt rechts. Höhenangabe in mNN. Angaben der Koordinaten im System Gauß-Krüger Zone 3. Quelle Kartengrundlage: Bilder © 2020 Google

Hydraulische Leitfähigkeit

Als Anfangswert für die hydraulischen Leitfähigkeiten im Modell wurde ein Mittelwert der von Wagenmann-Gaiser (2004) ermittelten Wertebereiche (s. Tab. 2.1) der Durchlässigkeiten je Schichtgruppe verwendet. Für die untere Aquiferschicht entspricht dies einem $k_f = 10^{-4}$ m/s und für die obere Schicht von 10^{-7} m/s. Die horizontale Leitfähigkeit wird als isotrop angenommen. Die vertikale Leitfähigkeit wird zu Beginn näherungsweise aus Erfahrungswerten nach Freeze und Cherry (1979) als 1/10 der horizontalen Leitfähigkeit definiert. Im Zuge der Modellkalibrierung wurden die k_f -Werte angepasst und zusätzlich in der unteren Aquiferschicht im südlichen Teil des Modellgebiets ein Bereich mit niederer Leitfähigkeit implementiert.

Anfangswasserstände

MODFLOW setzt als Anfangsbedingung eine Vorgabe der Wasserstände in allen Zellen voraus. Dies lässt sich beispielsweise durch komplettes Füllen der Schichtgruppen über *Modflow_Initial_Head = Model_Top* umsetzen. In dieser Studie wurden dafür hingegen, auf Grund der Verfügbarkeit, die interpolierten Grundwasserstände nach Kapitel 2.4.2 als Anfangsbedingung für das stationäre Modell verwendet. Dem instationären Modell werden als Anfangsbedingung die simulierten Wasserstände des stationären übergeben.

Time-Variant Specified Head (CHD) Paket

In einem ersten Testmodell wurde lediglich an den Zu- und Abstromrändern die DRICHLET-Randbedingung eingeführt. Das CHD Paket wird für die Simulation von Wasserspiegelhöhen am Rand verwendet und diese können innerhalb oder zwischen Stressperioden variieren. In MODFLOW wird automatisch eine No-Flow (kein Durchfluss) Randbedingung angewendet, wenn inaktive Zellen an aktive Zellen angrenzen. Der untere Modellrand sowie im ersten Schritt die verbleibenden lateralen Ränder müssen demnach durch keine weitere Randbedingung definiert werden. Im weiteren Verlauf des Modellaufbaus wurde schließlich an allen lateralen Rändern eine CHD Bedingung implementiert. MODFLOW berechnet über dieses Paket für jede Zelle automatisch den Zufluss in und Abfluss aus dem Modellgebiet in Abhängigkeit der Wasserspiegelhöhe, hydraulischen Leitfähigkeit, Schichtmächtigkeit sowie der Gittergeometrie (Langevin et al., 2017). Zellen, welche sich oberhalb des Grundwasserspiegels befinden, werden dann inaktiv geschaltet. Für die CHD-Randbedingung wurden die interpolierten Rasterdatensätze aus Kapitel 2.4.2 in ModelMuse importiert. Je ein Rasterdatensatz entspricht einer Stressperiode mit der Dauer von einem Tag. Die interpolierten Grundwasserstände sind dann pro Stressperiode denen durch Linienbzw. Polygonobjekten definierten äußersten Zellen zugewiesen.

Recharge (RCH) Paket

Die Grundwasserneubildung, berechnet aus FReWaB-PLUS, wird MODFLOW in der flächenhaften Abgrenzung der einzelnen Teil-EZGs wie in Abb. 2.7 und der Form nach Gl. 1 übergeben. Hierfür wird eine NEUMANN-Randbedingung über das *RCH* Paket mit innerhalb einer Stressperiode konstantem Massenfluss angewendet. In ModelMuse lassen sich hierfür die einzelnen Shapefiles der EZGs importieren. Im stationären Modell wurde hierbei ein Mittelwert der Grundwasserneubildung der Jahre 2015-2017 gebildet. Im instationären Fall wird die Grundwasserneubildung in Tagesschritten aufgebracht.

Well (WEL) Paket

Die einzelnen Muldenabschnitte des Boulevard- und Nordgrabens im Stadtteil Vauban wurden flächentreu über Shapefiles in MODFLOW eingebaut. Über das *WEL* Paket (NEUMANN-Randbedingung) werden so die Grundwasserzuflüsse der Mulden ins Grundwasser im Modell umgesetzt. Die Implementierung der Muldenzuflüsse zeigt insbesondere Relevanz bei der Stofftransportmodellierung mit dem *MT3D-USGS* Paket. Nur dadurch lassen sich die Biozideinträge über die Konzentrationen im infiltrierenden Muldenzufluss sinnvoll einbauen um einen Vergleich der Konzentrationsverläufe zwischen Mulde und Grundwasser herstellen zu können. Für die Quantifizierung der Muldenzuflüsse ins Grundwasser stehen maximale Versickerungsleistungen (VL) der Mulden, berechnet durch Jackisch et al. (2013) aus Doppelring-Infiltrometerversuchen (Opferkuch, 2012), zur Verfügung. Die jeweiligen VL sind in Tabelle 2.4 angegeben. Wenn der aus FReWaB-PLUS berechnete Abfluss pro Muldeneinzugsgebiet die maximale VL der Mulde übersteigt, wird als Abflusswert (Grundwasserzufluss aus Mulde) die VL angenommen. Ist der Abflusswert niedriger als die VL, so wird der Abflusswert dem Grundwasser zugeführt. Die Werte werden in Tagesschritten als Zuflussrate in m³/s eingebracht.

Grabensystem	Muldenabschnitt	Versickerungsleistung [l/s]
Boulevardgraben:	A1	1,27
	A2	2,55
	A3	0,43
	A4	$0,\!49$
	A5	$7,\!01$
	A6	$1,\!92$
Nordgraben:	A1	$2,\!54$
	A2	0,74
	A3	$2,\!90$
	A4	$1,\!10$
	A5	$1,\!92$
Boulevard&Nord:	A1	0,76

Tabelle 2.4: Werte für die im *WEL* Paket verwendeten Versickerungsleistungen der einzelnen Muldenabschnitte im Stadtteil Vauban. Zusammengefasst aus Jackisch et al. (2013).

Observations (OBS) Paket

Im Modellgebiet stehen Grundwasserdaten aus 16 Messstellen zum Vergleich mit den modellierten Daten zur Verfügung. In MODFLOW wurden die Messstellenorte über Shapefiles importiert und dem *OBS* Paket zugewiesen. Durch dieses Paket wird nach jedem Modelldurchlauf eine .csv-Datei erstellt, welche die simulierte Höhe des Wasserspiegels an den 16 Messstellen ausgibt. Diese wurden jeweils mit den beobachteten Wasserständen verglichen. Während des Kalibrierungsprozesses wurden die simulierten Wasserstände aus dem *OBS* Paket herangezogen um die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Werten zu finden.

Solver Paket

Für das Solver Paket, welches die Lösungsvariante in MODFLOW definiert, steht in MODFLOW 6 die *Iterative Model Solution (IMS)* zur Verfügung. Die maximale Anzahl an Iterationen wurde auf 1000 gesetzt. Da die beiden Schichtgruppen als *convertible* definiert sind, wird in MODFLOW zusätzlich die *Newton formulation* aktiviert. Diese wird vorwiegend verwendet, wenn Schichten mit ungespannten Verhältnissen im Modell vorhanden sind und konvergiert besser zu Lösungen als die Standardformation (Langevin et al., 2017). Dies kann insbesondere dann problematisch werden, wenn einzelne inaktive Zellen zu aktiven werden (Bsp. Zeitschritt n = Wasserspiegel unter Zelle, Zeitschritt n+1 = Wasserspiegel in Zelle). In den Einstellungen des *IMS* wird zudem die *Linear acceleration* Option auf *BICGSTAB* gesetzt um die *Newton formation* vollständig zu aktivieren. Alle weiteren Einstellungen des *IMS* wurden auf den Standardwerten belassen.

MT3D-USGS Paket

Innerhalb des MT3D-USGS Pakets wurde das Basic Transport Paket aktiviert, um weitere Pakete und Einstellung freizuschalten. Für den Biozidtransport wird in erster Näherung nur konservativer Stofftransport angenommen. Demzufolge wurden die Advektion (ADV) und Dispersion (DSP) Pakete ausgewählt. Um die Biozide über den Muldenzufluss im WEL Paket ins Modell einbringen zu können wird zudem das Sink and Source Mixing (SSM) Paket vorausgesetzt. Das für die Berechnung verwendete Generalized Conjugate Gradient Solver Paket wurde auf den Standardeinstellungen belassen. Das MT3D-USGS Modul setzt zudem Vorgaben zur longitudinalen Dispersivität α_L , effektiven Porosität n_e und dem Verhältnis der transversalen zur longitudinalen Dispersivität in der horizontalen α_H/α_L und vertikalen α_V/α_L Richtung voraus. Die verwendeten Anfangswerte für die Simulation sind in Tabelle 2.5 gelistet. Der Wert für α_L wurde für die Aquiferschicht als 10 % der abgemessenen Fahnenlänge der LHKW-Konzentrationen (ca. 400 m) definiert. Für die obere Schicht wurde hier näherungsweise ein niedriger Wert der α_L angenommen, da ein Transport in dieser Schicht im Vergleich zum Aquifer eine untergeordnete Rolle spielt. Aus Wagenmann-Gaiser (2004) geht ein geschätzter Wert für n_e mit ein. Für die Kalibrierung des Modells wurde die LHKW-Fahnenausbreitung der im Stadtteil vorliegenden Altlast herangezogen. Wie in Kapitel 2.1.3 erläutert wird bei der LHKW-Fahne von einem natürlichen Abbau ausgegangen. Dies lässt sich mittels des Chemical Reactions (RCT) Pakets auch näherungsweise im Stofftransportmodell implementieren.

Tabelle 2.5: Werte der Anfangsbedingungen für die Stofftransportmodellierung mit *MT3D*-*USGS*. Mit: n_e = effektive Porosität [-], $\alpha_{L,H,V}$ = longitudinale/horizontale/vertikale Dispersivität [m].

	n_e	α_L	$rac{lpha_H}{lpha_L}$	$\frac{\alpha_V}{\alpha_L}$
Obere schwach durchlässige Schicht	$0,\!15$	1	0,1	0,01
Untere durchlässige Aquiferschicht	$0,\!15$	40	0,1	$0,\!01$

2.4.4 Modellkalibrierung

In einem ersten Schritt wurden die hydraulischen Leitfähigkeiten der beiden Schichtgruppen über Vergleiche der simulierten mit den gemessenen Wasserständen an den 16 zur Verfügung stehenden Messstellen angepasst. Dies wurde durch manuelle "Trial and Error" Kalibrierung über einen statistischen Index durchgeführt. Die in Gleichung 7 aufgeführte Funktion des *RMSE* (Root Mean Square Error) ergibt den Mittelwert der quadrierten Differenz der simulierten und observierten Wasserstände im Modell für einen Zeitschritt (Anderson et al., 2015). Anhand dieses Indexes lässt sich eine Aussage über die Güte der simulierten Werte treffen in dem dieser nach jeder Anpassung verglichen wird.

$$RMSE = \sqrt[2]{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (OBS_i - SIM_i)^2}$$
(7)

mit:

 $OBS_i =$ Gemessener (observierter) Wert in Messstelle i / zum Zeitschritt i $SIM_i =$ Simulierter Wert in Messstelle i / zum Zeitschritt in = Anzahl der Messstellen / Zeitschritte

2.4.4.1 Stationäres Modell

Aufbauend auf die Kalibriermethode mit dem RMSE-Index wurde im stationären Fall das Modell so angepasst, dass der Verlauf der LHKW-Fahne bestmöglich verfolgt und simuliert werden kann. Dafür wurde am Standort des Schadenherds (s. Abb. 2.4) für eine Zelle eine konstante Stoffbelastung des Grundwassers in der Aquiferschicht implementiert. Aus den Berechnungen von GEOsens GmbH (2017) in Tabelle 2.2 und der Annahme, dass das Grundwasser im Stadtteil Vauban auch schon eine Vorbelastung aus Richtung der Ortslage Merzhausen vorweist, wurde hier eine konstante LHKW-Massenbelastung des Grundwassers von 100 g/Tag über das SSM Paket und die Mass-loading Option erstellt. Bei ersten Durchläufen und der Auswertung der Schadstofffahne im Modell zeigte sich, dass lediglich über einen k_f -Wert für die gesamte untere Aquiferschicht der Verlauf der Fahne nicht ausreichend gut abgebildet werden kann. Es wurde somit schrittweise eine weitere Zone im südlichen Modellgebiet hinzugefügt, welche die niederen Durchlässigkeiten der zersetzten Kiese (s. Kapitel 2.1.2) repräsentieren soll. Da sich dadurch die Verläufe der Grundwassergleichen verzogen und eine schlechtere Güte der simulierten Wasserstände an den Messstellen resultierte, mussten die Randbedingungen an den seitlichen Rändern angepasst werden. Die *CHD* Randbedingungen wurden nachfolgend in einzelne Segmente untergliedert. Über die Option der Globalen Variablen in ModelMuse wurde den Wasserständen zusätzlich eine Variable durch Addition oder Subtraktion hinzugefügt. Je nach Wert der Variablen konnten die Randbedingungen weiter angepasst werden, damit im Modellinneren an den Messstellen bessere Gütewerte erzielt werden konnten. Dieses Verfahren wurde jeweils unter Berücksichtigung des Verlaufs der LHKW-Fahne durchgeführt.

2.4.4.2 Instationäres Modell

Das instationäre Modell wurde grundlegend auf dem stationären Modell mit allen dort implementierten Paketen und Einstellungen aufgebaut. Die k_f -Werte insbesondere für die untere Aquiferschicht wurden hier nochmals so angepasst, dass die Muldenzuflüsse nicht über- bzw. unterrepräsentiert werden. Dies wurde über Vergleiche der simulierten Wasserstände mit den beobachteten über eine kürzere Simulationsperiode (100 bzw. 300 Tagesschritte) und manueller Anpassung der Werte erzielt. Die angepassten k_f -Werte wurden abschließend wiederum im stationären Modell zur Kalibrierung der LHKW-Fahne mit einbezogen. Zusätzlich zu den Paketen aus dem stationären Modell wurde das *STO* Paket aktiviert, welches bei instationären Simulationen die Speicherparameter spezifischer Speicher (*Specific_Storage*) und bei ungespannten Aquiferverhältnissen zusätzlich die dränbare Porosität (*Specific_Yield*) mit einbezieht. Dabei wurde zuvor beschriebene Vorgehensweise angewandt um die Werte der Speicherparameter mit den besten Ergebnissen zu finden.

2.5 Ergebnisvergleich

Als Vergleich und zur Einordnung bzw. Plausibilisierung der modellierten Biozidkonzentrationen stehen Stichtagsmessungen der Terbutrynkonzentrationen in den Mulden und Rigolen der oberen beiden Mulden des Boulevardgrabens (BGA1 und BGA2), sowie aus insgesamt sieben Grundwassermessstellen zur Verfügung. Diese wurden im Rahmen des BMBF⁷-Projekts MUTReWa erhoben und in der Studie von Hensen et al. (2018) ausgewertet. Die Mulden und Rigolen wurden dabei nach, bzw. bei den Rigolen zum Teil auch im Voraus, von vier Niederschlagsereignissen im November 2015, Februar & November 2016 und Mai 2017 beprobt. Zum Zeitpunkt der ersten Messung im November 2015 waren die beiden obersten Mulden BGA1 und BGA2, auf Grund des hohen Wasserstands in Mulde BGA1, verbunden und Wasser aus Mulde BGA1 konnte über den Überlauf in die untere Mulde BGA2 gelangen. Es wurde dabei lediglich die untere Mulde beprobt. In der Ergebnisauswertung dieser Studie wird jedoch die gemessene Terbutrynkonzentration aus Mulde BGA2 als Vergleich für die simulierten Werte in BGA1 verwendet, da ein solcher Überlauf mit Vermischung nicht simuliert wurde. Die Grundwassermessungen, bei denen sich drei Messstellen im Grundwasseranstrom, und vier im -abstrom der Versickerungsmulden befinden, wurden während des LHKW-Monitoring im März & Oktober 2016 sowie Mai & November 2017, durchgeführt.

2.6 Weitere Software

Die Digitalisierung der kartierten Flächen für FReWaB-PLUS wurde mit QGIS Version 3.4.12-Madeira durchgeführt. Übersichtskarten in dieser Arbeit wurden ebenfalls mit QGIS erstellt. Für die Datenaufbereitung und -visualisierung wurde die Statistiksoftware R Version 4.0.3 mit RStudio Version 1.3.1093 verwendet. Die vorliegende Arbeit wurde in RMarkdown (Allaire et al., 2020) geschrieben.

 $^{^7\;}$ BMBF: Bundesministerium für Bildung und Forschung

3 Ergebnisse

Die Ergebnisspräsentation wird nachfolgend in zwei Kapitel aufgeteilt. In Kapitel 3.1 werden die Ergebnisse der Biozidbilanz im Oberflächenabfluss aus den Simulationen des FReWaB-PLUS Modells dargestellt. Die Ergebnisse der Grundwasserströmungsund Stofftransportmodellierung mit MODFLOW folgen im Anschluss in Kapitel 3.2.

3.1 FReWaB-PLUS

3.1.1 Kartierte Flächen

Abbildung 3.1 zeigt die für die FReWaB-PLUS Simulation kartierten Flächen des Untersuchungsgebiets im Stadtteil Vauban. Insgesamt wurde hierfür eine Fläche von rund 38,3 ha aufgenommen. Davon liegen 36,2 ha direkt im Stadtteil Vauban. Mehr als die Hälfte der Flächen (56,1 %) im Stadtteil-Gebiet werden dabei vom Flächentyp Wiese eingenommen. Fast ein Viertel (23,3 %) der Gesamtfläche sind befestigte bzw. (teil-)versiegelte Flächen. Diese Flächen sind im Stadtteil wiederum in etwa zur Hälfte



Abbildung 3.1: Übersicht aller im Zuge dieser Studie im Stadtteil Vauban kartierten Flächen für die FReWaB-PLUS Simulation. Für nähere Informationen zu den Flächentypen siehe Tab. 2.3 und Kapitel 2.3.2.

aufgeteilt in undurchlässige Straßenbeläge (56,7 %) und teil-durchlässige Oberflächenbefestigungen wie Pflaster- oder Schotterwege (43,3 %). Rund 20 % der Gesamtfläche des Stadtteils wird von Dach- und Gebäudeflächen eingenommen. Als vorwiegende Dachart, mit 59 % Flächenanteil der Dachflächen, wurden extensive Gründächer aufgenommen. Intensiv begrünte Gründächer konnten nicht von extensiven abgegrenzt werden und sind demnach, sofern vorhanden, unerkannt im Dachtyp extensives Gründach enthalten. Mit etwa 35,8 % sind konventionelle Dächer der zweitmeist vorzufindende Dachtyp. Lediglich zehn Gebäude (3,2 %) waren mit Kiesdächern ausgestattet. Acht Gebäude (2 %), welche sich in EZGs der Mulden befinden, wurden als nicht an die Mulde oder Mischkanal angeschlossenener Dachtyp ermittelt. Während der Kartierung wurden einige mögliche Kiesdrainagen aufgenommen. Darunter befinden sich fünf kurze Kiesdrainagenabschnitte im Grundwasserzustrombereich des Boulevardgrabens südlich der Grundwassermessstelle BK30. Deutlich mehr potenzielle Kiesdrainagen sind im nördlichen und westlichen Bereich des Stadtteils und somit abseits des Zustroms der Grundwassermessstellen und Mulden zu erkennen.

3.1.2 Terbutryn Bilanz

Eine Zusammenstellung der durch das FReWaB-PLUS Modell berechneten Terbutrynausträge im Oberflächenabfluss ist in Tabelle 3.1 aufgezeigt. Es ist zu sehen, dass über die an den Boulevardgraben (inklusive letzter Grabenabschnitt vor Vorfluter) angeschlossenen EZGs höhere Terbutrynwerte im Oberflächenabfluss erreicht werden als über die EZGs des Nordgrabensystems. Im Zehnjahresmittel wird über den Boulevardgraben (1,19 g/Jahr) im Durchschnitt 66 % mehr Terbutrynmasse des Fassadenabflusses im Oberflächenabfluss gefasst als im Nordgraben (0,71 g/Jahr). Fasst man die beiden Grabensysteme zusammen, erhält man einen jährlichen Mittelwert von 1,9 g Terbutryn, was zum Großteil über die an Fassaden angrenzenden (teil-)versiegelten Flächen den Versickerungsmulden im Stadtteil zufließt. Dies entspricht 15 % höheren Werten als die über den Mischwasserkanal simulierten Terbutrynfrachten mit einem Zehnjahresmittel von 1,65 g/Jahr. Zusammenfassend zeigt sich durch die Terbutryn Simulation, dass über die im Stadtteil Vauban an Fassaden angrenzenden versiegelten und teilversiegelten Flächen, sowie bei Starkniederschlägen auch zu geringen Teilen über die durchlässigen Wiesenflächen, im Durchschnitt pro Jahr ca. 3,55 g Terbutryn in den Oberflächenabfluss gelangen können. Grundsätzlich lässt sich aus Tabelle 3.1 zudem am jährlichen Verlauf der Terbutrynfrachten erkennen, dass diese quasi proportional mit dem Niederschlag zunehmen. Da in FReWaB-PLUS der Terbutrynaustrag aus den Fassaden jedoch auch abhängig von der Niederschlagsintensität ist, besteht kein absolut gleichbleibender Faktor für die Abschätzung der Terbutrynfracht über den insgesamt gefallenen Niederschlag.

Tabelle 3.1: Darstellung der Terbutrynauswaschungen [**mg**] im Oberflächenabfluss der Mulden- und Mischkanal-Einzugsgebiete berechnet aus der FReWaB-PLUS Simulation für die Jahre 2008-2017 im Boulevard- und Nordgraben sowie gesamtheitlich des ganzen Stadtteils. Das Teil-Einzugsgebiet BNGA1 nach Zusammenfluss von Boulevard- und Nordgraben ist in Spalte "Boulevard" enthalten. N beziffert den jährlich im Stadtteil gefallenen Niederschlag in mm und steht als jährlicher Vergleichswert zu den Biozidfrachten.

Jahr	Boulevard	Nord	Graben tot.	Mischkanal	Stadtteil tot.	N [mm]
2008	1174,6	703,4	1878,0	1638,5	3516,5	848,5
2009	1059,5	$631,\! 6$	1691,1	1481,1	3172,2	778,3
2010	1106,6	662,3	1768,9	1544,5	3313,4	814,1
2011	982,8	587,0	1569,8	$1372,\!3$	2942,1	716,1
2012	1420,6	859,5	2280,1	1972,0	4252,1	1000,2
2013	$1454,\!8$	886,7	2341,5	2013,0	4354,5	$1015,\!6$
2014	1246,1	749,8	1995,9	1734,8	3730,7	904,7
2015	1042,5	$627,\!9$	1670,5	1450,5	3121,0	753,4
2016	1240,1	746,9	1987,0	1725,8	3712,8	911,9
2017	1142,7	686,4	1829,1	1592,0	3421,1	845,8
2008-2017	11870,3	7141,5	19011,8	$16524,\!5$	35536,4	8588,6

Die beiden Tabellen 3.2 und 3.3 enthalten eine Übersicht der jährlichen Terbutrynfrachten im Oberflächenabfluss der einzelnen Muldenabschnitte im Boulevard- und Nordgraben. Anhand der Tabellen lässt sich erkennen, dass im Boulevardgraben im EZG der obersten Mulde (BGA1) ein fast fünfmal höherer Terbutryeintrag im Abfluss vorliegt, welcher der Mulde zufließt. Im Mittel wurde für diese Mulde eine mittlere Terbutrynfracht von 0,54 g/Jahr im Oberflächenabfluss berechnet, während sich in den vier darunter folgenden Muldenabschnitten (BGA2-BGA5) die Frachten im Jahresmittel im Größenbereich von ca. 0,09 - 0,15 g befinden. Die unterste Mulde (BGA6), mit dem kleinsten EZG im Boulevardgraben, weist dementsprechend im Mittel etwa achtfach niedrigere Terbutrynwerte auf als die darüber liegenden vier Mulden. Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen der Mulden im Nordgraben, sowie der letzten Mulde vor dem Vorfluter (BNGA1), ist ersichtlich, dass die Mulde BGA1 insgesamt die absolut höchsten Terbutrynwerte aller Muldeneinzugsgebiete aufweist. In den Muldenabschnitten NGA1 und NGA4, welche beide relativ große EZGs ähnlich dem der Mulde BGA1 aufweisen, sind die Terbutrynfrachten im Abfluss mit 0,19 und 0,26 g/Jahr generell leicht höher als die der restlichen Mulden NGA2/3/5 & BNGA1. Bei diesen ergaben sich durch die Simulation wiederum Mittelwerte von 0.08 - 0.11 g/Jahr und liegen demnach in der Größenordnung der mittleren vier Muldenabschnitte des Boulevardgrabens.

Jahr	BGA1	BGA2	BGA3	BGA4	BGA5	BGA6
2008	537,7	91,6	124,7	$157,\!1$	141,7	$15,\!5$
2009	486,4	82,3	112,1	141,2	127,7	14,1
2010	506, 9	86,2	117,4	$147,\!9$	$133,\!5$	14,6
2011	450,5	76,5	104,2	131,2	118,4	$13,\!0$
2012	645, 9	111,8	152,2	$191,\!8$	$171,\!9$	18,4
2013	658,5	115,0	156,7	197,7	176,5	18,7
2014	$568,\!8$	97,5	$132,\!8$	167,4	$150,\!6$	16,3
2015	$475,\!5$	81,7	$111,\!3$	140,2	126,0	$13,\!6$
2016	565, 8	97,1	$132,\!3$	166,7	$149,\!9$	16,2
2017	522,1	89,3	121,6	$153,\!3$	138,1	15,0

Tabelle 3.2: Ergebnisse der jährlich ausgewaschenen Terbutrynfracht [**mg**] im Oberflächenabfluss je Mulden-Einzugsgebiet BGA1-BGA6 im Boulevardgraben.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der jährlich ausgewaschenen Terbutrynfracht [**mg**] im Oberflächenabfluss je Mulden-Einzugsgebiet NGA1-NGA5 im Nordgraben und BNGA1 nach Zusammenfluss von Boulevardgraben.

Jahr	NGA1	NGA2	NGA3	NGA4	NGA5	BNGA1
2008	187,5	90,3	86,9	259,5	79,3	106,2
2009	169,3	81,0	77,7	232,8	70,9	95,7
2010	176,7	85,0	81,8	244,2	$74,\! 6$	100,0
2011	156,9	$75,\!3$	$72,\!4$	216,4	66,0	88,9
2012	226,1	$110,\! 6$	107,2	$317,\!8$	$97,\!9$	$128,\! 6$
2013	231,2	$114,\!3$	$111,\!3$	328,2	101,7	$131,\! 6$
2014	198,7	96,4	$93,\!0$	276,8	84,9	112,6
2015	166, 1	80,7	78,0	231,9	71,2	94,3
2016	197,7	96,0	92,7	$275,\!8$	84,7	112,1
2017	$182,\!3$	88,2	85,0	$253,\!3$	77,6	$103,\!3$

Für die Modellierung der Terbutryneinträge aus den Versickerungsmulden ins Grundwasser wurden, wie in Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, die Versickerungsleistungen (VL) der Mulden aus Tabelle 2.4 verwendet, um die Terbutrynkonzentration zu simulieren. In nachfolgender Abbildung 3.2 ist die aus der VL resultierende Gesamtfracht von Terbutryn pro Mulde ersichtlich, welche innerhalb des modellierten Zeitraums von 998 Tagen näherungsweise ins Grundwasser eingetragen wird. Die abgebildeten Terbutrynfrachten stehen demnach auch analog zum Verhältnis der Abflussaufteilung in Infiltration und Überlauf. Beim Vergleich der Terbutrynanteile ins Grundwasser



Abbildung 3.2: Abgebildet ist die Summe der Terbutrynfrachten im MODFLOW Modellzeitraum 09.04.2015 - 31.12.2017 aus dem Oberflächenabfluss der einzelnen Muldeneinzugsgebiete. Rot und Blau zusammen stellt die Gesamtfracht von Terbutryn im Abfluss pro Muldeneinzugsgebiet dar. Blau ist der Anteil welcher durch die Mulde in MODFLOW ins Grundwasser eingetragen wird. Rot stellt den Anteil dar, welcher auf Grund der Versickerungsleistung der Mulde nicht versickern kann und näherungsweise in den Überlauf geht.

und in den Überlauf der Mulden fällt auf, dass die Mulden untereinander starke Unterschiede in der Aufteilung der Anteile vorweisen. Während in den Muldenabschnitten BGA2/5/6 und NGA3/5 jeweils im gesamten modellierten Zeitraum der komplette Oberflächenabfluss und die komplette Terbutryfracht über die Mulden versickert, kann in den Mulden BGA1/3/4, NGA1/2/4 und BNGA1 ein gewisser Anteil nicht ins Grundwasser infiltrieren. Letzteres ist der Fall, wenn die Abflusssumme eines Tages die tägliche VL der Mulde übersteigt. In Mulde BGA1, BGA3 und NGA4 wird rund ein Drittel der Terbutrynmasse nicht versickert. In Mulde BGA4 wird mit 47,4 % fast die Hälfte der Terbutrynfracht vor der Infiltration zurückgehalten. In den Mulden NGA1 und NGA5 wird über 90 % der Stofffracht direkt ins Grundwasser geleitet. Grundsätzlich ergibt sich auch nach Abzug des Terbutrynanteils im Überlauf eine ähnliche Massenverteilung zwischen den Muldeneinträgen ins Grundwasser, wie entsprechend der Tabellen 3.2 und 3.3 im Gesamtabfluss der Mulden. Der Haupteintrag von Terbutryn in das Grundwasser erfolgt über Mulde BGA1 im Boulevardgraben, gefolgt von den Nordgrabenmulden NGA1 und NGA4. Im Modellzeitraum ergibt sich im Stadtteil Vauban über das bestehende MRS in Summe ein Gesamteintrag von Terbutryn ins Grundwasser von ca. 3,94 g. Das entspricht für den Modellzeitraum einem simulierten jährlichen Terbutryneintrag durch das bestehende MRS von 1,44 g/Jahr. Rund 77 % der Terbutrynfracht (und analog dazu des Oberflächenabflusses) aus allen Mulden-EZGs wird somit im Modell jährlich versickert. Im Durchschnitt werden der Simulation zu Folge rund 40 % der gesamten Terbutrynfracht aus dem Oberflächenabfluss (Mulden und Mischkanal) im Stadtteil Vauban über das MRS ins Grundwasser eingetragen. Eventuelle Rückhalte- und Abbauprozesse sind dabei allerdings nicht berücksichtigt.

3.2 MODFLOW

3.2.1 Kalibrierung

Um bestmögliche Ergebnisse über das MODFLOW Modell zu erzielen, wurden einige Parameter schrittweise optimiert und das Modell kalibriert. Die finalen Parameterwerte nach der Modellkalibrierung sind in Tabelle 3.4 angegeben. Bei den hydraulischen Leitfähigkeiten haben sich durch die Kalibrierung die k_f -Werte in beiden Schichten erhöht. Für die obere Sedimentschicht konnte erst mit einem $k_f = 7 \cdot 10^{-7}$ m/s eine Lösung des Strömungsmodells erzielt werden. Die Schicht der Dreisamkiese ergab eine zweifach höhere Durchlässigkeit als in den zersetzten Kiesschichten im südlicheren Bereich des Stadtteils. Mit den ursprünglich angenommenen Leitfähigkeiten in vertikale Richtung von 1/10 der horizontalen Leitfähigkeit, konnten keine Lösungen erzielt werden. Erst mit einem Verhältnis von 1/2 der horizontalen Leitfähigkeit ergaben sich Lösungen der MODFLOW Durchläufe. Um die LHKW-Schadstofffahne bestmöglich abbilden zu können (s. Abb. 3.5) ergaben sich für die Schicht der zersetzten Kiese 20-fach niedrigere Dispersivitätswerte.

Tabelle 3.4: Darstellung der kalibrierten Werte des MODFLOW-Modells für die beiden Schichtgruppen und die Unterteilung der 2. Schichtgruppe in Dreisamkiese und zersetzte Kiese. k_f = hydrl. Leitfähigkeit, S_S = Spezifischer Speicherkoeffizient, S_Y = Specific Yield bzw. dränbare Porosität, $\alpha_{L,H,V}$ = long./hor./vert. Dispersivität.

	$k_f[m/s]$	$S_S[1/\mathrm{m}]$	$S_Y[\%]$	$\alpha_L[\mathbf{m}]$	α_H/α_L	α_V/α_L
1. Schicht	7e-07	5e-04	10	1	0,06	0,01
2. Schicht Dreisamkiese	6e-04	6e-06	20	40	$0,\!05$	0,01
2. Schicht zers. Kiese	3e-04	6e-06	20	2	$0,\!05$	$0,\!01$

Abbildung 3.3 zeigt Diagramme der Residuen von observierten und simulierten Grundwasserständen der 15 Messstellen aus dem stationären Modell zum ersten Zeitschritt (09.04.2015) und bei mittelhohem Grundwasserstand. Während der Kalibrierung wurden schrittweise die CHD-Randbedingungen so angepasst, dass zum einen der Verlauf der LHKW-Schadstofffahne verfolgt werden kann, zum anderen die observierten Wasserstände an den Messstellen gut abgebildet werden. Die beiden oberen Diagramme zeigen Vergleiche der simulierten Wasserstände ohne Anpassung der Wasserspiegel-Randbedingung. Die beiden unteren Diagramme stellen die Vergleiche mit um 0,5 m erhöhten Wasserspiegelhöhen an den südlichen und nördlichen Randzellen dar, welche als finale Anpassung angenommen wurden. Die Diagramme auf der linken Seite sind jeweils ohne die Muldenzuflüsse ins Grundwasser modelliert, die beiden rechten Diagramme mit Zuflüssen der maximalen Versickerungsleistung der Mulden. Alle Modelldurchläufe sind mit den kalibrierten Werten aus Tabelle 3.4 simuliert. Der RMSE-Index gibt jeweils das Gütemaß der Anpassung von simulierten an die beobachteten Wasserstände an. Es ist zu sehen, dass ohne Anpassung und Muldenzufluss (Abb. 3.3, o. l.) das schlechteste Gütemaß erzielt wird. Insbesondere die Wasserstände an den südlicher im Modellgebiet liegenden Messstellen werden hierbei um bis zu 1 m unterschätzt. Im Durchlauf inklusive der maximalen Muldenzuflüsse (Abb. 3.3, o. r.) werden hingegen die besten Ergebnisse mit dem besten Fit der Wasserstände erzielt. Dabei weisen die simulierten Werte aller Messtellen insgesamt eine Abweichung von unter $\pm 0, 3$ m zu den observierten auf. Trotz des guten Fits der simulierten Wasserstände lässt sich damit die LHKW-Fahne nicht ausreichend gut darstellen. Über die Erhöhung der CHD-Ränder um 0,5 m (Abb. 3.3, u. l. & r.) lassen sich bessere Gütewerte des RMSE für den Fall ohne Muldenzuflüsse erzielen. Die simulierten Wasserstände im Modellinneren rücken dabei näher an die observierten heran, werden jedoch generell noch unterschätzt. Insgesamt besteht dabei eine Abweichung von maximal $\pm 0,5$ m. Die südlichste Messstelle Vaub_04, welche auch die höchsten Wasserstände aufweist, wird hierbei auf Grund der Nähe zu der CHD-Randbedingung um 0,5 m überschätzt. Mit modellierten maximalen Muldenzuflüssen wird der Gütewert im Vergleich zwar verbessert, jedoch wird die maximale Abweichung auf 0,6 m erhöht. Bei diesem Modelldurchlauf werden die observierten Wasserstände der zentral liegenden Messstellen (Vaub_03/08/15) generell überschätzt. Für das instationäre Modell wurde die um 0,5 m erhöhte CHD-Randbedingung mit der Annahme angewendet, dass sich mit den variablen Muldenzuflüssen (WEL: 0 -VLmax) und den schwankenden Grundwasserständen die besten Fits der simulierten Werte zwischen den maximalen Über- und Unterschätzungen befinden müssen.



Abbildung 3.3: Abgebildet sind Vergleiche von simulierten und observierten Grundwasserständen [mNN] an 15 Messstellen während verschiedener Kalibrierungsschritte des stationären Modells zum ersten Zeitschritt am 09.04.2015. Residuen (observiert - simuliert) geben die Abweichung der simulierten Wasserstände zu den observierten an den einzelnen Messstellen an. CHD entspricht der vorgegebenen Wasserspiegel-Randbedingung (0=Wasserspiegelhöhen unverändert aus Interpolation, 0,5=Wasserspiegelhöhen um 0,5 m erhöht). WEL entspricht den Grundwasserzuflüssen aus den Mulden über das WEL Paket (0=keine Zuflüsse aus Mulden, VLmax=Zuflüsse mit maximaler Versickerungsleistung der Mulden).

In Abbildung 3.4 sind die Wasserspiegelverläufe von acht ausgewählten Messstellen aus dem instationären Modell abgebildet. Es ist zu erkennen, dass Messstellen nahe der Modellränder wie Vaub 04/23/29/42 den Verlauf der observierten Grundwasserstände relativ gut abbilden können. Im Falle der Messstelle 04 liegen die simulierten Werte auf Grund der Nähe zur CHD-Randbedingung im Mittel um knapp 0,5 m über den gemessen. Bei Messtelle 29 werden die beobachteten Werte, ähnlich dem stationären Modell, im Mittel um rund 0,6 m unterschätzt. Die im Süden liegende Messstelle 04 weist zudem eine deutlich differierende Dynamik mit geringerer Amplitude im Vergleich zu allen anderen Messstellen auf. Die Messstellen 08R und 15, welche sich im östlichen Zentrum nahe der Mulden befinden, werden zumeist relativ gut vom Modell simuliert und weisen ein gutes Gütemaß des RMSE von etwa 0,3 m auf. Die muldennahen Messstellen haben in den gemessenen Wasserständen einen abgeflachteren Verlauf in Niedrigwasserzeiten als durch das Modell simuliert wurde. Im Vergleich zu den äußeren Messstellen weisen diese auch weniger stark ausgeprägte Amplituden auf. Die simulierten Wasserstände der zentralen Messstellen überschätzen somit die gemessenen Werte in Hochwasserzeiten und unterschätzen sie deutlich in Niedrigwasserzeiten. Letzteres ist besonders am Beispiel von Messstelle 40 erkennbar. Die muldennahen Messstellen 15 und 08R zeigen des Weiteren eine deutliche Beeinflussung der Grundwasserstände durch die Muldenzuflüsse. Bei Messstelle 36, welche sich etwas nördlicher des Nordgrabens befindet, ist diese direkte Beeinflussung durch die Grundwasserbeiträge nicht mehr zu erkennen und der Verlauf der Wasserstände wird zwar im Mittel gut simuliert, jedoch durch deutlich abgeflachtere Spitzen.

Ein Vergleich der LHKW-Schadstofffahne aus Messungen und durch die Simulation mit MODFLOW ist in Abbildung 3.5 gezeigt. In der unteren der beiden Abbildungen ist die simulierte Konzentrationsverteilung im Grundwasser aus dem instationären Modell nach 754 Zeitschritten (01.05.2017) abgebildet. Die obere Abbildung verdeutlicht die gemessenen LHKW-Gehalte und deren Verteilung im Grundwasser vom Mai 2017. Die simulierten LHKW-Gehalte können die gemessenen Konzentrationen grundsätzlich gut repräsentieren. Die LHKW-Fahne verläuft in der Simulation ähnlich wie bei den gemessenen Werten durch die Messstelle BK25. Nach dem Knick in westlichere Richtung verläuft das Hauptkonzentrationsfeld der simulierten, sowie der beobachteten Werte südlicher der Messstellen BK7/20/40. Die Länge und generelle Ausbreitung der LHKW-Fahne konnte in MODFLOW über den Einbau eines Abbaus 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von $6 \cdot 10^{-8}$ Sekunden (1,89 Jahren) erreicht werden.



Abbildung 3.4: Vergleich der simulierten Grundwasserstände aus dem finalen instationären Modell mit den gemessenen Wasserständen der Messstellen. Zu sehen ist eine Auswahl der insgesamt 15 Messstellen. Nicht dargestellte Messstellen weisen ähnliche Verläufe wie die der hier aufgezeigten auf.



Abbildung 3.5: Oben: Beobachtete LHKW-Schadstofffahne vom Mai 2017 (Quelle: Angepasst aus GEOsens GmbH (2018)). Unten: Aus instationärem Modell simulierte Schadstofffahne nach dem 754. Zeitschritt (01.05.2017) und die Grundwassergleichen zu gleichem Zeitpunkt.

3.2.2 Terbutryngehalte im Grundwasser

Abbildung 3.6 stellt die simulierten Terbutrynkonzentrationen, welche über das MRS ins Grundwasser eingetragen wurden, für einen Beispielzeitschritt nach 550 Tagen in der Aquiferschicht dar. Es ist zu erkennen, dass die höchsten Konzentrationen, von bis zu ca. 15 ng/l (in Gelb) Terbutryn, von Mulde BGA1 ausgehen. Die simulierte Terbutrynfahne dieser Mulde zieht in nordwestliche Richtung durch die oberste Mulde des Nordgrabens und schließlich in Richtung der beiden Messstellen BK20 und BK40 ab. Während des Durchgangs der Fahne aus Mulde BGA1 unter der Mulde NGA1 erfährt das Konzentrationsfeld durch die dort zufließenden Grundwasserbeiträge teilweise eine Verbreiterung und Konzentrationserhöhung durch die dort beitragenden Terbutryneinträge. Es ist weiterhin zu sehen, dass die deutlich oberhalb im Grundwasserzustrom liegende Messstelle BK17 auch in der Simulation keine Beeinflussung durch die Mulden erfährt. Bei den beiden Messstellen BK25 und BK30, welche sich ebenfalls im Zustrom, jedoch deutlich muldennaher befinden, besteht in der Simulation eine Beeinflussung durch die sich von den Mulden aus lateral ausbreitenden Muldenzuflüsse.



Abbildung 3.6: Verteilung der Terbutryngehalte im Grundwasser aus der MODFLOW Simulation nach 550 Zeitschritten.

Bei einem Vergleichsdurchlauf in MODFLOW ohne die Terbutryneinträge aus Mulde BGA1, resultieren die Konzentrationsverteilungen in Abbildung 3.7, welche einen besseren Überblick über die Verteilung der Terbutryngehalte aus den übrigen Mulden ergeben. Es ist anzumerken, dass die Farbskala aus Abbildung 3.6 hierbei niedere Konzentrationen darstellt. Die höchsten Terbutryneinträge sind hierbei aus den oberen zwei bis drei Mulden des Nordgrabens, sowie aus den Mulden BGA2, BGA3 und BGA5 des Boulevardgrabens zu verzeichnen. Es ist zu erkennen, dass sich die aus den obersten zwei bzw. drei Muldenabschnitten des Nordgrabens eingetragenen Terbutryngehalte entlang des Nordgrabenstrangs in nahezu westliche Richtung ausbreiten. Das Hauptkonzentrationsfeld verläuft dabei im Wesentlichen südlich der Messstellen BK20 und BK40. Die Mulden des Boulevardgrabens weisen hingegen bis zum Nordgraben ein Fließverhalten in eher nordwestliche Richtung auf. Die Terbutrynfahne der Mulde BGA5 bewegt sich in der Simulation nahezu exakt durch die Messstelle BK27.



Abbildung 3.7: Verteilung der Terbutryngehalte im Grundwasser aus der MODFLOW Simulation nach 550 Zeitschritten und Simulation ohne die Terbutrynzuflüsse aus Mulde BGA1.

Ein Vergleich der simulierten Terbutrynkonzentrationen mit den beobachteten Werten an den sieben Grundwassermessstellen BK7, BK20, BK27, BK40 (Abstrom der Mulden) und BK17, BK25, BK30 (Zustrom der Mulden) ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Linien im Diagramm repräsentieren die simulierten Konzentrationen. Dreiecke und Quadrate stellen die vier Stichtagsmessungen an den Messstellen dar. Es fällt auf, dass alle sich im Abstrom der Mulden befindenden Messstellen in der Simulation höhere Konzentrationen vorweisen als Messstellen im Zustrom. Muldennahe Messstellen wie BK7 und BK27 weisen zeitlich deutlich fluktuierendere Verläufe als die ferneren Messstellen BK20 und BK40 auf. Die höchsten Konzentrationen der simulierten Zeitreihen sind in Messstelle BK7 zu verzeichnen. Dabei überschätzt die Simulation die gemessenen Werte wesentlich. Generell, mit Ausnahme von BK27, werden die beobachteten Konzentrationen von den simulierten überschätzt. Für BK27 stellt die Simulation den Verlauf sowie die Größenordnung der beobachteten Konzentrationen, mit Ausnahme der letzten Stichtagsmessung, gut dar. Ähnlich wie zumeist bei den gemessenen Terbutryngehalten in den Messstellen BK40 und BK20, sind die simulierten Konzentrationen in der ferneren Messstelle BK40 niedriger als in BK20. Für BK17 wurde während der zweiten Stichtagsmessung eine für den Zustrombereich deutlich erhöhte Konzentration von ca. 3 ng/l erprobt. Die Simulation sagt für diese Messstelle über die Muldenzuflüsse hingegen, mit durchwegs Konzentrationen von 0 ng/l, keine Beeinflussung vorher. Grundsätzlich weisen die simulierten Ergebnisse der Terbutrynkonzentrationen höhere Werte, aber ähnliche Größenordnungen auf, als sie über die Messungen ermittelt wurden. Nähere Aussagen über einen jahreszeitlichen Verlauf, wie aus den gemessenen Konzentrationen, mit höheren Werten im Herbst/Winter und niederen im Frühjahr/Sommer, anzunehmen wäre, lassen sich über die simulierten Konzentrationen jedoch nicht treffen.



Abbildung 3.8: Simulierte und beobachtete Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser an 7 Messstellen im Untersuchungsgebiet. Beobachtete Werte stammen aus vier Stichtagsmessungen. \blacktriangle sind Messstellen im Grundwasserabstrom und \diamondsuit sind Messstellen im Grundwasseranstrom der Muldensysteme. Nahe beieinander liegende Stichtagsmessungen wurden zur besseren Darstellung teils zeitlich verschoben.

Ähnlich wie für Abbildung 3.7 wurde auch für die Konzentrationsvergleiche in den sieben Grundwassermessstellen ein Vergleich ohne die deutlich höheren Terbutryneinträge aus Mulde BGA1 erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Messstelle BK7 stellt hier im Vergleich zu Abbildung 3.8 hauptsächlich die Terbutrynkonzentrationen aus den Einträgen der Nordgrabenmulde NGA1 dar. Es ist zu sehen, dass ohne die Terbutrynbeiträge aus der Boulevardgrabenmulde BGA1, die simulierten Werte nicht nur im Verlauf, sondern insbesondere in der Größenordnung der Konzentrationen, nahe an den beobachteten Stichtagsmesswerten liegen. Durch die fehlenden Terbutryneinträge aus BGA1 verringern sich zudem die simulierten Konzentrationen in BK20 und BK40 im Mittel um knapp über ein Drittel. Die restlichen Messstellen, südlich des Nordgrabensystems, weisen dahingegen keine Veränderung der Konzentrationen, und somit keine Beeinflussung durch Mulde BGA1, vor.



Abbildung 3.9: Simulierte und beobachtete Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser an 7 Messstellen im Untersuchungsgebiet. Simulierte Werte sind modelliert ohne die Terbutrynkonzentrationen aus Mulde BGA1 (oberste Mulde im Boulevardgraben). Beobachtete Werte stammen aus vier Stichtagsmessungen. \blacktriangle sind Messstellen im Grundwasserabstrom und \blacklozenge sind Messstellen im Grundwasserabstrom und \blacklozenge Stichtagsmessungen wurden zur besseren Darstellung teils zeitlich verschoben.

In Abbildung 3.10 ist ein Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen aus der oberflächlichen Mulde BGA1 und darunterliegender Rigole im Grundwasser dargestellt. Für die gemessenen Terbutryngehalte in der Mulde ist eine sehr große Spannweite der Konzentrationswerte zwischen ca. 15 - 350 ng/l erprobt worden. Für die erste Stichtagsmessung mit dem höchsten Terbutrynwert in der Mulde, steht zudem kein Vergleichswert der Rigole zur Verfügung. Wie zu erkennen ist, befinden sich die simulierten Konzentrationen in der Mulde innerhalb der Spannweite der gemessenen Terbutrynkonzentrationen. Die beiden letzten Stichtagsmessungen der Mulde liegen wesentlich unterhalb der niedrigsten simulierten Konzentrationen. Die beobachteten Konzentrationen in der Rigole liegen im unteren Wertebereiche der simulierten Konzentrationen im Grundwasser. Im Mittel ergeben sich für die simulierten Werte Konzentrationen von 65,8 ng/l in der Mulde und 9,92 ng/l im Grundwasser. Dies entspräche einer näherungsweisen Reduktion der Terbutryngehalte im Grundwasser, durch Verdünnung im Aquifer, von etwa 85 %. Im gemessenen Fall liegt die Konzentrationsabnahme der Mulde zur Rigole bei den Stichtagsmessungen bei 100 % (Feb. 2016), 71 % (Nov. 2016) und 94 % (Mai 2017).



Mulde – Rigole BGA1

Abbildung 3.10: Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen in der Mulde (Oberflächenabfluss) und Rigole (Grundwasser) des obersten Grabenabschnitts im Boulevardgraben (BGA1). Simulierte Terbutryngehalte in Mulde sind aus FReWaB-PLUS genertiert (Tagesfracht Terbutryn / Tagesabflusssumme).

Abbildung 3.11 zeigt den Vergleich von simulierten und beobachteten Terbutrynkonzentrationen in der Mulde und Rigole der zweiten Boulevardmulde von oben (BGA2). Die simulierten Konzentrationen in der Mulde sind hierbei im Mittel (28,7 ng/l) um knapp über die Hälfte niedriger als durch die Simulation in BGA1. In der Rigole, mit einem Mittelwert von 2,31 ng/l, entsprechen die simulierten Konzentration in BGA2 zudem nur einem Viertel der Konzentrationen aus Rigole BGA1. Beim Vergleich mit den beobachteten Terbutryngehalten, werden bei Mulde BGA2 die gemessenen Konzentrationen deutlich von den simulierten überschätzt. Bei der Stichtagsmessung im November 2016 liegen die simulierten Rigolenwerte über den gemessenen Muldenwerten. Bei dieser Messung wurden über insgesamt vier Tage fünf Rigolenmessungen durchgeführt. Die Muldenmessung (1.02 ng/l) fand zwei Tage nach der hohen Rigolenmessung (2.02 ng/l)ng/l) statt. Auf Grund der hohen simulierten Muldenkonzentrationen überschätzen die simulierten Rigolenkonzentration zumeist die beobachteten. Bei den Stichtagsmessungen im November 2016 und Mai 2017 besteht eine Konzentrationsabnahme von der Mulde zur Rigole von 46 % und 93 %. Im Mittel ergibt sich durch die Simulation eine Abnahme der Konzentration von 92 % durch Verdünnung.



Mulde – Rigole BGA2

Abbildung 3.11: Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen in der Mulde und Rigole von BGA2. Simulierte Terbutryngehalte in Mulde sind aus FReWaB-PLUS genertiert (Tagesfracht Terbutryn / Tagesabflusssumme).

4 Diskussion

4.1 Biozidberechnung

Die simulierten Terbutrynauswaschungen wurden ohne weitere Anpassung der Modellparameter über FReWaB-PLUS berechnet. Da dieses Modell jedoch während den Arbeiten von Mennekes (2017) und Krämer und Engel (2018) im selben Studiengebiet über die auch in der vorliegenden Studie verwendeten gemessenen Terbutrynwerte aus Mulde BGA1 kalibriert wurde, ist anzunehmen, dass das Modell die bestmöglichen Ergebnisse für das Untersuchungsgebiet und diese Studie liefert. Mennekes (2017) schreibt hierbei jedoch auch, dass die hohe Spannweite der vier Muldenmesswerte (ca. 15 - 348 ng/l) eine Anpassung des Modells an das Untersuchungsgebiet deutlich erschwert. Bei der Anpassung an alle vier Messwerte, werden niedrige Messwerte dabei tendenziell überschätzt, sehr hohe Auswaschungen hingegen unterschätzt.

Burkhardt et al. (2012) haben gezeigt, dass jüngere Fassadenanstriche höhere Biozidkonzentrationen im Fassadenabfluss ergeben. Auch wenn das Modell ursprünglich mit einer Abnahme der Auswaschungsraten der Biozide über die Jahre konzipiert wurde, steht dies zum Zeitpunkt dieser Ausarbeitung nicht zur Verfügung. Dies erhöht demnach die Unsicherheiten der Modellergebnisse, da mit der konstant hohen Anfangsrate der Auswaschung gerechnet wird. Gespräche mit Anwohnern im südlichen Bereich des Stadtteils ergaben, dass einige der Gebäudefassaden in den letzten Jahren neu gestrichen wurden, was somit wiederum höhere Auswaschungen bewirken dürfte.

Da über die Kartierung lediglich eine durchschnittliche Fassadenhöhe in die FReWaB-PLUS Simulation mit einging, ein Großteil der Gebäudefassaden im Stadtteil allerdings mit Balkonen und einer Vielzahl an Fenstern versehen ist, könnten die tatsächlichen Austräge im Gegensatz zur Simulation geringer ausfallen. Auf der anderen Seite befinden sich gerade im EZG der Mulde BGA1, welche die mit Abstand höchsten Terbutrynausträge aufweist, Fassaden, welche zumeist ohne großen Verbau mit Balkonen oder Vordächern an die Mulde angeschlossen sind.

Eine weitere Unsicherheit der Modellergebnisse ist, dass wie Burkhardt et al. (2012) beschreiben, die Biozidauswaschung aus den Fassaden stärker mit der Windrichtung des Niederschlags korreliert und weniger mit der Niederschlagssumme und -intensität selbst. So konnten Vega-Garcia et al. (2020) in einem 18-monatigen Feldversuch eines vierfassadigen Modellhauses unter natürlicher Beregnung zeigen, dass für Terbutryn knapp doppelt so hohe Austräge an der Westfassade (Hauptwindrichtung), als an den restlichen drei Fassadenseiten zusammen, zu verzeichnen sind.

Zudem ist, wie auch von Mennekes (2017) diskutiert, fragwürdig, in wie weit der mit Bioziden angereicherte Fassadenabfluss muldenferner Fassaden tatsächlich eine Versickerungsmulde erreicht und nicht schon zuvor zurückgehalten wird. Insbesondere bei geringen Niederschlagsmengen ist eher davon auszugehen, dass weiter entfernte Fassaden nicht der Mulde beitragen.

Eine Aussage zur Quantifizierung der Unsicherheiten lässt sich auf Grund des komplexen Aufbaus im Untersuchungsgebiet und der vielen Teilkomponenten der Unsicherheiten nicht treffen. Ein Vergleich der Terbutrynfrachten aus dem Oberflächenabfluss (Mulden und Mischkanal) mit anderen Studien, lässt sich auf Grund der starken Abhängigkeit des Untersuchungsgebiets lediglich über die Konzentrationen vollziehen. Diese weisen wiederum die zuvor erörterten Unsicherheiten auf.

4.2 Modellaufbau und Kalibrierung

Im Allgemeinen liegt für das Untersuchungsgebiet eine ausgesprochen gute Datengrundlage zu den Untergrundverhältnissen, aber auch zur generellen Stadtentwässerung über das MRS vor. Im Laufe dieser Studie mussten einige Annahmen in Bezug auf das Grundwassermodell getroffen werden. Diese basieren, soweit die Möglichkeit bestand, weitestgehend auf den bestehenden Forschungsergebnissen innerhalb des Studiengebiets und auf Literaturwerten.

Die kalibrierten Durchlässigkeiten im Modell liegen jeweils innerhalb des Wertebereichs wie sie auch von Wagenmann-Gaiser (2004) ermittelt wurden. Für die obere, begrenzende Sedimentschicht liegen die k_f -Werte eher im oberen Durchlässigkeitsbereich der von Wagenmann-Gaiser (2004) ermittelten Werte. Dass nur dadurch Lösungen im Modell erzielt werden konnten, ist jedoch auch plausibel, da im Übergangsbereich der Aquiferschicht in die begrenzende aufliegende Sedimentschicht auch grobkörnigere Sedimente erfasst wurden (Wagenmann-Gaiser, 2004). Die angepassten Werte des spezifischen Speichers und dränbaren Porosität liegen zudem in Größenordnungen, wie sie auch in Literaturangaben zu finden sind. So gibt Younger (1993) beispielsweise S_S -Werte von $1, 05 \cdot 10^{-5}$ bis $1, 63 \cdot 10^{-6}$ m⁻¹ für mittel bis grobe Kiesschichten an. Da im Schotteraquifer zur meisten Zeit ungespannte Verhältnisse bestehen, ist die Speichergröße zum Großteil durch die dränbare Porosität bestimmt. Hierbei gibt Johnson (1967) einen Wertebereich für Mittel-/Grobkiese von 12 -26 % an, was den kalibrierten Wert von 20 % plausibilisiert.

Inwiefern das MRS quantitativ den jahreszeitlichen Schwankungen der Grundwasserstände beiträgt ist nicht ganz geklärt. Es ist zwar an den interpolierten Grundwassergleichen zu erkennen, dass eine Beeinflussung durch die Mulden und somit eine leichte Veränderung der Strömungsrichtung vorliegt, jedoch lässt sich dies auch durch den Verlauf der Höhenlinien aus den interpolierten Schichtuntergrenzen (Abb. A.8 & A.9 im Anhang) erklären, welche ähnliche Höhenverläufe darstellen. Die südlichste Grundwassermessstelle Vaub_04 weist zwar einen deutlich abgeflachteren jahreszeitlichen Verlauf auf, aus Messprotokollen ist jedoch auch zu vernehmen, dass diese auf Grund starken Bewuchses im Rohr ab Ende 2017 nicht weiterverwendet wurde. Die östlichste und oberhalb des MRS befindliche Messstelle Vaub_38 weist wiederum einen stärker ausgeprägten jahreszeitlichen Verlauf als die anderen Messstellen vor. Dies lässt annehmen, dass die jahreszeitliche Grundwasserdynamik im Zentrum des Stadtteils nur geringfügig durch die Muldenbeiträge bestimmt wird, und großteils von südöstlich zufließendem älteren Grundwasser geprägt ist.

Die muldennahen Messstellen Vaub_08R/15/40 weisen in der Grundwasserganglinie ein flacheres Auslaufen im fallenden Ast nach Hochwasserständen auf. Eine Erklärung, warum das Modell die gemessenen Wasserstände zu Niedrigwasserzeiten so deutlich unterschätzt, dürften die Wasserspiegelhöhen am Rand liefern. Die Interpolationen sind ebenfalls nur Näherungen und unterschätzen wahrscheinlich im südöstlichen Bereich die Grundwasserstände in Niedrigwasserzeiten, da dort zu wenig Messstellen zur Verfügung stehen. Eine weitere Erklärung für die Unterschätzung der Wasserstände könnten die ungenauen Muldenzuflüsse ins Grundwasser geben. Im Modell wurde für jeden Tagesschritt der Abflussanteil ins Grundwasser geleitet, welcher pro Tag aus der Versickerungsleistung maximal versickern kann. Nicht berücksichtigt wurde, dass bei vollständig gefüllter Mulde auch zeitlich verzögert an den Tagen danach, wo im Modell auf Grund des fehlenden Niederschlags kein Grundwasserbeitrag mehr stattfindet, ein Zufluss ins Grundwasser gegeben ist. In einer Weiterentwicklung des Modells sollte dies in Betracht gezogen und implementiert werden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die zersetzten Kiese, welche im Bereich dieser Messstellen unter den durchlässigeren Dreisamkiesen verlaufen (Wagenmann-Gaiser, 2004), ein derart abgeflachteres Auslaufen der Ganglinie bewirken. Im Modell wurden die beiden Sedimentschichten in diesem Bereich zusammengefasst.

Das Modell wurde grundsätzlich so kalibriert, dass der Verlauf der LHKW-Fahne bestmöglich von der Simulation abgebildet werden kann. Dadurch kann es sein, dass die Strömungsrichtungen außerhalb dieses Bereichs weniger gut vom Modell simuliert werden. Es wurde versucht, über die Randbedingung, insbesondere die Aufteilung und Anpassung der vorgegebenen Wasserspiegelhöhen an den Randzellen, das beste Mittelmaß zwischen Abbildung der LHKW-Fahne und Grundwasserständen der Messstellen zu erzielen. Beim Vergleich der modellierten Abstromfahne der Terbutrynkonzentrationen aus Mulde BGA1 mit den Grundwassergleichen der interpolierten Wasserstände lässt sich die Annahme treffen, dass hier ein anderer Strömungsverlauf zutreffender ist. GEOsens GmbH (2018) hat beispielsweise für die Interpolation der Grundwassergleichen in Abbildung 3.5 zusätzliche Messstellen zur Verfügung, woraus sich im Bereich östlich des MRS ein eher nördlicher gerichteter Strömungsverlauf annehmen lässt. Auch über die Höhenlinien der Schichtuntergrenze der Aquiferschicht (Anhang Abb. A.9) lässt sich darauf schließen. Grundsätzlich werden die Untergrundverhältnisse aber als kleinräumig sehr heterogen beschrieben (Beller Consult GmbH, 1996; Wagenmann-Gaiser, 2004). Da das Modell mit zwei unterschiedlichen k_f -Werten im Aquifer stark vereinfachte Bedingungen schafft, können nicht alle Heterogenitäten und Fließwege im Aquifer genau simuliert werden.

Für die LHKW-Schadstofffahne wurde eine konstante Massenbelastung von 100 g/Tag verwendet, welche etwas niedriger als die berechneten Frachten von GEOsens GmbH (2018) ist. Dieser Wert wurde lediglich geschätzt, da keine Daten darüber vorliegen, wie hoch die transportierte Schadstofffracht aus dem Zustrombereich von Merzhausen tatsächlich ist. Eine deutlich abweichende Massenbelastung des Aquifers im Schadensherd hätte demnach wiederum Auswirkung auf die daraus angepassten Werte der Dispersionsparameter. Die für die beste Anpassung der Schadstofffahne ermittelte Halbwertszeit von 1,89 Jahren liegt allerdings auch im Bereich der Halbwertszeit von Tetrachlorethen im Grundwasser von 1-2 Jahren, wie sie von Howard et al. (1991) angegeben wird.

Eine genaue Aussage, ob die Dispersivitäten der zersetzten Kiese tatsächlich so viel niedriger sind als die der Dreisamkiese, kann nicht getroffen werden, da keine Vergleichsstudien zu finden waren. Grundsätzlich befinden sich die ermittelten Dispersivitäten allerdings in einer Größenordnung, wie sie auch in Literaturübersichten zu Felduntersuchungen zu finden sind (Nilsson et al., 2006; Dong et al., 2018). Zech et al. (2019) berichten eine Bandbreite der α_H/α_L -Verhältnisse aus Feldversuchen von 0,01 - 0,1, womit die Ergebnisse dieser Studie vergleichende Werte liefern.

Insgesamt lässt sich sagen, dass das kalibrierte Strömungsmodell die LHKW-Konzentrationen der beobachteten Fahnenausbreitung gut simulieren kann. Es kann demzufolge auch angenommen werden, dass die Modellierung der Terbutrynkonzentrationen, unter Berücksichtigung der Unsicherheiten insbesondere auch in Bezug auf die einzelne Strömungsrichtung, realistische Ergebnisse erzielen dürfte.

4.3 Terbutryngehalte

Der Vergleich der simulierten und gemessenen Terbutrynkonzentrationen im Oberflächenabfluss der Mulden ist eher ungenau und wenig belastbar. Die gemessenen Stoffkonzentrationen sind lediglich Punktmessungen, welche keine Rückschlüsse über einen zeitlichen Verlauf geben. Dies ist beispielsweise an dem sehr hohen gemessenen Wertebereich der Konzentratationen in der Mulde zu sehen. Ein möglicher First-Flush Effekt, bei dem zu Beginn von Niederschlagsereignissen tendenziell höhere Biozidauswaschungen stattfinden (Burkhardt et al., 2007; Coutu et al., 2012), oder gegenteilig dazu, ein Verdünnungseffekt bei stärkeren Niederschlägen mit insgesamt mehr Oberflächenabfluss, ist im Modell durch die gemittelten Konzentrationen pro Tag nicht berücksichtigt. Ein exakter Vergleich von simulierten und beobachteten Werten müsste anhand der Gesamtabflussmenge und den jeweiligen Konzentrationen stattfinden. Aus FReWaB-PLUS wird die Terbutrynfracht und der Gesamtabfluss ermittelt, für eine Mulde die tatsächlich zufließende Abflussmenge zu bestimmen ist hingegen deutlich komplexer. Grundsätzlich ist jedoch zu sagen, dass sich die simulierten Werte in Mulde BGA1 in der Größenordnung der gemessenen Konzentrationen bewegen, und diese durchaus plausibilisiert.

Die Terbutrynversickerung wurde im Modell über Konzentration und Durchflussrate, und somit über die Terbutrynfracht implementiert. Damit lassen sich über die Modellergebnisse durchaus Schlüsse über die Konzentrationsabnahme von Terbutryn ziehen. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass eine deutliche Konzentrationsabnahme der Terbutryngehalte zwischen Mulde und Rigole bzw. Grundwasser vorhanden ist. Dies wurde auch von Hensen et al. (2018) im selben Untersuchungsgebiet herausgefunden. Der Vergleich der Konzentrationsabnahme aus dem simulierten MODFLOW-Modell zeigt, unter sorgfältiger Berücksichtigung der Unsicherheiten, dass ein Rückhalt von Terbutryn in der oberen Bodenschicht des MRS eine untergeordnete Rolle spielt und die verringerten Konzentrationen zu großem Teil durch Verdünnung im Aquifer bedingt werden. Bollmann et al. (2017) berichten für Terbutryn eine relativ hohe Persistenz und einen langsamen Abbau in Böden mit Halbwertszeiten von etwa 231 Tagen, was einen nennenswerten biologischen Abbau von Terbutryn beim Durchfließen der Bodenschicht eher ausschließt und die Aussage über die Konzentrationsabnahme stützt. Eine Studie von Saroos (2015), welche Tracerversuche im Muldenabschnitt BGA2 angewendet hat, um das Rückhaltevermögen der Versickerungsmulde zu überprüfen, fand heraus, dass insbesondere bei gefüllter Mulde über vermutete präferentielle Fließwege kurzweilig hohe Konzentrationsschübe der Tracerstoffe in den Rigolenkörpern messbar waren. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch Santa Maria (2013), welche beschreibt, dass insbesondere durch die oft hohen Grundwasserstände im Stadtteil Vauban, welche von unten gegen die Filterschichten drücken, voraussichtlich das Filtervermögen des MRS für Schadstoffe herabgesetzt wird. Generell wurden über die Simulation höhere Konzentration von Terbutryn im Grundwasser berechnet, was einen gewissen Rückhalt über Sorption bzw. einen Abbau in der Bodenphase hingegen durchaus erklären würde. Es ist zudem als Unsicherheit zu erwähnen, dass leicht veränderte Durchlässigkeitswerte des Aquifers wiederum den Verdünnungsgrad beeinflussen können. Bei einem k_f -Wert von $1 \cdot 10^{-4}$ m/s für die gesamte Aquiferschicht kam es dabei schon zu einer deutlichen Terbutrynakkumulation an den abstromigen Grundwassermessstellen.

Die höchsten Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser wurden in Messstelle BK

27 gemessen. Bei Betrachtung der Grundwassergleichen ist nicht anzunehmen, dass die Mulde BGA1 dazu beiträgt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Mulden BGA4 und insbesondere BGA5 zu dieser Grundwassermessstelle nennenswert beitragen. Die Mulde BGA1 mit dem kleinsten EZG weist hingegen die höchsten aus FReWaB-PLUS ermittelten Konzentrationen auf. Dies liegt daran, dass die Mulde direkt an einer Fassade liegt welche vollständig in die Mulde entwässert. Zusammen mit dem niedrigen Abfluss des EZG ergeben sich zwar hohe Konzentrationen, jedoch die geringste Terbutrynfracht aller Mulden. Im Nordgrabenstrang wird über die Mulden NGA1 und NGA4 am meisten Terbutryn ins Grundwasser eingetragen. Für diese Mulden bestehen zum Zeitpunkt dieser Ausarbeitung keine Konzentrationsmessungen in Mulde oder Rigole. Das simulierte Modell weist für die Grundwassermessstelle BK7, kurz unterhalb der Mulde NGA1, sehr gut passende Konzentrationen auf, sofern man die Terbutrynbeiträge aus Mulde BGA1 nicht berücksichtigt. Ob die Überschätzung der Konzentrationen mit einbezogener Mulde BGA1 an zu hohen infiltrierenden Konzentrationen oder, wie zuvor erörtert, an einer abweichenden Strömungsrichtung liegt, kann ohne zusätzliche Messwerte nicht beantwortet werden. Grundsätzlich ist auch ein weiterer Abbau oder Rückhalt im Grundwassersystem nicht auszuschließen. Bedingt durch die vielen Annahmen und Unsicherheiten des FReWaB-PLUS Modells und dem hier erstellten Grundwassermodell mit MODFLOW, sollte die Übereinstimmung der simulierten Werten mit den Messdaten hingegen auf Grund der starken Vereinfachung des Modells auch nicht überbewertet werden. An den beiden muldennahen Messstellen BK25 und BK30 wird auf Grund von numerischen Überschätzungen beispielsweise eine zu hohe Dispersion in den oberstromigen Grundwasserbereich simuliert. Insbesondere bei der entfernteren BK30 ist nicht mehr mit einer direkten Beeinflussung durch die Mulden zu rechnen. Die erprobten Messwerte in den drei Messstellen im Zustrom der Mulden legen hingegen die Vermutung nahe, dass eine Direktversickerung über entlang von Fassaden gezogene Kiesdrainagen einen Grundwassereintrag von Terbutryn und Bioziden aus Fassaden generell bewirken kann (Lange et al., 2017). Kiesdrainagen wurden jedoch in größerer Anzahl vorwiegend im nördlichen Gebiet des Stadtteils und abstromig der Grundwassermessstellen vorgefunden. Betrachtet man allerdings die doch eher geringe Anzahl an Fassaden im Stadtteil, die tatsächlich direkt auf versiegelte Flächen entwässern, so lässt sich erahnen, dass schon ein paar wenige Kiesdrainagen zu erhöhten Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser führen könnten.

Mit den Erkenntnissen dieser Studie über die maßgeblich verdünnungsbedingte Konzentrationsabnahme von Terbutryn im Aquifer, lassen sich demnach die Vermutungen von Lange et al. (2017) und Hensen et al. (2018) bestätigen, dass die Barrierewirkung der Bodenphase im MRS, wie es im Stadtteil Vauban besteht, für den Rückhhalt von bioziden Wirkstoffen mit ähnlichen Eigenschaften wie Terbutryn, unzureichend ist.

5 Fazit

Ziel dieser Studie war die Abschätzung und Verortung des Biozideintrags ins Grundwasser im Freiburger Stadtteil Vauban. Am Beispiel des in Fassadenfarben vorzufindenden bioziden Wirkstoffes Terbutryn wurde, nach umfangreicher Flächenkartierung des Stadtteils, über das FReWaB-PLUS Modell der Gesamtaustrag im Oberflächenabfluss berechnet. In einem weiteren Schritt wurde ein Grundwasserströmungsmodell mit der Rechensoftware MODFLOW und dem Stofftransportmodul MT3D-USGS aufgebaut. Die manuelle Modellkalibrierung fand über Grundwassermonitoringstellen und den bekannten Verlauf einer Altlastfahne im Untersuchungsgebiet statt. Terbutryneinträge wurden über das im Stadtteil bestehende Mulden-Rigolen-System (MRS) im Modell implementiert. Modellierte Terbutrynkonzentrationen konnten über vorhandene Messungen aus Mulden, Rigolen und Grundwasser analysiert und plausibilisiert werden.

5.1 Schlussfolgerung

Auf Grund der guten Datenverfügbarkeit im Studiengebiet, insbesondere durch die Vielzahl an Messstellen, konnten über das MODFLOW Modell insgesamt verhältnismäßig gute, mit den beobachteten Werten übereinstimmende, Grundwasserstände simuliert werden. Die Wasserspiegel im Zentrum des Untersuchungsgebiets werden dabei tendenziell weniger gut repräsentiert als äußere, den Rändern nahe Gebiete. Bei niedrigen Grundwasserständen werden die muldennahen Gebiete im Zentrum des Stadtteils deutlich schlechter simuliert als bei hohen Grundwasserständen. Besser angepasste und interpolierte Wasserspiegelhöhen der Randbedingungen an den südlichen Rändern könnten mutmaßlich bessere Ergebnisse erzielen. Die starke Vereinfachung des Modells mit lediglich zwei unterschiedlichen Durchlässigkeitszonen in der Aquiferschicht, welche den kleinräumigen Heterogenitäten in der Geologie entgegen steht, kann dies zudem erklären. Grundsätzlich kann das Modell die zeitliche Variation im Jahresverlauf hingegen ausreichend gut abbilden. Der Verlauf der beobachteten Altlastfahne der LHKW-Konzentrationen konnte im Modell mittels eines Abbaus 1. Ordnung, mit einer kalibrierten Halbwertszeit wie sie auch in vergleichender Literatur angegeben wird, mit nur geringen Abweichungen simuliert werden. Da die Modellanpassung vorwiegend unter Betrachtung eines passenden Verlaufs der Altlastfahne durchgeführt wurde, ist anzumerken, dass sich zwar bessere Ergebnisse der Wasserstände an den Messstellen erzielen lassen, dies aber nur durch Hinnahme einer weniger gut simulierten Schadstofffahne erzielt werden könnte.

Die simulierten Terbutrynkonzentrationen aus FReWaB-PLUS im Oberflächenabfluss ergaben im Vergleich mit den gemessenen Werten zweier Mulden-Einzugsgebiete plausible Ergebnisse in ähnlicher Größenordnung (10-200 ng/l), wenngleich die beobachteten Konzentrationen eher überschätzt werden. Es konnte in dieser Studie zudem gezeigt werden, dass die gemessene Konzentrationsabnahme von Mulde zu Grundwasser großteils bedingt durch die Verdünnung im Aquifer ist. Die Vermutung, dass die Barrierewirkung der organischen Deckschicht des MRS für biozide Wirkstoffe mit ähnlichen persistenten Eigenschaften wie Terbutryn unzureichend ist (Hensen et al., 2018; Lange et al., 2017), wird durch diese Studie bestätigt.

Für die Simulationsdauer von 998 Tagen konnte ein durchschnittlicher jährlicher Grundwassereintrag über das im Stadtteil bestehende MRS von rund 1,44 g Terbutryn simuliert werden. Dies entspricht in etwa 40 % der modellierten Tebutrynfracht aus dem gesamten Oberflächenabfluss des Studiengebiets. Im Stadtteil Vauban kann somit von einem beträchlichen Schadstoffeintrag über das Versickerungssystem ins Grundwasser ausgegangen werden. Fehlerquellen und Unsicherheiten liegen dabei grundsätzlich bei der Terbutrynberechnung über FReWaB-PLUS, den angenommenen Versickerungsleistungen der Mulden und dem Strömungs- und Stofftransportmodell und wurden ausführlich diskutiert. Diese konnten zwar nicht quantifiziert werden, dürften letztlich aber hoch sein.

Das MRS wurde in dieser Studie als Haupteintragspfad von Terbutryn im Grundwasser identifiziert. Konzentrationen in Messstellen im Grundwasserabstrom der Versickerungsmulden weisen, unter Berücksichtigung der Unsicherheiten und einem nicht ausschließbaren Rückhalt oder Abbau, ähnliche Größenordnungen (ca. 1-11 ng/l) wie die beobachteten Werte (ca. 0-8 ng/l) auf. Der mit Abstand höchste Terbutryneintrag stammt grundsätzlich aus dem Muldeneinzugsgebiet BGA1 mit der höchsten Anzahl von an (teil-)versiegelte Flächen angeschlossenen Fassaden. Die maximale Versickerungsleistung ist jedoch zudem ausschlaggebend für den Gesamteintrag. Die Mulden BGA5 sowie NGA1 und NGA4 ergaben in der Modellierung zudem höhere Terbutryneinträge als die restlichen Muldenabschnitte. Die einzelnen vom Modell vorhergesagten Strömungsrichtungen konnten hingegen nicht immer verifiziert werden. Eine von der Modellierung abweichende Strömungsrichtung für die Versickerungsmulde BGA1 mit den höchsten Konzentrationen könnte deutlich überschätzte Konzentrationen im Abstrom erklären. Eine Beeinflussung der möglicherweise unzutreffenden Strömungsrichtungen des Modells auf die Aussage, dass die Konzentrationsabnahme von Mulde zu Grundwasser durch Verdünnung bewirkt ist, lässt sich jedoch ausschließen.

5.2 Ausblick und Empfehlungen

Diese Studie hat ausschließlich den Einfluss des MRS auf das Grundwasser untersucht. Erhöhte Konzentrationen von Terbutryn und anderen Bioziden wurden jedoch auch in Messstellen im Grundwasseranstrom der Mulden nachgewiesen. Sobald der Flächentyp Kiesdrainage im FReWaB-PLUS Modell funktionsfähig implementiert ist, könnte eine Abschätzung des Einflusses von Kiesdrainagen mittels dem in dieser Studie entwickelten MODFLOW Modell untersucht werden. Eine Anpassung der Rasterauflösung ist dann möglicherweise sinnvoll.

Auf Grund fehlender Messsdaten hat kein Abgleich der infiltrierten Abflussmenge, welche über die experimentell ermittelten Versickerungsleistungen der einzelnen Mulden implementiert wurde, mit der Abflussmenge im Überlauf des MRS stattgefunden. In einem weiteren Schritt sollte dies weiter untersucht werden um auch die Gesamteinträge von Terbutryn weiter zu plausibilisieren.

Aufbauend auf die abgeschätzte Konzentrationsabnahme durch Verdünnung im Grundwasser kann weitergehend eine Abschätzung des Rückhalts bzw. Abbaus von Terbutryn in der Bodenschicht der Versickerungsmulde durchgeführt werden.

Zusätzliche Messungen sollten in den Mulden und Rigolen im oberen Nordgraben und unteren Boulevardgraben erhoben werden. Dadurch könnten zudem die im Modell unsicheren Strömungsrichtungen im Grundwasser untersucht werden.

Das MODFLOW Modell wurde insgesamt nur über manuelle Kalibrierung und ändern der Modellparameter angepasst. Darauf aufbauend wäre es sinnvoll, eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen um Parameter mit großem Einfluss auf die Modellergebnisse zu identifizieren. Über eine automatisierte Kalibierungssoftware, beispielsweise PEST++, könnten für diese Parameter nach besseren Lösungen, wie es die vorliegende Studie erzielen konnte, gesucht werden.
Literaturverzeichnis

- Allaire, J. J., Xie, Y., McPherson, J., Luraschi, J., Ushey, K., Atkins, A., Wickham, H., Cheng, J., Chang, W. und Iannone, R. (2020), "rmarkdown: Dynamic Documents for R: R package version 2.4".
 URL: https://rmarkdown.rstudio.com
- Anderson, M. P., Woessner, W. W. und Hunt, R. J. (2015), Applied groundwater modeling: Simulation of flow and advective transport, second edition edn, Elsevier, Amsterdam.
- Bedekar, V., Morway, E. D., Langevin, C. D. und Tonkin, M. (2016a), "MT3D-USGS version 1.0.0: Groundwater Solute Transport Simulator for MODFLOW: U.S. Geological Survey Software Release".

URL: https://www.usgs.gov/software/mt3d-usgs-groundwater-solute-transportsimulator-modflow

- Bedekar, V., Morway, E. D., Langevin, C. D. und Tonkin, M. J. (2016b), "MT3D-USGS version 1: A U.S. Geological Survey release of MT3DMS updated with new and expanded transport capabilities for use with MODFLOW", Reston, VA. URL: http://pubs.er.usgs.gov/publication/tm6A53
- Beller Consult GmbH (1996), "Entwässerungstechnische Erschließung des ehemaligen Kasernengeländes Vauban: Entwurfs- und Genehmigungsplanung, Teil2: Oberflächenentwässerung", Stadt Freiburg.
- Beller Consult GmbH (2004), "Entwässerungstechnische Erschließung Vauban, Endausbau Graben Nord, 2.BA: Längsschnitt".
- Bester, K., Vollertsen, J. und Bollmann, U. E., eds (2014), Water driven leaching of biocides from paints and renders: Methods for the improvement of emissionscenarios concerning biocides in buildings, Vol. no. 156 of Pesticides research, Environmental Protection Agency.
- Bollmann, U. E., Fernández-Calviño, D., Brandt, K. K., Storgaard, M. S., Sanderson, H. und Bester, K. (2017), "Biocide Runoff from Building Facades: Degradation Kinetics in Soil", *Environmental science & technology* 51(7), 3694–3702.
- Bollmann, U. E., Minelgaite, G., Schlüsener, M., Ternes, T., Vollertsen, J. und Bester, K. (2016), "Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions", *Environmental science & technology* 50(8), 4289–4295.

- Bollmann, U. E., Vollertsen, J., Carmeliet, J. und Bester, K. (2014), "Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - concentrations, mass loads and emission processes", *Water research* 56, 66–76.
- Bronger, A. (1969), "Zur Klimageschichte des Quartärs von Südbaden auf bodengeographischer Grundlage.", *Petermanns geogr. Mitt.* **113**, 112–124.
- Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Boller, M., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R. und Simmler, H. (2009), "Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer", *Environmental Sciences Europe* 21(1), 36–47.
- Burkhardt, M., Kupper, T., Hean, S., Haag, R., Schmid, P., Kohler, M. und Boller, M. (2007), "Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems", Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 56(12), 63–67.
- Burkhardt, M., Kupper, T., Rossi, L., Chèvre, N., Singer, H., Alder, A. und Boller, M. (2005), "Biozide in Fassadenbeschichtungen: Auswaschung mit Folgen", COVISS 7, 6–9.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Carmeliet, J., Boller, M. und Wangler, T. (2012), "Leaching of biocides from façades under natural weather conditions", *Environmental science & technology* 46(10), 5497–5503.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Schmid, P., Hean, S., Lamani, X., Bester, K. und Boller, M. (2011), "Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff", *Water science and technology : a journal of the International* Association on Water Pollution Research 63(9), 1974–1982.
- Coutu, S., Rota, C., Rossi, L. und Barry, D. A. (2012), "Modelling city-scale facade leaching of biocide by rainfall", *Water research* 46(11), 3525–3534.
- Dong, S., Dai, Z., Li, J. und Zhou, W. (2018), "The scale dependence of dispersivity in multi-facies heterogeneous formations", *Carbonates and Evaporites* **33**(1), 161–165.
- Durak, J., Rokoszak, T., Skiba, A., Furman, P. und Styszko, K. (2020), "Environmental risk assessment of priority biocidal substances on Polish surface water sample", *Environmental science and pollution research international*.
- Europäisches Parlament und Rat (2012), "Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten".

URL: [Abgerufen am 28.12.2020] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32012R0528

Europäisches Parlament und Rat (2013), "Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik".

URL: [Abgerufen am 30.12.2020] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039

- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L. P. und Elsner, M. (2013), "Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities", *Science* (New York, N.Y.) **341**(6147), 752–758.
- Freeze, R. A. und Cherry, J. A. (1979), Groundwater, © 1979, 16 print edn, Englewood Cliffs, N.J., USA, Prentice-Hall, Inc.
- Gallé, T., Bayerle, M., Pittois, D. und Huck, V. (2020), "Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs", *Water research* 173, 115533.
- GEOsens GmbH (2013), "Vauban, Freiburg: Grundwasser-Monitoring 2012".
- GEOsens GmbH (2017), "Vauban, Freiburg: ENA-Anwendung und Grundwasser-Monitoring 2016".
- GEOsens GmbH (2018), "Vauban, Freiburg: ENA-Anwendung und Grundwasser-Monitoring: 1. Quartal 2017 bis 2. Quartal 2018".
- Gräler, B., Pebesma, E. und Heuvelink, G. (2016), "Spatio-Temporal Interpolation using gstat.", The R Journal 8(1), 204-218.
- Groschopf, R., Kessler, G., Leiber, J., Maus, H., Ohmert, W., Schreiner, A. und Wimmenauer, W. (1996), "Erläuterungen zur geologischen Karte von Freiburg im Breisgau und Umgebung 1:50 000.", *GLA* (3., erg. Aufl.).
- Harbaugh, A. W. (2005), "MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular ground-water model – the GroundWater Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16.".
- Hensen, B., Lange, J., Jackisch, N., Zieger, F., Olsson, O. und Kümmerer, K. (2018), "Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems", *Water research* 144, 413–423.

- Howard, P. H., Boethling, R. S., Jarvis, W. F., Meylan, W. M., Michalenko, E. M. und Printup, H. T. (1991), Handbook of Environmental Degradation Rates, CRC Press.
- Jackisch, N., Brendt, T., Weiler, M. und Lange, J. (2013), "Evaluierung der Regenwasserbewirtschaftung im Vaubangelände, Freiburg i. Br. - unter besonderer Berücksichtigung von Gründächern und Vegetation, Endbericht".
- Johnson, A. I. (1967), "Specific Yield Compilation of Specific Yields for Various Materials", Geological Survey Water Supply Paper 1662-D.
- Kolar, B. und Finizio, A. (2017), "Assessment of environmental risks to groundwater ecosystems related to use of veterinary medicinal products", *Regulatory toxicology* and pharmacology : RTP 88, 303–309.
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2002), "Verordnung (EG) Nr. 2076/2002 der Kommission vom 20. November 2002 zur Verlängerung der Frist gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und über die Nichtaufnahme bestimmter Wirkstoffe in AnhangI dieser Richtlinie sowie den Widerruf der Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit diesen Wirkstoffen".

URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32002R2076 [Abgerufen am 26.12.2020]

- Krämer, A. und Engel, J. (2018), "MUTReWa Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im regionalen Wassermanagement: Schlussbericht der Teilprojekte 4 und 9: Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2015-31.05.2018".
- Kresmann, S., Arokia, A. H. R., Koch, C. und Sures, B. (2018), "Ecotoxicological potential of the biocides terbutryn, octhilinone and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways?", *The Science of the total environment* 625, 900–908.
- Lange, J., Olsson, O., Jackisch, N., Weber, T., Hensen, B., Zieger, F., Schuetz, T. und Kümmerer, K. (2017), "Urbane Regenwasserversickerung als Eintragspfad für biozide Wirkstoffe in das Grundwasser?", Korrespondenz Wasserwirtschaft 4, 198–202.
- Langevin, C. D., Hughes, J. D., Banta, E., Provost, A., Niswonger, R. und Panday, S. (2020), "MODFLOW 6, the U.S. Geological Survey Modular Hydrologic Model version 6.2.0".

 $\textbf{URL:}\ https://www.usgs.gov/software/modflow-6-usgs-modular-hydrologic-model and the second seco$

Langevin, C. D., Hughes, J. D., Banta, E. R., Niswonger, R. G., Panday, S. und Provost,
A. M. (2017), "Documentation for the MODFLOW 6 Groundwater Flow Model",
U.S. Geological Survey.

URL: http://pubs.er.usgs.gov/publication/tm6A55

- Launay, M. A., Dittmer, U. und Steinmetz, H. (2016), "Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes", *Water research* 104, 82–92.
- Mennekes, D. (2017), Modellierung des Biozidaustrags im Stadtteil Vauban Freiburg i. Br., Bachelorarbeit, Professur für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Nilsson, B., Højberg, A. L., Refsgaard, J. C. und Troldborg, L. (2006), "Uncertainty in geological and hydrogeological data", *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 3(4), 2675–2706.
- Nowell, L. H., Moran, P. W., Schmidt, T. S., Norman, J. E., Nakagaki, N., Shoda, M. E., Mahler, B. J., van Metre, P. C., Stone, W. W., Sandstrom, M. W. und Hladik, M. L. (2018), "Complex mixtures of dissolved pesticides show potential aquatic toxicity in a synoptic study of Midwestern U.S. streams", *The Science of the total environment* 613-614, 1469–1488.
- Opferkuch, F. (2012), Untersuchung zur Beeinträchtigung der Sickerfähigkeit von Böden, Bachelorarbeit, Professur für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Paijens, C., Bressy, A., Frère, B. und Moilleron, R. (2019), "Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment", *Environmental science and pollu*tion research international 27(4), 3768–3791.
- Paijens, C., Bressy, A., Frère, B., Tedoldi, D., Mailler, R., Rocher, V., Neveu, P. und Moilleron, R. (2021), "Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale", *Journal of hazardous materials* 402, 123765.
- Paulus, W., ed. (2005), Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook, Springer, Dordrecht.
- Sacher, H. P. (1983), Berücksichtigung von Unsicherheiten bei der Parameterschätzung für mathematisch-numerische Grundwassermodelle, Dissertation, Institut für Wasserbau u. Wasserwirtschaft, Rhein.-Westfäl. Technische Hochschule Aachen.
- Santa Maria, L. (2013), Die Anwendung natürlicher Tracer im Stadtgebiet zur Untersuchung der Beeinflussung des Grundwassers durch Regenwasser-Versickerungsanlagen, Masterarbeit, Professur für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

- Saroos, M. (2015), Are Stormwater Infiltration Systems comprising the Qualitity of our Groundwater, Masterarbeit, Professur für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Sauer, F. (2017), Microbicides in Coatings, European Coatings, 1st ed. edn, Vincentz Network, Hannover.
- Schoknecht, U., Gruycheva, J., Mathies, H., Bergmann, H. und Burkhardt, M. (2009), "Leaching of biocides used in façade coatings under laboratory test conditions", *Environmental science & technology* 43(24), 9321–9328.
- Stadt Freiburg im Breisgau (2014), "Quartier Vauban Von der Kaserne zum Stadtteil: Abschlussbericht zur Entwicklungsmaßnahme Vauban | 1992 - 2014".
- Stadt Freiburg im Breisgau (2020), "Statistisches Jahrbuch 2020".
- Vega-Garcia, P., Schwerd, R., Scherer, C., Schwitalla, C., Johann, S., Rommel, S. H. und Helmreich, B. (2020), "Influence of façade orientation on the leaching of biocides from building façades covered with mortars and plasters", *The Science of the total* environment **734**.
- Wagenmann-Gaiser, K. (2004), Geotechnische Untersuchung im Bereich des ehemaligen Militärgeländes "Vauban", Stadt Freiburg i. Br., Diplomarbeit, Geologisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Winston, R. B. (2019), "ModelMuse Version 4: A graphical user interface for MOD-FLOW 6", Reston, VA.
 URL: http://pubs.er.usgs.gov/publication/sir20195036
- Wittmer, I. K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H. und Stamm, C. (2011), "Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides", *The Science of* the total environment 409(5), 920–932.
- Yang, X., van der Zee, S. E. A. T. M., Gai, L., Wesseling, J. G., Ritsema, C. J. und Geissen, V. (2016), "Integration of transport concepts for risk assessment of pesticide erosion", *The Science of the total environment* 551-552, 563–570.
- Younger, P. L. (1993), "Simple generalized methods for estimating aquifer storage parameters", Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 26(2), 127–135.
- Zech, A., Attinger, S., Bellin, A., Cvetkovic, V., Dietrich, P., Fiori, A., Teutsch, G. und Dagan, G. (2019), "A Critical Analysis of Transverse Dispersivity Field Data", *Ground water* 57(4), 632–639.

Anhang



Abbildung A.1: Beispiel von zwei Gebäuden mit Fassadenumrandung, die Abfluss auffangen. Fassadenabfluss wird aufgefangen und geht in Mulde bzw. Mischkanal.



Abbildung A.2: Links: Fahlradhütte mit Dachabfluss in Wiese. Rechts: Fahrradhütte mit begrüntem Dach und Teilabfluss in Mulde.



Abbildung A.3: Links: Glasgarage eingezeichnet als Straßenpolygon. Rechts: Blockheizkraftwerk und eigene Verickerungsmulde im Vordergrund, eingezeichnet als Wiesenpolygon.



Abbildung A.4: Beispiel für Fassade, welche auf eine (teil-)versiegelte Fläche entwässert, bei der der Abfluss aber durch die Abflussvorrichtung in die angrenzende Wiese geleitet wird und dort versickert. Versiegelte Flächen wurden als Wiesenpolygon aufgenommen.



Abbildung A.5: Beispiele bei denen keine Kiesdrainage angenommen wurde. In beiden Fällen liegen nach Ansicht des Autors nur oberflächliche Kiesanschüttungen als Spritzschutz vor.



Abbildung A.6: Beispiel für eine eingezeichnete Kiesdrainage.



Abbildung A.7: Beispiel für die über das Kriging-Verfahren interpolierten Grundwasserstände zum 1. Zeitschritt am 09.04.2015 wie sie für die Randbedingungen in MODFLOW Verwendung fanden.



Abbildung A.8: Über das Kriging-Verfahren interpolierte Schichtuntergrenze der oberen Schichtgruppe in mNN wie sie für das MODFLOW Modell verwendet wurde. Farbdarstellung der Zellen zur besseren Veranschaulichung in 1 m Schritte zusammengefasst.



Abbildung A.9: Über das Kriging-Verfahren interpolierte Schichtuntergrenze der unteren Aquiferschicht in mNN wie sie für das MODFLOW Modell verwendet wurde. Farbdarstellung der Zellen zur besseren Veranschaulichung in 1 m Schritte zusammengefasst.

Die Grundwasserneubildungsraten der verschiedenen Teil-EZGs ist am Beispiel des 9. Tagesschritts (MODFLOW) in Abbildung A.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die höchsten Infiltrationsraten in den EZGs ohne Bebauung bzw. versiegelte Flächen vorliegen. Dies trifft auf die südliche Wiesenfläche nahe des Dorfbaches, sowie die kleinen EZGs der Muldenflächen zu. Die niedrigste Neubildungsrate ist im EZG der Mulde BGA1, mit höchstem Versiegelungsgrad, zu finden. Da FReWaB-PLUS die Grundwasserneubildung nicht für jede Einzelfläche, sondern nur für zusammengefasste Flächentypen ausgibt, kann diese lediglich über die EZG-Größe in das MODFLOW Modell eingebracht werden. Insgesamt liegen dabei jedoch für die meisten Mulden-EZGs die Neubildungsraten relativ nahe beieinander. Man könnte EZGs demnach auch zusammenfassen um das MODFLOW-Modell effizienter zu gestalten.



Abbildung A.10: Flächenhafte Grundwasserneubildungsraten in den Teil-EZGs der Mulden bzw. des Mischkanals während des 9. Zeitschritts in MODFLOW. Neubildungsraten in m/s. während eines Niederschlagevents mit einer Tagessumme von 33,5mm.

Abbildung A.11 zeigt die simulierte LHKW-Fahne während den Anfängen der Kalibirierungsschritte. Hierbei sind zur besseren Anschaulichkeit lediglich die Dispersivitäten des finalen Modells integriert. Die Fahne ist noch ohne Anpassung der k_f -Werte und CHD-Randbedinungen, sowie ohne die Halbwertszeit simuliert. Es ist zu sehen, dass dabei der Richtungsverlauf der beobachteten Schadstofffahne nicht verfolgt werden kann. Die simulierte Fahne zieht zu weit nördlich an den beiden Messstellen BK20 & BK40 vorbei. Zudem ist zu erkennen, dass ohne den eingebauten Abbau 1. Ordnung die Konzentrationen auch noch am Austritt des Modellrands äußerst hoch sind.



Abbildung A.11: Simulierte LHKW-Fahne ohne Anpassung der CHD-Randbedingungen, ohne abweichenden k_f -Wert der zersetzten Kiese und ohne implementierte Halbwertszeit.

Abbildung A.12 zeigt die Terbutrynkonzentrationen im Grundwasser an den 7 Grundwassermessstellen für den Vergleichsfall mit einer Durchlässigkeit von $k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s für die gesamte Aquiferschicht wie sie in der Literatur geschätzt wird. Es ist zu sehen, dass durch die niedrigeren Leitfähigkeitswerte die Terbutryngehalte im Grundwasser insgesamt höher ausfallen als mit den verwendeten (kalibrierten) k_f -Werten von $6 \cdot 10^{-4}$ m/s (Dreisamkiese) und $3 \cdot 10^{-4}$ m/s (zersetzte Kiese). Es fällt aber zudem auf, dass es dadurch, insbesondere an den durch die Mulde BGA1 beeinflussten Messstellen BK7, BK20 und BK40, zu einer deutlichen Terbutrynakkumulation im Grundwasser kommt.



Abbildung A.12: Terbutrynkonzentrationen bei $k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s für gesamte Aquiferschicht.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Ort, Datum

Unterschrift