

## Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins

D. Wicke<sup>1,\*</sup>, A. Matzinger<sup>1</sup>, N. Caradot<sup>1</sup>, H. Sonnenberg<sup>1</sup>, R. Schubert<sup>1</sup>, D. von Seggern<sup>2</sup>, B. Heinzmann<sup>3</sup>, P. Rouault<sup>1</sup>

<sup>1</sup> KompetenzZentrum Wasser Berlin, Cicerostraße 24, 10709 Berlin, Germany

<sup>2</sup> Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt, Brückenstr. 6, 10179 Berlin, Germany

<sup>3</sup> Berliner Wasserbetriebe, Neue Jüdenstraße 1, 10179 Berlin, Germany

\*Email des korrespondierenden Autors: daniel.wicke@kompetenz-wasser.de

**Kurzfassung** Im Rahmen einer etwa zweijährigen Studie wurde für Berlin erstmals das Ausmaß der Belastung von Regenabfluss mit Spurenstoffen durch ein einjähriges Monitoringprogramm in Einzugsgebieten unterschiedlicher Stadtstrukturtypen (Altbau, Neubau, Gewerbe, Einfamilienhäuser, Straßen) untersucht. Insgesamt wurden über 90 volumenproportionale Mischproben auf etwa 100 Spurenstoffe analysiert (z.B. Phthalate, Pestizide/Biozide, Flammschutzmittel, PAK, Schwermetalle), von denen ein Großteil (>70) detektiert wurde. Die höchsten Konzentrationen an organischen Spurenstoffen wurden für Phthalate gefunden (DIDP+DINP: Ø 12 µg/L), während Schwermetalle von Zink dominiert wurden (Ø 950 µg/L). Für die Mehrzahl der Stoffe gab es dabei signifikante Unterschiede zwischen den Stadtstrukturen. In einem Fließgewässer genommene Proben zeigen, dass für einige Substanzen (z.B. DEHP, Carbendazim, einige PAK) Umweltqualitätsnormen im Gewässer bei Regen überschritten werden können. Eine Hochrechnung der über das Regenwasser in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten für Gesamt-Berlin hat ergeben, dass Frachten regenwasserbürtiger Spurenstoffe in der gleichen Größenordnung wie schmutzwasserbürtige Spurenstoffe liegen können.

**Schlagwörter:** Mikroschadstoffe, Trennsystem, Frachten

### 1 EINLEITUNG

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in urbanen Gewässern ist seit mittlerweile vielen Jahren bekannt. Jedoch liegt der Fokus bisher hauptsächlich auf Stoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, Industrie) und diffusen Quellen der Landwirtschaft (Reemtsma et al. 2006). Aktuelle Studien der letzten Jahre zeigen jedoch, dass urbaner Regenablauf eine weitere diffuse Quelle für organische Spurenstoffe wie beispielsweise Biozide, Weichmacher oder Flammschutzmittel sein kann, die ebenfalls in die Gewässer gelangen und die Gesamtfracht an Spurenstoffen weiter erhöhen (Burkhardt et al. 2012; Clara et al. 2014). Dies trifft insbesondere auf Städte zu, dessen Regenablauf überwiegend über Trennkanalisation entwässert wird und so größtenteils unbehandelt in die Gewässer gelangt.

Im Rahmen des Forschungsprojektes OgRe wurde in Berlin erstmals das Ausmaß der Belastung von Regenabfluss mit Spurenstoffen sowie die Relevanz von Regenwasser als Eintragspfad für Spurenstoffe in urbane Gewässer untersucht. Durch ein ereignisbezogenes, einjähriges Monitoring von Regenablauf in fünf Einzugsgebietstypen unterschiedlicher Stadtstrukturen (Altbau, Neubau, Einfamilienhäuser, Gewerbe, Straßenablauf) sowie eines Gewässerabschnittes eines regenwasserbeeinflussten Flusses (Panke) wurde eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Spurenstoffe vorgenommen sowie mit Hilfe eines im Projekt entwickelten Frachtmodells die jährlichen Frachten regenwasserbürtiger Spurenstoffe für das gesamte Berliner Stadtgebiet abgeschätzt.

### 2 METHODEN

Zur Beprobung des Regenwasserabflusses wurden fünf Messstellen in verschiedenen Einzugsgebieten (EZG) der Trennkanalisation mit unterschiedlicher Stadtstruktur ausgewählt: Altbau (ALT – Block- und Blockrandbebauung der Gründerzeit sowie der 20er und 30er Jahre), Neubau (NEU – hohe Bebauung der Nachkriegszeit wie Plattenbauten und Siedlungsbebauung seit 1990), Einfamilienhäuser (EFH – niedrige Bebauung mit Hausgärten), Gewerbe (GEW – Bebauung mit überwiegender Nutzung durch Gewerbe, Industrie, Handel) sowie Straßenablauf stark befahrener Straßen (STR – Straßen mit einer Verkehrsdichte >7500 Kfz/Tag). An allen fünf Messstellen wurde jeweils ein automatischer Probenehmer (Modell Sigma SD 900 mit 8 Glasflaschen je 1,9 L, Hach-Lange) angesteuert durch ein Durchflussmessgerät (Nivus

PCM4) installiert. Je Regenereignis wurde aus den einzelnen Probeflaschen eine volumenproportionale Mischprobe (max. 5 L) mit Hilfe der Durchflussdaten im Labor erstellt und anschließend auf ein umfangreiches Set von 106 Parametern analysiert. Je Messstelle wurden bis zu 23 über das Jahr verteilte Regenereignisse unterschiedlicher Eigenschaften auf Spurenstoffe analysiert. An der Gewässermessstelle (Panke) wurde ein gekühlter Probenehmer (Hydreka) installiert, der durch eine Leitfähigkeitssonde (AquaTroll 100 an ConTroll Pro, InSitu) angesteuert wurde.

### 3 GEMESSENE KONZENTRATIONEN IM REGENABFLUSS

In Abbildung 1 sind die Konzentrationsbereiche der untersuchten Spurenstoffgruppen (Summe aller Einzelsubstanzen je Parametergruppe) dargestellt. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen der Spurenstoffe zeigen die Schwermetalle mit Summenkonzentrationen (25%-75% Quartil) von etwa 500 bis 1500 µg/L, dominiert von Zink (Ø 950 µg/L). Um den Faktor 100 niedriger in einem Konzentrationsbereich von etwa 5 bis 15 µg/L liegt die Summenkonzentration der Phthalate, die damit mit Abstand die Gruppe der höchsten Konzentrationen der organischen Spurenstoffe bildet (dominiert von DIDP+DINP mit Ø 12 µg/L). Die Summenkonzentrationen der Organophosphate (Flammschutzmittel), Pestizide/Biozide, Industriechemikalien, PAK16 sowie Sonstige (Nikotin) liegen jeweils bei etwa 0,5-2 µg/L, Einzelwerte teilweise deutlich darüber (siehe Whisker und Extrempunkte in Abbildung 1).

Für die Mehrzahl der Stoffe gab es dabei signifikante Unterschiede zwischen den Stadtstrukturen (Abbildung 2). So zeigt beispielsweise das als Fungizid im Fassadenschutz und in Dichtmassen eingesetzte Carbendazim die höchsten Konzentrationen im EZG ALT. Insbesondere bei nachträglicher Gebäudedämmung von Altbauten (im EZG ALT durch Lage im ehemaligen Ostteil von Berlin verstärkt durchgeführt) werden fungizide Zusatzstoffe in Fassadenfarben bzw. Putzstoffen eingesetzt, da Feuchtigkeit durch die kältere Oberfläche der gedämmten Oberfläche schneller an der Außenseite der gedämmten Wand kondensiert und zu einer verstärkten Schimmelbildung führen kann. Für die Summe der 16 EPA-PAK wurden die höchsten Konzentrationen (Median >3 µg/L) im Straßenablauf detektiert. Da der Verkehr über den Eintrag unvollständiger Verbrennungsprodukte eine bedeutende Quelle für PAK darstellt, war dies zu erwarten. Erhöhte Konzentrationen für PAK (Median PAK16: ~1,5 µg/L) wurden auch in ALT und GEW gefunden, die beide eine vielbefahrene Straße im Einzugsgebiet aufweisen.

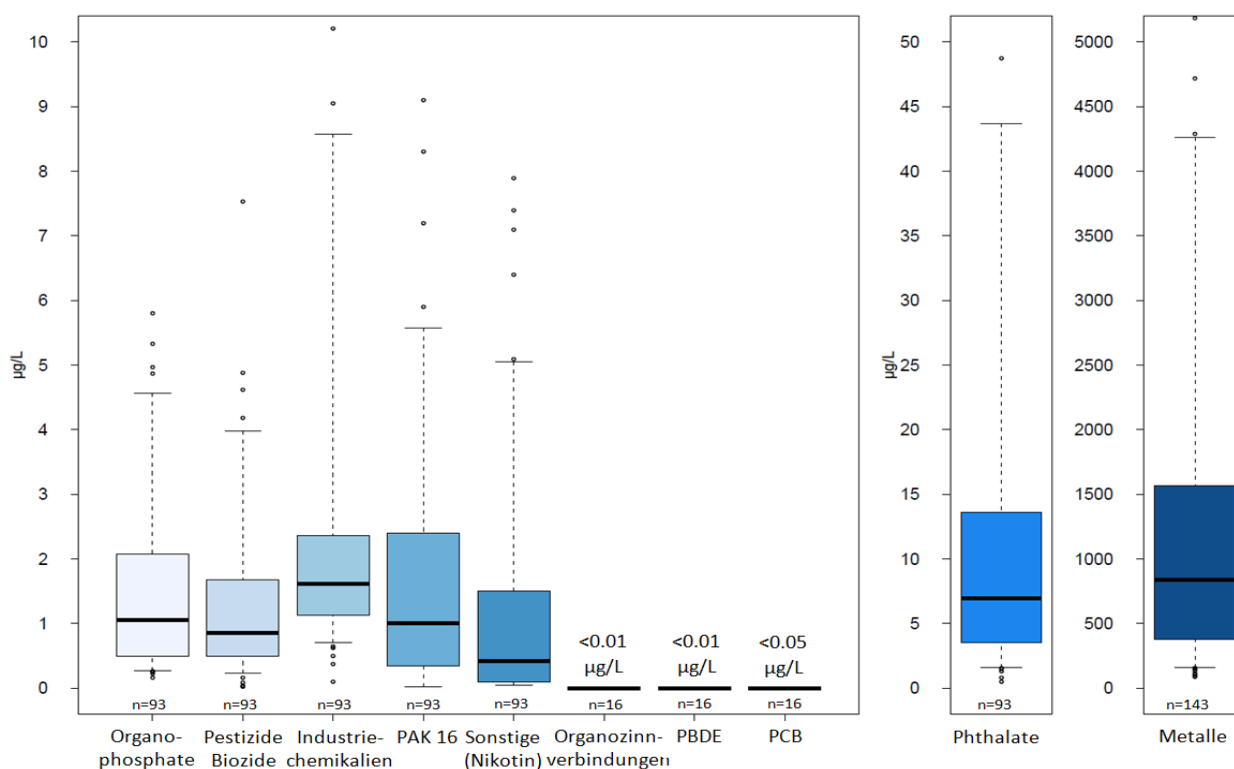


Abbildung 1: Konzentrationen der Summe aller Einzelsubstanzen je untersuchter Spurenstoffgruppe für alle analysierten Proben. Whisker zeigen 5% bzw. 95% Quantil.

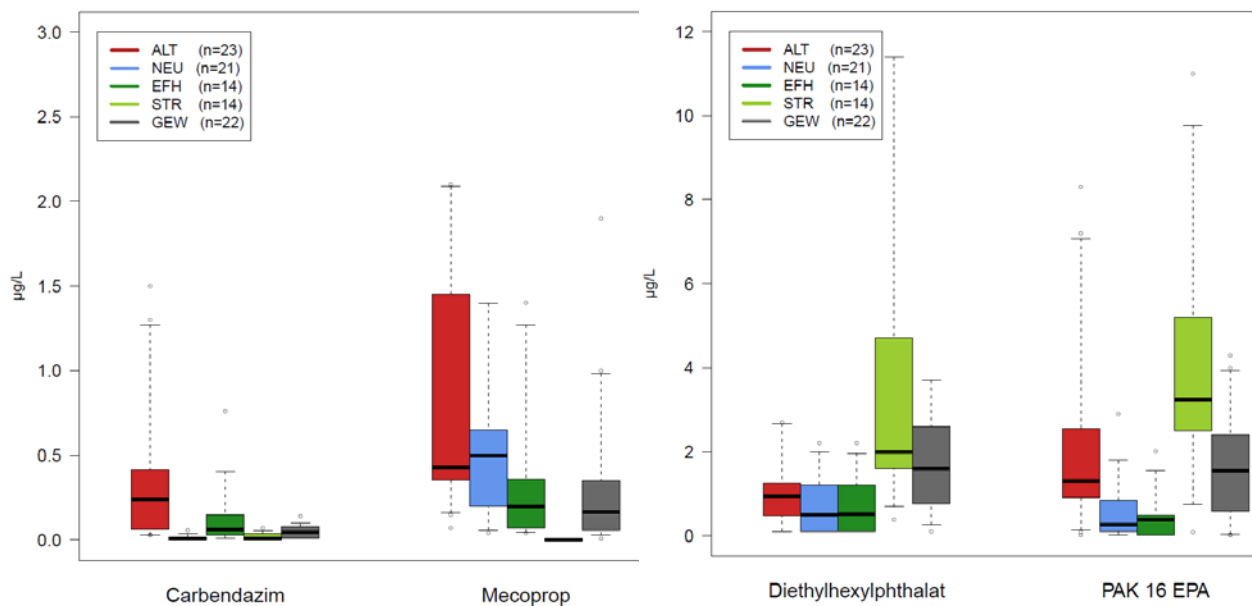


Abbildung 2: Konzentrationen ausgewählter Substanzen nach EZG-Typ (ALT – Altbau, NEU – Neubau, EFH – Einfamilienhäuser, STR – Straßen, GEW – Gewerbe). Whisker zeigen 5%/95% Quantil.

Ein Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN) für Gewässer hat gezeigt, dass für einige Substanzen (z.B. DEHP, Carbendazim, PAK) die UQN im Regenwasserabfluss überschritten wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Liste der Stoffe, die hinsichtlich ihrer im Regenwasserabfluss gemessenen Konzentrationen sowie im Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN) und Toxizitäten als relevant eingestuft werden im Vergleich mit Regenwetterkonzentrationen in der Panke.

	Regenwasserabfluss der Trennkanalisation				Panke		
	Konzentrationen		MW <sub>EZG</sub> > JD-UQN EU-Richtlinie / OGewV UQN-Vorschläge UBA	Toxizität <sup>1</sup> MW <sub>EZG</sub> > PNEC	Konzentrationen		UQN Max > ZHK-UQN
	MW [µg/L]	Max >10 µg/L			MW [µg/L]	Max [µg/L]	
DEHP	1,7	x	x	x	0,84	2,2	(-) <sup>2</sup>
DIDP+DINP	11,7	x		-	5,3	9,2	
TBEP	1,5	x		-	2,3	9,5	
Carbendazim	0,13		x	x	0,43	2,6	x
Mecoprop	0,51		x	-	0,24	0,81	x
Diuron	0,08		x	-	0,05	0,12	-
Terbutryn	0,05		x	x	0,05	0,1	-
Fluoranthren	0,40		x	x	0,35	1,1	x
Benzo[a]pyren	0,09		x	x	0,06	0,19	-
Benzo[b]fluoranthren	0,16		x	x	0,14	0,28	x
Benzo[ghi]perylene	0,06		x	x	0,05	0,15	x
Nikotin	1,3			x	1,2	4,2	x (PNEC)
Zink <sub>gelöst</sub>	592	x	x	x	91	120	x
Kupfer <sub>gelöst</sub>	49,5	x	x	x	3,8	5,0	x
Blei <sub>gelöst</sub>	3,1	x	x	x	0,7	2,0	-
Cadmium <sub>gelöst</sub>	0,15		x	x	<0,05	<0,05	-

<sup>1</sup>Tabelle zu Grunde gelegter PNECs siehe Wicke et al. (2015)

<sup>2</sup>kein ZHK-UQN definiert, JD-UQN (1,3 µg/L) von Einzelwerten überschritten

## 4 GEMESSENE KONZENTRATIONEN IM GEWÄSSER

Zur Einschätzung der Peakbelastung der Panke durch Einleitung von Regenabfluss aus Trenngebieten wurden Maximalkonzentrationen durch Beprobung der Regenwasserpeaks im Gewässer ermittelt. Im Vergleich zu Trockenwetterkonzentrationen lagen die Konzentrationen für viele Substanzen bei Regen etwa um den Faktor 10 höher. Mittlere sowie maximale Regenwetterkonzentrationen in der Panke sind in Tabelle 1 für die aufgrund ihres Konzentrationsbereiches oder ökotoxikologischen Potentials als relevant eingestuft Stoffe aufgelistet und in Bezug zu Umweltqualitätsnormen gesetzt. Dabei zeigt sich, dass für einige Substanzen (z.B. Car bendazim, Mecoprop, einige PAK) im Regenwetterfall Umweltqualitätsnormen auch im Gewässer überschritten werden. Es ist bei der Bewertung zu berücksichtigen, dass die Panke verhältnismäßig große Mengen an Regenwasser ableitet (~8% der Regenwassermenge Berlins) und sich der Durchfluss bei Regen oft mehr als verdoppelt.

## 5 FRACHTABSCHÄTZUNG FÜR BERLIN

Die gefundenen Spurenstoffsignaturen je Stadtstrukturtyp bildeten den Ausgangspunkt für die Hochrechnung der Stofffrachten, die insgesamt jährlich über Regenwasserabfluss in die Berliner Gewässer gelangen können. Dafür wurde ein Frachtmodell entwickelt, welches das Trennsystem, Mischsystem (über Kläranlagen) und Mischwasserüberläufe als Pfade für Regenwasserablauf in die Gewässer berücksichtigt. Die Ergebnisse der Frachtberechnung zeigen große Unterschiede nach Stoffgruppen (Tabelle 2). Standardparameter werden in einer Größenordnung von  $10^4 \text{ t a}^{-1}$  in die Gewässer eingetragen, Metalle folgen mit um 2 Zehnerpotenzen geringeren Frachten und die gesamte Fracht von organischen Spurenstoffen ist mit  $1,5 \text{ t a}^{-1}$  noch einmal um 2 Zehnerpotenzen niedriger. Bei den organischen Spurenstoffen trägt das Phthalat DIDP+DINP mit  $720 \pm 53 \text{ kg a}^{-1}$  die größten Frachten bei. Frachten  $> 30 \text{ kg a}^{-1}$  werden zudem durch das Phthalat DEHP ( $98 \pm 37 \text{ kg a}^{-1}$ ), die Flammschutzmittel TBEP ( $83 \pm 104 \text{ kg a}^{-1}$ ) und TCPP ( $31 \pm 8 \text{ kg a}^{-1}$ ), die Genussmittelbestandteile Koffein ( $60 \pm 14 \text{ kg a}^{-1}$ , wahrscheinlich aus weggeworfenen Kaffeebechern) und Nikotin ( $34 \pm 15 \text{ kg a}^{-1}$ ), das Biozid Mecoprop ( $34 \pm 2 \text{ kg a}^{-1}$ ) sowie die Stoffgruppen PAK EPA 16 ( $95 \pm 31 \text{ kg a}^{-1}$ ), Benzotriazole ( $104 \pm 83 \text{ kg a}^{-1}$ ) und Benzothiazole ( $79 \pm 12 \text{ kg a}^{-1}$ ) erreicht.

Tabelle 2: Frachten im Regenwasserabfluss mit Standardabweichung, aggregiert nach Stoffgruppe.

Stoffgruppe	Größter Einzelparameter	Gesamtfracht	STABW(x)
		[kg a <sup>-1</sup> ]	[kg a <sup>-1</sup> ]
Standardparameter	Abfiltrierbare Stoffe	14.572.433	3.623.068
Metalle	Zink	68.621	28.471
Phthalate	Di-iso-decylphthalat + Di-iso-nonylphthalat	859	66
Industriechemikalien	Benzothiazol	159	22
Organophosphate	Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	128	104
Pestizide/Biozide	Mecoprop	106	21
PAK 16	Fluoranthen	95	12

Ein Vergleich der Spurenstofffrachten aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für ausgewählte Stoffe zeigt, dass für mehrere Stoffe (Phthalate, TBEP, Nikotin, Benzothiazole) die Frachten aus Regen- und Schmutzwasser innerhalb derselben Größenordnung liegen (Abbildung 2). Für Biozide sowie PAK ist das Trennsystem der dominierende Pfad. Außerdem ist erkennbar, dass maximale Jahresfrachten regenwasserbürtiger organischer Spurenstoffe in der gleichen Größenordnung liegen wie kontinuierlich über Kläranlagen eingetragene abwasserbürtige Spurenstoffe wie Arzneimittelrückstände (z.B. Carbamazepin).

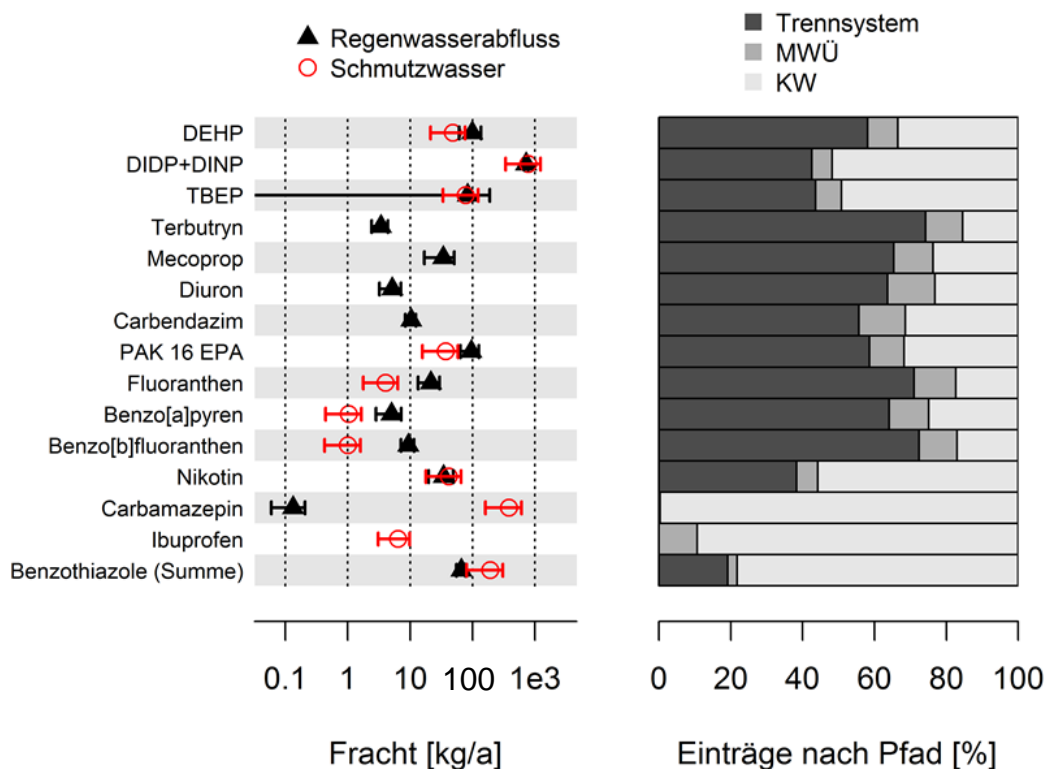


Abbildung 3: Links: Vergleich der Stofffrachten in die Berliner Gewässer aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für ausgewählte organische Spurenstoffe. Rechts: Aufteilung nach Pfaden (MWÜ – Mischwasserüberläufe, KW – Klärwerke), kombiniert für Regenwasserabfluss und Schmutzwasser.

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aktuell wird im urbanen Bereich vor allem eine Reduktion der Belastung von Oberflächengewässern mit organischen Spurenstoffen durch weiterführende Behandlungsschritte an Klärwerken diskutiert und angestrebt. Die in dieser Studie erfolgte Gesamtbetrachtung der Spurenstoffeinträge (unter Berücksichtigung der Pfade Regenabfluss der Trennkanalisation, Mischwasserüberläufe sowie Klärwerkeintrag) zeigt jedoch, dass der Regenwasserpfad im Rahmen einer Gesamtstrategie für die relevanten organischen Spurenstoffe mitbetrachtet werden muss. Während im Mischsystem eine vierte Reinigungsstufe auch Belastungen von Regenablauf reduzieren kann, sind im Trennsystem andere Strategien notwendig, um den Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer weiter zu verringern (insbesondere auch Maßnahmen an der Quelle wie z.B. vorhandene Aktivitäten zu Bioziden in Bauprodukten).

### Danksagung

Diese Studie wurde mit Mitteln des Umweltentlastungsprogramms II des Berliner Senats (kofinanziert vom Europäischen Fond für Regionale Entwicklung) und Veolia Wasser finanziert. Wir danken Simon Holsteijn, Mark Masch, Clara Eichler, Robert Dick und den Kollegen der Berliner Wasserbetriebe, ohne die das Monitoring nicht so erfolgreich gewesen wäre.

## 7 REFERENZEN

- Reemtsma, T., et al. (2006) Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environmental Science & Technology*, 40(17): p. 5451-5458.
- Burkhardt, M., et al. (2012) Leaching of biocides from Façades under natural weather conditions. *Environmental Science and Technology*, 46(10): p. 5497-5503.
- Clara, M., et al. (2014) Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wien. p. 1-354.
- Wicke, D., A. Matzinger und P. Rouault (2015) Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins - Abschlussbericht Projekt OgRe. KompetenzZentrum Wasser Berlin.