

Auswahl organischer Spurenstoffe als Indikatoren zur Bewertung von Gewässerqualität bei Regenwetter

M. Launay^{1,*}, B. Kuch¹, U. Dittmer¹ und H. Steinmetz¹

¹ Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA), Bandtäle 2, D-70569 Stuttgart

*Email des korrespondierenden Autors: marie.launay@iswa.uni-stuttgart.de

Kurzfassung Eine Vielzahl von Studien und Untersuchungen zeigen, dass die aquatische Umwelt in zunehmendem Ausmaß mit anthropogenen Spurenstoffen belastet wird. Aufgrund der unterschiedlichen Eintragsarten und der unübersehbaren Stoffvielfalt kann die Gesamtbelastung eines Gewässers auf keinen Fall umfassend dargestellt werden. Deshalb wurde eine Methodik entwickelt, um organische Spurenstoffe als Indikatoren zur Bewertung von Gewässerqualität bei Regenwetter auszuwählen. Die Anwendung dieser Methodik an einem urban geprägten Gewässer zeigt, dass die ausgewählten Spurenstoffe aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und biologischen Abbaubarkeit für die Beurteilung der Gewässerverschmutzung durch Mischwasserentlastungen und Oberflächenabfluss gut geeignet sind.

Schlagwörter: organische Spurenstoffe, Referenzparameter, Mischwasserentlastungen, Oberflächenabfluss

1 EINLEITUNG – DERZEITGER KENNTNISSTAND

Eine Vielzahl von Studien und Untersuchungen zeigen, dass die aquatische Umwelt in zunehmendem Ausmaß mit anthropogenen Spurenstoffen belastet wird (Daughton and Ternes, 1999, Phillips and Chalmers, 2009). Aufgrund der unterschiedlichen Eintragsarten und der unübersehbaren Stoffvielfalt **kann die Gesamtbelastung eines Gewässers auf keinen Fall umfassend dargestellt werden.**

Eine der Grundvoraussetzungen für die Einleitung von zielorientierten und fundierten Maßnahmen zur Verringerung der Umweltpräsenz und auch für die Bewertung von implementierten Maßnahmen ist allerdings **eine möglichst umfassende Kenntnis des Eintrags- und Transportverhaltens der Spurenstoffe sowie ihres Verhaltens in natürlichen und technischen Systemen.** Erst die Kenntnis von Frachten und spezifischen Frachtanteilen in Kombination mit dem Verhalten der organischen Spurenstoffe erlaubt die Lokalisierung geeigneter Angriffspunkte zur Verringerung des Umwelteintrags und die Definition von gezielten Eliminationsstrategien, insbesondere bei Regenwetter.

Als problematisch anzusehen ist, dass derzeit trotz umfangreicher Untersuchungen das Wissen über die Eintragspfade der Substanzen in die aquatische Umwelt bei Regenwetter, ihr Verhalten und ihre Wirkung in natürlichen und technischen Systemen als unzureichend zu bezeichnen ist. Gründe für die Defizite sind insbesondere die große Stoffvielfalt und aufgrund der sehr unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften ein extrem unterschiedliches Verhalten einzelner Substanzen.

Daher ist es bislang nicht gelungen, ein grundlegendes Verständnis über Stoffeinträge und das Verhalten organischer Spurenstoffe im Gewässer bei Regenwetter zu erzielen. Deshalb müssen anhand eines durchdachten Bewertungsschemas einzelne Substanzen gefunden werden, die als **Leitparameter** das **Verhalten von ganzen Substanzgruppen im Gewässer mit ähnlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften repräsentieren.**

2 ENTWICKLUNG EINER METHODIK ZUR AUSWAHL VON INDIKATOREN

2.1 Beschreibung der Methodik

Um sowohl die Eintragspfade als auch Transportmechanismen ermitteln zu können, bedarf es der Kombination unterschiedlicher Kriterien zur Definition dieser Indikatoren. Auf der Basis zahlreicher eigener Voruntersuchungen, umfassender Literaturlauswertung und bekannter chemisch-physikalischer Stoffeigenschaften wurde eine Methodik zur Auswahl von Indikatoren entwickelt.

Neben den stoffbezogenen Parametern werden bei der Auswahl der Substanzen weitere Kriterien, wie Eintragspfade aus dem urbanen System (Schmutz- und Niederschlagwasser), die Abbaubarkeit in der Kläranlage, die bisher bekannte Relevanz und Datenverfügbarkeit einzelner Substanzen, die Messbarkeit der Substanzen sowie die Berücksichtigung in Gesetzen und Verordnungen, herangezogen. Die toxikologischen Aspekte werden untergeordnet.

Die Referenzsubstanzen müssen repräsentativ sein für:

- **Eintragsarten (Schmutzwasser, Mischwasserentlastung, Oberflächenabfluss, etc.)**
- **Transport- und Umweltverhalten (partikelgebunden, wassergelöst, abbaubar, persistent)**
- **Gezielte Bewertungen**

Das Transport- und Umweltverhalten von organischen Spurenstoffen wird durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften bestimmt. Die verschiedenen Randbedingungen für die Auswahl von Referenzparametern sind (schematisch und vereinfacht) in Abbildung 1 dargestellt. Substanzen, die sich im Bereich der Extrema befinden, sind prinzipiell als Referenzparameter geeignet.

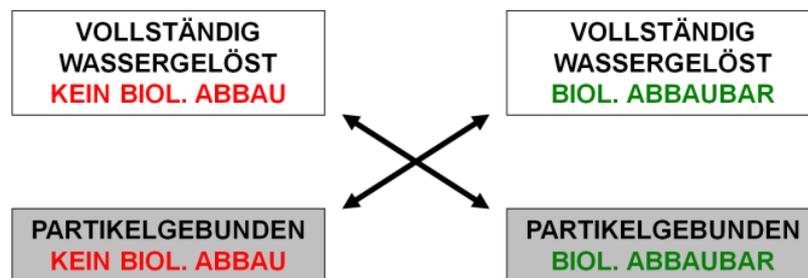


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Eigenschaften von organischen Spurenstoffen

Substanzen, die in wassergelöster Form vorliegen und biologisch sehr gut abbaubar sind, sind prinzipiell zur Indikation von Mischwasserentlastungen bzw. allgemein von ungereinigtem kommunalem Abwasser geeignet. Gute Abbaubarkeit bedingt i.A. geringe Gewässerkonzentrationen und geringe Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen. Wird eine solche Substanz in die Kläranlage in hohen Konzentrationen eingetragen, ist sie ein geeigneter Indikator für eine Mischwasserentlastung. Prinzipiell geeignet ist hierfür Coffein, das sehr regelmäßig in Zuläufen kommunaler Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von ca. 100 µg/L auftritt und im Klärprozess zu über 95% eliminiert wird. Vergleichbar verhält sich das Schmerzmittel Ibuprofen, allerdings sind die Zulaufkonzentrationen der Substanz um mindestens eine Zehnerpotenz niedriger als bei Coffein; dies bedeutet eine Verringerung der Sensitivität.

Substanzen, die überwiegend in partikelgebundener Form vorliegen und persistent sind, stellen prinzipiell geeignete Referenzsubstanzen sowohl für Mischwasserentlastungen als auch für die Bewertung von Maßnahmen zur Verringerung des Restpartikelgehalts in technischen Systemen dar. Als Beispiele sind hier die polychlorierten Biphenyle (PCB), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und als charakteristisch für Schmutzwasser das Desinfektionsmittel Triclosan zu nennen.

In Kuch und Steinmetz (2012) sind detailliertere Informationen über diese Methodik zu finden.

2.2 Referenzparameter

Carbamazepin, das **Insektenrepellent N,N-Diethyltoluamid (DEET)** und **Diclofenac** verhalten sich ähnlich. Sie sind als polare Substanzen **gut wasserlöslich, biologisch wenig abbaubar** und damit **Zielsubstanzen für weitergehende Abwasserreinigungstechnologien**. Daher stellen sie im Prinzip geeignete Indikatoren für gereinigtes kommunales Abwasser dar.

Das **Schmerzmittel Ibuprofen** und **Coffein** verhalten sich übereinstimmend. Aufgrund ihrer guten Abbaubarkeit eignen sie sich als **Indikatoren für Mischwasserentlastungen**. Sie repräsentieren den **Transport wasserlöslicher Stoffe**. Die grundsätzliche Eignung von Coffein als Indikator von Mischwasserentlastungen wurde schon in Buerge et al. (2006) beschrieben.

Das **Desinfektionsmittel Triclosan, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)** und **synthetische Duftstoffe wie AHTN und HHCB**, liegen überwiegend in partikelgebundener Form vor und sind persistent. Sie stellen prinzipiell geeignete Referenzsubstanzen sowohl für **Mischwasserentlastungen** als auch für die **Bewertung von Maßnahmen zur Verringerung des Restpartikelgehalts** in verschiedenen technischen Systemen dar.

Oberflächenabflüsse, zum Beispiel von Straßen und anderen Verkehrsflächen, weisen oftmals erhöhte Konzentrationen an **phosphororganischen Verbindungen (Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP))** und **Benzothiazole** (Additiv bei der Reifenherstellung) auf. Diese Verbindungen sind somit geeignete Indikatoren für diesen Eintragspfad. **Urbanpestizide** wie **Mecoprop**, die z.B. in Fassaden oder auch in Dachabdichtungen zur Hemmung der Durchwurzelung eingesetzt werden, eignen sich ebenfalls als Indikatoren für Oberflächenabflüsse, allerdings sind regiospezifische Effekte sowie saisonale Überlagerungen zu erwarten.

In Tabelle 1 sind die Bewertungen für die ausgewählten Substanzen zusammengefasst.

3 ANWENDUNG DER METHODIK AN EINEM URBAN GEPRÄGTEM GEWÄSSER

Zur Anwendung dieser Methodik wurde das Einzugsgebiet der Schwippe ausgewählt. Bei einer Lauflänge von 15 km erfasst die Schwippe ein Einzugsgebiet von ca. 86 km². In diesem Einzugsgebiet befinden sich zwei Kläranlagen, die direkt in die Schwippe einleiten. Das Einzugsgebiet der Schwippe an der Einleitung der oberen Kläranlage besteht zum größten Teil aus den Siedlungsgebieten der Städte Sindelfingen und Böblingen und ist entsprechend stark urban geprägt. Die Schwippe nimmt sämtliche Schmutz- und Regenwasserabflüsse beider Städte auf (Mischsystem).

Um die stofflichen Vorbelastungen aus dem Gebiet bei Regenwetter erfassen zu können, erfolgten Untersuchungen im Oktober 2011 und im Oktober 2012. Eine Messstelle wurde im Gewässer oberhalb der Einleitung der Kläranlagen eingerichtet und erlaubte die Erfassung der Belastung aus dem Einzugsgebiet einschließlich der Einträge aus Regen- und Mischwassereinleitungen. Insgesamt wurden 21 Regenwetterbeprobungen durchgeführt. Die Analytik der organischen Spurenstoffe erfolgte über Gaschromatographie mit direkt gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS).

Wie in Abbildung 2 dargestellt ist Coffein von allen ausgewählten Spurenstoffen die Substanz, die die höchsten Konzentrationen im Gewässer aufgrund Regenereignissen (bis 2.270 ng/L) hat.

Die Konzentrationen von 2-(Methylthio)benzothiazol (MTBT) reichten von 330 ng/L bis 1260 ng/L. Diese Werte sind wesentlich höher als die Werte, die in der Literatur gefunden wurden (Zeng et al, 2004; Kloepfer et al, 2005). MTBT gehört zu Benzothiazolen und wird als Vulkanisationsbeschleuniger im Reifen- und Gummierstellungsprozess verwendet (Zeng et al., 2004). Das Einzugsgebiet ist hoch urbanisiert und beinhaltet eine große Automobil-Produktionsstätte. Dies kann die sehr hohen MTBT Konzentrationen im Gewässer während des Regenereignisses am 6. Oktober 2011 nach 17 trockenen Tagen erklären. Der Stoff lagert sich durch Verkehr und industrielle Tätigkeiten auf der Straßenoberfläche ab und wird bei einem Regenereignis ins Oberflächengewässer gespült.

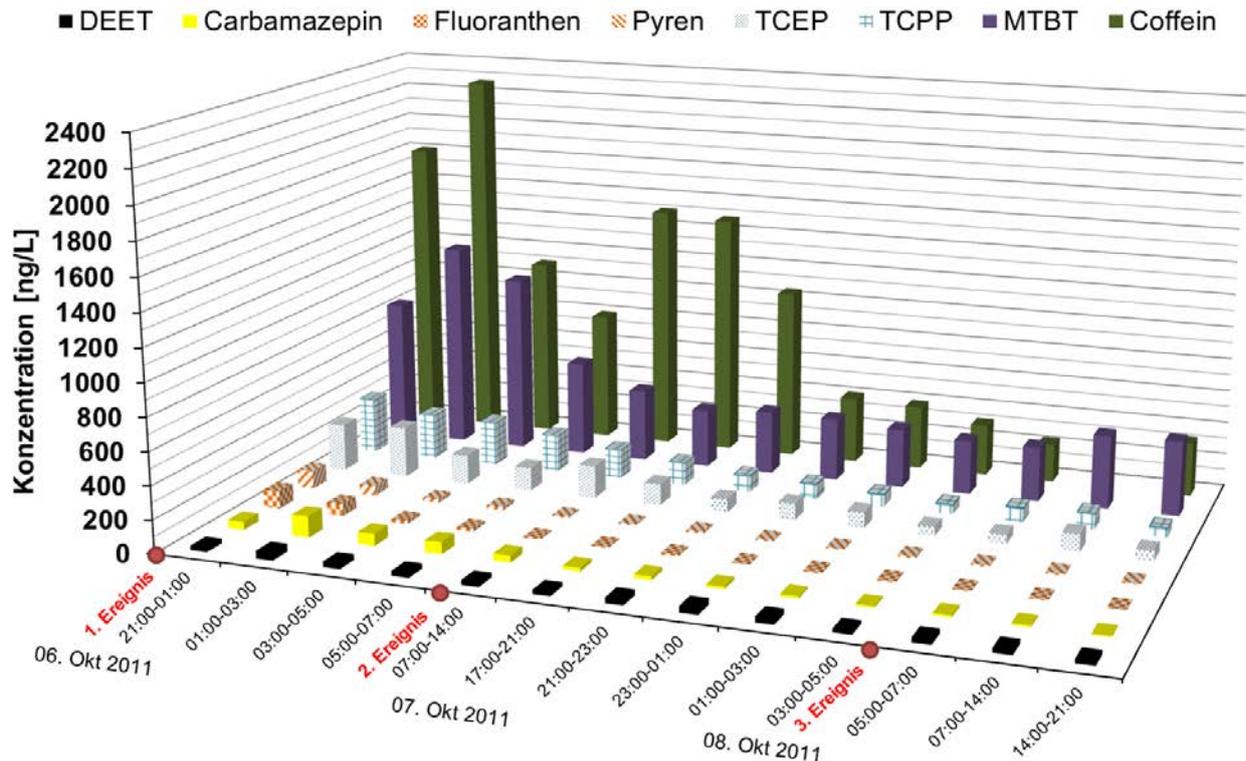


Abbildung 2: Zeitliche Variationen der Konzentrationen von acht ausgewählten Spurenstoffen in der Schwippe bei Regenwetter im Oktober 2011 (2h- und 7h-Mischproben)

Um die zeitlichen Variationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Oberflächengewässern bei Regenwetter zu beschreiben, wurden die beiden Stoffe Fluoranthen und Pyren ausgewählt, da sie zu den zwei wichtigsten PAKs gehören und zur Umweltverschmutzung in der aquatischen Umwelt beisteuern (Birch et al., 2011; Zgheib et al., 2011). Ihre Konzentrationen lagen zwischen 5 ng/L und 110 ng/L.

Für beide Stoffe wurde der gleiche Trend beobachtet: Zu Beginn des ersten Regenereignisses waren die Konzentrationen am höchsten während die anderen kleineren Ereignisse keinen Einfluss auf die Konzentrationen hatten. Gasperi et al. (2008) zeigte, dass die PAK-Werte bei Regenwetter in einem Pariser städtischen Einzugsgebiet überwiegend aus Erosion von Kanalsedimenten und Oberflächenabfluss entstanden. Außerdem sind Fluoranthen und Pyren, aufgrund der extremen geringen Wasserlöslichkeit, hauptsächlich mit Partikeln gebunden. Zu Beginn des Regenereignisses hatte sich die partikelgebundene Verschmutzung in Abwasserkanälen abgelöst oder wurde direkt ins Oberflächengewässer eingeleitet und stellt einen größeren Einfluss auf die Gewässerqualität gegenüber lösliche Verschmutzung dar.

Die TCEP und TCPP Konzentrationen reichten von 50 ng/L bis 340 ng/L und sind somit ähnlich zu den Ergebnissen von Regnery und Püttmann (2010).

Carbamazepin und DEET können aufgrund ihrer Anwendung nur im Abwasser und nicht im Regenwasser gefunden werden. Die Entnahmestelle ist nicht durch Kläranlagenablauf beeinflusst, sodass die Konzentrationen dieser Stoffe aufgrund von Mischwasserentlastungen steigen. Tatsächlich gab es im Einzugsgebiet sechs Becken, die übergelaufen sind. Die Peak-Konzentrationen kamen vier Stunden nach dem Beginn des Ereignisses, also nach dem Konzentrationshöhepunkt von Fluoranthen, Pyren, TCEP und TCPP. Die maximalen Konzentrationen für Carbamazepin und DEET waren 130 ng/L und 50 ng/L.

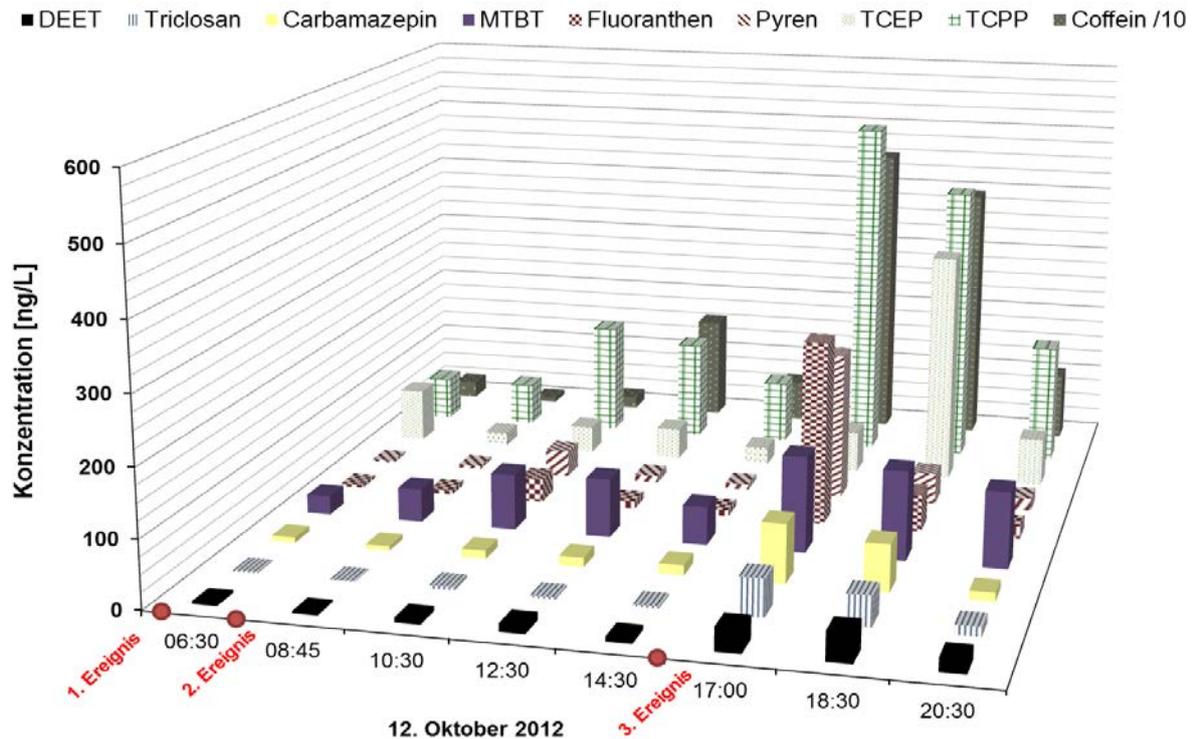


Abbildung 3: Zeitliche Variationen der Konzentrationen von neun ausgewählten Spurenstoffen in der Schwippe bei Regenwetter im Oktober 2012 (Stichproben)

Abbildung 3 zeigt, dass für das erste Regenereignis am 12. Oktober 2012 keine Mischwasserentlastungen nachgewiesen wurden, da die Konzentrationen von Carbamazepin, DEET, Fluoranthen und Pyren vergleichbar mit den Konzentrationen bei Trockenwetter sind (Launay et al., 2013). Die erhöhten Konzentrationen an TCEP, TCPP und MTBT zeigten, dass das Gewässer mit Oberflächenabfluss verschmutzt war.

Für das zweite Ereignis konnten aufgrund der erhöhten Konzentrationen von Coffein, Carbamazepin, Fluoranthen und Pyren Mischwasserentlastungen nachgewiesen werden. Erhöhte Konzentrationen von TCPP und MTBT weisen auf Oberflächenabflüsse hin. Außerdem kommt die partikuläre Verschmutzung früher an der Messstelle an als die gelöste Verschmutzung.

Für das dritte Regenereignis, welches das Ereignis mit der höchsten Intensität war, variierten die Konzentrationen von allen ausgewählten Spurenstoffen signifikant. Die höchsten Konzentrationen waren 4.520 ng/L für Coffein und 520 ng/L für TCPP. Die Ergebnisse weisen auf den großen Einfluss von Mischwasserentlastungen sowie von Oberflächenabfluss auf die Gewässerqualität hin.

Tabelle 1: Schematische Bewertung der Referenzparameter

Referenzparameter		Indikation			
Substanzgruppe	Einzelsubstanz	Gereinigtes kommunales Abwasser	Ungereinigtes kommunales Abwasser/ Mischwasserentlastung	Oberflächenabfluss (z.B. Strassenverkehr oder Landwirtschaft)	Partikelbindung
Pharmazeutische Wirkstoffe	Carbamazepin	++	-	-	-
	Diclofenac	++	-	-	-
	Sulfamethoxazol	+	-	-	(+)
	Ibuprofen	-	++	-	-
	Röntgenkontrast- mittel	+	-	-	-
	Natürliche und synth. Hormone	(+)	+	-	(+)
Personal Care Produkte	N,N- Diethyltoluamid (DEET, Insektenrepellent	++	(+)	-	-
	Synthetische Duftstoffe (AHTN, HHCB, HHCB-Lacton)	(+)	++	-	+
	Triclosan	-	++	-	+
Lebensmittel- inhaltsstoffe, natürliche Abbauprodukte	Coffein	-	+++	-	-
	Synth. Süßstoffe	+	(+)	-	-
	Cholesterin u. ä.	-	++	++	+
Industrie- chemikalien	Phosphororg. Verbindungen (TCEP, TCPP)	+	++	++	+
	Benzothiazole	(+)	++	++	+
	Bisphenol A, NP, OP	-	+	+	(+)
	EDTA, NTA	+	+	-	-
	Benzotriazole	++	(+)	-	-
Urbanpestizide	Mecoprop, MCPA	(+)	-	+	-
	Terbutryn	++	(+)	-	-
Sonstige	PAK	-	(+)	++	++
	PCB	-	(+)	(+)	+
	PBDE	-	(+)	(+)	+

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aufgrund ihrer guten Abbaubarkeit eignen sich Ibuprofen und Coffein als Indikatoren für Mischwasserentlastungen. Sie repräsentieren den Transport wassergelöster Stoffe. Triclosan, PAK und synthetische Duftstoffe wie AHTN und HHCB liegen überwiegend in partikelgebundener Form vor und sind persistent. Sie stellen prinzipiell geeignete Referenzsubstanzen für die partikuläre Verschmutzung von Gewässern durch Mischwasserentlastungen dar. Oberflächenabflüsse, zum Beispiel von Straßen und anderen Verkehrsflächen, weisen oftmals erhöhte Konzentrationen an phosphororganischen Verbindungen (TCEP, TCPP) und Benzothiazolen auf. Diese Verbindungen sind somit für diesen Eintragspfad geeignete Indikatoren.

Die Anwendung dieser Indikatoren an einem urban geprägten Gewässer zeigt, dass Regenereignisse einen signifikanten Einfluss auf die Gewässerqualität haben. Daher sollten diese bei der Beurteilung des Vorkommens von Spurenstoffen in Oberflächengewässern berücksichtigt werden.

Außerdem ist die Referenzparameterliste als dynamisch zu betrachten und muss jederzeit erweiterbar sein.

Erst bei einer einheitlichen Vorgehensweise ist ein Vergleich von verschiedenen Studien und Untersuchungsprogrammen möglich und für die einzelnen Programme ein Mehrwert gegeben. Dringend notwendig ist hier ein Konsens über die Vorgehensweise und die Bewertungsstrategien.

5 REFERENZEN

- Birch, H., Mikkelsen, P.S., Jensen, J.K. and Lützhof, H. (2011). Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. *Wat. Sci. Tech.*, 64(2), 485-493.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller M.D. and Buser H.R. (2006). Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine. *Environmental Science and Technology*, 40 (13), 4096-4102.
- Daughton, C.G. and Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle trouble? *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. and Moilleron, R. (2008), Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Tot. Environ*, 407, 263-272.
- Kuch, B. and Steinmetz, H. (2012). Methodik zur Ableitung von Referenzparametern zur Bewertung des Verhaltens von organischen Spurenstoffen in Abwasseranlagen und Oberflächengewässern. 87. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart, 11.10.2012, Stuttgart, Germany, Band 211, p. 21-37.
- Launay, M., Kuch, B., Dittmer, U. and Steinmetz, H. (2013). Occurrence of organic pollutants in treated wastewater effluent and surface waters under the influence of urban catchment areas. *Istanbul International Solid Waste, Water and Wastewater Congress*, pp. 630-638, Istanbul, Turkey.
- Phillips, P. and Chalmers, A. (2009). Wastewater effluent, combined sewer overflows, and other sources of organic compounds to Lake Champlain, *Journal of the American Water Resources Association*, 45 (1), 45-57.
- Regnery, J. and Püttmann, W. (2010). Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Research*, 44, 4097-4104.
- Zeng, E.Y., Tran, K. and Young, D. (2004). Evaluation of potential molecular markers for urban stormwater runoff. *Environmental Monitoring and Assessment*, 90, 23-43.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M. and Chebbo, G. (2011). Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Research*, 45, 913-925.