

# Schwermetalle und weitere Metalle in Verkehrsflächenabflüssen: methodenspezifische Einflüsse von Monitoring-Programmen auf Datenqualität und Untersuchungsergebnisse

M. Huber<sup>1,2</sup>, A. Welker<sup>2</sup>, J. Scharrer<sup>1</sup> und B. Helmreich<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl und Versuchsanstalt für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München,  
Am Coulombwall 3, D-85748 Garching

<sup>2</sup> Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft und Hydromechanik, Frankfurt University of Applied Sciences,  
Nibelungenplatz 1, D-60318 Frankfurt am Main

\*Email des korrespondierenden Autors: b.helmreich@tum.de

**Kurzfassung** Niederschläge, die von Verkehrsflächen abfließen, sind oftmals mit einer Vielzahl von Stoffen, wie Schwermetalle und Feststoffe, verunreinigt. Diese Parameter werden in Monitoring-Programmen gemessen und ausgewertet, um Aussagen zur Aufkommensrelevanz treffen zu können. Neben den ortsspezifischen Charakteristika haben die methodenspezifischen Faktoren einen Einfluss auf die gemessenen Abflusskonzentrationen, welche durch eine hohe Schwankungsbreite und teilweise fehlende Vergleichbarkeit, auch bedingt durch die variierenden Untersuchungsmethodiken, gekennzeichnet sind. Wichtige Teilschritte bei der Untersuchungsmethodik sind die Probennahme, die Probenvorbereitung, die Analytik sowie die Ergebnisauswertung. Die größten möglichen Abweichungen treten bei der Probennahme und Probenvorbereitung auf, während die eigentliche Probenanalytik in der Regel geringere Schwankungen verursacht. Anhand einer umfangreichen Literaturstudie wurden wichtige Einflussfaktoren (z. B. Art und Umfang der Probennahme, Filtration, Aufschluss und Bestimmungsgrenzen) erfasst und ausgewertet. Die Ergebnisse werden anhand von Beispielen zur Belastung von Verkehrsflächenabflüssen mit Metallen erläutert. Dabei ist die Verfügbarkeit von Daten zum Zeitpunkt der Auswertung ebenfalls von großer Bedeutung für die Datenqualität der Untersuchungsergebnisse.

*Schlagerwörter:* Analytik, Auswertung, Einflussfaktoren, Probennahme, Probenvorbereitung

## 1 EINLEITUNG

Seit etwa 40 Jahren wird die Belastung des Niederschlagswassers, welches von Verkehrsflächen abfließt, anhand von Felduntersuchungen mit einer zunehmenden Anzahl an Parametern charakterisiert, um deren Aufkommensrelevanz zu bestimmen. Bisher wurden häufig Schwermetalle und Feststoffe, aber auch Nährstoffe, Kohlenwasserstoffe und Auftausalze an verschiedenen Messstandorten gemessen (Eriksson et al., 2007), sodass derzeit für die (Schwer-)Metalle viele Untersuchungsergebnisse mit unterschiedlicher Datentiefe vorliegen. Bei den Schwermetallen wurden häufig die Parameter Blei, Kupfer und Zink aufgrund der fehlenden Abbaubarkeit, des signifikanten Aufkommens und der Bestimmbarkeit im Labor in Monitoring-Programmen berücksichtigt (Tiefenthaler et al., 2001; Revitt et al., 2014). Weitere Schwermetalle wie Cadmium, Chrom und Nickel wurden ebenfalls regelmäßig berücksichtigt, wohingegen andere Parameter wie Antimon, Cobalt, Mangan und Wolfram sowie die Platin-Gruppenelemente Palladium, Platin und Rhodium selten gemessen wurden (Huber et al., 2016). Die Untersuchung der Konzentrationen an verschiedenen Orten ist notwendig, um Flächen zu identifizieren, deren Abflüsse im Regenwetterfall belastet sind. Belastete Niederschlagsabflüsse müssen vor Einleitung in Grund- oder Oberflächengewässer behandelt werden. Dabei muss die Qualität und Güte der Daten eine sichere Quantifizierung der Schadstoffkonzentrationen ermöglichen. Die Ergebnisse und deren Qualität hängen von einer Vielzahl an Einflussfaktoren ab, sodass die in der Literatur dokumentierten Daten aus verschiedenen Messprogrammen eine weite Streuung aufweisen (Welker & Dittmer, 2005). Grundsätzlich lassen sich ortsspezifische (beeinflussen die reale Verschmutzung des Oberflächenabflusses) und methodenspezifische (betreffen die korrekte Abbildung der realen Verhältnisse) Faktoren unterscheiden. Im Folgenden werden die wesentlichen methodenspezifischen Einflussfaktoren zusammengefasst und deren Einflüsse werden auf die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungsergebnisse anhand von Beispielen zur Belastung von Verkehrsflächenabflüssen mit (Schwer-)Metallen diskutiert.

## 2 METHODIK

Dieser Beitrag basiert auf den Daten zu 316 der derzeit in der eigenen Literaturdatenbank zu Verkehrsflächenabflüssen vorhandenen internationalen Messstandorten. Die Datenbank beinhaltet neben ortsspezifischen Informationen über die untersuchten Verkehrsflächenkategorien (Brücken, Autobahnen, Parkplätze und Straßen), welche sowohl die Witterung und das Klima als auch die Eigenschaften der betrachteten Flächen umfassen, auch Angaben zu den verwendeten Untersuchungsmethodiken. Diese wurden nach den vier Teilbereichen Probenahme, Probenvorbereitung, Analytik und Datenauswertung kategorisiert. Für jeden Teilbereich wurden die von den Autoren veröffentlichten Angaben zu den jeweiligen methodenspezifischen Einflussfaktoren gesammelt und ermöglichen somit statistische Auswertungen. Das Programmpaket SPSS 22 von IBM wurde für die statistischen Auswertungen und das Erstellen der Abbildungen verwendet. Als Darstellung wurden neben Häufigkeitsverteilungen Box-Whisker-Plots gewählt, bei denen das obere bzw. untere Ende der Box dem oberen bzw. unteren Quartil entspricht und der Strich in der Box dem Median. Die Länge der Whisker gibt das 1,5-Fache des Interquartilsabstands (IQR) wieder. Ausreißer ( $> 1,5$ -Fache des IQR) werden mit kleinen Kreisen und Extremwerte ( $> 3,0$ -Fache des IQR) mit Sternen gekennzeichnet.

## 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1 Methodenspezifische Einflüsse auf die Datenqualität

Abhängig von den jeweiligen Fragestellungen der Monitoring-Programme treten große Unterschiede in der Methodik auf. Während in den älteren Messungen meist stark belastete Stellen (Autobahnen und Brücken) beprobt wurden, wurden seit Ende der 80er Jahre auch stark frequentierte Innerortsstraßen, Parkplätze und weniger befahrene Straßen untersucht, sodass aktuell über ein weites Spektrum der Verkehrsflächen Daten vorliegen (Abbildung 1 links und Mitte). Dennoch sind derzeit wenige Daten zu einigen Kategorien (z. B. stark frequentierte Parkplätze, Stop-and-go-Bereiche und Kreuzungen) verfügbar (Huber et al., 2015a). Gerade diese Flächennutzungen führen aber häufig zu besonders hohen Schadstoffbelastungen in den Niederschlagsabflüssen. In vielen Untersuchungen werden die mittleren Belastungen von Verkehrsflächenabflüssen ermittelt, wohingegen andere Studien den Verlauf der Abflusskonzentrationen innerhalb eines Ereignisses erfassen. Dabei unterscheidet sich der Umfang der gewonnenen Proben bzw. der erfassten Ereignisse deutlich. Teilweise werden nur einzelne Proben zur Qualitätserfassung analysiert. Bei größeren Messprogrammen sind zehn analysierte Proben bzw. Ereignisse pro Standort üblich, aber es werden teilweise auch über 50 Proben pro Standort über mehrere Jahre hinweg genommen (Abbildung 1 rechts). Dabei kann die reine Probenanzahl nicht als Gütekriterium verwendet werden, da eine Probe auch eine Mischprobe sein kann, welche für ein Regenereignis oder einen längeren Zeitraum repräsentativ ist. So können 24 Proben eines Regenereignisses Aussagen zum Verlauf der Stofffracht während eines Regenereignisses ermöglichen, wohingegen 24 Monatsmischproben für langfristige Stoffbilanzen an einem Standort notwendig sind.

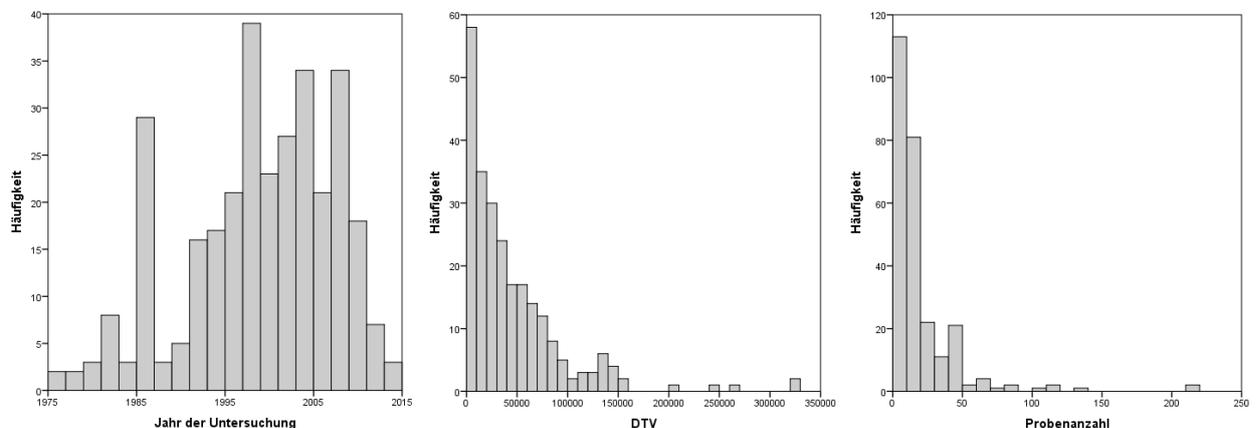


Abbildung 1: Datenqualität – Verfügbarkeit von Daten zum Zeitpunkt der Auswertung (n=316), Auswahl der zu untersuchenden Standorte nach Verkehrsstärke (DTV, n=245) und Anzahl der ausgewerteten Proben pro Standort und Messprogramm (n=263); bei n<316 keine Angaben in der entsprechenden Original-Literatur verfügbar

Neben der Anzahl der Proben sind als weitere Unterschiede bei der Probennahme besonders die Art (manuell oder automatisch), die Steuerung (zeit-, volumen- oder durchflussproportional), der Ort (z. B. Straßenrand, Rinne oder Anlagenzulauf) und die Probenmenge zu nennen. Zusätzlich haben die Reinigung der Probenehmer und Probennahmegefäße, die Temperierung sowie der Transport der Proben Einflüsse auf die Ergebnisse (Scharrer, 2014). In Bezug auf die Probenvorbereitung sind für die Schwermetalle besonders der Zeitpunkt und die Methode der Filtration zur Bestimmung der gelösten Anteile sowie die Bedingungen des Aufschlusses entscheidende Einflussfaktoren. Für die Filtration werden meist 0,45 µm-Filter verwendet, jedoch kommen auch Filter mit Porenweiten zwischen 0,1 µm und 0,8 µm zur Anwendung. Häufig erfolgt die Filtration wenige Stunden nach der Probennahme, jedoch auch bis zu einigen Tagen danach, wodurch Unterschiede in der Bestimmung der gelösten Anteile auftreten können. Die Bestimmung der Gesamtgehalte ist abhängig von der Stärke des Aufschlusses. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentrationen in Flüssigproben ist besonders der Königswasseraufschluss (teils mit Mikrowelle) geeignet. Dahingegen werden mit den häufig verwendeten Säureaufschlüssen (meist Salpetersäure) nicht alle partikulär gebundenen Schwermetalle während der Probenvorbereitung als freie Ionen in Lösung gebracht und jener Anteil wird somit auch nicht in der Analytik detektiert. Somit führen Säureaufschlüsse nur zur Bestimmung von Pseudo-Gesamtgehalten, die je nach untersuchter Matrix deutlich geringer als die tatsächlichen Gesamtkonzentrationen sein können. Die Analyse der Proben selbst verursacht in der Regel geringere Schwankungen, insbesondere dann, wenn Qualitätskontrollen regelmäßig durchgeführt werden. Neben der Qualität der Rohdaten ist auch die Art der Ergebnismittelung für die Vergleichbarkeit der Datensätze verschiedener Standorte entscheidend. Bei der Ergebnismittelung spielen die Intervalle der Datenaufzeichnung (z. B. Durchflussmessung) sowie Plausibilitätsprüfungen eine besondere Rolle. Zudem muss bei einzelnen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze der Umgang mit dieser dokumentiert werden. Insgesamt gesehen treten die größten möglichen Abweichungen bei der Probennahme und Probenvorbereitung auf, während die Probenanalytik im Regelfall geringere Schwankungen verursacht (Welker & Dittmer, 2005).

### 3.2 Verfügbarkeit von Daten

Neben den methodenspezifischen Einflüssen ist die Verfügbarkeit von Daten, besonders von einzelnen Standorten, aber auch von Rohdaten, entscheidend für Literaturdatenzusammenstellungen und weitergehende sowie zusammenfassende Auswertungen. Eine zentrale Datenbank für die gemessenen Daten zusammen mit orts- und methodenspezifischen Randbedingungen wäre daher empfehlenswert.

### 3.3 Untersuchungsergebnisse

Weltweit werden Monitoring-Programme für Verkehrsflächenabflüsse vornehmlich in Nordamerika und Europa durchgeführt. Die meisten Daten liegen für die Verkehrsflächenkategorie Autobahnen und die beiden Parameter Kupfer und Zink vor. Für Europa ergeben sich in der Anzahl der untersuchten und publizierten Standorte zwischen den Ländern große Unterschiede (Abbildung 2).

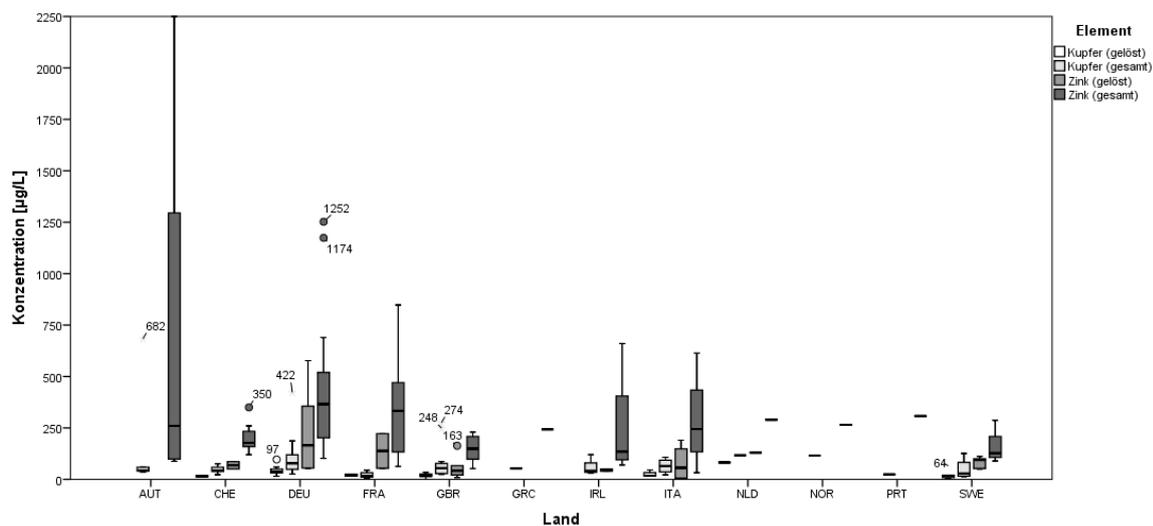


Abbildung 2: Untersuchungsergebnisse – Kupfer und Zink in europäischen Autobahnabflüssen. Waagrechte Striche bedeuten, dass nur eine Messung publiziert und verfügbar ist.

Während in Deutschland, Frankreich, Großbritannien und der Schweiz viele Messprogramme durchgeführt wurden, ist die Datenlage besonders in den osteuropäischen Ländern gering (Huber et al., 2015a). Die Unterschiede der mittleren Belastungen zwischen den einzelnen Ländern ergeben sich nicht nur aus der Anzahl der Messprogramme und der ortsspezifischen Unterschiede, sondern auch in den Untersuchungsmethodiken (z. B. Stichprobenuntersuchungen von Einzelereignissen oder 2-Wochen-Mischproben zur Funktionskontrolle von Behandlungsanlagen über ein Jahr). So können einzelne Datenpunkte ein Mehrjahres-Monitoring darstellen oder aber auch das Ergebnis einer Einzelprobe sein. Daher ist die Auswahl der Messprogramme für vergleichende Auswertungen anhand einer Validierungsmatrix, welche die methodenspezifischen Einflussfaktoren beinhaltet, erforderlich. Eine detaillierte Aufstellung der Belastung von Verkehrsflächenabflüssen mit Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink sowie zu den wesentlichen Einflussfaktoren sind in Huber et al. (2015a; 2016) veröffentlicht. Anhand solcher Zusammenstellungen von Literaturdaten wird auch die Notwendigkeit der Erfassung von Messdaten für den Gewässerschutz untermauert. So müssen viele Verkehrsflächenabflüsse aufgrund der Belastung mit Kupfer und Zink einer Behandlung zugeführt werden. Neben diesen beiden Stoffen sind weitere Schwermetalle in der deutschen Gesetzgebung bei der Einleitung in das Grundwasser aufgrund ihrer Wirkungsrelevanz aufgeführt (Mantel-Verordnung, 2015). Dazu zählt auch das toxische Cadmium, dessen Prüfwerte für die Einleitung in das Grundwasser – wie für viele andere Metalle auch – deutlich von 5,0 µg/L auf 0,25 µg/L reduziert wurde. Um Aussagen für den Gewässerschutz treffen zu können, ob ein Parameter aufkommensrelevant ist, muss die Untersuchungsmethodik entsprechend geringe Bestimmungsgrenzen anwenden. Für das Beispiel Cadmium sind in Tabelle 1 die Bestimmungsgrenzen für die 179 der 316 Standorte, an denen Cadmium gemessen wurde, aufgeführt. Deutlich ist zu sehen, dass nur ein Bruchteil der Messprogramme eine entsprechend niedrige Bestimmungsgrenze hat. Da Cadmium häufig im Bereich 0,5–5,0 µg/L vorkommt (Huber et al., 2016), können die meisten Untersuchungsmethodiken die Substanz auch bestimmen. Jedoch kann bei der Wahl einer photometrischen Methode (Bestimmungsgrenze 50 µg/L) keine Aussage über die Höhe der Cadmium-Belastung der untersuchten Verkehrsflächen getroffen werden. In Bezug auf die Analytik der Schwermetalle wird durch das Hinzukommen eines Prüfwertes für Thallium (0,8 µg/L; Mantel-Verordnung, 2015) wahrscheinlich der zukünftige Parameterumfang erweitert, damit auch Aussagen zu dessen Aufkommensrelevanz getroffen werden können. Bisher wurde es nur an drei der 316 Standorte bestimmt (Werte unterhalb der nicht angegebenen Bestimmungsgrenze). Auch die Reduzierung des Prüfwertes für Quecksilber auf 0,05 µg/L stellt erhöhte Ansprüche an die Analytik. Zusätzlich haben die Verschärfung des Prüfwertes für Antimon (5 µg/L) und der neue Wert für Vanadium (4 µg/L), zu dem sehr wenige Messwerte in Verkehrsflächenabflüssen vorliegen (Tabelle 2), einen Einfluss auf die Behandlungsbedürftigkeit der Verkehrsflächenabflüsse. Eine nochmalige Verschärfung der Prüfwerte für Arsen (10 µg/L auf 2,6 µg/L), Cobalt (8 µg/L auf 5,7 µg/L) und Selen (7 µg/L auf 3 µg/L) würde eine weitere Zunahme des Parameterumfangs für zukünftige Monitoring-Programme bedeuten, um gesicherte Angaben zur Aufkommensrelevanz dieser Parameter treffen zu können. Die bisher gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die Auswertung der Untersuchungsergebnisse aufgrund der geringen Datenanzahl derzeit keine statistisch robusten Aussagen zulassen. Zusammenfassend sind zukünftig aufgrund der geänderten gesetzlichen Rahmenbedingungen weitere Parameter zu bestimmen, wobei die Bestimmungsgrenzen kleiner werden müssen sowie für Quecksilber die besonderen Anforderungen bei der Methodik berücksichtigt werden müssen.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Metallen, muss bei den nur zeitweise in stark erhöhten Konzentrationen in den Abflüssen gemessenen (Erd-)Alkalimetallen, dazu zählen besonders Na, aber auch Ca und Mg (Huber et al., 2015b), ein besonderes Augenmerk auf die Auswertemethodik gelegt werden. Oftmals werden für diese Stoffe die mittleren Konzentrationen für den gesamten Messzeitraum angegeben. Für die Beurteilung der Ergebnisse und für weitere Auswertungen sollten aber die mittleren Konzentrationen zusätzlich getrennt nach Winter und Sommer angegeben werden. Aufgrund der bisher unterschiedlichen Berechnungen der gemittelten Werte, wobei oftmals nur die Bereiche angegeben wurden, konnten keine statistischen Auswertungen für die Stoffe Ca, K, Mg und Na durchgeführt werden.

Tabelle 1: Verteilung der Bestimmungsgrenzen für Cd (n=179 bzw. 56,6 % der untersuchten Standorte); f.A. (falsche Angabe, da Bestimmungsgrenze größer als angegebene Messwerte) und k.A. (keine Angabe)

Parameter	<0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,2 µg/L	0,5 µg/L	1,0 µg/L	2,0 µg/L	3,0 µg/L	4,0 µg/L	5,0 µg/L	10 µg/L	50 µg/L	f.A.	k.A.
Cd (Anzahl)	9	6	8	18	21	6	2	1	1	1	3	2	101

Tabelle 2: Zusammenfassung weiterer Metalle in Verkehrsflächenabflüssen. Alle Konzentrationen in µg/L.

Parameter	n	Min	Median	Mittelwert	75 % Perzentil	90 % Perzentil	Max	SD
Antimon (gesamt)	14	0,80	4,15	4,89	6,88	9,70	10,7	2,87
Antimon (gelöst)	3	1,21	1,24	2,50	-	-	5,05	2,20
Arsen (gesamt)	26	0,80	2,34	5,26	7,00	19,3	20,1	6,11
Arsen (gelöst)	17	0,55	1,23	1,63	1,75	3,30	7,37	1,56
Cobalt (gesamt)	13	1,08	1,90	4,18	6,15	11,9	13,3	3,85
Cobalt (gelöst)	9	0,07	0,91	3,47	6,23	-	15,4	5,13
Mangan (gesamt)	22	11,1	113	160	230	327	659	148
Mangan (gelöst)	11	9,00	37,6	65,3	121	231	255	76,1
Palladium (gesamt)	8	0,34	0,90	3,37	8,00	-	8,00	3,84
Platin (gesamt)	11	0,01	0,13	3,77	5,00	20,2	24,0	7,05
Quecksilber (gesamt)	25	0,00	0,40	0,82	1,35	2,64	4,10	1,03
Rhodium (gesamt)	2	0,08	0,61	0,61	-	-	1,14	0,75
Selen (gesamt)	6	0,50	1,15	1,33	2,08	-	2,30	0,69
Vanadium (gesamt)	12	1,90	7,20	13,0	21,8	39,9	44,6	13,1
Wolfram (gesamt)	4	0,58	3,42	4,15	8,34	-	9,19	4,10

#### 4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zur Ermittlung von Konzepten für den Gewässerschutz bei Regenwetter ist eine sichere Quantifizierung der Schadstoffkonzentrationen in Verkehrsflächenabflüssen an verschiedenen Standorten notwendig, um in Abhängigkeit von der Belastung der Verkehrsfläche und den Einleitanforderungen des Zielkompartimentes eine geeignete Behandlungsstrategie anwenden zu können. Neben der Standortwahl und der genauen Charakterisierung der ortsspezifischen Einflussfaktoren müssen bei der Umsetzung der Monitoring-Programme die methodenspezifischen Einflüsse auf Datenqualität und Untersuchungsergebnisse berücksichtigt werden. Diese hängen von den zu untersuchenden Parametern ab, wobei alle vier Teilschritte der Untersuchungsmethodik (Probennahme, Probenvorbereitung, Analytik und Ergebnisauswertung) die Datenqualität beeinflussen können. Die größtmöglichen Abweichungen treten, bei Verwendung geeigneter Bestimmungsgrenzen, bei der Probennahme und Probenvorbereitung auf.

#### 5 REFERENZEN

- Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C., Mikkelsen, P.S. (2007): Selected stormwater priority pollutants — a European perspective. *Science of The Total Environment* 383, 41-51.
- Huber, M., Welker, A., Helmreich, B. (2015a): Belastung von Verkehrsflächenabflüssen mit Schwermetallen – ein europäischer Vergleich. *gwf-Wasser-Abwasser* 156(9), 896–909.
- Huber, M., Welker, A., Drewes, J.E., Helmreich, B. (2015b): Auftausalze im Straßenwinterdienst – Aufkommen und Bedeutung für dezentrale Behandlungsanlagen von Verkehrsflächenabflüssen zur Versickerung. *gwf-Wasser-Abwasser* 156(11), 1138–1152.
- Huber, M., Welker, A., Helmreich, B. (2016): Critical Review of Heavy Metal Pollution of Traffic Area Runoff: Occurrence, Influencing Factors, and Partitioning. *Science of the Total Environment* 541, 895–919.
- Mantel-Verordnung (2015): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. 3. Arbeitsentwurf, 23.07.2015.
- Revitt, D.M., Lundy, L., Coulon, F., Fairley, M. (2014): The sources, impact and management of car park runoff pollution: A review. *Journal of Environmental Management* 146, 552–567.
- Scharrer, J. (2014): Literaturstudie zu den gelösten Schwermetallkonzentrationen in Verkehrsflächenabflüssen. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München.
- Tiefenthaler, L.L., Schiff, K.C., Bay, S.M. (2001): Characteristics of Parking Lot Runoff Produced by Simulated Rainfall, Technical Report 343, 67 Seiten.
- Welker, A., Dittmer, U. (2005): Belastung von Verkehrsflächenabflüssen mit Schwermetallen und PAK - Ergebnisse einer Literaturstudie. *gwf-Wasser-Abwasser* 146(4), 320–332.