



## Biozide im Regenwasserabfluss Berlins

Daniel Wicke<sup>1</sup> ([daniel.wicke@kompetenz-wasser.de](mailto:daniel.wicke@kompetenz-wasser.de)), Andreas Matzinger<sup>1</sup> ([andreas.matzinger@kompetenz-wasser.de](mailto:andreas.matzinger@kompetenz-wasser.de)), Hauke Sonnenberg<sup>1</sup> ([hauke.sonnenberg@kompetenz-wasser.de](mailto:hauke.sonnenberg@kompetenz-wasser.de)), Nicolas Caradot<sup>1</sup> ([nicolas.caradot@kompetenz-wasser.de](mailto:nicolas.caradot@kompetenz-wasser.de)), Rabea-Luisa Schubert<sup>1</sup> ([rabea-luisa.schubert@kompetenz-wasser.de](mailto:rabea-luisa.schubert@kompetenz-wasser.de)), Pascale Rouault<sup>1</sup> ([pascale.rouault@kompetenz-wasser.de](mailto:pascale.rouault@kompetenz-wasser.de)), Bernd Heinzmann<sup>2</sup> ([bernd.heinzmann@bwb.de](mailto:bernd.heinzmann@bwb.de)), Uwe Dünnbier<sup>2</sup> ([uwe.duennbier@bwb.de](mailto:uwe.duennbier@bwb.de)), Dörthe von Seggern<sup>3</sup> ([doerthe.seggern@SenUVK.berlin.de](mailto:doerthe.seggern@SenUVK.berlin.de))

<sup>1</sup> Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin

<sup>2</sup> Berliner Wasserbetriebe, Neue Jüdenstraße 1, 10179 Berlin

<sup>3</sup> Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt, Brückenstraße 6, 10179 Berlin

### Zusammenfassung

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 untersucht. Das Programm umfasste mehr als 100 Spurenstoffe einschließlich 20 Biozide bzw. Pestizide. Die höchsten Konzentrationen dieser Stoffgruppe wurden für Mecoprop (max: 6,9 µg/L) und Glyphosat (max: 4,6 µg/L) gefunden. Für die Mehrzahl der Stoffe gab es dabei signifikante Unterschiede zwischen den Stadtstrukturen. Für einige Substanzen (z.B. Carbendazim, Terbutryn) und Einzugsgebiete wurden im Regenwasserabfluss Umweltqualitätsnormen (UQN) für Gewässer überschritten. Proben, die zusätzlich bei Regenwetter in einem Fließgewässer genommen wurden, zeigen, dass es auch im Gewässer zur Überschreitung von zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) bei Regen kommen kann.

### 1. Einführung

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in urbanen Gewässern ist seit vielen Jahren bekannt. Jedoch liegt der Fokus bisher hauptsächlich auf Stoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, Industrie) und diffusen Quellen der Landwirtschaft [1]. 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 [2, 3]. Dies trifft insbesondere auf Städte zu, deren Regenablauf überwiegend über Trennkanalisation entwässert wird und so größtenteils unbehandelt in die Gewässer gelangt.

Im Rahmen des Forschungsprojektes OgRe („Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins“) wurde in Berlin erstmals das Ausmaß der Belastung von Regenwasserabfluss 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 Fließgewässers (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. Monitoringprogramm

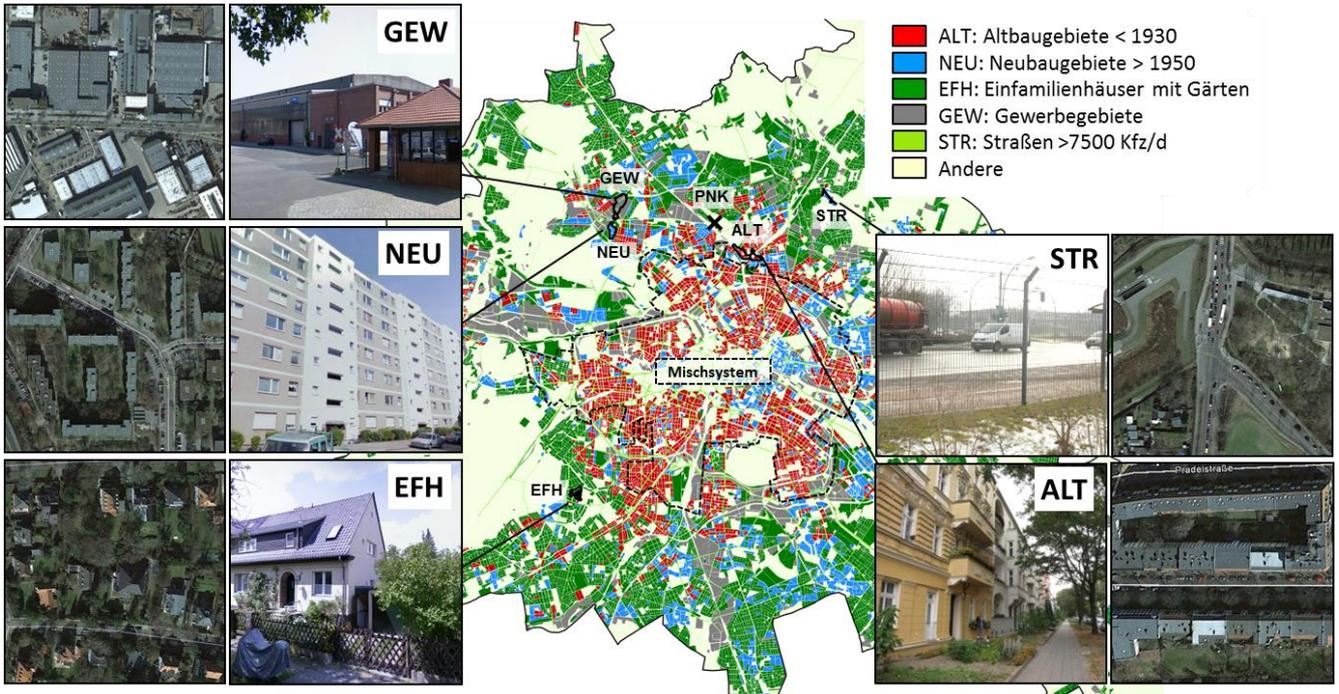
Zur Beprobung des Regenwasserabflusses wurden fünf Messstellen in verschiedenen Einzugsgebieten (EZG) der Trennkanalisation mit unterschiedlicher Stadtstruktur ausgewählt: Altbau (ALT – Block- und Blockrandbebauung der Gründerzeit sowie der 20er und 30er Jahre), Neubau (NEU – hohe Bebauung der Nachkriegszeit 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). Einen Überblick über die Verteilung der fünf Einzugsgebietstypen in Berlin sowie Charakteristik und Lage der Messstellen zeigt Abbildung 1. An allen fünf Messstellen (eine je EZG-Typ) wurde jeweils ein automatischer Probenehmer (Modell Sigma SD 900 mit 8 Glasflaschen je 1,9 L, Hach-Lange) installiert, der durch ein Durchflussmessgerät (Nivus PCM4) angesteuert wurde. 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. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der analysierten Biozide und Pestizide, die Schwerpunkt dieser Studie sind. Je Messstelle wurden bis zu 23 über das Jahr verteilte Regenereignisse unterschiedlicher Eigenschaften auf Spurenstoffe analysiert.

Zusätzlich zum Monitoring in Regenwasserkanälen wurde eine Messstelle an einem Fließgewässer (Panke, MQ=0,47 m<sup>3</sup>/s) eingerichtet, um Maximalkonzentrationen an regenwasserbürtigen Spurenstoffen in einem urbanen Gewässer zu ermitteln. An dieser Gewässermessstelle wurde ein gekühlter Probenehmer (Hydreka) installiert, der durch eine Leitfähigkeitssonde (AquaTroll 100 an ConTroll Pro, InSitu) angesteuert wurde. Weitere Einzelheiten zum Monitoring finden sich in Wicke et al. (2017) [4].

**Tabelle 1:** Übersicht der analysierten Biozide/Pestizide.

Biozide / Pestizide (20)	Carbendazim, Cybutryn, Diazinon, Diuron, Tebuconazol, 2,4-D, Isoproturon, 2,6-Dichlorbenzamid, Glyphosat, AMPA, Mecoprop, Terbutryn, Thioclopid, DEET, Imidacloprid <sup>1,2</sup> , Simazin <sup>1,3</sup> , Terbutylazin <sup>1,3</sup> , Desethylterbutylazin <sup>1,3</sup> , Benzisothiazolinon <sup>1,3</sup> , Octylisothiazolinon <sup>1,3</sup>
--------------------------	--

<sup>1</sup> im Laufe des Messprogramms ergänzt    <sup>2</sup> nur Einzelwerte vorhanden    <sup>3</sup> rückwirkend quantifiziert bzw. in Rückstellproben gemessen



**Abbildung 1:** Verteilung der 5 Stadtstrukturtypen des Monitorings sowie Lage der Messstellen (Karte abgeleitet aus GIS-Daten von SenStadtUm Berlin). PNK - Gewässermessstelle an der Panke.

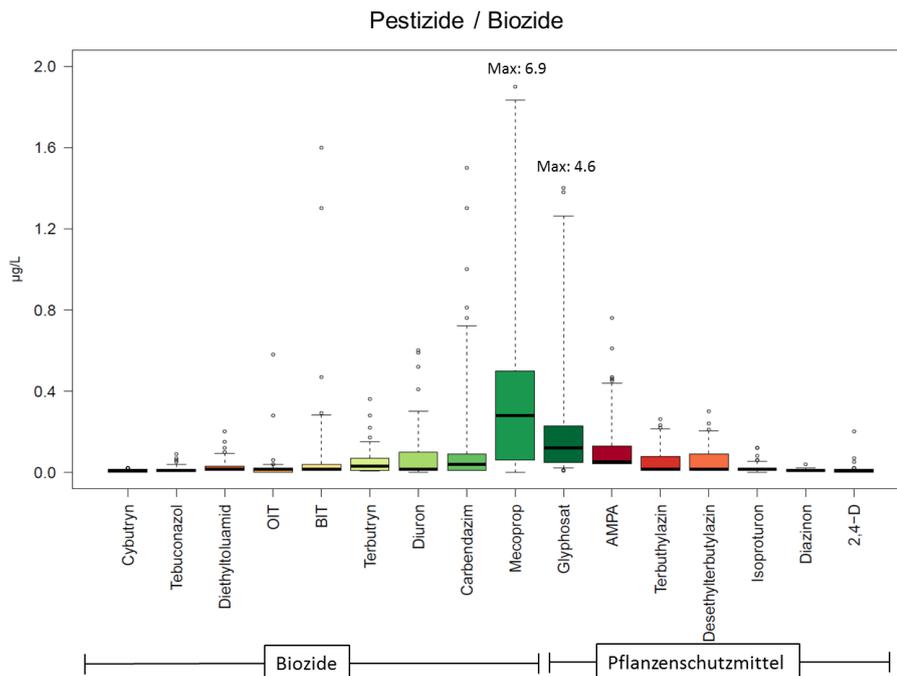
### 3. Gemessene Konzentrationen im Regenabfluss

In Abbildung 2 sind die Konzentrationsbereiche der detektierten Substanzen aus der Gruppe der Biozide/Pestizide dargestellt (analysierte Proben aller Einzugsgebiete). Von insgesamt 20 analysierten Substanzen wurden 16 detektiert - nur bei Imidacloprid, Thioclopid, Simazin und DCBA waren alle gemessenen Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze. Die höchsten Konzentrationen wurden für das in Bitumenbahnen als Durchwurzelungsschutz eingesetzte Mecoprop gefunden mit Maximalkonzentrationen bis 6,9 µg/L (MW: 0,51 µg/L). Auch die in Dach- und Fassadenfarben, Mauer- und Dichtmassen als Biozide eingesetzten Substanzen Carbendazim, Diuron und Terbutryn wurden oft im Regenabfluss detektiert. Bei den Pflanzenschutzmitteln traten die höchsten Konzentrationen bei Glyphosat und seinem Metaboliten AMPA auf, bei Glyphosat mit Spitzenkonzentrationen bis 4,6 µg/L (MW: 0,34 µg/L).

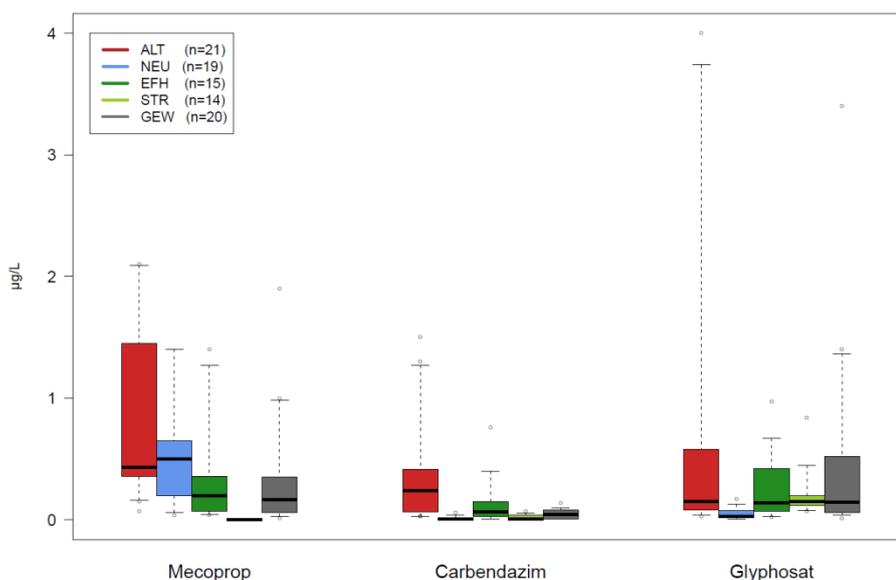
### Gemessene Konzentrationen nach Einzugsgebieten

Für einen Großteil der detektierten Spurenstoffe bestanden signifikante Unterschiede zwischen den Konzentrationen der Einzugsgebiete (Varianzanalyse, z.B. durch Kruskal-Wallis-Test). Beispielhaft sind in Abbildung 3 für 3 Biozide die Konzentrationen nach Einzugsgebietstyp aufgeschlüsselt.

Der urbane Einsatz von Mecoprop erfolgt hauptsächlich als Additiv in Bitumenbahnen zum Durchwurzelungsschutz [5], jedoch werden Mecoprop-haltige Bitumenbahnen oft auch dann eingesetzt, wenn kein Durchwurzelungsschutz notwendig ist. Neben hohen Konzentrationen (>100 µg/L) in den ersten Monaten nach der Neuverlegung von Bitumenbahnen kann es auch nach mehr als 10 Jahren noch zu erhöhten Konzentrationen im Dachablauf kommen [6]. Dementsprechend ist in allen Einzugsgebieten mit angeschlossenen Dachflächen (alle außer STR) Mecoprop im Regenabfluss mit den höchsten Konzentrationsniveaus in ALT und NEU zu finden, den beiden EZG mit einem höheren Bitumendachanteil (Abb. 3). Um die Emissionen von Mecoprop aus Bitumenbahnen zu vermindern, hat der Berliner Senat Handlungsempfehlungen herausgegeben [7].



**Abbildung 2:** Konzentrationen detektierter Biozide/Pestizide aller EZG. Whisker zeigen 5% bzw. 95% Quantil



**Abbildung 3:** Konzentrationen ausgewählter Substanzen nach EZG-Typ (ALT – Altbau, NEU – Neubau, EFH – Einfamilienhäuser, STR – Straßen, GEW – Gewerbe). Whisker zeigen 5%/95% Quantil.

Das als Fungizid im Fassadenschutz und in Dichtmassen eingesetzte Carbendazim zeigt die höchsten Konzentrationen im EZG ALT (Abb. 3). 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. Auch Diuron und Terbutryn wurden im EZG ALT verstärkt gefunden. Das als Breitbandherbizid eingesetzte Pestizid Glyphosat wurde in allen Einzugsgebieten mit recht ähnlichen Mediankonzentrationen von etwa 0,15 µg/L

gefunden, allerdings mit teilweise hohen Einzelkonzentrationen (4,6 und 3,4 µg/L für ALT bzw. GEW). Der Haupteintrag wird vermutlich auf zwei Arten verursacht. Zum einen wird Glyphosat in behandlungsbedürftigen Abschnitten und nach Genehmigung durch das Pflanzenschutzamt zur Gehwegbehandlung durch die Berliner Stadtreinigung (BSR) eingesetzt. Insbesondere lassen sich die hohen Konzentrationen von Glyphosat an der Messstelle ALT (Extremwerte in Abb. 3) mit einer zuvor erfolgten Glyphosatbehandlung des Gehweges durch die BSR in einer vollständig im Einzugsgebiet liegenden Straße erklären (persönliche Mitteilung Pflanzenschutzamt Berlin). Der größte Anteil von Glyphosat wird allerdings laut Aussage des Amtes durch die nicht erlaubte Anwendung auf

„Nichtkulturland“ (z.B. Hofflächen, Gehwege) durch Privat-anwender, Hauswarte oder Ladenbesitzer ausgebracht, um diese unkrautfrei zu halten (erlaubt ist die Anwendung frei ver-käuflicher Glyphosatprodukte nur im Gartenbereich). Vermutlich ist so der diffuse Eintrag in allen Einzugsgebieten zu erklären, einschließlich der hohen Glyphosat-Konzentration im EZG GEW (Ausreißer im Boxplot).

#### 4. Gemessene Konzentrationen im Gewässer

Zur Einschätzung der Peakbelastung der Panke durch Ein-leitung von Regenabfluss aus Trenngebieten wurden Maximal-konzentrationen durch Beprobung der Regenwasserpeaks im Gewässer ermittelt. In Abbildung 4 sind beispielhaft für 5 Bio-zide/Pestizide sowie einem Arzneimittelrückstand Gewässer-konzentrationen während Regenereignissen im Vergleich zu

Trockenwetterkonzentrationen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für alle 5 regenwasserbürtigen Stoffen die Konzen-trationen bei Regen etwa um den Faktor 5-10 höher sind als bei Trockenwetter, was die Relevanz des Regenwasserpfades als Quelle für diese Schadstoffe im Gewässer zeigt. Im Gegen-satz dazu ist für den über die Kläranlage Schönerlinde in die Panke gelangenden Arzneimittelrückstand Carbamazepin zu sehen, dass die Konzentrationen bei Trockenwetter meist höher sind und es bei Regenereignissen eher zu einer Verdün-nung kommt. 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. Vergleich mit Umweltqualitätsnormen

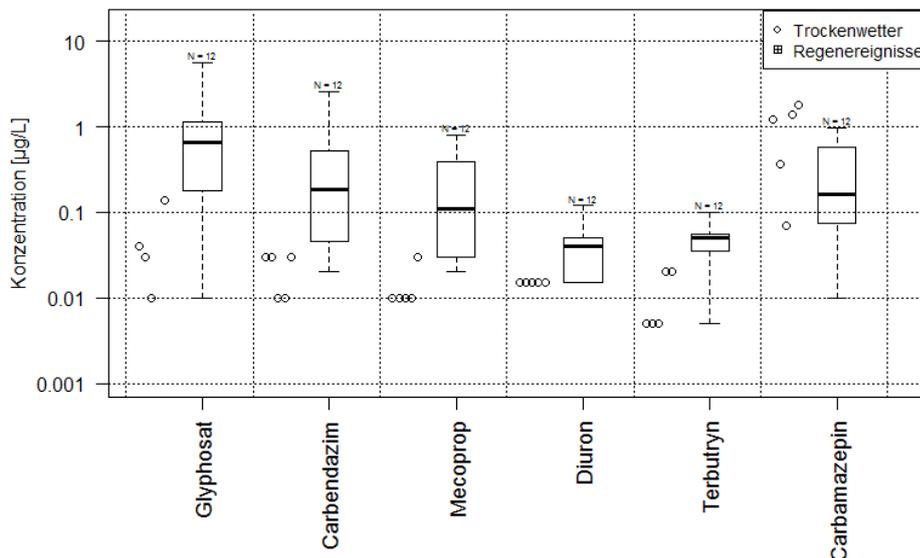


Abbildung 4: Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Regen- und Trockenwetterproben der Panke.

Tabelle 2: Biozide/Pestizide, deren Regenwasserabfluss-Konzentrationen relevant sind bei Vergleich mit den Umweltqualitäts-normen der Jahresdurchschnittskonzentration (JD-UQN) und Toxizitätsdaten. Gegenübergestellt sind die entsprechenden Regenwetterkonzentrationen in der Panke.

	Regenwasserabfluss der Trennkanalisation			Panke bei Regen		
	Konzentrationen	MW <sub>EZG</sub> > JD-UQN	Toxizität <sup>1</sup>	Konzentrationen		UQN
	MW <sub>EZG</sub> [µg/L]	EU-Richtlinie / OGewV	MW <sub>EZG</sub> > PNEC	MW [µg/L]	Max [µg/L]	Max > ZHK-UQN
Carbendazim	0,02 - 0,37	x	x	0,43	2,6	x
Mecoprop	0 - 1,0	x	-	0,24	0,81	x <sup>2</sup>
Diuron	0 - 0,2	x	-	0,05	0,12	-
Terbutryn	0,01 - 0,09	x	x	0,05	0,1	-

<sup>1</sup> Tabelle zu Grunde gelegter PNECs (Predicted No Effect Concentration) siehe [8]

<sup>2</sup> Vergleich mit MW, da nur JD-UQN definiert

MW<sub>EZG</sub>: Mittelwert aller Messwerte je Einzugsgebietstyp, ZHK: Zulässige Höchstkonzentration

Tabelle 2 zeigt Substanzen aus der Gruppe der Biozide/ Pestizide, deren Konzentrationsmittelwerte die Umweltqualitätsnormen der Jahresdurchschnittskonzentration (JD-UQN) der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) bzw. der EU-Richtlinie 2013/39/EU im Regenwasserabfluss mindestens eines Einzugsgebietstyps überschreiten. Zum Vergleich sind außerdem Konzentrationen der Regenwetterproben und UQN-Überschreitungen (ZHK-UQN: zulässigen Höchstkonzentrationen für Peakbelastungen) der Panke gezeigt. Dabei zeigt sich, dass Carbendazim und Mecoprop bei Regenwetter auch im Gewässer die zulässigen Höchstkonzentrationen überschreiten können, während die Konzentrationen von Diuron und Terbutryn in der Panke soweit verdünnt werden, dass es nicht zu einer Überschreitung der ZHK-UQN kommt. Es ist wichtig zu beachten, dass (i) sich die Angaben zur Toxizität aufgrund von neuer Untersuchungen ändern können und (ii) für viele der gefundenen Stoffe noch keine PNECs abgeleitet wurden. Entsprechend hat die Priorisierung in Tabelle 2 nur vorläufigen Charakter.

## 6. Fazit

Im Rahmen des einjährigen Monitorings in Berlin wurde eine Vielzahl an Bioziden und Pestiziden im Regenwasserablauf der Trennkanalisation detektiert. Zudem hat für die Mehrzahl der gefundenen Substanzen der Stadtstrukturtyp einen großen Einfluss auf die Konzentration, was auf die unterschiedlichen Nutzungen und Bebauungsstrukturen der Einzugsgebiete zurückgeführt werden kann. Ein Vergleich mit Umweltqualitätsnormen hat gezeigt, dass für die Substanzen Carbendazim, Mecoprop, Diuron und Terbutryn gewässerökologisch relevante Konzentrationen im Regenabfluss erreicht wurden. Eine Überschreitung von Carbendazim und Mecoprop bei Regenwetter auch im beprobten Gewässer (Panke) zeigt, dass Regenwassereinträge in urbane Gewässer zumindest für Gewässer mit einem hohen Regenwasseranteil relevant sein können. Vielversprechende Maßnahmen zur Reduktion der Einträge insbesondere im Trenngebiet sind Maßnahmen an der Quelle wie z.B. vorhandene Aktivitäten zur Verringerung von Biozidzusätzen und -konzentrationen 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.

## Literatur

- [1] 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.
- [2] Burkhardt, M., et al. (2012) Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. *Environmental Science and Technology*, 46(10): p. 5497-5503.
- [3] 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.
- [4] Wicke D., Matzinger A., Sonnenberg H., Caradot N., Schubert R., Rouault P., Heinzmann B., Dünnbier U., von Seggern, D. (2017) Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. KA - Abwasser, Abfall, 5: 394-404.
- [5] Bucheli, T., Müller, S., Voegelin, A., and Schwarzenbach, R. (1998) Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R,S)-Mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwater and Surface Waters. *Environmental Science and Technology*, 32: p. 3465-3471.
- [6] Riechel M., Schubert R., Caradot N., Sperling K., Kahlert P., et al. (2015) Austrag und Rückhalt von Mecoprop durch Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung, in: 5. Aqua Urbanica, Stuttgart.
- [7] SenStadtUm (2013) Handlungsempfehlungen zur Vermeidung der Umweltbelastung durch die Freisetzung des Herbizids Mecoprop aus wurzelfesten Bitumenbahnen.
- [8] Wicke D., Matzinger A., und Rouault P. (2015) Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins - Abschlussbericht Projekt OgRe. KompetenzZentrum Wasser Berlin, 99p.