



Ermittlung von Stoff-Frachten in Fließgewässern

Probenahmenstrategien und
Berechnungsverfahren





Länderarbeitsgemeinschaft Wasser

Ermittlung von Stoff-Frachten in Fließgewässern

Probenahmestrategien und Berechnungsverfahren

Bearbeitet von

Herrn Dipl.-Math.techn. Michael Hilden

in Zusammenarbeit mit dem LAWA-Arbeitskreis

„Qualitative Hydrologie der Fließgewässer“ (QHF)

und einer beauftragten Expertengruppe

Hannover, im Mai 2003

Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
unter Vorsitz des Niedersächsischen Umweltministerium

Nachdruck oder Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Herausgebers
gestattet.

Die vorliegende Veröffentlichung ist zu beziehen bei der

Kulturbuch-Verlag GmbH
Postfach 47 04 49, 12313 Berlin,
Tel: 030/661 84 84; Fax: 030/661 78 28
E-Mail: kbvinfo@www.kulturbuch-verlag.de

Der Preis beträgt 7,50 € zzgl. Porto und Verpackung

ISBN: 3-88961-242-3

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Bedeutung von Stofffrachten	5
2. Veranlassung	5
3. Definition der Jahresfracht	6
4. Datengrundlage	8
4.1 Abfluss- und Konzentrationsmessung	8
4.2 Probenahmestrategie	8
5. Frachtberechnungsverfahren	10
5.1. Frachtberechnungsverfahren für Einzelprobenahme	10
5.1.1 Standardverfahren	10
5.1.2 Weitergehende Verfahren	13
5.2. Frachtberechnungsverfahren für Mischprobenahme	15
5.2.1 Standardverfahren	15
5.2.2 Weitergehende Verfahren	15
6. Untersuchungsmethodik	16
6.1 Datenmaterial	16
6.2 Vorgehensweise	17
6.3 Simulation von Probenahmestrategien	17
7. Abhängigkeiten der Frachtschätzung	20
7.1 Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt	20
7.2 Abhängigkeit von der Probenahmeart und der -frequenz	27
7.2.1 Qualitative Abhängigkeiten	27
7.2.2 Quantitative Abhängigkeiten	28
7.3 Abhängigkeit vom Frachtschätzverfahren	32
7.3.1 Einzelprobenahmestrategie	32
7.3.2 Mischprobenahmestrategie	37

8. Interpretation der Ergebnisse	38
8.1 Relativierung der Ergebnisse mit weiteren Fehlermöglichkeiten der Frachtermittlung	38
8.2 Die systematischen Abweichungen der Ergebnisse bei Mischprobenahme	39
8.3 Vergleich der Frachtberechnungsverfahren für Einzelprobenahme	43
8.3.1 Der Vorteil der abflusskorrigierten Standardmethode für die Einzelprobenahmestrategie	43
8.3.2 Weitergehende Frachtberechnungsverfahren im Vergleich	47
9. Weitere Aspekte der Frachtermittlung	51
9.1 Fehlermöglichkeiten in der Datengrundlage	51
9.1.1 Fehlerpotential der Abflusswerte	51
9.1.2 Fehlerpotential der Konzentrationswerte	52
9.1.3 Fehlerpotential der Frachtermittlung	54
9.2 „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“	56
9.3 Nichtäquidistante Probenahmestrategien	58
9.4 Frachtermittlung für schwebstoffgebundene Stoffe	59
10. Zusammenfassung und Empfehlungen	61
Literatur	62
Anhang A - D	

1. Bedeutung von Stofffrachten

Wichtige Aussagen zur Entwicklung der Gewässerbelastung können durch die Ermittlung von Stofffrachten und Analysen ihrer zeitlichen und räumlichen Variabilitäten gewonnen werden. Dadurch können Trends, aber auch Quellen und Senken von Stoffen erkannt werden.

Frachten dienen zur Bilanzierung und zum Vergleich von Stoffeinträgen in Fließgewässer. Dabei kann die Wirksamkeit getroffener Maßnahmen zur Verringerung von Stoffeinträgen dokumentiert und gegebenenfalls weiterer Handlungsbedarf aufgezeigt werden.

Weiterhin werden Frachten zur Überprüfung von Zielen des Gewässerschutzes herangezogen. Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) forderte z.B. im Rhein eine Reduzierung der Stoffjahresfrachten bestimmter Problemstoffe um 50% für den Zeitraum 1985 bis 1995. Das Bundesumweltministerium vereinbarte mit der deutschen chemischen Industrie eine Verminderung der EDTA-Frachten um 50%.

Vor allem geben die Frachten an den Mündungen der großen Ströme die Stoffeinträge in die Meere an, was in Deutschland insbesondere zum Schutze der Nord- und Ostsee von hoher Bedeutung ist.

2. Veranlassung

Die Ermittlung valider Stofffrachten ist somit zur Beschreibung der Gewässerbelastung wesentlich. Untersuchungen zeigen jedoch, dass dies methodisch keineswegs trivial ist. So konnten in [1] und [2] z.T. erhebliche Fehlermöglichkeiten (z.B. Abweichungen von 50% bis zu 100% und mehr) aufgezeigt werden. Die Zuverlässigkeit von Aussagen zu Trends und zur Erfüllung von Verminderungszielen steht und fällt aber insbesondere mit der Richtigkeit der Schätzung der Fracht.

Die zunehmende Bedeutung von Frachten und die evidente Forderung nach verlässlichen und validen Berechnungsergebnissen gaben dem Arbeitskreis „Qualitative Hydrologie der Fließgewässer“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AK „QHF“) Anlass, sich der Problematik vertieft zuzuwenden.

Die vorliegende Ausarbeitung basiert auf Untersuchungen und Berechnungen des DVWK-Fachausschusses 1.2 „Gewässergüteuntersuchungen“, der rheinland-pfälzischen Wasserwirtschaftsverwaltung [1] und der Bundesanstalt für Gewässerkunde [2].

Zunächst wird ein Überblick über die Definition der Fracht, über Probenahmestrategien und den daraus resultierenden Datengrundlagen und über Frachtschätzverfahren gegeben.

Auf dieser Basis werden verschiedene Fehlerquellen der Frachtermittlung analysiert. Im Mittelpunkt stehen Untersuchungen zur Abhängigkeit des Frachtschätzfehlers von der

Probenahmestrategie und dem Berechnungsverfahren. Um die jeweiligen Abhängigkeiten klar und ungestört aufzeigen zu können, bleiben die möglichen Fehler in der Datengrundlage zunächst unberücksichtigt. Die Ergebnisse werden anschließend anhand des Fehlerpotenzials der Datengrundlage (z.B. Analytik) relativiert. Ausgehend von den Ergebnissen und ihrer Interpretation werden Empfehlungen zur Frachtermittlung abgeleitet.

Zusätzlich werden weitere Aspekte der Frachtermittlung, wie z.B. „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“, nichtäquidistante Probenahmestrategien und Frachtermittlung schwebstoffgebundener Kenngrößen abgehandelt.

Ziel ist es, auf der Basis der vorgestellten Untersuchungen Empfehlungen für eine möglichst valide Frachtermittlung zu geben.

3. Definition der Jahresfracht

Da in der wasserwirtschaftlichen Praxis in der Regel Jahresfrachten Verwendung finden, beziehen sich die folgenden Ausführungen auf Messzeiträume von Jahren. Bei anderen Zeiträumen, wie z.B. Monate oder Wochen, sind diese Zeitintervalle für das Messjahr einzusetzen.

Die **Jahresfracht** ist die Stoffmasse, die innerhalb eines Jahres durch einen Fließquerschnitt eines Flusses transportiert wird. Die zugrunde liegenden Messgrößen sind die **Konzentration** c [$\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ bzw. $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$] und der **Abfluss** Q [$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$] (hier wird darunter der Durchfluss verstanden). Beide sind z.T. stark variierende Messgrößen mit ausgeprägten Jahres-, Monats- und Wochengängen. Die Abhängigkeit der Ganglinien von der Zeit t wird durch die Schreibweise $c(t)$ und $Q(t)$ verdeutlicht.

Nimmt man an, dass die gemessene Konzentration für den gesamten Fließquerschnitt repräsentativ ist, so ergibt sich der **Transport** T als das Produkt von Abfluss und Konzentration

$$T(t) = \frac{1}{1000} Q(t) \cdot c(t) \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \text{ bzw. } \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right].$$

Die **Jahresfracht** F ist die Summe bzw. das Integral des Transportes über das gesamte Messjahr

$$F = \frac{1}{1000} \int_{\text{Messjahr}} T(t) dt = \frac{1}{1000 \cdot 1000} \int_{\text{Messjahr}} Q(t) \cdot c(t) dt \quad [\text{kg bzw. t}].$$

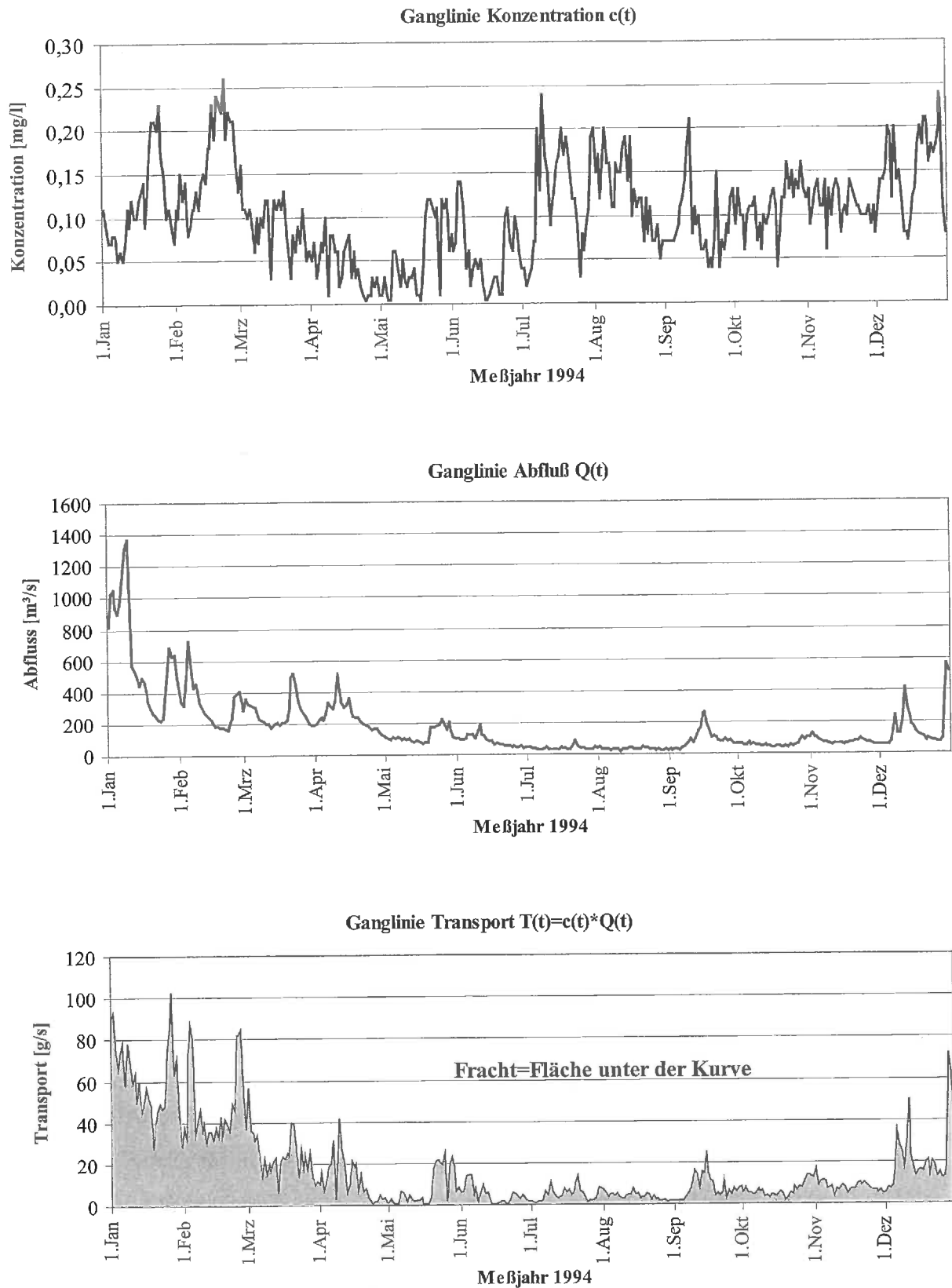


Abbildung 1a,b,c: Ganglinien $c(t)$, $Q(t)$ und $T(t) = Q(t) \cdot c(t)$ ($\text{NH}_4\text{-N}$, Palzem, Mosel, 1994).

In den Abbildungen 1a und 1b sind beispielhaft die Ganglinien des Abflusses $Q(t)$ und der Konzentration $c(t)$ (Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Messstelle Palzem, Mosel, 1994) dargestellt. In Abbildung 1c sind diese beiden Ganglinien zu einer Transportganglinie $T(t) = Q(t) \cdot c(t)$ zusammengefasst, die Fracht F entspricht der Fläche unter der Kurve.

4. Datengrundlage

4.1 Abfluss- und Konzentrationsmessung

Grundlage der Frachtermittlung sind, wie oben in der Definition beschrieben, Messungen von Abflüssen und Stoffkonzentrationen, die als repräsentativ für den gesamten Fließquerschnitt angenommen werden. Diese sind mit statistischen und systematischen Messfehlern behaftet, worauf in 9.1 und in [2] näher eingegangen wird.

Zur Berechnung der Jahresfracht wird die Kenntnis der Ganglinien von Konzentration und Abfluss benötigt. Die Abflüsse liegen als kontinuierlich gemessene Ganglinie vor. Diese werden in der Regel aus bekannten Wasserstands-Abfluss-Beziehungen aus über 15 Minuten gemittelten Pegelmessungen ermittelt. Für die Frachtermittlung werden daraus in der Praxis Tagesmittelwerte erzeugt.

Aufgrund des z.T. hohen personellen, finanziellen und technischen Aufwandes und der begrenzten Analysekapazitäten können die Konzentrationsganglinien für die Mehrzahl der chemisch-physikalischen Kenngrößen nicht vollständig erfasst werden. Die Überwachung der Wasserbeschaffenheit erfolgt üblicherweise durch die Entnahme von Wasserproben und nachfolgender analytischer Untersuchung. Hier finden im Rahmen von Untersuchungsprogrammen verschiedenen Probenahmestrategien Anwendung, aus denen unterschiedliche Datengrundlagen resultieren.

4.2 Probenahmestrategie

Untersuchungsprogramme werden zielorientiert zur Beantwortung wasserwirtschaftlicher Fragestellungen aufgestellt. Diese Fragestellungen sind oft komplexer Natur und decken gleichzeitig eine Vielzahl verschiedener Bereiche ab (z.B. Frachtberechnungen, Vergleich mit Zielvorgaben, Aufspüren von Einleitungen, u.a.). Daraus resultiert die Wahl einer zur Beantwortung der Fragestellungen geeigneten Probenahmestrategie. Diese muss an weitere Randbedingungen, wie z.B. die technische Durchführbarkeit (z.B. stoffspezifische Eigenschaften, Analysekapazität, Kostenaufwand), die Harmonisierung innerhalb von Untersuchungsprogrammen (z.B. von Flussgebietskommissionen) oder auch an die Kontinuität bisheriger Probenahmestrategien angepasst werden.

Die Probenahmestrategien unterscheiden sich hinsichtlich

- **der Probenahmeart:**

Grundsätzlich bieten sich zwei Möglichkeiten der Probenahmeart: die Einzelprobenahme (E) und die Mischprobenahme (M).

Bei der ***Einzelprobenahme*** werden in regelmäßigen Zeitintervallen Stichproben entnommen und auf Inhaltsstoffe analysiert. Somit spiegelt ein Messwert genau den Zustand im Augenblick der Probenahme wider. In der wasserwirtschaftlichen Praxis wird er als „repräsentativ“ für das jeweilige Messintervall angesehen. Bei äquidistanter Probenahme erfolgt die Beprobung im Regelfall in der Mitte des Zeitintervalls. In Ausnahmefällen kann es zu Verschiebungen der Probenahmeterminen kommen, was in diesen Untersuchungen jedoch unberücksichtigt bleibt.

Bei der ***Mischprobenahme*** werden mit automatischen Probenehmern in kurzen Zeitabständen (z.B. jede Stunde) gleiche Wasservolumina entnommen und über ein bestimmtes Probenahmeintervall (z.B. zwei Wochen) zu einer Mischprobe vereinigt. Die Konzentration dieser Mischprobe entspricht der mittleren Konzentration des gesamten Probenahmeintervalls.

- **der Probenahmefrequenz:**

Wie oben beschrieben, ist für die Mehrzahl der chemisch-physikalischen Kenngrößen keine kontinuierliche Beprobung möglich. Deshalb werden in regelmäßigen Abständen Einzel- oder Mischproben entnommen. Typischerweise werden hier Intervalle von einer (E7, 7M), zwei (E14, 14M) oder vier Wochen (E28, 28M) gewählt. Das bedeutet für die Einzelprobenahme, dass im Messjahr 52, 26 oder 13 Einzelproben entnommen werden. Bei der Mischprobenahme ergeben sich 52, 26 und 13 Mischprobenintervalle mit den jeweiligen mittleren Konzentrationen.

Aufgrund dieser (mehr-)wöchentlichen Probenahmefrequenzen ist es üblich, ein Messjahr von 52 Wochen, also von 364 Tagen zu verwenden. Im Vergleich zum Kalenderjahr fehlen dadurch 0,3% der Zeit, was gegenüber den sonstigen Fehlerquellen (siehe 9.1) vernachlässigbar klein ist. Grundsätzlich müssen Kenngrößen mit hoher zeitlicher Variabilität häufig beprobt werden, um den Konzentrationsverlauf richtig zu erfassen. Sind diese Variabilitäten an die Dynamik des Abflusses gekoppelt, kann eine Anpassung der Probenahmehäufigkeit an die hydraulische Situation sinnvoll sein (siehe 9.3). Im folgenden wird aber immer von zeitlich äquidistanten Probenahmestrategien ausgegangen.

• **des Probenahmezeitpunktes:**

Bei gewählter Probenahmeart und Probenahmefrequenz bleibt als letzter Freiheitsgrad zur Festlegung der Probenahmestrategie die Bestimmung der Termine für die Probenahmen (Einzelprobe) bzw. den Start und das Ende der Probenahmeintervalle (Mischprobe). Im Rahmen einer äquidistanten Probenahmestrategie werden durch den ersten Probenahmetag die folgenden Probenahmetage bzw. -intervalle bestimmt.

5. Frachtberechnungsverfahren

In der wasserwirtschaftlichen Praxis werden, wie oben beschrieben, in der Regel Probenahmestrategien mit ein-, zwei- und vierwöchentlichen Einzel- (E7, E14 und E28) und ein-, zwei- und vierwöchigen Mischprobenahmen (7M, 14M und 28M) verwendet, die 52, 26 und 13 Messwerte pro Messjahr (hier immer 364 Tage) liefern. Ziel ist es, die Jahresfracht F aus den vorliegenden Messdaten zu berechnen. Aufgrund der möglichen Fehler der Datengrundlage (siehe 9.1) und der insbesondere bei 13 Werten nur unvollständig erfassten Ganglinien, spricht man auch von der Frachtschätzung. Die verschiedenen Berechnungs- bzw. Schätzverfahren werden getrennt nach Einzelprobenahme und Mischprobenahme vorgestellt.

5.1. Frachtberechnungsverfahren für Einzelprobenahme

Für Einzelprobenahmen werden im folgenden sechs verschiedenen Berechnungsverfahren vorgestellt. Die Datengrundlage wird, wie in Abbildung 2a und 2b beispielhaft dargestellt, durch Einzelproben (hier vierwöchentlich, E28) zu den Probenahmezeitpunkten t_i mit den Konzentrationen $c(t_i)$ [$\frac{mg}{l}$] (Abb. 2a) und Tagesabflusswerte Q_j ($j=1, \dots, 364$) [$\frac{m^3}{s}$] (Abb. 2b) gebildet.

5.1.1 Standardverfahren

Methode 1: \bar{F} , Standardmethode

Nimmt man an, dass die durch Multiplikation der gemessenen Konzentrationen $c(t_i)$ [$\frac{mg}{l}$] mit den entsprechenden Tagesabflüssen $Q(t_i)$ [$\frac{m^3}{s}$] bestimmten Transporte $T(t_i)$ eine repräsentative Stichprobe des Transportes sind, so kann man die Jahresfracht durch \bar{F} schätzen:

$$\bar{F} = \frac{364 \cdot 86400s}{1000 \cdot 1000} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i) \cdot Q(t_i) \quad [t].$$

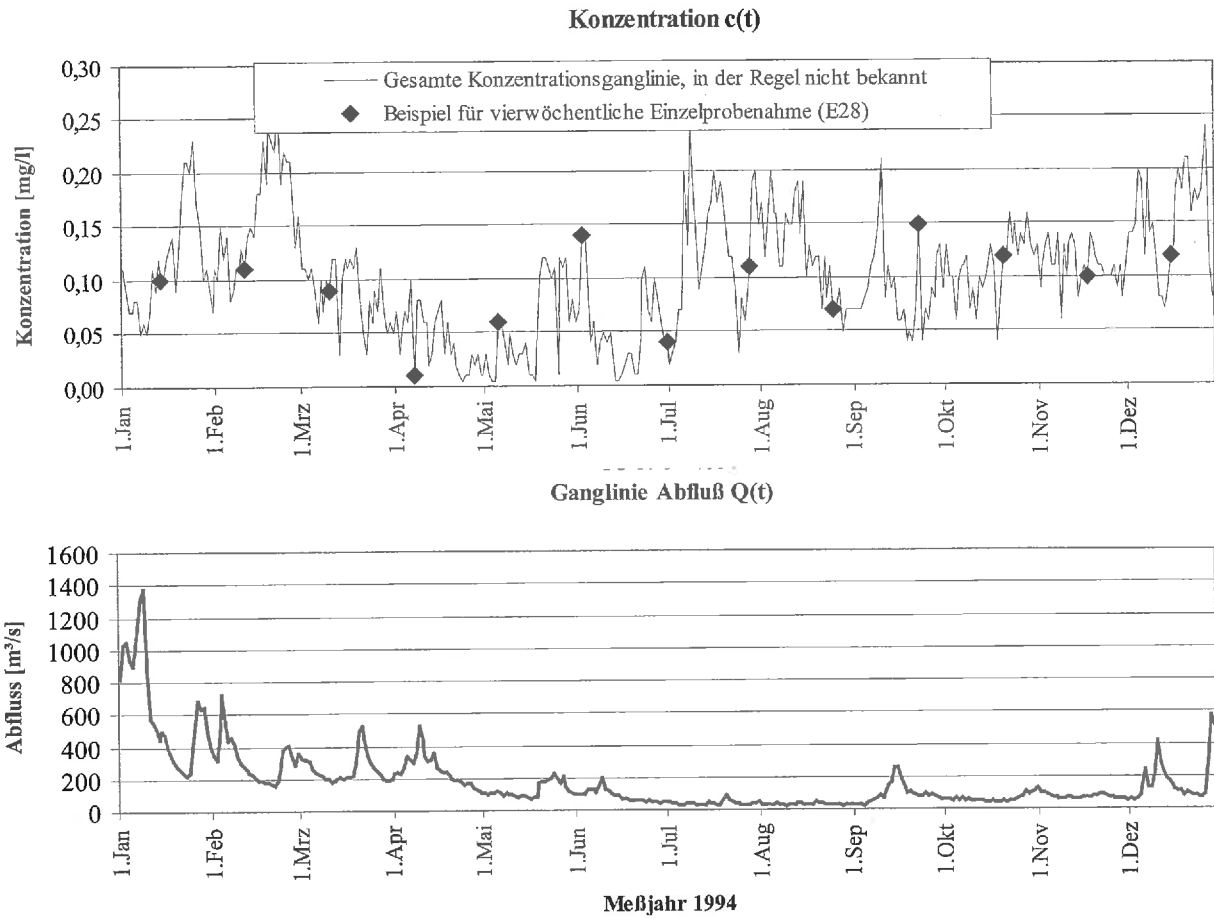


Abbildung 2: Datengrundlage der Frachtberechnung: E28: vierwöchentliche Konzentrations-einzelproben (2a, Ammonium-Stickstoff $\text{NH}_4\text{-N}$, Palzem, Mosel, 1994) und Tagesabflüsse (2b)

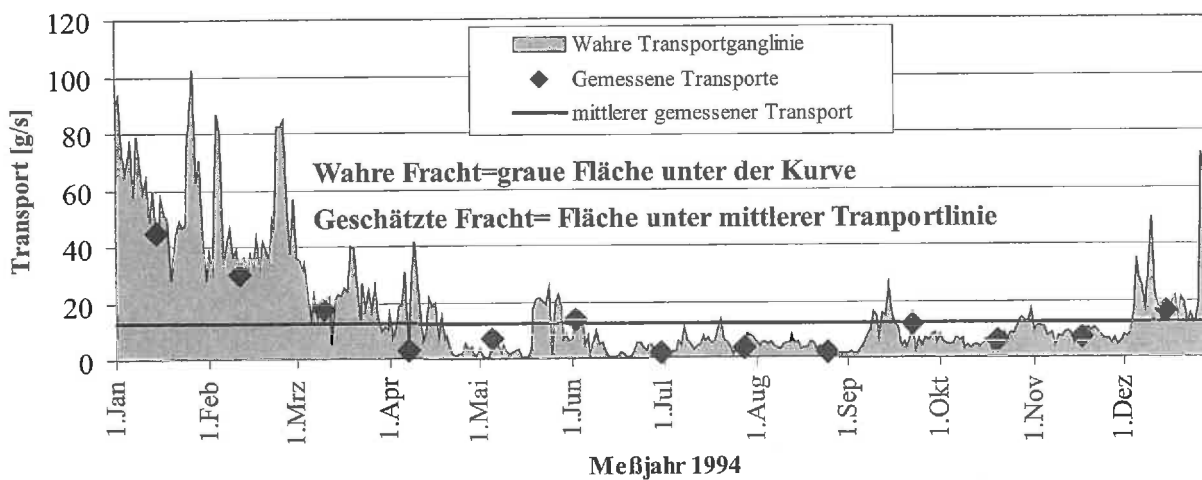


Abbildung 3: Wahre Transportganglinie, gemessene Transportwerte mit mittlerem Transport.

Die Umrechnungsfaktoren ergeben sich als Tage pro Messjahr (hier 364), Sekunden pro Tag (86400 s) und als Umrechnung der Masseeinheiten Gramm [g] auf Tonne [t]. Diese Methode bestimmt aus den Messwerten der Transporte den mittleren Transport und rechnet diesen auf die Jahresfracht im Messjahr um.

Abbildung 3 zeigt die wahre Transportganglinie mit der wahren Fracht als Fläche unter der Kurve und die aus Abfluss $Q(t_i)$ und Konzentration $c(t_i)$ errechneten Transportwerte $T(t_i)$ mit ihrem Mittelwert. Das Berechnungsergebnis entspricht der Fläche unter der Mittelwertlinie.

Methode 2: F_Q , abflusskorrigierte Standardmethode

Werden die Einzelproben im Rahmen der routinemäßigen Probenahmestrategie zufällig nur während hoher bzw. niedriger Ablüsse entnommen, können sich bei der Bestimmung der Jahresfracht Über- bzw. Unterschätzungen ergeben. Hier bietet sich zur Berücksichtigung nichtrepräsentativer Beprobungen der Abflussdynamik eine abflusskorrigierte Frachtberechnungsmethode an, die den mittleren Transport mit einem Korrekturfaktor an das Abflussgeschehen des Messjahres angleicht.

F_Q ergibt sich als \bar{F} von Methode 1, welches mit dem Verhältnis von mittlerem Jahresabfluss \bar{Q} zu mittlerem beprobten Abfluss $Q_M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_i$ [$\frac{m^3}{s}$] multipliziert wird, als $F_Q = \bar{F} \cdot \frac{\bar{Q}}{Q_M}$.

Methode 3: \bar{CQ} , Methode der Jahresmittelwerte

Eine einfache Methode zur Jahresfrachtberechnung basiert auf der Annahme, dass $c(t)$ und $Q(t)$ nur unwesentlich um ihre Jahresmittelwerte \bar{c} und \bar{Q} schwanken, die aus den Daten des

Messprogrammes bestimmbar sind: $\bar{c} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i)$ [$\frac{mg}{l}$], $\bar{Q} = \frac{1}{364} \sum_{j=1}^{364} Q_j$ [$\frac{m^3}{s}$].

Dann kann der Wert $\bar{CQ} = \frac{364 \cdot 86400 \text{ s}}{1000 \cdot 1000} \bar{c} \cdot \bar{Q}$ [t] als Schätzung der Jahresfracht

herangezogen werden. Hierbei wird aus der mittleren Konzentration \bar{c} der Messwerte und dem mittleren Jahresabfluss \bar{Q} ein mittlerer Transport bestimmt, der auf die Jahresfracht im Messjahr umgerechnet wird.

5.1.2 Weitergehende Verfahren

Bei Standardverfahren werden lediglich die gemessenen Konzentrationswerte $c(t_i)$ zu den Probenahmezeitpunkten t_i mit den Tagesabflüssen $Q(t_i)$ berücksichtigt. Bei Methode 2 und 3 geht zusätzlich der mittlere Jahresabfluss \bar{Q} in die Berechnung ein.

Es bieten sich verschieden motivierte Möglichkeiten, aus den Konzentrationswerten $c(t_i)$ der Probenahmetage für jeden Tag Konzentrationswerte c_j abzuleiten. Mit den täglich vorliegenden Abflusswerten Q_j können tägliche Transportwerte bestimmt und die Jahresfracht geschätzt werden. Die folgenden drei Verfahren verwenden unterschiedliche Ansätze zur Erzeugung der täglichen Konzentrationswerte c_j aus den gemessenen Werten $c(t_i)$.

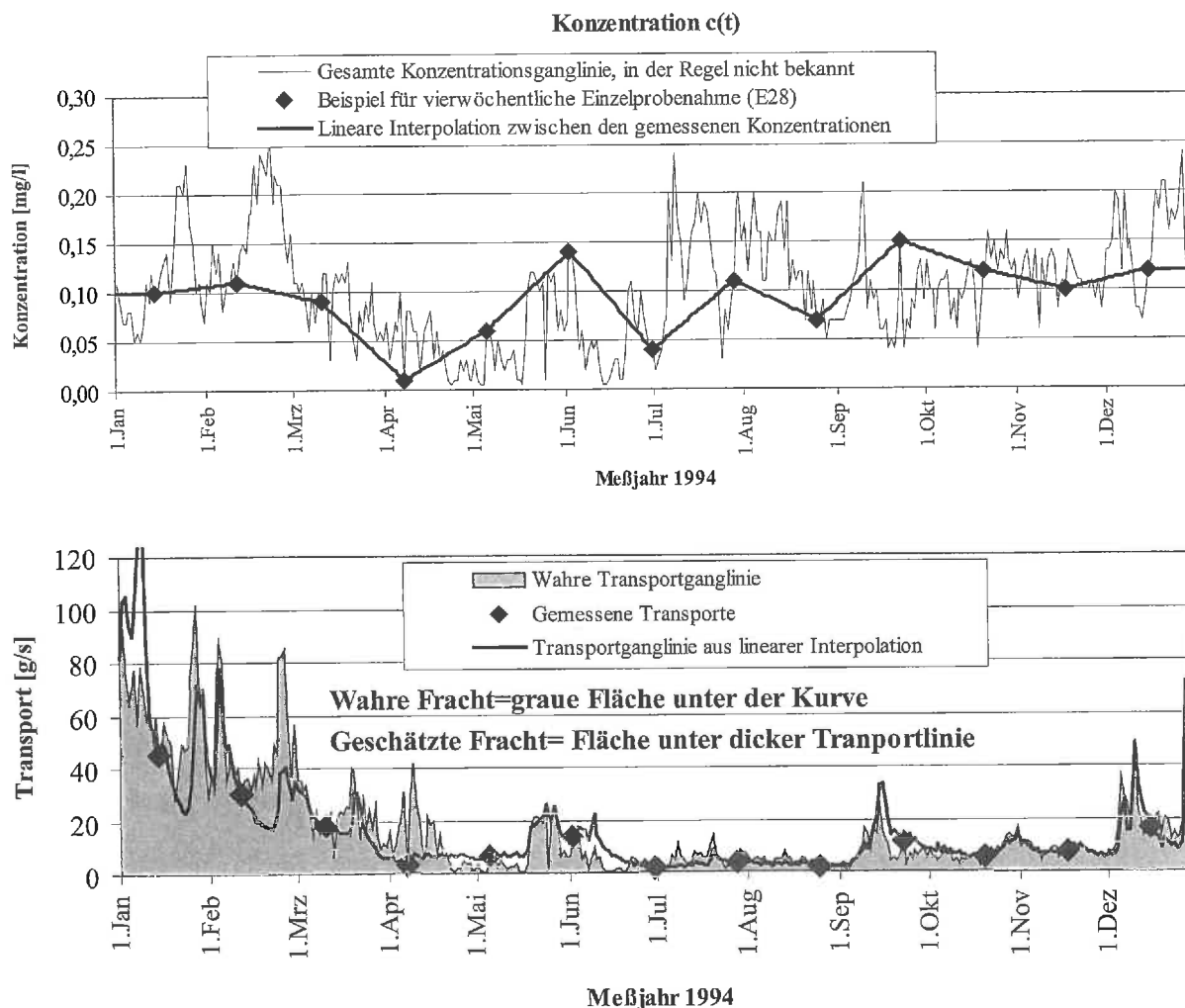


Abbildung 4: Konzentrationsganglinie des gesamten Messjahres (in der Regel nicht bekannt), Einzelkonzentrationswerte der Probenahmestrategie E28 mit linearer Interpolation (Abb. 4a) und durch Multiplikation mit den täglichen Abflusswerten (siehe Abb. 2a) errechnete Transporte im Vergleich zu den tatsächlichen Transporten (Abb. 4b).

Methode 4: F_{lin} , Interpolationsmethode

Bei der Interpolationsmethode nimmt man an, dass die Konzentrationswerte in der Zeit zwischen zwei Messungen nur wenig schwanken. Dann kann durch eine Interpolation (z.B. linear) zwischen den Messwerten auf die Konzentrationen an allen 364 Tagen geschlossen werden. Damit ergibt sich für die Berechnung der Jahresfracht:

$$F_{lin} = \frac{86400 \text{ s}}{1000 \cdot 1000} \sum_{j=1}^{364} c_{lin,j} \cdot Q_j$$

Abbildung 4 zeigt die lineare Interpolation und die daraus resultierende Transportganglinie.

Methode 5: F_{QC} , Q-C-Regressions-Methode

Bei dieser Methode geht man davon aus, dass die Konzentrationen c mit dem Abfluss Q korrelieren. Dann kann eine Konzentrations-Abflussbeziehung der Art $c(t) = c_Q(Q(t))$ bestimmt werden und die Jahresfracht F_{QC} ist gegeben durch:

$$F_{QC} = \frac{86400 \text{ s}}{1000 \cdot 1000} \sum_{j=1}^{364} c_Q(Q_j) \cdot Q_j$$

Die Identifikation der Konzentrations-Abflussbeziehung erfolgt durch eine Regression der gemessenen N Wertepaare $(c(t_i), (Q(t_i)))$. Dabei können unterschiedliche Regressionstypen verwendet werden (z.B. $c(Q) = a_0 + a_1 \exp(-a_2 Q)$, $c(Q) = a_0 + a_1 Q$, $c(Q) = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2$, $c(Q) = a_0 + a_1/Q + a_2 Q$, $c(Q) = a_0 + a_1/Q + a_2 Q^3$).

Methode 6: F_{QT} , Q-T-Regressions-Methode

Ähnlich wie bei Methode 5 wird bei dieser Methode eine Korrelation von Transport und Abfluss angenommen. Da sich der Transport als Produkt aus Konzentration und Abfluss ergibt, ist eine Abhängigkeit schon implizit vorhanden. Insbesondere wenn die zeitliche Variation der Konzentrationswerte $c(t_j)$ nicht sehr groß ist, lässt sich eine Transport-Abflussbeziehung der Form $T(Q(t)) = c(t) \cdot Q(t)$ identifizieren und eine Frachtberechnung ist durch

$$F_{QT} = \frac{86400 \text{ s}}{1000 \cdot 1000} \sum_{j=1}^{364} T(Q_j)$$

möglich. Für die Regression können ebenfalls unterschiedliche Kurventypen genutzt werden (z.B. $T(Q) = a_0 Q^{a_1}$, $T(Q) = a_0 Q$, $T(Q) = a_0 + a_1 Q$, $T(Q) = a_0 Q + a_1 Q^2$, $T(Q) = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2$).

Ergänzend zu diesen Ansätzen bestehen Methoden, die von weiteren Abhängigkeiten ausgehend (saisonale Effekte, Hysterese) und weitere Einflussgrößen (zeitliche Abhängigkeit, Temperatur, Gradient des Abflusses) verwenden, die hier aber nicht weiter verfolgt werden.

5.2. Frachtberechnungsverfahren für Mischprobenahme

5.2.1 Standardverfahren

Die Stoffkonzentrationen \bar{c}_i der Mischprobenintervalle entsprechen den mittleren Konzentrationen der Probenahmeintervalle. Zur Frachtberechnung werden daher die mittleren Abflüsse \bar{Q}_i der Probenahmeintervalle benötigt. Dann lässt sich die Jahresfracht durch

$$F_M = \frac{364 \cdot 86400 \cdot s}{1000 \cdot 1000} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{c}_i \cdot \bar{Q}_i \quad [t] \text{ schätzen.}$$

Bei der Berechnung von F_M für Mischproben wird analog zu Methode 1 für Einzelproben aus den Messwerten der mittlere Transport bestimmt und dieser auf die Jahresfracht im Messjahr umgerechnet. Damit sind die beiden Methoden vergleichbar und werden in der Regel als Standardmethoden verwendet.

5.2.2 Weitergehende Verfahren

Für die Mischprobenahmestrategie lassen sich neben der Standardmethode weitere Verfahren zur Jahresfrachtschätzung einsetzen. Dabei werden der Vollständigkeit halber alle Verfahren aus 5.1.2 eingesetzt. Eine Ausnahme ist die Methode der Interpolation (Methode 4), die aufgrund der über die Probenahmeintervalle gemittelten Konzentrationen nicht angewendet wird. Die abflussgewichtete Standardmethode F_Q (Methode 2) ergibt in der Regel das gleiche Ergebnis wie die Standardmethode F_M , weil der mittlere beprobte Abfluss Q_M und der mittlere Jahresabfluss \bar{Q} gleich sind. Das Ergebnis der einfachen \overline{CQ} -Methode der Jahresmittelwerte (Methode 3) entspricht der Frachtschätzung auf der Basis einer einjährigen Mischprobe, da der Mittelwert der Konzentrationen aller Probenahmeintervalle abgesehen von probenahmetechnischen und analytischen Problemen mit dem Jahresmittelwert der Konzentration identisch ist. Dies ist von der Probenahmefrequenz unabhängig. Zur Bestimmung der Regressionen der weitergehenden Verfahren (Methode 5 und 6) werden die über die Probenahmeintervalle gemittelten Werte herangezogen.

Diese Mittelung über die Probenahmeintervalle kann vorhandene Zusammenhänge und damit die Ergebnisse verfälschen.

6. Untersuchungsmethodik

6.1 Datenmaterial

Zur Ermittlung des Einflusses der Probenahmestrategie auf die Größe der Fehler bei der Frachtschätzung wird ein umfangreiches Datenmaterial herangezogen. Dabei liegen für unterschiedliche Gewässer und unterschiedliche Kenngrößen tägliche Abfluss- und Konzentrationswerte vor. Tabelle 1 gibt einen Überblick über das Datenmaterial und lässt erkennen, wie viele und welche Jahresdatenreihen von welcher Kenngröße an welcher Messstelle verwendet wurden. Im Anhang A sind diese aufgelistet.

Kenngröße	Bimmen Rhein	Mainz Rhein	Palzem Mosel	Andere Elbe, Rhein, Mosel, Nahe	Summe
Cl	1976-85, 1992 11	1982-89, 1992 9	1984-86,88,90-97 12	1978-85, Geesthacht (Elbe) 8	40
CSB	1976-85, 1992 11				11
DOC				1991, Köln, Rhein, 1992, Grolsheim, Nahe 2	2
NH ₄	1976-85, 1992 11	1995 1	1990-97 8	1985, Kanzern (Saar) 1	21
NO ₂			1984-86,88,90-97 12	1985, Kanzern (Saar) 1	13
NO ₃	1976-85, 1992 11	1995 1	1984-86,88,90-97 12	1985, Kanzern (Saar) 1	25
NO _x		1981-89 9			9
P			1984-86,88,90-97 12	1985, Kanzern (Saar) 1	13
PO ₄	1992 1	1981-89 9			10
Andere	1992, Cr und Cu 2	1995, Schwebst. 1		1991-92 AOX, Köln (Rhein) 2	5
Summe	47	30	56	16	149

Jahre, in denen die Datensätze vorliegen

Anzahl der Jahresdatensätze

Tabelle 1: Zusammenstellung des Datenmaterials, Auflistung in Anhang A.

Die vorliegenden Daten weisen eine gewisse Vielfalt hinsichtlich der Kenngrößen (CSB, Cl, NO₃, NH₄, PO₄, DOC, AOX, P, Cu, Cr,...) und der Messstellen (Bimmen und Geesthacht mit großen Einzugsgebieten; Kanzern und Grolsheim mit kleineren Einzugsgebieten und weitere mittlere Einzugsgebiete) auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei den Ergebnissen mehr um allgemeine Aussagen und weniger um Sonderfälle handelt.

6.2 Vorgehensweise

Ziel ist es, die Abhängigkeiten der Fehler von der Probenahmestrategie, i.e. der Probenahmeart, der -frequenz und des -zeitpunktes, und vom Berechnungsverfahren aufzuzeigen.

Für jede der 149 Jahresdatensätze lässt sich aus den täglichen Werten die Jahresfracht berechnen. Diese wird im folgenden als die „wahre“ Jahresfracht definiert, die nahe der tatsächlichen Jahresfracht liegt. Die möglichen Fehlerquellen in der Datengrundlage werden in 9.1 näher beschrieben. Abbildung 24 in 9.1 gibt einen Überblick über die Unterschiede zwischen tatsächlicher Jahresfracht, „wahrer“ Jahresfracht und Jahresfrachtschätzung. Dabei sind die Fehlerpotenziale, die in diesem Bericht untersucht werden, hervorgehoben. Es kann davon ausgegangen werden, dass der mögliche Unterschied zwischen „wahrer“ und tatsächlicher Fracht keinen Einfluß auf die Aussagekraft der vorgelegten Berechnungsergebnisse hat.

Auf der Basis der täglich vorliegenden Werte können alle praxisrelevanten Probenahmestrategien (ein-, zwei- und vierwöchentliche Einzelprobenahmen, ein-, zwei- und vierwöchige Mischprobenahmen) simuliert werden. Dies geschieht z.B. für eine spezielle Einzelprobenahmestrategie durch die Auswahl der Konzentrationswerte der entsprechenden Probenahmetage (siehe Kapitel 6.3). Ein so erzeugtes Ergebnis einer bestimmten Probenahmestrategie bildet ein Datenkollektiv.

Für die Datenkollektive kann mit den verschiedenen Verfahren die Jahresfracht geschätzt werden. Durch den Vergleich der Schätzungen mit der „wahren“ Jahresfracht kann der Schätzfehler quantifiziert werden und für jede Jahresdatenreihe die Abhängigkeit des Fehlers von der Probenahmestrategie und dem Schätzverfahren ermittelt werden [1].

6.3 Simulation von Probenahmestrategien

Einzelprobenahmestrategien

Für die Einzelprobenahmestrategien werden von den 364 Konzentrationstageswerten nur die Konzentrationswerte derjenigen Tage berücksichtigt, an denen gemäß der zu simulierenden Probenahmestrategie Proben entnommen werden sollen.

Bei wöchentlicher Frequenz (E7) wird nur jeder siebte Wert ausgewählt, alle anderen Konzentrationswerte bleiben unberücksichtigt. Hier ergeben sich beispielsweise folgende 52 Beprobungstage: 01.01, 8.01, 15.01, 22.01, ... , 24.12. Die Konzentrationswerte dieser Beprobungstage bilden ein Datenkollektiv mit 52 Konzentrationswerten.

Je nach Wahl des ersten Probenahmetages (Montags, Dienstags,...) können sieben unterschiedliche Datenkollektive erzeugt werden. Für die wöchentliche Einzelprobenahme E7 lassen sich folgende sieben Datenkollektive erstellen:

- | | | |
|--------------------|----------------|---|
| 1. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 01.01, 8.01, 15.01, 22.01, ... , 24.12 |
| 2. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 02.01, 9.01, 16.01, 23.01, ... , 25.12 |
| 3. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 03.01, 10.01, 17.01, 24.01, ... , 26.12 |
| 4. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 04.01, 11.01, 18.01, 25.01, ... , 27.12 |
| 5. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 05.01, 12.01, 19.01, 26.01, ... , 28.12 |
| 6. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 06.01, 13.01, 20.01, 27.01, ... , 29.12 |
| 7. Datenkollektiv: | Beprobungen am | 07.01, 14.01, 21.01, 28.01, ... , 30.12 |

Durch die Verschiebung des Probenahmezeitpunktes ergeben sich für die Probenahmestrategie E7 (wöchentliche Einzelprobenahme) sieben verschiedene Datenkollektive, für E14 (zweiwöchentliche Einzelprobenahme) 14 Datenkollektive und für E28 (vierwöchentliche Einzelprobenahme) 28 Datenkollektive.

In der Summe werden pro Jahresdatenreihe 49 Datenkollektive für praxisrelevante, äquidistante Einzelprobenahmestrategien erzeugt.

Mischprobenahmestrategien

Die Mischprobenahmestrategie wird mit den vorliegenden täglichen Werten simuliert, indem für die Konzentration einer Mischprobe der Mittelwert der Konzentrationen aller Tage des Probenahmeintervalles angesetzt wird. Dabei wird nicht berücksichtigt, ob für die vorliegenden Kenngrößen die Mischprobenahme durchführbar ist (Konservierung, Analytik). Ziel ist es, die prinzipiellen Abhängigkeiten an gemessenen Daten exemplarisch aufzuzeigen.

Am Beispiel der einwöchigen Mischprobenahme (7M) wird die Methodik der Erzeugung von Datenkollektiven veranschaulicht. Es ergeben sich 52 Probenahmeintervalle, für die sich die Konzentrationswerte der Probenahmeintervalle als Mittelwert der betreffenden Konzentrationstageswerte ergeben:

1. Probenahmeintervall 01.01 bis 07.01, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten
2. Probenahmeintervall 08.01 bis 14.01, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten
3. Probenahmeintervall 15.01 bis 21.01, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten
4. Probenahmeintervall 22.01 bis 28.01, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten

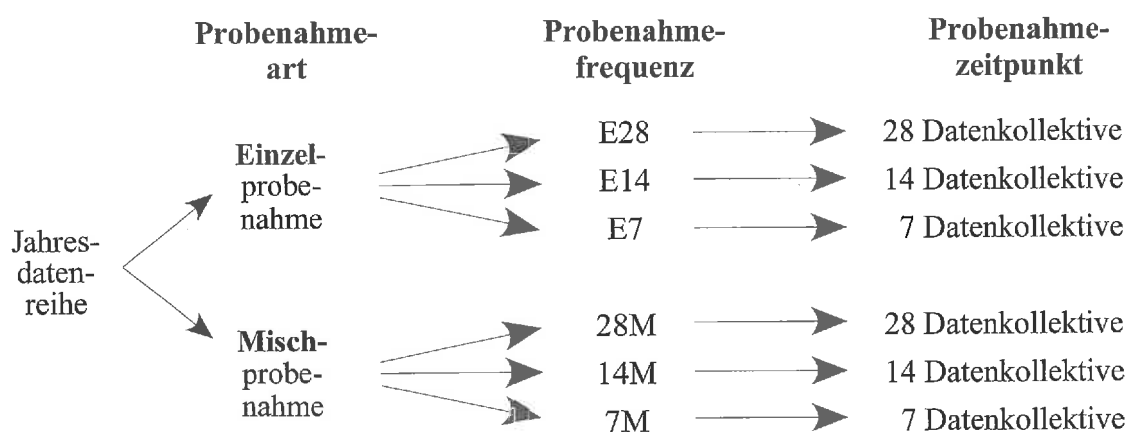
.....
 51. Probenahmeintervall 23.12 bis 29.12, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten

52. Probenahmeintervall 24.12 bis 30.12, Mittelwert aus den einzelnen sieben Tageswerten

Zur Erstellung weiterer Datenkollektive durch die Verschiebung des Probenahmezeitpunktes bzw. des Beginns des Probenahmeintervalls werden mehr Daten benötigt, als im Messjahr vorhanden sind. Startet nämlich das erste Intervall am 2.01, so benötigt man für das letzte Intervall die Daten des 31.12, startet das erste Intervall am 3.01, so benötigt man für das letzte Intervall die Daten des 31.12 und des 01.01 des Folgejahres usw. . Diese Tageswerte werden aber nicht im Rahmen einer Jahresmessreihe (364 Tageswerte) erfasst.

Um dennoch für Mischproben einen Hinweis auf die Abhängigkeiten vom Probenahmezeitpunkt zu erhalten, wird angenommen, dass sich die Werte periodisch fortsetzen, d.h. für die fehlenden Daten werden die nicht verwendeten Werte der ersten Tage herangezogen. Dadurch wird allerdings ein nicht reales Probenahmeintervall erzeugt. Aus den Ergebnissen (siehe 7.1) wird ersichtlich, dass diese Vorgehensweise in der Regel als unproblematisch einzustufen ist und nur in Ausnahmen zur Verfälschung der Ergebnisse führt (siehe 8.2).

Analog zur Einzelprobenahmestrategie erhält man für die Mischprobennahmestrategie wieder 49 verschiedene Datenkollektive und in der Summe 98 für jede Jahresdatenreihe. Das folgende Pfeildiagramm gibt einen Überblick über die aus einer Jahresdatenreihe erzeugten 98 Datenkollektive in Abhängigkeit von der Probenahmestrategie:



7. Abhängigkeit der Frachtschätzung von der Probenahmestrategie

Für alle Datenkollektive (149 Jahresmessreihen * 98 Datenkollektive pro Jahresmessreihe = 14602 Datenkollektive) wurde die Jahresfracht mit allen Verfahren geschätzt und durch den Vergleich mit der „wahren“ Jahresfracht die relativen Fehler in Prozent ermittelt.

Im folgenden werden die Ergebnisse nach Abhängigkeiten gegliedert vorgestellt. Dabei werden in 7.1 und 7.2 lediglich die Ergebnisse der Standardmethode der jeweiligen Probenahmart (siehe Methode 1 in 5.1 und 5.2) verwendet. In 7.3 wird auf die Ergebnisse der anderen Verfahren eingegangen.

7.1 Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt

Wie unter 6.2 beschrieben, werden für eine durch Probenahmearart und -frequenz festgelegte Probenahmestrategie (z.B. E28) in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt aus einer einzigen Jahresdatenreihe mehrere Datenkollektive (7 für E7, 14 für E14 und 28 für E28) erzeugt. Damit ergibt sich kein einzelner Fehler, sondern eine Fehlerverteilung, deren Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt ganz entscheidend von der Probenahmearart abhängt, was zunächst an einem Beispiel aufgezeigt wird:

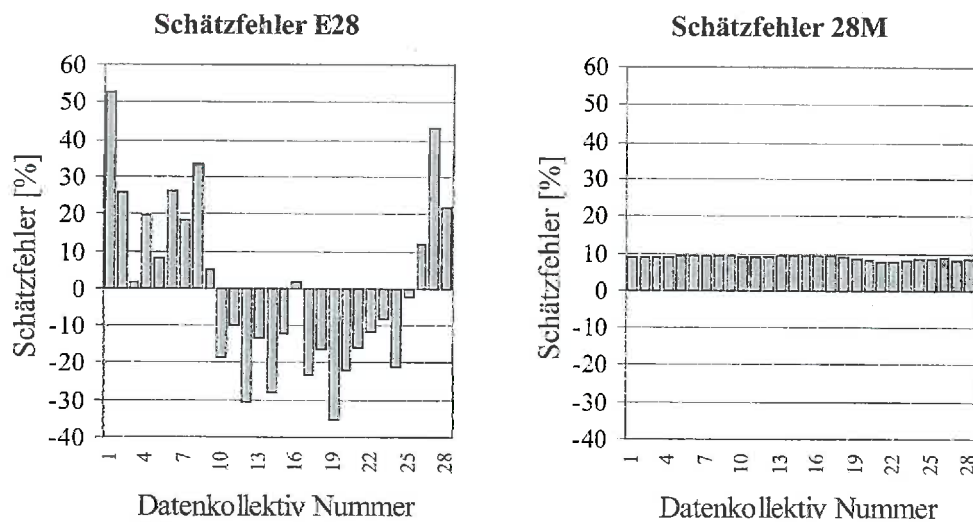


Abbildung 5: Abhängigkeit der Frachtschätzfehler vom Probenahmezeitpunkt für Einzel- und Mischprobenahme (E28 und 28M für $\text{NH}_4\text{-N}$, Palzem, 1994).

Abbildung 5 zeigt den typischen Unterschied zwischen der Fehlerabhängigkeit der Einzel- und Mischprobenahmestrategie vom Probenahmezeitpunkt:

Bei der Einzelprobenahme hängt der Fehler ganz entscheidend von dem Probenahmezeitpunkt ab. Dabei springen die Fehler ohne erkennbares Muster hin und her und wechseln das Vorzeichen.

Bei den Mischproben hingegen sind diese Abhängigkeiten klein. Die Abweichungen sind systematisch und bleiben in der gleichen Größenordnung. Es wäre daher auf der Basis dieser typischen Verteilung vertretbar, nur ein Datenkollektiv für jede Mischprobenahmestrategie zu verwenden. Die systematischen Abweichungen entsprechen den theoretischen Erwartungen, die sich formal quantifizieren lassen (siehe 8.2 und [2]).

Zum Aufzeigen der weiteren Abhängigkeiten müssen insbesondere für die Einzelprobenahmestrategie die Verteilungen der Fehler näher untersucht werden. Ziel ist es, aus den Fehlerwerten aller Datenkollektive einer Probenahmestrategie Maßzahlen zu aggregieren, die für weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit des Fehlers von der Probenahmeart und der -frequenz verwendet werden können.

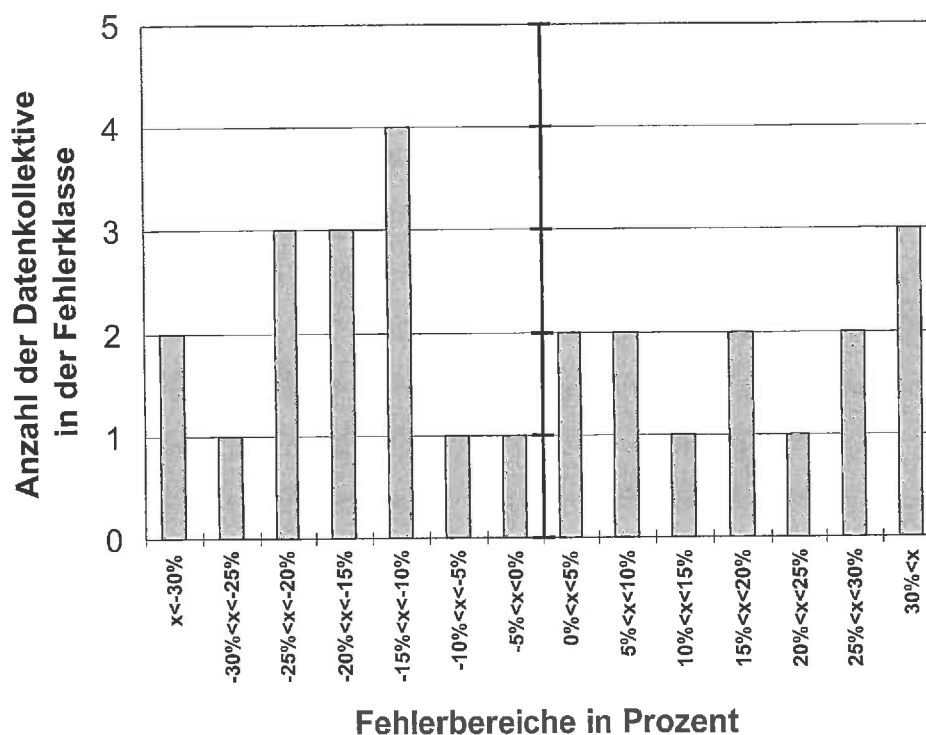


Abbildung 6: Bild einer Häufigkeitsverteilung der Fehler von Einzelproben
(Daten aus Abbildung 5, E28 für $\text{NH}_4\text{-N}$, Palzem, 1994).

Abbildung 6 zeigt ein willkürlich ausgewähltes Beispiel einer Fehlerverteilung als Histogramm mit verschiedenen Fehlerklassen. Die Summe aller Fehler ergibt stets Null, was

systematisch so sein muss, da die Summe aller Frachtschätzungen aus Einzelproben der „wahren“ Jahresfracht entspricht. Die Annahme, dass sich die Fehler um Null häufen, hat sich nicht bestätigt. Es ergeben sich zufällige Verteilung, z.T. unsymmetrisch oder ohne erkennbares Zentrum. Deshalb können keine bestimmten Verteilungsannahmen getroffen werden und die Untersuchung der Fehlerverteilungen erfolgt ohne die Ermittlung von Momenten wie Mittelwert oder Varianz.

Von prioritärem Interesse bei den Untersuchungen ist der Schwankungsbereich der Fehler, der hier als „Fehlerpotenzial“ bezeichnet wird. Dieses „Fehlerpotenzial“ ergibt sich durch den Vergleich der Spanne zwischen der niedrigsten und höchsten Frachtschätzung mit der „wahren“ Fracht. Dabei ergibt sich ein Prozentbereich mit einer unteren und einer oberen Fehlerschranke in Prozent, die Fehler aller anderen Datenkollektive liegen zwischen diesen beiden Schranken. Bei der Einzelprobenahme wird diese Spanne stets durch den Bereich zwischen der größten Unterschätzung und der größten Überschätzung bestimmt, bildet also eine Spanne vom maximalen negativem bis zum maximalen positivem Fehler (z.B. von -15% bis $+25\%$). Bei der Mischprobenahme ergeben sich mit den systematischen Abweichungen in der Regel pro Jahresdatenreihe nur Über- oder nur Unterschätzungen. Dann ist das Fehlerpotenzial ein Bereich, der nur positive (z.B. von $+4\%$ bis $+13\%$) oder nur negative (z.B. von -11% bis -6%) Werte enthält. Entsprechend kann die untere Fehlerschranke ein positiver Fehler oder die obere Fehlerschranke ein negativer Fehler sein. Daher wurden die Begriffe obere und untere Fehlerschranke gewählt, die nicht im mathematischen Sinn der Funktionentheorie verwendet werden.

Zur weiteren Abschätzung der Verteilung der Fehler innerhalb des Fehlerpotenzials wird der Medianwert der Fehlerverteilung bestimmt. Je die Hälfte der Datenkollektive besitzen Schätzfehler, die diesen Fehlerwert unter- bzw. überschreiten. Auf die Ermittlung weiterer Maßzahlen der Verteilung wird verzichtet, da die wesentlichen Inhalte der Verteilungen mit dem Fehlerpotenzial und dem Medianfehler erfasst werden. Zusätzlich würde die Darstellungsform durch die Integration weiterer Maßzahlen unverständlicher.

Abbildung 7 zeigt die Sortierung der Fehlerwerte für das Beispiel aus Abbildung 5 (E28) und eine daraus resultierende Darstellung des Fehlerpotenzials als grauer Balken. Der als schwarzer Querstrich eingezeichnete Medianfehler gibt einen Hinweis auf die Verteilung innerhalb des Fehlerbereiches.

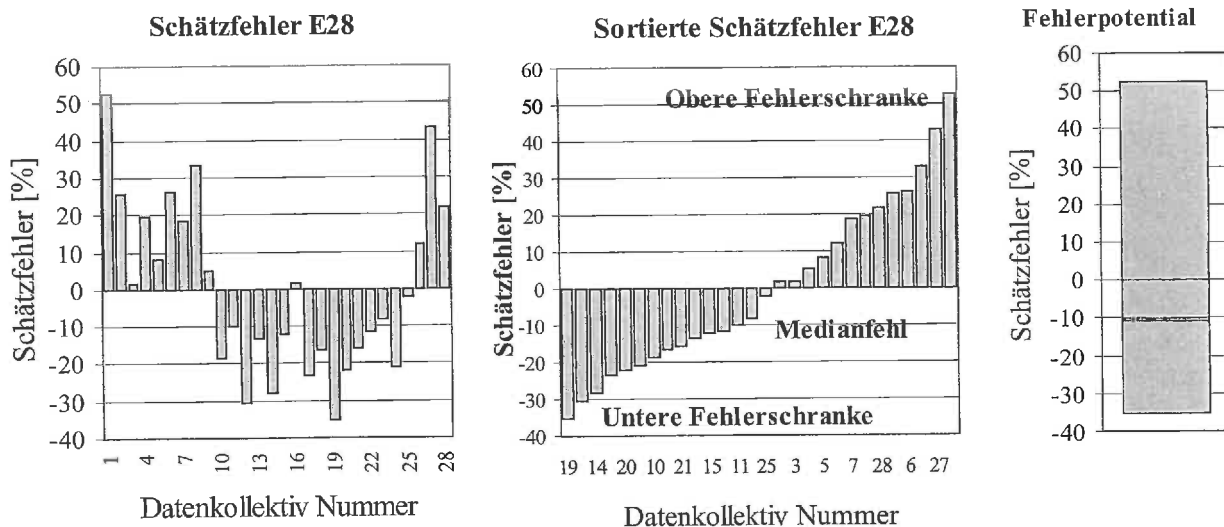


Abbildung 7: Fehlerverteilung aus Abbildung 5 (E28 für $\text{NH}_4\text{-N}$ in Palzem, 1994), sortierte Fehlerverteilung und Darstellung des Fehlerpotenzials als grauer Balken mit Medianfehler als schwarzem Querstrich.

Für die folgenden Abbildungen wird das Fehlerpotential wie in Abbildung 7 als grauer Balken dargestellt. Abbildung 8 zeigt die Fehlerpotenziale aller Jahresdatenreihen aus Tabelle 1 für die Probenahme-strategie E28. Dabei sind auf der Abzisse alle 149 Jahresdatenreihen sortiert nach Messstelle, Kenngröße und Jahr angeordnet. Im Anhang A sind die sortierten Jahresdatenreihen aufgelistet. Für Kenngrößen mit mehreren Jahresdatenreihen an einer Messstelle sind die jeweiligen Bereiche angegeben; einige ausgewählte Jahresdatenreihen sind direkt neben ihren Fehlerverteilungen beschriftet.

Die wesentliche Information dieser Darstellung ist durch die Spannweite der grauen Balken gegeben. Dieses Fehlerpotential gibt an, wie groß die durch Probenahme-strategie und Standardberechnungsverfahren verursachten Fehler werden können.

Ein Hinweis auf die Verteilung der Fehler innerhalb des Fehlerpotenzials gibt der als schwarzer Querstrich eingezeichnete Medianfehler.

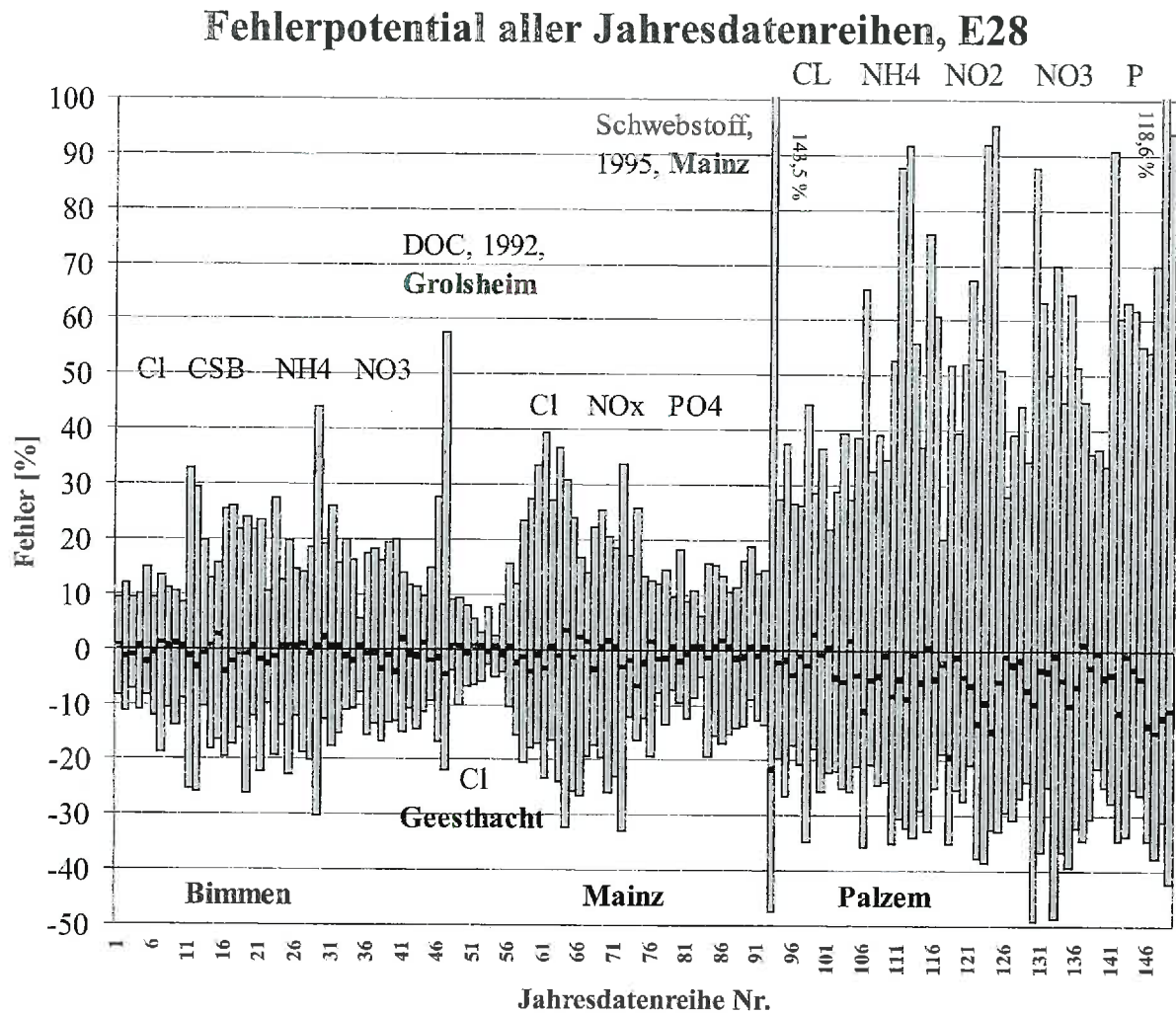


Abbildung 8: Überblick über das Fehlerpotential aller Jahresdatenreihen aus Anhang A (geordnet nach Messstelle, Kenngröße und Jahr) für die Probenahmestrategie E28.

Besonders auffallend ist die Jahresdatenreihe Nr. 93. Hierbei handelt es sich um Schwebstoff in Mainz im Jahr 1995. Sie kann hinsichtlich des Fehlerverhaltens wegen der stark positiven Korrelation mit dem Abfluss und dem Extremhochwasser Anfang 1995 (sehr hohe Variabilitäten) als singular angesehen werden. Sie gibt somit einen Hinweis auf das Fehlerpotential im Extremfall einer sehr dynamischen und stark korrelierten Kenngröße. Für kleinere Einzugsgebiete kann die Variabilität des Abflusses jedoch noch stärker ausgeprägt sein, wodurch z.T. noch höhere Fehlerpotenziale verursacht werden.

Im Rahmen der Interpretation der Ergebnisse wird in 8.2 näher auf die Ergebnisse eingegangen.

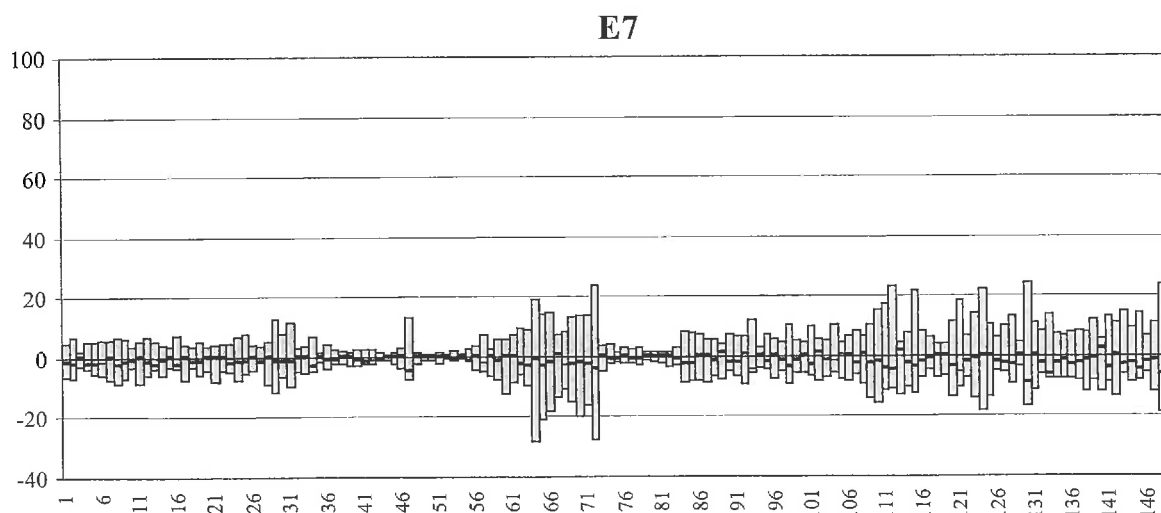
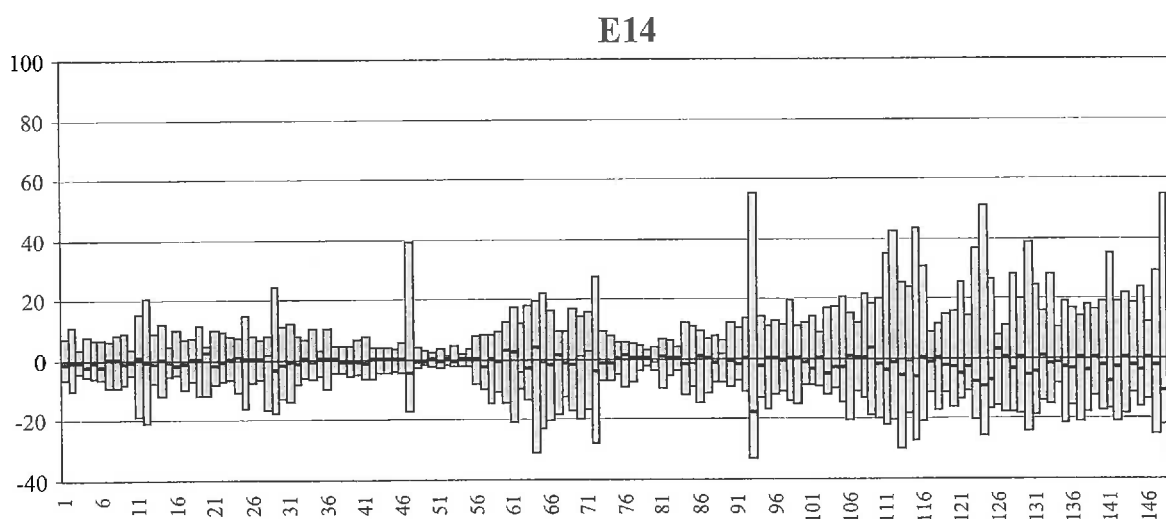
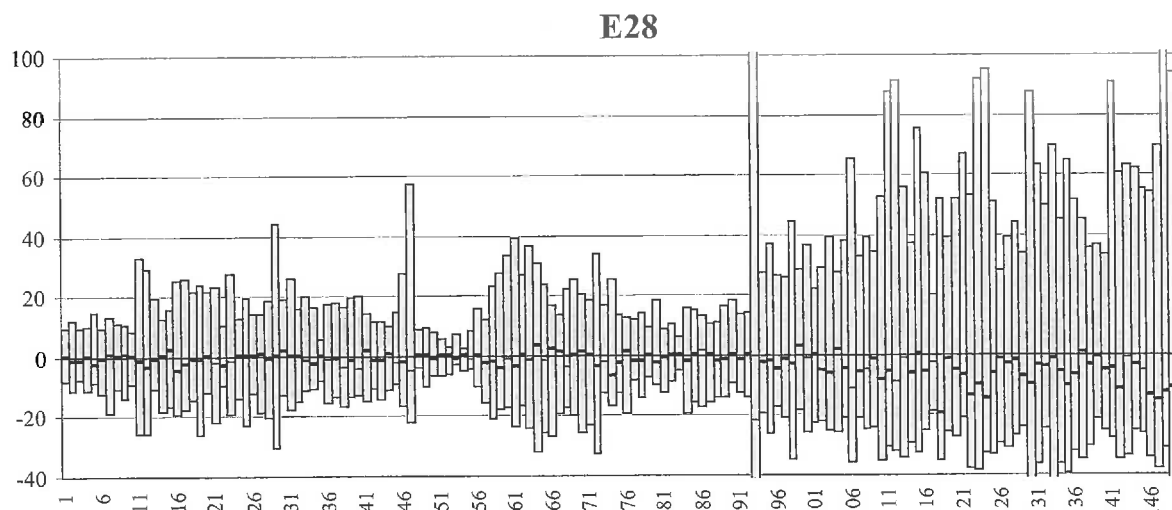


Abbildung 9a-c: Fehlerpotenzial aller Jahresdatenreihen aus Anhang A für die verschiedenen Probenahmefrequenzen der Einzelprobenahme (analog zu Abbildung 8). 9a: E28, 9b: E14, 9c: E7

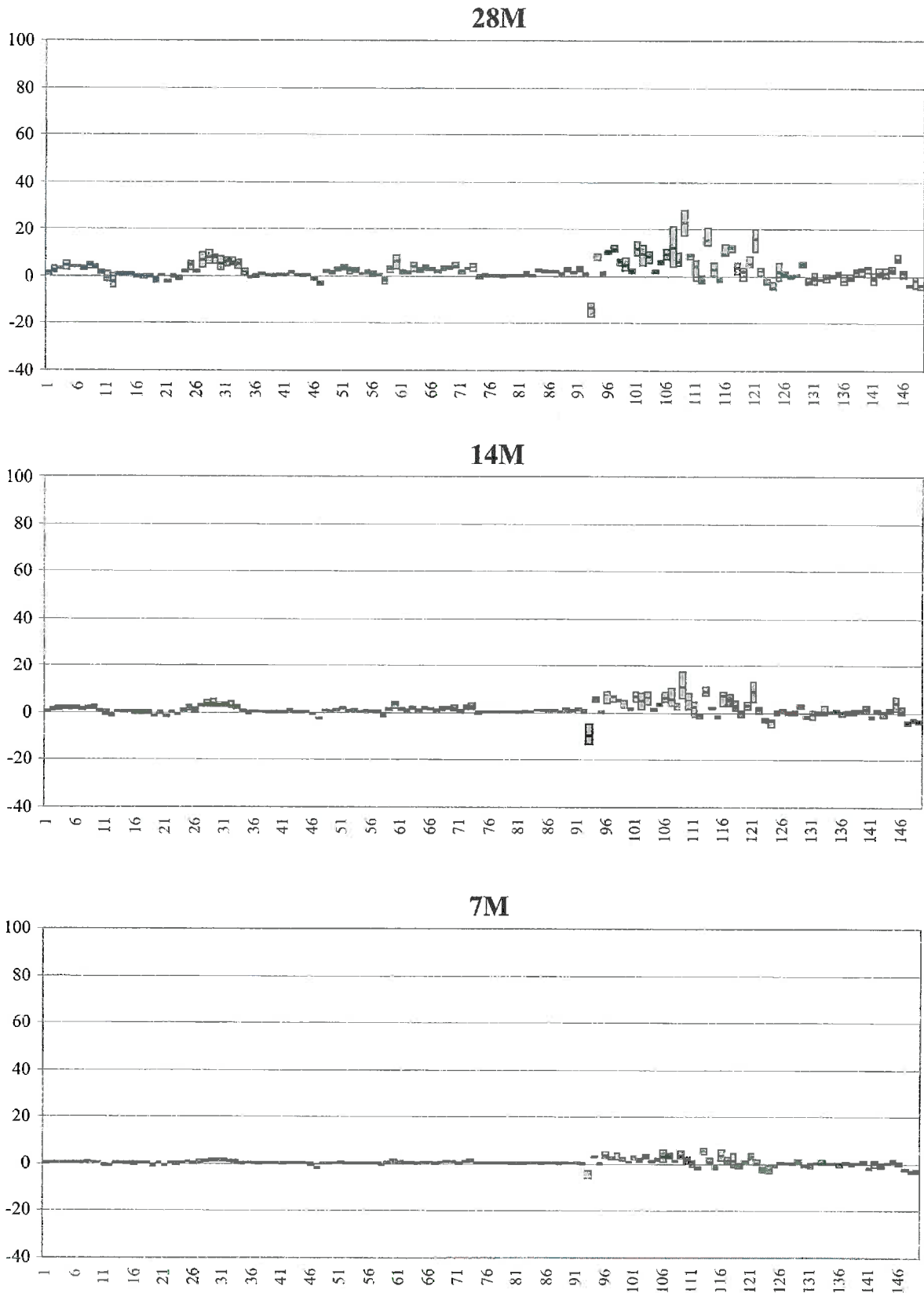


Abbildung 9d-f: Fehlerpotenzial aller Jahresdatenreihen aus Anhang A für die verschiedenen Probenahmefrequenzen der Mischprobenahme. 9d: 28M, 9e: 14M, 9f: 7M

7.2 Abhängigkeit von der Probenahmeart und der -frequenz

Nachdem die Abhängigkeiten der Fehler vom Probenahmezeitpunkt analysiert sind, können die weiteren Abhängigkeiten dargestellt werden. Hier sind qualitative und quantitative Aussagen zu den Fehlerabhängigkeiten von der Probenahmeart und der -frequenz zu formulieren.

7.2.1 Qualitative Abhängigkeiten

Abbildung 9 gibt einen Überblick über das Fehlerpotenzial aller Jahresdatenreihen aus Anhang A für die Probenahmestrategien E28, E14, E7, 28M, 14M und 7M. Dabei wird analog zu Abbildung 8 das Fehlerpotenzial als grauer Balken dargestellt und die gleiche Anordnung der 149 Jahresdatenreihen auf der Abzisse verwendet.

Die Skalierung der Ordinate (Fehler in %) bleibt aus Gründen der Vergleichbarkeit unverändert und zeigt stets den Bereich von -50% bis +100% Fehler. Dadurch liegen einige Fehlermaxima bei E28 außerhalb des dargestellten Bereiches. Die Fehlerverteilung für Mischproben ist aufgrund der kleinen Spannweite der Fehler auf dieser Skala schwer erkennbar. Wie schon in 7.1 dargelegt, ist das Fehlerpotenzial bei Mischproben klein und systematisch, bei Einzelproben hingegen dynamisch, was durch die verschiedenen Abhängigkeiten der Fehler vom Probenahmezeitpunkt begründet ist.

Die Abbildungen werden dominiert von dem Unterschied der Fehlerpotenziale bezüglich der Probenahmeart. Die Fehler der Einzelprobenahme sind mit z.T. mehr als 100% Abweichungen deutlich größer als die der Mischprobenahme. Hier sind die Fehler in keinem der Datenkollektive größer als 30% und liegen bis auf wenige Ausnahmen, die lediglich durch die Vorgehensweise bei der Erzeugung der Datenkollektive entstanden sind (siehe 8.2), sogar unter 20%. Die Abnahme der Größe der Fehler mit zunehmender Frequenz zeigt sich sowohl bei den Mischproben und insbesondere bei den Einzelproben. Die Verbesserungen von E28 auf E14 und auf E7 mit jeweiliger Verdopplung der Probenahmefrequenz mit entsprechend dichterem Datengrundlage sind deutlich erkennbar. Weiterhin fallen die großen Fehlermöglichkeiten für die Daten von der Messstelle Palzem (Mosel) auf. Hier ist die Dynamik des Abflussregimes besonders groß. Da hier die Ergebnisse der verschiedenen Kenngrößen sehr ähnlich sind, kann vermutet werden, dass die Fehlerverteilung weniger von der Kenngröße, sondern entscheidender von der Messstelle und der dort herrschenden Abflussdynamik abhängt.

7.2.2 Quantitative Abhängigkeiten

Zur Quantifizierung der Abhängigkeit der Fehler von der Probenahmestrategie werden im folgenden nicht die vorzeichenbehafteten Fehlerwerte, sondern ausschließlich deren Absolutbeträge verwendet, die nachfolgend als „Fehlerbeträge“ bezeichnet werden. Dadurch geht zwar die Information verloren, ob es sich um eine Über- oder Unterschätzung der Fracht handelt, dafür wird jedoch die Untersuchung der quantitativen Abhängigkeiten erleichtert.

Sortiert man die Fehlerbeträge einer Jahresdatenreihen aufsteigend, so kann daraus der Minimalfehler (d.h. die beste Schätzung), der Maximalfehler (d.h. die schlechteste Schätzung) und der Median der Fehlerbeträge (d.h. der Fehlerbetrag, der durch je die Hälfte der Datenkollektive unter- bzw. überschritten wird) bestimmt werden.

Auf der Basis des Minimalfehler, des Medians der Fehlerbeträge und des Maximalfehlers kann die Abhängigkeit der Frachtschätzung von der Probenahmeart quantitativ aufgezeigt werden. Dazu werden die Maximalfehler aller 149 Jahresdatenreihen getrennt nach Probenahmestrategien (E28, E14, E7, 28M, 14M und 7M) aufsteigend sortiert und probenahmestrategiespezifische Fehlerverteilungskurven erzeugt. Analog geschieht dies für den Median der Fehlerbeträge und den Minimalfehler.

In Abbildung 10 sind diese Verteilungskurven nach Probenahmeart getrennt gegenübergestellt. Dabei ergeben sich pro Diagramm je drei Kurven für die verschiedenen Probenahmefrequenzen. Zu beachten ist, dass die Skalierung der Ordinate zur besseren Vergleichbarkeit der Verteilungskurven der verschiedenen Probenahmefrequenzen angepasst wurde und sich von 100% (Maximalfehler, oben) über 50% (Median der Fehlerbeträge, Mitte) bis hin zu 10% (Minimalfehler, unten) verringert. Die Zuordnung der Ergebnisse zu den Jahresdatenreihen aus Anhang A ist nicht mehr erkennbar. Geht man davon aus, dass die hinsichtlich Kenngrößen und Messstellen vielfältigen Datenbeispiele keine Sonderfälle, sondern eher eine repräsentative Auswahl darstellen, so können allgemeine Aussagen abgeleitet werden.

Ähnlich wie in Abbildung 9 kann für die Maximalfehler der dominante Unterschied zwischen Misch- und Einzelprobenahmeart erkannt werden. Diese großen Unterschiede relativieren sich über den Median der Fehlerbeträge hin zu den Minimalfehlern. Hier erzielen die Einzelprobenahmen z.T. bessere Ergebnisse.

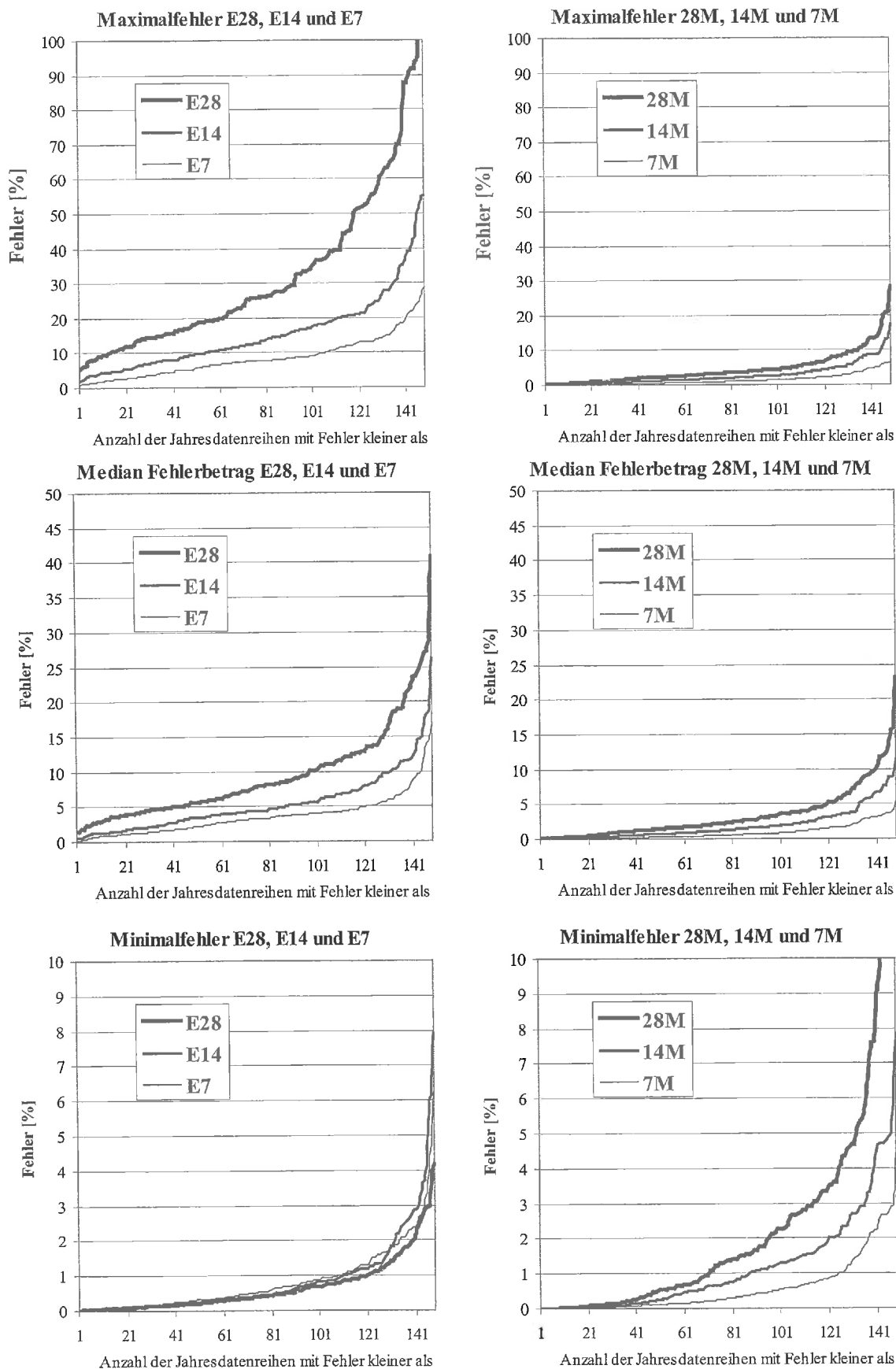


Abbildung 10: Sortierte Verteilung von Maximalfehler, Median der Fehlerbeträge und Minimalfehler aller Jahresdatensätze für die verschiedenen Probenahmestrategien .

Das zunächst überraschende Ergebnis, dass die Probenahmestrategie E28 trotz der weniger dichten Datengrundlage als E14 und E7 beim Minimalfehler die besseren Ergebnisse liefert, lässt sich dadurch erklären, dass die Anzahl der Datenkollektive mit 28 größer ist als 14 oder nur 7. Entsprechend ist die Möglichkeit, eine sehr gute Schätzung zu erhalten, größer. Bemerkenswert sind die Verbesserungen der Ergebnisse mit der zunehmenden Probenahmefrequenz (z.B. bei dem Maximalfehlern). Dies ist insbesondere für die Einzelprobenahme zu erkennen. Der höchste Maximalfehler beträgt bei E28 143,5%, bei E14 55,2% (beide Mainz, Schwebstoff, 1995) und bei E7 lediglich 28,5% (Mainz, Cl, 1982).

Aus den Daten der Abbildung 10 können eine Vielzahl interessanter Zahlenwerte herausgegriffen werden. Ein Beispiel: Für wieviele der Jahresdatenreihen liegen die Maximalfehler unterhalb von 10% bzw. 20% und wie hängen diese Anteile von der Probenahmestrategie ab ?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen in den Graphiken die Punkte bestimmt werden, an denen die Verteilungskurve die 10% bzw. 20% Fehlermarke schneidet. Hierbei ergeben sich die Werte der Tabelle 2. Analog zu dieser beispielhaften Tabelle können aus der Abbildung 10 weitere Daten herausgelesen werden.

Jahresdatenreihen mit	E28	E14	E7	28M	14M	7M
Maximalfehler < 10%	13	54	106	135	144	149
Anteil in %	9%	36%	71%	91%	97%	100%
Maximalfehler < 20%	61	113	142	146	149	149
Anteil in %	41%	76%	95%	98%	100%	100%

Tabelle 2: Anteil der Jahresdatenreihen, für die der Maximalfehler unter 10% bzw. 20% liegt, in Abhängigkeit von den verschiedenen Probenahmestrategien.

Anstatt jahresdatenreihenspezifische Untersuchungen durchzuführen, besteht die Möglichkeit, die Ergebnisse aller Datenkollektive direkt miteinander zu vergleichen. Damit bleibt die Betrachtung nicht auf nur einen Wert pro Jahresdatenreihe beschränkt, sondern wird auf die breite Basis der Ergebnisse aller Datenkollektive gestellt.

Für die verschiedenen Probenahmefrequenzen liegen unterschiedlich viele Datenkollektive vor (E28: $149 \cdot 28 = 4172$, E14: $149 \cdot 14 = 2086$, E7: $149 \cdot 7 = 1043$). Zur Darstellung der Ergebnisse wird in Abbildung 11 die Abzisse in Prozent der Datenkollektive eingeteilt, wodurch die verschiedenen Probenahmestrategien direkt miteinander verglichen werden können.

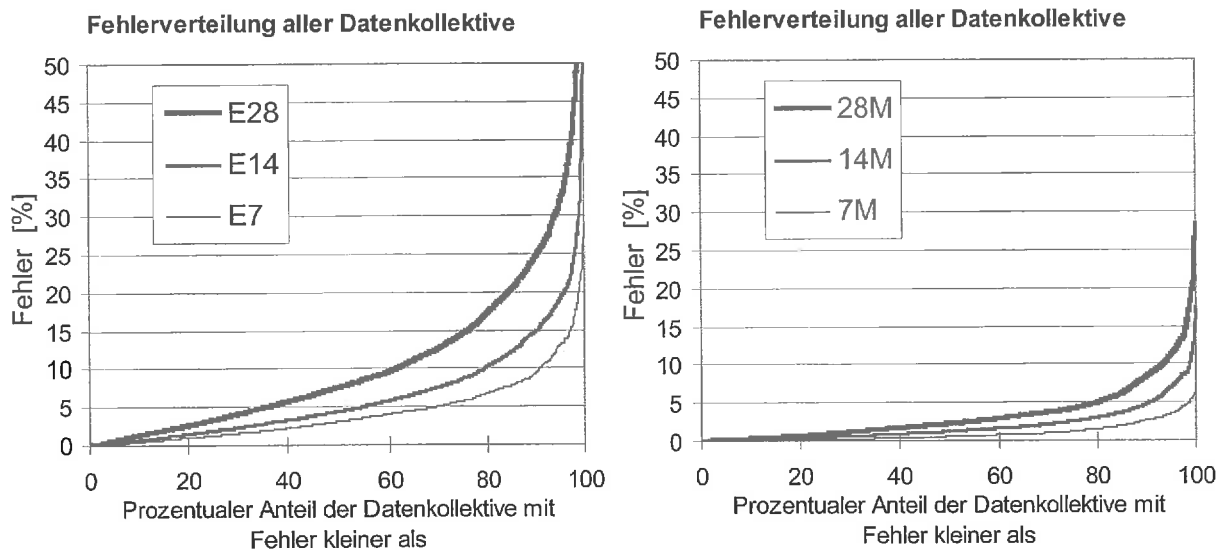


Abbildung 11: Verteilungskurve der Fehlerbeträge aller Datenkollektive für verschiedene Probenahmefrequenzen, getrennt nach Probenahmeart.

Die Abbildung 11 fasst die Ergebnisse der Abbildung 10 zusammen. Die großen Unterschiede der maximalen Schätzfehler zwischen den Probenahmestrategien relativieren sich über alle Datenkollektive. Dennoch ist die Überlegenheit der Mischprobenahmestrategie gegenüber der Einzelprobenahmestrategie klar zu erkennen. Die Verteilungskurven der Einzelprobenahmestrategie sind steiler und liegen im Maximalbereich höher.

Auf der Basis von Abbildung 11 ist es möglich, zu Tabelle 2 analoge Ergebnisse für die Fehler aller Datenkollektive abzuleiten. Dies ist in Tabelle 3 dargestellt, wobei nicht mehr die Anzahl der Datenkollektive, sondern lediglich ihr prozentualer Anteil angegeben sind.

Prozentualer Anteil der Datenkollektive mit	E28	E14	E7	28M	14M	7M
Schätzfehler < 10%	61,3 %	79,5 %	90,8 %	93,3 %	98,8 %	100 %
Schätzfehler < 20%	84,5 %	95,9 %	98,8 %	99,4 %	100 %	100 %

Tabelle 3: Anteil aller Datenkollektive mit Schätzfehler unter 10% bzw. 20% in Abhängigkeit von den verschiedenen Probenahmestrategien.

Beispielsweise liegt bei 28-tägiger Einzelprobenahmestrategie (E28) bei 61,3% aller Datenkollektive der Fehler unter 10%, bei 84,5% unter 20%, während dies bei der Mischprobenahmestrategie 28M bei 93,3% bzw. bei 99,4% aller Datenkollektive der Fall ist. Die Mischprobe liefert daher die verlässlichere und die bessere Frachtschätzung.

7.3 Abhängigkeit der Frachtschätzung vom Frachtberechnungsverfahren

In Kapitel 5 wurden verschiedene Frachtberechnungsverfahren vorgestellt. Bisher bezogen sich die dargestellten Ergebnisse stets auf das Standardverfahren der jeweiligen Probenahmearten (jeweils Methode 1). Dabei wurde die Abhängigkeit des Frachtschätzfehlers vom Probenahmezeitpunkt, der Probenahmeart- und der -frequenz analysiert. In diesem Abschnitt werden diese Ergebnisse mit denen der anderen Verfahren verglichen.

7.3.1 Einzelprobenahmestrategie

Ähnlich wie in Abbildung 10 werden in Abbildung 12 die Maximalfehler, der Median der Fehlerbeträge und der Minimalfehler der verschiedenen Frachtberechnungsverfahren der Einzelprobenahmestrategie (dicke Linie) den Ergebnissen des Standardverfahrens (Methode 1) für die Probenahmestrategie E28 (dünne Linie) gegenübergestellt. Die Ordinate variiert analog zu Abbildung 10 vom Maximalfehler (100%, linke Spalte) über den Median der Fehlerbeträge (50%, mittlere Spalte) bis zum Minimalfehler (10%, rechte Spalte). Auf der Abzisse ist wieder die „Anzahl der Jahresdatenreihen mit Fehler kleiner als“ dargestellt. Setzt man diese zur Gesamtzahl der Jahresdatenreihen von 149 ins Verhältnis, so erhält man den prozentualen Anteil.

In den einzelnen Zeilen sind die Ergebnisse der links bezeichneten Berechnungsverfahren zu finden. Dabei werden zur Darstellung der Schätzfehler der fünf weiteren Frachtberechnungsverfahren auch fünf Zeilen benötigt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse für die Mischprobenahmestrategie 28M (Standardverfahren) dargestellt. Dadurch können Veränderungen der Ergebnisse (z.B. Verbesserung durch das abflusskorrigierte Verfahren) direkt ins Verhältnis zu den Ergebnissen der Mischprobenahme gesetzt werden. Die Resultate der anderen Probenahmefrequenzen E14 und E7 befinden sich im Anhang B-1 und B-2.

Abbildung 13 zeigt ähnlich wie Abbildung 11 die Verteilungskurven über alle Datenkollektive. Anstatt in einem Diagramm drei Kurven für die drei verschiedenen Probenahmefrequenzen darzustellen, wurde für jede Probenahmefrequenz ein eigenes Diagramm verwendet und darin die Ergebnisse des jeweiligen Verfahrens (dicke Linie) denen des Standardverfahrens (dünne Linie) gegenübergestellt. Die Verfahren sind zeilenweise und die Probenahmefrequenzen spaltenweise geordnet.

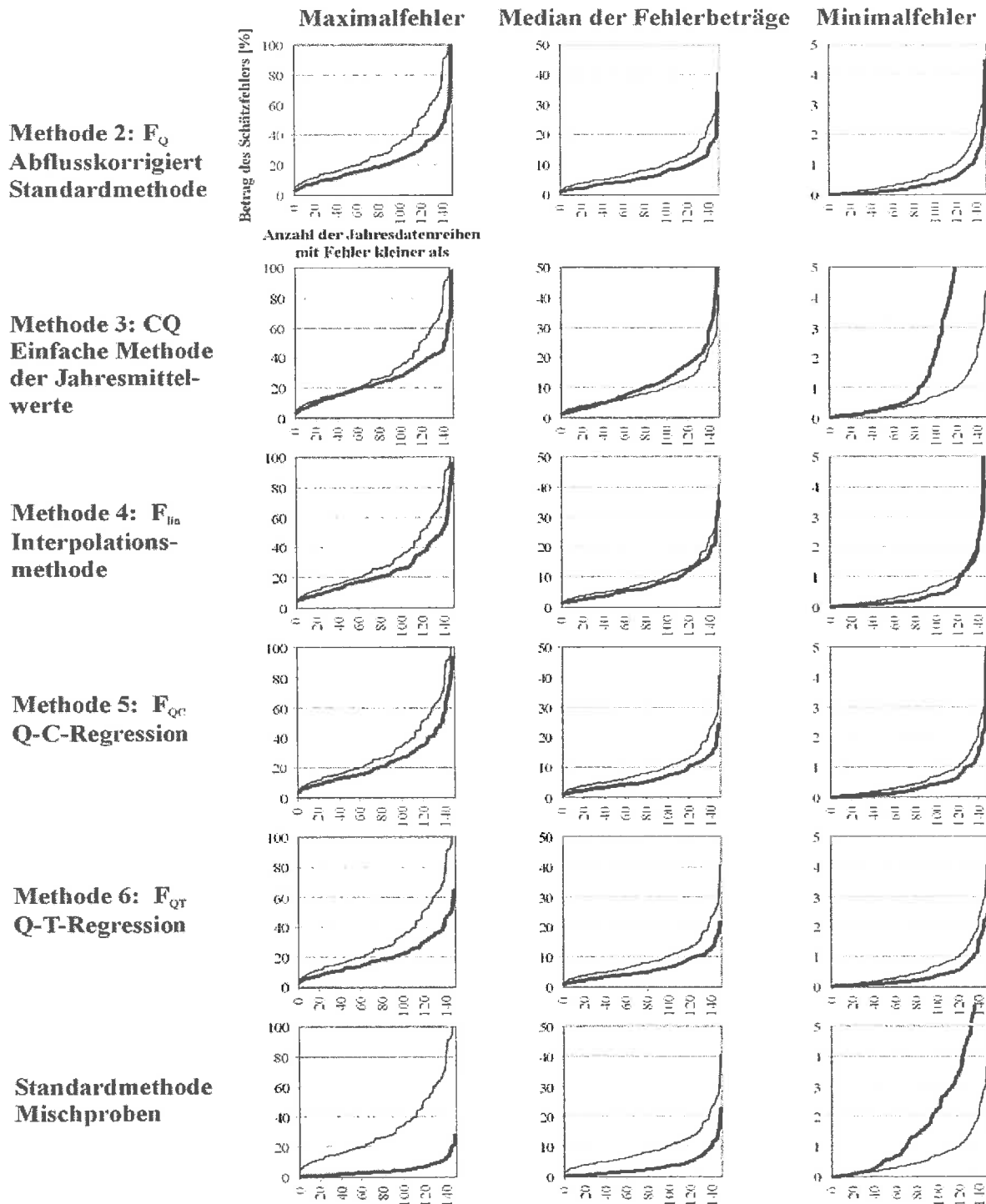


Abbildung 12 : Vergleich von Maximalfehler, Median der Fehlerbeträge und Minimalfehler der verschiedenen Frachtschätzverfahren für E28 und des Standardschätzverfahrens für 28M. Dünne Linie: Standardverfahren. Dicke Linie: oben genanntes Verfahren (dito für E14 und E7 in Anhang B).

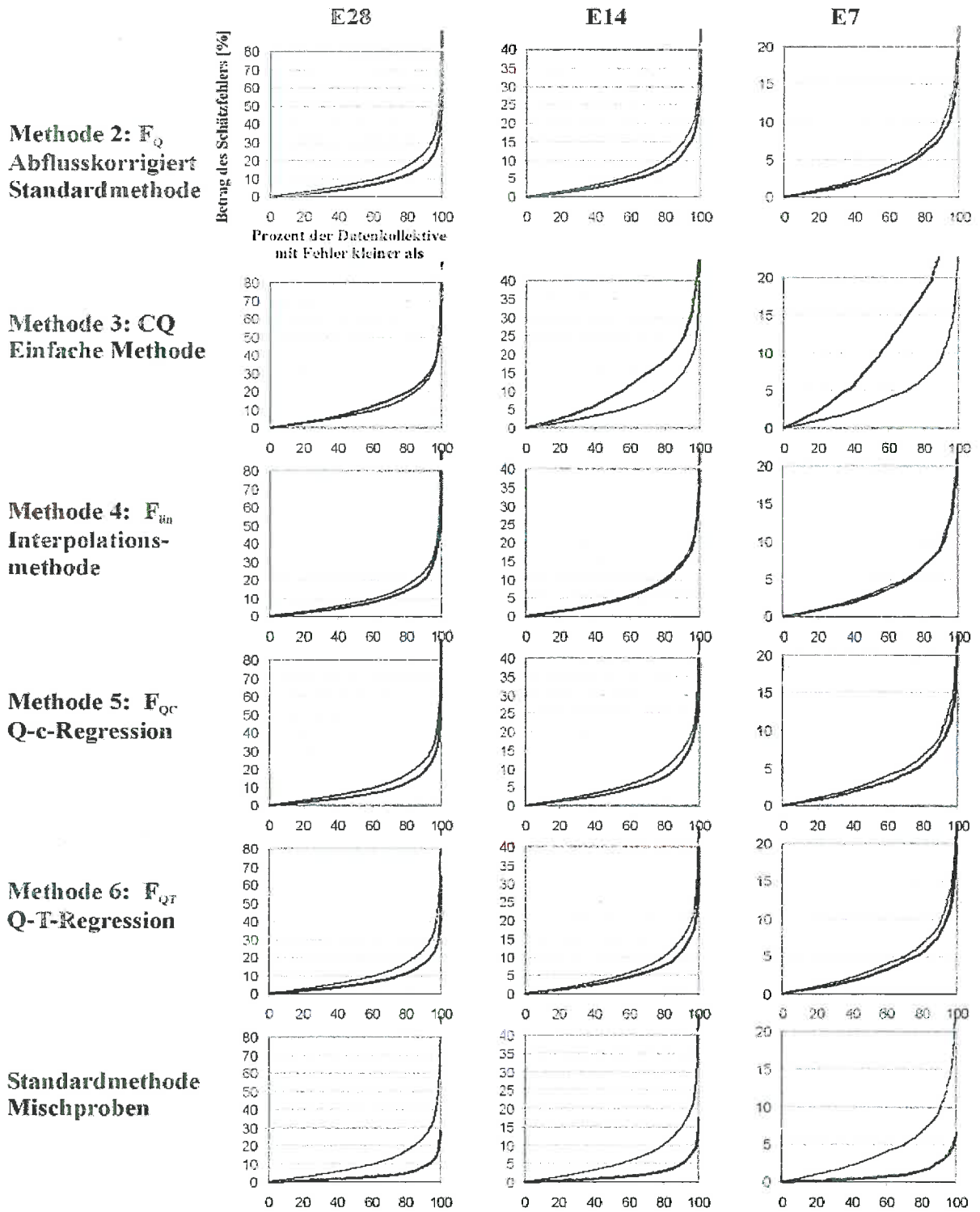


Abbildung 13: Vergleich der Fehlerverteilungskurven der verschiedenen Frachtschätzverfahren über alle Datenkollektive für die drei Probenahmefrequenzen E28/28M, E14/14M und E7/7M. (dito für verschiedene Regressionstypen in Anhang C)

Die Anwendung anderer Frachtberechnungsverfahren birgt ein z.T. großes Verbesserungspotenzial in sich. Hier liegen insbesondere für E28 für fast alle anderen Schätzverfahren (bis auf Methode 3) die Fehler z.T. deutlich geringer. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Mischprobe zeigt jedoch, dass deren gute Resultate nicht erreicht werden.

Der Vergleich zwischen den beiden Standardmethoden (Methode 1 und 2) zeigt, dass durch die Abflusskorrektur (Methode 2) über alle Jahresdatensätze bessere Ergebnisse erzielt werden. Daher ist zu empfehlen, Methode 2 als Standardmethode einzusetzen (siehe 8.3.1).

Die weitergehende Q-T-Regressions-Methode erzielt die besten Ergebnisse, diese ist aber rechentechnisch aufwändiger. Dabei ist zu bemerken, dass die Resultate entscheidend vom gewählten Regressionstyp abhängen. Im Anhang C sind die Ergebnisse aller verwendeten Regressionstypen vorgestellt, worauf in 8.3.2 näher eingegangen wird.

Es ist zu beachten, dass in den Abbildungen 12 und 13 die Reihenfolge der Jahresdatenreihen bzw. der Datenkollektive nicht beibehalten wurde. Für jede Verteilungskurve wurde eine eigene aufsteigende Sortierung gewählt. Eine bessere Verteilungskurve eines Verfahrens bedeutet nicht notwendig, dass für jedes einzelne Datenkollektiv bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Darstellungen geben einen Überblick über die allgemeine Eignung der Verfahren, wobei die Ergebnisse nicht zwingend für alle Datenkollektive oder für alle Kenngrößen und Messstellen zutreffen (siehe 8.3).

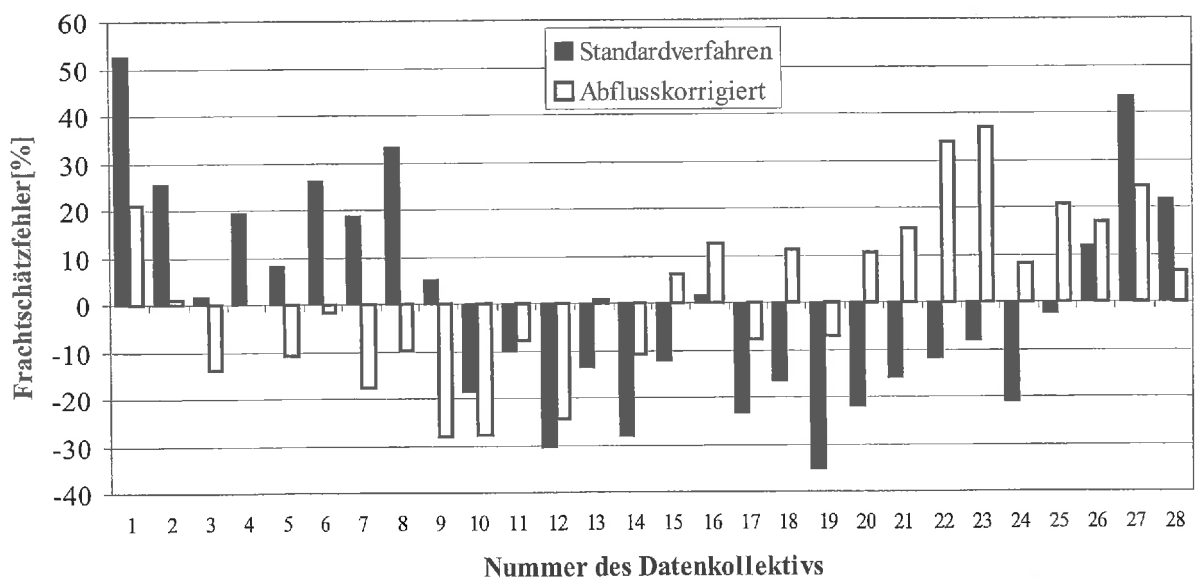


Abbildung 14a: Vergleich der Frachtschätzfehler von Methode 1 (Standard) und Methode 2 (Abflusskorrigiert) am Beispiel von E28, NH₄-N in Palzem, Mosel, 1994

Beispielhaft werden in Abbildung 14a (Jahresdatenreihe $\text{NH}_4\text{-N}$ in Palzem, Mosel, 1994) die Fehler des Standardverfahrens und die des Standardverfahrens mit Abflusskorrektur für alle 28 Datenkollektive der Probenahmestrategie E28 verglichen. Dabei fällt auf, dass die großen Fehler vermindert werden, dass aber auch Fälle auftreten, bei denen die Abflusskorrektur Verschlechterungen bewirkt.

In Abbildung 14b werden die Maximalfehler aller Jahresdatenreihen für E28 der beiden Verfahren miteinander verglichen. Dabei wird jedoch eine gemeinsame Anordnung der Jahresdatenreihe auf der Abzisse (geordnet nach aufsteigenden Fehlern des Standardverfahrens) verwendet. Diese Abbildung entspricht bis auf die Anordnung der Jahresdatenreihen dem ersten Diagramm in Abbildung 12 (links oben).

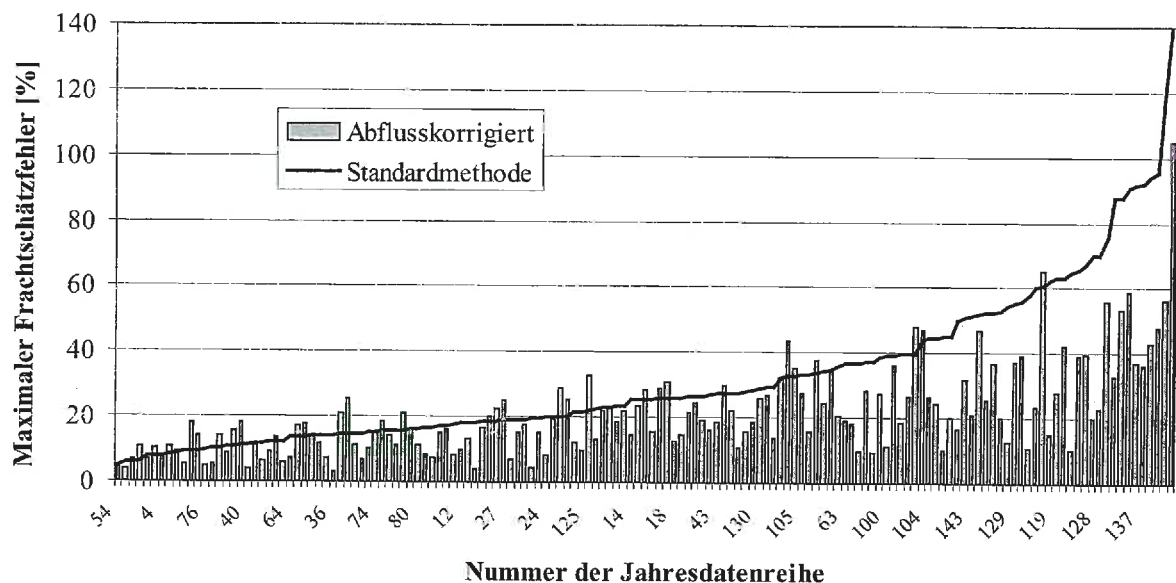


Abbildung 14b: Vergleich der Maximalen Frachtschätzfehler von Methode 1 (Standard) und Methode 2 (Abflusskorrigiert) über alle Jahresdatenreihen

Gerade bei den Jahresdatenreihen mit sehr großen Maximalfehlern ergeben sich durch die Abflusskorrektur bis auf wenige Ausnahmen z.T. erhebliche Verbesserungen. Dies gilt auch für die Mehrzahl der Datenkollektive, was in 8.3.1 eingehender vorgestellt wird.

Es sei darauf hingewiesen, dass eine Beurteilung der Eignung der Verfahren nicht nur am Maximalfehler ausgerichtet werden kann. Die Schätzung durch Jahresmittelwerte nach Methode 3 (\overline{CQ}) liefert für E28 beim Maximalfehler Verbesserungen, jedoch zeigt der Median und der Minimalfehler schlechtere Ergebnisse. Dies ist insbesondere bei den höheren

Probenahmefrequenzen im Anhang B-1 und B-2 zu erkennen. Ebenso wird dies aus den Darstellungen der Verteilung über alle Datenkollektive in Abbildung 13 deutlich.

7.3.2 Mischprobenahmestrategie

Die anderen Frachtberechnungsverfahren der Mischprobenahme, für die das Standardverfahren gute Schätzungen liefert, erzielen nur selten Verbesserungen, sondern vielmehr Verschlechterungen. Daher wird hier auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Die Ergebnisse der Jahresmischprobe (Methode 3) werden in 8.2 vorgestellt. Methode 2 (abflusskorrigiert) liefert exakt die gleichen Ergebnisse wie die Standardmethode, weil der mittlere beprobte und der mittlere Jahresabfluss identisch sind. Die Methode der linearen Interpolation wurde für Mischproben nicht eingesetzt.

Die Regressionsverfahren, insbesondere auch die Q-T-Regression, die für die Einzelprobenahmestrategie die besten Ergebnisse erzielt hat, können bei der Mischprobenahme nur selten Verbesserungen erzielen.

Dies liegt darin begründet, dass es sich bei den Wertepaaren um über die Probenahmeintervalle gemittelte Werte handelt. Dadurch werden vorliegenden Beziehungen verfälscht (siehe 5.2.2). Durch die Mittelung der Abflusswerte ist der durch Konzentrationsmessungen abgedeckte Abflussbereich in der Regel kleiner, der Extrapolationsbereich für die Regression wird dadurch größer.

8. Interpretation der Ergebnisse

Im Kapitel 7 wurden die Abhängigkeiten der Frachtschätzung und der Frachtschätzfehler von der Probenahmestrategie und der Frachtberechnungsverfahren vorgestellt. Einige der Ergebnisse werden in diesem Kapitel eingehender untersucht, um diese verstehen und erklären zu können. Zunächst werden die vorgestellten Fehlergrößen mit weiteren Fehlermöglichkeiten der Frachtermittlung (z.B. Datengrundlage, siehe 9.1) relativiert.

8.1 Relativierung der Ergebnisse mit weiteren Fehlermöglichkeiten der Frachtermittlung

Die Fehlerpotenziale der Analytik sind in Abhängigkeit von der Kenngröße und dem jeweiligen Analyseverfahren unterschiedlich. Nimmt man die Problematik der Probenahme (z.B. Konservierung, Querschnittsrepräsentanz) hinzu, so ergibt sich in der Regel ein Fehlerpotenzial von mindestens 5-10%. Insbesondere bei Schwermetallen und anderen bevorzugt an Schwebstoffe gebundene Kenngrößen (organische Mikroverunreinigungen) liegt dieses Fehlerpotenzial noch um einige Prozentpunkte höher (siehe 9.1).

Bei der Interpretation der vorgestellten Ergebnisse sollte daher das Augenmerk weniger auf die kleinen Abweichungen gelegt werden, sondern vielmehr das Bemühen im Vordergrund stehen, die großen Ausreißer zu vermeiden.

Dabei darf nicht mit der Einstellung gearbeitet werden, dass es bei den mit Mess- und Bestimmungsfehlern behafteten Daten nicht mehr auf ein paar Prozente Fehler ankäme, die durch die Probenahmestrategie oder das Berechnungsverfahren verursacht werden. Genau so, wie in der Analytik versucht wird, die Messfehler zu minimieren, muss es Ziel der Betreiber und Ergebnisaus- und -bewerter der Messstellen sein, die in diesen Empfehlungen angesprochenen Fehler bezüglich Probenahmestrategie und Berechnungsverfahren zu minimieren.

Wesentlich für die Interpretation der Ergebnisse ist, dass die hier vorgestellte Untersuchungsmethodik die realen Verhältnissen der Probenahme und Analytik berücksichtigt. Das bedeutet beispielsweise, dass zur Gültigkeit der in 7.2 getroffenen Aussage, dass Mischproben generell verlässlichere Ergebnisse liefern als Einzelproben, die technische Durchführbarkeit der Mischproben gewährleistet sein muss. Falls sich probenahmetechnische, analytische oder Konservierungsprobleme ergeben, so relativieren sich die Ergebnisse. Bei einer prinzipiell gleich guten Eignung von Einzel- und Mischprobe hinsichtlich Probenahme und Analytik sind die Aussagen dieser Empfehlungen gültig.

8.2 Die systematischen Abweichungen der Ergebnisse bei Mischprobenahme

Die Ergebnisse zeigen, wie quantitativ gering die Schätzfehler der Mischprobenahme sind und dass diese von systematischer Natur sind. Dies lässt sich formal quantifizieren, wodurch die empirisch gefundenen Ergebnisse theoretisch fundiert werden können.

Es kann gezeigt werden, dass die Standardschätzung der Mischprobenahme systematisch vom wahren Frachtwert abweicht [3], [2]:

$$F_M = F - \sum_{i=1}^N \rho_{Qc}^{(i)} \sigma_Q^{(i)} \sigma_c^{(i)}$$

$\rho_{Qc}^{(i)}$ Korrelationskoeffizienten von Abfluss und Konzentration im Probenahmeintervall i

$\sigma_Q^{(i)}$ Variabilität des Abflusses (Standardabweichung) im Probenahmeintervall i

$\sigma_c^{(i)}$ Variabilität der Konzentration (Standardabweichung) im Probenahmeintervall i

Die Abweichung setzt sich als Summe von Einzeltermen der Probenahmeintervalle ($i=1, \dots, N$) zusammen. Entscheidend, ob die Fracht über- oder unterschätzt wird, sind die Korrelationskoeffizienten $\rho_{Qc}^{(i)}$ zwischen Abfluss und Konzentration in den Probenahmeintervallen. Bei positiver Korrelation ($\rho_{Qc} > 0$, Konzentration steigt mit steigendem Abfluss und fällt mit fallendem) wird die Jahresfracht unterschätzt, bei negativer Korrelation überschätzt. Verhalten sich Abfluss und Konzentration unkorreliert ($\rho_{Qc}=0$), so wird die Fracht richtig geschätzt. Die Abweichung ist um so stärker ausgeprägt, je klarer die Korrelationen sind. Maximal sind diese für lineare Korrelation ($\rho_{Qc} = 1$ oder -1). Der Betrag der Abweichung hängt außerdem von der Variabilität von Abfluss (Standardabweichung $\sigma_Q^{(i)}$) und Konzentration (Standardabweichung $\sigma_c^{(i)}$) in den einzelnen Probenahmeintervallen ab. Je höher die Variabilitäten, desto höher ist die Möglichkeit der systematischen Abweichung.

Abbildung 15 zeigt den Zusammenhang zwischen mittlerem Frachtschätzfehler der Probenahmestrategie 28M und dem Korrelationskoeffizienten ρ_{Qc} . Da dieser Koeffizient über alle Tageswerte der Jahresmessreihe errechnet wurde, treten Fälle auf, die scheinbar im Widerspruch zur systematischen Abweichung der Formel stehen.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Abweichung als Summe von Termen der einzelnen Probenahmeintervalle ergibt. Je nach Auftreten und Zusammenspiel von hoher Korrelation und hoher Variabilität in den einzelnen Intervallen können unterschiedliche Wichtungen auftreten.

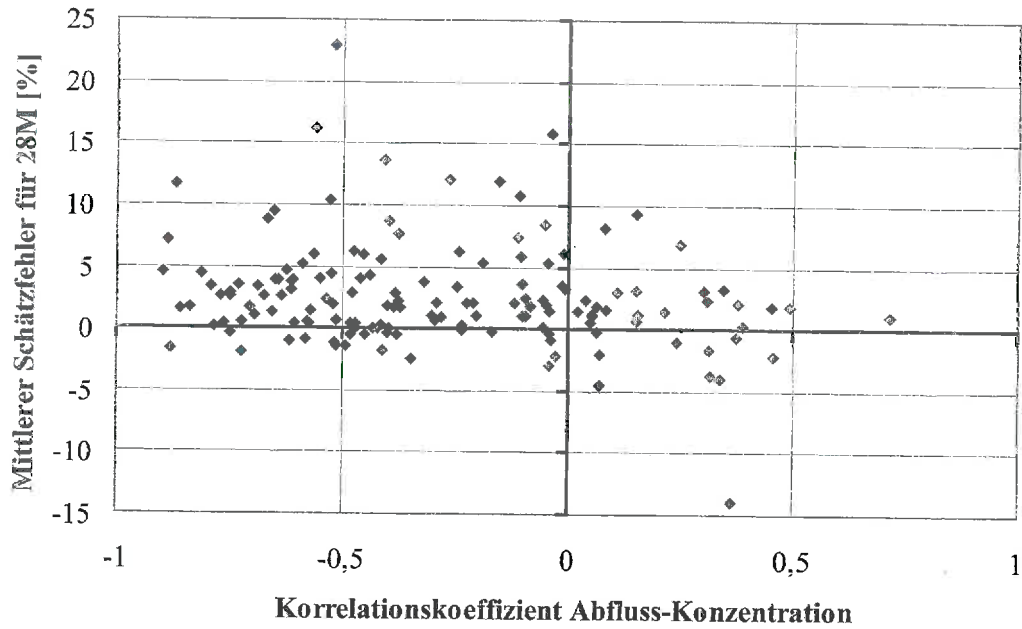


Abbildung 15: Mittlerer Schätzfehler 28M im Verhältnis zum Korrelationskoeffizient ρ_{Qc}

Daher kann z.B. trotz eines geringen Korrelationskoeffizienten im gesamten Messjahres eine vergleichsweise große Abweichung der Frachtschätzung auftreten. Das bedeutet, dass die Zusammensetzung des Abweichungsterms komplex ist und nicht einfach durch die jährlichen Parameter wiedergegeben werden kann.

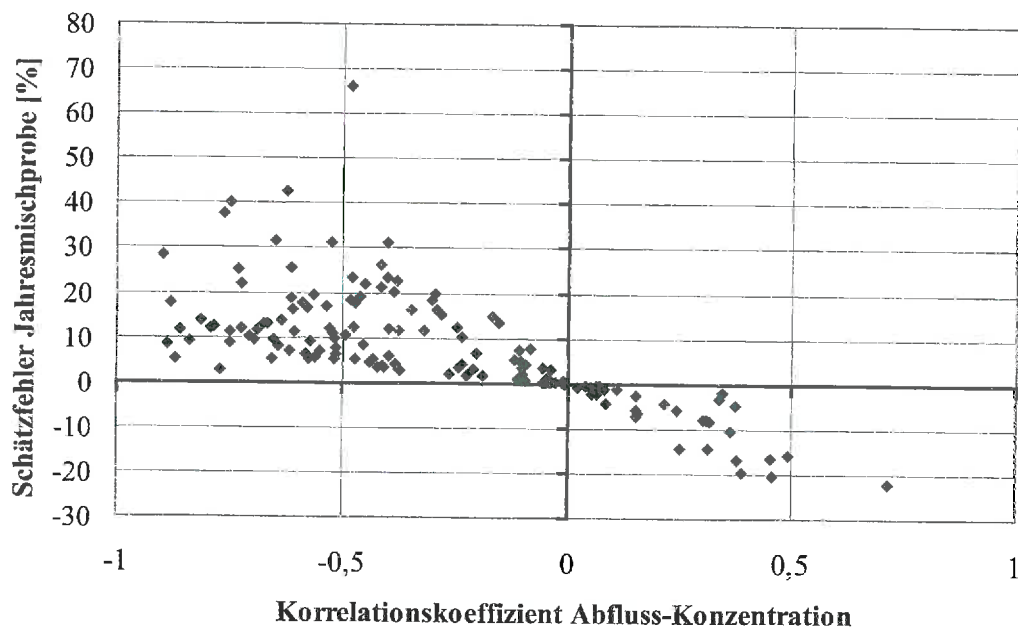


Abbildung 16: Schätzfehler Jahresmischprobe im Verhältnis zum Korrelationskoeffizient ρ_{Qc}

Für den Fall der Jahresmischprobe kann der lineare Zusammenhang zwischen Korrelationskoeffizienten und Abweichung in Abbildung 16 klar aufgezeigt werden. Die Ergebnisse der Jahresmischprobe (eine Mischprobe über das ganze Messjahr) entsprechen denen der \overline{CQ} -Methode für Mischproben, unabhängig von der Probenahmefrequenz, worauf in 5.2.3 schon hingewiesen wurde. Da nur ein Probenahmeintervall vorhanden ist, gibt es nur einen Abweichungsterm, dessen vom Korrelationskoeffizient abhängiges Vorzeichen bestimmt, ob die Fracht über- oder unterschätzt wird. Die Streubreite der Punkte ergibt sich aus der Größe der Variabilitäten von Abfluss und Konzentration der Jahresdatenreihen. Mit dem Betrag des Korrelationskoeffizienten nimmt auch das Fehlerpotenzial zu.

Aus den Abbildungen 15 und 16 kann die Verteilung der Korrelationskoeffizienten erkannt werden. Diese ist in Abbildung 17 als Histogramm mit willkürlichen Klasseneinteilungen dargestellt. Dabei kann man bei Werten, die vom Betrage unterhalb von 0,25 liegen, von unkorreliert sprechen, wobei Werte unterhalb von 0,5 sicherlich noch keine gute Korrelation darstellen. Gute Korrelationen sind erst ab Beträgen oberhalb von 0,75 vorhanden, wobei dafür z.T. noch höhere Grenzen angegeben werden.

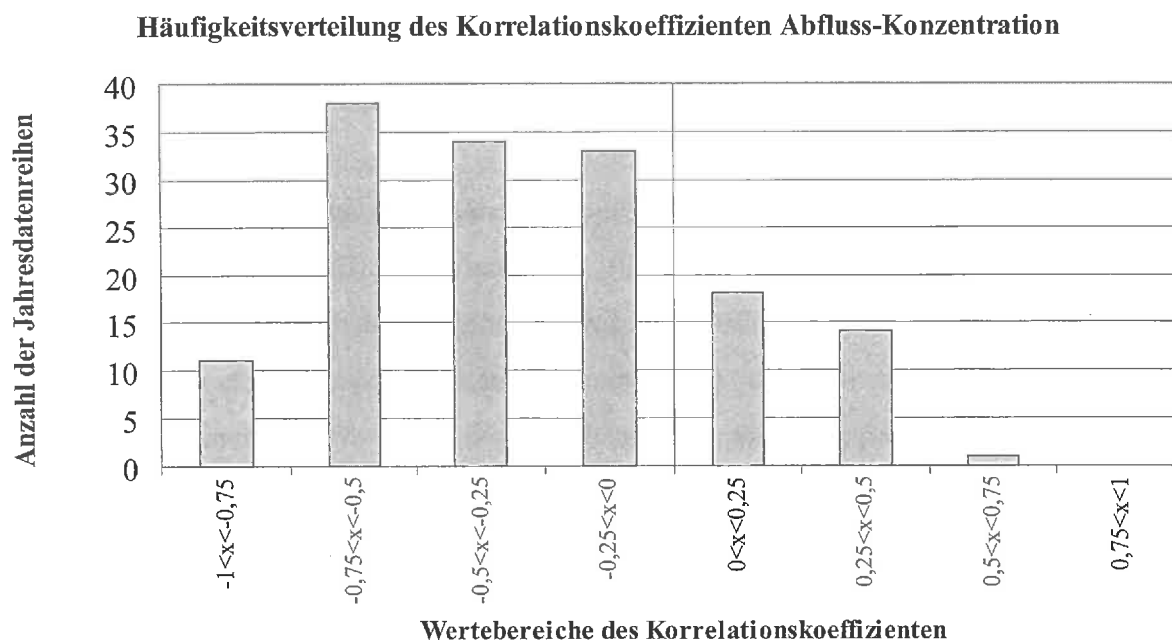


Abbildung 17: Häufigkeitsverteilung der Korrelationskoeffizienten Abfluss-Konzentration

Es weisen nur 14 von 149 Jahresdatenreihen einen Korrelationskoeffizienten auf, der vom Betrag größer ist als 0,75. Deshalb kann gefolgert werden, dass die Korrelation zwischen Konzentration und Abfluss i.a. schwach ausgeprägt ist. Dies führt zu kleinen systematischen Abweichungen und zu kleinen Schätzfehlern bei Anwendung der Mischprobenahmestrategie.

Da der Schwerpunkt der Verteilung bei negativen Korrelationen liegt, werden die Jahresfrachten bei den meisten Datenkollektiven der Mischprobenahme etwas überschätzt, was nicht nur aus Abbildung 15, sondern ebenfalls aus den Abbildungen 9d-f erkennbar ist. Eine Ausnahme bildet die Jahresdatenreihe Nr. 93: Schwebstoff, Mainz, 1995. Hier treten Unterschätzungen von fast 20% auf. Abfluss und Schwebstoff sind sehr stark positiv korreliert und im Hochwasserjahr 1995 sind ihre Variabilitäten besonders hoch.

Für viele anderen Jahresdatenreihen sind die systematischen Abweichungen nicht sehr groß. Dies liegt in der oft nicht stark ausgeprägten Variabilität der Ganglinien von Konzentration und Abfluss begründet. Die Schätzfehler der Jahresmischprobe liegen bis auf wenige Ausnahmen unterhalb von 40% (siehe Abbildung 16). Bei einer Erhöhung der Probenahmefrequenz auf 4 Wochen kann davon ausgegangen werden, dass alle Abweichungen unterhalb von 20% liegen.

Die wenigen Ausnahmen mit Fehlern von über 20% (siehe Abbildung 10) lassen sich durch die Methodik der Erzeugung der Datenkollektive erklären: Hierbei wurde angenommen, dass sich die Werte periodisch fortsetzen. Insbesondere bei den Jahresdatenreihen, bei denen am Anfang oder am Ende starke Hochwässer oder sehr hohe oder niedrige Konzentrationen auftreten, ist diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt. Hier werden mit den künstlich Datenkollektiven nicht reale und viel zu hohe Variabilitäten erzeugt.

Die drei Jahresdatenreihen, bei denen Fehler über 20% auftraten, sind alle von der Messstelle Palzem und der Kenngröße $\text{NH}_4\text{-N}$ (Jahre 1991, 1993 und 1997). Hier liegen solche Fälle von stark nichtperiodischen Daten vor. Da auch Jahresdatenreihen anderer Kenngrößen aus diesen Jahren vorliegen, schlägt nicht nur die Problematik der Hochwässer (z.B. Ende 1993) zu Buche, sondern eine Besonderheit der Kenngröße $\text{NH}_4\text{-N}$: In den Wintermonaten liegen hohe Konzentrationsspitzen vor, die je nach Temperaturverlauf von Jahr zu Jahr verschoben sein können. In diesen Jahren treten dabei z.T. große Sprünge der Konzentrationen von den letzten zu den ersten Tagen der Jahresdatenreihe auf. Die Schätzungen des Datenkollektives, für welches das erste Probenahmeintervall am ersten Tag der Jahresdatenreihe startet, das keine künstlichen Sprünge in Abfluss und Konzentration enthält, liegen jeweils unterhalb der 20%-Fehlermarke.

Generell kann daher bei 28M Mischproben immer von einem Fehler unter 20% ausgegangen werden. Bei höherer Probenahmefrequenz reduziert sich dieser Fehler weiter (bei 14M unterhalb von 15% und bei 7M deutlich unter 10%).

8.3 Vergleich der Frachtberechnungsverfahren für Einzelprobenahme

8.3.1 Der Vorteil der abflusskorrigierten Standardmethode für die Einzelprobenahmestrategie

Der Vergleich der beiden Standardmethoden für Einzelprobenahmestrategie aus den Abbildungen zeigt das z.T. große Verbesserungspotenzial der Abflusskorrektur für die Jahresfrachtschätzung. Insbesondere bei nur 13 Messwerten im Jahr (E28) kann nicht nur die Erfassung der Konzentrationsganglinie sehr unvollständig sein, auch die Repräsentanz der beprobten Abflusssituationen kann im Verhältnis zum Abflussverhalten des gesamten Messjahres sehr schlecht sein. Dies zeigt sich im Verhältnis des tatsächlichen Abflussvolumens des Jahres ($= \text{Faktor} * \text{mittlerer Jahresabfluss } \bar{Q}$) zu dem durch die Beprobung ermittelten Abflussvolumens ($= \text{Faktor} * \text{mittlerer beprobter Abfluss } Q_M$).

Bei schwach ausgeprägten Variabilitäten der Konzentration ergibt sich durch ein von 1 abweichendes Verhältnis mit der Standardmethode eine fehlerhafte Frachtschätzung, die durch eine entsprechende Korrektur verbessert werden kann. Die Abhängigkeit der Frachtschätzfehler vom Verhältnis mittlerer beprobter Abfluss zu mittlerem Jahresabfluss ist in Abbildung 18 dargestellt. Jeder Punkt stellt das Verhältnis für eine Datenkollektiv dar. In den drei Diagrammen für die verschiedenen Probenahmestrategien E28, E14 und E7 sind unterschiedlich viele Punkte dargestellt (E28: $149*28=4172$, E14: $149*14=2086$, E7: $149*7=1043$). Aufgrund der Vielzahl der Datenkollektive, können viele Punkte, die sich in der Umgebung des Ursprungs befinden, nicht mehr einzeln erkannt werden.

Für alle drei Diagramme wurde die gleichen Skalierungen gewählt. Dadurch kann die fallende Variabilität des Verhältnisses mit steigender Probenahmefrequenz von einem Bereich zwischen 0,6 bis 1,8 für E28 auf einen sehr dicht bei 1 liegenden Bereich für E7 erkannt werden.

Die Korrelation des Fehlers mit dem Verhältnis ist erkennbar. Darin begründen sich die besseren Ergebnisse des Verfahrens mit Abflusskorrektur.

In 8.1 wurde im Rahmen der Relativierung der Ergebnisse mit den weiteren Fehlerquellen der Frachtermittlung darauf hingewiesen, dass das Bemühen, die großen Ausreißer zu vermeiden, im Mittelpunkt stehen soll. Es ist somit wichtig, die weit von der Abzisse entfernten Punkte zu betrachten.

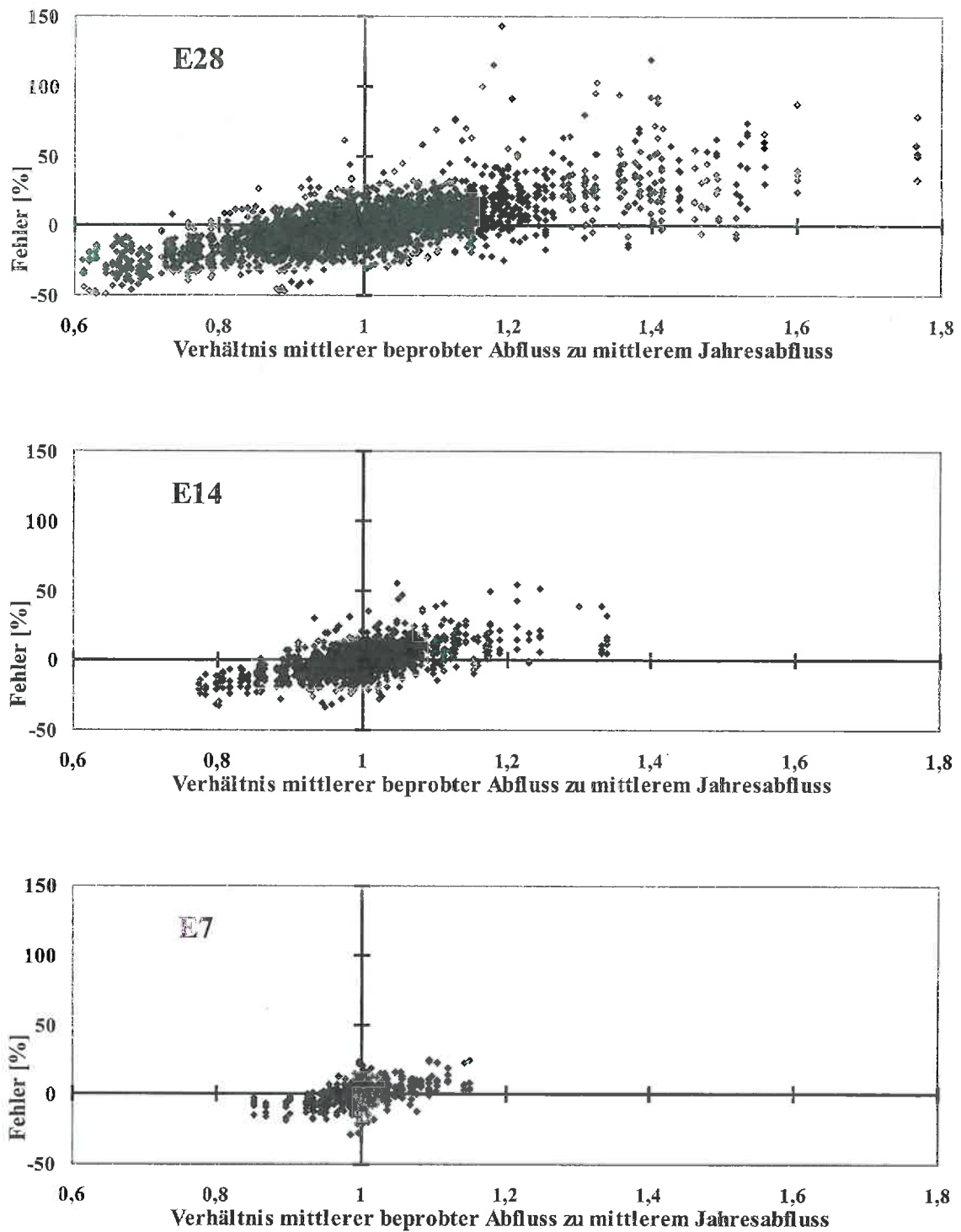


Abbildung 18: Abhängigkeit des Frachsätzfehlers vom Verhältnis mittlerer beprobter Abfluss zu mittlerem Jahresabfluss für alle Datenkollektive, getrennt nach Probenahmefrequenz.

Die Wirksamkeit der Abflusskorrektur liegt in der hohen Variabilität des Abflusses im Vergleich zur Variabilität der Konzentration der meisten Kenngrößen begründet. Für alle Jahresdatenreihe aus Anhang A wurde zur Quantifizierung der Variabilitäten jeweils der Quotient aus dem maximalen und dem minimalen Konzentrations- bzw. Abflusswert bestimmt. In Abbildung 19 sind die Verhältnisse der Variabilität von Konzentrationen und Abflüssen dargestellt. Bis auf die Jahresdatenreihen von $\text{NH}_4\text{-N}$, die sehr hohe Variabilitäten aufweisen und daher in der Abbildung gesondert dargestellt sind, ist die Variabilitäten der Abflüsse in der Regel größer als die der Konzentrationen.

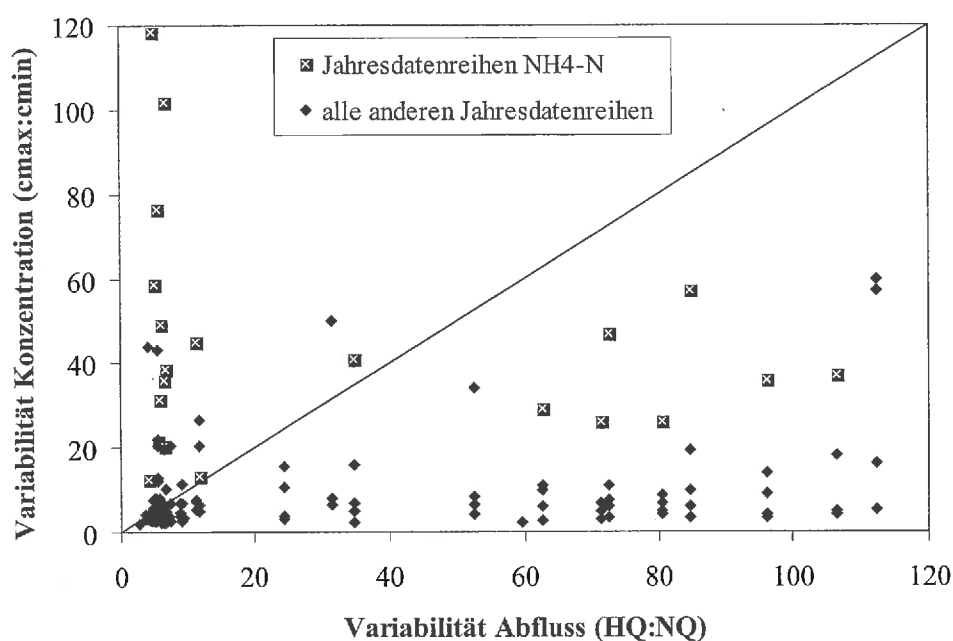


Abbildung 19: Verhältnisse der Variabilität von Konzentrationen und Abflüssen für alle Jahresdatenreihe aus Anhang A

Der Vorteil der Abflusskorrektur wurde bisher allgemein dargestellt. Dabei wurde darauf hingewiesen, dass es auch Datenkollektive gibt, für die sich die Frachtschätzung durch die Korrektur verschlechtert.

In Abbildung 20 ist die Verteilungskurve der Veränderung der Frachtschätzung durch die Abflusskorrektur für die Probenahmefrequenz E28 aufgetragen. Diese Veränderung ergibt sich als Differenz des Betrages der Fehlerprozent des Standardverfahrens zum abflusskorrigierten Standardverfahren (Prozent Fehlerbetrag Methode 1 – Methode 2). Positive Wert bedeuten eine Verbesserung der Frachtschätzung, negative eine Verschlechterung durch die Abflusskorrektur. Bestimmt man diese Differenz für alle

Datenkollektive, ergibt sich bei 62,3% eine Verbesserung (positive Werte) und bei 37,6% eine Verschlechterung (negative Werte). Die maximale Verschlechterung liegt bei $-39,0\%$, die maximale Verbesserung hingegen bei $+77,3\%$. In nur 6,2% der Datenkollektive ist die Verschlechterung größer als 10%, hingegen liegen für 18,2% Verbesserungen von mehr als 10% vor. Der Schwerpunkt der Verteilung ist positiv, liegt also im Bereich der Verbesserungen.

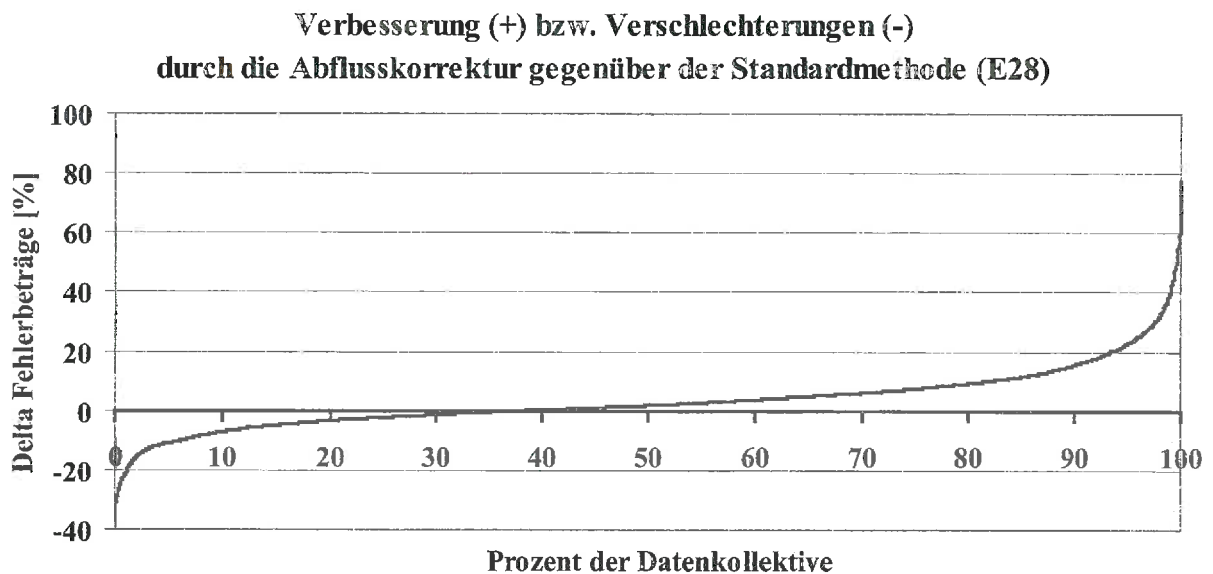


Abbildung 20: Verteilungskurve der Veränderung des Frachtschätzfehlers durch die Abflusskorrektur (positive Werte: Verbesserung, negative Werte: Verschlechterung)

Die Abflusskorrektur bewirkt in den meisten Fällen Verbesserungen, wobei die sehr großen Schätzfehler vermieden werden. Dafür werden in einem kleineren Teil der Datenkollektive die Ergebnisse verschlechtert, hier aber meist nur um wenige Prozentpunkte.

Damit spielt die richtige Erfassung der Abflussdynamik eine wesentliche Rolle für eine valide Frachtschätzung. Die großen Ausreißer der Frachtschätzungen mit dem Standardverfahren für die Probenahmestrategie E28 werden nicht primär durch die schlechte Erfassung der Konzentrationsganglinie, sondern durch eine nicht repräsentative Beprobung der Abflussverhältnisse verursacht.

Dies zeigt sich neben den Verbesserungen durch die Abflusskorrektur in den besseren Ergebnissen des einfachen CQ-Berechnungsverfahrens (Methode 3) bei den Maximalfehlern (siehe Abbildung 12). Mit dem verwendeten mittleren Jahresabfluss wird das Abflussvolumen

richtig erfasst, was trotz der einfachen Mittelung der Konzentrationswerte zur besseren Schätzung führt und die extremen Ausreißer vermeidet. Wie dominant der Einfluss des Abflusses auf die Jahresfracht sein kann, zeigt die Abbildung 1 (siehe Kapitel 3). Hier ist zu erkennen, dass die Form der Transportganglinie der Abflussganglinie sehr ähnlich ist.

8.3.2 Weitergehende Frachtberechnungsverfahren im Vergleich

Die Bedeutung der Abflussdynamik und ihrer richtigen Erfassung für eine valide Frachtermittlung wird in 8.3.1 betont. Die weiterführenden Verfahren verwenden alle die täglichen Abflusswerte und erzeugen auf unterschiedliche Weise tägliche Konzentrationswerte aus den gemessenen Werten. Die Bedeutung der Konzentrationswerte und der richtigen Erfassung ihrer Variabilität zeigt sich in den unterschiedlich guten Ergebnissen der Verfahren (siehe Abbildungen 12 und 13 und Anhang B und C). Die Qualität der Verfahren lässt demzufolge auf die Richtigkeit der den Verfahren zugrunde liegenden Annahmen zur Ermittlung der täglichen Konzentrationswerte schließen.

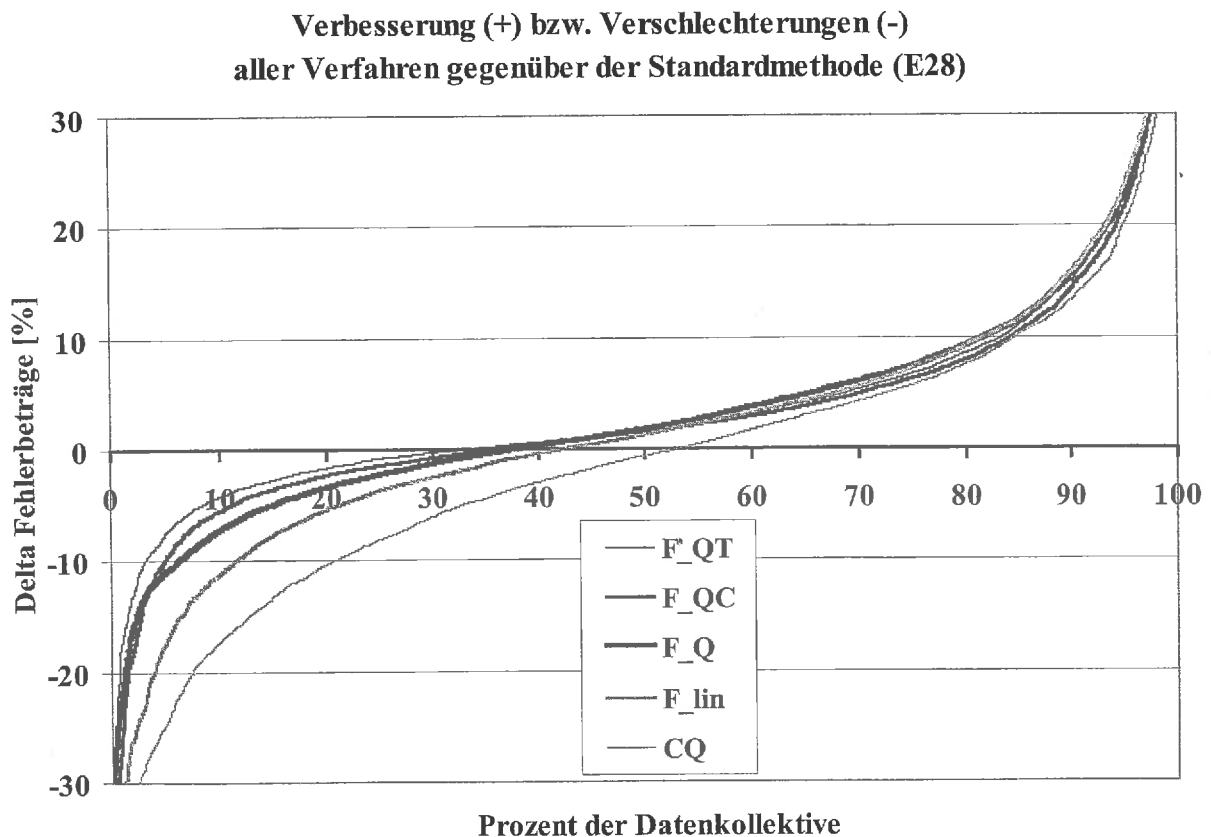


Abbildung 21: Verteilungskurve der Veränderung des Frachtschätzfehlers aller Verfahren gegenüber dem Standardverfahren (analog zu Abbildung 20)

Zunächst ist zu betonen, dass die hier vorgestellten weiterführenden Verfahren bessere Ergebnisse liefern als die Standardmethode. In Abbildung 21 sind analog zu Abbildung 20 die Verteilungskurven der Veränderung aller Frachtschätzverfahren im Vergleich zur Standardmethode dargestellt. Dabei wird auf der Ordinate nur der Ausschnitt zwischen 30% Verschlechterung (-) und 30% Verbesserung (+) betrachtet. Der Schnittpunkt einer Kurve mit der Abzisse gibt den Anteil der Datenkollektive an, der durch das jeweilige Verfahren schlechter geschätzt wird als durch das Standardverfahren. Die Kurve aus Abbildung 20 ist darin als dicke schwarze Kurve enthalten, die anderen Kurven sind durch die Strichdicke und die Farbwahl schwarz/grau zu unterscheiden. Die Reihenfolge der Beschriftung entspricht der Reihenfolge der Schnittpunkte mit der Abzisse.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die wesentlichen Zahlenwerte der Ergebnisse. Dazu zählen neben den maximalen Verbesserungen/Verschlechterungen auch die Anteile an Datenkollektiven mit Verbesserungen/Verschlechterungen und die Anteile mit Verbesserungen/Verschlechterungen von größer 10%.

	Methode 2 F Q	Methode 3 CQ	Methode 4 F lin	Methode 5 F QC	Methode 6 F QT
Maximale Verschlechterung [%]	-39,0	-83,1	-86,3	-79,6	-50,8
Anteil der Datenkollektive mit Verschlechterung von mehr als 10% [%]	6,2	20,6	11,3	4,9	3,1
Anteil der Datenkollektive mit Verschlechterung [%]	37,6	53,1	42,3	35,8	33,2
Maximale Verbesserung [%]	77,3	107,2	91,9	111,1	132,6
Anteil der Datenkollektive mit Verbesserung von mehr als 10% [%]	18,2	15,4	18,0	15,5	16,5
Anteil der Datenkollektive mit Verbesserung [%]	62,3	46,9	57,7	64,2	66,7

Tabelle 4: Daten aus den Verteilungskurven der Veränderungen der Frachtschätzergebnisse durch andere Frachtschätzverfahren im Vergleich zum Standardverfahren für E28.

Die einfache Methode der Jahresmittel bewirkt bei der Mehrzahl der Datenkollektive Verschlechterungen. Sie ist nur selten zur Verbesserung der Ergebnisse geeignet. Die Methode der linearen Interpolation zeigt über alle Datenkollektive die kleinsten Verbesserungen, die nicht die Qualität des Standardverfahrens mit der Abflusskorrektur erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Erzeugung der täglichen Konzentrationswerte vor dem ersten und nach dem letzten Konzentrationswert des Datenkollektives keine Interpolation mit Konzentrationswerten anderer Jahresdatenreihen

vorgenommen wurde. Hier wurden die Konzentrationen dem ersten bzw. letzten Wert gleichgesetzt, was die Qualität der Verfahren reduziert. Weiterhin zeigt sich, dass die Annahme interpolierter Konzentrationswerte z.B. bei fehlender Beprobung von Hochwässern problematisch ist und durch die physikalisch motivierten Ansätze der Korrelation von Konzentration bzw. Transport mit dem Abfluss verbessert werden kann.

Die Regressionsverfahren liefern z.T. noch bessere Schätzergebnisse als die abflusskorrigierte Standardmethode, wobei die Ergebnisse der Q-T-Regressionmethode (Abfluss-Transport) am besten sind. Der Vorteil zur Q-C-Regression ergibt sich in erster Linie durch die bessere Korrelation von Transport und Abfluss, die schon implizit vorhanden ist, da sich der Transport als Produkt aus Konzentration und Abfluss ergibt.

Abbildung 22 zeigt die Häufigkeitsverteilung des Korrelationskoeffizienten und ein Vergleich mit Abbildung 17 lässt die genannten Vorteile erkennen. Nunmehr haben 95 der 149 Jahresdatenreihen einen Korrelationskoeffizienten, der vom Betrag größer ist als 0,75.

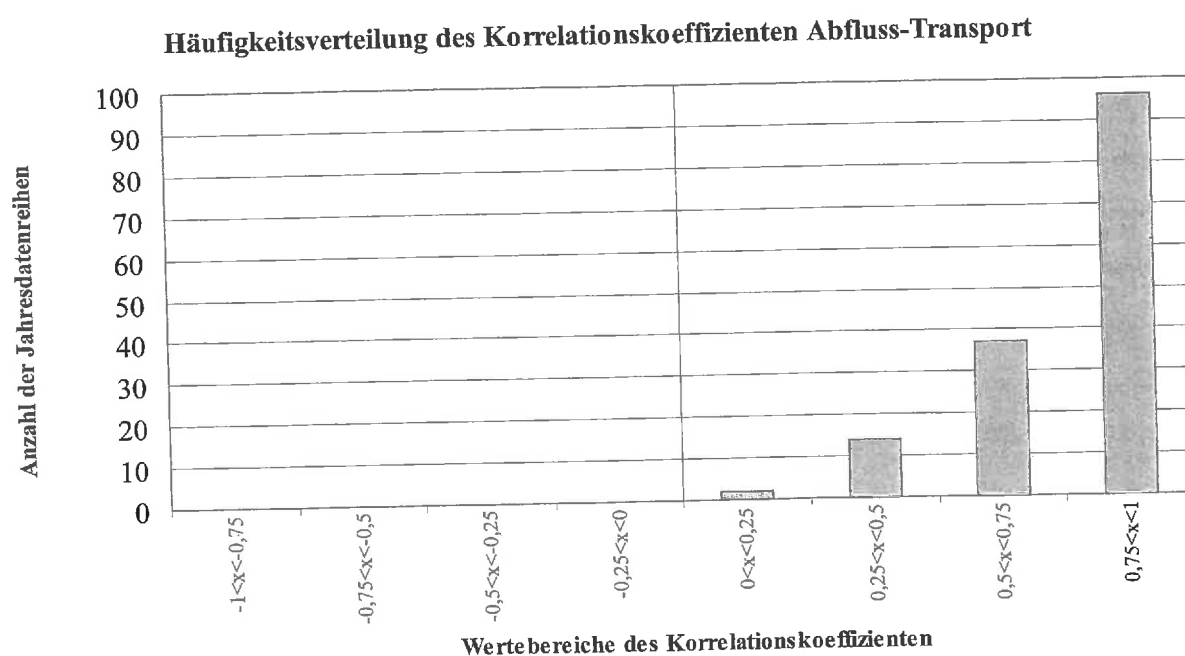


Abbildung 22: Häufigkeitsverteilung der Korrelationskoeffizienten Abfluss-Transport

Trotz guter Korrelationen können bei der T-Q-Regression auch Fehler auftreten. Wenn die beprobten Abflüsse nicht das gesamte Abflussspektrum des Jahres abdecken, werden Extrapolationen der bestimmten Regressionsbeziehung nötig, die insbesondere im hohen Abflussbereich einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Frachtschätzung haben. Je nach Stabilität des verwendeten Regressionstyps treten unterschiedlich große Fehler auf (siehe Anhang C).

Zu bemerken ist, dass jeweils fünf verschiedene Regressionstypen verwendet wurden, wobei in diesem Bericht die Ergebnisse des jeweils besten Typs herangezogen wurden.

Für die $c(Q)$ Beziehung wurden folgende fünf Ansätze verwendet:

- $c(Q) = a_0 + a_1 \exp(-a_2 Q)$
- $c(Q) = a_0 + a_1 Q$
- $c(Q) = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2$
- $c(Q) = a_0 + a_1/Q + a_2 Q$
- $c(Q) = a_0 + a_1/Q + a_2 Q^{a_3}$

Hier zeichnete sich der erste Regressionstyp $c(Q) = a_0 + a_1 \exp(-a_2 Q)$ mit knapp besseren Ergebnissen als der Typ 5 $c(Q) = a_0 + a_1/Q + a_2 Q^{a_3}$ aus. Im Anhang C sind die Ergebnisse der verschiedenen Regressionstypen analog zu Abbildung 13 gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass beispielsweise der Regressionstyp 3 sehr schlecht geeignet ist und viel schlechtere Ergebnisse erzielt als die Standardmethode.

Das bedeutet, dass eine schlechte Erfassung der Konzentrationsganglinie trotz Berücksichtigung der gesamten Abflussganglinie zu sehr schlechten Ergebnissen führen kann.

Für die $T(Q)$ Beziehung wurden folgende fünf Ansätze verwendet:

- $T(Q) = a_0 Q^{a_1}$
- $T(Q) = a_0 Q$
- $T(Q) = a_0 + a_1 Q$
- $T(Q) = a_0 Q + a_1 Q^2$
- $T(Q) = a_0 + a_1 Q + a_2 Q^2$

wobei die Ergebnisse von Typ 3 $T(Q) = a_0 + a_1 Q$, eine einfache lineare Regression, herangezogen wurden.

Es wird nochmals betont, dass die Ergebnisse nur allgemein sind und einen Überblick über die Eignung der Verfahren in einem generellen Sinne geben. Dabei existieren auch Datenkollektive, für die sich andere Resultate ergeben. Hinzu kommt, dass keine kenngrößen- oder messstellenspezifischen Besonderheiten berücksichtigt wurden. Es könnte einzelne Jahresdatenreihen mit z.T. anderen Abhängigkeiten geben, jedoch handelt es sich dabei um Ausnahmen.

9. Weitere Aspekte der Frachtermittlung

9.1 Fehlermöglichkeiten in der Datengrundlage

Grundlage der Frachtberechnung sind Messungen von Stoffkonzentrationen und Abflüssen. Zur Interpretation der Ergebnisse der Frachtberechnungen muss das Fehlerpotenzial der Datengrundlage berücksichtigt werden. Dazu wird das breite Spektrum der möglichen Fehlerquellen der Ermittlung der Abfluss- und Konzentrationswerte dargestellt.

9.1.1 Fehlerpotenzial der Abflusswerte

Abflüsse sind keine direkt gemessenen Werte, sondern errechnete Daten. Für Pegel an freifließenden Gewässern sind aufgrund von Abflussmessungen, z.B. mit hydrometrischen Flügeln oder ADCP, Beziehungen zwischen Wasserständen und Abflüssen bekannt, aus denen sogenannte Abflusskurven (Wasserstands-Abflussbeziehungen) bestimmt werden. Diese Abflusskurven erlauben für stationäre Zustände eine Umrechnung der gemessenen Wasserstände in Abflüsse. Da sich diese Beziehungen z.B. durch morphologische Prozesse (Sohlerosionen, Sedimentationen) oder durch anthropogene Maßnahmen (Umbau einer Wehranlage oder eines Hafens) ändern können, werden sie regelmäßig durch Messungen überprüft und im Falle signifikanter Abweichungen (mehr als 3% Veränderungen) aktualisiert.

Die kontinuierlich an den Pegeln aufgezeichneten Wasserstände werden über 15 Minuten gemittelt und in Abflüsse umgerechnet. Der mittlere Tagesabfluss wird aus den sich für einen Tag ergebenden 96 Abflusswerten gemittelt.

Zum Fehlerpotenzial durch Messfehler (Ablesen der Pegelstände) und Umrechnungen anhand der Abflusskurven können weitere Fehler wie Hystereseeffekte bei instationären Abflusszuständen oder durch Windeinflüsse.

Da an Gütemessstellen und Pegel unterschiedliche Anforderungen bezüglich ihrer Lage gestellt werden, liegen sie an unterschiedlichen Orten am Gewässer. So werden für Pegel freifließende Strecken ohne Rückstau aus Zuflüssen oder Wehren bevorzugt, wohingegen Gütemessstellen gerade im Bereich von Mündungen von Nebenflüssen oder auch an Landesgrenzen angesiedelt sind.

Dadurch muss der Abfluss an der Gütemessstelle durch die Abflüsse an den nahegelegenen Pegeln abgeschätzt werden. Dies geschieht meist so, dass der Abfluss einzugsgebietskonform

vergrößert oder verkleinert wird oder sich als Summe oder Differenz aus den Abflüssen der umliegenden Pegeln ergibt.

Beispielsweise wird für den Abfluss an der Gütemessstelle Koblenz/Rhein (Rhein km 590,3), die noch oberhalb der Moselmündung (Rhein km 592,3) liegt, der Abfluss unterhalb der Mündung abzüglich des Moselzuflusses angesetzt. Es wird also die Differenz der Abflüsse von Niederwerth (Rhein km 595,6) und Cochem (Mosel km 51,8) verwendet, was insbesondere bei stark instationären Abflussverhältnissen ungenau sein kann.

Die Summe der möglichen Fehler der Abflussbestimmung ist, verglichen mit der Problematik der Konzentrationsbestimmung insbesondere im Spurenbereich eher gering.

9.1.2 Fehlerpotenzial der Konzentrationswerte

Bei der Konzentrationsbestimmung können Fehler bei der Probenahme und der Analyse entstehen. Die Analysenverfahren wurden in den letzten Jahren immer weiter entwickelt und verbessert und z.T. durch DIN-Normen harmonisiert, dennoch sind systematische oder zufällige Abweichungen, insbesondere bei älteren Daten, nicht auszuschließen. Eine besondere Problematik liegt bei Messwerten im Bereich der Bestimmungsgrenze, da hier große relative Fehler auftreten können.

Für die Frachtberechnung werden fließquerschnittsrepräsentative Konzentrationen benötigt. Insbesondere bei Probenahmen an Ufermessstellen im Einflussbereich von Einleitungen von Kläranlagen, Industrie oder Nebenflüssen erweist sich dies als problematisch. Hier wird z.T. versucht, durch eine Mittelung von mehreren Messungen im Querprofil (z.B. in Weil am Rhein an 5 Stellen) dem Ziel eines fließquerschnittsrepräsentativen Konzentrationswertes näher zu kommen.

Eine weitere Rolle spielen die Fehler bei der Probenahme, die durch die verwendete Technik, die Verlässlichkeit, Aufmerksamkeit und die Genauigkeit bei der Probenahme durch das Personal und durch die Art und Weise der Probenahme verursacht wird.

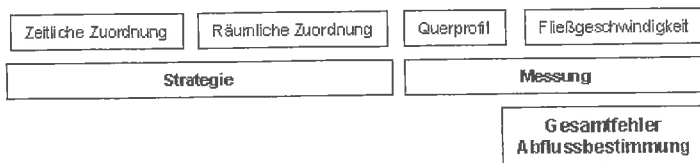
Hinzu kommt, dass viele Proben nicht sofort untersucht werden, sondern erst nach einer gewissen Zeit, in der sich die Konzentrationswerte z.B. durch Abbaureaktionen verändern können. Insbesondere bei vierwöchigen Mischproben kann eine vollständige Konservierung mit sehr großem Aufwand verbunden sein.

Ein weiteres Problem tritt bei der Messung von schwebstoffgebundenen Stoffen auf, da hierzu neben der Konzentration des Stoffes im Schwebstoff auch der Schwebstoffgehalt im Wasser bestimmt werden muss, wobei wieder mess- und probenahmetechnisch bedingte Fehler möglich sind (siehe 9.4).

Abbildung 23 gibt einen Überblick über die Fehlerkette der Frachtermittlung und zeigt das Fehlerpotenzial der Konzentrations- und Abflusswerte auf.

Fehlerkette Frachtermittlung

Fehlerkette „Abfluss“



Fehlerkette „Konzentration“

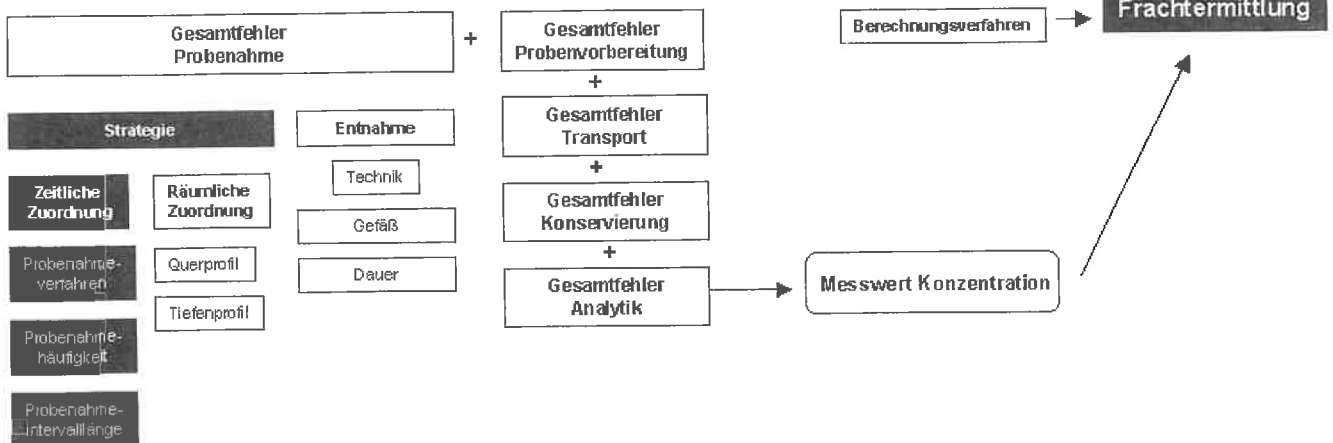


Abbildung 23: Fehlerkette der Frachtermittlung

9.1.3 Fehlerpotenzial der Frachtermittlung

Die in 9.1.1 und 9.1.2 dargestellten Fehlerpotenziale der Abfluss- und Konzentrationswerte sind ein ganz wesentliches Element des Fehlerpotenzials der Frachtermittlung. Im Rahmen der Fehlerfortpflanzung wirken sich die vorgestellten Fehler in die Berechnungsergebnisse der Fracht aus.

Zusätzlich können bei der Frachtberechnung noch weitere Fehler entstehen, die z.T. deutlich über das Fehlerpotenzial der Datengrundlage hinaus gehen. Diese ergeben sich aus Güte der Erfassung der Ganglinie der Konzentration im Rahmen der gewählten Probenahmestrategie und der Anwendung des jeweiligen Berechnungsverfahrens, welches aus den vorhandenen Werten die Jahresfracht schätzt.

In Abbildung 24 ist der Unterschied zwischen tatsächlicher Jahresfracht und „wahrer Jahresfracht“ veranschaulicht. Dabei geht gerade das in 9.1.1 und 9.1.2 angesprochene Fehlerpotenzial der Datengrundlage ein.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser LAWA-Empfehlungen steht der mögliche Unterschied zwischen der „wahren“ Fracht und der Schätzung der Jahresfracht auf der Basis von speziellen Probenahmestrategien. Diese durch Probenahmestrategie und Berechnungsverfahren bedingten Fehlerpotenziale sind in der Abbildung 24 hervorgehoben.

Wie schon in der Einleitung betont, ist davon auszugehen, dass ein möglicher Unterschied zwischen tatsächlicher und „wahrer“ Fracht bezüglich der Untersuchungsmethodik keinen Einfluss auf die Aussagekraft der Ergebnisse dieses Berichtes hat.

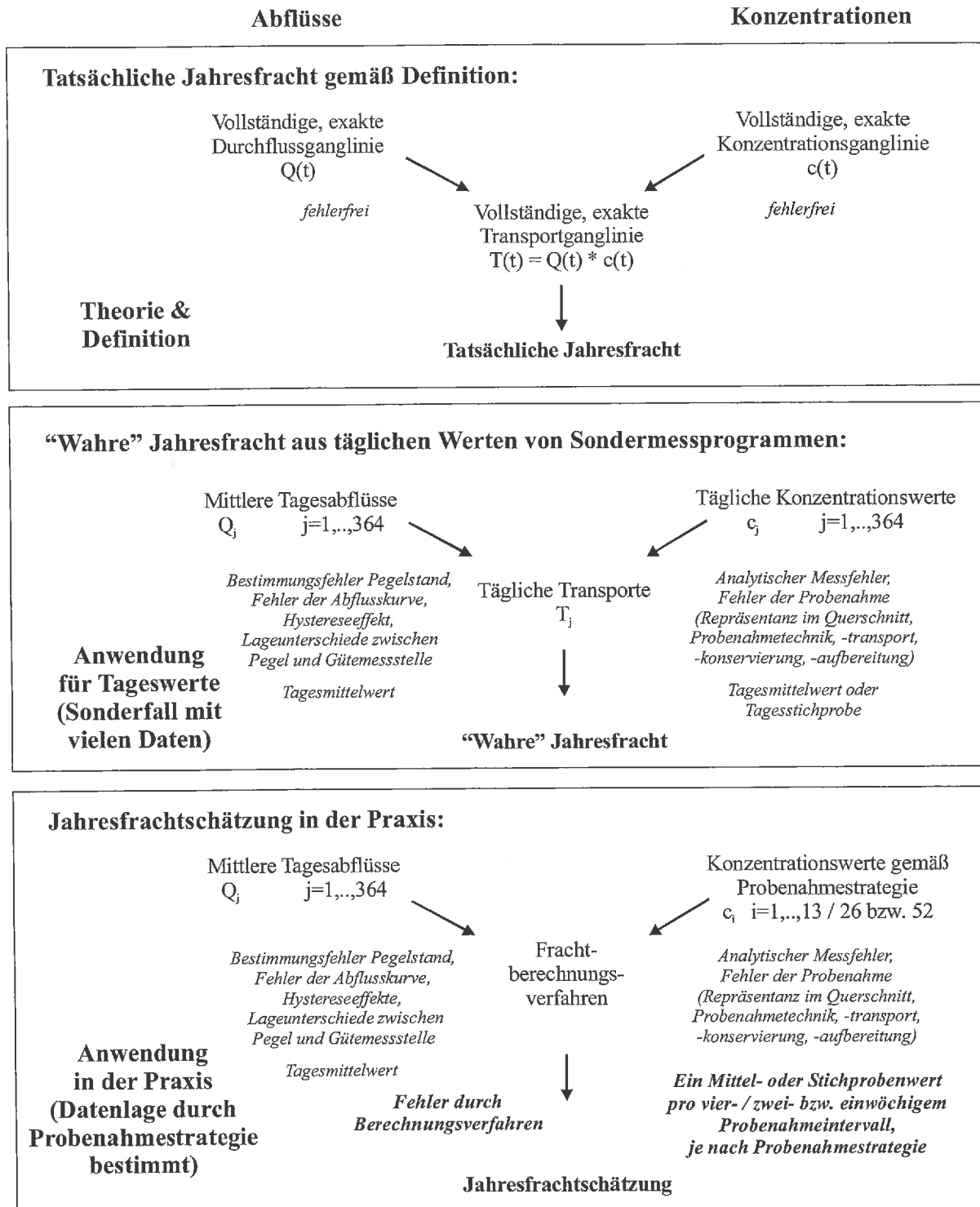


Abbildung 24: Unterschied zwischen tatsächlicher Jahresfracht, „wahrer Jahresfracht“ und Jahresfrachtschätzung auf der Basis von speziellen Probenahmestrategien. Die in diesem Bericht untersuchten Fehlerpotenziale sind unten fett hervorgehoben.

9.2 „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“

Analysenverfahren im Untersuchungslabor können nur für eingeschränkte Konzentrationsbereiche exakte Ergebnisse leisten. Insbesondere bei sehr kleinen Stoffgehalten stößt die Analytik an ihre Grenzen. Dabei existiert eine Grenzkonzentration, unterhalb der keine Konzentrationsangabe möglich ist. Diese wird als „Bestimmungsgrenze“ bezeichnet [nach DIN 32645] und kann für eine Kenngröße je nach Auswahl und technischem Entwicklungsstand des Analysenverfahrens unterschiedlich sein.

Sind die Konzentrationen kleiner als diese Grenzkonzentration, so bezeichnet man sie als „Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze“. In Datenblätter wird dies meist durch ein „<“-Zeichen oder ein „-,-“-Zeichen vor dem Wert der Bestimmungsgrenze signalisiert.

Bei der Frachtberechnung stellt sich die Frage, wie diese Werte zu berücksichtigen sind. Als Vorgehensweise wird in der Regel folgender Ansatz verwendet:

Die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze BG werden mit dem Wert $\alpha * BG$ berücksichtigt. Dabei ist α eine Zahl zwischen 0 und 1. Bei $\alpha=0$ werden die Werte so berücksichtigt, als läge die Konzentration 0 vor. Bei $\alpha=1$ wird der Wert der Bestimmungsgrenze eingesetzt. In der Praxis hat es sich als sinnvoll erwiesen, einen Kompromiss zwischen diesen beiden Vorgehensweisen zu wählen: $\alpha=0,5$. Damit wird der halbe Wert der Bestimmungsgrenze eingesetzt.

In [4] wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt, welche Wahl von α bei bestimmten Kenngrößen und Messstellen die besten Ergebnisse liefert :

Die Messwerte der betrachteten Jahresreihen lagen dabei zunächst alle über der BG. Bei der künstlichen Erhöhung der BG fallen mehr und mehr Werte in den Bereich „Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze“, die alle mit $\alpha * BG$ berücksichtigt werden. Je nach Lage der BG ergaben sich beispielsweise zur richtigen Bestimmung der mittleren Konzentration der Messreihe optimale α -Werte im Bereich von 0,3 bis 0,8, in Extremfällen auch Werte im gesamten Bereich [0,1]. Die Ergebnisse für $\alpha=0,5$ über alle Untersuchungen waren plausibel. Damit konnte die in der Praxis übliche Vorgehensweise empirisch fundiert werden.

Da in der verwendeten Datengrundlage für diesen Bericht (siehe Tabelle 1 und Anhang A) „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“ die Ausnahme bilden und nur vereinzelt und selten vorkommen, kann diese Problematik für die Ergebnisse des Berichtes vernachlässigt werden. Es wurde stets der halbe Wert der Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Es treten in der Praxis immer häufiger Fälle auf, bei denen „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“ keine Ausnahmen, sondern die Mehrheit bilden (z.B. mehr als die Hälfte aller Messwerte). Dann ist dieser Problematik besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund wichtig, dass bei sehr kleinen Konzentrationswerten die relativen Abweichungen sehr groß werden können.

Da keine einheitliche Vorgehensweise in solchen Fällen existiert, wird hier versucht, die verschiedenen Möglichkeiten darzustellen:

- 1.) Liegt mehr als die Hälfte aller Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, so wird auf eine Frachtschätzung verzichtet.
- 2.) Ist der Mittelwert der Konzentrationen (für „Werte kleiner als Bestimmungsgrenze“ wird der halbe Wert der BG eingesetzt) kleiner als die Bestimmungsgrenze, so wird entweder auf eine Frachtschätzung verzichtet oder die sich ergebende Fracht als grobe Schätzung gekennzeichnet.
- 3.) Es wird, wie in diesem Bericht auch, grundsätzlich der halbe Wert der BG eingesetzt ($\alpha=0,5$). Zur Abschätzung des Fehlerpotenzials dieser Vorgehensweise, werden auch Frachten mit den Extremwerten $\alpha=0$ und $\alpha=1$ geschätzt und mit der Schätzung mit $\alpha=0,5$ verglichen. Dadurch wird der Einflussbereich dieser Werte quantifiziert.
- 4.) Schließlich bietet sich auch die Möglichkeit, die Fracht mit $\alpha=0,5$ zu berechnen. Zusätzlich wird die Jahresfracht F_{BG} errechnet, die sich ergeben würde, wenn im ganzen Messjahr der Konzentrationswert der Bestimmungsgrenze entspräche. Dies ist die maximal mögliche Fracht F_{BG} , die sich ergeben kann, wenn alle Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Liegt die mit $\alpha=0,5$ berechnete Fracht darunter, so wird als Jahresfracht $< F_{BG}$ angegeben.

9.3 Nichtäquidistante Probenahmestrategien

In Kapitel 8 wurde im Rahmen der Interpretation der Ergebnisse auf die Bedeutung der Berücksichtigung der Abflusssdynamik eingegangen. Für viele Jahresdatenreihen ist die hohe Variabilität des Abflusses nicht durch große Veränderungen von Tag zu Tag, sondern durch den Wechsel von Hoch- und Niedrigwasserphasen bedingt. Dabei treten auch Zeiträume von mehreren Wochen und Monaten (beispielsweise die Zeit des Niedrigwassers am Rhein im Spätsommer und Herbst) auf, in denen der Abfluss nur in einem sehr kleinen Wertebereich schwankt. Hingegen treten bei Hochwasserwellen z.T. in sehr kleinen Zeitabschnitten große Veränderungen des Abflusses auf. Die hohe Variabilität des Abflusses ist somit insbesondere durch kurze Hochwasserphasen bedingt. Sonderuntersuchungen an Rhein und Elbe haben gezeigt, dass während solcher Hochwasserereignisse erheblich Anteile der Jahresfracht transportiert werden können.

Hier bietet sich die Möglichkeit, die Probenahmefrequenz an die Abflusssituation zu koppeln. Während der wenig dynamischen Niedrigwasserphasen wird seltener beprobt (z.B. nur alle 4 Wochen) und bei Hochwasser wird die Probenahmefrequenz deutlich erhöht (z.B. täglich). Dadurch kann gegenüber der äquidistanten Probenahmestrategie bei gleicher Anzahl von Probenahmen die Variabilität der Ganglinien besser erfasst und die Frachtschätzung verbessert werden.

Obwohl sich diese Vorgehensweise zur validen Frachtermittlung als vorteilhaft erweist, verhindern in der Regel zwei wesentliche Aspekte deren praktische Umsetzung. Zum einen ist die Organisation der Probenahme schwieriger, da von Fall zu Fall entschieden werden muss, ob eine Beprobung durchgeführt wird oder nicht. Die routinemäßigen Probenahmestrategien besitzen den Vorteil der Regelmäßigkeit. Hinzu kommen auf der anderen Seite Probleme bei der Auswertung der Ergebnisse des Messprogrammes. Durch die äquidistante Beprobung können besonders einfache Methoden zur Frachtbestimmung und auch zur Bestimmung von jährlichen Maßzahlen (z.B. Perzentile) verwendet werden. Bei variierenden Probenahmefrequenzen wird die Auswertung mathematisch wesentlich aufwändiger.

Daher werden bei von den meisten Messstellenbetreibern äquidistante Probenahmestrategien verwendet.

9.4 Frachtermittlung für schwebstoffgebundene Stoffe

In diesem Bericht sind ausschließlich Jahresdatenreihen mit Stoffen und Summenkenngrößen verwendet worden, die in der Wasserphase (mit wenigen Ausnahmen auch als Gesamtgehalt) bestimmt wurden. Da Schwermetalle und viele organische Mikroverunreinigungen an Schwebstoffe adsorbieren, wurde von vielen Messstellenbetreibern ein Messprogramm „Schwebstoffe“ ergänzt (z.B. IKSR seit 1990). Hier wird der Schwebstoffgehalt im Wasser und die Konzentration zahlreicher Stoffe im Schwebstoff bestimmt, wobei in der Regel die Einzelprobenahmestrategie verwendet wird.

Hier birgt die Frachtermittlung eine besondere Problematik in sich. Zunächst ist das in 9.1 beschriebene Fehlerpotenzial der Datengrundlage größer, da zusätzlich zur Bestimmung der Stoffkonzentration im Schwebstoff die Bestimmung des Schwebstoffgehaltes im Wasser hinzukommt. Damit liegen drei statt bisher nur zwei gemessene Eingangsgrößen vor, was das Fehlerpotenzial vergrößert.

Betrachtet man in Abbildung 8 die Ergebnisse von Schwebstoff bei Mainz, 1995 (Jahresdatenreihe Nr. 93), so wird das durch die hohe Variabilität bedingte große Fehlerpotenzial evident.

Zur Frachtberechnung wird in der Regel durch eine Multiplikation der Stoffkonzentration im Schwebstoff und des Schwebstoffgehaltes im Wasser der Stoffgehalt im Wasser ermittelt, der dann als Eingangsgröße der Frachtberechnungsverfahren von Kapitel 5.1 dient.

Die Schwankungen der Konzentration im Schwebstoff sind oft klein gegenüber der hohen Variabilität des Schwebstoffgehaltes. Deshalb bietet sich zur Verbesserung der Frachtschätzung folgende Vorgehensweise an:

Das große Fehlerpotenzial kann durch eine genaue Ermittlung der Schwebstofffracht reduziert werden, z. B. durch eine einfache tägliche Schwebstoffmessung mittels Filtration oder gegebenenfalls durch Trübungsmessungen. Dies kann aber auch durch die Anwendung weitergehender Frachtschätzverfahren für den Schwebstoffgehalt geschehen. Vergleiche der Ergebnisse des Standardfrachtschätzverfahrens mit der Q-T-Regression zeigen das Verbesserungspotenzial auf. Auf der Basis der Schwebstofffracht bzw. der täglichen Schwebstofftransportwerte kann die Jahresfracht der schwebstoffgebundenen Stoffe geschätzt werden.

Als weitere Problematik ist zu berücksichtigen, dass schwebstoffgebundene Stoffe auch im Wasser gelöst transportiert werden. Misst man nur den schwebstoffgebundenen Anteil, so kann man versuchen, den nicht gemessenen Anteil im Wasser über Verteilungskoeffizienten abzuschätzen. Diese Verteilungskoeffizienten sind aber nicht konstant, sondern variieren mit dem Abfluss und weiteren Größen (Schwebstoffgehalt und -zusammensetzung, pH-Wert u. a.).

Zusammenfassend ist das hohe Fehlerpotenzial der Frachtermittlung schwebstoffgebundener Stoffe zu betonen. Daher sollte viel Aufmerksamkeit und Aufwand in die Ermittlung gesteckt werden, um die Fehler zu minimieren.

10. Zusammenfassung und Empfehlungen

Aus den Untersuchungsergebnissen wird ersichtlich, dass die Mischprobenahmestrategie für die Frachtschätzung prinzipiell die verlässlicheren und besseren Ergebnisse liefert. Die Fehler sind systematisch und vom Betrag her klein. In der Praxis stößt die Mischprobenstrategie für bestimmte Stoffe jedoch insbesondere durch Konservierungsschwierigkeiten, Aufwand und Praktikabilität an ihre Grenzen. Bei der Einzelprobenahme sind die Ergebnisse sehr heterogen und die Fehler vom Betrag deutlich größer. Mit zunehmender Probenahmefrequenz verbessern sich die Ergebnisse deutlich.

Der Vergleich verschiedener Frachtschätzverfahren zeigt bei Einzelprobenahme mit niedriger Frequenz (E28) Verbesserungsmöglichkeiten durch die Anwendungen des Standardverfahrens mit Abflusskorrektur und insbesondere des weitergehenden Verfahrens der Q-T-Regression.

Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse können folgende Empfehlungen gegeben werden:

- Zur Ermittlung von Frachten sollte -falls durchführbar- die Mischprobenahmestrategie angewendet werden.
- Ist die Mischprobenahmestrategie nicht einsetzbar, so sollte die Probenahmefrequenz der Einzelprobenahmestrategie entsprechend der Dynamik von Abfluss und Konzentration groß gewählt werden. Eine mindestens 14-tägliche Beprobung ist hierfür nötig, um das Fehlerpotenzial auf ein tolerables Maß abzusenken.
- Die bisher oft übliche Standardmethode der Frachtberechnung sollte um die Abflusskorrektur erweitert werden. Diese Korrektur ist sehr einfach durchführbar.
- Insbesondere bei sehr dynamischen Messjahren (hohe Variabilität von Abfluss und Konzentration) mit Einzelprobenahmen niedriger Frequenz (E28, E14) sind vergleichende Berechnungen mit verschiedenen Verfahren zur Absicherung der validen Frachtschätzung durchzuführen. Hierbei sollte das Ergebnis der Q-T-Regression besonders berücksichtigt werden. (Dazu kann das von der BfG entwickelte Frachtberechnungsprogramm „BfGFracht“ verwendet werden, welches als Installations CD in der Anlage D beigefügt ist. Dieses beinhaltet alle in diesem Bericht verwendeten Frachtberechnungsverfahren.)
- Bei Kenntnis weiterer Abhängigkeiten (z.B. saisonal oder einleiterbedingt) sollten diese bei der Frachtschätzung berücksichtigt werden.

Literatur:

- [1] Schreiber W. und Krauss-Kalweit, I. (1999): Frachten von Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern - Einfluss der Probenahmestrategie auf die Ermittlung. Erscheint in Wasserwirtschaft 10/1999.
- [2] Keller M., Hilden M. und Joost M. (1997): Vergleich von Schätzverfahren für jährliche Stofffrachten am Beispiel des IKSR-Messprogrammes 1995, BfG-1078.
- [3] Hebbel H. (1995): Statistische Grundlage (...) in „Kriterien zur Erstellung von Meßprogrammen bei vorgegebener Zielsetzung – Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern“, Entwurf zum Abschlußbericht des Fachausschusses 1.2 Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK), Bonn, unveröffentlicht.
- [4] Neitzel V. (1996): Zum Problem der Verarbeitung von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Vom Wasser Vol.87. S.223-234.

Anhang A:

Liste der verwendeten Jahresdatenreihen

Anhang B-1 und B-2:

Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Frachtberechnungsverfahren für E14 und E7 gemäß Abbildung 12.

Anhang C-1, C-2 und C-3:

Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Regressionstypen für Einzelprobenahmestrategien gemäß Abbildung 13 für E28, E14 und E7.

Anhang D:

Ftp-Adresse zum Herunterladen der Software:

Installations CD für das Frachtberechnungsprogramm „BfGFracht“

Anhang A: Seite 1/3

Nummer	Messstelle	Fluss	Kenngröße	Jahr
1	Bimmen	Rhein	Chlorid	1976
2	Bimmen	Rhein	Chlorid	1977
3	Bimmen	Rhein	Chlorid	1978
4	Bimmen	Rhein	Chlorid	1979
5	Bimmen	Rhein	Chlorid	1980
6	Bimmen	Rhein	Chlorid	1981
7	Bimmen	Rhein	Chlorid	1982
8	Bimmen	Rhein	Chlorid	1983
9	Bimmen	Rhein	Chlorid	1984
10	Bimmen	Rhein	Chlorid	1985
11	Bimmen	Rhein	Chlorid	1992
12	Bimmen	Rhein	Chrom	1992
13	Bimmen	Rhein	CSB	1976
14	Bimmen	Rhein	CSB	1977
15	Bimmen	Rhein	CSB	1978
16	Bimmen	Rhein	CSB	1979
17	Bimmen	Rhein	CSB	1980
18	Bimmen	Rhein	CSB	1981
19	Bimmen	Rhein	CSB	1982
20	Bimmen	Rhein	CSB	1983
21	Bimmen	Rhein	CSB	1984
22	Bimmen	Rhein	CSB	1985
23	Bimmen	Rhein	Kupfer	1992
24	Bimmen	Rhein	NH4-N	1976
25	Bimmen	Rhein	NH4-N	1977
26	Bimmen	Rhein	NH4-N	1978
27	Bimmen	Rhein	NH4-N	1979
28	Bimmen	Rhein	NH4-N	1980
29	Bimmen	Rhein	NH4-N	1981
30	Bimmen	Rhein	NH4-N	1982
31	Bimmen	Rhein	NH4-N	1983
32	Bimmen	Rhein	NH4-N	1984
33	Bimmen	Rhein	NH4-N	1985
34	Bimmen	Rhein	NH4-N	1992
35	Bimmen	Rhein	NO3-N	1976
36	Bimmen	Rhein	NO3-N	1977
37	Bimmen	Rhein	NO3-N	1978
38	Bimmen	Rhein	NO3-N	1979
39	Bimmen	Rhein	NO3-N	1980
40	Bimmen	Rhein	NO3-N	1981
41	Bimmen	Rhein	NO3-N	1982
42	Bimmen	Rhein	NO3-N	1983
43	Bimmen	Rhein	NO3-N	1984
44	Bimmen	Rhein	NO3-N	1985
45	Bimmen	Rhein	NO3-N	1992
46	Bimmen	Rhein	PO4	1992
47	Grolsheim	Nahe	DOC	1992
48	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1978
49	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1979
50	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1980

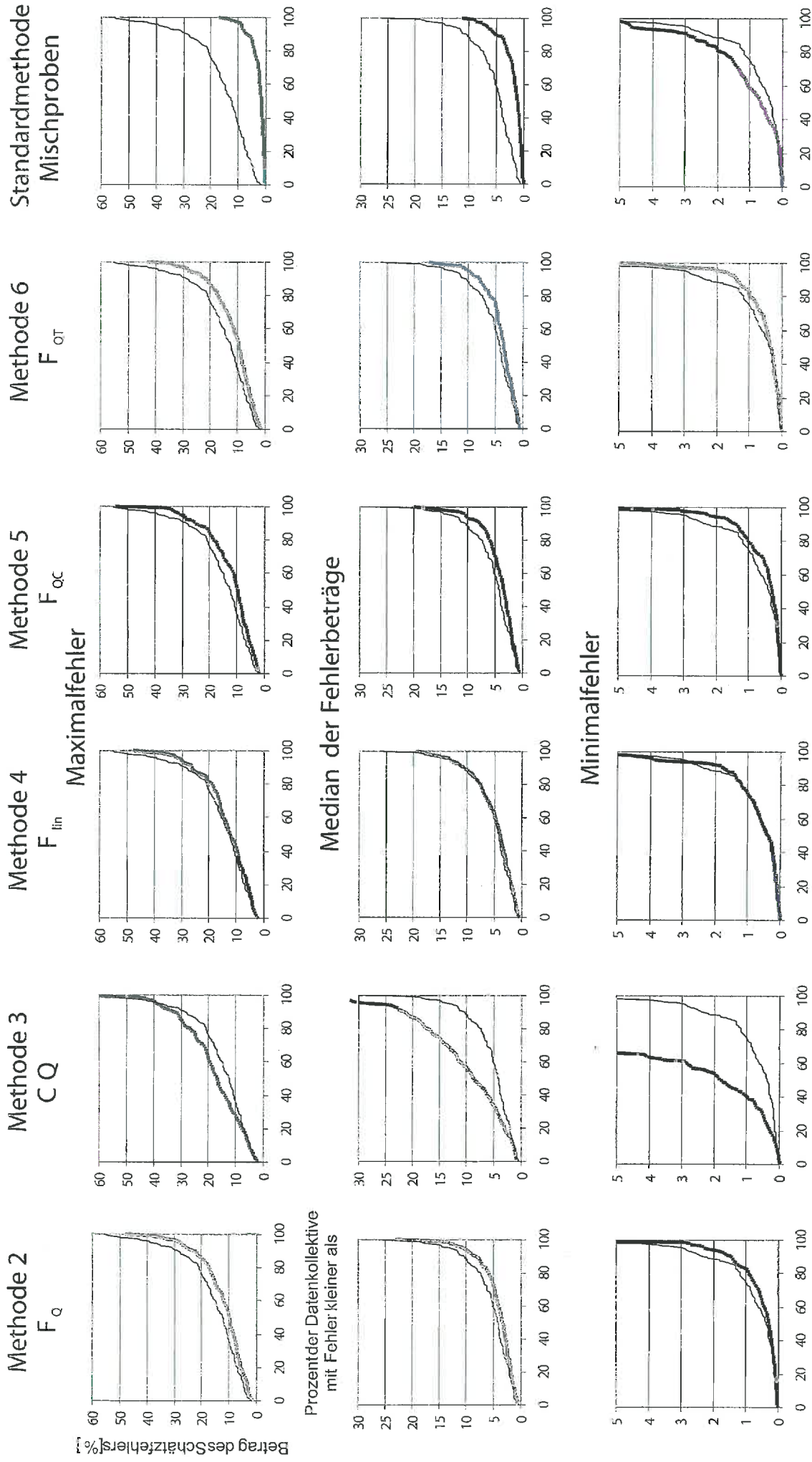
Anhang A: Seite 2/3

Nummer	Messstelle	Fluss	KenngroÙe	Jahr
51	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1981
52	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1982
53	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1983
54	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1984
55	Geesthacht	Elbe	Chlorid	1985
56	Köln	Rhein	AOX	1991
57	Köln	Rhein	AOX	1992
58	Köln	Rhein	DOC	1991
59	Kanzem	Saar	Chlorid	1985
60	Kanzem	Saar	NH4-N	1985
61	Kanzem	Saar	NO2-N	1985
62	Kanzem	Saar	NO3-N	1985
63	Kanzem	Saar	P-Gesamt	1985
64	Mainz	Rhein	Chlorid	1982
65	Mainz	Rhein	Chlorid	1983
66	Mainz	Rhein	Chlorid	1984
67	Mainz	Rhein	Chlorid	1985
68	Mainz	Rhein	Chlorid	1986
69	Mainz	Rhein	Chlorid	1987
70	Mainz	Rhein	Chlorid	1988
71	Mainz	Rhein	Chlorid	1989
72	Mainz	Rhein	Chlorid	1995
73	Mainz	Rhein	NH4-N	1995
74	Mainz	Rhein	NO3-N	1995
75	Mainz	Rhein	NOx-N	1981
76	Mainz	Rhein	NOx-N	1982
77	Mainz	Rhein	NOx-N	1983
78	Mainz	Rhein	NOx-N	1984
79	Mainz	Rhein	NOx-N	1985
80	Mainz	Rhein	NOx-N	1986
81	Mainz	Rhein	NOx-N	1987
82	Mainz	Rhein	NOx-N	1988
83	Mainz	Rhein	NOx-N	1989
84	Mainz	Rhein	PO4	1981
85	Mainz	Rhein	PO4	1982
86	Mainz	Rhein	PO4	1983
87	Mainz	Rhein	PO4	1984
88	Mainz	Rhein	PO4	1985
89	Mainz	Rhein	PO4	1986
90	Mainz	Rhein	PO4	1987
91	Mainz	Rhein	PO4	1988
92	Mainz	Rhein	PO4	1989
93	Mainz	Rhein	Schwebstoff	1995
94	Palzem	Mosel	Chlorid	1984
95	Palzem	Mosel	Chlorid	1985
96	Palzem	Mosel	Chlorid	1986
97	Palzem	Mosel	Chlorid	1988
98	Palzem	Mosel	Chlorid	1990
99	Palzem	Mosel	Chlorid	1991
100	Palzem	Mosel	Chlorid	1992

Anhang A: Seite 3/3

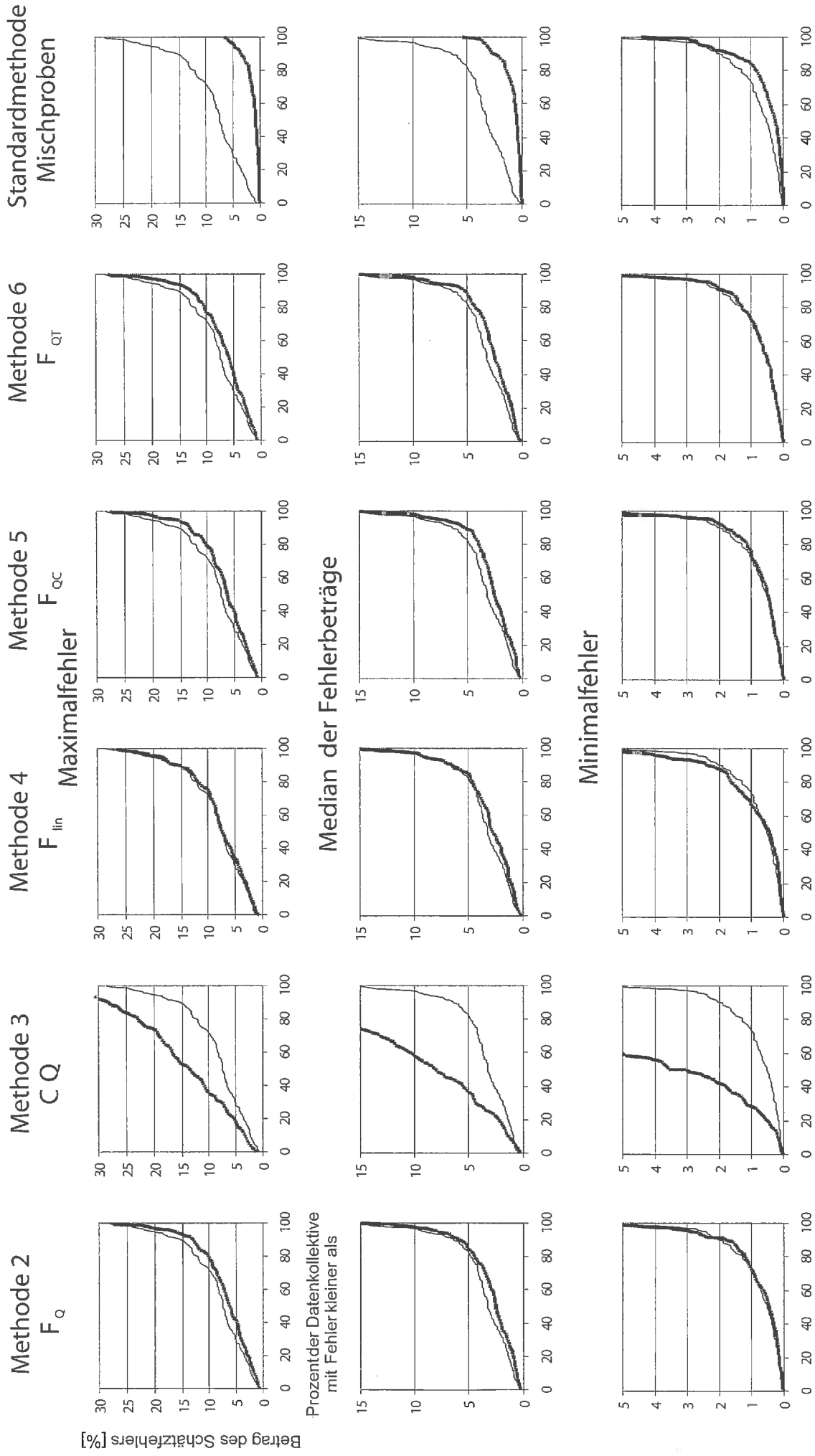
Nummer	Messstelle	Fluss	Kenngröße	Jahr
101	Palzem	Mosel	Chlorid	1993
102	Palzem	Mosel	Chlorid	1994
103	Palzem	Mosel	Chlorid	1995
104	Palzem	Mosel	Chlorid	1996
105	Palzem	Mosel	Chlorid	1997
106	Palzem	Mosel	NH4-N	1990
107	Palzem	Mosel	NH4-N	1991
108	Palzem	Mosel	NH4-N	1992
109	Palzem	Mosel	NH4-N	1993
110	Palzem	Mosel	NH4-N	1994
111	Palzem	Mosel	NH4-N	1995
112	Palzem	Mosel	NH4-N	1996
113	Palzem	Mosel	NH4-N	1997
114	Palzem	Mosel	NO2-N	1984
115	Palzem	Mosel	NO2-N	1985
116	Palzem	Mosel	NO2-N	1986
117	Palzem	Mosel	NO2-N	1988
118	Palzem	Mosel	NO2-N	1990
119	Palzem	Mosel	NO2-N	1991
120	Palzem	Mosel	NO2-N	1992
121	Palzem	Mosel	NO2-N	1993
122	Palzem	Mosel	NO2-N	1994
123	Palzem	Mosel	NO2-N	1995
124	Palzem	Mosel	NO2-N	1996
125	Palzem	Mosel	NO2-N	1997
126	Palzem	Mosel	NO3-N	1984
127	Palzem	Mosel	NO3-N	1985
128	Palzem	Mosel	NO3-N	1986
129	Palzem	Mosel	NO3-N	1988
130	Palzem	Mosel	NO3-N	1990
131	Palzem	Mosel	NO3-N	1991
132	Palzem	Mosel	NO3-N	1992
133	Palzem	Mosel	NO3-N	1993
134	Palzem	Mosel	NO3-N	1994
135	Palzem	Mosel	NO3-N	1995
136	Palzem	Mosel	NO3-N	1996
137	Palzem	Mosel	NO3-N	1997
138	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1984
139	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1985
140	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1986
141	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1988
142	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1990
143	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1991
144	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1992
145	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1993
146	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1994
147	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1995
148	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1996
149	Palzem	Mosel	P-Gesamt	1997

Anhang B-1: Vergleich von Frachtberechnungsverfahren für E14, analog zu Abbildung 12



Dünne Linie: Standardverfahren für E14, Dicke Linie: jeweils oben angegebene Verfahren

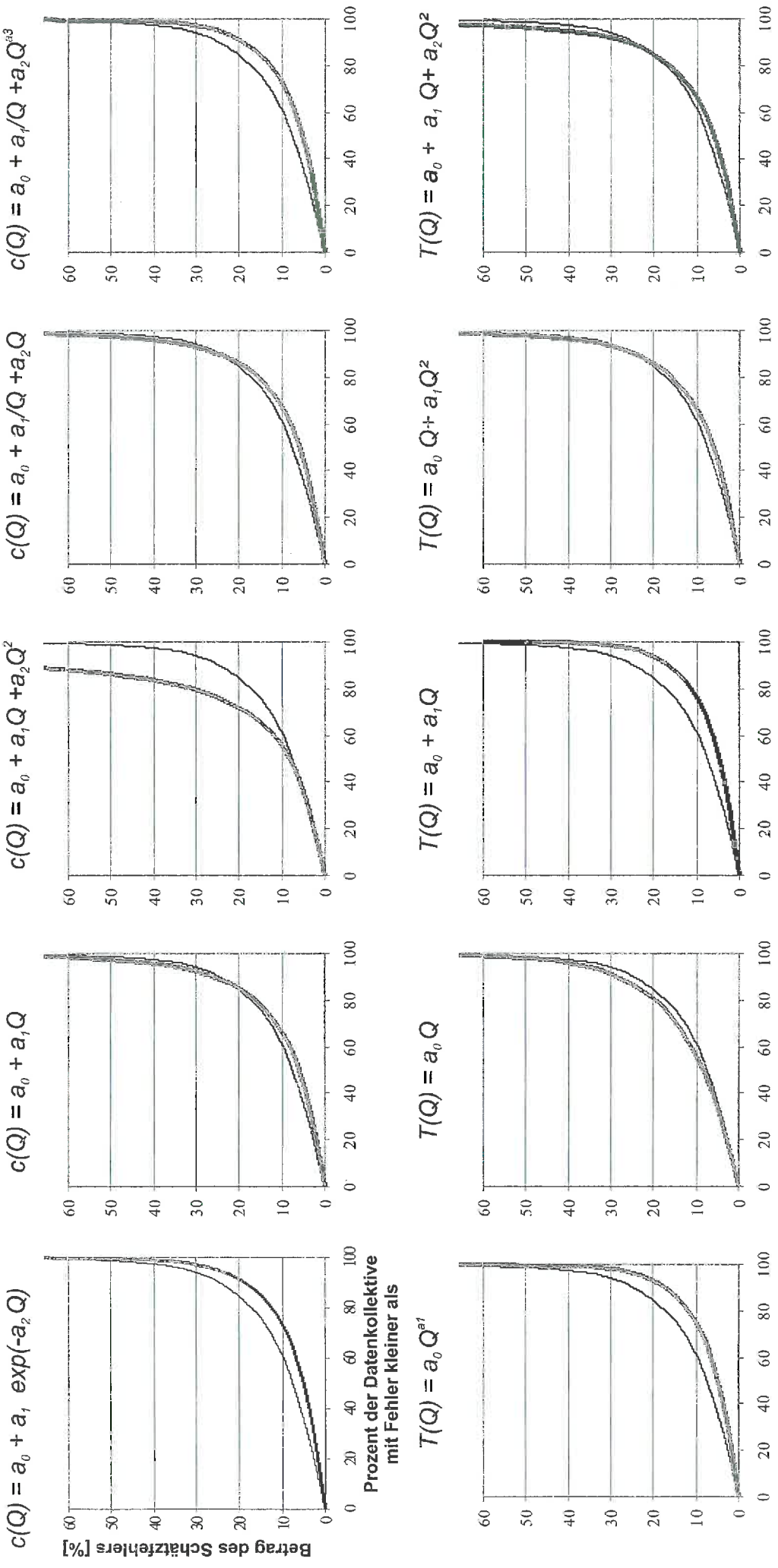
Anhang B-2: Vergleich von Frachtberechnungsverfahren für E7, analog zu Abbildung 12



Dünne Linie: Standardverfahren für E 14, Dicke Linie: jeweils oben angegebenes Verfahren

Anhang C-1:

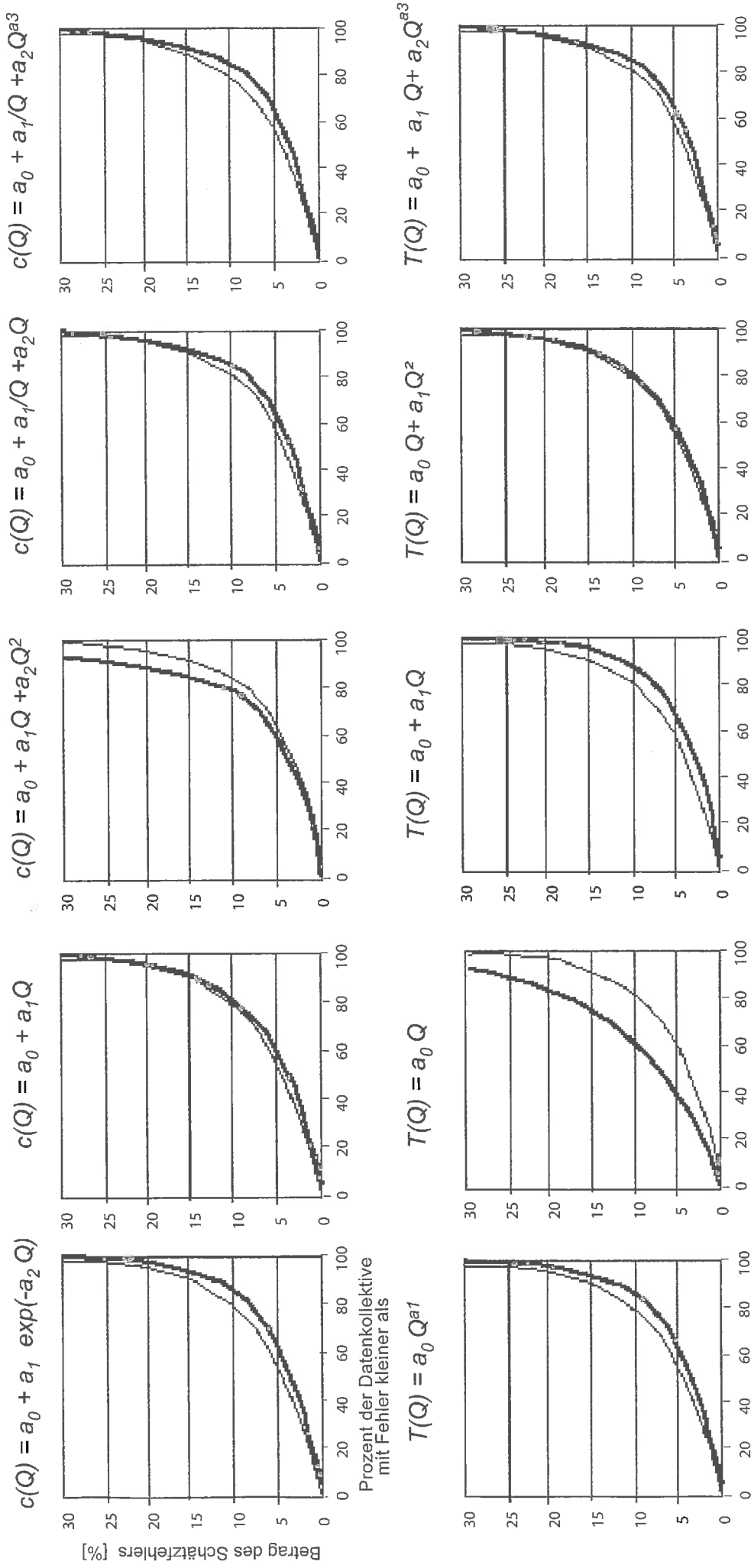
Vergleich der Ergebnisse verschiedener Regressionstypen der c-Q und T-Q -Regression (Methode 5 und 6) mit dem Standardverfahren für die Probenahmestrategie E28. Verteilungskurven der Fehlerbeträge aller Datenkollektive, Darstellung analog zu Abbildung 13



Dünne Linie: Standardverfahren für E28, Dicke Linie: jeweils oben angegebenes Verfahren

Anhang C-2:

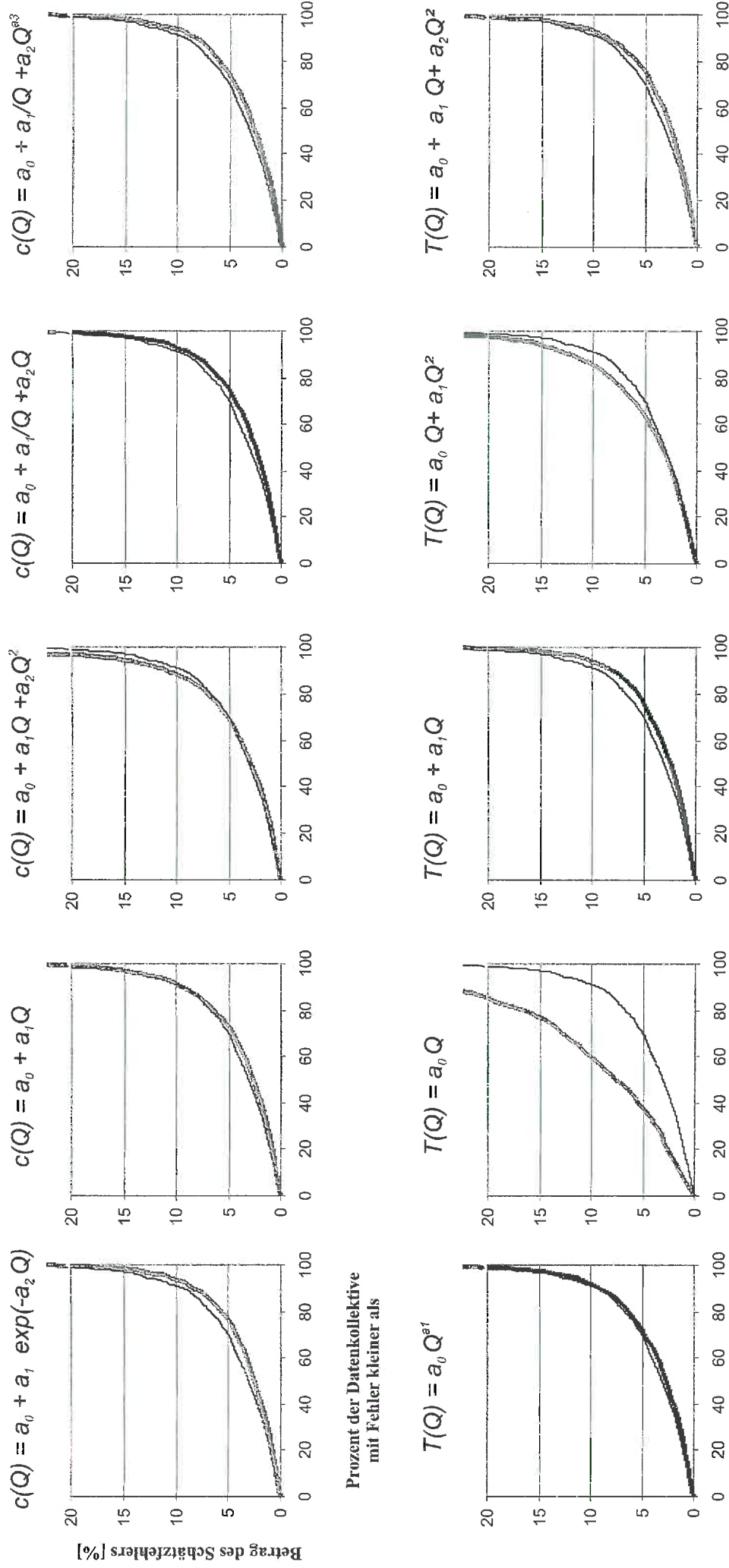
Vergleich der Ergebnisse verschiedener Regressionstypen der c-Q und T-Q -Regression (Methode 5 und 6) mit dem Standardverfahren für die Probenahmestrategie E14. Verteilungskurven der Fehlerbeträge aller Datenkollektive, Darstellung analog zu Abbildung 13



Dünne Linie: Standardverfahren für E 14, Dicke Linie: jeweils oben angegebenes Verfahren

Anhang C-3:

Vergleich der Ergebnisse verschiedener Regressionstypen der c-Q und T-Q -Regression (Methode 5 und 6) mit dem Standardverfahren für die Probenahme-strategie E7. Verteilungskurven der Fehlerbeträge aller Datenkollektive, Darstellung analog zu Abbildung 13



Dünne Linie: Standardverfahren für E7, Dicke Linie: jeweils oben angegebenes Verfahren

Anhang D:

Installations CD
für das Frachtberechnungsprogramm
„BfGFracht“

Jedes Mitglied des LAWA-Arbeitskreises „QHF“
hat eine Installations-CD erhalten.

Sie können die Software auch vom FTP-Server der BfG herunterladen:

<ftp://www.bafg.de/pub/REFERATE/g1/>

Die gesamte CD wurde zu einer knapp 5 MB großen Datei gepackt:

Fracht.zip

**Mitglieder des
LAWA-Arbeitskreises „Qualitative Hydrologie der Fließgewässer“ (QHF)
und der beauftragten Expertengruppe**

Stand 1999

Mitglieder des Arbeitskreises QHF:

Dipl.-Ing. Erwin Bach
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft

Dipl.-Chem. Alexander Bachor
Landesamt für Umwelt und Natur
Mecklenburg-Vorpommern

Dipl.-Ing. Hartwig Berger
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie

Dr. Ulrich Irmer, Umweltbundesamt Berlin

Dipl.-Chem. Klaus Jobsky
Institut für Umweltanalytik und
Humantoxikologie, Berlin

Dr. Martin Keller
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Dr. Hans Reiner Kirm
Staatliches Institut für Gesundheit und Umwelt,
Saarland

Dr. Helmut Klose
Landesumweltamt Brandenburg

Dr. Irene Krauß-Kalweit
Ministerium für Umwelt und Forsten des
Landes Rheinland-Pfalz

Dr. Bernd Kröber
Hessische Landesanstalt für Umwelt

Dipl.-Ing. Roswita Kühn
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt

Dipl.-Ing. Petra Martin
Thüringer Landesanstalt für Umwelt

Dipl.-Geoökologin Irene Mözl
Ministerium für Umwelt und Verkehr
Baden-Württemberg

Dr. Peter Pfeiffer
Sächsisches Staatsministerium für
Umwelt und Landwirtschaft

Dipl.-Ing. Roswita Kühn
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt

Dr. Klaus Roch
Umweltbehörde der Freien und Hansestadt
Hamburg

Dr. Werner Rocker (Obmann)
Ministerium für Umwelt, Raumordnung
und Landwirtschaft Nordrhein-Westfalen

Dr. Fred Schulz
Landesamt für Natur und Umwelt
des Landes Schleswig-Holstein

Dr. Klaus Vogt
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Mitglieder der Expertengruppe:

Dipl.-Math.techn. Michael Hilden
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Dr. Martin Keller
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Dr. Irene Krauß-Kalweit
Ministerium für Umwelt und Forsten des
Landes Rheinland-Pfalz

Dr. Werner Rocker
Ministerium für Umwelt, Raumordnung
und Landwirtschaft Nordrhein-Westfalen

Dipl.-Ing. Winfried Schreiber
Ministerium für
Umwelt und Forsten des
Landes Rheinland-Pfalz

