

# Abschlussbericht

Projektnr: 11409UEPII/2  
Datum: 16.12.2015

Cicerastr. 24  
D-10709 Berlin  
Germany  
Tel +49 (0)30 536 53 800  
Fax +49 (0)30 536 53 888  
[www.kompetenz-wasser.de](http://www.kompetenz-wasser.de)



## Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins

Autoren:

Dr. Daniel Wicke, Dr. Andreas Matzinger, Dr. Pascale Rouault

weitere Projektbeteiligte:

KWB

Wissenschaftliche Mitarbeiter: Nicolas Caradot, Hauke Sonnenberg, Rabea-Luisa Schubert  
Studenten: Simon-Douwe Holsteijn, Mark Masch, Clara Eichler, Robert Dick

BWB

Labor: Julia Quilitzki, Dr. Uwe Dünnbier, F&E: Dr. Bernd Heinzmann, Regina Gnirß, AE: Agnes Kummelt, Henrik Marczinski, Kanalbetriebsstellen Wedding, Wilmersdorf, Marzahn

SenStadtUm

Dörthe von Seggern, Brigitte Reichmann, Manfred Goedecke

Die Mittel für dieses Projekt wurden vom Berliner Umweltentlastungsprogramm (UEP)  
(Projekt 11409UEPII/2) sowie Veolia Water zur Verfügung gestellt.

Senatsverwaltung  
für Stadtentwicklung  
und Umwelt

**be** Berlin



Europäische Union  
Europäischer Fonds für  
regionale Entwicklung  
Investition in Ihre Zukunft

  
...eine Chance durch Europa!

Berliner  
Wasserbetriebe

VEOLIA  
WATER

Berlin 2016

© Copyright 2016 by KompetenzZentrum Wasser Berlin gGmbH. All rights including translation into other languages reserved under the Universal Copyright Convention, the Berne Convention or the Protection of Literary and Artistic Works, and the International and Pan American Copyright Conventions.

Present report was developed in compliance with the requirements of the quality management system DIN EN ISO 9001:2008

### **Important Legal Notice**

**Disclaimer:** The information in this publication was considered technically sound by the consensus of persons engaged in the development and approval of the document at the time it was developed. KWB disclaims liability to the full extent for any personal injury, property, or other damages of any nature whatsoever, whether special, indirect, consequential, or compensatory, directly or indirectly resulting from the publication, use of application, or reliance on this document. KWB disclaims and makes no guaranty or warranty, expressed or implied, as to the accuracy or completeness of any information published herein. It is expressly pointed out that the information and results given in this publication may be out of date due to subsequent modifications. In addition, KWB disclaims and makes no warranty that the information in this document will fulfill any of your particular purposes or needs. The disclaimer on hand neither seeks to restrict nor to exclude KWB's liability against all relevant national statutory provisions.

### **Wichtiger rechtlicher Hinweis**

**Haftungsausschluss:** Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren. KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information hierin. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind. Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezoickt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

## **Impressum**

Dieser Bericht wurde nach den Vorgaben des Qualitätsmanagements gemäß DIN EN ISO 9001:2008 erarbeitet.

### **Titel**

Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – OgRe

### **Autoren**

Daniel Wicke, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Andreas Matzinger, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Pascale Rouault, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

### **Qualitätssicherung**

Dörthe von Seggern, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt

Dr. Bernd Heinzmann, Berliner Wasserbetriebe

Endversion

Datum: 16.12.2015

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	vi
Zusammenfassung.....	vii
1. Einführung .....	1
2. Monitoring.....	3
2.1 Einzugsgebiete und Messstellen .....	3
2.1.1 Definition der Einzugsgebietstypen .....	3
2.1.2 Ausgewählte Messstellen.....	4
2.1.2.1 Altbau (ALT).....	5
2.1.2.2 Neubau (NEU).....	5
2.1.2.3 Gewerbe (GEW).....	6
2.1.2.4 Einfamilienhäuser (EFH) .....	6
2.1.2.5 Straße (STR) .....	6
2.1.2.6 Gewässermessstelle Panke (PNK) .....	7
2.1.3 Installation.....	8
2.1.3.1 Gewässermessstelle .....	9
2.2 Probenahmestrategie und Probenanzahl .....	9
2.2.1 Probenahme im Regenkanal .....	9
2.2.2 Probenahme im Gewässer .....	10
2.2.3 Probenauswahl und Probenanzahl .....	11
2.3 Messparameter und Analytik .....	11
2.3.1 Parameterliste .....	11
2.3.2 Strategie für Analytik.....	14
2.4 Durchfluss- und Regendaten .....	14
3. Konzentrationen im Regenwasserabfluss .....	16
3.1 Konzentrationen nach Einzugsgebieten.....	21
3.1.1 Standardparameter .....	21
3.1.2 Tracersubstanzen .....	22
3.1.3 Phthalate und Organophosphate .....	22
3.1.4 Biozide/Pestizide .....	23
3.1.5 PAK .....	25
3.1.6 Sonstige organische Spurenstoffe.....	25
3.1.7 Schwermetalle.....	26
3.1.8 Überblick mikrobiologischer Parameter .....	27

3.1.9 Dynamik aus zeitaufgelösten Proben.....	27
3.2 Abhängigkeit der Konzentrationen von Regenparametern und Jahreszeit.....	29
4. Frachten in Berliner Gewässer .....	31
4.1 Vorgehen Frachtberechnung .....	31
4.1.1 Einträge durch Regenwasser.....	31
4.1.2 Einträge durch Schmutzwasser .....	33
4.1.3 Unsicherheiten .....	34
4.2 Ergebnisse Frachtberechnung.....	35
4.2.1 Einträge durch Regenwasserabfluss - Gesamt-Berlin .....	35
4.2.2 Vergleich mit schmutzwasserbürtigen Frachten.....	37
4.2.3 Vergleich der Einträge zwischen unterschiedlichen Berliner Gewässern.....	39
5. Spitzenkonzentrationen in der Panke .....	43
5.1 Trockenwettersituation.....	43
5.2 Belastungen bei Regenwetter.....	43
5.2.1 Vergleich mit Umweltqualitätsnormen.....	46
6. Wichtigste Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins .....	48
7. Literaturverzeichnis.....	51
8. Anhang .....	54
8.1 Anhang 1: Monitoring .....	54
8.1.1 Messungen und Probenahme in Regenwasserkanälen: Erfahrung von OgRe.....	54
8.1.2 Stadtstrukturtypen der Einzugsgebiete .....	56
8.1.3 Kriterien für Messstellenauswahl.....	57
8.1.4 Satellitenbilder der Einzugsgebiete.....	58
8.1.5 Regenereignisse .....	59
8.1.6 Verwendete Regenschreiber.....	65
8.1.7 Details Analytik.....	66
8.2 Anhang 2: Konzentrationen .....	68
8.2.1 Korrelation mit Regenparametern – Vorgehen .....	77
8.2.2 Korrelationen mit Einzugsgebietsparametern .....	78
8.2.3 Messwerte Konzentrationen.....	81
8.3 Anhang 3: Frachten .....	87
8.3.1 Berücksichtigte Abhängigkeiten von Regeneigenschaften und Jahreszeiten .....	87
8.3.2 Modellannahmen Klärwerke.....	88
8.3.3 Ergebnisübersicht Frachtmodellierung .....	92

## Danksagung

Viele Personen haben zur erfolgreichen Durchführung des Projektes beigetragen, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt werden soll – ohne die guten Kooperationen wären die tollen Ergebnisse nicht möglich gewesen! Insbesondere danken wir:

- den Berliner Wasserbetrieben als Kooperationspartner für die gute Zusammenarbeit, Zugang zu den Regenkanälen und dem Retentionsbodenfilter Blankenburger Pflasterweg, die fachliche Unterstützung bei der Suche nach geeigneten Einzugsgebieten, Bereitstellung von Daten, die gute Kooperation hinsichtlich der Probenanalytik und aller analytischen Fragestellungen, die Bereitstellung von zusätzlichen Mitteln für zusätzliche Analysen zeitaufgelöster Standardparameter und die fachliche Begleitung durch F&E:  
Uwe Dünnbier, Regina Gnirß, Michel Gunkel, Dr. Heinzmann, Agnes Kummelt, Henrik Marczinski, Erika Pawlowsky-Reusing, Julia Qulitzki, sowie die Kanalbetriebsstellen Wedding (Herr Panzner, Herr Wendland), Wilmersdorf (Herr Köckeritz) und Marzahn (Herr Dirlam) und die immer sehr kooperativen Kolonnen vor Ort
- der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz für die gute Zusammenarbeit, hilfreiche Diskussionen und Informationen als fachlicher Ansprechpartner, die Möglichkeit der Nutzung der alten Gütemessstation am Bürgerpark als Gewässermessstelle des Projektes, die Überlassung und Einweisung in das Abflussmodells ABIMO und die Bereitstellung von zusätzlichen Mitteln für die Analyse mikrobiologischer Parameter:  
Dr. Karin Gerner, Manfred Goedecke, Antje Köhler, Matthias Rehfeld-Klein, Brigitte Reichmann, Dörthe von Seggern und Grünflächenamt Pankow
- den Studenten, die im Rahmen des Projektes ihre Bachelor- bzw. Masterarbeiten durchgeführt haben für die praktische Unterstützung bei der Durchführung des Monitoringprogrammes (erfolgreiche Installation sowie Behebung von Anfangsproblemen, Einsammeln der Proben bei Wind und Wetter, Erstellung der Mischproben im Labor sowie Durchführung notwendiger Wartungsarbeiten an den Messstellen):  
Robert Dick, Clara Eichler, Simon Holsteijn und Mark Masch
- Christoph Ort, Günther Grube, Jean-Luc Bertrand-Krajewski und Johnny Gasperi für wichtige Hinweise und Daten zur Monitoringstrategie
- dem Projektträger B&SU für die angenehme Zusammenarbeit:  
Sabine Dornbusch, Iliane Eisenhuth
- dem gesamten KWB-Projekt-Team für die engagierte Bearbeitung der vielfältigen Aspekte des Projektes und Beiträge für den Bericht  
Nicolas Caradot, Andreas Matzinger, Pascale Rouault, Rabea-Luisa Schubert, Hauke Sonnenberg

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes OgRe wurde das Ausmaß der Belastung von Regenablauf für Berlin durch ein einjähriges Monitoringprogramm im Regenwasserabfluss der Trennkanalisation unterschiedlicher Einzugsgebietstypen (Altbau, Neubau, Gewerbe, Einfamilienhäuser, Straßenablauf) untersucht. Ziel war, eine möglichst vollständige Erfassung organischer Spurenstoffe zu erreichen (einschließlich Identifizierung zusätzlicher Substanzen durch non-target-Analytik). Darüber hinaus sollte geklärt werden, inwieweit die unterschiedlichen Einzugsgebietstypen ein unterschiedliches Spektrum an Belastung durch Spurenstoffe aufweisen. Diese Informationen wurden dann genutzt, um eine Hochrechnung der über das Regenwasser in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten für Gesamt-Berlin und einzelne Gewässerabschnitte zu ermöglichen. Die erhaltenen Frachten wurden verglichen mit modellierten Frachten abwasserbürtiger Spurenstoffe, die über Kläranlagenablauf in die Berliner Gewässer gelangen. Insgesamt wurden etwa 90 volumenproportionale Mischproben auf ein Set von etwa 100 Spurenstoffen analysiert. Zusätzlich wurden 12 Regenereignisse in der Panke beprobt, um Spitzenkonzentrationen regenwasserbürtiger Spurenstoffe im Gewässer zu ermitteln und ins Verhältnis zur Trockenwetterbelastung (5 Proben) zu setzen. Auch eine Untersuchung mikrobiologischer Parameter und der zeitlichen Dynamik konnten im Rahmen des Projektes durchgeführt werden.

### Konzentrationen

Es wurden 77 der 106 analysierten chemischen Parameter in Regenablauf der untersuchten Einzugsgebiete detektiert, lediglich für PCB, PBDE, Organozinnverbindungen, MTBE und einige Biozide/Pestizide (Imidacloprid, Thiacloprid, Simazin, DCBA) waren alle gemessenen Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Es wurden in der Summe etwa 12 µg/L an organischen Spurenstoffen in Regenwassermischproben detektiert (Median aller Proben), dominiert von den Phthalaten - für die Schwermetalle lag die Summenkonzentration bei etwa 800 µg/L (dominiert von Zink). Neben den Phthalaten (DIDP+DINP und DEHP) wurden Organophosphate (TBEP und TCPP), Biozide/Pestizide, Benzothiazole, Benzotriazole und PAK im Regenablauf in relevanten Konzentrationen gemessen. Aus der Gruppe der Biozide/Pestizide sind insbesondere durch Baumaterialien eingetragene Biozide wie in Dach- und Fassadenfarben eingesetzte Biozide (Carbendazim, Diuron, Terbutryn), das in Bitumenbahnen enthaltene Mecoprop sowie das Herbizid Glyphosat hervorzuheben. Bei den Schwermetallen ist neben den hohen Konzentrationen für Zink (bis 10 mg/L) das Auftreten von Titan mit Konzentrationen >100 µg/L (vor allem im Straßenablauf) aufgefallen.

Für einen Großteil der detektierten Spurenstoffe bestanden signifikante Unterschiede zwischen den Konzentrationen der Einzugsgebiete, nur für 7 Stoffe gab es keine signifikanten Unterschiede. Dies kann auf die unterschiedlichen Nutzungen und Bebauungsstrukturen der Einzugsgebiete zurückgeführt werden, und ist insbesondere für die Auswahl von Messstandorten zukünftiger Monitoringprogramme zur Erfassung von Spurenstoffen im Regenwasserabfluss relevant. Eine Korrelationsanalyse zwischen den Konzentrationen der 5 Einzugsgebiete und Einzugsgebiets-spezifischen Parametern (z.B. Verkehrsdichte, Anteil Fassadenfläche) gab weitere Rückschlüsse zu den Quellen. So weist beispielsweise die gute Korrelation zwischen DEHP und der Verkehrsdichte auf eine Verkehrsbürtigkeit hin.

Eine First Flush Analyse der zeitaufgelösten Proben für Standardparameter und ausgewählte Metalle hat ergeben, dass das Auftreten eines First Flush sehr von den Regenereignissen abhängt und im Mittel nur für Einzugsgebiete mit kleiner angeschlossener versiegelter Fläche eine Tendenz für First Flush erkennbar ist. Bei den organischen Spurenstoffen zeigen die Ergebnisse der

zeitaufgelösten Proben, dass für einige Parameter wie die Biozide Mecoprop, Terbutryn und Carbendazim, aber auch das Flammschutzmittel TBEP und Benzothiazol das Konzentrationsniveau über den gesamten Verlauf eines Regenereignisses konstant bleibt.

Ein Vergleich der gemessenen Stoffkonzentrationen mit unterschiedlichen Regeneigenschaften und der Jahreszeit zeigte eine Reihe von statistisch signifikanten Abhängigkeiten. Diese wurden aber in den meisten Fällen spezifisch für einzelne Monitoringstandorte gefunden; lediglich für 12 Substanzen (davon 9 organische Spurenstoffe) wurden dieselben Abhängigkeiten in drei oder mehr Stadtstrukturtypen beschrieben. Darunter sind die saisonale Abhängigkeit von Bioziden, sowie die Abnahme von Nikotin und TBEP mit zunehmender Regendauer besonders hervorzuheben. Die Ergebnisse unterstreichen die bereits im Vergleich der Monitoringstandorte gefundene starke Abhängigkeit der beobachteten Stoffkonzentrationen von der Stadtstruktur, die in den meisten Fällen die Abhängigkeit von Regenparametern und Jahreszeiten überwiegt.

#### *Frachten*

Die gefundenen Spurenstoffsignaturen je Stadtstrukturtyp bildeten den Ausgangspunkt für die Hochrechnung auf Stofffrachten die insgesamt über Regenwasserabfluss in die Berliner Gewässer gelangen können. Das Ergebnis zeigt, dass für den *Bilanzraum Berlin* organische Spurenstoffe in einer Größenordnung von 1 t/a über Regenwasserabfluss eingetragen werden, während Schwermetallfrachten um zwei Zehnerpotenzen und Frachten von Standardparametern (wie AFS oder CSB) um vier Zehnerpotenzen darüber liegen. Frachten > 30 kg/a treten für Einzelparameter der Phthalate, der Flammschutzmittel, der Biozide, der PAKs, der Industriechemikalien sowie für Nikotin und Koffein auf.

Im Vergleich zu Einträgen aus Schmutzwasser lassen sich die folgenden Punkte festhalten:

- Die meisten untersuchten Stoffe werden in ähnlicher Größenordnung über Schmutz- und Regenwasser eingetragen. Dies gilt auch für Organophosphate (Flammschutzmittel), Phthalate oder Nikotin die man hauptsächlich im Regenwasserabfluss erwartet hätte. Dies gilt aber auch für Stoffe wie Koffein, die eigentlich als Abwassertracer in die Liste der Analyten aufgenommen wurden.
- Gruppen organischer Spurenstoffe mit hauptsächlichem Eintrag aus Regenwasserabfluss sind die PAKs und die Biozide. Untersuchte Spurenstoffgruppen mit stark dominierendem Eintrag aus Schmutzwasser sind pharmazeutische Rückstände sowie Acesulfam.
- Die Fracht des bedeutenden schmutzwasserbürtigen Spurenstoffes Carbamazepin liegt in einer Größenordnung von  $10^2$  kg/a. Eine ähnliche Größenordnung über Regenwasserabfluss wird durch die Phthalate DIDP+DINP und DEHP, die Benzothiazole, die Benzotriazole und die PAKs (als Summe) erreicht. Daneben gibt es zahlreiche Substanzen die über Regenwasser mit etwa um eine Zehnerpotenz geringeren Frachten eingetragen werden.
- Schwermetalleinträge werden von Zink und Kupfer dominiert – für beide Metalle liegen Frachten aus Regenwasserabfluss ( $\sim 48$  t/a für Zink,  $\sim 12,5$  t/a für Kupfer) etwa um den Faktor 10 über Einträgen aus Schmutzwasser.

Insgesamt betrachtet lässt sich festhalten, dass laut Hochrechnung die beiden „Quellen“ Schmutzwasser und Regenwasserabfluss bezüglich jährlicher Spurenstofffrachten in vielen Punkten vergleichbar sind. Für Gesamt-Berlin sind die wichtigsten Spurenstoffpfade in die Gewässer dementsprechend die Klärwerkseinleitungen (für Schmutz- und Regenwasser) und die Regenwassereinleitungen aus dem Trennsystem, Mischwasserüberläufe spielen nur eine untergeordnete Rolle.

#### *Frachten nach Gewässerabschnitten*

Für einzelne Gewässerabschnitte zeigt sich allerdings ein anderes Bild. Zwar liegen bezüglich direkter Einleitungen von Spurenstofffrachten aus Schmutz- und Regenwasser immer der Teltow-

kanal und die Stadtspree vorne. Dahinter ist die Reihenfolge aber stark stoffabhängig. Schmutzwasserbürtige Stoffe werden in höchsten Frachten in Gewässer mit Kläranlageneinleitern eingeleitet (Nordgraben, Erpe). Stark regenwasserbürtige Stoffe treten dagegen in Gewässern mit hohem Regenwasserzufluss auf (z.B. Wuhle, Landseen, Panke). Durch die Abhängigkeit der Stoffsignaturen im Regenwasserabfluss von der Stadtstruktur spielt auch die Lage der Gewässer eine Rolle.

Durch die Hochrechnung werden die unterschiedlichen Abhängigkeiten (Schmutzwasser-Regenwasser; Pfad in das Gewässer; Stadtstruktur; Rückhalt im Klärwerk) letztlich zusammengefügt. So ist es möglich für den gesamten Berliner Raum oder für einzelne Gewässereinheiten Belastungen und Belastungspfade für unterschiedliche Stoffe abzuschätzen und entsprechend weitere Untersuchungen oder Maßnahmen gezielt zu planen.

#### *Grenzen der Frachthochrechnung*

Die in diesem Projekt abgeschätzten Frachten von Spurenstoffen im Regenablauf unterliegen der Annahme, dass die in den fünf Einzugsgebietstypen ermittelten Konzentrationen repräsentativ für alle Gebiete des jeweiligen Typs (ALT, NEU, GEW, EFH, STR) sind und auf andere Gebiete gleichen Typs in Berlin übertragen werden können. Obwohl bei der Auswahl der Monitoringstandorte versucht wurde möglichst repräsentative und homogene Einzugsgebiete zu identifizieren, konnte diese Annahme im Rahmen des Projektes jedoch nicht verifiziert werden. Insofern sind die ermittelten Frachten als Abschätzung zu werten, die in zukünftigen Untersuchungen verifiziert werden müssen.

#### *Auswirkung im Gewässer*

Während die Frachten aus Schmutzwasser und Regenwasser für viele Stoffe vergleichbar sind, unterscheidet sich die Wirkung im Gewässer - einmal als kontinuierliche Einleitung vom Klärwerk und einmal als wiederkehrende Stoßbelastung bei Regenwetter - deutlich. Die im Rahmen des Monitoring in der Panke während Regenereignissen gemessenen Stoßbelastungen erreichten und überschritten dabei für eine Reihe von Stoffen die zulässigen Höchstkonzentrationen von Umweltqualitätsnormen (EU-Richtlinie 2013/39/EU, Oberflächengewässerverordnung, UQN-Vorschläge des UBA), beispielsweise DEHP, Carbendazim, Mecoprop, Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen sowie die Schwermetalle Zink und Kupfer. Auswirkungen wiederkehrender Stoßbelastungen von einem Mix aus Spurenstoffen aus Regenablauf auf die Gewässerökologie im Zusammenhang mit kontinuierlichen Einleitungen niedriger Konzentrationen sind jedoch noch weitgehend unbekannt, so dass sich in Zukunft noch für weitere im Regenablauf befindliche Stoffe Überschreitungen der Wirkkonzentration ergeben können.

#### *Liste der relevantesten Spurenstoffe im Regenwasser Berlins*

Die nachfolgend aufgeführten Spurenstoffe wurden auf Grund ihrer Konzentrationen sowie im Hinblick auf Umweltqualitätsnormen und ihrer ökotoxikologischen Wirkungen (PNEC) als besonders relevant im Regenwasserabfluss Berlins bewertet.

<u>Phthalate</u>	<u>Biozide</u>	<u>PAK</u>	<u>Schwermetalle</u>	<u>Sonstige</u>
DEHP	Carbendazim	Fluoranthen	Zink	Nikotin
DIDP+DINP	Mecoprop	Benzo[b]fluoranthen	Kupfer	
<u>Organophosphate</u>	Diuron	Benzo[ghi]perylen	Blei	
TBEP	Terbutryn	Benzo[a]pyren	Cadmium	



## 1. Einführung

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in Gewässerökosystemen ist seit mittlerweile vielen Jahren bekannt und hat zu einer Reihe von legislativen (z.B. EU-Richtlinie 2013/39/EU - Wasserrahmenrichtlinie) und regulatorischen Maßnahmen geführt (z.B. Verbot einzelner Stoffe wie Atrazin). Die Problematik wird durch Studien verschärft die gezeigt haben, dass eine Mischung vieler Spurenstoffe in Konzentrationen unterhalb ihrer separaten Toxizitätsschwellen zusammen eine ökotoxische Wirkung ausüben können (Carvalho et al. 2014). Jedoch liegt der Fokus bisher hauptsächlich auf Stoffen aus Punktquellen (Kläranlagen, Industrie) und diffusen Quellen der Landwirtschaft, für die eine Vielzahl an wissenschaftlichen Studien vorliegt (z.B. Heberer (2002), Reemtsma et al. (2006), Tixier et al. (2003), Moschet et al. (2014)).

Aktuelle Studien der letzten Jahre zeigen jedoch, dass urbaner Regenablauf eine weitere diffuse Quelle für organische Spurenstoffe sein kann, die ebenfalls in die Gewässer gelangen und die Gesamtfracht an Spurenstoffen weiter erhöhen. Dies trifft insbesondere auf Städte zu, dessen Regenablauf zu einem großen Teil über Trennkanalisation entwässert wird und so größtenteils unbehandelt in die Gewässer gelangt. Auch durch Mischwasserüberläufe gelangt Regenwasser unbehandelt in die Gewässer. In Berlin werden jedes Jahr 78% bzw. 54 Mio m<sup>3</sup> von insgesamt 69 Mio m<sup>3</sup> Regenwasserabfluss direkt in die Gewässer abgeleitet, davon 5,5 Mio m<sup>3</sup> über Mischwasserüberläufe. Etwa 15 Mio m<sup>3</sup> (22%) an Regenwasserabfluss werden über die Mischkanalisation in Kläranlagen behandelt.

Zu den regenwasserbürtigen Spurenstoffen, die in Studien der letzten Jahre in urbanem Regenablauf gefunden wurden (z.B. Zgheib et al. (2012), Gasperi et al. (2014), Clara et al. (2014)), gehören eine Vielzahl von Stoffgruppen und Einzelstoffen, die beispielsweise aus Baumaterialien (Biozide wie Diuron, Carbendazim oder Terbutryn in Dach- und Fassadenfarben (Bollmann et al. 2014; Burkhardt et al. 2012), Mecoprop in Bitumenbahnen (Bucheli et al. 1998), Flammschutzmittel wie Organophosphate in Dämmstoffen (Regnery & Püttmann 2010b), Phthalate (Clara et al. 2010)) und durch den Verkehr (z.B. als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzte Benzothiazole in Reifenabrieb, PAK in Verbrennungsrückständen) in den Regenwasserablauf gelangen. Aber auch Pflanzenschutzmittel wie Glyphosat werden im urbanen Bereich eingesetzt und können während Regenereignissen über Regenwasserablauf in die Gewässer gelangen (Ramwell et al. 2014).

Um die Belastung des Regenwassers durch Spurenstoffe möglichst umfassend ermitteln und bewerten zu können ist ein umfangreiches Monitoring notwendig. Allerdings erschwert das Ereignis-basierte Auftreten von Regenablauf, dessen sehr Einzugsgebietsabhängige Schadstoffbelastung als auch die hohen Kosten für die chemische Analytik ein quantitatives Monitoring, so dass eine Abschätzung der über den Regenwasserpfad in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten bisher nicht erfolgt ist. Dies ist jedoch notwendig, um die Bedeutung von Regenwasser als Eintragspfad für Spurenstoffe bewerten zu können.

Die vorliegende Studie will diese Lücke füllen, indem für Berlin durch ein einjähriges Monitoringprogramm in Regenwasserabfluss unterschiedlicher Einzugsgebietstypen der Trennkanalisation das Ausmaß der Belastung umfassend untersucht wurde. Ziele waren dabei insbesondere:

- möglichst vollständige Erfassung von Spurenstoffen im Regenwasserabfluss (neben quantitativer Analytik von rund 100 Parametern auch Identifizierung zusätzlicher Substanzen durch non-target-Analytik)
- Untersuchung der Abhängigkeit der Konzentrationen von unterschiedlichen Stadtstrukturtypen (Kapitel 3.1)

- Hochrechnung der über das Regenwasser in die Gewässer gelangenden Spurenstofffrachten aus den Messergebnissen für Gesamt-Berlin sowie separat nach Gewässereinzugsgebieten und Vergleich mit schmutzwasserbürtigen Frachten aus Einleitung von Klärwerksablauf (Kapitel 4)
- Ermittlung von Höchstkonzentrationen während Regenereignissen im Gewässer (Panke, Kapitel 5)
- Liste der relevantesten regenwasserbürtigen Spurenstoffe unter Berücksichtigung von Umweltqualitätsnormen und ökotoxikologischer Bewertungskonzentrationen (Kapitel 6)

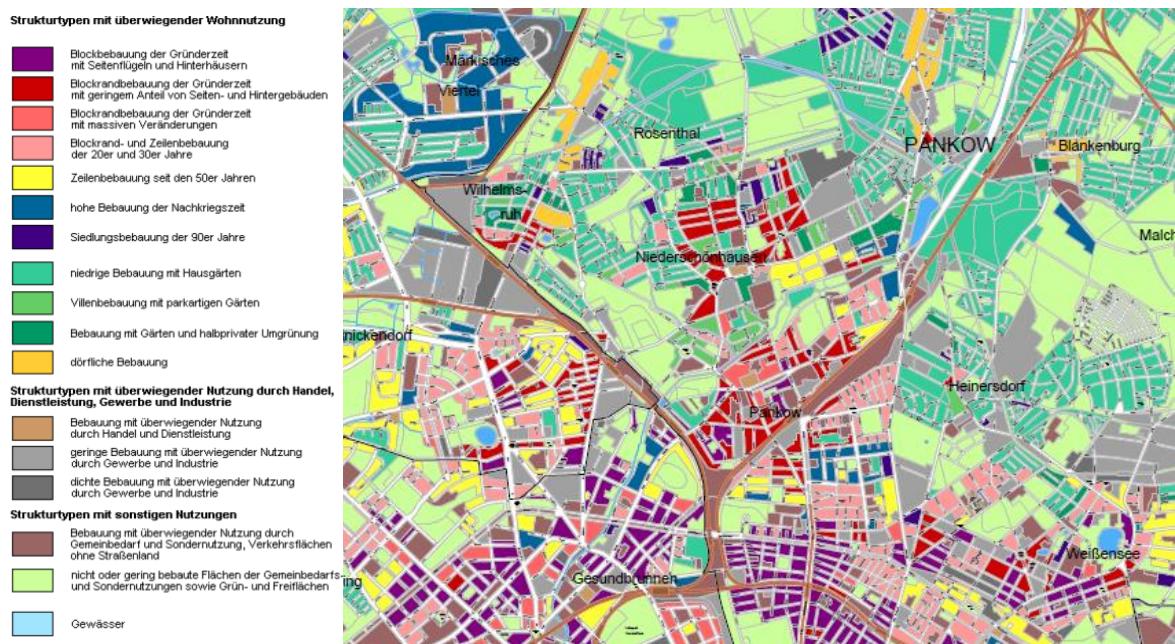
Auf diese Weise konnte eine möglichst umfangreiche Bewertung der im Regenwasserabfluss Berlins auftretenden Spurenstoffe auch im Vergleich zu Klärwerkseinträgen erfolgen. Damit unterstützt das Projekt OgRe die aktuelle Diskussion der Spurenstoffstrategie Berlins. Aktuell wird dabei im urbanen Bereich vor allem eine Reduktion der Belastung von Oberflächengewässern mit organischen Spurenstoffen durch weiterführende Behandlungsschritte an Klärwerken diskutiert und angestrebt. Neue Informationen aus der erfolgten Gesamtbetrachtung der Spurenstoffeinträge unter Berücksichtigung der Pfade Regenablauf der Trennkanalisation, Mischwasserüberläufe als auch Klärwerkseintrag können eine Erweiterung der aktuellen Vermeidungsstrategie unterstützen, um den Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer weiter zu verringern.

## 2. Monitoring

### 2.1 Einzugsgebiete und Messstellen

#### 2.1.1 Definition der Einzugsgebietstypen

Eine Analyse vorhandener Karten und GIS-Daten des Berliner Senats wurde durchgeführt, um geeignete Einzugsgebietstypen für die Durchführung des Projektes zu definieren (hinsichtlich Messstellenauswahl und Frachthochrechnung). Berücksichtigt wurden unter anderem städtebauliche Dichte, Versiegelungsgrad, Gebäudealter, Nutzungstypen sowie Stadtstruktur. Ausgewählt wurden die GIS-Karte „Stadtstruktur“ (siehe Abbildung 1), die eine Unterscheidung verschiedener städtebaulicher Typen ermöglicht (z.B. Altbau, Neubau, Gewerbe), umfangreiche räumlich hochauflöste Daten für Berlin enthält (mehr als 24.000 Teilflächen) sowie im für die Abflussberechnung genutzten Modell ABIMO verwendet wird, so dass für jede Teilfläche der Regenwasserabfluss berechnet werden kann (siehe Kapitel 4.1.1).



**Abbildung 1:** Stadtstruktur Berlins (aus Umweltatlas der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin).

Die unterschiedlichen Einzugsgebietstypen sollten potentiell unterschiedliche Schadstoffsignaturen auf Grund unterschiedlicher Nutzung repräsentieren (z.B. erhöhte Pestizidbelastung durch Oberflächenabfluss in Einfamilienhausgebieten, verkehrsspezifische Spurenstoffe wie Vulkanisierbeschleuniger in Straßenablauf). Ähnliche Stadtstrukturtypen wurden zusammengefasst und vier Haupteinzugsgebietstypen zugeordnet (Details in Tabelle 14 in Anhang 8.1.2):

- **ALT (Altbau):** Block- und Blockrandbebauung der Gründerzeit sowie der 20er und 30er Jahre
- **NEU (Neubau):** hohe Bebauung der Nachkriegszeit (Plattenbauten), Siedlungsbebauung seit 1990
- **EFH (Einfamilienhäuser):** niedrige Bebauung mit Hausgärten, Villen mit parkartigen Gärten
- **GEW (Gewerbe):** Bebauung mit überwiegender Nutzung durch Gewerbe, Industrie, Handel

Zusätzlich wurde als fünfter eigenständiger Einzugsgebietstyp **Straßen (STR)** mit einer Verkehrsdichte >7500 Fahrzeuge/Tag definiert (siehe 4.1.1).

**Tabelle 1:** Flächen der ausgewählten Einzugsgebietstypen aus Stadtstruktur Berlins

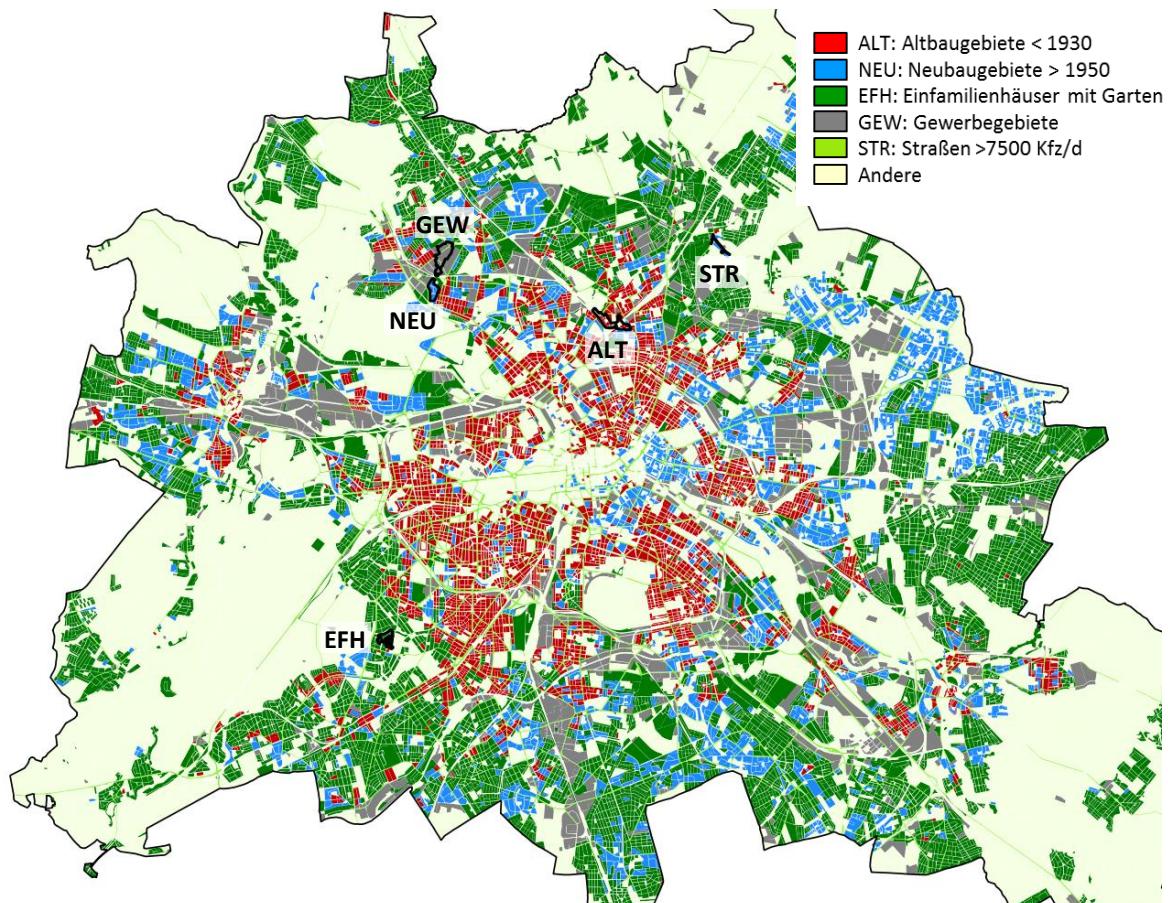
	ALT	NEU	GEW	EFH	STR	Rest	Gesamt
<b>Fläche (gesamt) [km<sup>2</sup>]</b>	<b>59,6</b>	<b>63,2</b>	<b>180,7</b>	<b>61,8</b>	<b>33,1</b>	<b>429,2</b>	<b>828</b>
<b>Fläche (angeschlossen, versiegelt) [km<sup>2</sup>]</b>	<b>41,4</b> (24%)	<b>27,0</b> (16%)	<b>22,5</b> (13%)	<b>32,1</b> (19%)	<b>20,0</b> (12%)	<b>26,0</b> (16%)	<b>169</b>

Insgesamt repräsentieren die fünf ausgewählten Messstellentypen 84% der angeschlossenen versiegelten Fläche Berlins (siehe Tabelle 1). Abbildung 2 zeigt die Verteilung der 5 Einzugsgebietsarten für Berlin.

### 2.1.2 Ausgewählte Messstellen

Für jeden Einzugsgebietsart wurde für das Monitoring eine möglichst repräsentative Messstelle ausgewählt, an der Regenablauf direkt aus dem Regenwasserkanal der Trennkanalisation während Regenereignissen beprobt wurde (siehe Abbildung 2). Details zur Vorgehensweise und Kriterien zur Messstellenauswahl sind im Anhang 8.1.3 zu finden. Zusätzlich zum Monitoring in Regenwasserkanälen wurde eine Messstelle an einem Fließgewässer ausgewählt, um Maximalkonzentrationen an regenwasserbürtigen Spurenstoffen in einem urbanen Gewässer zu bestimmen. Die Kriterien zur Auswahl der Gewässermessstelle befinden sich ebenfalls im Anhang (8.1.3).

Eine Übersicht über alle ausgewählten Messstellen mit Angaben zur Gesamtfläche des Einzugsgebietes, der angeschlossenen und versiegelten Fläche, Größe des Regenkanals sowie Ergebnisse der Durchflussberechnungen für den Modellregen n=1 sind in Tabelle 2 dargestellt. Nachfolgend werden die ausgewählten Monitoringgebiete kurz vorgestellt.



**Abbildung 2:** Verteilung der 5 Einzugsgebietstypen des Monitoring sowie Lage der Messstellen (Karte abgeleitet aus GIS-Daten von SenStadtUm).

**Tabelle 2:** Übersicht über ausgewählte Messstellen

EZG-Typ	Anteil der Stadt- struktur am EZG	Standort	Fläche	Fläche [ha]	Durchfluss /	Größe
			EZG [ha]	versiegelt, ange- schlossen	Wasserstand für n=1 Regen <sup>1</sup>	Kanal
Altbau	ALT	88%	Wollankstr. 102 (Pankow)	31,2	12,3	770 Ls <sup>-1</sup> / 68 cm
Neubau	NEU	99%	Zobeltitzstr. 96 (Reinickendorf)	16,2	6,3	565 Ls <sup>-1</sup> / 72 cm
Einfamilien- EFH häuser		96%	Am Hirschesprung 46 (Dahlem)	16,7	3,9	480 Ls <sup>-1</sup> / 73 cm
Straßen- ablauf	STR	76%	RBF Blankenbur- ger Pflasterweg (Pankow)	2,6	1,0	n.a.
Gewerbe	GEW	94%	Soltauer Str./ Innungsstr. (Reinickendorf)	36,6	21,7	964 Ls <sup>-1</sup> / 99 cm
Gewässer	PNK (Panke)		Am Bürgerpark (Pankow)	2.540 <sup>2</sup>	970	n.a.
						n.a.

<sup>1</sup> Modellregen für einjähriges Regenereignis, Daten von BWB

<sup>2</sup> ohne nicht kanalisierte Blockteilstufen

### 2.1.2.1 Altbau (ALT)

Das 31 ha große Monitoringgebiet repräsentativ für Berliner Altbau der Gründerzeit ist charakterisiert durch überwiegende Blockbebauung der Gründerzeit, teilweise mit und ohne Hinterhäusern (Abbildung 3). Ein in den 30er Jahren gebauter Wohnblock östlich der S-Bahntrasse nach Pankow ist ebenfalls enthalten (siehe auch Satellitenbild in Abbildung 45, Anhang 8.1.5). In diesem im ehemaligen Ostteil Berlins gelegenen Gebiet wurden in den letzten 10-20 Jahren verstärkt Haussanierungen (einschließlich Fassadendämmung und Neuanstrich) durchgeführt. Außerdem ist die in Pankow momentan vorherrschende Bauaktivität (Lückenschluss) durch einzelne Baustellen unterschiedlichen Stadiums im beprobten Monitoringgebiet repräsentiert. Ergebnisse der Abwassertracermessungen (Messung des Medikamentenrückstandes FAA) weisen auf eine geringe Anzahl von Fehlanschlüssen im Einzugsgebiet hin. Der durchschnittliche Anteil von Rohabwasser in den gemessenen Regenwasserproben beträgt jedoch lediglich 1.6% (basierend auf FAA-Konzentrationen).



### 2.1.2.2 Neubau (NEU)

Das 16 ha große Monitoringgebiet für den EZG-Typ „Neubau“ in der Zobeltitzstraße ist ein sehr homogenes Einzugsgebiet (99% EZG-Typ NEU), dessen Regenkanalnetz ausschließlich das Neubaugebiet von bis zu 9-geschossigen Plattenbauten umfasst, die vor einigen Jahren saniert wurden (siehe Abbildung

**Abbildung 3:** Typische Ansichten der Einzugsgebiete ALT und NEU (Foto KWB).

3). Die Gebäude sind in Blöcken auf dem ansonsten überwiegend grünen Gelände angeordnet (siehe auch Satellitenbild in 8.1.4) - der Anteil der versiegelten Fläche liegt bei 39%. Die Messstelle befindet sich in einem Regenkanalschacht kurz vor dem Auslass ins Seidelbecken, was bei stärkeren Regeneignissen gelegentlich zu Rückstau im Regenkanal geführt hat.

#### 2.1.2.3 Gewerbe (GEW)

Die Messstelle für den Einzugsgebietstyp „Gewerbe“ befindet sich im Gewerbegebiet Borsigwalde in Reinickendorf. Das sehr homogene, ausschließlich von Gewerbeflächen geprägte Einzugsgebiet (siehe Abbildung 4) umfasst eine Fläche von 37 ha mit einem hohen Versiegelungsgrad von durchschnittlichen 60% (großer Anteil an versiegelten Dach- und Hofflächen, siehe Satellitenbild in Abbildung 45 im Anhang). Der beprobte Regenkanal führt eine geringe, jedoch phasenweise schwankende Menge (ca. 2-10 L/s) ständig fließenden klaren Fremdwassers mit sich (vermutlich eingeleitetes Kühlwasser). Eine Analyse der Wasserqualität auf die im Projekt untersuchten Parameter unterstützt diese Vermutung (geringe Konzentrationen an Kupfer (60 µg/L) und dem Flammschutzmittel TCPP (0,2 µg/L)). Der Anteil des Fremdwassers an einer Regenprobe beträgt jedoch nur wenige Prozent (2%-15%).

#### 2.1.2.4 Einfamilienhäuser (EFH)

Das Monitoringgebiet für den EZG-Typ „Einfamilienhäuser“ befindet sich in Dahlem östlich von der Clayallee (Abbildung 2). Dieser Gebietstyp ist charakterisiert durch niedrige Bebauung mit Gärten (Einfamilienhäuser, Doppelhäuser Reihenhäuser, Villen, sie Abbildung 4). Der Anteil der versiegelten Fläche ist mit knapp 25% dementsprechend sehr niedrig.

Eine Schwierigkeit bei der Suche dieses EZG-Typs bestand darin ein Gebiet zu finden, in dem Grundstücke (Dach- und Hofflächen) tatsächlich an den Regenkanal angeschlossen sind, da der Anteil der in Berlin angeschlossenen Einfamilienhäuser nur rund 35% beträgt (65% versickern den Regen auf dem Grundstück) und andere Gebiete oft gar keine angeschlossenen Grundstücke enthalten. Bei dem ausgewählten Monitoringgebiet in Dahlem beträgt der Anteil der angeschlossenen Grundstücke etwa 50% (siehe Abbildung 46 in Anhang 8.1.4).

#### 2.1.2.5 Straße (STR)

Für Straßenablauf wurde der Zulauf zum Bodenfilter am Blankenburger Pflasterweg in Pankow (Ortsteil Blankenburg) als Messstelle ausgewählt. Dieser Bodenfilter erhält zwei Zulaufkanäle, dessen südlicher Kanal den Ablauf von 1.3 km Straße ableitet (900 m Blankenburger Pflasterweg, 400 m Heinersdorfer Straße einschließlich Kreuzungsbereich). Bei beiden Straßen handelt es sich um viel befahrene Straßen mit Verkehrsmengen (Stand 2009) von 10.000-15.000 Kfz/24h und 20.000-30.000 Kfz/24h im Kreuzungsbereich. Im Kreuzungsbereich befinden sich Bushaltestellen

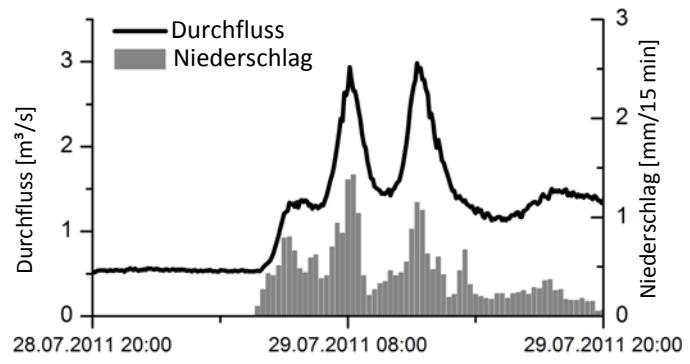


**Abbildung 4:** Typische Ansichten der Einzugsgebiete GEW (oben), EFH (Mitte) und STR (unten). (Foto KWB)

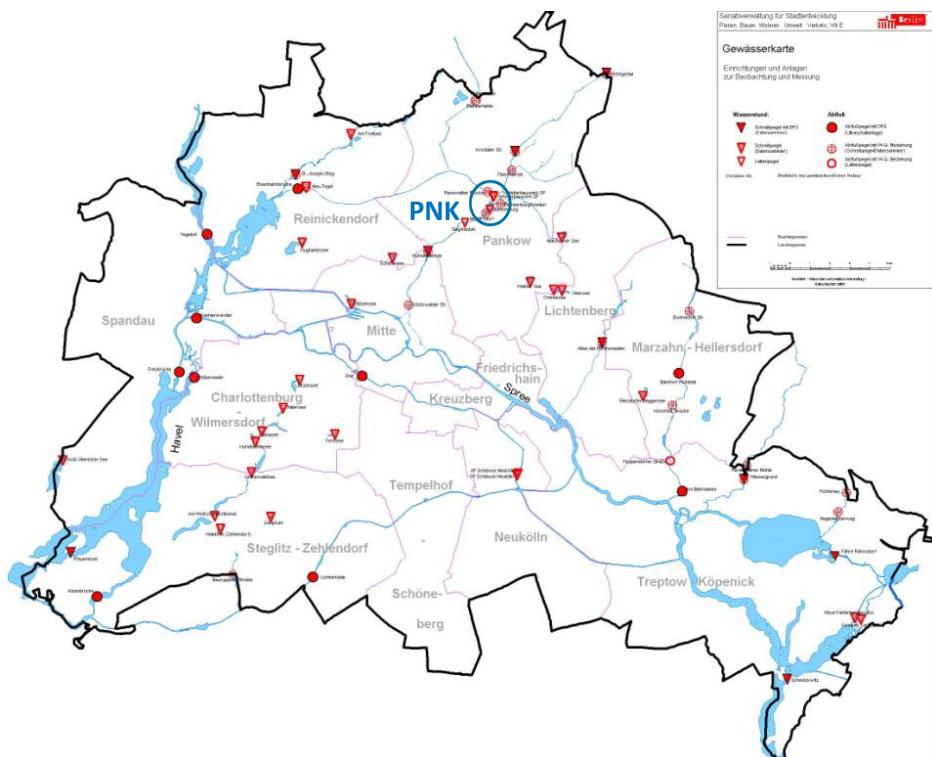
für 2 Buslinien. Die Verkehrsmengen, das Vorhandensein eines mit Ampel geregelten Kreuzungsbereiches sowie die Bushaltestellen machen dieses EZG repräsentativ für eine Hauptverkehrsstraße Berlins. Die entlang des Blankenburger Pflasterweges gelegene alte Kaserne (siehe Satellitenbild in Abbildung 45 im Anhang) leitet keine Dachflächen in den Regenkanal ein, allerdings sind einige Parkplatzflächen angeschlossen, weshalb der Straßenanteil am EZG mit 76% etwas geringer ist (Tabelle 2).

#### 2.1.2.6 Gewässermessstelle Panke (PNK)

Die Auswirkungen eingeleiteter Regenabläufe auf Spurenstoffkonzentrationen in Oberflächengewässer wird durch die Einrichtung einer Gewässermessstelle untersucht, um Maximalkonzentrationen während Regenereignissen zu bestimmen. Die Panke wurde als Gewässer ausgewählt, da dieser Fluss zum einen eine relevante Menge Regenwassers ableitet ( $\sim 4$  Mio  $m^3/a$   $\approx 8\%$  der abgeleiteten Regenmenge Berlins) und zum anderen die Hydrologie einen klaren Regeneinfluss zeigt (Abbildung 5). Außerdem ist trotz Einfluss durch die Kläranlage Schönerlinde ( $\sim 15\%$  Klarwasser bei Trockenwetter bis April 2015) der Fremdeinfluss durch Altlasten und Kläranlagen geringer als im Teltowkanal, der als Alternative diskutiert wurde (siehe auch Anhang 8.1.3 mit Übersicht aller berücksichtigten Kriterien). Die Messstelle befindet sich nördlich des Mischgebietes am Bürgerpark Pankow, direkt an der Durchflusssmessstelle des Senats außerhalb von Mischwassereinflüssen in einer ehemaligen Gütemessstation von SenStadtUm (Abbildung 6).



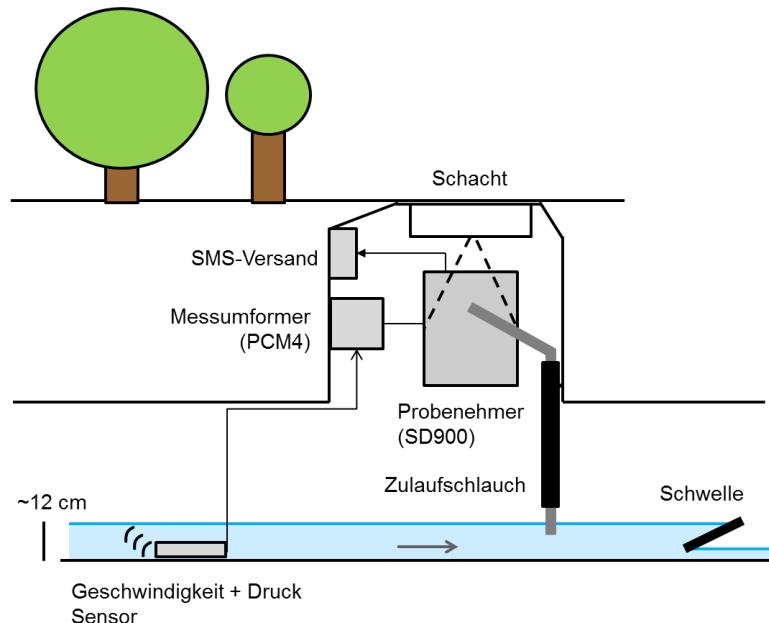
**Abbildung 5:** Durchfluss der Panke und Regendaten während eines Regenereignisses.



**Abbildung 6:** Lage der Gewässermessstelle Panke (PNK) im Berliner Gewässernetz (Karte von SenStadtUm).

### 2.1.3 Installation

An allen Messstellen der fünf Einzugsgebietstypen wurde der Probenehmer (Modell Sigma SD 900, Hach-Lange) direkt im Regenkanalschacht installiert (Abbildung 7). Dieser war in allen Fällen zugänglich, ohne den Straßenverkehr zu beeinträchtigen (Lage auf Bürgersteig, Grünfläche, etc.). Der Probenehmer wurde mit Hilfe eines speziell für den Probenehmer konstruierten Schacht-hängers in den Kanalschacht gehängt und war von oben erreichbar (Abbildung 8). Der portable Messumformer für die Durchflussmessung (Nivus PCM4) wurde ebenfalls in den Kanalschacht gehängt und war von oben zugänglich. Als Sensoren wurden per Ultraschall messende Geschwindigkeitssensoren mit Kreuzkorrelation eingesetzt die ein räumlich aufgelöstes Geschwindigkeitsprofil ermitteln. Der Wasserstand wurde mittels integrierter Drucksensoren (NEU, EFH, STR) bzw. an der Kanaldecke montierter Luftultraschallsensoren (ALT, GEW) gemessen. Die Installation von Durchflussmessgeräten sowie Probenehmer erfolgte durch Techniker der Hersteller- bzw. Vertriebsfirma.



**Abbildung 7:** Schematische Abbildung der Installation von Probenehmer und Durchflussmessung im Kanalschacht.



**Abbildung 8:** Typische Installation von Sensoren und in den Schacht gehängtem Probenehmer

Um eine verlässliche Probenahme auch bei niedrigem Wasserstand im Regenkanal zu gewährleisten als auch um den Beginn eines Regenereignisses gut beproben zu können wurde ein Edelstahlblech als Schwelle schräg so im Kanal installiert, dass im Regenfall das Wasser ~12-15cm hoch eingestaut wird, wobei unten ein 4-5 cm großer Spalt gewährleistet, dass das Wasser nach dem Regen wieder abfließt und keine Verstopfung auftritt (Abbildung 7 und Abbildung 8). Der an der Kanalsohle befestigte Geschwindigkeitssensor ist dabei mehrere Meter stromaufwärts von der Schwelle installiert. Der Teflon beschichtete Probenahmeschlauch wurde so installiert, dass sich die Schlauchöffnung 8 cm von der Kanalsohle entfernt befindet, um das Ansaugen eventuell abgelagerter Sedimente zu verhindern. Bei Start des Probenehmers und während der Beprobung erfolgte eine SMS-Signalisierung durch ein speziell konzipiertes Modul (WLAN-Router mit UMTS-Surfstick und Zeitschaltung). Empfehlungen und Erfahrungen aus dem Monitoring sind in Anhang 8.1 zu finden.

#### 2.1.3.1 Gewässermessstelle

Für die Installation der am Bürgerpark befindlichen Gewässermessstelle der Panke konnte eine auf dem Gelände des Grünflächenamtes Pankow am Ende des Bürgerparks befindliche alte Gütemessstation genutzt werden, um den automatischen Probenehmer (Hydrika, portabel, gekühlt) und Messumformer (ConTROLL Pro) abschließbar und überdacht aufzustellen. Eine noch vorhandene Rohrverbindung zur Panke konnte zur Führung von Probenahmeschlauch und Signalkabel der Messsonde (Leitfähigkeitssensor AquaTROLL 100) ebenfalls verwendet werden.

### 2.2 Probenahmestrategie und Probenanzahl

#### 2.2.1 Probenahme im Regenkanal

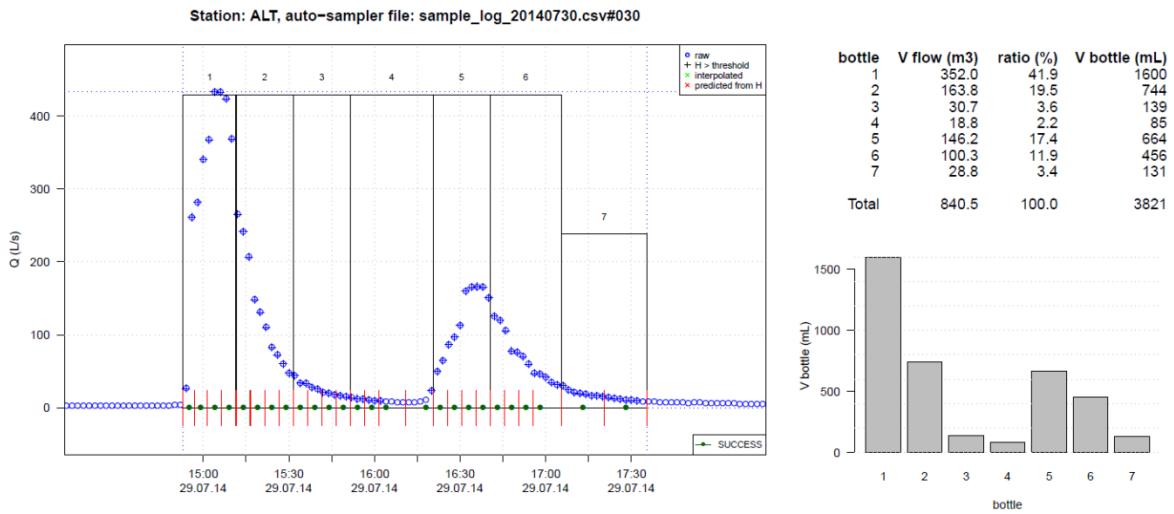
Im Regenkanal wird der Probenehmer an allen fünf Messstellen über eine vorgegebene Schwellwertüberschreitung des Wasserstandes von ca. 10 cm gestartet. Der Probenehmer enthält 8 Glasflaschen je 1,9L. Die Probenahmestrategie umfasst folgende Hauptpunkte:

- Erstellung einer repräsentativen Mischprobe pro Messstelle und Regenereignis
- Maximale kontinuierliche Probenahmedauer: 4 Stunden (ermittelt basierend auf Auswertung vorhandener Durchflussdaten eines Regenkanals – siehe Tabelle 16 in Anhang 8.1.5), um Mehrheit der Regenereignisse möglichst vollständig erfassen zu können
- Volumenproportionale Probenahme mit manueller Mischung der Mischprobe
  - Proben ( $V=450 \text{ mL}$ ) werden in definierten Zeitintervallen gezogen
    - $0 \rightarrow 2 \text{ Stunden}$ : Probe alle 5 min (20 min/Flasche)
    - $2 \rightarrow 4 \text{ Stunden}$  : Probe alle 15 min (1 h/Flasche)
  - Für die Mischprobe wird von jeder Probenflasche nur ein aus den Durchflussdaten berechnetes proportionales Volumen verwendet (siehe Abbildung 9)
- Unterteilung in Teilproben (4 Proben/Flasche) zur Erhöhung der Robustheit bei fehlerhafter Probenahme

Eine Volumen-proportionale Probenahme ist nach ISO 5667-10 empfohlen für die Beprobung von Abwasserströmen und mit den geringsten Unsicherheiten behaftet (Ort et al. 2010).

#### Erstellung der Mischprobe

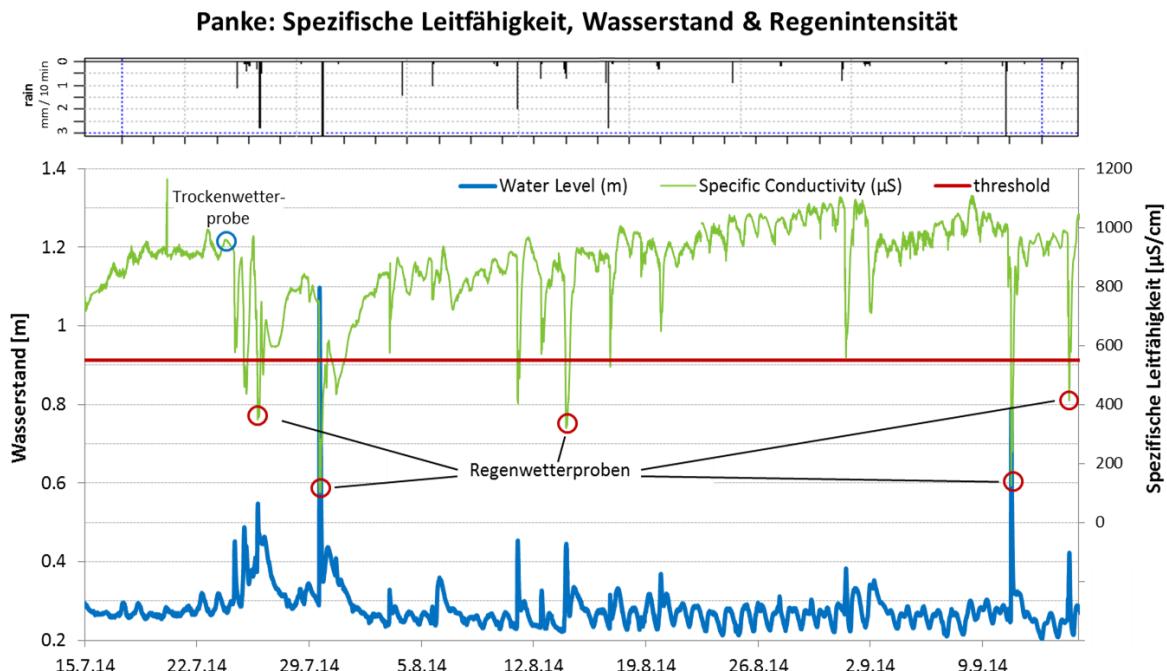
Für jede Messstelle und jedes analysierte Regenereignis wurde eine maximal 5L Mischprobe im Labor erstellt, die die mittlere Konzentration des Ereignisses repräsentiert. Zur Berechnung der im Labor zur Erstellung dieser volumenproportionalen Mischprobe notwendigen Einzelvolumina der 8 Probenahmeflaschen wurde ein Tool in der Programmiersprache „R“ programmiert, das sowohl die Durchflussdaten als auch die Log-Dateien des Probenehmers auswertet, grafisch darstellt und für jede Flasche ein Volumen berechnet, welches dem während der Probenahme dieser Flasche durchgeflossenem Regenvolumen entspricht. Ein Beispiel ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Ausgabe des „R“-Berechnungstools zur Erstellung der für die volumenproportionale Mischprobe erforderlichen Volumina der einzelnen Flaschen eines Regenereignisses der Messstation ALT. Blau: Durchflussmesswerte; grüne Punkte: erfolgreiche Probenahme; Balken im linken Diagramm: Anzahl gefüllter Probenahmeflaschen (in gezeigtem Beispiel 6,5 Flaschen).

## 2.2.2 Probenahme im Gewässer

An der Gewässermessstelle an der Panke sollten durch Stichproben Maximalkonzentrationen der relevanten Spurenstoffe während Regenereignissen im Vergleich zum Trockenwetter ermittelt werden. Eine Auswertung von Messdaten einer im Rahmen des Projektes an der Messstelle installierten Sonde sowie der von SenStadtUm gemessenen Wasserstände und Durchflüsse an dieser Stelle hat ergeben, dass die Leitfähigkeit ein geeigneter Parameter ist, um den Anteil von Regenwasser in der Panke abzuschätzen (Abbildung 10). Ein Schwellwert von 550  $\mu\text{S}/\text{cm}$  wurde bestimmt, bei dessen Unterschreitung der Probenehmer gestartet wurde (rote Linie in Abbildung 10). Der Probenehmer wurde so angesteuert, dass zwei Stichproben mit jeweils vier Liter Probevolumen genommen wurden.



**Abbildung 10:** Wasserstand (blau), spezifische Leitfähigkeit (grün) und Regendaten an der Gewässer-messstelle „Panke“.

### 2.2.3 Probenauswahl und Probenanzahl

Insgesamt wurden im Rahmen des Projektes von Mai 2014 bis Juni 2015 140 Mischproben aus beprobten Regenereignissen der 5 untersuchten Einzugsgebiete erstellt, davon 88 Proben mit Analyse auf alle Messparameter einschließlich organischer Spurenstoffe (siehe 2.3) und 52 Proben mit Analyse nur der Standardparameter (AFS, CSB, ortho-P, Gesamt-P, NH<sub>4</sub>) und Schwermetalle. Die Aufteilung auf die einzelnen EZG-Typen zeigt Tabelle 3. Die Auswahl der Proben erfolgte derart, dass über das Jahr verteilt die Spannbreite hinsichtlich Regenvolumen, Ereignisdauer und Trockenwetterdauer so gut wie möglich abgedeckt werden konnte (siehe Abbildung 47 in Anhang 8.1.5). Eine komplette Liste der beprobten Regenereignisse (Mischproben) mit hydraulischen und Regenparametern zeigt Tabelle 17 im Anhang 8.1.5. Ab November 2014 wurden außerdem Stichproben (einzelne Flaschen beprobter Ereignisse) auf mikrobiologische Parameter analysiert (siehe 2.3). Zusätzlich erfolgte für ausgewählte Regenereignisse eine zeitaufgelöste Analyse (Analyse jeder Einzelflasche eines beprobten Regenereignisses) auf Spurenstoffe, Standardparameter sowie mikrobiologische Parameter (Tabelle 3). In der Panke wurden insgesamt 20 Regenereignisse beprobpt (12 davon mit Spurenstoffanalyse) sowie 5 Trockenwetterproben genommen.

**Tabelle 3:** Übersicht über Anzahl beprobter und analysierter Proben im Rahmen des Projektes

	ALT	NEU	GEW	EFH	STR	PNK Regen	TW
<b>Mischproben mit kompletter Spurenstoff-analyse</b>	<b>21</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>5</b>
Mischproben mit „kleiner Analyse“ (AFS, CSB, P, Metalle)	15	9	20	4	4	8	0
zeitaufgelöste Beprobung							
– Komplette Spurenstoffanalyse	1	1	1	-	-		
– AFS, CSB, PO <sub>4</sub> , P, Zn, Cu, Pb, Ti	7	7	9	2	1		
– Mikrobiologische Parameter	2	4	6	1	-		
Stichproben mikrobiologischer Parameter	8	11	11	-	1		1

### 2.3 Messparameter und Analytik

Die Liste der analysierten Spurenstoffe basiert auf einer Literaturoauswertung bereits bekannter Studien zu Spurenstoffen im Regenwasser (insbesondere Zgheib et al. (2012), Staufer & Ort (2012), Regnery & Püttmann (2010b), Klöpfer (2005), Xiao et al. (2012) und Borden et al. (2002)), ergänzt durch Feedback des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) sowie des Fachgebiets Biozide des Umweltbundesamtes. Auch eine Stoffliste einer zu Beginn des Projektes noch laufenden österreichischen Studie zu Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen (Clara et al. 2014) ist eingeflossen. Im Laufe des Monitoring erschienene aktuelle Publikationen (z.B. Gasperi et al. (2014), Bollmann et al. (2014), Wittmer et al. (2014)) wurden ebenfalls berücksichtigt und haben die Auswahl größtenteils bestätigt, einzelne Substanzen wurden noch kurzfristig zum Messprogramm hinzugefügt (Thiacloprid, DEET). Zusätzlich sollten nicht in der Liste erfasste Stoffe durch non-target-Analytik ausgewählter Proben identifiziert und wenn möglich in das Messprogramm integriert werden (siehe auch 2.3.2).

#### 2.3.1 Parameterliste

Eine Übersicht über die im normalen Messprogramm berücksichtigten Parametergruppen mit Anwendungsgebieten sowie Einzelmessparameter (insgesamt 106) zeigt Tabelle 5. Die Messung mikrobiologischer Parameter war nicht Teil des Projektes, jedoch konnten für ausgewählte

**Tabelle 4:** Übersicht analysierter Parameter mit urbanen Quellen und Bestimmungsgrenzen

Stoffgruppe (# Substanzen) Einzelparameter	Kürzel	BG <sup>1</sup> [µg/L]	<BG <sup>7</sup> EZG	<BG <sup>7</sup> PNK	Quellen bzw. Anwendung im urbanen Bereich
<b>Standardparameter (7)</b>					
AFS, AFS <sub>fein,&lt;63µm</sub> <sup>2</sup>		100			
BSB <sub>5</sub> , CSB		3000			
Orthophosphat	PO <sub>4</sub> -P	10			
Gesamt-Phosphor	P	30			
Ammonium <sup>2</sup>	NH <sub>4</sub> -N	40			
<b>Phthalate (8)</b>					
Benzylbutylphthalat		0,3	(x)	x	Weichmacher in Kunststoffen (z.B. PVC)
Dibutylphthalat, Diethylphthalat		0,5	(x)	x	
Diethylphthalat, Dimethylphthalat		0,3	(x)	x	
Diethylhexylphthalat	DEHP	0,2			
Di-iso-decylphthalat	DIDP	0,5			DIDP + DINP: Ersatz für DEHP (aus analytischen Gründen nur als Summe bestimmt)
Di-iso-nonylphthalat	DINP	0,5			
<b>Organophosphate (6)</b>					
Tri-n-butyl- +Tri-iso-butylphosphat	TBP	0,1			Flammschutzmittel, Weichmacher
Tris(2-chloroethyl) phosphat	TCEP	0,1			
Tris(2-chloro-propyl)phosphat	TCPP	0,1			
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphat	TDCP	0,1	(x)	x	
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP	0,1			
<b>Biozide / Pestizide (20)</b>					
Carbendazim		0,02			Grünflächen, Farben, Baumaterialien
Cybutryn		0,02	(x)	x	Fungizid in Fassadenschutz, Dichtmassen
Diazinon		0,02	(x)	(x)	Algizid
Diuron		0,03			Insektizid, nicht mehr zugelassen
Tebuconazol		0,02		(x)	Dach- und Fassadenfarben
2,4-D		0,02	(x)	x	Fungizid
2,6-Dichlorbenzamid	DCBA	0,03	x	x	Herbizid
Glyphosat		0,02			Metabolit des Herbizids Dichlobenil
AMPA		0,1			Breitbandherbizid
Isoproturon		0,03			Metabolit von Glyphosat
Mecoprop		0,02			Herbizid (nicht frei verkäuflich)
Terbutryn		0,01			Bitumenbahnen
Thiacloprid		0,02	x	x	Dach- und Fassadenfarben
Diethyltoluamid	DEET	0,04			Insektizid
Imidacloprid <sup>2,3</sup>		0,05	x	x	Insektizid (Autan & co)
Simazin <sup>2,4</sup>		0,03	x	x	Insektizid
Terbutylazin <sup>2,4</sup> , Desethylterbutylazin <sup>2,4</sup>		0,03			Herbizid (in D seit 2000 nicht zugelassen)
Benzisothiazolinon <sup>2,4</sup>	BIT	0,03			Herbizid (haupts. Maisanbau) + Metabolit
Octylisothiazolinon <sup>2,4</sup>	OIT	0,03	(x)		Dach/Fassadenfarben, Mauerschutzmittel
<b>PAK (16)</b>					
Naphthalin, Acenaphthylen		0,05	(x)	(x)	Verbrennungsprozesse, Teer, Autoreifen
Acenaphthen		0,05	(x)	x	
Fluoren		0,05			
Phenanthren, Anthracen		0,01			
Fluoranthen, Pyren, Chrysene		0,01			
Benzo[a]anthracen		0,01			
Benzo[b+k]fluoranthen		0,01			
Benzo[a]pyren		0,005			
Dibenz[a,h]anthracen		0,01			
Benzo[g,h,i]perylene		0,01			
Indeno[1,2,3-c,d]pyren		0,01			
<b>Polybromierte Diphenylether<sup>5</sup> (9)</b>					
BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154	PBDE	0,01	x	x	Flammschutzmittel
Heptabromdiphenylether		0,01	x	x	

Decabromdiphenylether		0,01	x	x	
Hexabromcyclododecan	HBCDD	0,01	x	x	
<b>Organozinnverbindungen<sup>5</sup> (5)</b>					<b>Holzschutzmittel, Antifouling</b>
Monobutylzinn, Dibutylzinn		0,01	x	x	
Tributylzinn, Tetrabutylzinn		0,01	x	x	
Triphenylzinn		0,01	x	x	
<b>Polychlorierte Biphenyle<sup>5</sup> (7)</b>					Weichmacher in Dichtungsmassen/
PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	PCB	0,05	x	x	Kunststoffen
<b>Industriechemikalien (15)</b>					<b>Vielfältige Anwendungen</b>
Benzothiazole (3)					
Benzothiazol	BT	0,05			Vulkanisierbeschleuniger (z.B. Reifen)
2-Hydroxybenzothiazol	OH-BT	0,02			Metabolit
2-Methylthiobenzothiazol	MTBT	0,05			Metabolit
Benzotriazole (3)					
Benzotriazol		0,05			Korrosionsinhibitoren, Schmierstoffe
4/5-Tolyltriazol		0,03			Metabolite
Perflourierte Tenside (2)					Beschichtungen
PFOS		0,05	(x)	x	
PFOA		0,01			
Alkylphenole (4)					Kunststoffe, Reifenabrieb, Weichmacher
Nonylphenole		5	(x)	x	
2-Phenylphenol		0,3			
4-tert-Octylphenol		0,4	(x)	(x)	
4-tert-Butylphenol		0,1			
Sonstige (3)					
Bisphenol A, Bisphenol F		0,2	(x)	(x)	Kunststoffinhaltsstoffe
Methyl-tert-butylether <sup>5</sup>	MTBE	0,03	x	x	Benzinzuschlagsstoff
<b>Schwermetalle<sup>6</sup> (8)</b>					<b>Bremsabrieb, Reifenabrieb, Baustoffe</b>
Zink	Zn	15			Reifenabrieb, Dächer
Cadmium	Cd	0,05			Kunststoffe, Beschichtungen
Chrom	Cr	0,2			aus Betonausgangsstoffen
Kupfer	Cu	10			Bremsbeläge, Dächer
Nickel	Ni	0,5			aus Betonausgangsstoffen
Titan	Ti	2			Nano-Beschichtungen, Speziallegierungen
Vanadium	V	0,1			Mauersteine, Dachziegel
Blei	Pb	0,5			Verkehr
<b>Tracersubstanzen (4)</b>					<b>Tracer für Abwasser</b>
Acesulfam		0,1			Süßstoff in Getränken
Formylaminoantipyrin	FAA	0,02			Schmerzmittelmetabolit
Carbamazepin		0,02	x		Antiepileptikum
Koffein		0,1			Stimulanz
<b>Sonstige Spurenstoffe</b>					
Nikotin <sup>2,4</sup>		0,2			Zigarettenkippen

<sup>1</sup> Bestimmungsgrenze      <sup>2</sup>im Laufe des Messprogramms ergänzt      <sup>3</sup>nur Einzelwerte vorhanden      <sup>4</sup>rückwirkend

quantifiziert bzw. in Rückstellproben gemessen      <sup>5</sup>Analytik nach 3 Monaten auf Grund negativer Befunde eingestellt

<sup>6</sup>Gesamtkonzentrationen, in den letzten 3 Monaten zusätzlich auch Analyse gelöster Konzentrationen      <sup>7</sup> x: alle analysierten Werte <BG; (x): mehr als 90% aller analysierten Werte <BG

Ereignisse Einzelflaschen bzw. zeitaufgelöste Proben (alle Flaschen eines Ereignisses) auf mikrobiologische Parameter analysiert werden (finanziert mit Mitteln der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz). Gemessene mikrobiologische Parameter sind E.coli, Enterokokken, Pseudomonas aeruginosa, somatische Coliphagen und Koloniezahl (22°C und 36°C). Zusätzlich wurde mit einer Multisonde (YSI Professional Plus) pH-Wert und Leitfähigkeit in den Mischproben gemessen, sofern das Probevolumen ausreichte.

### Umgang mit Konzentrationen < Bestimmungsgrenze

Für die Auswertung der ermittelten Konzentrationen wurde im Fall der Unterschreitung der Bestimmungsgrenze für jeden Parameter wie folgt vorgegangen:

- Wenn alle gemessenen Konzentrationen eines EZG kleiner Bestimmungsgrenze sind, wurde die Konzentration für dieses EZG gleich 0 gesetzt
- Wenn wenigstens eine Konzentration der Regenereignisse eines EZG größer Bestimmungsgrenze ist, gilt:  $c_{<\text{Bestimmungsgrenze}} = \frac{1}{2} \cdot \text{Bestimmungsgrenze}$

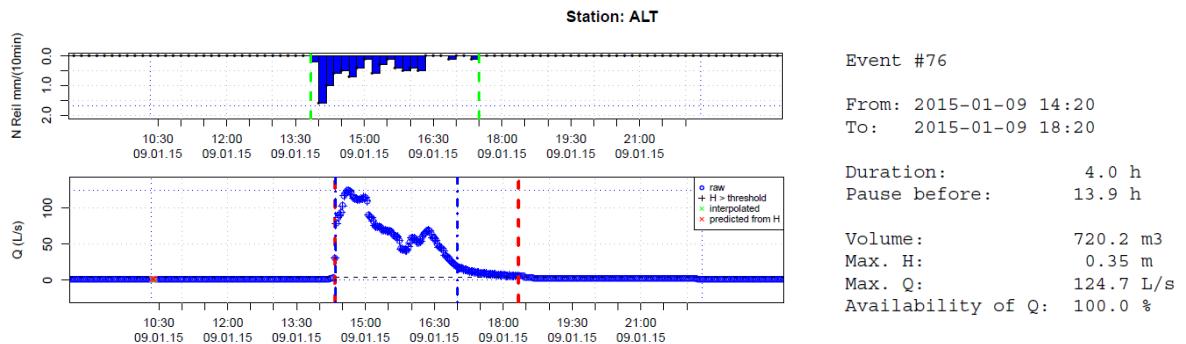
### **2.3.2 Strategie für Analytik**

Die chemische Analytik der Spurenstoffe umfasst zwei Aspekte: die quantitative (Routine)Analytik sowie die qualitative non-target Analytik zur Identifizierung von Stoffen, die nicht im quantitativen Messprogramm enthalten sind („neue Spurenstoffe im Regenablauf“). Im Rahmen der quantitativen Analytik der Mischproben wurden die jeweiligen Spurenstoffgruppen so in Multimethoden zusammengefasst, dass möglichst viele der zuvor aus der Literatur identifizierten Targetanalyten in möglichst wenigen analytischen Messmethoden quantifiziert werden konnten. Eine Übersicht der normierten Messmethoden mit jeweiliger Probenvorbereitung zeigt Tabelle 19 im Anhang 8.1.7. Für die überwiegend in gelöster Form vorliegenden Stoffe der Stoffgruppen Biozide, Organophosphate, Industriechemikalien (ohne Alkylphenole) und Tracersubstanzen (siehe Tabelle 5) wurden dabei die gelösten Konzentrationen ermittelt (Filtration mit 0,2 µm, siehe Tabelle 19), während für die Phthalate, PAK, PCB, PBDE, Alkylphenole und Metalle Gesamtkonzentrationen ermittelt wurden (für Metalle ab April 2015 zusätzlich gelöste Fraktion). Für die analytischen Blindwerte wurde direkt in einem Glasgefäß aufgefangenes Regenwasser verwendet. Zusätzlich wurden Blindwerte des an allen Messstellen eingesetzten Probenehmers SD900 ermittelt, die jedoch auf Grund des Einsatzes von Teflon-beschichteten Probenschläuchen und Pumpenschläuchen aus Silikon sehr niedrig waren. Alle analysierten Regenablaufproben wurden innerhalb von 24h eingesammelt und im Labor gekühlt. Die Erstellung der Mischprobe erfolgte spätestens am darauffolgenden Tag.

Im Rahmen der **non-target-Analytik** wurde je Messstelle eine Probe mit möglichst hohem Konzentrationsniveau mit zwei Methoden qualitativ analysiert und die Massenspektren mit unterschiedlichen Stoffdatenbanken zur Identifizierung verglichen (Einzelheiten in Anhang 8.1.7). Auf diese Weise konnten die Pestizide Simazin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin, die Biozide Octylisothiazolinon (OIT) und Benzisothiazolinon (BIT) sowie Nikotin identifiziert und ins bestehende Messprogramm integriert werden. Außerdem wurden die **Benzalkoniumchloride** (Biozid, z.B. für Ziegeldachimprägnierung verwendet) sowie **Hexa(methoxymethyl)melamine** (Lackzusatzstoff) identifiziert, die jedoch nicht mehr in die bestehenden Messmethoden integriert werden konnten. Eine quantitative Aussage zum Vorkommen dieser Stoffe in Regenablauf konnte deshalb nicht erfolgen.

### **2.4 Durchfluss- und Regendaten**

Die verwendeten **Regendaten** stammen vom mehr als 40 Stationen umfassenden Messnetz der Berliner Wasserbetriebe (Abbildung 48 in Anhang 8.1.6), von denen für jede Messstelle die beste Station durch Korrelation von Regen- und Ablaufvolumen ermittelt wurde (Wit, Reil, Stgl, Kar, siehe 8.1.6 im Anhang). Die mittlere Jahresregenmenge dieser ausgewählten 4 Regenschreiber betrug während der Monitoringzeit 430 mm (bezogen auf 12 Monate), und war somit etwas geringer als üblich (mittlere Jahressumme von 14 Regenschreibern für 2008-2011: 540 mm). **Durchflussdaten** wurden im Regenkanal mit einer zeitlichen Auflösung von 2 Minuten gemessen.



**Abbildung 11:** Ergebnis des Auswertungsskripts für Ereignistrennung und Zuordnung von Regendaten (oben) und Durchflussdaten (unten) für ein Regenereignis am 9.1.2015 mit Kenngrößen zu Regenabfluss im Kanal (Dauer, Trockenwetterdauer, Volumen, max. Wasserstand H und max. Durchfluss Q. Rote Linie: Beginn und Ende des hydraulischen Ereignisses; grüne Linie: Beginn und Ende des Regenereignisses; senkrechte blaue Linie: Beginn und Ende der Probenahme.

Für die automatische Identifizierung und Trennung der Regenereignisse wurde ein R-Skript programmiert, welches die gemessenen Durchfluss- bzw. Regendaten analysiert und grafisch ausgibt (Abbildung 11). Neben einer angewendeten Trenndauer von 2 Stunden wurden dazu die Parameter Mindestwasserstand, Mindestdurchfluss und Mindestvolumen (spezifisch für jede Messstellen) angewendet. Einzelheiten zur Vorgehen für die Ermittlung der optimalen Parameter sind in der Bachelorarbeit von Mark Masch zu finden (Masch 2015). Eine Übersicht der Durchfluss- und Regenparameter aller beprobteten und analysierten Regenereignisse je Messstelle zeigt Tabelle 17 im Anhang 8.1.5.

### 3. Konzentrationen im Regenwasserabfluss

Insgesamt wurden 77 der 106 analysierten chemischen Parameter in wenigstens einer Probe detektiert. Für drei Parametergruppen (Organozinnverbindungen, PBDE, PCB) waren für alle Einzelparameter die gemessenen Konzentrationen < Bestimmungsgrenze, weshalb nach drei Monaten (16 Proben) die Analyse dieser Parametergruppen eingestellt wurde. Auch für den in einer Einzelmethode gemessenen Benzinzuschlagsstoff MTBE waren in diesem Zeitraum alle Konzentrationen < Bestimmungsgrenze, weshalb dieser Parameter bis auf eine weitere Kontrollmessung im Winter nicht weiter analysiert wurde. Das für die Analytik dieser Substanzen eingeplante Budget wurde für eine Erhöhung der Gesamtprobenzahl verwendet.

Für 18 detektierte Parameter waren mehr als 90% der Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze (siehe Tabelle 5). Für Nonylphenol war dies vermutlich deshalb der Fall, weil die Bestimmungsgrenze mit 5 µg/L aus analytischen Gründen sehr hoch war. Vereinzelte positive Befunde (bei 4 von 92 Proben) zeigen zwar, dass der Stoff im Regenwasserabfluss Berlins vorkommen kann, allerdings kann auf Grund dieser dünnen Datenlage keine zufriedenstellende Einschätzung erfolgen, so dass Nonylphenol nicht weiter betrachtet wurde.

#### Leitfähigkeit und pH-Wert

Der Mittelwert des in den Mischproben gemessene pH-Wertes liegt bei  $7,4 \pm 0,7$  ( $n=83$ ) und somit im neutralen Bereich. Dies ist positiv zu bewerten, da der pH-Wert in Regenwasser auch deutlich niedriger (<6) liegen kann (Wicke et al. 2014), was bei Schwermetallen wie Zink oder Kupfer zu einem erhöhten gelösten Anteil führen kann, der leichter bioverfügbar und damit ökotoxisch relevanter sein kann. Im neutralen pH-Bereich dagegen ist ein höherer Anteil partikulär gebunden und kann durch Partikelabtrennung z.B. in einem Bodenfilter zurückgehalten werden.

Die spezifische Leitfähigkeit (normiert auf 25°C) liegt im Mittelwert bei  $190 \pm 186 \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $n=83$ ) und ist somit deutlich niedriger als im Gewässer (Panke: ~900-1000 µS/cm), weshalb sich die Ansteuerung des Probenehmers für die Beprobung von Regenereignissen an der Panke über diesen Parameter angeboten und auch gut funktioniert hat.

#### Standardparameter

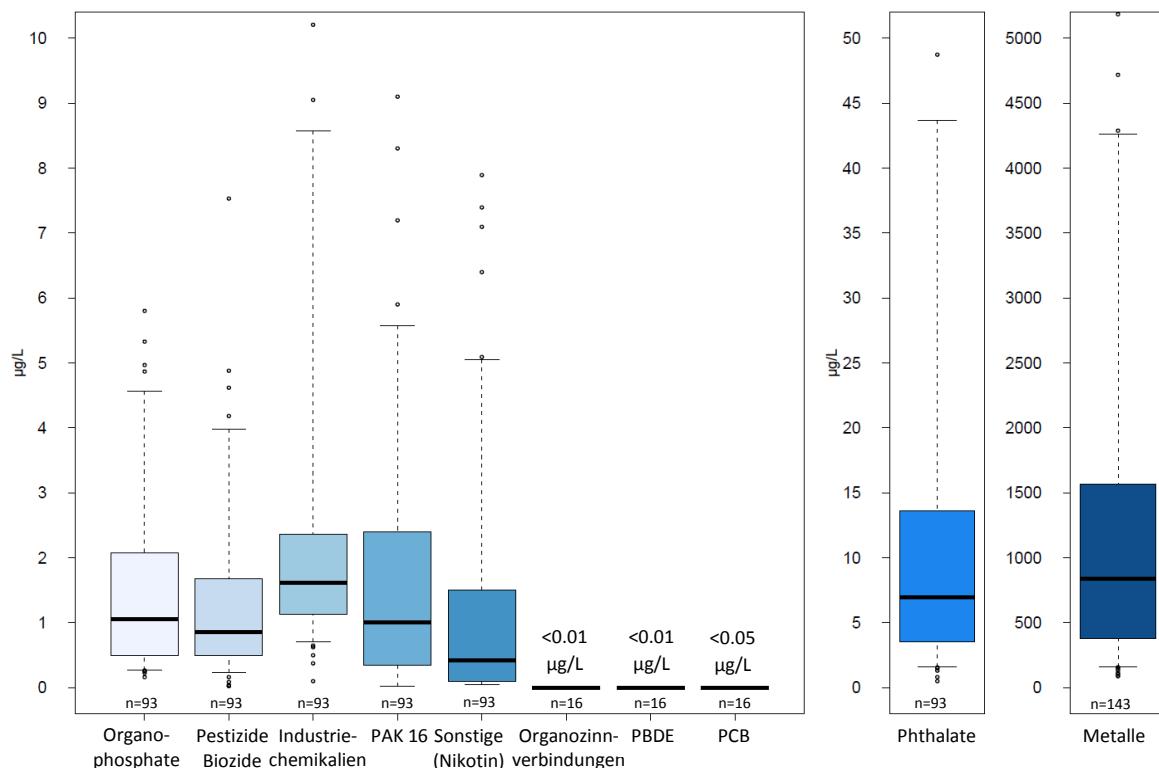
Einen Überblick über Konzentrationen von abfiltrierbaren Stoffen (AFS), chemischem Sauerstoffbedarf (CSB), biologischem Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>), Gesamt-Phosphor, Orthophosphat (PO<sub>4</sub>-P) sowie Ammonium (NH<sub>4</sub>-N, jedoch erst ab Januar 2015) zeigt Tabelle 6 im Vergleich zu früheren Berliner Werten eines ganzjährigen Monitorings in einem 33 ha großen Einzugsgebiet mit Trennkanalisation in Tegel aus dem Jahr 1990 (Heinzmann 1994). Bis auf deutlich höhere AFS-Werte und niedrigere Ammonium-Konzentrationen in der aktuellen Studie liegen die mittleren Konzentrationen erstaunlich dicht beieinander.

**Tabelle 6:** Mittelwerte der Standardparameter aller analysierten Regenereignisse im Vergleich mit Berliner Daten von 1990 (Werte in mg/L).

	Diese Studie		Heinzmann (1994)	
	Jahresmittel	Min - Max	Jahresmittel	Min - Max
<b>Abf. Stoffe</b>	124	0,8 - 1130	70	7 - 446
<b>CSB</b>	115	15 - 601	113	16 - 662
<b>BSB</b>	22	<3 - 160	28	5 - 184
<b>Gesamt-P</b>	0,45	0,047 - 2,2	0,56	0,16 - 2,0
<b>PO<sub>4</sub>-P</b>	0,078	<0,01 - 0,51	0,086	<0,01 - 0,44
<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	0,51	<0,04 - 1,1	1,0	0,2 - 6,9

## Überblick über Spurenstoffgruppen für alle Einzugsgebiete

In Abbildung 12 sind die Konzentrationsbereiche der untersuchten Spurenstoffgruppen (Summe aller Einzelsubstanzen der in Tabelle 5 aufgeführten Parametergruppen) dargestellt. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen zeigen die Metalle mit Summenkonzentrationen (25%-75% Quartil) von etwa 500 bis 1500 µg/L, dominiert von Zink (siehe auch Abbildung 17). 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, siehe Abbildung 13) mit einer Spitzenkonzentration von 110 µg/L. Die Summenkonzentrationen der Organophosphate (Flammschutzmittel), Pestizide/Biozide, Industriechemikalien, PAK16 sowie Sonstige (Nikotin) liegen jeweils bei etwa 0,5-2 µg/L, Einzelwerte deutlich darüber (siehe Whisker und Extrempunkte in Abbildung 12).

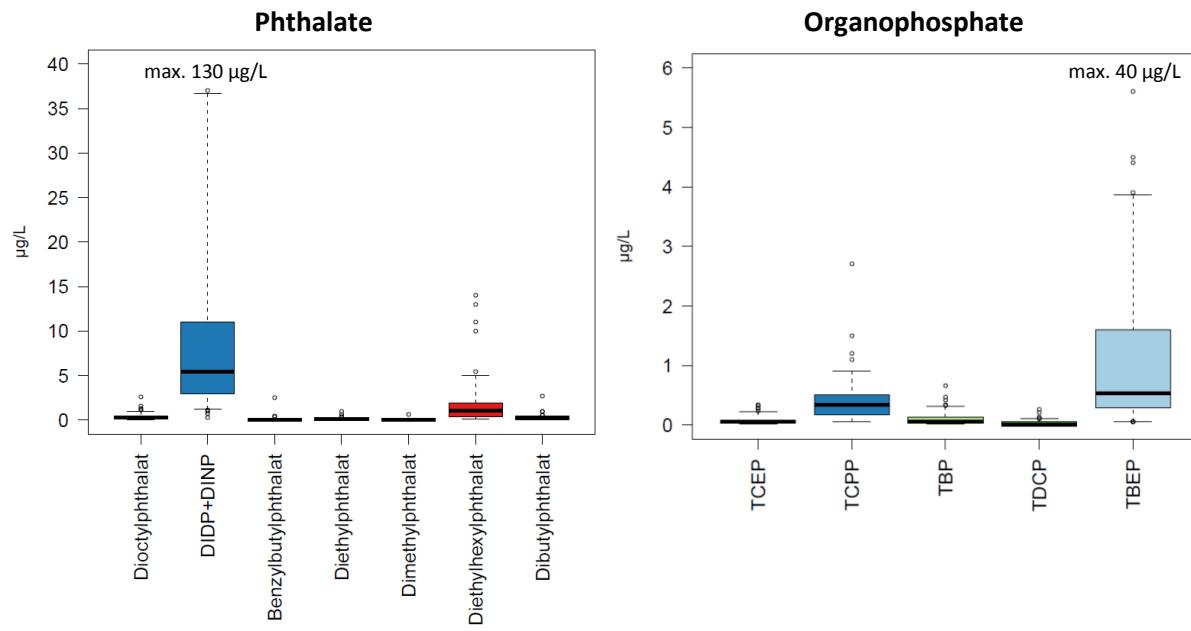


**Abbildung 12:** Boxplots der Summe aller Einzelsubstanzen der untersuchten Spurenstoffgruppen aller EZG (Whisker zeigen 5% bzw. 95% Quantil). Einzelsubstanzen je Parametergruppe sind in Tabelle 5 aufgelistet.

## Einzelstoffe der Spurenstoffgruppen

Zur Identifizierung der dominanten Substanzen aller Spurenstoffgruppen sind in Abbildung 13 bis Abbildung 17 für alle Substanzen mit mindestens einem Messergebnis >Bestimmungsgrenze die Verteilung der Konzentrationen aller Regenwassermischproben gezeigt. Einen Vergleich der Konzentration von Einzelstoffen mit Literaturwerten zeigt Tabelle 23 in Anhang 8.2.3.

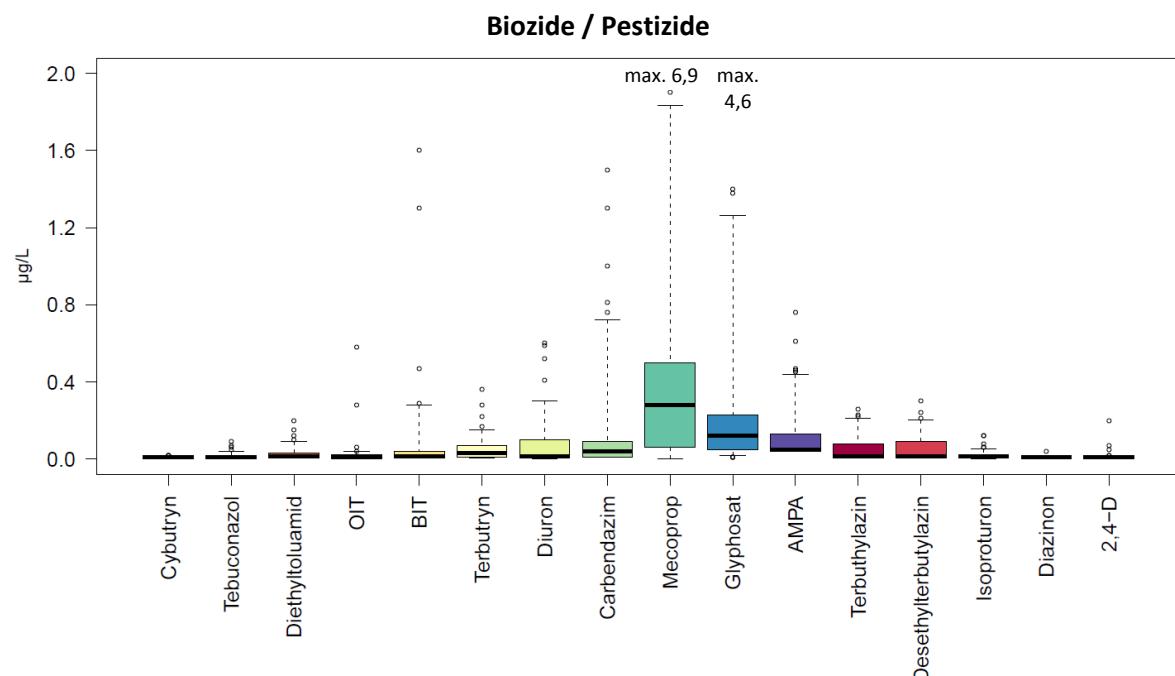
Bei den **Phthalaten** werden die höchsten Konzentrationen für die Summe von Diisodecylphthalat (DIDP) und Diisononylphthalat (DINP) gemessen (Median: 5,4 µg/Lm Mean: 11,7 µg/L), gefolgt vom prioritären Stoff Diethylhexylphthalat (DEHP, Median: 1,1 µg/L, Mean: 1,7 µg/L, UQN=1,3 µg/L). Alle anderen untersuchten Phthalate spielen nur eine untergeordnete Rolle (Abbildung 13). Alle drei Substanzen werden in großen Mengen (>100,000 t/a in EU) als Weichmacher insbesondere für die Produktion von PVC verwendet, wobei DIDP und DINP seit einigen Jahren verstärkt als Ersatz für DEHP eingesetzt werden (Gesamtpthalatverbrauch der EU von 1999 bis 2006: Anstieg DIDP/DINP-Anteil von 35% auf 60%; Verringerung DEHP-Anteil von 42% auf 21%; Bartolomé et al. (2012)). DIDP wird momentan als (öko)toxikologisch nicht relevant eingestuft (European\_Chemicals\_Bureau 2003).



**Abbildung 13:** Konzentrationen detekтирter Phthalate bzw. Organophosphate aller EZG (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

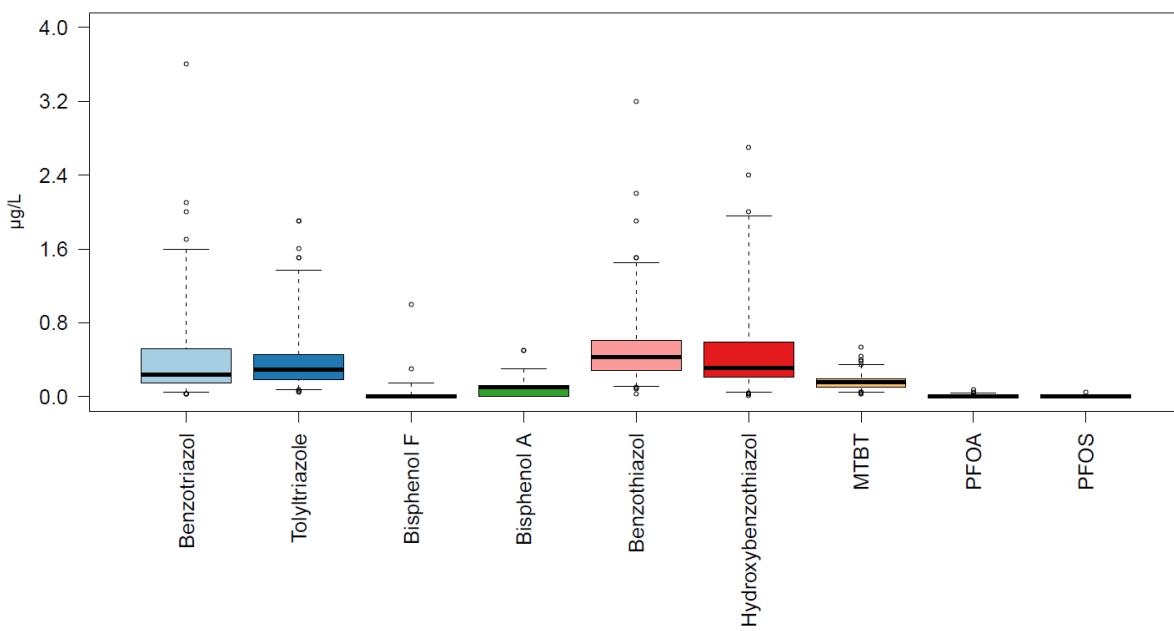
Auch bei den **Organophosphaten** werden alle analysierten Substanzen im Regenwasserablauf detektiert, dominiert von TBEP (Median: 0,54 µg/L, Mean: 1,5 µg/L, maximale Einzelkonzentrationen bis 40 µg/L) und TCPP (Median: 0,34 µg/L, Mean: 0,4 µg/L). Alle anderen untersuchten Organophosphate spielen im Regenwasserabfluss nur eine untergeordnete Rolle (Abbildung 13). Eingesetzt werden diese Stoffe in großen Mengen (>90.000 t/a in EU allein für die chlorierten Organophosphate) u.a. als Flammschutzmittel in Schaum- und Dämmstoffen, Weichmacher, sowie als Zusätze in Polyesterharzen in der Bauindustrie (einschließlich Drainagerinnen) und Beschichtungen (Regnery & Püttmann 2010a).

Bei den **Bioziden** wurden insgesamt 16 der 20 analysierten Substanzen detektiert (Abbildung 14). Nur bei Imidacloprid, Thiacloprid, Simazin und 2,6-Dichlorbenzamid (DCBA) waren alle gemessenen Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 5). Die höchsten Konzentrationen



**Abbildung 14:** Konzentrationen detekтирter Biozide/Pestizide aller EZG (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

### Industriechemikalien

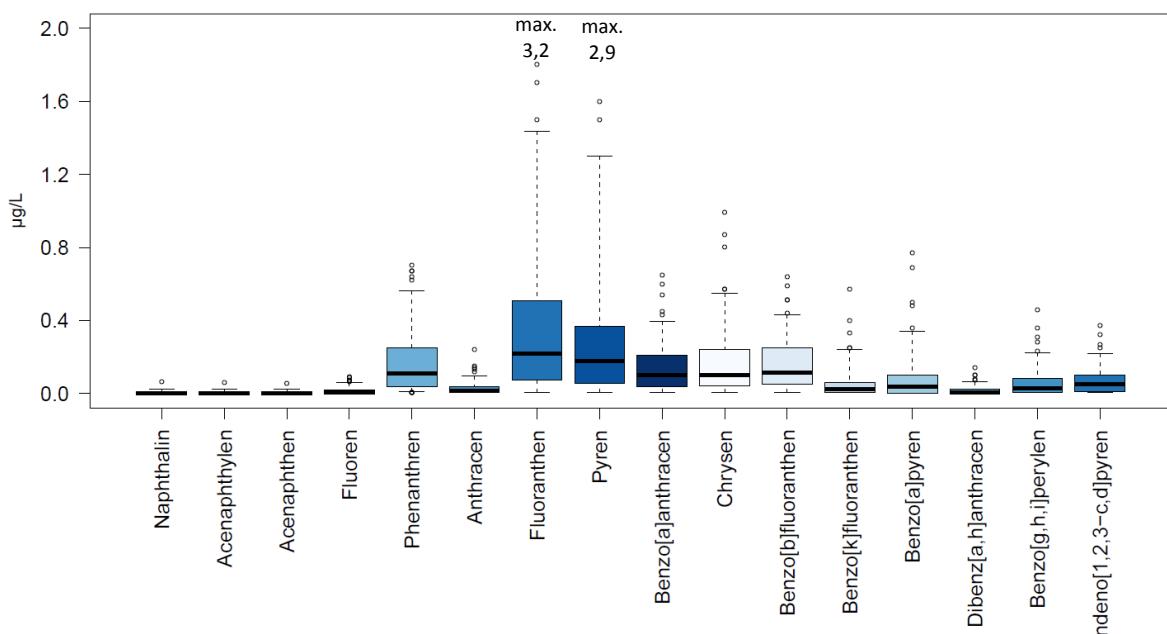


**Abbildung 15:** Konzentrationen detektierter Industriechemikalien aller EZG (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

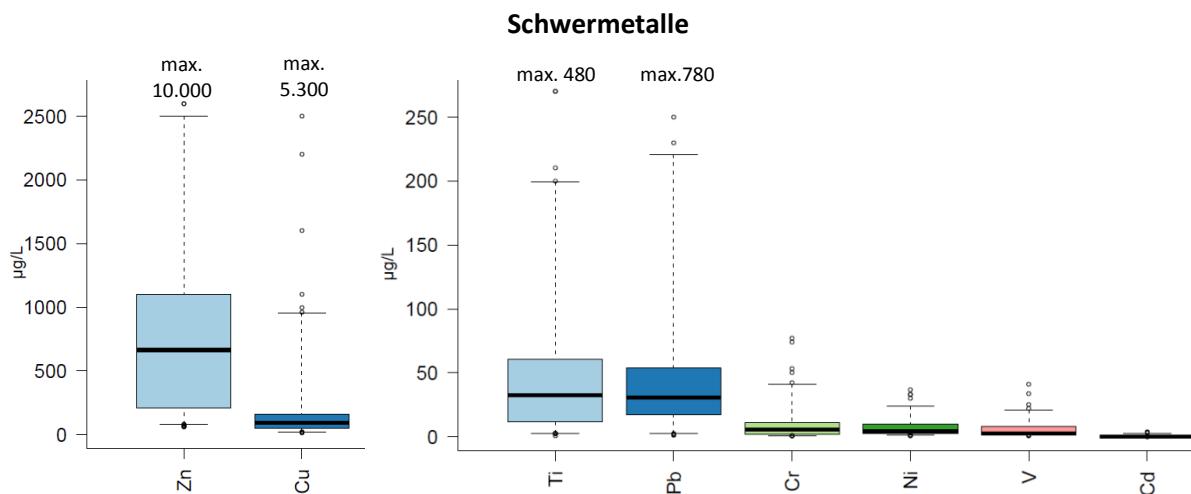
wurden für das in Bitumenbahnen als Durchwurzelungsschutz eingesetzte Biozid Mecoprop gefunden mit Maximalkonzentrationen bis 6,9  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Median: 0,28  $\mu\text{g}/\text{L}$ , Mean: 0,51  $\mu\text{g}/\text{L}$ ). Auch die in Dach- und Fassadenfarben, Mauerschutzmitteln und Dichtmassen als Biozide eingesetzten Substanzen Carbendazim, Diuron und Terbutryn wurden oft im Regenablauf detektiert, insbesondere im Einzugsgebiet ALT (siehe 3.1.4). Bei den Pflanzenschutzmitteln traten die höchsten Konzentrationen bei Glyphosat und seinem Metaboliten AMPA auf, bei Glyphosat mit Spitzenkonzentrationen bis 4,6  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Median: 0,12  $\mu\text{g}/\text{L}$ , Mean: 0,34  $\mu\text{g}/\text{L}$ ).

Die als **Industriechemikalien** bezeichnete Gruppe von Substanzen wird dominiert durch das als Vulkanisierbeschleuniger eingesetzte Benzothiazol und dessen Metabolite Hydroxybenzothiazol und MTBT (in Summe: Median: 0,9  $\mu\text{g}/\text{L}$ , Mean: 1,3  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) sowie das als Korrosionsschutzmittel in

### Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)



**Abbildung 16:** Konzentrationen detektierter PAK aller EZG (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).



**Abbildung 17:** Konzentrationen detektierter Schwermetalle aller EZG (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

Schmiermitteln und Kühlflüssigkeiten eingesetzte Benzotriazol mit den Tolytriazolen als Metaboliten. PFOS, PFOA und die Bisphenole A+F spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Die Verteilung der **polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)**, die insbesondere durch unvollständige Verbrennung über den Verkehr oder auch atmosphärische Deposition in urbanen Regenablauf gelangen können, ist in Abbildung 16 dargestellt. Die höchsten Konzentrationen wurden für den prioritären Stoff Fluoranthen (ZHK-UQN: 0,12 µg/L) mit Spitzenkonzentrationen von 3,2 µg/L gefunden (Median: 0,22 µg/L, Mean: 0,4 µg/L), gefolgt von Pyren, Benzo-[b]fluoranthen, Phenanthren, Chrysen und Benzo[a]anthracen. Aber auch die ebenfalls in der Liste der prioritären Stoffe enthaltenen PAK Benzo[a]pyren, Benzo[g,h,i]perylene und Indeno[1,2,3-c,d]pyren erreichen relevante Konzentrationen oberhalb der Umweltqualitätsnormen.

Bei den in Abbildung 17 dargestellten **Schwermetallen** erreicht Zink die mit Abstand höchsten Konzentrationen mit Maximalwerten von 10,000 µg/L (Median: 665 µg/L, Mean: 955 µg/L). Quellen für Zink in urbanem Regenablauf sind hauptsächlich verzinkte Baumaterialien (z.B. Metalldächer, Regenrinnen) und Reifenabrieb. Des weiteren treten Kupfer (Median: 91 µg/L, Mean: 253 µg/L), Titan (Median: 33 µg/L, Mean: 55 µg/L) und Blei (Median: 31 µg/L, Mean: 68 µg/L) in höheren Konzentrationen im Regenablauf auf. Chrom, Nickel und Cadmium treten zwar in deutlich niedrigeren Konzentrationen auf, diese liegen jedoch im Bereich von Umweltqualitätsnormen der EU-Richtlinie (Cd, Ni) bzw. Orientierungswerten der LAWA (Zielvorgabe für Chrom aktuell 10 µg/L, nach aktueller Überarbeitung bei 3,4 µg/L).

In den letzten 3 Monaten des Monitoring (28 Proben) wurden neben den Gesamtkonzentrationen für die Schwermetalle auch gelöste Konzentrationen ermittelt. Einen Überblick über die mittleren Anteile der Gelöstfraktion gibt Tabelle 7. Bis auf Blei (9%), Titan (15%) und Chrom (21%) liegen die Anteile gelöster Metalle alle >30% mit einem Maximum für Zink (~50%). Dies ist insbesondere im Hinblick auf Maßnahmen zur Entfernung von Schadstoffen aus dem Regenwasser relevant, da diese in der Regel die gelöste Fraktion nicht entfernen können. Zudem ist auf Grund der größeren Bioverfügbarkeit der in Lösung befindlichen Metalle dieser Anteil hinsichtlich ökotoxikologischer Beurteilungen von Bedeutung.

**Tabelle 7:** Mittlere Schwermetallkonzentrationen und Anteil der gelösten Fraktion für Regenereignisse, in denen neben den Gesamtkonzentrationen auch gelöste Konzentrationen gemessen wurden (n=28).

	Zink	Kupfer	Titan	Blei	Nickel	Chrom	Vanadium	Cadmium
<b>Mittelwert [µg/L]</b>	1321	391	67	92	7.6	10.5	6.4	0.70
<b>Anteil gelöst [%]</b>	48%	33%	15%	9%	44%	21%	33%	36%

### 3.1 Konzentrationen nach Einzugsgebieten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mischproben getrennt nach den untersuchten Einzugsgebieten Altbau (ALT), Neubau (NEU), Einfamilienhäuser (EFH), Gewerbe (GEW) und Straßenablauf (STR) dargestellt. Die entsprechenden Zahlen für Mittelwert, Standardabweichung, Maximum und Probenanzahl ist für jeden Parameter im Anhang 8.2 in Tabelle 21 zu finden (Boxplots der Einzelsubstanzen nach Einzugsgebiet befinden sich ebenfalls in Anhang 8.2). Darüber hinaus wurde durch eine Varianzanalyse (z.B. Kruskal-Wallis-Test) festgestellt, ob sich die Konzentrationen zwischen den Einzugsgebieten statistisch signifikant unterscheiden (Einzelheiten in Dick (2015)). Dabei hat sich gezeigt, dass von den 77 detektierten Parametern bei 46 signifikante Unterschiede zwischen den Einzugsgebieten bestehen (siehe Matrix in Tabelle 20 im Anhang 8.2), während nur bei 7 Parametern keine signifikanten Unterschiede bestehen (Nikotin, Terbuthylazin, Desethylterbuthylazin, Phenylphenol, DEET, TnBP und TCEP). Bei den restlichen 24 Stoffen gibt es zu wenige Messwerte >Bestimmungsgrenze, um eine Aussage treffen zu können.

Zusätzlich wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt um zu zeigen, ob sich die Konzentrationsunterschiede zwischen den Messstellen mit Parametern der Einzugsgebiete (z.B. Dachanteil, Verkehrsichte, Anteil versiegelter Flächen, angeschlossene Fassadenfläche) erklären lassen. Relevante Ergebnisse werden bei den jeweiligen Stoffen erwähnt, Einzelheiten hierzu sind ebenfalls in der Masterarbeit von Robert Dick zu finden (Dick 2015).

#### 3.1.1 Standardparameter

Die Einzugsgebiets-spezifischen Konzentrationen der Standardparameter AFS, CSB, BSB<sub>5</sub>, P und PO<sub>4</sub> sind in Abbildung 18 dargestellt. Auffällig sind die signifikant erhöhten CSB und AFS Konzentrationen im Straßenablauf (Median für beide Parameter bei etwa 200 mg/L) die sich wahrscheinlich auf verkehrsbürtige Partikel (z.B. Brems- und Reifenabrieb, Verbrennungsrückstände) zurückführen lassen. Die erhöhten BSB<sub>5</sub>-Konzentrationen im Einzugsgebiet ALT spiegeln vermutlich den Einfluss des aus Fehlanschlüssen in den Regenkanal gelangenden Abwassers wieder (siehe auch 2.1.2.1 und 3.1.2). Für Orthophosphat wurden etwas höhere Konzentrationen im Einzugsgebiet EFH gemessen, eventuell durch höheren Baumbestand oder auch Oberflächenablauf von in den Gärten eingesetzten Düngern.

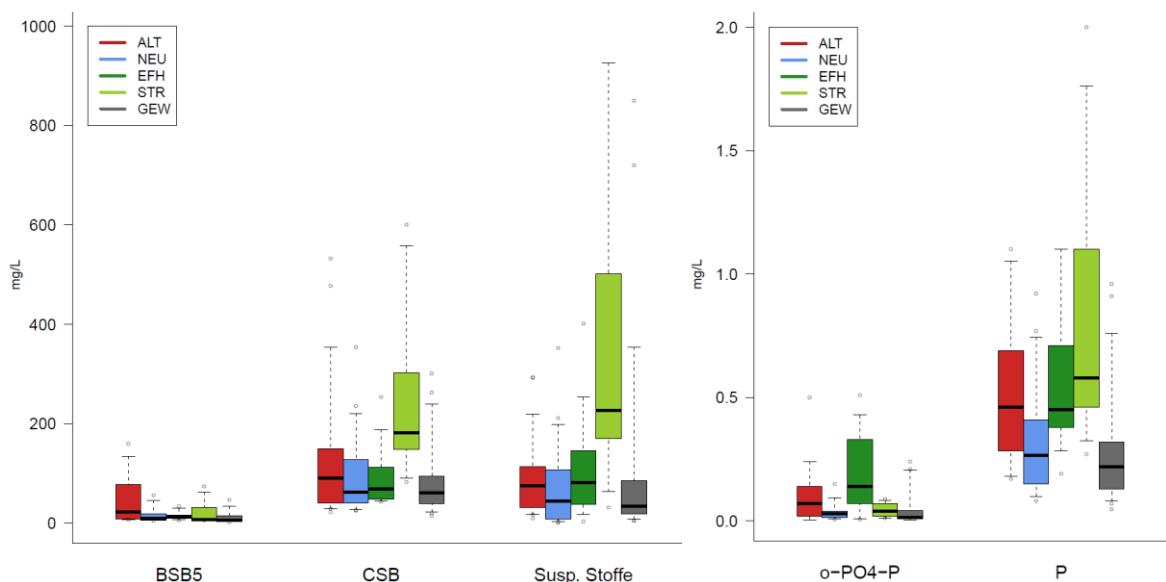
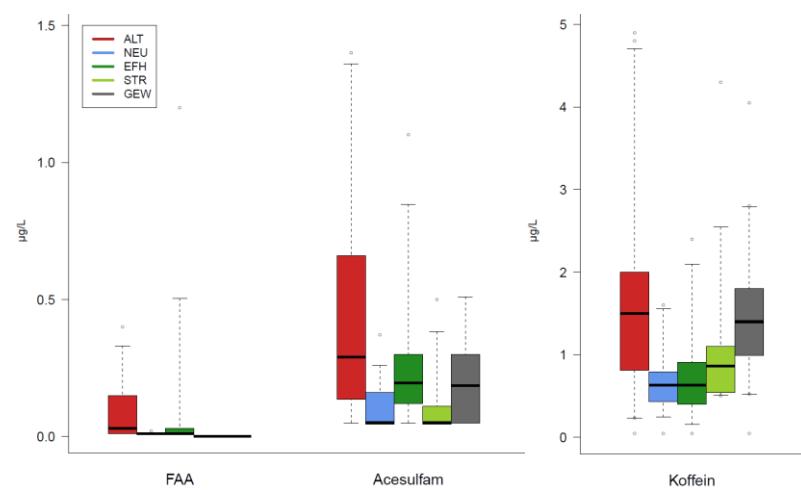


Abbildung 18: Konzentrationen der Standardparameter nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

### 3.1.2 Tracersubstanzen

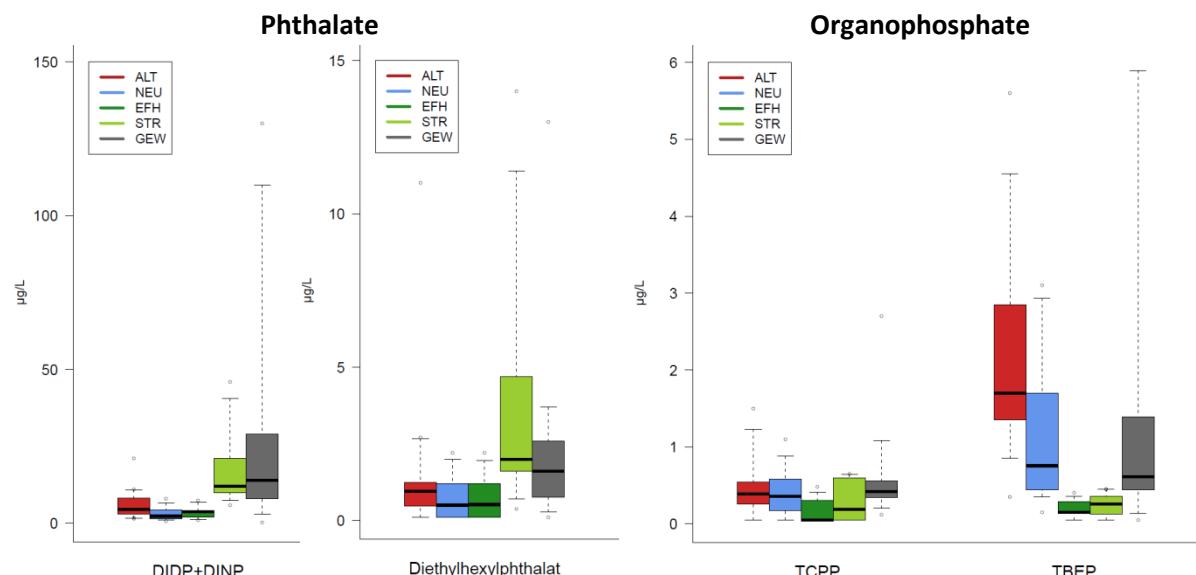
Im Rahmen des Projektes wurden mehrere Spurenstoffe als Indikator für Abwasser eingesetzt, das durch Fehlanschlüsse auch in Regenwasserkänele der Trennkanalisation gelangen kann. An der Messstelle ALT hat sich bereits nach den ersten Wartungsbesuchen gezeigt, dass es Fehlanschlüsse im Einzugsgebiet geben muss (regelmäßige Akkumulation von Toilettenpapier an Probenahmeschlauch und Schwelle nach Regenereignissen). Der Schmerzmittelmetabolit FAA hat sich dabei als am besten geeigneter Tracer für Abwasser im Regenwasser gezeigt, der fast ausschließlich im EZG ALT detektiert wurde (Abbildung 19; der einzelne hohe Wert in EFH im August könnte aus einer unrechtmäßig entsorgten Wohnwagentoilette stammen). Für Acetsulfam und Koffein sind auch andere Eintragspfade wie auf Straße oder Bürgersteig entleerte Kaffee- oder Getränkereste bzw. Kaugummireste denkbar, so dass diese keine zuverlässigen Tracer für Abwasser darstellten.



**Abbildung 19:** Konzentrationen der Tracer nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

### 3.1.3 Phthalate und Organophosphate

Diethylhexylphthalat (DEHP) und DIDP/DINP wurden beide verstärkt in den Einzugsgebieten GEW und STR detektiert (Abbildung 20). Insbesondere für DEHP hat die EZG-Korrelationsanalyse außerdem einen guten Zusammenhang mit der Verkehrsdichte der einzelnen EZGs gezeigt ( $r^2=0,98$ , siehe Abbildung 59 im Anhang 8.2.2), was eine Verkehrsbürtigkeit dieses Stoffes als Quelle vermuten lässt. Dies bestätigt eine schwedische Studie von Björklund et al. (2009), in der ebenfalls die höchsten Konzentrationen für DINP, DIDP und DEHP im verkehrsreichsten der 3 untersuchten



**Abbildung 20:** Konzentrationen der Phthalate DIDP/DINP und DEHP sowie der Organophosphate TCPP und TBEP nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

Einzufließgebiete gefunden wurden und der Verkehr als Quelle vermutet wird.

Das unter anderem als Flammschutzmittel eingesetzte Organophosphat TBEP zeigt im EZG ALT die höchsten Konzentrationen. Eine Ursache könnte in diesem Gebiet der in den letzten Jahren und auch aktuell erfolgte verstärkte Einsatz von Bau- und Dämmstoffen durch Altbausanierungsmaßnahmen bzw. Neubauten (Lückenschluss) sein. Auch ein während Baumaßnahmen im Monitoringzeitraum erfolgter Eintrag von Resten des Bauzuschnitts ist denkbar. Es wurde eine recht gute Korrelation mit der Putzfassadenfläche gefunden ( $r^2=0,85$ , siehe Abbildung 59 im Anhang 8.2.2). TBEP wird außerdem als Weichmacher und in Bodenpflegemitteln eingesetzt.

Für das chlorierte Organophosphat TCPP (Flammschutzmittel) liegen die Konzentrationsniveaus in den fünf Einzufließgebieten viel dichter beieinander, die mittleren Konzentrationen schwanken zwischen 0,17 µg/L (EFH) und 0,56 µg/L (GEW).

### 3.1.4 Biozide/Pestizide

Das Auftreten der Biozide/Pestizide ist sehr vom jeweiligen Stoff und Einsatzgebiet abhängig (Abbildung 21) und wird für die relevantesten Stoffe nachfolgend separat dargestellt.

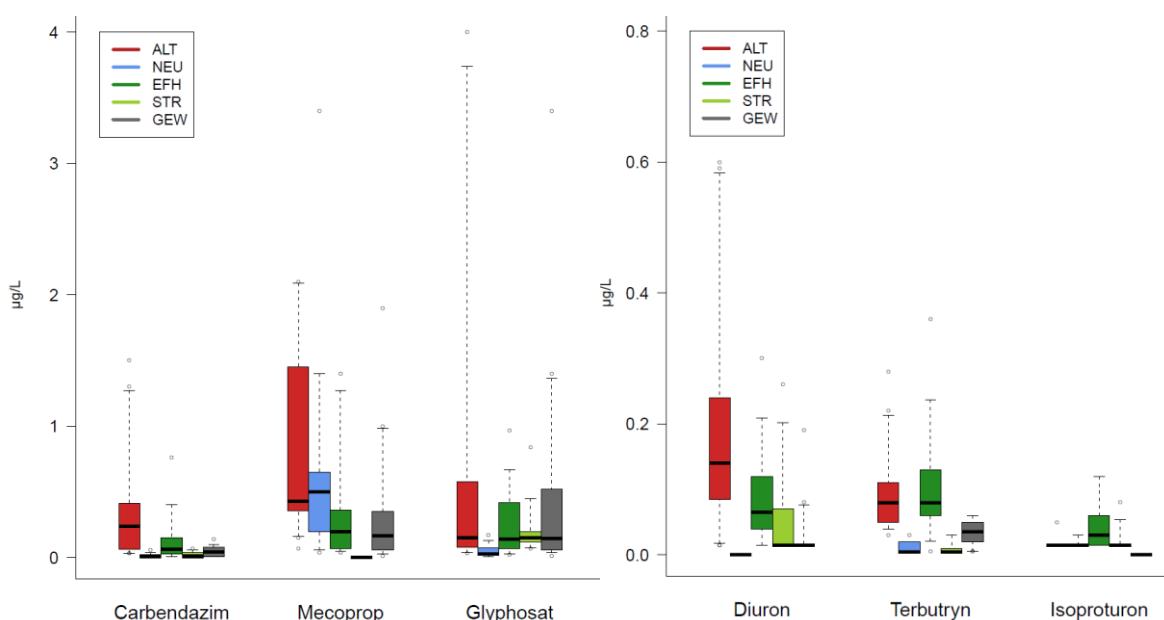


Abbildung 21: Konzentrationen ausgewählter Biozide/Pestizide nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil)

#### Carbendazim

Das als Fungizid im Fassadenschutz und in Dichtmassen eingesetzte Carbendazim zeigt die höchsten Konzentrationen im EZG ALT. Insbesondere bei nachträglicher Gebäudedämmung von Altbauten werden fungizide Zusatzstoffe in Fassadenfarben bzw. Putzstoffen eingesetzt, da Feuchtigkeit schneller an der Außenseite der gedämmten Wand kondensiert (schnellere Taupunktunterschreitung durch kältere Oberfläche der gedämmten Oberfläche) und zu einer verstärkten Schimmelbildung führen kann. Die Korrelationsanalyse hat einen Zusammenhang zwischen Konzentration und Putzfassadenanteil ergeben ( $r^2=0,85$ , Abbildung 59 in Anhang 8.2.2).

#### Mecoprop

Der urbane Einsatz von Mecoprop erfolgt hauptsächlich als Additiv in Bitumenbahnen zum Durchwurzelungsschutz (Bucheli et al. 1998), jedoch werden Mecoprop-haltige Bitumenbahnen auch oft eingesetzt, wenn kein Durchwurzelungsschutz notwendig ist. Neben hohen Konzentrationen in den ersten Monaten neu verlegter Bitumenbahnen (>100 µg/L) kommt es auch nach mehr als 10 Jahren noch zu erhöhten Konzentrationen im Dachablauf (Riechel et al. 2015a). Dementsprechend

ist in allen Einzugsgebieten mit angeschlossenen Dachflächen (alle außer STR) Mecoprop im Regenablauf zu finden mit den höchsten Konzentrationsniveaus in den EZG ALT und NEU. Dies wird auf den hohen Bitumendachanteil (im Rahmen der EZG-Korrelationsanalyse aus Luftbildauswertungen abgeschätzt; Details in Dick (2015)) zurückgeführt. Um unnötige Emissionen von Mecoprop aus Bitumenbahnen zu vermeiden, hat der Berliner Senat Handlungsempfehlungen herausgegeben (SenStadtUm 2013).

#### Glyphosat

Dieses als Breitbandherbizid eingesetzte Pestizid wurde in allen Einzugsgebieten gefunden mit recht ähnlichen Mediankonzentrationen von etwa 0,15 µg/L, allerdings teilweise hohen Einzelkonzentrationen (4,6 und 3,4 für ALT bzw. GEW). Der Eintrag wird auf hauptsächlich zwei Arten vermutet. So wird Glyphosat zur Gehwegsbehandlung durch die Berliner Stadtreinigung (BSR) eingesetzt, allerdings nur in bedürftigen Abschnitten und nach Genehmigung durch das Pflanzenschutzamt. Insbesondere lassen sich die hohen Konzentrationen von Glyphosat an der Messstelle ALT am 13. Juni 2015 (siehe Abbildung 49 im Anhang) mit einer zuvor erfolgten Glyphosatbehandlung des Gehweges durch die BSR in der vollständig im Einzugsgebiet liegenden Maximilianstraße in Kalenderwoche 22 erklären (pers. Komm. Herr Boas, Pflanzenschutzamt Berlin). Der größte Anteil von Glyphosat wird allerdings laut Aussage von Herrn Boas durch die nicht erlaubte Anwendung auf „Nichtkulturland“ (z.B. Hofflächen, Gehwege) durch Privatanwender, Hauswarte oder Ladenbesitzer ausgebracht, um diese unkrautfrei zu halten (erlaubt ist die Anwendung von frei verkäuflichen Glyphosatprodukten nur im Gartenbereich). Vermutlich ist so der diffuse Eintrag in allen Einzugsgebieten zu erklären, einschließlich der hohen Glyphosat-Konzentration im EZG GEW Ende April. Glyphosat wird außerdem auf Bahngleisen eingesetzt.

#### Diuron

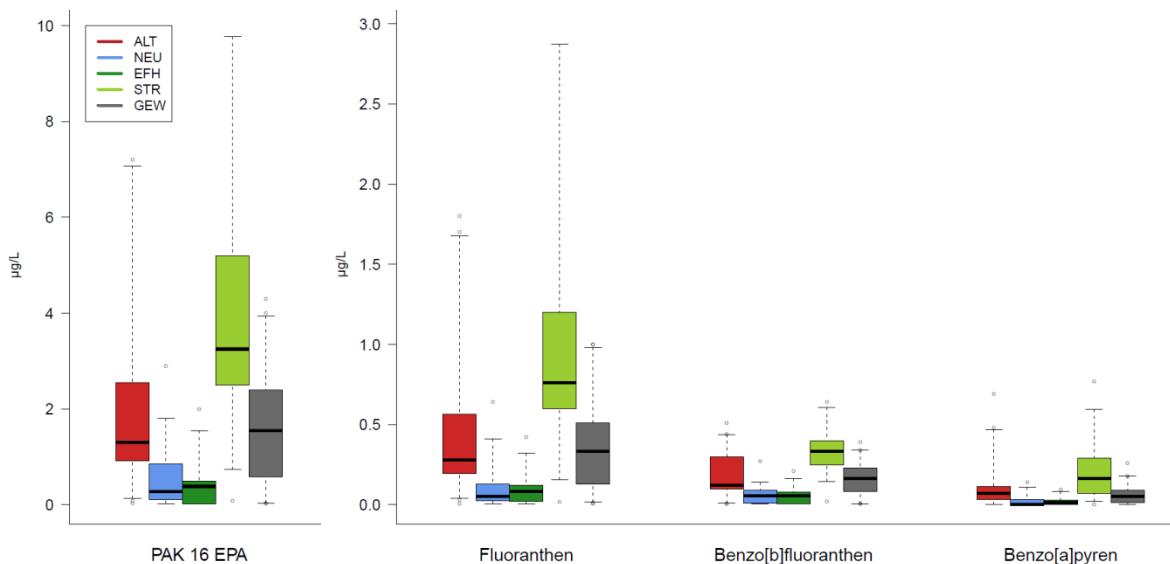
Das in Dach- und Fassadenfarben eingesetzte Biozid Diuron wird im Regenablauf des EZG ALT in den höchsten Konzentrationen gemessen (Mittelwert: 0,2 µg/L). Es wird vermutet, dass dies auf die in diesem Gebiet verstärkt erfolgte Altbausanierung der letzten 10 Jahre zurückgeführt werden kann. Für das Auftreten von Diuron in Straßenablauf (STR) an 3 Tagen im März bzw. Juni gibt es bis jetzt keine Erklärung. Wie bei Carbendazim wurde ein Zusammenhang mit der Putzfassadenfläche gefunden ( $r^2=0,7$ , siehe Abbildung 59 in Anhang 8.2.2).

#### Terbutryn

Terbutryn wird in Dach- und Fassadenfarben als Biozid eingesetzt, um unerwünschten Bewuchs zu vermeiden. Ein verbreitetes Anwendungsgebiet Terbutryn-haltiger Dachfarben sind dabei Produkte zur Renovierung von Beton- und Tondachziegeln mit Schutz vor Algen, Moos und Flechten (z.B. MIPA WBS Dachfarbe). Das erhöhte Auftreten in den EZG ALT und EFH (mittlere Konzentrationen ~0,1 µg/L), die beide einen hohen Anteil an Ziegeldächern aufweisen (Anteil an angeschlossener versiegelter Fläche von 25-35%) deutet darauf hin, dass in den untersuchten Einzugsgebieten Terbutryn überwiegend durch den Einsatz von auf Dachziegeln eingesetzter Dachfarbe in den Regenablauf gelangt (Korrelation mit Ziegeldachanteil:  $r^2=0,88$ , schlechte Korrelation mit Putzfassadenfläche:  $r^2=0,43$ , siehe Abbildung 59 in Anhang 8.2.2).

#### Isoproturon

Das gegen Gräser in der Landwirtschaft eingesetzte Herbizid Isoproturon wird fast ausschließlich im Einzugsgebiet EFH detektiert (Abbildung 21) und dort in niedrigen mittleren Konzentrationen von 0,05 µg/L. Dies ist insofern interessant, als dass Isoproturon laut Auskunft des Pflanzenschutzamtes nicht zur Anwendung im Haus- und Kleingartenbereich zugelassen und somit Isoproturon-haltige Produkte nicht frei käuflich sind. Eine Anwendung im Hausegarten durch über das Internet bezogene Produkte kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Isoproturon wird zudem teilweise in Fassadenfarben/-putz als Algizid eingesetzt.



**Abbildung 22:** Konzentrationen ausgewählter PAK nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

#### Terbuthylazin

Terbuthylazin und dessen Metabolit Desethylterbuthylazin trat in allen EZG hauptsächlich im Mai und Juni 2015 auf (siehe Abbildung 50 im Anhang). Dies war insofern überraschend, als dass das Haupteinsatzgebiet für Terbuthylazin die Bekämpfung von Unkraut beim Anbau von Mais ist und keine frei käuflichen Produkte für den Kleingartenbedarf erhältlich sind (pers. Komm. Herr. Boas, Pflanzenschutzamt Berlin). Allerdings wurde von Chevreuil et al. (1996) gezeigt, dass Terbuthylazin im Frühsommer über atmosphärische Deposition in urbane Gebiete (Paris) eingetragen werden kann mit maximalen Fallout-Konzentrationen im Juni, die mit 0,12 µg/L in der gleichen Größenordnung liegen wie die im Rahmen von OgRe in allen EZG gemessenen Konzentrationen.

#### **3.1.5 PAK**

Die Aufteilung der PAK-Konzentrationen auf die Einzugsgebiete ist für die Summe der 16 EPA-PAK als auch für drei Beispieldaten in Abbildung 22 dargestellt. Wie zu sehen, ist das Verteilungsmuster in allen Fällen sehr ähnlich (auch für die anderen detektierten PAK – siehe Abbildung 56 und Abbildung 57 im Anhang). Höchste Konzentrationen (Median für Summe der PAK >3 µg/L) wurden im Straßenablauf detektiert, was nicht sehr überrascht, da der Verkehr über den Eintrag unvollständiger Verbrennungsprodukte eine bedeutende Quelle für PAK darstellt. Erhöhte Konzentrationen für PAK (Median PAK16: 1,3-1,5 µg/L) wurden auch in den EZG ALT und GEW gefunden, die beide mit der Wollankstraße bzw. der Holzhauser Straße eine vielbefahrene Straße im Einzugsgebiet aufweisen. Eine gute Korrelation zwischen der Verkehrsdichte in den EZG und PAK16 ( $r^2=0,83$ , siehe Abbildung 59 in Anhang 8.2.2) unterstützt ebenfalls diesen Zusammenhang. Eine ebenfalls gute Korrelation der PAK16 Konzentrationen mit der versiegelten Fläche ( $r^2=0,88$ , siehe Abbildung 59) deutet darauf hin, dass auch atmosphärische Deposition eine Rolle spielt.

#### **3.1.6 Sonstige organische Spurenstoffe**

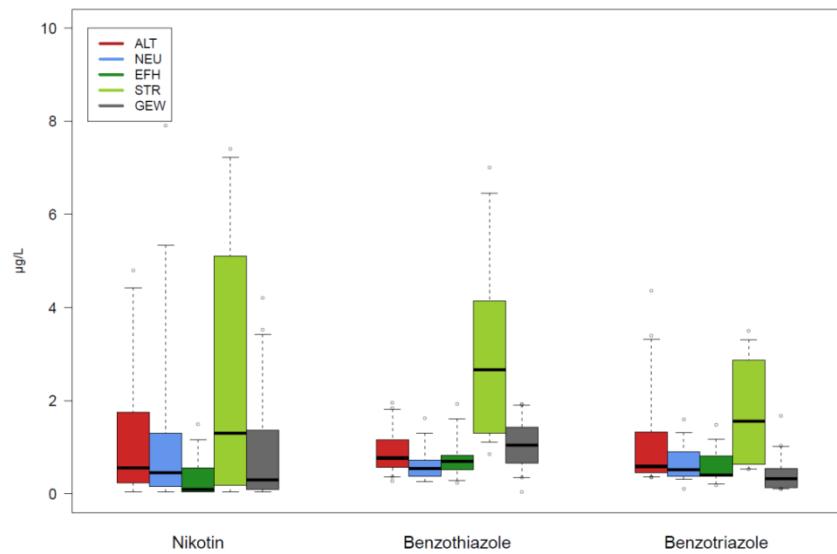
**Nikotin** wird im Regenablauf aller Einzugsgebiete ohne statistisch signifikante Unterschiede zwischen den EZG und in mittleren Konzentrationen von 0,4 µg/L (EFH) bis 2,6 µg/L (STR) detektiert (Abbildung 23). Das Auftreten der höchsten Konzentrationen im Straßenablauf (STR, maximale Konzentration: 7,4 µg/L) sowie ein positiver Zusammenhang mit dem Straßenanteil der EZG ( $r^2=0,62$ , siehe Abbildung 59) legen nahe, dass Nikotin über auf Straßen und Fußwege entsorgte Zigarettenkippen in den Regenablauf gelangt, aus denen mehr als 50% des enthaltenen Nikotins bei Regen innerhalb von 30 Minuten herausgelöst wird (Roder Green et al. 2014).

**Benzothiazole** (Summe aus Benzothiazol und den Metaboliten Hydroxybenzothiazol und Methylthiobenzothiazol) traten im Regenwasser des Straßenablauf in deutlich höheren Konzentrationen im Vergleich zu den anderen EZG auf (Abbildung 23). Dabei wurden mittlere Konzentrationen von 3,1 µg/L erreicht. Da Benzothiazole als Vulkanisationsbeschleuniger in Gummimaterialien eingesetzt werden, können sie über Reifenabrieb in den Regenablauf gelangen, was durch eine gute Korrelation zwischen den Mediankonzentrationen und der Verkehrsdichte der Einzugsgebiete bestätigt wird ( $r^2=0.85$ , siehe Abbildung 59 in 8.2.2).

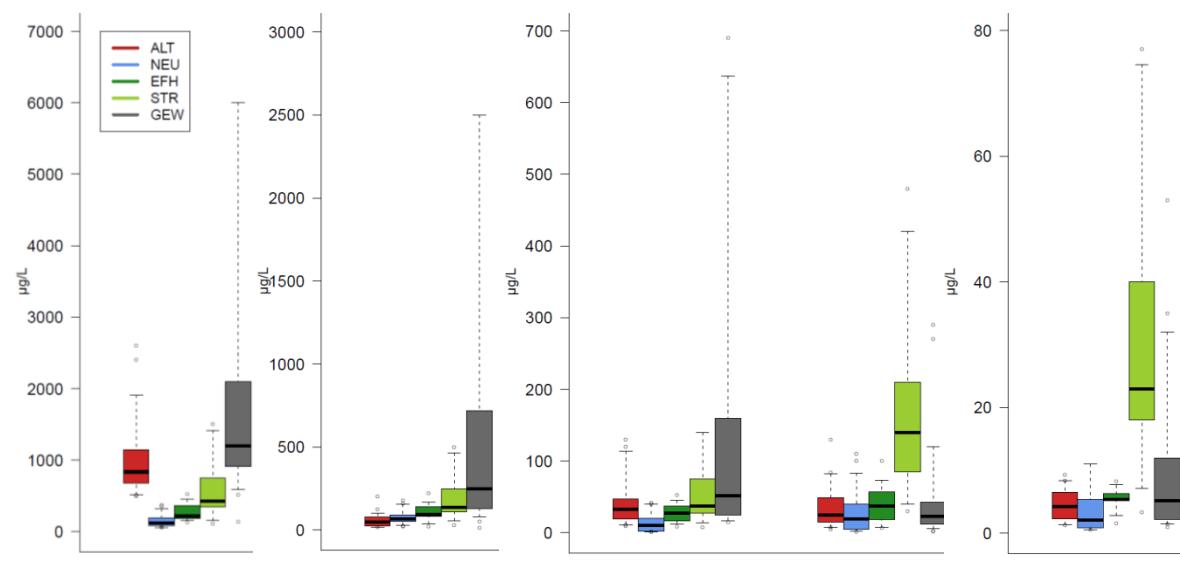
Die als Korrosionsschutzmittel z.B. in Frostschutzmitteln und Kühlschmiermitteln eingesetzten **Benzotriazole** (Summe aus Benzotriazol und den Tolyltriazolen) wurden ebenfalls im Straßenablauf in den höchsten Konzentrationen gemessen, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei Benzothiazol (Abbildung 23). Auch der Zusammenhang mit der Verkehrsdichte ist nicht so deutlich ausgeprägt ( $r^2=0.43$ ). Da Benzotriazole durch den Einsatz in Geschirrspültabs über Kläranlagenablauf in die Gewässer in Konzentrationen >10 µg/L eingetragen werden (Miehe 2010), ist der Eintrag über Regenablauf weniger relevant (siehe auch Frachtvergleich in Kapitel 4 und Tabelle 26 in Anhang 8.3.3).

### 3.1.7 Schwermetalle

Die Konzentrationen der Schwermetalle in den 5 EZG-Typen zeigen unterschiedliche Verteilungsmuster (Abbildung 24). **Zink** gelangt über Reifenabrieb (überwiegend partikulär), Ablauf von



**Abbildung 23:** Konzentrationen von Nikotin, der Benzothiazole BT (Summe BT, OH-BT und MTBT) und Benzotriazole (Summe Benzotriazol und 4/5-Tolyltriazol) nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).



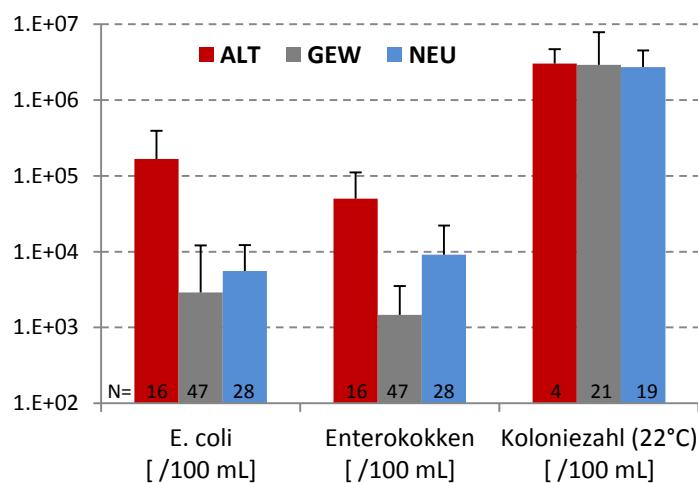
**Abbildung 24:** Konzentrationen ausgewählter Metalle nach EZG-Typ (Whisker zeigen 5%/95% Quantil).

verzinkten Metalldächern und Regenrinnen (überwiegend gelöst) sowie über Zinkpyritthon (metallorganisches Biozid) aus Fassadenfarben/-putz und Zinkoxid (Weißpigment in mineralischen Fassadenbeschichtungen) in Regenablauf. Die höchsten Konzentrationen wurden im EZG GEW gefunden (Mittelwert: 1.980 µg/L, max: 10.000 µg/L), vermutlich durch große Metalldachflächen von Gewerbe- bzw. Lagerhallen. Eine gute Korrelation ( $r^2=0,88$ , siehe Abbildung 59 in Anhang 8.2.2) zwischen Konzentrationen an gelöstem Zink und dem Metalldachanteil der EZG deutet darauf hin, dass der Eintrag über Metalldächer im Vergleich zu verkehrsürtigem Eintrag überwiegt. Auch für **Kupfer**, dass u.a. durch Bremsabrieb und Metalldächer bzw. Dachrinnen eingetragen werden kann, wurden die höchsten Konzentrationen im EZG GEW gemessen (Mittelwert: 645 µg/L, max: 5.300 µg/L). Auch hier besteht eine gute Korrelation zwischen den gelösten Konzentrationen und dem Metalldachanteil ( $r^2=0,80$ ). Demgegenüber gelangen **Titan** und **Chrom** (auch Nickel und Vanadium, siehe Boxplots in Anhang 8.2) hauptsächlich über Straßenablauf ins Regenwasser (Abbildung 24). Für alle 4 Metalle bestehen gute Korrelationen ( $r^2=0,80-0,97$ ) zwischen den Konzentrationen und dem Straßenanteil der EZG.

### 3.1.8 Überblick mikrobiologischer Parameter

Einen Überblick über die Ergebnisse der seit Dezember 2014 bis zum Ende des Monitoringprogrammes erfolgten zusätzlichen Analysen mikrobiologischer Parameter zeigt Abbildung 25.

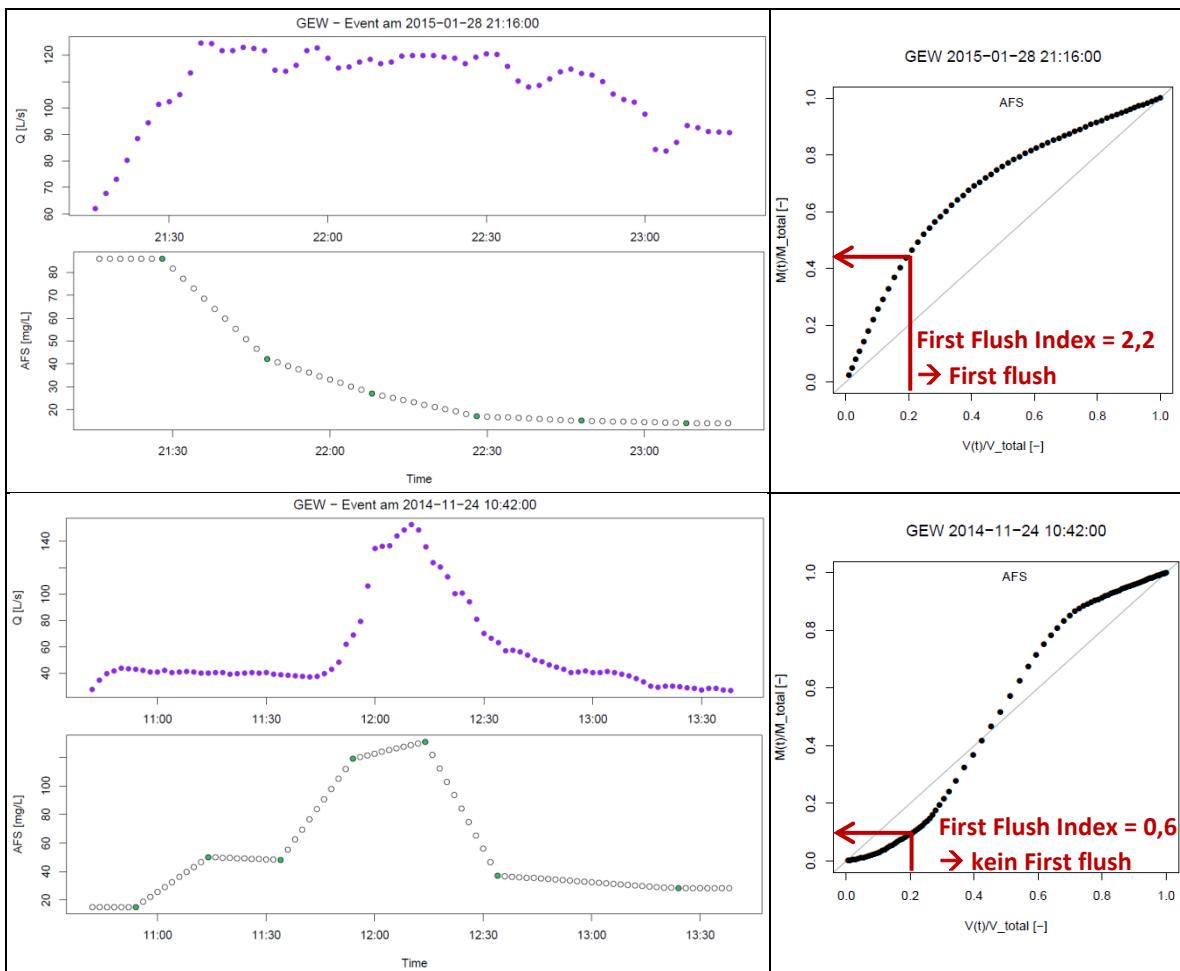
Trotz nahezu gleichbleibender Anzahl koloniebildender Mikroorganismen ist die Konzentration an E.coli im EZG ALT 1-2 Logstufen höher, was die Ergebnisse des Abwassertracers FAA hinsichtlich der Fehlanschlüsse (Abwasser in Regenwasser) in diesem Einzugsgebiet bestätigt. In nicht von Fehlanschlüssen beeinflusstem Regenablauf liegen die Konzentration von E.coli und Enterokokken bei  $10^3$  bis  $10^4$  und somit im Bereich von in anderen Studien ermittelten Konzentrationen mikrobiologischer Parameter in Regenablauf der Trennkanalisation (Galfi 2014), jedoch deutlich über den Grenzwerten der EU Badegewässerrichtlinie von 900 cfu/100 mL (E.coli) bzw. 330 cfu/100 mL (Enterokokken) für eine ausreichende Qualität (EU 2006).



**Abbildung 25:** Mittelwerte der auf mikrobiologische Parameter E.coli, Enterokokken und Koloniezahld untersuchten Proben der Einzugsgebiete ALT, NEU und GEW.

### 3.1.9 Dynamik aus zeitaufgelösten Proben

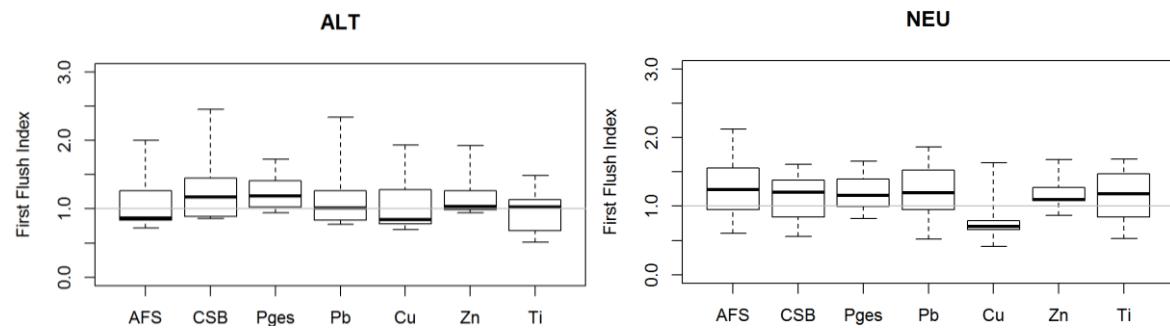
Von insgesamt 26 Regenereignissen der 5 Einzugsgebiete wurde der mögliche Konzentrationsverlauf durch Analyse jeder einzelnen Probenflasche ermittelt, um First Flush Effekte zu identifizieren (Bertrand-Krajewski et al. 1998). Für 3 Regenereignisse (ALT, GEW, NEU) wurden auch die organischen Spurenstoffe analysiert, für alle anderen Regenereignisse die Parameter AFS, CSB, P, Zink, Kupfer, Blei und Titan. Die Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 26 dargestellt, die den Konzentrationsverlauf von AFS über die Zeit für 2 unterschiedliche Regenereignisse der Messstelle GEW zeigt. Zusätzlich wurde eine First-Flush-Analyse durchgeführt und die relative kumulierte Fracht über das relative kumulierte Volumen aufgetragen (Abbildung 26, rechts). Während im ersten Regenereignis vom 28.01.15 ein deutlicher First Flush zu erkennen ist (First Flush Kurve nach

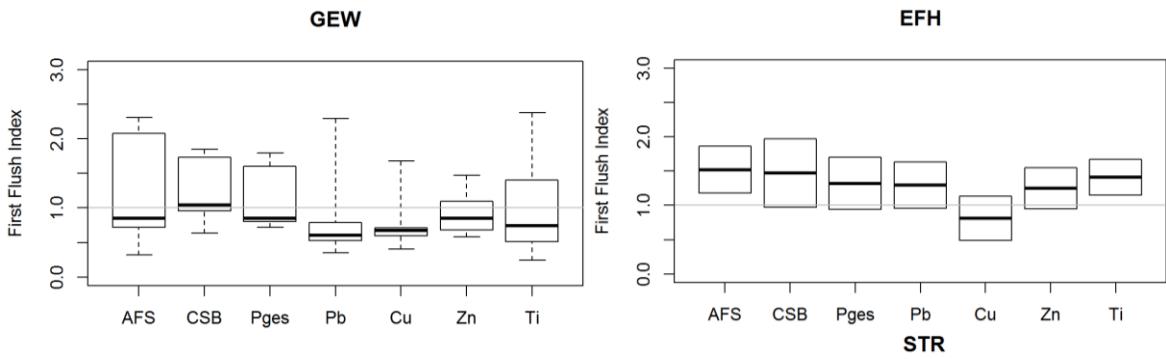


**Abbildung 26:** Durchfluss, Konzentrationsverlauf sowie First Flush Kurven (Volumenanteil vs. Frachtanteil) von AFS in zwei zeitaufgelösten Proben der Messstelle GEW: oben mit First Flush, unten kein First Flush.

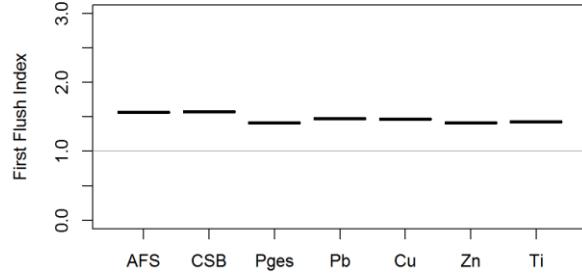
oben gewölbt: 40% der Fracht in 20% des Volumens bzw. 60% der Fracht in 30% des Volumens), ist dies im zweiten Regenereignis vom 24.11.14 nicht der Fall. Um einen Überblick zu bekommen, welche Parameter einen First Flush Effekt zeigen, wurde ein First-Flush Index (FFI) berechnet der ausdrückt, um welchen Faktor die relative kumulierte Fracht das relative kumulierte Volumen bei einem Volumen von 20% übersteigt (Diaz-Fierros et al. 2002) (siehe Abbildung 26 rechts). Die Ergebnisse sind als Boxplots für die genannten 7 Parameter in Abbildung 27 für alle Einzugsgebiete dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Betrachtung aller Ereignisse für alle Parameter kein eindeutiger First Flush Effekt zu finden ist (Median <1,3). Bei EZG und STR, den beiden Messstellen mit den kleinsten angeschlossenen versiegelten Flächen, ist ein leichter First-Flush Effekt zu erkennen ( $FFI \sim 1,5$ , das heißt in 20% des Ablaufvolumens werden 30% der Fracht abtransportiert), insbesondere für AFS, CSB, P, Pb und Ti. Allerdings konnten bei diesen Messstellen nur 2 bzw. 1 Probe zeitaufgelöst analysiert werden.

Bei den organischen Spurenstoffen zeigt sich, dass für einige Parameter wie die Biozide

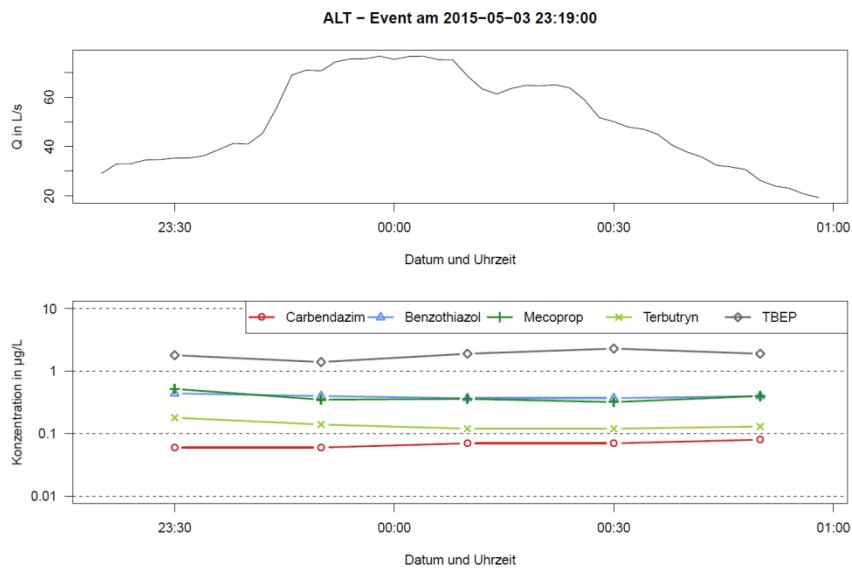




**Abbildung 27:** First Flush Index (Quotient aus relativer kumulierter Fracht und relativem kumulierten Volumen bei 20%) für zeitaufgelöste Proben. Bei einem Wert von 1 ist in 20% des Regenvolumens 20% der Fracht des jeweiligen Parameters enthalten, bei 2 40% der Fracht. Anzahl Regenereignisse: ALT (n=7), NEU (n=7), GEW (n=9), EFH (n=2), STR (n=1).



Mecoprop, Terbutryn und Carbendazim, aber auch das Flammenschutzmittel TBEP und Benzothiazol das Konzentrationsniveau über den gesamten Verlauf des Regenereignisses konstant bleibt und ein gleichmäßiger Eintrag stattfindet (Abbildung 28). Eine Erklärung ist, dass diese Stoffe durch Lösung bzw. Diffusion nachgeliefert werden. Dies ergänzt Untersuchungen zur Dynamik von Bioziden in Regenablauf von Bollmann et al. (2014), die für Mecoprop, Terbutryn und Carbendazim ebenfalls gleichbleibende Konzentrationen beobachtet haben.



**Abbildung 28:** Konzentrationsverlauf von Carbendazim, Benzothiazol, Mecoprop, Terbutryn und TBEP in einer zeitaufgelösten Probe der Messstelle ALT.

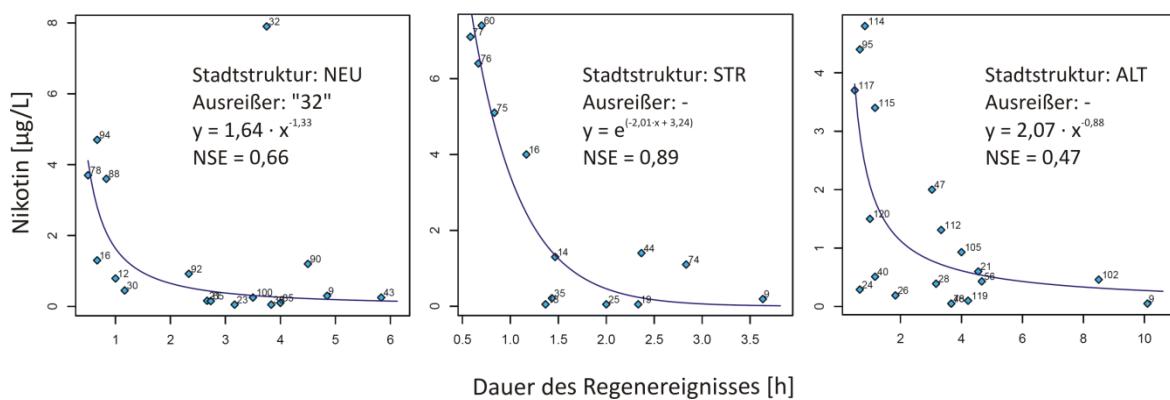
### 3.2 Abhängigkeit der Konzentrationen von Regenparametern und Jahreszeit

Im Rahmen einer weiterführenden Datenanalyse wurde geprüft, inwiefern sich die beobachteten Stoffkonzentrationen durch Regen- und Klimaeigenschaften erklären lassen. Neben einem besseren Verständnis der Beobachtungen war das Ziel dieser Arbeiten insbesondere eine Verbesserung der Hochrechnung auf jährliche Stofffrachten (siehe Kapitel 4). Die folgenden Ergebnisse wurden im Rahmen einer Masterarbeit erarbeitet (Eichler 2015) und werden dort im Detail erläutert. Das Vorgehen ist im Anhang 8.2.1 beschrieben.

Insgesamt wurden  $68 \times y_i$ -Paare gefunden die für ein oder mehrere Gebiete beim Spearman-Test einen p-Wert  $< 0,05$  aufweisen. Bezuglich jahreszeitlichen Abhängigkeiten wurden zusätzlich 41 Paare (Quartal und/oder Saison) gefunden. Da manche Substanzen mit mehreren Regeneigenschaften korrelieren ist die betroffene Anzahl Einzelsubstanzen mit 41, von denen wiederum 24 organische Spurenstoffe sind, aber deutlich kleiner.

Entgegen der Erwartung kommen nur 15 der 109 Paare in drei oder mehr Gebieten vor. Bei den organischen Spurenstoffen sind vor allem die Beziehungen von Nikotin, TBEP und Benzotriazolen zu Regeneigenschaften und von Glyphosat, Carbendazim, Terbutylazin und Benzothiazolen zur Jahreszeit hervorzuheben. Das Ergebnis zeigt, dass nur bei wenigen Stoffen global gültige Beziehungen vorliegen und unterstreicht die Bedeutung der Einzugsgebiete.

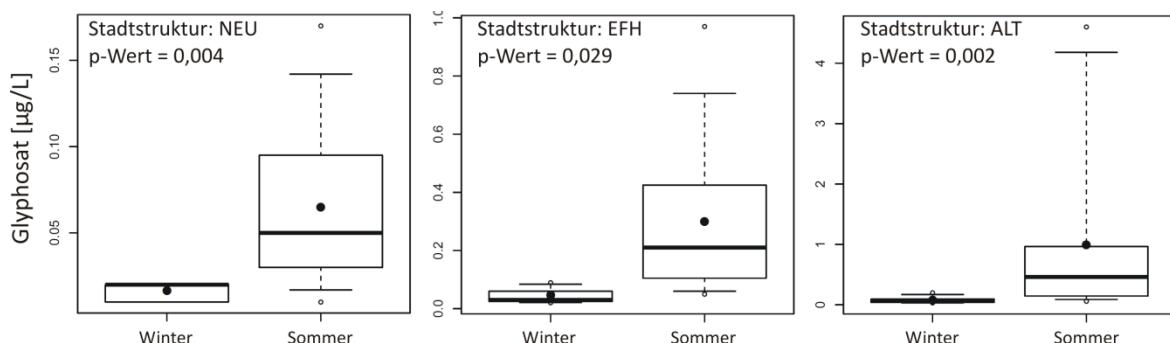
Eine übertragbare Beziehung scheint aber beispielsweise bei Nikotin vorzuliegen, welches in unterschiedlichen Gebieten eine starke Abnahme mit zunehmender Ereignisdauer zeigt (Abbildung 29). Das Ergebnis passt gut zu Laboruntersuchungen von Roder Green et al. (2014), die ein sehr schnelles Auswaschverhalten von Nikotin aus Zigarettenkippen zeigten.



**Abbildung 29:** Beispiel ausgewählter Korrelations-Modelle für die Nikotinkonzentration in Abhängigkeit der Regendauer in drei Stadtstrukturtypen NEU, STR und ALT

Auch beim Herbizid Glyphosat zeigt sich ein vergleichbares Muster in mehreren Monitoringgebieten (Abbildung 30). Glyphosat wird nicht wie andere Biozide Baustoffen beigemengt, sondern kommt direkt zur Unkrautbekämpfung auf privaten Flächen und Gehsteigen zum Einsatz. Daher macht eine Anwendung hauptsächlich im Sommerhalbjahr Sinn, was sich in den jahreszeitlichen Unterschieden im Regenwasserabfluss widerspiegelt.

Nach Prüfung der Modellgüte und der Plausibilität der durch die Modelle errechneten Konzentrationen wurden 65 Paare Substanz-Regeneigenschaft/Jahreszeit ausgewählt. Die entsprechenden Modelle wurden auch für die Frachthochrechnung der jeweiligen Stadtstrukturtypen verwendet (siehe 4.1.1). Details zu den verwendeten Beziehungen sind in Tabelle 24 im Anhang zu finden.



**Abbildung 30:** Einfluss der Jahreszeit auf die Glyphosat-Konzentration in den drei Stadtstrukturtypen NEU, EFH und ALT. Der p-Wert ist das Ergebnis des Kruskal-Wallis-Testes.

## 4. Frachten in Berliner Gewässer

### 4.1 Vorgehen Frachtberechnung

Ziel ist eine Hochrechnung der Messergebnisse auf jährliche Stofffrachten die über Regenwasserabfluss in die Berliner Gewässer gelangen, sowie ein Vergleich mit Stofffrachten die über Schmutzwasser eingetragen werden. Der Bilanzraum ist einerseits die Gesamtheit aller Berliner Oberflächengewässer, sowie ausgewählte Berliner Gewässereinzugsgebiete (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Übersicht der in der Hochrechnung unterschiedenen Gewässer(abschnitte). Zusätzlich zu den aufgeführten Gewässern werden noch die Kategorien (i) andere Landseen und Kleingewässer, (ii) Gewässer in Brandenburg und (iii) unbekannt durch das Modell ausgewiesen. Liste der Gewässer auch in Abbildung 37.

#### 4.1.1 Einträge durch Regenwasser

Die Hochrechnung der beobachteten Spurenstoffkonzentrationen im Regenwasserabfluss auf Gesamtfrachten in die Berliner Gewässer beruht auf der Grundannahme, dass die Beobachtungen für einen Stadtstrukturtyp (z.B. ALT) repräsentativ für alle Flächen dieses Stadtstrukturtyps sind. Die jährliche Fracht einer Substanz  $i$  im Regenwasserabfluss  $F_i [\text{kg a}^{-1}]$  wird zunächst wie folgt ermittelt:

$$F_i = \sum_S \bar{C}_{i,S} \times V_S \quad (1)$$

wobei  $\bar{C}_{i,S} [\text{kg m}^{-3}]$  die mittlere Jahreskonzentration im Regenwasserabfluss und  $V_S [\text{m}^3 \text{ a}^{-1}]$  den mittleren jährlichen Regenwasserabfluss darstellt, jeweils bezogen auf einen Stadtstrukturtyp  $S$ . Neben den 5 untersuchten Stadtstrukturtypen (ALT, NEU, EFH, STR, GEW) werden alle übrigen Flächen als AND zusammengefasst. Gleichung 4.1 wird für ausgewählte Berliner Gewässereinzugsgebiete und für die Gesamtheit aller Berliner Gewässer angewendet. Wichtig ist die Unterscheidung des Kanalsystems innerhalb von diesen Gewässereinzugsgebieten. Im

Trennsystem (Trenn) und bei Mischwasserüberläufen im Mischsystem (MWÜ) wird von einer direkten Einleitung ohne Reinigung ausgegangen, während im Mischsystem der Anteil der Fracht der ein Klärwerk (KW) passiert durch eine feste, stoffspezifische Rückhalterate  $k_i$  reduziert wird (siehe Tabelle 25 im Anhang). Daraus ergibt sich die Fracht in ein Gewässer wie folgt:

$$F_{i,Gew} = \sum_S \bar{C}_{i,S} \times (V_{S,Trenn} + V_{S,MWÜ} + V_{S,KW} \times (1 - k_i)) \quad (2)$$

### Volumenberechnung

Für die Berechnung des jährlichen Abflussvolumen  $V_s$  von angeschlossenen, versiegelten Flächen (für Gleichung 1) wird das Modell ABIMO der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt verwendet (Glugla et al. 1999). Das Modell ABIMO basiert auf dem Wasserhaushaltsmodell der Bundesanstalt für Gewässerkunde zur Berechnung von Versickerung, Verdunstung und oberflächlichem Abfluss von Regenwasser, angepasst für den Berliner urbanen Raum. Das Modell ABIMO berechnet

- den oberflächlichen Regenwasserabfluss pro Blockteilfläche (24.961 Flächen) unter Berücksichtigung von versiegelten Flächen (bebaut, unbebaut und Straßen), Belagsart und Kanalisierungsgrad,
- Jahresmittel für den Zeitraum 1961 bis 1990 unter Berücksichtigung von 97 Regen-Messstationen der FUB und des DWD,
- die potentielle Verdunstung nach Turc für Deutschland mit Korrekturterm für die Region Berlin und die reale Verdunstung nach Bagrov (Glugla et al. 1999).

Ein direktes Aggregieren der aktuellen ABIMO-Berechnung (2012) auf die fünf OgRe-EZG-Typen ist nicht möglich, da die Straßenflächen in ABIMO den Blockteilflächen zugeordnet sind. Aufgrund der erwarteten Wichtigkeit stark befahrener Straßen (Typ STR) als Quellen von Spurenstoffen ist eine Separierung dieser Flächen und damit eine Neuberechnung von ABIMO notwendig (siehe Abbildung 32).

Für die weitere Verwendung in OgRe werden die verbleibenden Straßenflächen jeweils den Blockteilflächen zugeordnet und mit den Messungen in entsprechenden Gebieten verrechnet (in denen sich ja auch Straßen befinden). Der Regenwasserabfluss in den Kanal von Straßen mit  $\geq 7500$  Fahrzeuge pro Tag wird mit den Messungen im Monitoringgebiet STR verrechnet.

Für die Aufteilung der Flächen auf die Pfade in Gleichung (2) wurden die Blockteilflächen und Flächen von Straßen mit  $\geq 7500$  Fahrzeuge pro Tag zunächst danach aufgeteilt, ob das abfließende Regenwasser im Misch- oder Trennsystem entwässert wird (Basis: Berliner Wasserbetriebe 2014).

#### 1. Schritt: Ermitteln der Fläche verkehrsreicher Straßen

1. Festlegung „verkehrsreich“:  $\geq 7500$  Fahrzeuge pro Tag
2. Verschneiden der Straßenflächen mit Straßen  $\geq 7500$  Fahrzeuge pro Tag (Linien aus Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt (2009)).
3. Ermitteln der Straßenflächen  $\geq 7500$  pro Bezirk

#### 2. Schritt: Anpassen der Angaben pro Blockteilfläche im ABIMO-Inputfile

1. Ermitteln des Anteils von Straßenflächen  $\geq 7500$  an der gesamten Straßenfläche pro Bezirk
2. Reduktion der Straßenfläche pro Blockteilfläche in Abhängigkeit des Bezirks
3. Anpassen der Anteile der vier Belagsklassen an der Straßenfläche (Annahme: verkehrsreiche Straßen sind vom Belagstyp 1)

#### 3. Schritt: Neu-Berechnen von ABIMO ohne verkehrsreiche Straßen

1. Berechnen der angepassten Input-Datei
2. Differenz zwischen Original und Neuberechnung ergibt den Regenwasserabfluss in den Kanal ROWvol von Straßen mit  $\geq 7500$  Fahrzeuge pro Tag.

**Abbildung 32:** Vorgehen bei der Neuberechnung der jährlichen Abflussvolumen von ABIMO

Im Mischgebiet wird für die Unterteilung der Pfade MWÜ (Mischwasserüberläufe) und KW (Klärwerke) die Regenwassermenge die über MWÜ in die Gewässer gelangt verwendet. Hier wurde von 6,1 Millionen m<sup>3</sup> a<sup>-1</sup> MWÜ für Gesamt-Berlin (Simulationsdaten der Berliner Wasserbetriebe 2015) und einem Schmutzwasseranteil in MWÜ von 9% (Weyrauch et al. 2010) ausgegangen.

Für die Aufteilung auf die Einzugsgebiete ausgewählter Gewässer wurden im Trenngebiet die Flächen aufgrund existierender Daten des Berliner Umweltatlas zugeordnet. Da diese nur für Blockteilträume, aber nicht für die Straßen vorliegen, wurde für letztere eine manuelle Zuteilung entsprechend der Blockteilträume gemacht. Im Mischgebiet wurden alle Flächen einem Hauptpumpwerk zugeordnet. Über das Pumpwerk ergibt sich dann das geschätzte MWÜ-Volumen und die von MWÜ betroffenen Gewässer, sowie die Klärwerke zu denen das Mischwasser gepumpt wird und daraus wiederum die Gewässer in die das geklärte Regenwasser eingeleitet wird (alle Daten Berliner Wasserbetriebe, 2015). Daten fehlten für die Aufteilung der Klarwassereinleitung aus dem KW Schönerlinde zwischen Nordgraben und Panke. Entsprechend wurde aufgrund von Trockenwetter-Messungen an der Panke und Ablaufkonzentrationen des KW Schönerlinde (beide Messungen am 29.10.2014, vor Lastfall) über die Tracer Carbamazepin und Acetaminophen ein Klarwasseranteil der Panke von 14 % errechnet, was 3 % des im KW Schönerlinde gereinigten Abwassers entspricht.

Anmerkung: Ein Teil des Regenwasserabflusses der am KW Waßmannsdorf gereinigt wird gelangt über eine Überleitung (BÜL) nach Brandenburg. Dieser Anteil wird bei der Berechnung für die gesamten Berliner Gewässer abgezogen.

### Berechnung mittlerer Jahreskonzentrationen

Ziel ist die Berechnung der mittleren Jahreskonzentrationen  $\bar{C}_{i,S}$ , also der Konzentration die eine Mischung aller in ABIMO betrachteten Regenereignisse (30 Jahre, 1961-1990) ergeben würde, allerdings bei aktueller Versiegelung/Belastungssituation. Auf Basis des Untersuchungsjahrs sowie aller Regenereignisse (re) der Jahre 1961-1990 der Messstelle Berlin-Dahlem (FU Berlin) wurde  $\bar{C}_{i,S}$  wie folgt abgeschätzt:

$$\bar{C}_{i,S} = \frac{\sum_{re}^{30a} f(x_{re}) \times V_{re}}{\sum_{re}^{30a} V_{re}} \quad (3)$$

wobei  $f$  die Abhängigkeit von  $C_{i,S}$  von einer Regeneigenschaft  $x$  (siehe 3.2) und  $V_{re}$  die Regenhöhe des Regenereignisses re darstellt, wobei nur Regenereignisse mit  $V_{re} > 0,8$  mm als abflusswirksam betrachtet wurden (entspricht ~125 re pro Jahr). Wenn die gemessenen Konzentrationen keine signifikante Abhängigkeit von Regeneigenschaften zeigten, wurde der Mittelwert aller Messungen eines Stadtstrukturtyps verwendet. Für Stadtstrukturtypen ohne Messung (AND) wurden die Werte für  $\bar{C}_{i,S}$  der fünf untersuchten Typen gemittelt.

#### 4.1.2 Einträge durch Schmutzwasser

Jährlichen Frachten die über Schmutzwasser in die Gewässer gelangen wurden analog zum Regenwasserabfluss berechnet, mit dem entscheidenden Unterschied, dass hier in erster Linie Literaturwerte verwendet wurden (Tabelle 25). Schmutzwasser wird im Regelfall im KW gereinigt, gelangt aber im Falle von MWÜ auch ungereinigt in die Gewässer, was zu der folgenden Gleichung führt:

$$F_{i,Gew} = \bar{C}_i \times (V_{MWÜ} + V_{KW} \times (1 - k_i)) \quad (4)$$

wobei  $\bar{C}_i$  die mittlere schmutzwasserbürtige Jahreskonzentration im Klärwerkszulauf ist und  $k_i$  die Rückhalterate der jeweiligen Substanz.

### Volumenberechnung

Die Berechnung der Schmutzwasservolumen basieren auf den gemessenen gereinigten Trockenwettermengen der letzten acht Jahre (Berliner Wasserbetriebe, 2007-2014). Für den

MWÜ-Pfad (MWÜ-Mengen, Schmutzwasseranteil) sowie für die Zuteilung der KW- und MWÜ-Volumen auf Gewässer wurde analog zu der Berechnung für den Regenwasserabfluss vorgenommen. Wie bereits oben erwähnt, gelangt ein Teil des Klarwassers des KW Waßmannsdorf sowie das gesamte Klarwasser des KW Wansdorf in Gewässereinzugsgebiete im Land Brandenburg. Die entsprechenden Mengen wurden für das Einzugsgebiet „Gesamt-Berlin“ nicht mit berücksichtigt.

### Berechnung mittlerer Jahreskonzentrationen

Da Konzentrationen im rohen Schmutzwasser (im KW-Zulauf) selten vorliegen und mit bedeutend höheren Messunsicherheiten verbunden sind, wurden Ablaufkonzentrationen  $\bar{C}_{i,Klar}$  verwendet und aufgrund des Rückhalts  $k_i$  auf  $\bar{C}_i$  umgerechnet. Dies hat den Vorteil, dass die hohen Unsicherheiten damit nur für den MWÜ-Pfad gelten und für den Regelfall der Reinigung am KW  $\bar{C}_{i,Klar}$  verwendet wird. Werte für  $\bar{C}_{i,Klar}$  wurden durch eine Literaturrecherche ermittelt, wobei bei Verfügbarkeit nur Berliner Werte berücksichtigt wurden (Tabelle 25 im Anhang 8.3.2). Bei mehreren Literaturwerten wurden diese gemittelt. Die so generierten  $\bar{C}_{i,Klar}$  wurden durch einen Vergleich mit vier Messungen im Trockenwetterabfluss der Panke (siehe auch Kapitel 5) validiert. Dabei wurde aufgrund des mittleren Konzentrationsverhältnisses zum Schmutzwassertracer Carbamazepin für jede Substanz eine theoretische Ablaufkonzentration am Klärwerk berechnet (Tabelle 25 im Anhang 8.3.2). Für die meisten Stoffe lag dieser „Panke-Wert“ in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte. Abweichungen wurden vor allem für Stoffe gefunden die auch oberhalb der Einleitung des KW in einem Gewässer erwartet werden (z.B. AFS). Aufgrund der Validierung wurde in zwei Fällen (TBEP und Nikotin) jeweils ein deutlich abweichender Literaturwert bei der Mittelung weggelassen. In drei Fällen wurde auch der „Panke-Wert“ übernommen. Zum einen für Titan, da keine Literaturwerte gefunden wurden. Zum anderen für die Phthalate DEHP und DIDP+DINP, da hier in den letzten Jahren eine starke Verlagerung des Verbrauchs von DEHP zu DIDP+DINP stattgefunden hat (Bartolomé et al. 2012). Viele Literaturwerte beziehen sich aber auf ältere Messungen, zu deren Zeit DEHP der dominante Weichmacher war und sind damit nicht repräsentativ für die aktuelle Situation.

#### 4.1.3 Unsicherheiten

Unsicherheiten in der Frachtberechnung wurden durch Fehlerfortpflanzung der geschätzten Standardabweichung der Einzelparameter errechnet (Tabelle 8). Die so berechnete Unsicherheit beruht auf bekannten Unsicherheiten; insbesondere die Annahme, dass Messungen des Regenwasserablaufs eines Stadtstrukturtyps auf alle Flächen dieses Typs übertragbar sind wurde hingegen nicht bewertet.

**Tabelle 8:** Geschätzte Parameter-unsicherheiten der durchgeführten Frachtberechnungen

Größe	Abkürzung	Fehlerabschätzung	Standardabweichung
Mittlere Jahreskonzentration im Regenwasserabfluss	$\bar{C}_{i,S}$	Root Mean Square Error (RMSE), pro Substanz und Stadtstrukturtyp berechnet	11 - 400 %
Mittlere Jahreskonzentration im Schmutzwasser	$\bar{C}_i$	Mittlere Standardabweichung aus Miehe (2010), global für alle Substanzen	50 %
Regenabflussvolumen	$V_S$	Vergleich mit 2 alternativen Modellen (siehe 4.2.2), global für hohe Aggregationsebenen	7 %
Mischwasserüberlaufvolumen	$V_{MWÜ}$	Schätzung, global für hohe Aggregationsebenen	10 %

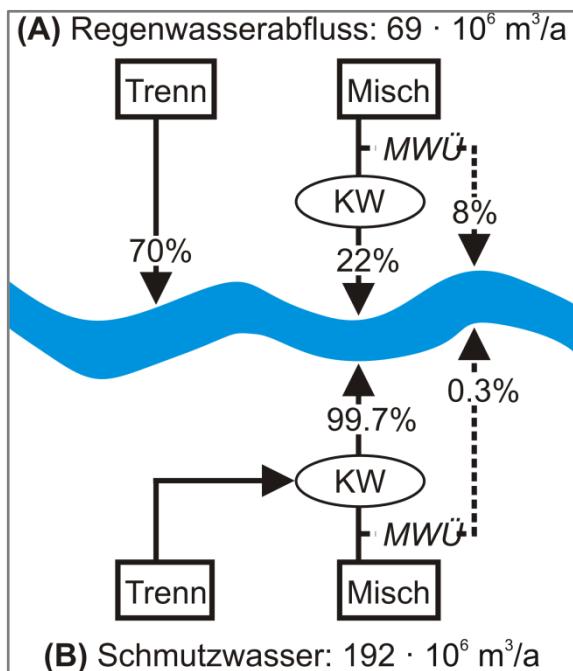
Schmutzwasseranteil in MWÜ		Schätzung	10 %
Stoffspezifische Rückhalterate am Klärwerk	$k_i$	Mittlere Standardabweichung aus Miehe (2010), global für alle Substanzen	30 %
Gereinigte Abwassermenge bei Trockenwetter	$V_{KW}$	Schätzung, global für hohe Aggregationsebenen	5 %
Regenhöhen innerhalb der 30-jährigen Regenreihe	$V_{re}$	Annahme sehr geringe Unsicherheit	0 %

## 4.2 Ergebnisse Frachtberechnung

### 4.2.1 Einträge durch Regenwasserabfluss - Gesamt-Berlin

Die Simulation des jährlichen Regenwasserabflussvolumens mittels (angepasstem) ABIMO (siehe 4.1.1) zeigt einen jährlichen Abfluss in die Gewässer von 69 Millionen  $m^3$ , 70 % aus dem Trenngebiet und 30 % aus dem Mischgebiet (Abbildung 33A). Die Berechnung wurde durch zwei Vergleiche validiert: (i) durch einen Vergleich mit der Abflusssimulation eines für Starkregen kalibrierten, hydraulischen Kanalmodells für ein 1 km<sup>2</sup> großes Berliner Stadtgebiet (Riechel et al. 2015b) und (ii) durch einen Vergleich mit der Regenwasserbilanz an den Klärwerken für das gesamte Berliner Mischgebiet (Berliner Wasserbetriebe, 2007-2014). Verglichen wurde in beiden Fällen die Abflusswirksamkeit (Abfluss/Jahresniederschlag), da den Methoden unterschiedliche Regenjahre zugrunde liegen. In beiden Fällen war die durch ABIMO simulierte Abflusswirksamkeit etwas geringer, für (i) um 13 % und für (ii) um 2 %. Angesichts der unterschiedlichen Ansätze kann die mittlere Abweichung von 7 % als hervorragend bewertet werden. Diese mittlere Abweichung von 7 % wurde auch als Schätzung der Standardabweichung der Abflussvolumina angesetzt (Tabelle 8).

Die Frachtberechnung für die untersuchten Substanzen im Regenwasserabfluss zeigt große Unterschiede nach Stoffgruppen (Tabelle 9). Standardparameter werden in einer Größenordnung



**Abbildung 33:** Gesamteinleitungen in Berliner Gewässer aus (A) Regenwasserabfluss und (B) Schmutzwasser. Trenn und Misch bezeichnen jeweils das Trenn- und Mischkanalgebiet, KW sind alle Berliner Klärwerke und MWÜ sind Mischwasserüberläufe. Einleitungen aus Berlin in Gewässer im Land Brandenburg sind nicht enthalten.

von  $10^4$  t a<sup>-1</sup> in die Gewässer eingetragen, Metalle folgen mit um 2 Zehnerpotenzen geringeren Frachten und die gesamte Fracht von organischen Spurenstoffen ist mit 1,5 t a<sup>-1</sup> nochmal um 2 Zehnerpotenzen niedriger. Betrachtet man die Einzelparameter die in den Gruppen jeweils die höchsten Frachten beitragen (Tabelle 9), erscheinen nicht überraschend Substanzen die auch im Stoffmonitoring hohe Konzentrationen aufweisen (siehe 3.1). In der Frachtberechnung spielen aber neben den gemessenen Konzentrationen zusätzlich die Größe und Abflusswirksamkeit der fünf Stadtstrukturtypen sowie die Klärwerke eine Rolle. So hat der Stadtstrukturtyp „ALT“ zwar die größte abflusswirksame Fläche, liegt aber hauptsächlich im Mischgebiet was bei hohem Rückhalt im Klärwerk zu stark reduzierten Frachten führen kann.

**Tabelle 9:** Frachten im Regenwasserabfluss, aggregiert nach Stoffgruppe

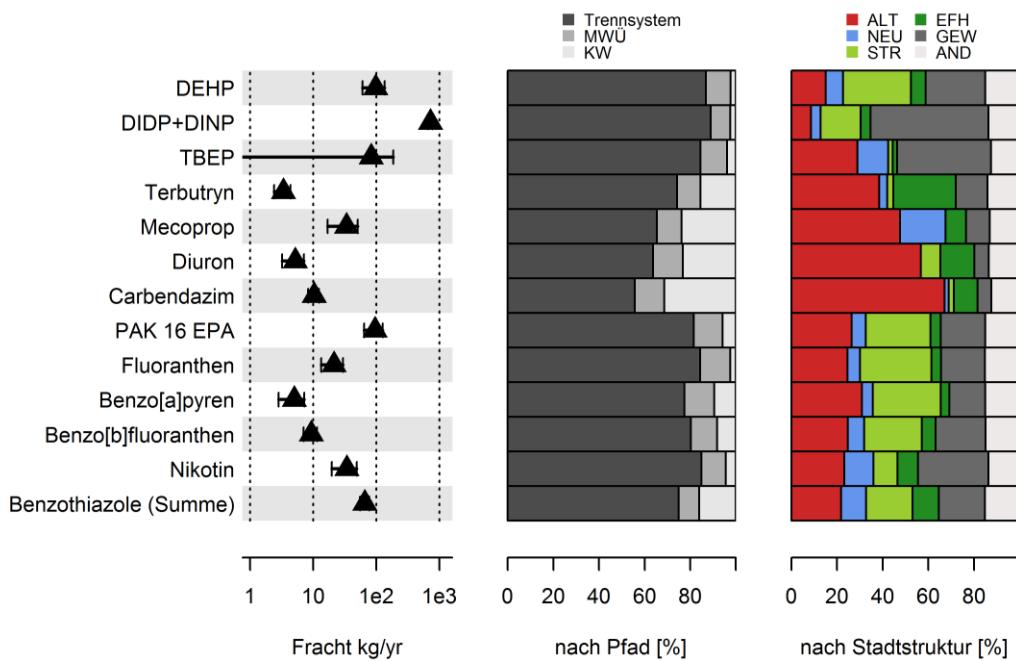
Stoffgruppe	Größter Einzelparameter	Gesamtfracht	Standardabweichung
		[kg a <sup>-1</sup> ]	[kg a <sup>-1</sup> ]
Standardparameter	Abfiltrierbare Stoffe	14.572.433	3.623.068
Metalle	Zink	68.621	28.471
Phthalate	Di-iso-decylphthalat + Di-iso-nonylphthalat	859	66
Industriechemikalien*	Benzothiazol	159	22
Organophosphate	Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	128	104
Pestizide/Biozide	Mecoprop	106	21
PAK 16	Fluoranthen	95	12
Tracersubstanzen	Koffein	82	16
Sonstige	Nikotin	34	15

\* Nonylphenol wurde aufgrund der hohen Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt (siehe 2.3.1)

Bei den organischen Spurenstoffen trägt das Phthalat DIDP + DINP mit  $720 \pm 53$  kg a<sup>-1</sup> die größten Frachten bei. Frachten > 30 kg a<sup>-1</sup> werden zudem durch das Phthalat DEHP ( $98 \pm 37$  kg a<sup>-1</sup>), die Flammenschutzmittel TBEP ( $83 \pm 104$  kg a<sup>-1</sup>) und TCPP ( $31 \pm 8$  kg a<sup>-1</sup>), die Genussmittelbestandteile Koffein ( $60 \pm 14$  kg a<sup>-1</sup>, wahrscheinlich aus weggeworfenen Kaffeebechern) und Nikotin ( $34 \pm 15$  kg a<sup>-1</sup>), das Biozid Mecoprop ( $34 \pm 2$  kg a<sup>-1</sup>) sowie die Stoffgruppen PAK EPA 16 ( $95 \pm 31$  kg a<sup>-1</sup>), Benzotriazole ( $104 \pm 83$  kg a<sup>-1</sup>) und Benzothiazole ( $79 \pm 12$  kg a<sup>-1</sup>) erreicht. Die propagierten Standardabweichungen der berechneten Frachten liegen zwischen 4 und 126 %, respektive Unsicherheiten auf 95%-Niveau zwischen 8 und 252 %. Die großen Unterschiede in den Unsicherheiten für unterschiedliche Stoffe ergeben sich insbesondere durch den RMSE der Messungen, sowie die unterschiedliche Bedeutung der Pfade (und damit der Unsicherheit, beispielsweise von MWÜ oder Rückhalt im Klärwerk). Zudem konnte die Unsicherheit durch die Verwendung der Korrelationen/saisonalen Verteilungen (siehe 3.2) für die betroffenen Stoffe deutlich reduziert werden. Die berechneten Frachten aller Einzelsubstanzen sind auch im Anhang 8.3.3 (Tabelle 26 sowie Abbildung 60) angefügt.

Zusätzlich zu der Berechnung der Frachten ermöglicht das Modell eine Beurteilung der Pfade über die die Frachten in die Gewässer gelangen und von welchen Stadtstrukturtypen sie stammen. Dies wird in Abbildung 34 für ausgewählte organische Spurenstoffe gezeigt (alle Substanzen mit einer Fracht >1 kg/a siehe Abbildung 60 in Anhang 8.3.3). So zeigen die beiden Phthalate (DEHP, DIDP+DINP), die PAKs (PAK 16 EPA, Fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen) und Nikotin einen sehr geringen Anteil des Klärwerkpfades was auf ihre hohen Rückhalteraten am KW > 80% zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu werden die Biozide (Terbutryn, Mecoprop, Diuron, Carbendazim) und die Benzothiazole durch schlechten bis mittleren Rückhalt am KW in einem höheren Maße über diesen Pfad eingetragen.

Auch wenn die Pfadaufteilung einiger Stoffe sehr ähnlich ist zeigt die rechte Grafik in Abbildung 34, dass die Quellen sehr unterschiedlich sein können. Innerhalb der oben diskutierten Stoffe mit niedrigem Anteil des KW-Pfades stammen die Phthalate vor allem aus STR und GEW, während die PAKs durch STR und ALT und Nikotin durch ALT, NEU und STR dominiert werden. Auch innerhalb der Biozide ergibt sich eine unterschiedliche Bedeutung der Stadtstrukturtypen, was auf ihren unterschiedlichen Einsatz zurückzuführen sein dürfte. Beispielsweise scheint Mecoprop vor allem (auf Flachdächern) in ALT und NEU, Terbutryl dagegen (in Farbanstrichen) in ALT und EFH eingesetzt zu werden. Die Ergebnisse ermöglichen auch eine Einschätzung wo Gegenmaßnahmen (an welchem Pfad oder an welcher Quelle) sinnvoll ansetzen sollten.



**Abbildung 34:** Gesamtfracht in die Berliner Gewässer im Regenwasserabfluss für ausgewählte organische Spurenstoffe (links), sowie die Aufteilung der Einträge nach Pfad (Mitte) und Stadtstruktur (rechts). Fehlerbalken zeigen geschätzte Standardabweichung (andere Substanzen siehe Abbildung 60 im Anhang).

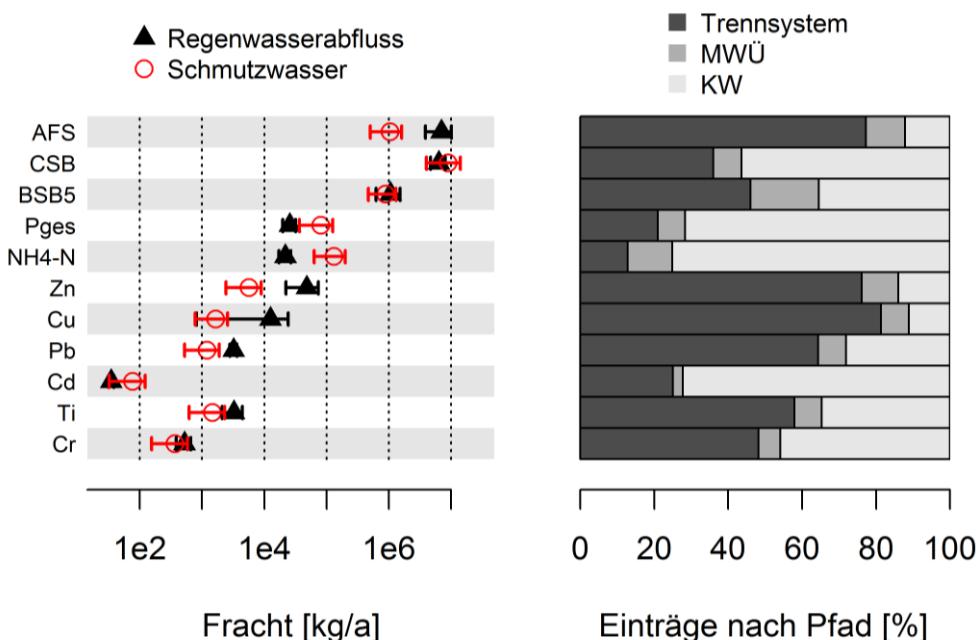
#### 4.2.2 Vergleich mit schmutzwasserbürtigen Frachten

Schmutzwasser gelangt zum allergrößten Teil gereinigt über die KW in die Berliner Gewässer, lediglich 0,3 % werden ungereinigt über MWÜ entlastet (Abbildung 33B). Das berechnete Schmutzwasservolumen von 192 Millionen m<sup>3</sup> a<sup>-1</sup> übersteigt das eingeleitete Regenwasserabflussvolumen um einen Faktor von ~3. Das bedeutet, dass eine Substanz die im KW nicht zurückgehalten wird, in drei Mal höherer Konzentration im Regenwasserabfluss als im Schmutzwasser vorhanden sein müsste, damit beide Quellen dieselbe Fracht aufweisen.

Für den Vergleich wurden die eingeleiteten Frachten über Schmutzwasser für alle Substanzen berechnet, für die auch eine Fracht für den Regenwasserabfluss ermittelt wurde (Tabelle 26 sowie Abbildung 61 im Anhang zeigen die Ergebnisse für Einzelsubstanzen). Zusätzlich wurde auch eine Frachtberechnung für einige typische schmutzwasserbürtige Substanzen durchgeführt, wie beispielsweise einige Pharmaka. Die propagierten Unsicherheiten in den Frachten über Schmutzwasser bewegen sich aufgrund der Annahme konstanter relativer Standardabweichungen in den Stoffkonzentrationen (Tabelle 8) in einem engen Bereich zwischen 47% und 58%.

Für die nachfolgenden Darstellungen werden zum einen für ausgewählte Stoffe die Frachten über Schmutzwassereinleitungen mit den Frachten über Regenwasserabfluss verglichen. Zum zweiten werden wiederum die relativen Anteile der Pfade gezeigt, hier allerdings als Kombination

zwischen Schmutz- und Regenwasser. Die Pfade KW und MWÜ enthalten damit sowohl Frachten aus Regen- als auch aus Schmutzwasser. Abbildung 35 zeigt diesen Vergleich für Standardparameter und Metalle. Zunächst fällt auf, dass die berechneten Frachten für die meisten Substanzen in einer ähnlichen Größenordnung für Schmutz- und Regenwasser anfallen und sich die gezeigten Unsicherheitsbereiche überlagern. Lediglich für  $\text{NH}_4$  und für  $\text{P}_{\text{ges}}$  zeigen sich deutlich höhere Frachten über das Schmutzwasser. Im Gegensatz dazu sind für Zink und AFS die Frachten durch Regenwasserabfluss fast eine Zehnerpotenz höher als via Schmutzwasser. In der Aufteilung nach Pfaden zeigt sich entsprechend der Frachtanteile eine Dominanz des Trennsystems für AFS und Zink (und Kupfer, jedoch mit höherer Unsicherheit), eine Dominanz des KW-Pfades für  $\text{NH}_4$  und für  $\text{P}_{\text{ges}}$  und einer ähnlichen Bedeutung beider Pfade für die anderen Stoffe. Der Pfad MWÜ erreicht den höchsten Anteil an der Gesamtfracht für BSB<sub>5</sub> mit ~18% und  $\text{NH}_4$  mit ~12%, zwei Messgrößen welche hohe Rückhalteraten am KW von 99% und 98% aufweisen.

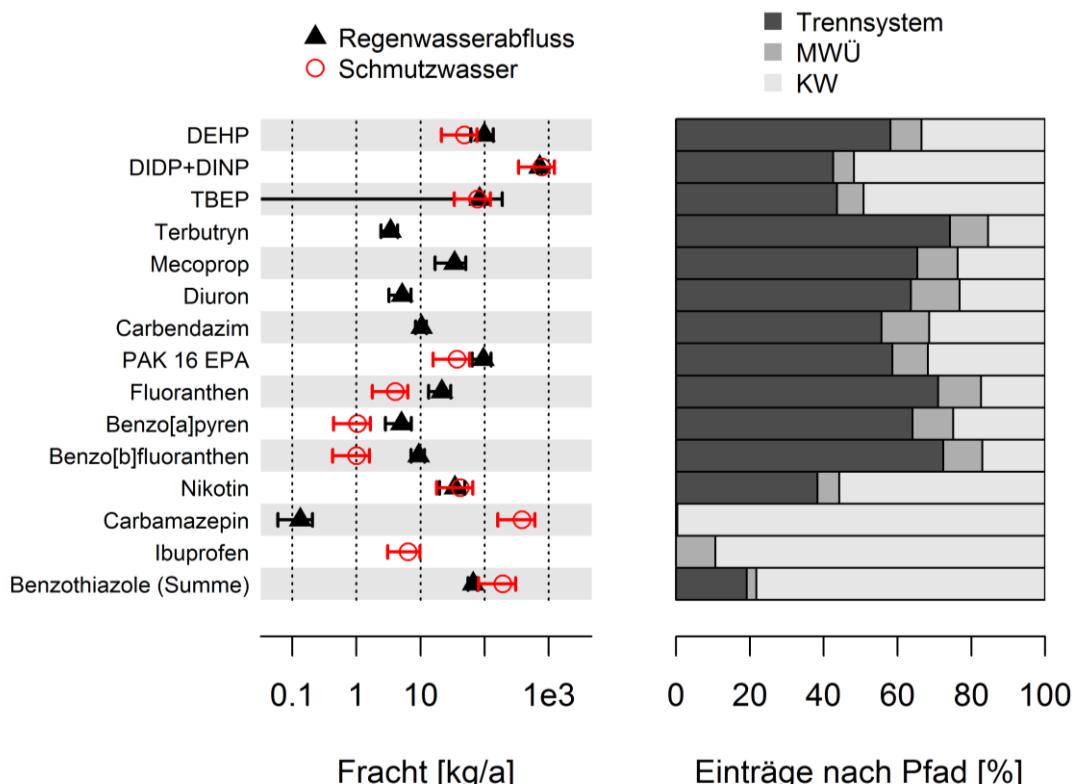


**Abbildung 35:** Vergleich der Stofffrachten in die Berliner Gewässer aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für Standardparameter und Metalle. Fehlerbalken zeigen die propagierte Standardabweichung. Die Pfade MWÜ und KW in der rechten Darstellung sind kombiniert für Regenwasserabfluss und Schmutzwasser.

Abbildung 36 ist analog aufgebaut und vergleicht die errechneten Stofffrachten für dieselben organischen Spurenstoffe die für den Regenwasserabfluss in Abbildung 34 gezeigt werden sowie zusätzlich für zwei Pharmaka (Ibuprofen und Carbamazepin). Ähnlich wie für die Standardparameter und Metalle liegen auch hier für mehrere Stoffe (Phthalate, TBEP, Nikotin, Benzothiazole) die Frachten aus Regen- und Schmutzwasser innerhalb derselben Größenordnung mit überschneidenden Standardabweichungen. Nicht überraschend werden dagegen die Frachten der Pharmaka deutlich durch den Schmutzwasserpfad dominiert. Umgekehrt gelangen die betrachteten Biozide und PAks vorwiegend oder ausschließlich über Regenwasserabfluss in die Gewässer.

Für alle betrachteten Stoffe (mit Ausnahme der Pharmazeutika) sind die beiden Pfade KW und Trennsystem wichtig, wobei analog zu Abbildung 35 bei den meisten Substanzen einer der beiden Pfade zum Teil deutlich dominiert. Im Gegensatz zu den Standardparametern liegt der Anteil des MWÜ-Pfades für mehrere organische Spurenstoffe im 10%-Bereich, dennoch ist die Bedeutung von MWÜ für jährliche Spurenstofffrachten auch hier vergleichsweise gering.

Neben einem Vergleich der Frachtaufteilung für Einzelstoffe ist auch der Vergleich mit gut bekannten schmutzwasserbürtigen Spurenstoffen interessant, da die entsprechenden Frachten zu einer Diskussion weiterführender Reinigungsstufen am KW geführt haben und diese Maßnahme in einigen Städten (z.B. in der Schweiz) umgesetzt werden. Als Beispiel wird in Abbildung 36 Carbamazepin gezeigt, welches mit einer berechneten Fracht von  $384 \pm 224$  kg a<sup>-1</sup> eingetragen wird. Dieser Wert wird von den Spurenstofffrachten im Regenwasserabfluss lediglich von DIDP+DINP übertroffen, mehrere Stoffe kommen aber in eine ähnliche Größenordnung von 100 kg a<sup>-1</sup> (siehe auch 4.2.1). Der Bereich der Jahresfracht des gut abbaubaren Ibuprofens wird dagegen durch 50 Einzelsubstanzen über Regenwasserabfluss erreicht.



**Abbildung 36:** Vergleich der Stofffrachten in die Berliner Gewässer aus Regenwasserabfluss und Schmutzwasser für ausgewählte organische Spurenstoffe (Darstellung für andere Substanzen siehe Abbildung 61 im Anhang 8.3.3). Fehlerbalken zeigen die propagierte Standardabweichung. Die Pfade MWÜ und KW in der rechten Darstellung sind kombiniert für Regenwasserabfluss und Schmutzwasser.

Abschließend kann gesagt werden, dass Spurenstoffeinträge aus Regenwasserabfluss in einer ähnlichen Größenordnung stattfinden können wie aus Schmutzwassereinleitungen. Die Stoffe sind teilweise dieselben (z.B. Phthalate oder Benzothiazole), zum Teil aber auch hauptsächlich schmutzwasserbürtig (z.B. Pharmaka) oder über Regenablauf eingetragen (z.B. Biozide, PAKs). Bezuglich Eintragspfaden spielt der Klärwerkspfad auf der Ebene Gesamtberlins eine wichtige Rolle für den Eintrag schmutzwasserbürtiger aber (durch den Regenwasserabfluss im Mischgebiet) auch vieler regenwasserbürtiger Spurenstoffe. Allerdings werden für viele regenwasserbürtige Stoffe die Einträge durch die Pfade Trennsystem und MWÜ dominiert bzw. liegen direkte Einträge über den Regenwasserabfluss im Trennsystem und über MWÜ in einer vergleichbaren Größenordnung zu Einträgen aus Schmutzwasser.

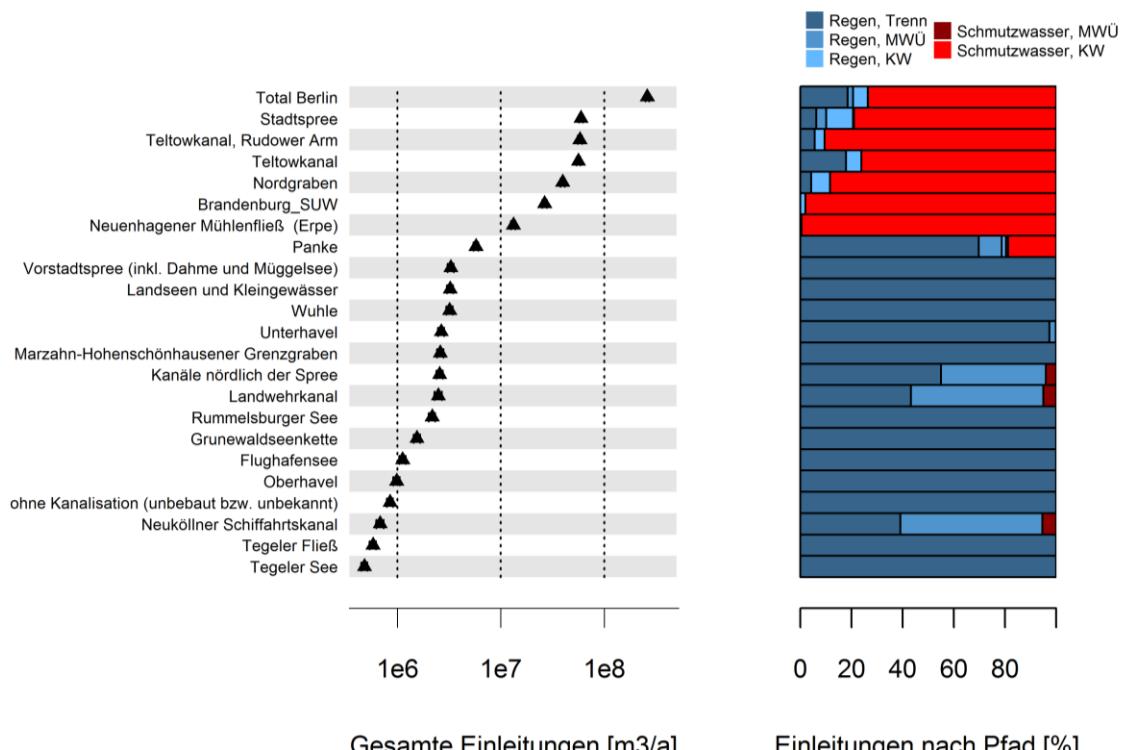
#### 4.2.3 Vergleich der Einträge zwischen unterschiedlichen Berliner Gewässern

Die Volumen- und Frachtberechnungen wurden für unterschiedliche Einzugsgebiete von Berliner Gewässern/Gewässerabschnitten (siehe Übersicht in Abbildung 31), analog zu den Gesamt-

betrachtungen in 4.2.1 und 4.2.2 durchgeführt. Wichtig ist es darauf hinzuweisen, dass in den folgenden Darstellungen und Werten nur die direkten Einleitungen in ein Gewässer berücksichtigt werden, ohne Akkumulation von Einleitungen aus vorangehenden Gewässern. So erhält beispielsweise der Tegeler See in dieser Analyse ausschließlich Regenwasserzuflüsse, da die Einleitung des KW Schönerlinde bereits im Nordgraben berücksichtigt wird.

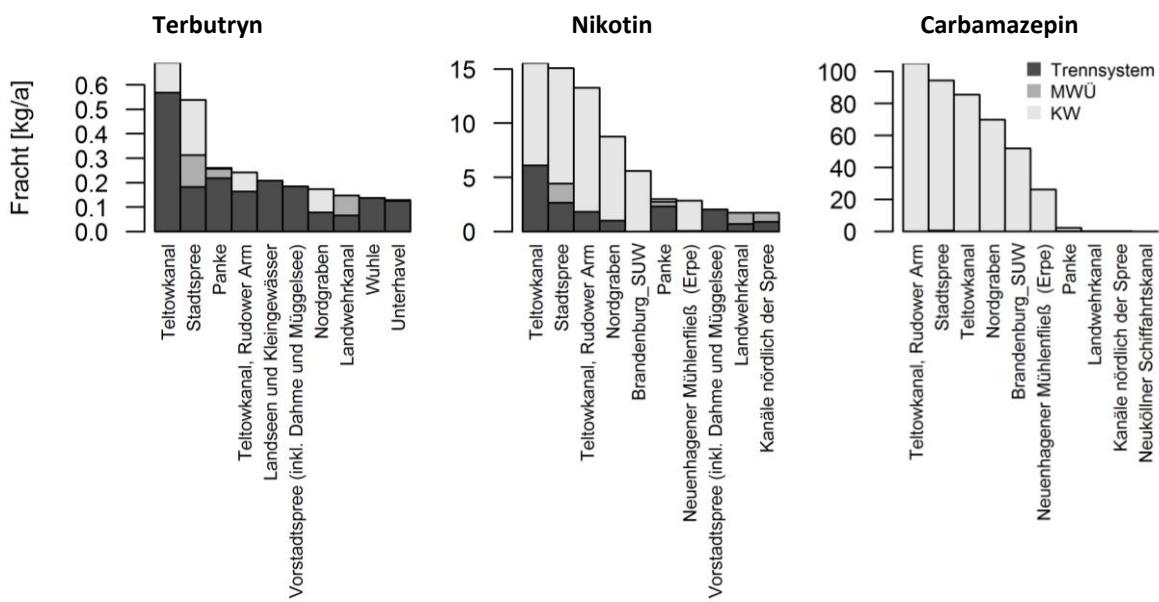
Entscheidend für die Belastung eines Gewässers sind die eingeleitete Wassermenge, die Art des Wassers (Regenwasser oder Schmutzwasser) und der Pfad/die Pfade über die diese Einleitung geschieht. Abbildung 37 gibt einen Überblick über die Gesamtmenge sowie die Aufteilung nach Pfaden, wobei hier die Pfade getrennt nach Regenwasserabfluss (blau) und Schmutzwasser (rot) ausgewiesen werden. Die größten Gesamt-Einleitungen aus Regen- und Schmutzwasser betreffen Gewässer die als Vorfluter der Berliner Klärwerke dienen. Dies erklärt sich durch die ca. dreifach höheren Schmutzwasser-Volumina gegenüber Regenwasserabfluss (vgl. Abbildung 33), sowie den in den KW gereinigten Anteil des Regenwasserabflusses. Das größte Regenwasservolumen (über alle Pfade) fließt in den Teltowkanal (ohne Rudower Arm) mit  $13,4 \pm 0,8$  Millionen  $m^3 a^{-1}$  gefolgt von der Stadtspree mit  $12,3 \pm 0,8$  Millionen  $m^3 a^{-1}$ . Bezuglich Schmutzwasser gehen die höchsten Einleitungen in den Rudower Arm des Teltowkanals mit  $53 \pm 3$  Millionen  $m^3 a^{-1}$ , gefolgt von der Stadtspree mit  $47 \pm 2$  Millionen  $m^3 a^{-1}$ . Da die drei Gewässerabschnitte die höchsten Einleitungen sowohl aus Schmutz- als auch aus Regenwasser erhalten sind dort auch die höchsten Stofffrachten aus beiden Quellen zu erwarten. Daneben gibt es 12 weitere Gewässer die alle  $> 1$  Millionen  $m^3 a^{-1}$  an Regenwasserabfluss ableiten.

Bezuglich Pfade werden fast alle Gewässer entweder durch Einleitungen aus dem KW oder durch Regenwassereinleitungen aus dem Trenngebiet dominiert. Ausnahmen bilden der Landwehrkanal und der Neuköllner Schiffahrtskanal die überwiegend Einleitungen aus MWÜ erhalten.



**Abbildung 37:** Direkte jährliche Einleitung in unterschiedliche Berliner Gewässerabschnitte, ohne Berücksichtigung von Einleitungen in oberhalb liegende Gewässer. Die Grafik links zeigt die Summe der Regenwassereinleitungen (via Trenngebiete, MWÜ und KW) und der Schmutzwassereinleitungen (via KW und MWÜ). Die Grafik rechts zeigt die Aufteilung dieser fünf Pfade für jedes Gewässer. Die Einleitung in Gewässer des Landes Brandenburg ist unter „Brandenburg\_SUW“ zusammengefasst. Dieses Volumen ist unter „Total Berlin“ nicht mit erfasst.

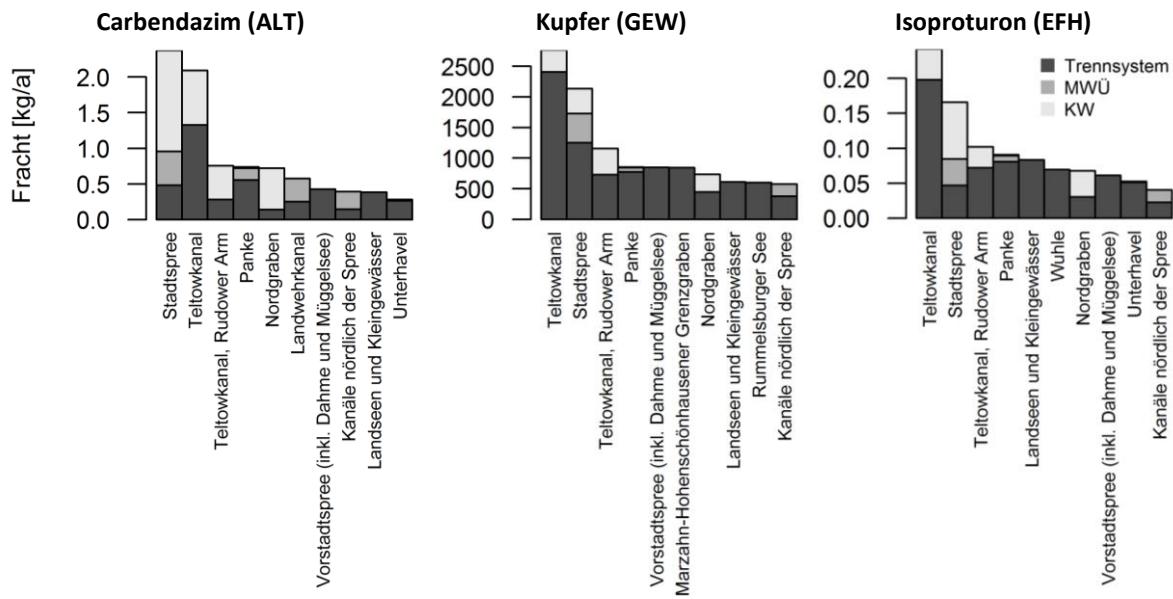
Angesichts der Unterschiede der Wichtigkeit der Pfade für unterschiedliche Gewässer hängt die Verteilung der Stofffrachten auf die Gewässer stark vom Auftreten eines Stoffes in Schmutz- und oder Regenwasser ab, sowie vom Rückhalt im Klärwerk. Abbildung 38 zeigt dies beispielhaft für drei unterschiedliche Substanzen, das regenwasserbürtige Biozid Terbutryn, das schmutzwasserbürtige Carbamazepin und das in beiden Quellen vorliegende Nikotin. Dargestellt werden jeweils die 10 Gewässer mit den höchsten Frachten pro Stoff. Angesichts der größten Einträge aus beiden Quellen liegen die drei Gewässerabschnitte Teltowkanal, Rudower Arm des Teltowkanal und Stadtspree für alle Stoffe auf den ersten Plätzen. Dahinter gibt es aber deutliche Unterschiede. Bei Carbamazepin folgen die weiteren Gewässer mit KW-Einleitung und dahinter die MWÜ-beeinflussten Gewässer. Mit zunehmendem Einfluss des Regenwassers tauchen andere Gewässer, wie die Landseen, die Wuhle oder die Vorstadtspree in den vorderen Rängen auf (z.B bei Terbutryn). Zudem steigen Gewässer die durch unterschiedliche Pfade betroffen sind in der Rangfolge, wie z.B. die Panke. Entsprechende Abbildungen für weitere Substanzen sind in Anhang 8.3.3 zu finden.



**Abbildung 38:** Stofffrachten [ $\text{kg a}^{-1}$ ] für die drei Substanzen Terbutryn, Nikotin und Carbamazepin. Gezeigt werden jeweils die zehn Gewässer mit den höchsten Einträgen (weitere Substanzen siehe Anhang 8.3.3).

Bei Regenwasser- und MWÜ-Einleitungen in die Gewässer spielt aber zusätzlich zum Pfad auch die Lage des Gewässers eine Rolle, da die Stadtstrukturtypen nicht regelmäßig über die Stadt verteilt sind (Abbildung 2). Dies wird anhand der drei Stoffe Carbendazim, Kupfer und Isoproturon gezeigt, die in höchsten Frachten aus den unterschiedlichen Stadtstrukturtypen ALT, GEW und EFH abgetragen werden (Abbildung 39). Für Isoproturon zeigt sich, dass insbesondere die Wuhle und die Landseen sehr weit vorne liegen, da sie sich zu wichtigen Teilen in Bereichen von EFH befinden. Beim stark durch den Stadtstrukturtyp GEW auftretenden Kupfer erscheinen zusätzlich der Marzahn-Hohenschönhausener-Grenzgraben (MHG) und die Rummelsburger See in den Top 10. Bei Carbendazim führt der hohe Anteil an ALT zu einem ähnlichen, aber noch stärker ausgeprägten Bild als bei Terbutryn (siehe Abbildung 38): durch das starke Auftreten von ALT im zentralen Mischgebiet sind die innerstädtischen Gewässer am stärksten betroffen; dies betrifft auch die MWÜ-Einleitungen und die KW-Einleitungen von Ruhleben, die den höchsten Anteil an Regenwasser von ALT-Flächen enthalten.

Bei der Übersicht in den drei obenstehenden Abbildungen muss daran gedacht werden, dass die Gewässer zum Teil durch Einleitungen in oberhalb liegende Gewässer deutlich stärker belastet werden. So gelangen die Emissionen der Erpe, der Wuhle, des MHGs und der Rummelsburger See



**Abbildung 39:** Stofffrachten [ $\text{kg a}^{-1}$ ] für die drei regenwasserbürtigen Substanzen Carbendazim, Kupfer und Isoproturon. Die dominierende Quelle/Stadtstruktur wird jeweils in Klammer angezeigt. Gezeigt werden jeweils die zehn Gewässer mit den höchsten Einträgen (weitere Substanzen siehe Anhang 8.3.3).

in die Vorstadtspree, die Emissionen des Nordgrabens und des Tegeler Fließes in den Tegeler See, die Emissionen aller Gewässer außer den Landseen und (je nach Betrachtung) dem Teltowkanal früher oder später in die Unterhavel und die Emissionen des Rudower Arms natürlich in den Teltowkanal. Am Beispiel von Nikotin erhöhen sich dadurch die kumulierten Frachten:

- in den Tegeler See von 0,3 auf  $9,3 \text{ kg a}^{-1}$ ,
- in die Vorstadtspree von 2,0 auf  $9,6 \text{ kg a}^{-1}$ ,
- in die Unterhavel von 1,5 auf  $44,6 \text{ kg a}^{-1}$  und
- in den Teltowkanal von 15,6 auf  $28,8 \text{ kg a}^{-1}$ .

Die Frage einer sinnvollen Aggregation hängt hier sicher von der Fragestellung ab, da je nach Problemstellung die Gesamtfrachten auf Einzugsgebietebene oder akute Konzentrationen vor Ort eine Rolle spielen können.

Wie stark sich die ausgewiesenen Frachten auf (akute oder chronische) Konzentrationen im Gewässer auswirken hängt auch von deren Basisabfluss ab. Dieser unterscheidet sich deutlich zwischen den betrachteten Gewässereinheiten. Rechnet man wiederum am Beispiel von Nikotin die Frachten in die Panke ( $\sim 3 \text{ kg a}^{-1}$ ) und in die Stadtspree ( $\sim 15 \text{ kg a}^{-1}$ ) über den Jahresabfluss in eine mittlere Jahreskonzentration um, dann erhält man  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  für die Panke und  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  für die Stadtspree.

Diese Beispielrechnung macht den Einfluss der unterschiedlichen Gewässergröße deutlich, die berechneten Konzentrationen sind aber nicht realistisch, da Einträge aus Schmutz- und Regenwasser zu sehr unterschiedlichen Konzentrationsverläufen im Gewässer führen. Während die schmutzwasserbürtigen Stoffe über das ganze Jahr in die Gewässer gelangen, führen regenwasserbürtige Stoffe zu Konzentrationspeaks bei Regenwetter. Am Beispiel Nikotin wurde über 12 Messungen während Regenwetter an der Panke ein Median von  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  beobachtet mit einem Maximum von  $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (siehe Kapitel 5), deutlich höher als die oben abgeschätzten Jahreskonzentrationen. Für aquatische Organismen ergibt sich also je nach Stoff eine chronische Belastung, eine kurzzeitige Peakbelastung oder für viele Stoffe und Gewässer eine Kombination beider Belastungen. Die Frage der Relevanz der ausgewiesenen Spurenstofffrachten hängt also nicht zuletzt auch von der Relevanz dieser unterschiedlichen Emissionsmuster ab.

## 5. Spitzenkonzentrationen in der Panke

### 5.1 Trockenwettersituation

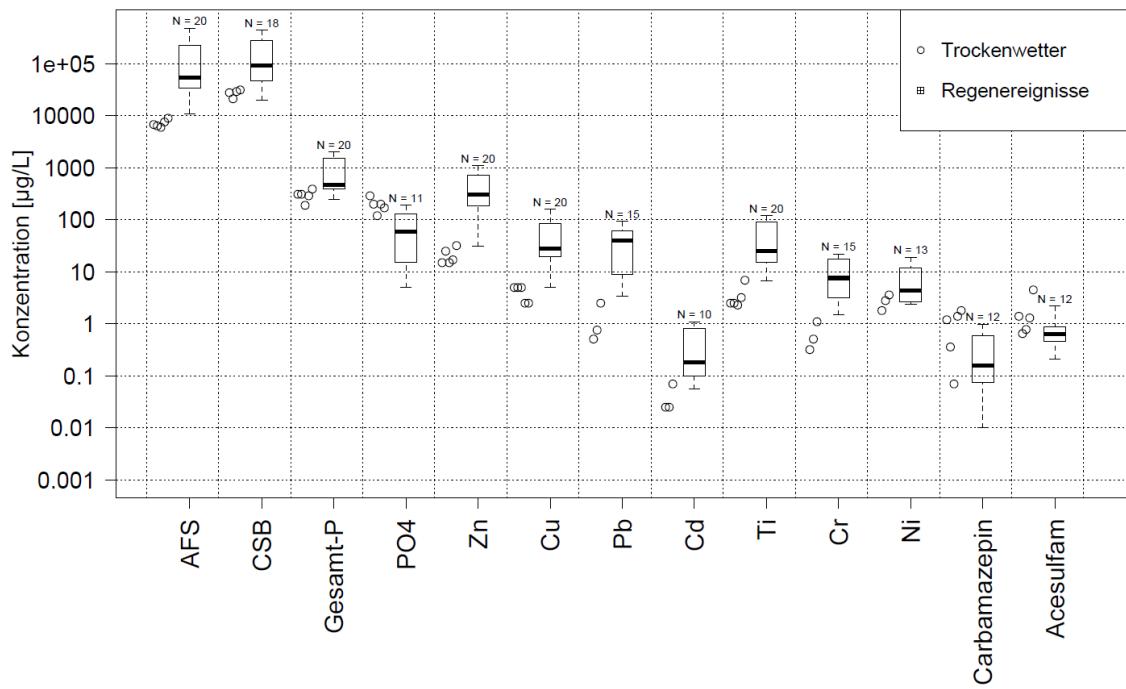
Während des Monitoringzeitraumes unterlag der Trockenwetterabfluss der Panke außergewöhnlichen Einflüssen, insbesondere durch die Einleitung von bis zu ~1 m<sup>3</sup>/s Klarwasser aus der Kläranlage Schönerlinde ab April 2015 (siehe Tabelle 10). Insgesamt wurden 5 Trockenwetterproben im Jahresverlauf genommen und auf Spurenstoffe analysiert. Zusätzlich wurde eine Trockenwetterprobe im September 2015 auf mikrobiologische Parameter untersucht, deren Ergebnisse mit E.coli und Enterokokken-Konzentration von 16.620 bzw. 1170 MPN/100 mL deutlich den Einfluss des Klarwassers zeigen.

**Tabelle 10:** Übersicht über Zeiträume mit geänderten Trockenabflussverhältnissen in der Panke. Der Klarwasseranteil wurde aus dem Verhältnis von Carbamazepin bzw. FAA zwischen der Trockenwetterproben und dem jeweiligen Ablauf der Kläranlage Schönerlinde (Tagesmischprobe) bestimmt.

Zeitraum	Trockenwetter- proben	TW-Durchfluss an Messstelle [m <sup>3</sup> /s]	Klarwasser- anteil	Beschreibung
<b>Bis 30.10.14</b>	23.07.14 29.10.14	0,1-0,3	29% 12%	„normale“ Trockenwetterabfluss- situation der letzten Jahre
<b>30.10.14 - 15.4.15</b>	- 18.02.15			Höherer Anteil natürlichen Panke- wassers durch Umstellung des Verteilerbauwerks Blankenburg
<b>Seit 15.4.15</b>	24.04.15 07.07.15	0,3-0,5 0,8-1,3	9% 60% 68%	Starke Erhöhung des Klarwasser- anteiles der KA Schönerlinde

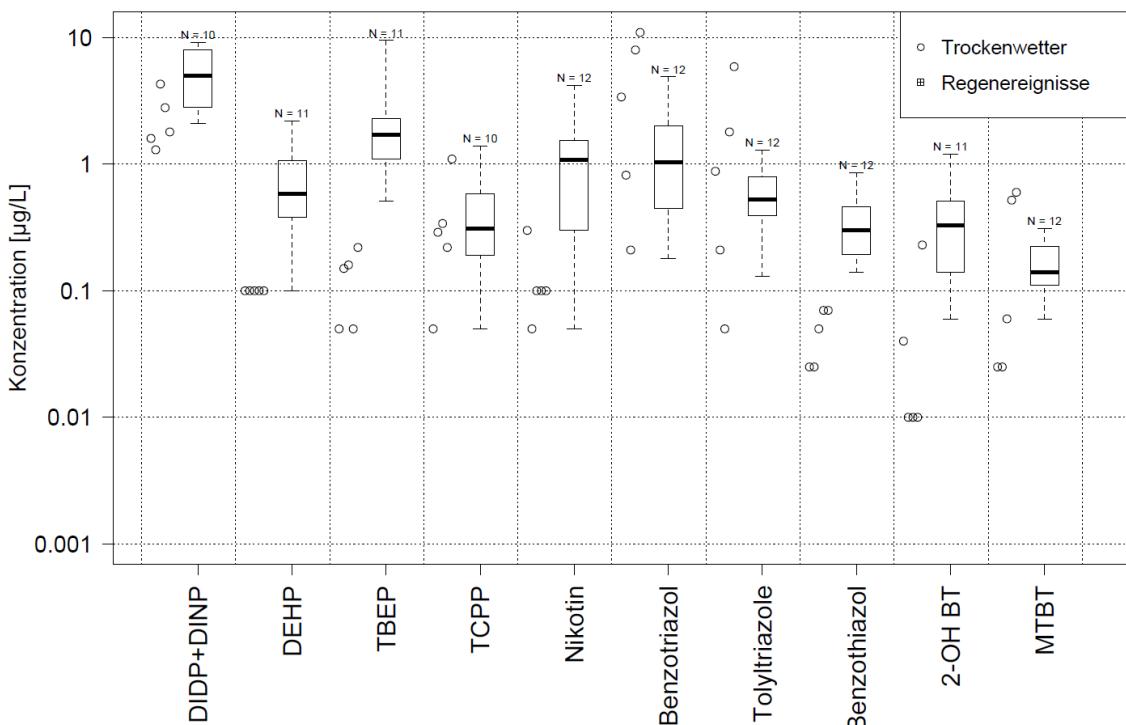
### 5.2 Belastungen bei Regenwetter

Zur Einschätzung der Belastung der Panke durch Einleitung von Regenablauf aus Trenngebieten wurden Maximalkonzentrationen durch Beprobung der Regenwasserpeaks im Gewässer ermittelt (siehe 2.2.2). Einen Überblick über die gemessenen Konzentrationen zeigt Tabelle 22 (Anhang 8.2). Bei den **Standardparametern** liegen die AFS-Konzentrationen (abfiltrierbare Stoffe) in der Panke während Regenereignissen erwartungsgemäß höher als in den Trockenwetterproben (etwa Faktor 10, Abbildung 40), da durch den Regen abgewaschene Partikel überwiegend nicht zurückgehalten werden. Auch für CSB erhöhen im Regenwetterfall Niederschlagsabläufe die Trockenwetterkonzentrationen deutlich. Während für Gesamt-P die Regenwetterkonzentrationen (Median 0,48 mg/L) nur noch leicht über den Trockenwetterkonzentrationen von 0,31 mg/L (Median) liegen, ist für Orthophosphat eine Verdünnung der relativ hohen Trockenwetterkonzentrationen von 0,2 mg/L im Regenfall zu beobachten. Bei den **Schwermetallen** zeigt sich, dass für alle untersuchten Elemente in der Panke das Regenwasser eine relevante Quelle ist und mittlere Konzentrationen während Regenereignissen erreicht wurden, die für mehrere Metalle mehr als das 10-fache über den Trockenwetterkonzentrationen lagen (Blei, Zink, Kupfer, Titan, Chrom), die durch den Klarwasseranteil ohnehin erhöht sind. Der Klarwasseranteil im Trockenwetter zeigt sich auch deutlich bei den **Abwassertracern** Carbamazepin und Acesulfam (Abbildung 40), deren mittlere Trockenwetterkonzentrationen um das 2-3fache über den Regenkonzentrationen liegen.

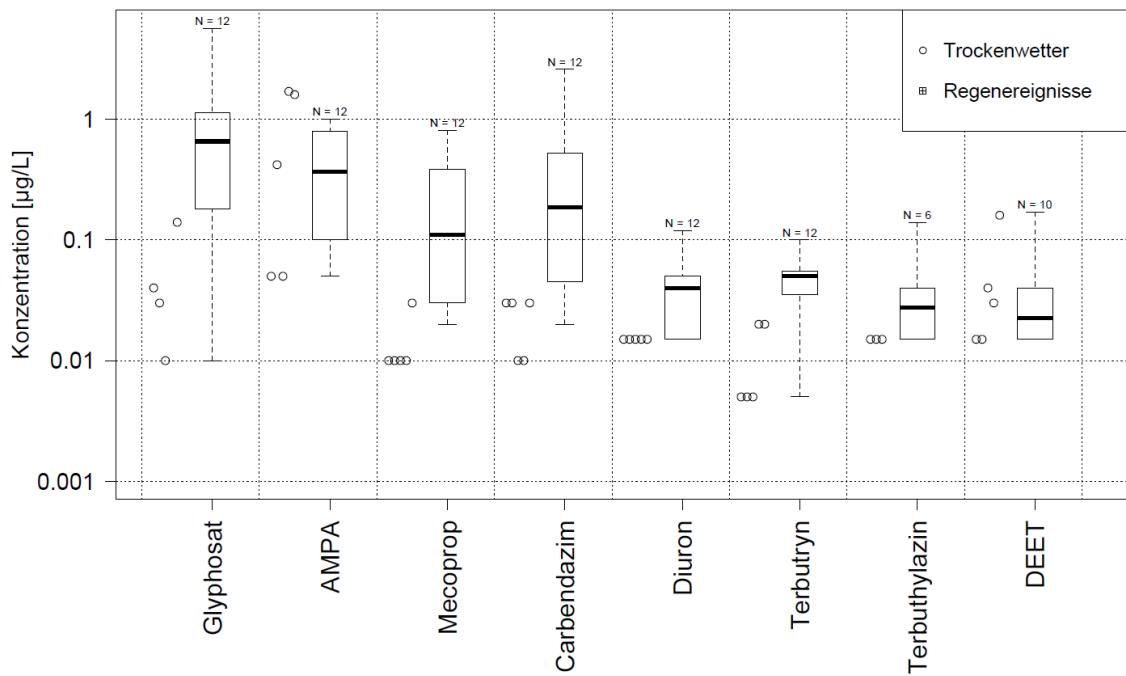


**Abbildung 40:** Standardparameter, Metalle und Tracer in Regen- und Trockenwetterproben der Panke.

Sowohl die **Phthalate** DIDP+DINP und DEHP als auch die **Organophosphate** TBEP und TCPP erreichen bei Regenereignissen in der Panke mittlere Konzentrationen >0,4 µg/L, DIDP+DINP sogar >5 µg/L (Abbildung 41). Bei letzteren und auch bei TCPP und TBEP ist im Vergleich mit den Trockenwetterkonzentrationen zu erkennen, dass diese auch über Kläranlagenablauf in die Panke gelangen, insbesondere bei erhöhtem Klarwasseranteil nach Änderung des Flowregimes im Frühjahr 2015. Für TCPP liegen die Trockenwetterkonzentrationen dann sogar höher als bei Regenwetter. Dies gilt auch für Benzotriazol, das im Klarwasser von Schönerlinde Konzentrationen von 12 µg/L erreicht (Miehe 2010). Benzothiazol dagegen gelangt in 6-8fach höheren Konzentrationen



**Abbildung 41:** Phthalate, Organophosphate, Nikotin, Benzothiazole und Benzotriazole in Regen- und Trockenwetterproben der Panke.



**Abbildung 42:** Biozide und Pestizide in Regen- und Trockenwetterproben der Panke.

während Regenwetter im Vergleich zum Trockenwetter in die Panke. Anders sieht das für den Metaboliten MTBT aus, der anscheinend in höherem Maße in der Kläranlage aus Benzothiazol gebildet wird und der somit bei hohem Klarwasseranteil im Frühjahr Konzentrationen in der Panke erreicht, die über den Regenkonzentrationen liegen. Auch **Nikotin** gelangt in relevanten Konzentrationen über Regenablauf in die Panke, die etwa um den Faktor 10 über den mittleren Trockenwetterkonzentrationen liegen. Dabei werden mittlere Konzentrationen von 1,2 µg/L erreicht (max: 4,2 µg/L), die zwischen den beiden gefundenen PNECs von 0,24 µg/L (Schudoma 2015) und 2,4 µg/L (Valcárcel et al. 2011) liegen, also zumindest bei Regenwetter zur Beeinflussung des Gewässerökosystems führen kann.

Die **Biozide/Pestizide** gelangen fast ausschließlich durch Regenereignisse ins Gewässer (Abbildung 42). Lediglich für AMPA sowie DEET liegen einige Trockenwetterkonzentrationen über den Regenkonzentrationen. Dass dies insbesondere bei den letzten Trockenwetterproben mit erhöhtem Klarwasseranteil auftrat bestätigt den Eintrag dieser beiden Substanzen auch über die Kläranlagen, für DEET über Abwaschung von Insektenschutzmitteln und für AMPA als Abbauprodukt Phosphonat-haltiger Waschmittel (Kolpin et al. 2006). Allerdings kann AMPA als Abbauprodukt von Glyphosat auch über den Boden und Grundwasser ins Gewässer gelangen. Die höchsten Konzentrationen während Regenwetter wurden für Glyphosat gemessen, dessen mittlere Konzentrationen in der Panke bei 1,3 µg/L lagen mit Spitzenkonzentrationen von 5,7 µg/L, die während eines Gewitterregens mit hoher Regenintensität im Juli 2014 auftraten. Carbendazim erreichte mittlere Konzentrationen von 0,4 µg/L (max: 2,6 µg/L), die somit oberhalb des PNEC von Burkhardt et al. (2009) in Höhe von 0,034 µg/L bzw. von UQN-Vorschlägen des UBA (JD: 0,15 µg/L, ZHK: 0,7 µg/L) liegen. Die Konzentrationen von Mecoprop lagen im Regenfall im Mittel bei 0,24 µg/L (max: 0,8 µg/L). Dies ist oberhalb der momentan noch gültigen UQN der Oberflächengewässerrichtlinie von 0,1 µg/L, die auf Grund deutlich höherer PNEC Konzentrationen im Zuge der aktuellen Überarbeitung jedoch demnächst wahrscheinlich auf 50 µg/L erhöht wird. Diuron und Terbutryn erreichten bei Regenwetter in der Panke lediglich mittlere Konzentrationen von 0,05 µg/L. Für OIT gibt es zwar nur zwei Werte die nicht unter der Bestimmungsgrenze liegen, dafür ist einer davon mit einer Konzentration von 1,2 µg/L im Dezember 2014 sehr hoch.

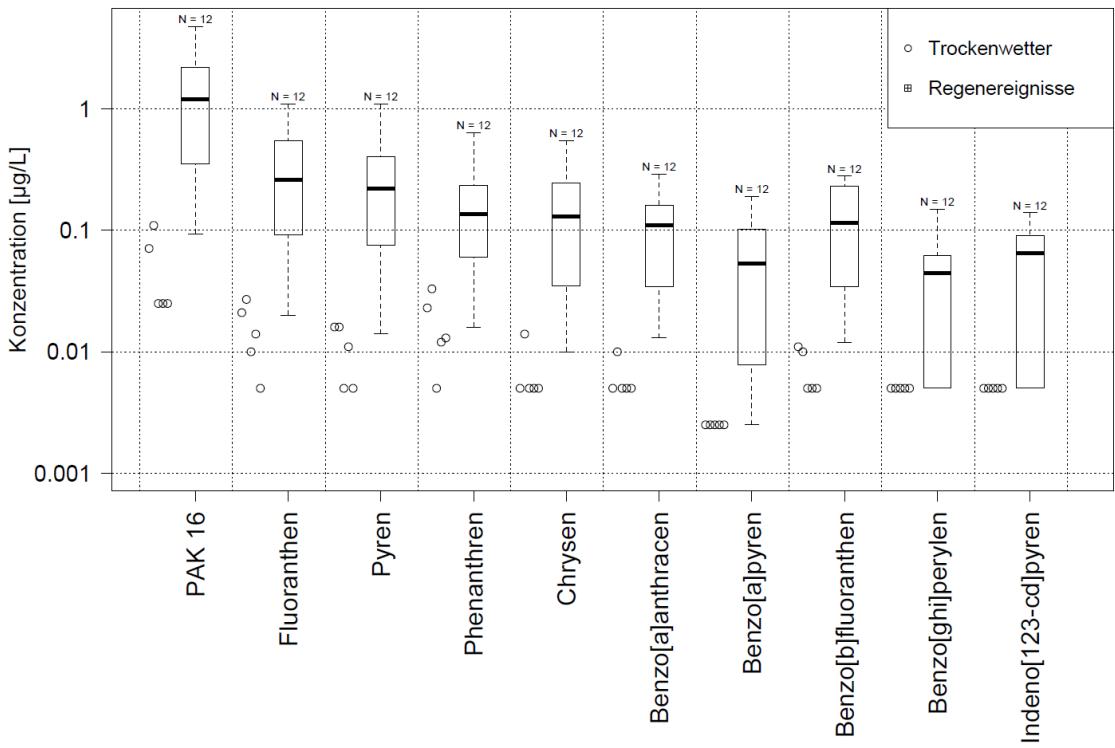


Abbildung 43: Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Regen- und Trockenwetterproben der Panke.

Bei den **polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** ist sowohl für die Summe (PAK16) als auch für alle analysierten Einzelsubstanzen der Regenablauf eine relevante Quelle für die Panke (Abbildung 43). Dabei werden während Regenereignissen mittlere Konzentrationen in der Panke von rund 1,5 µg/L für die Summe der 16 EPA PAK erreicht, dominiert von Fluoranthene (0,35 µg/L) und Pyren (0,29 µg/L). Relevant sind auch die Konzentrationen von Benzo[b]-fluoranthene und Benzo[g,h,i]perylene, dessen mittlere Konzentrationen die ZHK-UQN-Werte der EU-Richtlinie um mehr als das 10-fache überschreiten (siehe 5.2.1).

### 5.2.1 Vergleich mit Umweltqualitätsnormen

Für einige der untersuchten Stoffe bestehen Umweltqualitätsnormen (UQN) der EU-Richtlinie 2013/39/EU (European Commission 2013), UQN-Vorschläge des UBA (Wenzel et al. 2015) bzw. Umweltqualitätsnormen der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011). Eine Übersicht über diese Werte im Vergleich zu den mittleren bzw. maximalen Regenwetterkonzentrationen in der Panke zeigt, dass für die Biozide Carbendazim und Mecoprop, für DEHP, einige PAK (Fluoranthene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[ghi]perylene) sowie die Schwermetalle Zink und Kupfer die zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) bei Regenereignissen teilweise beträchtlich überschritten werden (Tabelle 11). Für Mecoprop, dessen ökotoxikologische Wirkkonzentrationen sich als deutlich höher herausgestellt haben (siehe Tabelle 23 im Anhang) wird die derzeit gültige UQN im Zuge der aktuellen Überarbeitung der OGewV vermutlich deutlich angehoben und dann nicht mehr überschritten. Allerdings unterliegt auch nach der Überarbeitung Mecoprop in trinkwasserrelevanten Gebieten besonderer Beobachtung. Für Nikotin gibt es zwar keine geregelten Umweltqualitätsnormen, jedoch werden ökotoxische Wirkkonzentrationen (PNEC 0,242-2,4 µg/L, siehe Tabelle 23 im Anhang) auch im Gewässer regelmäßig überschritten.

All dies zeigt die Relevanz der Einleitung von unbehandeltem Regenwasserabfluss der Trennkanalisation in Hinblick auf die Konzentrationen von Spurenstoffen für die Gewässerökologie urbaner Gewässer. Zudem sind Auswirkungen wiederkehrender Stoßbelastungen von einem Mix aus Spurenstoffen aus Regenwasserabfluss auf die Gewässerökologie im Zusammenhang mit

kontinuierlichen Einleitungen niedriger Konzentrationen aus Kläranlagenablauf noch weitgehend unbekannt, so dass sich in Zukunft noch für weitere im Regenwasserabfluss befindliche Stoffe Überschreitungen der Wirkkonzentration ergeben können.

**Tabelle 11:** Regenwetterkonzentrationen in der Panke im Vergleich zu Umweltqualitätsnormen (UQN) für zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) bzw. Jahresdurchschnitt (JD-UQN). Stoffe, die die Umweltqualitätsnormen für die zulässigen Höchstkonzentrationen überschreiten sind fett gedruckt.

Konzentrationen [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ]	Panke bei Regen		EU-Richtlinie/UBA-Vorschlag <sup>1</sup>		O GewV (2011)
	MW	Max	ZHK-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN
<b>DEHP</b>	0,84	2,2	<b>1,3</b>	1,3	= EU
<b>Carbendazim</b>	0,43	2,6	<b>0,7<sup>1</sup></b>	0,15 <sup>1</sup>	
Diuron	0,05	0,12	<b>1,8</b>	0,2	= EU
<b>Mecoprop</b>	0,24	0,81			0,1 (noch <sup>6</sup> )
Terbutryn	0,05	0,1	<b>0,34</b>	0,065	
<b>Fluoranthen</b>	0,35	1,1	<b>0,12</b>	0,0063	1
Benzo[a]pyren	0,06	0,19	<b>0,27</b>	0,00017	0,1
<b>Benzo[b]fluoranthen</b>	0,14	0,28	<b>0,017</b>		0,03
<b>Benzo[g,h,i]perlen</b>	0,05	0,15	<b>0,0082</b>		0,002
<b>Zink</b>	91 <sup>3</sup>	120 <sup>3</sup>	<b>33<sup>1,2</sup></b>	10,9 <sup>1,2</sup>	
<b>Kupfer</b>	3,75 <sup>3</sup>	5,0 <sup>3</sup>	<b>2,4<sup>1,2</sup></b>	1,1 <sup>1,2</sup>	
Blei	0,7 <sup>3</sup>	2,0 <sup>3</sup>	<b>14<sup>2</sup></b>	1,2 <sup>2</sup>	7,2
Cadmium	<0,05 <sup>3</sup>	<0,05 <sup>3</sup>	<b>0,9<sup>2,4</sup></b>	0,15 <sup>2,4</sup>	=EU
Nickel	2,5 <sup>3</sup>	3 <sup>3</sup>	<b>34<sup>2</sup></b>	4 <sup>2</sup>	20
<b>Nikotin<sup>5</sup></b>	1,2	4,2			

<sup>1</sup> Wenzel et al. (2015)

<sup>2</sup> bioverfügbar

<sup>3</sup> gelöst

<sup>4</sup> Härtekasse 4

<sup>5</sup> PNEC: 0,242 – 2,4  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,

siehe Tabelle 23

<sup>6</sup> aktuell überarbeitet, in Zukunft vermutlich deutlich höher

## 6. Wichtigste Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins

Zur Auswahl der relevantesten Spurenstoffe wurden die folgenden Kriterien berücksichtigt:

- Konzentrationen: Stoffe, bei denen die mittlere Konzentrationen **aller** Mischproben aller EZG > 1 µg/L bzw. die Maximalkonzentrationen > 10 µg/L sind (siehe Tabelle 12)
- Umweltqualitätsnormen: Stoffe, deren mittleren Konzentrationen der Einzugsgebiete überschreiten
  - die Umweltqualitätsnormen der EU-Richtlinie 2013/39/EU,
  - die Vorschläge für neue Umweltqualitätsnormen des UBA (Wenzel et al. 2015),
  - die Umweltqualitätsnormen der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011)
- Toxizität: Stoffe, deren mittlere Konzentrationen der Einzugsbiete PNEC-Konzentrationen aus der Literatur überschreiten

Die auf Grund dieser Kriterien identifizierten Stoffe sind in Tabelle 12 aufgeführt. Es handelt sich um 12 organische Spurenstoffe und 4 Schwermetalle, die mindestens eines der aufgeführten Kriterien erfüllen. Neun dieser insgesamt 16 Substanzen sind prioritäre Stoffe der EU Wasserrahmenrichtlinie (DEHP, Terbutryn, Diuron, Fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[ghi]perlylen, Blei und Cadmium), deren Mittelwert nicht nur die Umweltqualitätsnorm der Jahresdurchschnittskonzentration (JD-UQN), sondern deren Maximalkonzentrationen bis auf Diuron und Cadmium<sub>gelöst</sub> auch die zulässigen Höchstkonzentration (ZHK-UQN) im Gewässer überschreiten. Insbesondere Letzteres ist für den Einfluss von Regenablauf auf die Gewässer relevant, da urbane Gewässer bei Regenwetter einen Anteil von deutlich mehr als 50% enthalten können (z.B. Panke: bis 90%). Für die PAK Fluoranthen und Benzo[b]fluoranthen überschreiten sogar die gemessenen Durchschnittskonzentrationen die ZHK-UQN um ein Vielfaches (im Straßenablauf für Fluoranthen um das 8-fache, für Benzo[b]fluoranthen sogar um das 20-fache). Für das Biozid Mecoprop ist die ökotoxische Relevanz aktuell unter Diskussion, da neuere Toxizitätstest einen deutlich höheren PNEC und somit eine geringere Ökotoxizität gezeigt haben (siehe auch Tabelle 23 im Anhang). Deshalb wird der momentan noch gültige Wert der Oberflächengewässerverordnung von 0,1 µg/L in der momentan überarbeiteten Fassung voraussichtlich deutlich höher liegen (50 µg/L).

Für Nikotin, dessen mittlere Konzentration aller Mischproben >1 µg/L ist, liegt der Mittelwert aller Einzugsgebiete oberhalb des niedrigsten PNEC-Wertes von 0,242 µg/L, im Straßenablauf (Messstelle STR) mit 2,6 µg/L auch knapp oberhalb des höchsten gefundenen PNEC von 2,4 µg/L (siehe auch PNEC-Werte in Tabelle 23 im Anhang).

Die Phthalate DIDP+DINP und das Organophosphat TBEP erfüllen ausschließlich das Konzentrationskriterium. Während für DIDP und DINP keine ökotoxikologische Relevanz ermittelt wurde (European\_Chemicals\_Bureau 2003), liegt für TBEP der PNEC sehr hoch, der nur in einer Probe überschritten wird.

Die Schwermetalle überschreiten bis auf Cadmium, Nickel und Vanadium alle das Konzentrationskriterium für Mittelwert bzw. Maximalkonzentration, für Zink, Kupfer und Titan mit maximalen Konzentrationen >100 µg/L (Zink: 10,000 µg/L). Während für Blei, Nickel und Cadmium UQNs in der EU Richtlinie 2013/39/EU bestehen, gibt es für Zink, Kupfer und Chrom lediglich UQN-Vorschläge des UBA (Wenzel et al. 2015), die sich auf die gelöste Fraktion beziehen. Die gemessenen gelösten Konzentrationen für Chrom und Nickel überschreiten diese UQN nicht. Für Titan, das auch geogen bedingt in Gewässern vorkommt, gibt es bis jetzt keine sicheren Erkenntnisse für eine ökotoxische Relevanz. Für Zink, Kupfer, Blei und Cadmium werden die UQN

**Tabelle 12:** Liste der Stoffe, die hinsichtlich ihrer im Regenwassabfluss gemessenen Konzentrationen sowie im Vergleich mit Umweltqualitätsnormen und Toxizitäten als relevant eingestuft werden.

	Konzentrationen MW <sup>2</sup> [µg/L] (fett: >1 µg/L)	Max >10 µg/L	MW <sub>EZG</sub> ≥ Umweltqualitätsnormen <sup>3</sup>			Toxizität MW <sub>EZG</sub> >PNEC <sup>1</sup>
			EU-Richtlinie <sup>5</sup>	Vorschlag UBA <sup>4</sup>	OGewV (2011)	
<b>Phthalate</b>						
DEHP	<b>1,7</b>	x	x		x	x
DIDP+DINP	<b>11,7</b>	x				-
<b>Organophosphate</b>						
TBEP	<b>1,5</b>	x				-
<b>Biozide</b>						
Carbendazim	0,13	-		(x)		x
Terbutryn	0,05	-	(x)			x
Mecoprop	0,51	-			x (noch)	-
Diuron	0,08	-	(x)			-
PAK						
Fluoranthen	0,40	-	x		x	x
Benzo[a]pyren	0,09	-	x		x	x
Benzo[b]fluoranthen	0,16	-	x		x	x
Benzo[ghi]perlylen	0,06	-	x			x
<b>Sonstige</b>						
Nikotin	<b>1,3</b>	-				x
<b>Schwermetalle</b>						
Zink <sub>gelöst</sub>	<b>592</b>	x		x		x
Kupfer <sub>gelöst</sub>	<b>49,5</b>	x		x		x
Blei <sub>gelöst</sub>	<b>3,1</b>	x	x		x	x
Cadmium <sub>gelöst</sub>	0,15	-	(x)		(x)	x

x - überschritten bei ≥ 3 von 5 EZG

(x) - bei 1 oder 2 der 5 untersuchten EZG

X - überschritten mehr als Faktor 10

<sup>1</sup> PNEC-Werte aus Literatur siehe Tabelle 23 in Anhang 8.2.3

<sup>2</sup> Mittelwert aller Mischproben aller EZG

<sup>3</sup> JD-UQN: Werte siehe Tabelle 11

<sup>4</sup> Wenzel et al. (2015)

<sup>5</sup> 2013/39/EU

bzw. UQN-Vorschläge erreicht bzw. überschritten. Die Einleitung von Schwermetallen durch Regenablauf ist somit nach wie vor eine relevante Belastungsquelle urbaner Gewässer.

### Konzentrationen im Gewässer (Panke)

Alle der in Tabelle 12 aufgeführten Stoffe wurden während Regenereignissen auch in der Panke gemessen (siehe Kapitel 5). Für die Stoffe, für die UQN bzw. UQN-Vorschläge des UBA bestehen (Carbendazim, DEHP, Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[ghi]perlylen, Zink, Kupfer, Blei und Cadmium) wurden die Umweltqualitätsnormen bei Regenereignissen bis auf Blei<sub>gelöst</sub> und Cadmium<sub>gelöst</sub> auch im Gewässer teilweise beträchtlich überschritten (siehe Tabelle 11 in 5.2.1). Falls vorhanden wurden hierbei die zulässigen Höchstkonzentrationen betrachtet, da Regeneinträge Pulselastungen sind und nicht zu einer dauerhaften Erhöhung der durchschnittlichen Konzentration im Gewässer führen.

### Einschränkung hinsichtlich Substanzen mit BG>UQN

Für einige im Rahmen des Projektes untersuchten Stoffe liegen die Bestimmungsgrenzen höher als die die in der EU Richtlinie 2013/39/EU aufgeführten Konzentrationen der Umweltqualitätsnormen. Das ist insbesondere relevant für Substanzen, deren Konzentrationen immer (z.B.

Tributylzinn) bzw. größtenteils (z.B. Cybutryn) unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen (Tabelle 13). Für diese Stoffe kann insofern keine Aussage getroffen werden, ob Konzentrationen im Regenablauf die Umweltqualitätsnormen überschreiten. Die für Belastungen durch Regenablauf einleitungen maßgeblicheren MAC-EQS (erlaubte Maximalkonzentration) liegen für Tributylzinn, Cybutryn und Nonylphenol unterhalb der Bestimmungsgrenze (bei Nonylphenol jedoch nur auf Grund der hohen Bestimmungsgrenze von 5 µg/L).

**Tabelle 13:** Substanzen (überwiegend nicht detektiert), deren Bestimmungsgrenze über den Umweltqualitätsnormen für Jahresdurchschnitt (AA-EQS) bzw. erlaubte Maximalkonzentration (MAC-EQS) der EU-Richtlinie liegt.

	AA-EQS <BG	MAC-EQS <BG
<b>Alle Werte &lt;BG</b>		
Tributylzinn	X	X
Hexabromcyclododecan	X	
<b>&gt;90% der Werte &lt;BG</b>		
Cybutryn	X	X
Nonylphenol	X	X
Octylphenol	X	
PFOS	X	

## 7. Literaturverzeichnis

- Bartolomé, L., Etxebarria, N., Alonso, M., Navarro, P. & Ortiz-Zarragoitia, M. (2012) A chemical and biological approach to phthalates contamination in two estuaries from the basque coast (Bay of Biscay): Levels, distribution and biomarker responses, p. 61-86, Phthalates: Chemical Properties, Impacts on Health and the Environment.
- Bertrand-Krajewski, J. L., Chebbo, G. & Saget, A. (1998) Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Research* 32 (8): 2341-2356.
- Björklund, K., Cousins, A. P., Strömvall, A.-M. & Malmqvist, P.-A. (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. *Science of The Total Environment* 407 (16): 4665-4672.
- Bollmann, U. E., Vollertsen, J., Carmeliet, J. & Bester, K. (2014) Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* 56: 66-76.
- Borden, R. C., Black, D. C. & McBlief, K. V. (2002) MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff. *Environmental Pollution* 118 (1): 141-152.
- Bucheli, T., Müller, S., Voegelin, A. & 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: 3465-3471.
- Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R., Simmler, H. & Boller, M. (2009) Biocides in building facades - Ecotoxicological effects, leaching and environmental risk assessment for surface waters. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 21 (1): 36-47.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Carmeliet, J., Boller, M. & Wangler, T. (2012) Leaching of biocides from Façades under natural weather conditions. *Environmental Science and Technology* 46 (10): 5497-5503.
- Carvalho, R. N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A., Belkin, S., Blaha, L., Brion, F., Conti, D., Creusot, N., Essig, Y., Ferrero, V. E. V., Flander-Putrale, V. V., Fürhacker, M., Grillari-Voglauer, R., Hogstrand, C., Jonáš, A., Kharlyngdoh, J. B., Loos, R., Lundebye, A. K., Modig, C., Olsson, P. E., Pillai, S., Polak, N., Potalivo, M., Sanchez, W., Schifferli, A., Schirmer, K., Sforzini, S., Stürzenbaum, S. R., Søfteland, L., Turk, V., Viarengo, A., Werner, I., Yagur-Kroll, S. S., Zounkova, R. & Lettieri, T. (2014) Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? *Toxicological Sciences* 141 (1): 218-233.
- Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M. J. & Chesterikoff, A. (1996) Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Science of The Total Environment* 182 (1-3): 25-37.
- Clara, M., Ertl, T., Giselbrecht, G., Gruber, G., Hofer, T., Humer, F., Kretschmer, F., Kolla, L., Scheffknecht, C., Weiß, S. & Windhofer, G. (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
- Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C. & Chovanec, A. (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 78 (9): 1078-1084.
- Dembéle, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Becouze-Lareure, C., Barillon, B. & Dauthuille, P. (2013) TSS, COD and priority pollutants in stormwater – Event fluxes modelling using conceptual approach. p. 1-8. Novatech 2013.

- Diaz-Fierros, T. F., Puerta, J., Suarez, J. & Diaz-Fierros, V. F. (2002) Contaminant loads of CSOs at the wastewater treatment plant of a city in NW Spain. *Urban Water* 4 (3): 291-299.
- Dick, R. (2015) Einfluss der Siedlungsstruktur auf Konzentrationen von Spurenstoffen im Regenabfluss Berlins. Masterarbeit an Technischer Universität Berlin.
- Eichler, C. (2015) The influence of rainfall characteristics and further climate properties on trace pollutants in urban stormwater runoff. Master Thesis. TU Berlin
- EU (2006) Richtlinie 2006/7/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung.
- European\_Chemicals\_Bureau (2003) European Union Risk Assessment Report - 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and Di-“isodecyl” phthalate (DIDP).
- Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013, amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. (2013)
- Galfi, H. (2014) Suspended Solids and Indicator Bacteria in Stormwater Runoff. PhD. Lulea University of Technology
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M. D. K., Saad, M., Schwartz, J. J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S. & Gromaire, M. C. (2014) Micropollutants in urban stormwater: Occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (8): 5267-5281.
- Glugla, G., Goedecke, M., Wessolek, G. & Fürtig, G. (1999) Langjährige Abflussbildung und Wasserhaushalt im urbanen Gebiet Berlin. *Wasserwirtschaft* 89 (1): 34-42.
- Heberer, T. (2002) Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266: 175–189.
- Heinzmann, B. (1994) Beschaffenheit und Bedeutung städtischer Regenabflüsse im Trennsystem. *GWF Wasser Abwasser* 135 (7): 381-390.
- Klöpfer, A. (2005) Analyse von Benzothiazolen und Untersuchungen zu deren Auftreten und mikrobiellem Abbau in aquatischen Proben. PhD. Technical University Berlin
- Kolpin, D. W., Thurmann, E. M., Lee, E. A., Meyer, M. T., Furlong, E. T. & Glassmeyer, S. T. (2006) Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science of the Total Environment* 354: 191-197.
- Masch, M. (2015) Identification of individual rain events and evaluation of their specific characteristics from pluviograph records. Bachelor Thesis, Freie Universität Berlin
- Miehe, U. (2010) Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen. Promotion. Institut für Technischen Umweltschutz, Technische Universität Berlin
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C. & Hollender, J. (2014) How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environmental Science and Technology* 48 (10): 5423-5432.
- Nash, J. E. & Sutcliffe, J. V. (1970) River flow forecasting through conceptual models – Part 1 – A discussion of principals. *Journal of Hydrology* 10 (3): 282-290.
- Ort, C., Lawrence, M. G., Reungoat, J. & Mueller, J. F. (2010) Sampling for PPCPs in wastewater systems: Comparison of different sampling modes and optimization strategies. *Environmental Science and Technology* 44 (16): 6289-6296.
- Ramwell, C. T., Kah, M. & Johnson, P. D. (2014) Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. *Society of Chemical Industry* 70: 1823-1830.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Ventura, F. & Knepper, T. P. (2006) Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environmental Science & Technology* 40 (17): 5451-5458.

- Regnery, J. & Püttmann, W. (2010a) Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Research* 44: 4097-4104.
- Regnery, J. & Püttmann, W. (2010b) Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. *Chemosphere* 78 (8): 958-964.
- Riechel, M., Schubert, R., Caradot, N., Sperling, K., Kahlert, P., Heise, S., Köhler, M., Kaiser, D., Schmidt, M., Heinzmann, B., Joswig, K. & Matzinger, A. (2015a) Austrag und Rückhalt von Mecoprop durch Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung. 5. Aqua Urbanica, Stuttgart.
- Riechel, M., Stapf, M., Philippon, V., Hürter, H., Pawlowsky-Reusing, E. & Rouault, P. (2015b) A holistic assessment approach to quantify the effects of adaptation measures on CSO and flooding. p. 4. UDM 2015.
- Roder Green, A. L., Putschew, A. & Nehls, T. (2014) Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters. *Journal of Hydrology*
- Schudoma, D. (2015) pers. Kommunikation von PNECs per email nach einer Anfrage an das Umweltbundesamt zu Toxizitäten ausgewählter Stoffe.
- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt (2009) Straßenverkehrszählung 2009. In Verkehrslenkung Berlin (VLB) mit Ergänzungen durch Modelldaten der Verkehrsmanagementzentrale (VMZ) Betreibergesellschaft mbH [ed.]. Fis Broker.
- SenStadtUm (2013) Handlungsempfehlungen zur Vermeidung der Umweltbelastung durch die Freisetzung des Herbizids Mecoprop aus wurzelfesten Bitumenbahnen.
- Staufer, P. & Ort, C. (2012) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Diffuse Mikroverunreinigungs-Emissionen aus Siedlungen (DIMES). Eawag
- Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S. & Müller, S. R. (2003) Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science and Technology* 37 (6): 1061-1068.
- Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A. & Catalá, M. (2011) Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere* 84 (10): 1336-1348.
- Wenzel, A., Schlich, K., Shemotyuk, L. & Nendza, M. (2015) Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe. Umweltbundesamt (UBA)
- Weyrauch, P., Matzinger, A., Pawlowsky-Reusing, E., Plume, S., von Seggern, D., Heinzmann, B., Schroeder, K. & Rouault, P. (2010) Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. *Water Research* 44 (15): 4451-4462.
- Wicke, D., Cochrane, T. A., O'Sullivan, A. D., Cave, S. & Derksen, M. (2014) Effect of age and rainfall pH on contaminant yields from metal roofs. *Water Science and Technology* 69 (10): 2166-2173.
- Wittmer, I. K., Moschet, C., Simovic, J., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., Junghans, M. & Leu, C. (2014) Über 100 Pestizide in Fliessgewässern: Programm NAWA Spez zeigt die hohe Pestizid-Belastung der Schweizer Fliessgewässer auf. *Aqua & Gas* Nr. 3: 32-43.
- Xiao, F., Simcik, M. F. & Gulliver, J. S. (2012) Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use. *Water Research* 46: 6601-6608.
- Zech, M. (2008) Bewertung der Berliner Großklärwerke im Hinblick auf Einsparungen durch die Umstellung von Simultanfällung zu vermehrter, biologischer Phosphatentfernung. Diplomarbeit der Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin
- Zgheib, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers. *Water Research* 46 (20): 6683-6692.

## 8. Anhang

### 8.1 Anhang 1: Monitoring

#### 8.1.1 Messungen und Probenahme in Regenwasserkanälen: Erfahrung von OgRe

Die Probenahmestrategie und technische Umsetzung der geplanten Messkampagne wurden erfolgreich implementiert. Die folgenden Punkte fassen die wichtigsten Aspekte von Planung, Design, Betrieb und Wartung der Messstellen für eine möglichst repräsentative Beprobung von Regenabflüssen zusammen.

##### ### Allgemeine Probenahmestrategie

- Die Probenahme sollte mit Hilfe von automatischen Probenehmern durchgeführt werden
- Durchfluss- und Füllstandsmessungen sind für die ereignisgesteuerte Probenahme notwendig
- Es sollten volumenproportionale Mischproben analysiert werden, um mittlere Ereigniskonzentrationen ermitteln zu können
- Die Probenahme sollte zeitproportional erfolgen und die volumenproportionale Mischprobe manuell vorbereitet werden. Dies bedeutet: konstantes Probenvolumen mit festem Zeitintervall und manuelle Mischung der Teilproben (einzelne Flaschen) unter Berücksichtigung der Durchflussdaten am Ende des Ereignisses. So ist es möglich eventuelle Fehler bei der Probenahme (zum Beispiel Ansaugfehler einzelner Teilproben) zu erkennen und bei der Erstellung der Mischprobe zu berücksichtigen. Auch können ggf. einzelne Flaschen analysiert werden.
- Ein SMS-Benachrichtigungssystem wird empfohlen, um eine Benachrichtigung bei Probenahme zu erhalten. Dabei ist vorab zu testen, ob der Empfang im Kanal ausreichend ist

##### ### Technische Umsetzung der Probenahme

- Der Portable Probenehmer kann im Schacht hängen (s. Abbildung 8)
- Der Schacht muss einfach zugänglich sein (d.h. auf einem Gehweg oder Gelände, nicht aber auf einer Straße liegen)
- Der Zulaufschlauch des Probenehmers darf keinen Siphon bilden, um Ansaugfehler zu vermeiden
- Der Zulaufschlauch sollte in der Mitte des Kanals befestigt werden, darf nicht zu dicht an der Kanalsohle anliegen (Entfernung Kanalsohle-Schlauch ca. 10 cm) und sollte (sofern der Schlauch gebogen ist) in Strömungsrichtung befestigt sein. Mehrere einfache Lösungen stehen zur Verfügung (s. Abbildung 44)
  - o Befestigung oben vom Schacht mit Rohrleitung (Abbildung 44, links): der Schlauch wird durch das Rohr geschoben und oben fixiert (z.B. mit Schlauchschellen), damit sich die Schlauchposition nicht verändert. Der Schlauch sollte nach Austritt aus dem Rohr mindestens 20 cm frei sein (um eine Biegung zu erlauben). Diese Lösung ist nicht geeignet, wenn viel Fremdkörper vorhanden sind (z.B. bei Fehlanschlüssen), weil Papier, Tüten, etc. an der Installation hängen bleiben können.
  - o Befestigung am Rand des Kanales (Abbildung 44, Mitte): diese Lösung ist bei vielen Fremdkörpern (z.B. Fehlanschlüssen) besser geeignet, da sich Tüten etc. nicht so leicht am Schlauch bzw. dem Rohr verfangen können.
- Der Zulaufschlauch muss unter Wasser sein, wenn die Probenahme beginnt. Wenn der Schlauch zu hoch hängt, wird Luft gesaugt und der erste Teil des Regenereignisses verpasst. Wenn der Schlauch zu tief liegt, werden vorhandene Sedimenten mit angesaugt. Eine Schlauchhöhe von ca. 10 cm hat sich als geeignet erwiesen.
  - o Eine Lösung, um einen ausreichenden Wasserstand bei Ereignissen mit wenig Niederschlag zu erzielen, ist eine flexible Stahlplatte als Schwelle schräg im Kanal zu installieren (Abbildung 44 rechts). Die Platte sollte sich möglichst mehrere

Meter von den Durchflusssensoren entfernt befinden. Das untere Ende sollte einige Zentimeter über der Kanalsohle sein, um eventuelle Verstopfungen zu vermeiden. Dies ist besonders wichtig, wenn Fehlanschlüsse vorhanden sind. Im Allgemeinen ist diese Lösung sinnvoll für kleine Einzugsgebiete, bei denen geringe Abflussvolumen und entsprechend niedrige Wasserstände auftreten.

### ### Wasserstandmessungen

Im Projekt wurden zwei unterschiedliche Füllstandsmessmethoden genutzt: im Durchflusssensor integrierte hydrostatische Füllstandsmessungen (Drucksensor) und an der Kanaldecke befestigte Ultraschallsensoren. Bei vermehrter Sedimentablagerung war zu beobachten, dass sich die Öffnung für die hydrostatischen Messung (seitlich am Sensor) z.T. zusetzten. Luftultraschallsensoren sind daher bei viel Sediment im Kanal zu bevorzugen.

### ### Ultraschallgeschwindigkeitsmessung

Der Durchfluss wurde aus den Geschwindigkeiten, die mittels Ultraschall über den Rohrquerschnitt gemessenen wurden, durch den Messumformer (PCM4) berechnet. Diese Messmethode erwies sich an einigen Messstellen als anspruchsvoll. Grund dafür waren:

- Verlegung des Sensors durch Laub, Papier oder Sedimente im Kanal
- Rückstau des Regenwassers im Kanal z.B. durch Verstopfung der Anstauschwelle oder Rückstau stromabwärts
- bei klarem Fremdwasser (z.B. Grundwasserinfiltration): stark schwankende Durchflussdaten bei Messung des Baseflow, vermutlich weil nicht genügend Partikel zur Reflexion des Ultraschallsignals im Wasser vorhanden waren

### ### Wartung

Die Wartung der Messstellen erfolgte in der Regel wöchentlich. Dabei wurden Akkustände von Probenehmer und Messumformer, Befestigung des Probenahmeschlauches und Zustand des Kanals kontrolliert. In regelmäßigen Abständen mussten Verunreinigungen vom unteren Ende des Probenahmeschlauches, vom Sensor, von der Anstauschwelle und aus dem Kanal entfernt werden. Zudem wurden im monatlichen Rhythmus die Füllstandsmessungen überprüft und ggf. kalibriert. Gleiches galt für das Probenvolumen.

Jede durchgeführte Aktion wurde vor Ort in einer Metadatenbank festgehalten, um durchgeführte Aktionen, Akkustände etc. zu dokumentieren.



**Abbildung 44:** links: mittige Befestigung des Probenahmeschlauches von oben im Kanal; Mitte: seitliche Befestigung des Probenahmeschlauches; rechts: Abstand zwischen Anstauschwelle/ Probenahmeschlauch und Kanalsohle

## 8.1.2 Stadtstrukturtypen der Einzugsgebiete

**Tabelle 14:** Zuordnung von Stadtstrukturtypen zu verwendeten Einzugsgebietstypen

OgRe-Stadtstrukturtypen	Bezeichnung	Fläche	Angeschlossene, versiegelte Fläche
		[ha]	[ha]
<b>ALT</b> (Block- und Zeilenbebauung)	Dichte Blockbebauung, geschlossener Hinterhof, 5-6-geschossig	252	206
	Geschlossene Blockbebauung, Hinterhof, 5-geschossig	1830	1335
	Geschl. und halboffene Blockbebauung, Gartenhof, 4-geschossig	806	450
	Mischbebauung, (halb)offener Schuppenhof, 2-4-geschossig	209	106
	Entkernte Blockrandbebauung, Lückenschluss nach 1945	779	476
	Heterog., innerstädt. Mischbebauung, Lückenschluss nach 1945	137	84
	Blockrandbebauung mit Großhöfen (1920-1940er), 3-5-gesch.	853	424
	Altbau-Schule (Baujahr vor 1945)	319	148
	Parallele Zeilenbebauung mit architekt. Zeilengrün (20-30er), 3-5-gesch.	779	288
<b>NEU</b> (Großsiedlungen, Hochhäuser)	Großsiedlungen und Punkthochhäuser, 4 - 11-geschossig	2342	995
	Freie Zeilenbebauung mit landschaftl. Siedlungsgrün (50-70er), 3-6 g.	2484	883
	Neubau-Schule (Baujahr nach 1945)	981	434
	Geschoßwohnungsbau der 1990er Jahre und jünger	515	240
<b>EFH</b> (Einfamilienhäuser)	Dörfliche Mischbebauung	431	91
	Reihen- und Doppelhäuser mit Garten	1485	278
	Freistehende Einfamilienhäuser mit Garten	9598	1489
	Villen und Stadtvillen mit parkartigem Garten	1476	278
	Verdichtung in Einzelhausgebieten, Mischbebauung mit Gärten und halbprivater Umgrünung	935	209
	Kleingartenanlage	3369	573
	Wochenendhäuser und Kleingärten ähnliche Gebiete	776	151
	Gewerbe- und Industriegebiet, großfl. Einzelhandel, geringe Bebauung	4687	2563
	Gewerbe- und Industriegebiet, großfl. Einzelhandel, dichte Bebauung	880	671
<b>GEW</b> (Gewerbe)	Flächen der Ver- und Entsorgung	620	247
	Straßen > 7500 Kfz/d)*	3310	1910
<b>STR</b> (Straßen>7500 Kfz/d)*	Sportanlagen, ungedeckt	1812	483
	Stadtplatz / Promenade	66	20
	Parkplatz	214	107
	Bahnhof und Bahnanlage ohne Gleiskörper	428	181
	sonstige Verkehrsflächen	380	183
	Gleiskörper	1291	533
	Sportanlagen, gedeckt	97	42
	Friedhof	1147	72
	Kerngebiet	473	369
	Flughafen	440	133
	Mischgebiet ohne Wohngebietscharakter, geringe Bebauung	399	201
	Baumschule / Gartenbau	319	54
	Mischgebiet ohne Wohngebietscharakter, dichte Bebauung	55	38
	Sicherheit und Ordnung	633	216
	Verwaltung	449	221
	Hochschule und Forschung	472	186
	Kultur	244	106
	Krankenhaus	828	251
	Kindertagesstätte	355	113
	Kirche	104	33
	Sonstige Jugendeinrichtungen	234	31
	Park / Grünfläche	2862	245
	Wald	16629	0
	Landwirtschaft	3386	0
	Brachfläche	3595	22
	Campingplatz	68	7
	Sonstige und heterogene Gemeinbedarfs- und Sondergebiete	543	167
	Gewässer	5397	0
	<b>Summe</b>	<b>89094</b>	<b>24096</b>

\* kein eigener Stadtstrukturtyp, aus Verschneidung von GIS-Daten und Karten zur Verkehrsdichte ermittelt  
(Einzelheiten in Kapitel 4.1.1)

### 8.1.3 Kriterien für Messstellenauswahl

#### Messstellen in Einzugsgebieten

Die Auswahl der Messstellen zur Beprobung von Regenablauf der 5 ausgewählten Einzugsgebiets-typen erfolgte unter Berücksichtigung folgender Kriterien:

- Lage im Trenngebiet zwingend
- Messstelle ist repräsentativ für jeweiligen Gebietstyp (möglichst homogen, dabei so groß wie möglich)
- Einfacher Zugang zu Regenkanal möglich (Schacht auf Bürgersteig oder auf BWB-Gelände)
- Geschützter Einbau möglich / Vandalismus-sicher (Regenkanalschacht)
- Kein Rückstau im Kanal
- Im Modell berechneter Wasserstand im Kanalschacht für n=1 Regen > 50cm
- Messstellen möglichst dicht beieinander oder Nähe KWB/Labor (Logistik)

Das Vorgehen zur Messstellenauswahl beinhaltete

- eine Analyse der Stadtstrukturkarte (siehe Abbildung 1) im Zusammenhang mit Detailkarten des Regenkanalnetzes (MapInfo) zur Ermittlung von Kanalcharakteristika wie Größe und Schachtlage
- Vor-Ort-Begehungen mit den jeweiligen Kanalbetriebsstellen zur Schachtinspektion (z.B. Rückstau vorhanden?), sowie
- Berechnung von angeschlossener versiegelter Fläche sowie erwarteter Wasserstand in möglichen Messstellenschächten durch das Team Entwässerungskonzepte der BWB.

#### Gewässermessstelle

Für die Auswahl der Gewässermessstelle wurden folgende Kriterien berücksichtigt:

- Gewässer leitet relevante Menge Regenwasser ab
- eindeutiges Regenwassersignal / klarer Regeneinfluss
- kein Einfluss durch Mischwasserüberläufe
- geringer Fremdeinfluss (Altlasten, Kläranlagen)
- Durchflussmessstelle des Senats in der Nähe
- Nähe zu anderen Messstellen des Projektes
- Wünsche Senat

**Tabelle 15:** Simulation der Anzahl an beprobten Regenevents, die vollständig (100%) bzw. teilweise (>75% des Gesamtregenvolumens) bei der jeweiligen maximalen Probenahmezeit beprobt werden würde. Die für diese Auswertung verwendeten Daten wurden von den Berliner Wasserbetrieben im Jahr 2009 in einem Regenkanal eines Wohngebietes (28 ha angeschlossen versiegelte Fläche) im Südwesten Berlins erhoben. 100 Regenereignisse wurden insgesamt detektiert (Trenndauer: 3h).

Maximale Probenahmezeit	Anzahl beprobter Ereignisse (in Abhängigkeit vom Anteil des beprobten Volumens)	
	100 %	>75%
1	3	10
2	15	39
3	27	46
4	38	59
5	51	64

#### 8.1.4 Satellitenbilder der Einzugsgebiete

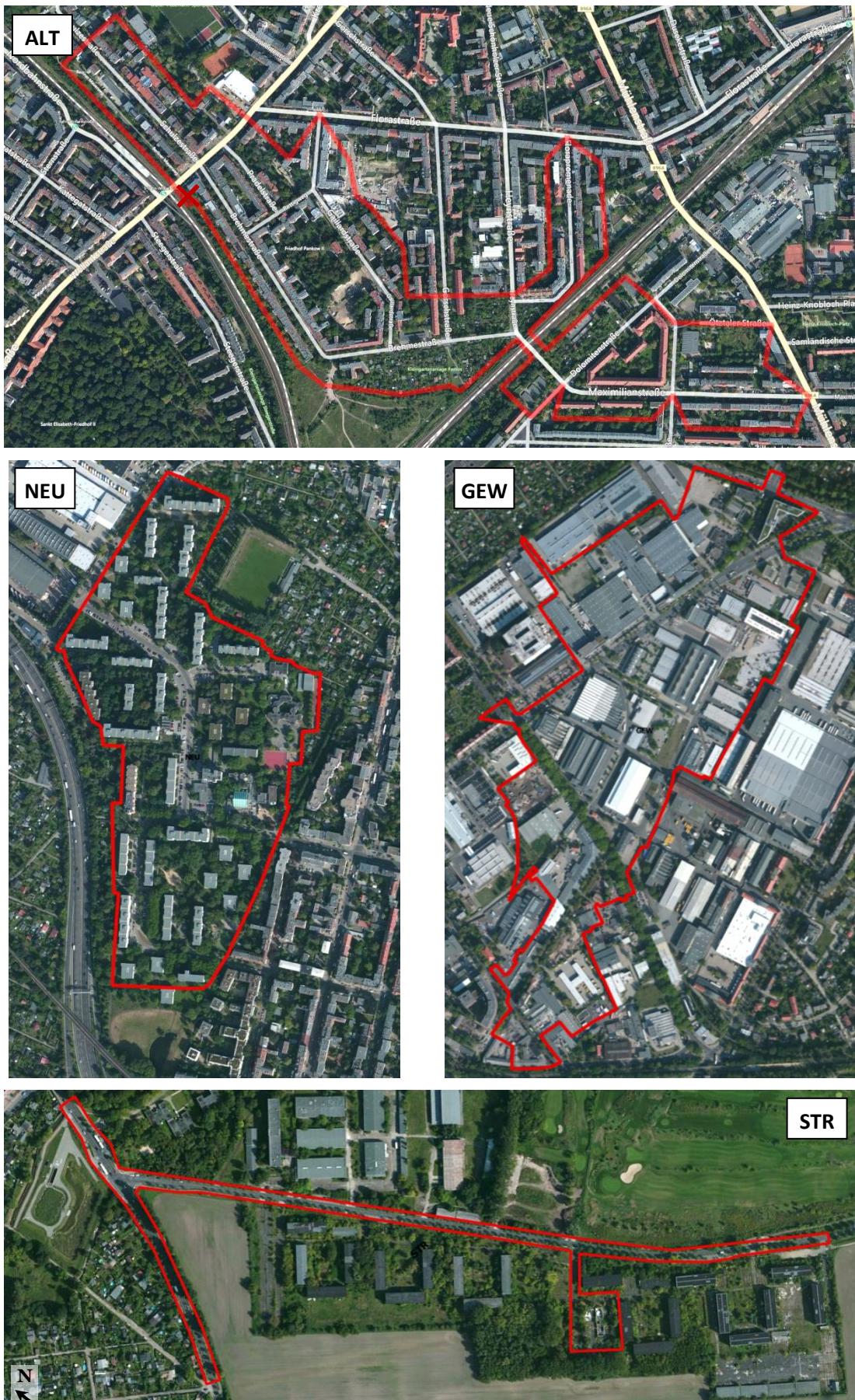


Abbildung 45: Satellitenansichten der Monitoring-Einzugsgebiete ALT, NEU, GEW und STR.

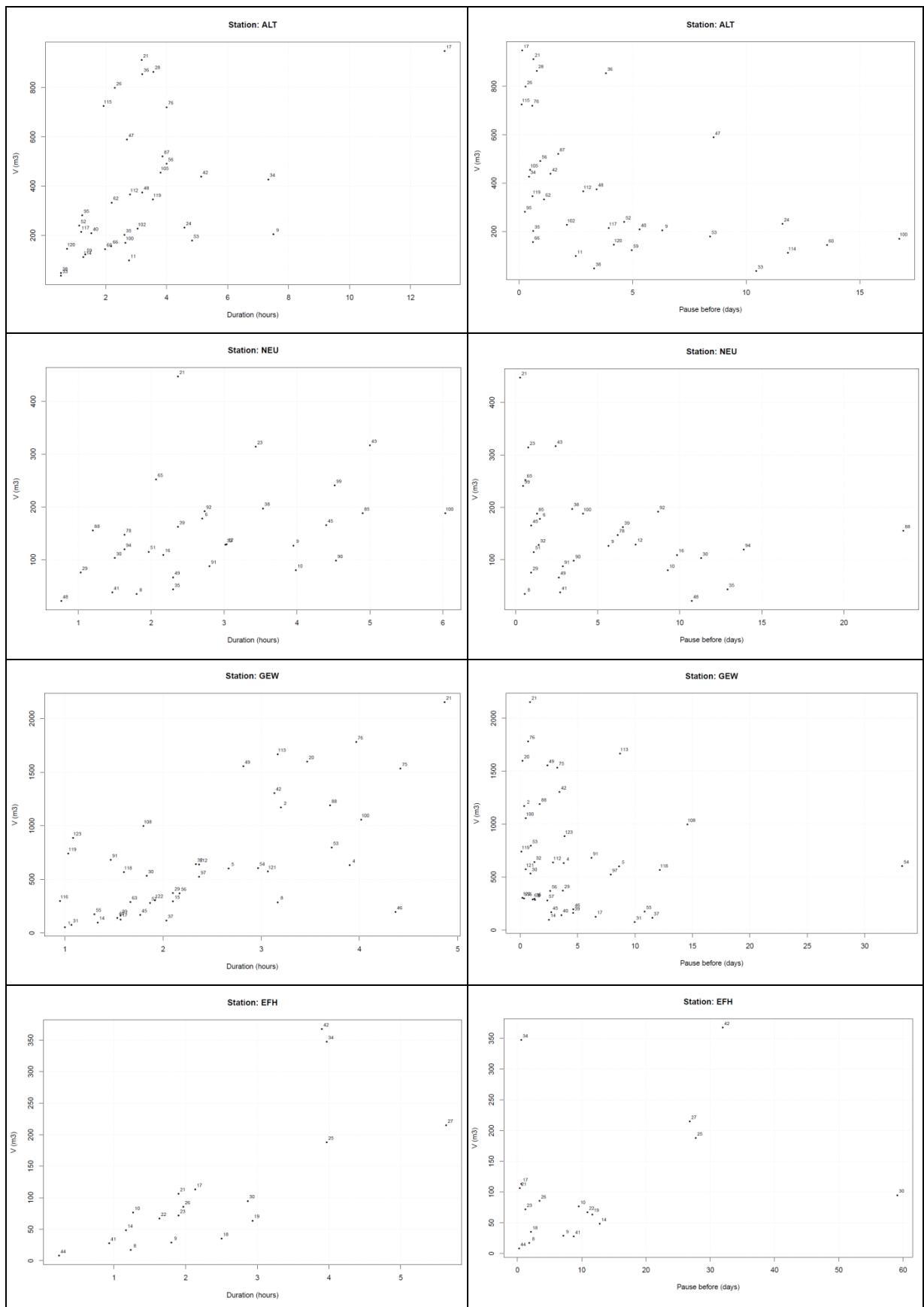


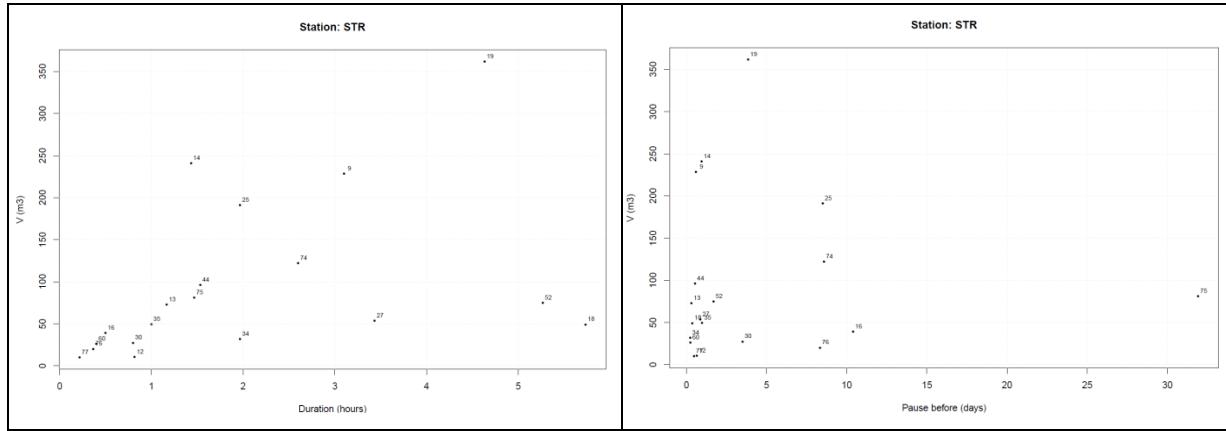
**Abbildung 46:** Satellitenansicht des Monitoring-Einzugsgebietes EFH sowie angeschlossene Grundstücke.

### 8.1.5 Regenereignisse

**Tabelle 16:** Simulation der Anzahl an beprobten Regenevents basierend auf Durchflussdaten eines Regenkanals der Berliner Wasserbetriebe. In der Tabelle ist die Anzahl an Regenereignissen aufgeführt, die vollständig (100%) und teilweise (>75% des Gesamtregenvolumens) bei der jeweiligen maximalen Probenahmezeit beprobt werden würde. Die für diese Auswertung verwendeten Daten wurden von den Berliner Wasserbetrieben im Jahr 2009 in einem Regenkanal eines Wohngebietes (28 ha angeschlossen versiegelte Fläche) im Südwesten Berlins erhoben. 100 Regenereignisse wurden insgesamt detektiert (Trenndauer: 3h).

Maximale Probenahmezeit	Anzahl beprobter Ereignisse (in Abhängigkeit vom Anteil des beprobenen Volumens)	
	100 %	>75%
1	3	10
2	15	39
3	27	46
<b>4</b>	<b>38</b>	<b>59</b>
5	51	64





**Abbildung 47:** Beprobtes Regenvolumen und Dauer des hydraulischen Ereignisses (links) bzw. Trockenwetterdauer (rechts) für alle analysierten Regenereignisse nach Einzugsgebiet.

**Tabelle 17:** Hydraulische und Regenparameter analysierter Mischproben nach EZG.

Hydraulisches Ereignis im Regenkanal				Regeneigenschaften						Probenahme				
Station	Beginn	Dauer [h]	max. Q [L/s]	V [m³]	Beginn	Dauer [h]	Regenhöhe [mm]	Intensität [mm/10 min]	TWD [d]	Regenschreiber	Beginn	Dauer [h]	Analytik <sup>1</sup>	
ALT	08.05.'14 22:46	7.5	28	205	08.05.'14 20:10	10.1	4.4	0.6	0.07	6.3	Reil	09.05.'14 00:43	3.9	k
ALT	12.05.'14 12:22	2.8	21	98	12.05.'14 12:00	1.2	1.8	0.5	0.26	2.6	Reil	12.05.'14 12:25	1.9	k
ALT	28.05.'14 01:34	13.1	103	948	27.05.'14 23:40	15.0	13.8	1.1	0.15	0.1	Reil	28.05.'14 12:57	1.7	k
ALT	25.06.'14 04:22	3.2	212	912	25.06.'14 03:00	4.6	12.6	0.9	0.45	0.6	Reil	25.06.'14 04:23	3.2	k
ALT	07.07.'14 09:50 <sup>2</sup>	4.6	27	232	07.07.'14 13:10	0.7	1.5	0.6	0.38	11.8	Reil	07.07.'14 11:15	3.2	k
ALT	08.07.'14 15:30	2.3	505	799	08.07.'14 15:10	1.8	10.4	3.1	0.95	0.3	Reil	08.07.'14 15:31	2.2	k
ALT	09.07.'14 15:34	3.6	699	864	09.07.'14 15:20	3.2	9.9	4.1	0.52	0.8	Reil	09.07.'14 15:35	3.4	k
ALT	24.07.'14 07:18	0.5	20	37	24.07.'14 06:40	0.7	1.0	0.4	0.25	10.5	Reil	24.07.'14 07:21	0.5	r
ALT	24.07.'14 18:20	7.3	42	427	24.07.'14 17:20	8.3	6.5	0.4	0.13	0.4	Reil	24.07.'14 20:57	4.7	r
ALT	25.07.'14 16:32	2.6	47	201	25.07.'14 16:00	3.2	3.3	0.5	0.17	0.6	Reil	25.07.'14 16:35	2.6	r
ALT	29.07.'14 14:54	3.2	433	854	29.07.'14 14:50	1.8	2.4	0.8	0.22	3.8	Reil	29.07.'14 14:55	2.5	r
ALT	02.08.'14 23:44	0.5	32	47	02.08.'14 23:20	0.9	0.4	0.4	0.07	3.3	BlnX	02.08.'14 23:46	0.5	r
ALT	10.08.'14 23:14	1.5	129	209	10.08.'14 22:50	1.2	6.9	4.2	0.99	5.3	Reil	10.08.'14 23:14	1.1	k
ALT	13.08.'14 21:04	5.1	54	438	13.08.'14 20:20	5.9	7.1	0.6	0.20	1.4	Reil	13.08.'14 22:09	3.2	r
ALT	10.09.'14 18:20	2.7	353	589	10.09.'14 18:00	3.0	3.9	1.7	0.21	8.6	Reil	10.09.'14 18:20	2.4	k
ALT	14.09.'14 07:00	3.2	90	375	14.09.'14 05:30	3.7	4.9	2.4	0.22	3.4	BlnXI	14.09.'14 07:02	2.6	k
ALT	30.09.'14 05:40	1.1	143	240	30.09.'14 05:10	0.8	1.8	0.8	0.36	4.6	BlnXI	30.09.'14 05:41	1.1	r
ALT	08.10.'14 16:38	4.8	19	179	08.10.'14 15:40	4.3	2.7	0.3	0.10	8.4	Reil	08.10.'14 17:07	3.7	r
ALT	22.10.'14 00:20	4.0	67	490	21.10.'14 23:40	4.7	6.2	0.5	0.21	0.9	Reil	22.10.'14 00:25	3.9	k
ALT	24.11.'14 10:48	1.3	58	122	24.11.'14 10:00	2.1	3.2	0.7	0.25	5.0	Reil	24.11.'14 11:03	1.1	r
ALT	08.12.'14 01:34	2.0	27	144	08.12.'14 00:50	2.7	2.0	0.2	0.13	13.5	Reil	08.12.'14 02:04	1.5	k
ALT	11.12.'14 17:16	2.2	87	333	11.12.'14 16:40	1.3	3.8	0.8	0.48	1.1	Reil	11.12.'14 17:16	1.8	k
ALT	19.12.'14 12:54	2.2	29	156	19.12.'14 09:20	5.8	2.8	0.4	0.08	0.5	Reil	19.12.'14 13:19	1.8	r
ALT	09.01.'15 14:20	4.0	125	720	09.01.'15 13:50	3.7	8.1	1.6	0.37	0.6	Reil	09.01.'15 14:21	2.6	k
ALT	28.01.'15 21:02	3.9	66	521	28.01.'15 20:30	3.0	5.1	0.5	0.28	1.7	Reil	28.01.'15 21:20	2.7	k
ALT	01.03.'15 21:14	1.2	166	281	01.03.'15 20:40	0.7	3.6	2.6	0.90	0.3	Reil	01.03.'15 21:14	1.2	k
ALT	21.03.'15 18:06	2.7	30	170	21.03.'15 15:30	5.3	3.8	0.3	0.12	16.8	Reil	21.03.'15 20:00	0.8	r
ALT	29.03.'15 19:20	3.1	43	227	29.03.'15 13:20	8.5	3.7	0.5	0.07	1.9	Reil	29.03.'15 20:33	1.8	r
ALT	31.03.'15 05:58	3.8	50	454	31.03.'15 05:20	4.0	4.5	0.6	0.19	0.5	Reil	31.03.'15 06:21	3.4	k
ALT	03.05.'15 22:50	2.8	77	365	03.05.'15 21:10	3.3	4.6	0.7	0.23	2.8	Reil	03.05.'15 23:20	1.6	k
ALT	13.06.'15 15:02	1.3	67	112	13.06.'15 14:20	0.8	5.6	3.4	1.12	11.8	Reil	13.06.'15 15:04	0.7	k
ALT	13.06.'15 19:00	1.9	540	725	13.06.'15 18:30	1.2	6.6	3.1	0.94	0.1	Reil	13.06.'15 19:00	1.2	k
ALT	22.06.'15 04:22	1.2	137	215	22.06.'15 04:00	0.5	2.4	1.6	0.80	4.0	Reil	22.06.'15 04:22	0.8	k
ALT	23.06.'15 07:20	3.6	45	346	23.06.'15 06:40	4.2	5.3	0.7	0.20	0.6	Reil	23.06.'15 08:58	1.9	k
ALT	27.06.'15 15:06	0.7	86	146	27.06.'15 14:30	1.0	4.8	2.7	0.80	4.2	Reil	27.06.'15 15:06	0.7	k
EFH	11.05.'14 01:20	1.2	4	17	11.05.'14 00:40	1.8	4.9	0.8	0.19	1.8	Stgl	11.05.'14 01:35	1.0	k
EFH	18.05.'14 05:50	1.8	10	29	18.05.'14 04:40	3.0	6.2	1.0	0.34	7.1	Stgl	18.05.'14 06:49	0.8	k
EFH	27.05.'14 20:36	1.3	31	76	27.05.'14 19:10	2.7	13.7	1.7	0.24	9.5	Stgl	27.05.'14 20:39	0.9	k
EFH	08.07.'14 15:30	1.2	14	48	08.07.'14 14:50	1.8	7.3	1.6	0.61	12.8	Stgl	08.07.'14 15:36	1.1	k
EFH	11.07.'14 14:02	2.1	70	113	11.07.'14 13:50	0.5	9.9	7.4	3.30	0.6	Stgl	11.07.'14 14:02	1.4	r
EFH	13.07.'14 18:34	2.5	8	35	13.07.'14 17:00	2.3	5.1	0.9	0.36	2.1	Stgl	13.07.'14 18:46	1.5	k
EFH	25.07.'14 12:40	2.9	32	63	25.07.'14 12:00	2.3	7.0	4.5	0.50	11.7	Stgl	25.07.'14 14:27	0.8	k
EFH	29.07.'14 16:14	1.9	34	106	29.07.'14 16:10	0.8	8.4	6.0	1.68	0.4	Stgl	29.07.'14 16:18	1.2	k

EFH	09.08.'14 15:38	1.6	44	67	09.08.'14 15:20	0.5	4.1	3.3	1.37	10.9	Wila	09.08.'14 15:39	1.2	k
EFH	10.08.'14 23:00	1.9	27	72	10.08.'14 21:10	2.7	7.7	5.4	0.48	1.2	Wila	10.08.'14 23:02	1.1	r
EFH	10.09.'14 18:26	4.0	60	188	10.09.'14 18:00	2.8	13.3	4.9	0.78	27.7	Stgl	10.09.'14 18:32	3.9	k
EFH	14.09.'14 08:40	2.0	22	86	14.09.'14 06:10	3.0	10.1	3.1	0.56	3.4	Stgl	14.09.'14 08:46	1.2	r
EFH	11.10.'14 06:00	5.6	33	215	11.10.'14 03:00	7.3	12.0	1.0	0.27	26.7	Stgl	11.10.'14 07:01	2.4	k
EFH	20.12.'14 15:08	2.9	18	95	20.12.'14 14:40	1.8	3.5	1.1	0.32	59.1	Stgl	20.12.'14 15:11	1.6	k
EFH	09.01.'15 14:36	4.0	58	347	09.01.'15 13:50	4.7	13.4	1.6	0.46	0.6	Stgl	09.01.'15 14:41	3.9	k
EFH	12.05.'15 19:00	0.9	17	28	12.05.'15 18:00	1.9	5.5	2.5	0.46	8.7	Stgl	12.05.'15 19:02	0.9	k
EFH	13.06.'15 18:34	3.9	174	367	13.06.'15 18:20	3.2	11.5	9.4	0.61	31.9	Stgl	13.06.'15 18:34	3.9	k
EFH	23.06.'15 16:38	0.2	12	8	23.06.'15 15:20	1.5	1.4	1.2	0.14	0.2	Stgl	23.06.'15 16:43	0.1	k
GEW	17.05.'14 20:16	1.0	21	54	17.05.'14 19:30	0.7	0.7	0.3	0.17	#NV	Wit	17.05.'14 20:04	1.7	k
GEW	18.05.'14 05:36	3.2	223	1172	18.05.'14 04:50	4.0	7.0	0.8	0.29	0.4	Wit	18.05.'14 06:33	2.3	k
GEW	27.05.'14 15:50	3.9	89	632	27.05.'14 15:10	4.6	3.8	0.5	0.14	3.8	Wit	27.05.'14 15:50	3.9	k
GEW	05.06.'14 10:20	2.7	189	601	05.06.'14 10:00	1.0	3.1	1.0	0.52	8.6	Wit	05.06.'14 10:19	3.9	k
GEW	11.06.'14 13:14	3.2	56	287	11.06.'14 12:10	2.7	1.9	0.3	0.12	1.3	Wit	11.06.'14 13:21	2.6	k
GEW	29.06.'14 07:58	1.3	29	98	29.06.'14 06:30	1.2	0.7	0.4	0.10	2.5	Wit	29.06.'14 07:58	1.5	r
GEW	30.06.'14 15:08	2.1	82	294	30.06.'14 14:40	1.0	2.4	1.2	0.40	1.3	Wit	30.06.'14 15:08	2.2	k
GEW	07.07.'14 13:56	1.6	31	126	07.07.'14 13:00	1.2	1.0	0.4	0.14	6.6	Wit	07.07.'14 13:58	1.6	k
GEW	08.07.'14 15:28	3.5	453	1599	08.07.'14 14:20	3.0	8.3	2.3	0.46	0.2	Wit	08.07.'14 14:49	4.1	k
GEW	09.07.'14 15:42	4.9	878	2151	09.07.'14 15:20	3.2	8.5	3.1	0.45	0.9	Wit	09.07.'14 15:43	3.9	k
GEW	29.07.'14 15:30	2.1	181	373	29.07.'14 14:50	1.8	2.4	0.8	0.22	3.8	Reil	29.07.'14 15:29	3.9	r
GEW	30.07.'14 15:10	1.8	328	534	30.07.'14 14:40	0.3	1.9	1.3	0.95	0.9	Wit	30.07.'14 15:09	2.4	r
GEW	09.08.'14 16:24	1.1	32	74	09.08.'14 15:40	0.5	1.2	0.9	0.40	10.0	Wit	09.08.'14 16:24	1.6	r
GEW	10.08.'14 23:22	2.3	323	641	10.08.'14 22:50	1.2	6.9	4.2	0.99	1.3	Reil	10.08.'14 23:23	2.3	r
GEW	31.08.'14 11:22	2.0	21	114	31.08.'14 09:30	2.5	1.2	0.2	0.08	11.5	Wit	31.08.'14 11:17	2.1	r
GEW	06.09.'14 21:28	1.6	74	161	06.09.'14 20:40	0.7	1.0	0.7	0.25	4.6	Wit	06.09.'14 21:27	2.2	r
GEW	10.09.'14 13:16	1.5	47	142	10.09.'14 13:00	0.3	1.9	1.8	0.95	3.7	Wit	10.09.'14 13:17	1.9	r
GEW	14.09.'14 07:22	3.1	520	1304	14.09.'14 06:00	3.8	7.5	3.6	0.33	3.4	Wit	14.09.'14 07:21	3.9	k
GEW	25.09.'14 13:26	1.8	47	167	25.09.'14 12:40	1.7	1.7	0.6	0.17	2.7	Wit	25.09.'14 13:19	2.6	r
GEW	30.09.'14 06:14	4.4	24	195	30.09.'14 05:00	4.3	2.7	1.2	0.10	4.6	BlnIX	30.09.'14 06:15	4.5	r
GEW	11.10.'14 06:00	2.8	293	1554	11.10.'14 04:20	4.5	9.3	0.9	0.34	2.3	Wit	11.10.'14 05:54	2.9	r
GEW	22.10.'14 00:38	3.7	143	795	21.10.'14 23:30	4.9	4.9	0.5	0.16	0.9	Wit	22.10.'14 00:27	3.9	r
GEW	24.11.'14 10:42	3.0	152	604	24.11.'14 09:50	2.8	3.3	0.7	0.19	33.2	Wit	24.11.'14 10:44	2.7	k
GEW	05.12.'14 09:54	1.3	45	174	05.12.'14 08:40	1.7	1.7	0.3	0.17	10.8	Wit	05.12.'14 09:55	1.1	r
GEW	08.12.'14 01:58	2.2	62	369	07.12.'14 23:30	3.7	2.8	0.3	0.13	2.5	Wit	08.12.'14 01:35	2.9	k
GEW	10.12.'14 12:54	1.9	54	279	10.12.'14 11:00	2.8	1.9	0.3	0.11	2.3	Wit	10.12.'14 12:41	2.4	r
GEW	18.12.'14 20:24	1.7	67	290	18.12.'14 18:20	3.7	1.8	0.2	0.08	1.0	Wit	18.12.'14 19:17	4.7	r
GEW	08.01.'15 17:20	4.4	137	1532	08.01.'15 16:30	5.3	7.7	0.4	0.24	3.2	Wit	08.01.'15 17:51	3.9	k
GEW	09.01.'15 14:14	4.0	353	1780	09.01.'15 13:30	4.7	7.1	1.7	0.24	0.7	Wit	09.01.'15 14:15	2.6	k
GEW	28.01.'15 21:06	3.7	124	1190	28.01.'15 20:20	3.2	6.3	0.6	0.33	1.7	Wit	28.01.'15 21:18	2.7	r
GEW	01.03.'15 21:08	1.5	354	682	01.03.'15 20:50	0.5	3.5	2.1	1.17	6.2	Wit	01.03.'15 21:13	1.0	k
GEW	29.03.'15 20:00	2.4	112	524	29.03.'15 14:10	7.5	3.3	0.4	0.07	7.6	Wit	29.03.'15 21:37	0.8	r
GEW	31.03.'15 06:00	4.0	105	1055	31.03.'15 05:10	4.0	5.5	0.5	0.23	0.5	Wit	31.03.'15 06:25	3.6	k
GEW	26.04.'15 14:46	1.8	547	997	26.04.'15 14:30	0.8	4.6	3.0	0.92	14.6	Wit	26.04.'15 14:48	1.1	k
GEW	03.05.'15 23:14	2.4	153	640	03.05.'15 21:20	3.0	3.9	0.8	0.22	2.8	Wit	03.05.'15 23:37	1.4	r
GEW	12.05.'15 18:22	3.2	776	1666	12.05.'15 17:50	2.3	6.9	3.8	0.49	8.7	Wit	12.05.'15 18:29	1.9	k
GEW	30.05.'15 15:48	1.0	144	297	30.05.'15 15:30	0.7	2.8	1.7	0.70	0.4	Wit	30.05.'15 15:56	0.8	r
GEW	23.06.'15 08:14	3.1	72	575	23.06.'15 06:50	4.5	3.9	0.4	0.14	0.5	Wit	23.06.'15 08:41	2.6	k

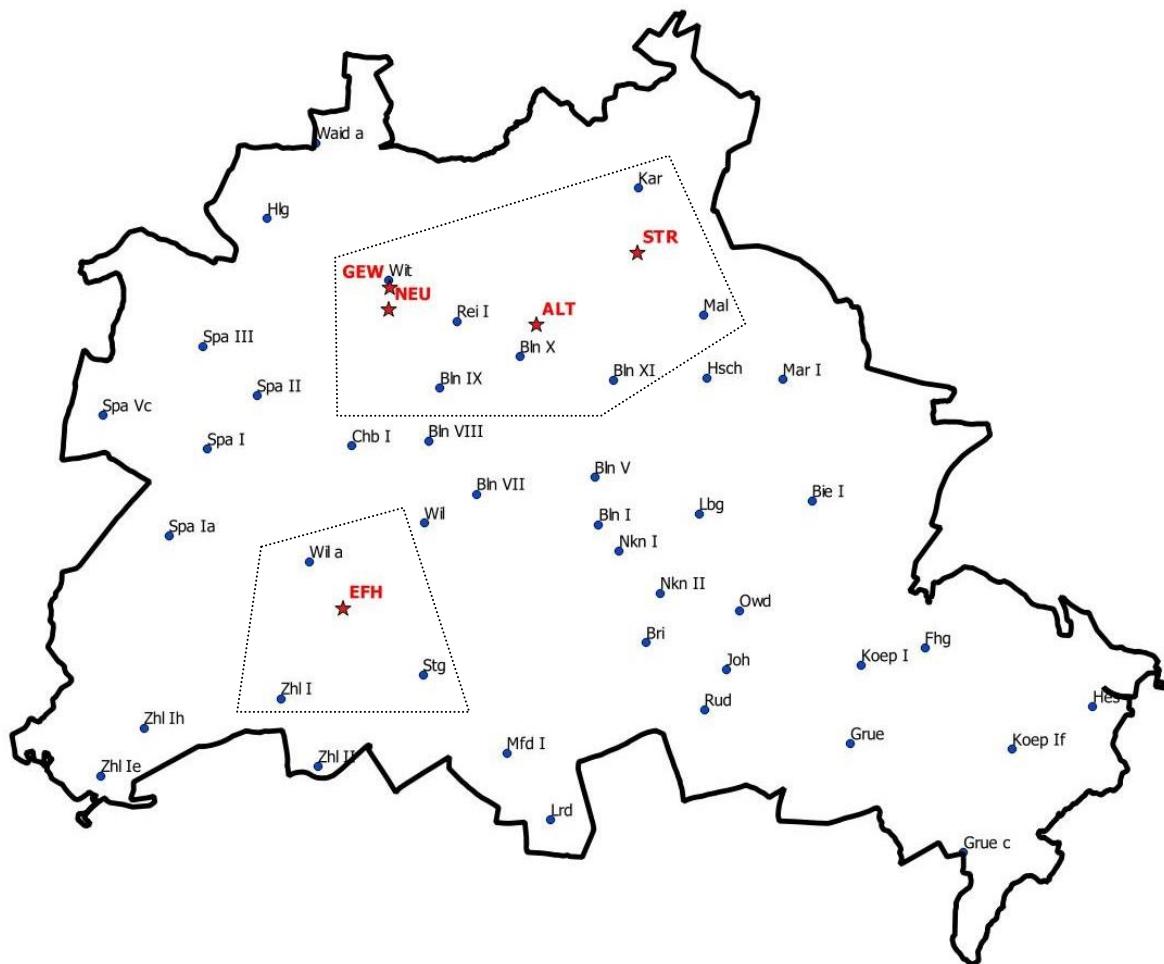
NEU	11.05.'14 01:08	2.7	44	178	11.05.'14 00:50	1.7	4.7	1.1	0.47	1.5	Wit	11.05.'14 01:16	1.8	k
NEU	12.05.'14 12:18	1.8	8	35	12.05.'14 11:40	2.4	1.7	0.5	0.11	0.6	Wit	12.05.'14 12:22	2.4	k
NEU	18.05.'14 05:44	4.0	20	127	18.05.'14 04:50	4.9	8.5	1.0	0.28	5.6	Wit	18.05.'14 05:47	3.9	k
NEU	27.05.'14 16:06	4.0	9	80	27.05.'14 15:10	4.9	4.8	0.6	0.16	9.2	Wit	27.05.'14 16:11	3.9	k
NEU	05.06.'14 10:18	3.0	22	129	05.06.'14 10:00	1.0	3.1	1.0	0.52	7.4	Wit	05.06.'14 10:17	3.9	r
NEU	24.06.'14 11:54	2.2	51	109	24.06.'14 11:20	0.7	1.9	1.0	0.48	9.8	Wit	24.06.'14 11:55	3.9	k
NEU	08.07.'14 14:38	2.4	129	447	08.07.'14 14:20	2.7	8.2	2.3	0.48	0.3	Wit	08.07.'14 14:39	2.1	k
NEU	09.07.'14 15:34	3.4	178	314	09.07.'14 15:20	3.2	9.9	4.1	0.52	0.8	Reil	09.07.'14 15:35	3.9	k
NEU	30.07.'14 14:54	1.0	46	76	30.07.'14 14:40	0.3	1.9	1.3	0.95	0.9	Wit	30.07.'14 14:56	0.6	r
NEU	10.08.'14 23:08	1.5	54	103	10.08.'14 22:50	1.2	6.9	4.2	0.99	11.3	Reil	10.08.'14 23:10	0.9	k
NEU	13.08.'14 21:04	3.0	21	128	13.08.'14 20:20	3.8	6.2	0.6	0.27	1.4	Wit	13.08.'14 21:25	2.7	k
NEU	01.09.'14 20:12	2.3	7	43	01.09.'14 18:10	4.3	2.8	0.2	0.10	12.9	Wit	01.09.'14 20:36	1.9	r
NEU	14.09.'14 07:04	3.5	90	197	14.09.'14 06:00	3.8	7.5	3.6	0.33	3.4	Wit	14.09.'14 07:20	2.9	k
NEU	20.09.'14 23:20	2.4	84	162	20.09.'14 23:10	0.8	11.1	8.1	2.22	6.6	Reil	20.09.'14 23:22	3.4	r
NEU	25.09.'14 13:04	1.5	12	38	25.09.'14 12:40	1.7	1.7	0.6	0.17	2.7	Wit	25.09.'14 13:06	2.4	r
NEU	11.10.'14 06:00	5.0	42	317	11.10.'14 04:20	5.8	10.0	0.9	0.29	2.4	Wit	11.10.'14 06:14	4.1	k
NEU	22.10.'14 00:38	4.4	29	165	21.10.'14 23:30	5.5	5.0	0.5	0.15	0.9	Wit	22.10.'14 01:24	3.1	r
NEU	05.12.'14 09:56	0.8	10	22	05.12.'14 08:40	1.7	1.7	0.3	0.17	10.8	Wit	05.12.'14 09:59	0.7	r
NEU	08.12.'14 01:52	2.3	13	66	07.12.'14 23:30	3.7	2.8	0.3	0.13	2.5	Wit	08.12.'14 01:56	1.7	k
NEU	11.12.'14 17:12	2.0	37	115	11.12.'14 16:50	1.2	3.8	0.8	0.54	1.1	Wit	11.12.'14 17:15	1.6	k
NEU	09.01.'15 14:10	2.1	78	252	09.01.'15 13:30	2.7	6.9	1.7	0.41	0.6	Wit	09.01.'15 14:13	2.0	k
NEU	01.03.'15 21:04	1.6	104	147	01.03.'15 20:50	0.5	3.5	2.1	1.17	6.2	Wit	01.03.'15 21:06	1.4	k
NEU	31.03.'15 05:58	4.9	24	188	31.03.'15 05:10	4.0	5.5	0.5	0.23	1.3	Wit	31.03.'15 06:17	3.9	k
NEU	26.04.'15 14:42	1.2	116	155	26.04.'15 14:30	0.8	4.6	3.0	0.92	23.7	Wit	26.04.'15 14:43	1.1	k
NEU	30.04.'15 21:50	4.5	18	98	30.04.'15 21:10	4.5	4.2	0.5	0.16	3.5	Wit	30.04.'15 21:59	3.4	k
NEU	03.05.'15 23:14	2.8	22	88	03.05.'15 21:10	3.3	4.6	0.7	0.23	2.8	Reil	03.05.'15 23:21	1.6	r
NEU	13.06.'15 14:38	1.6	67	119	13.06.'15 14:20	0.7	4.1	2.0	1.02	13.9	Wit	13.06.'15 14:39	2.9	k
STR	25.06.'14 04:12	3.1	54	228	25.06.'14 03:40	3.6	8.6	0.9	0.39	0.6	Kar	25.06.'14 04:46	2.5	k
STR	08.07.'14 07:06	0.8	14	11	08.07.'14 06:40	1.3	3.0	1.8	0.38	0.7	Kar	08.07.'14 07:50	0.1	r
STR	08.07.'14 15:32	1.2	32	73	08.07.'14 15:20	1.4	11.6	6.9	1.29	0.3	Kar	08.07.'14 15:32	0.8	k
STR	09.07.'14 15:32	1.4	132	241	09.07.'14 15:30	1.5	14.4	11.1	1.60	1.0	Kar	09.07.'14 15:34	1.0	k
STR	24.07.'14 06:54	0.5	25	39	24.07.'14 06:10	1.2	3.1	1.1	0.44	10.4	Kar	24.07.'14 06:45	0.7	k
STR	25.07.'14 12:24	5.7	16	49	25.07.'14 12:20	5.8	12.3	2.8	0.35	0.4	Kar	25.07.'14 17:48	0.3	r
STR	29.07.'14 14:36	4.6	76	362	29.07.'14 14:20	2.3	17.1	4.5	1.22	3.8	Kar	29.07.'14 14:36	2.3	k
STR	10.09.'14 18:00	2.0	97	191	10.09.'14 17:30	2.0	11.7	7.4	0.97	8.6	Kar	10.09.'14 18:00	0.8	k
STR	22.10.'14 00:10	3.4	10	54	21.10.'14 23:50	3.8	6.3	0.6	0.27	0.9	Kar	22.10.'14 03:12	0.4	r
STR	11.12.'14 17:22	0.8	13	27	11.12.'14 17:00	1.2	4.1	0.8	0.51	3.5	Kar	11.12.'14 18:01	0.1	k
STR	19.12.'14 12:54	2.0	21	32	19.12.'14 12:50	2.0	3.0	1.5	0.25	0.2	Mal	19.12.'14 14:32	0.3	r
STR	20.12.'14 14:26	1.0	25	49	20.12.'14 14:00	1.4	5.6	1.1	0.62	1.0	Kar	20.12.'14 14:37	0.8	k
STR	09.01.'15 14:10	1.5	32	96	09.01.'15 13:20	2.4	9.4	1.7	0.63	0.6	Kar	09.01.'15 14:17	1.4	k
STR	01.03.'15 21:08	0.4	22	26	01.03.'15 20:50	0.7	2.5	1.7	0.50	0.3	Mal	01.03.'15 21:12	0.3	k
STR	12.05.'15 18:22	2.6	95	122	12.05.'15 18:00	2.8	7.1	4.0	0.42	8.6	Kar	12.05.'15 19:08	0.8	k
STR	13.06.'15 19:00	1.5	37	81	13.06.'15 18:50	0.8	6.9	3.4	1.38	31.9	Kar	13.06.'15 19:06	0.7	k
STR	22.06.'15 04:30	0.4	18	20	22.06.'15 04:10	0.7	3.5	2.2	0.88	8.4	Kar	22.06.'15 04:38	0.2	k
STR	22.06.'15 16:22	0.2	14	10	22.06.'15 16:00	0.6	3.0	1.3	0.75	0.5	Kar	22.06.'15 16:25	0.2	k

<sup>1</sup>k – komplette Analyse mit Spurenstoffen; r – reduzierte Analyse (AFS, CSB, P, Metalle)

<sup>2</sup>unbekannte Einleitung vor Beginn des Regenevents

### 8.1.6 Verwendete Regenschreiber

Zur Ermittlung der zum Abfluss im Regenkanal gehörenden Regencharakteristika wurden von den BWB Regendaten ihres Messnetzes zur Verfügung gestellt (Abbildung 48). Es wurden die Regendaten (mm/5 min) der 3-4 der jeweiligen Messstelle am nächsten gelegenen Regenschreiber validiert (Entfernung der regelmäßig durchgeführten Testmessungen) und ausgewertet. Aus diesen wurde durch Korrelation des im Kanal gemessenen Abflussvolumens und des über die Regenschreiber ermittelten zugehörigen Regenvolumens für jede Messstelle der beste Regenschreiber ermittelt und für die weiteren Auswertungen verwendet (Tabelle 18).



**Abbildung 48:** Übersicht der von den BWB betriebenen Regenschreiber. Die 3 den Messstellen am nächsten gelegenen Regenschreiber (innerhalb Markierung) wurden im Rahmen des Projektes ausgewertet.

**Tabelle 18:** Ergebnis der Korrelation zwischen Abflussmenge und Niederschlagsmenge der jeweiligen EZG. Beste Korrelation und verwendete Regenschreiber sind fett gedruckt.

	BlnX	Reil	BlnXI	BlnIX	Wit	Wila	Stgl	Zhil	Wil	Kar	Mal
ALT	0,45	<b>0,86</b>	0,81	0,77							
NEU		0,81		0,73	<b>0,91</b>						
EFH						0,68	<b>0,86</b>	0,71	0,66		
STR	0,52		0,62							<b>0,80</b>	0,78
GEW		0,83		0,78	<b>0,95</b>						

### 8.1.7 Details Analytik

**Tabelle 19:** Überblick über die analytischen Parametergruppen und die angewendete Messmethode, Probenvorbereitung sowie Messgerät.

Stoffgruppe	Methode	Probenvorbereitung	Messgerät
BSB5	DIN EN 1899-1		
CSB	DIN ISO 15705		
Suspendierbare Stoffe	DIN EN 872		
Phosphat	DIN EN 1189		
Metalle (Zn, Cu, Pb, Ti)	DIN EN ISO 11885		ICP-OES
Metalle (Cr, Ni, Cd, V)	DIN EN ISO 17294		ICP-MS
Alkylphenole/ Diphenylmethan-Derivate	DIN EN ISO 18857-2	Festphasenextraktion	GC-MSD
Tracer	DIN E 38407-F36	filtriert über Spritzenfilter (0,2 µm)	LC-MS/MS
Organophosphate	DIN E 38407-F36		LC-HRMS
Pestizide	DIN E 38407-F36		LC-MS/MS, LC-HRMS
Industriechemikalien	DIN E 38407-F36		LC-HRMS
Benzinzuschlagstoffe (MTBE)	DIN 38407-F43		Purge&Trap GC- MSD
PAK 16	DIN 38407-F39	flüssig-flüssig Extraktion	GC-MS/MS
Phthalate	DIN EN ISO 18856	flüssig-flüssig Extraktion	GC-MS/MS

### Vorgehen und Ergebnisse der non-target Analytik

#### *Durchführung und Geräteparameter der Messungen*

Für die Messungen wurden die vorher gemischten Proben über einen Spritzenfilter (RC - regenerierte Cellulose) mit der Porengröße 0,2 µm gefiltert. Jede Probe wurde dreimal gemessen und in Bezug zum gesammelten Regenwasser aus Jungfernheide gebracht. Dieses „Blindwert-Regenwasser“ wurde direkt in einem Glasgefäß im Berliner Stadtgebiet gesammelt. Für die folgenden Messungen wurde auch dieses Wasser filtriert.

Die Messungen erfolgten zuerst am Exactive Plus gekoppelt mit einem E Quan Max Plus (Thermo Fisher Scientific). Es fand ein Onlineanreicherung mit 1 ml Probe statt. Weiterhin wurde im Fullscan (Auflösung 70000) mit parallel laufender AIF (All Ion Fragmentation) bei einer Auflösung von 35000 gemessen. Die Ionisierung fand über eine Elektrospray-Ionisation statt, die erzeugten Ladungen wurden getrennt voneinander im ESI+ und ESI- Mode gemessen. Der Massenbereich betrug 103-1000 m/z. Die Proben wurden nochmals am Q Exactive Focus mit einem neuen E Quan

Max Plus System (*Thermo Fisher Scientific*) analysiert. Dieses MS/MS- Gerät arbeitet mit einem Quadrupol und einer Orbitrap. Die Proben wurden im Fullscan-Mode (AIF, Auflösung 70000) mit variabler Data Independent Aquisition (vDIA) in einem Massenbereich von 100 – 1000 m/z gemessen. Der Bereich wird zur Erhöhung der Sensitivität in Massenintervalle von 100-205, 195-305, 295-405, 395-505 und 495-1000 m/z geteilt. ESI+ und ESI- wurden getrennt voneinander gemessen. Durch die MS/MS Funktion ist es möglich MS2 Spektren von zuvor separierten auffälligen Massenfragmenten zu erstellen.

Die Datenauswertung erfolgte mit Tracefinder 3.1 und SIEVE 2.1 (*Thermo Fisher Scientific*). Die gefunden Massen aus dem Suspect Screening wurden mit Datenbankeinträgen verglichen. Diese Liste beinhaltet mehr als 2000 umweltrelevante Stoffe aus den Bereichen Arzneistoffe, Pestizide und Industriechemikalien. Dieses Prozedere folgte bestimmten Validierungskriterien: eine Massengenauigkeit < 5 PPM; ein Isotopic Pattern Score von > 85 % und abgeglichene Fragmente aus der All Ion Fragmentation sollten die gleiche Retentionszeit besitzen.

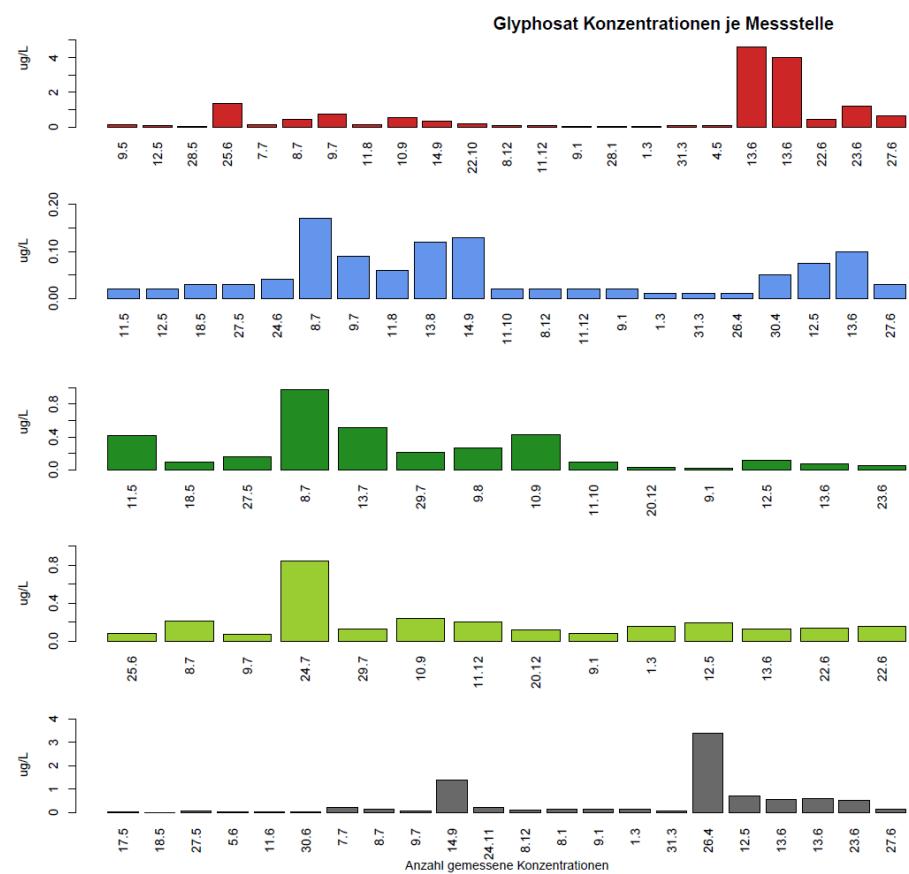
#### *Zusammenfassung der Ergebnisse*

Über das Suspect Screening konnten folgende Substanzen, die noch nicht in der quantitativen Analysen waren, detektiert und soweit möglich in die bestehenden Multimethoden mit eingearbeitet und somit ebenfalls quantifiziert werden: Octylisothiazolinon (OIT), Benzylisothiazolinon (BIT), Simazin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin und Nikotin. In der Probe Neubau wurde zudem mittels des Suspect Screenings Benzalkoniumchlorid mit einer Kettenlänge von C8, C9, C10 und C12 identifiziert und mit einem Referenzstandard verifiziert.

Beim Non-Target Screening ist es weitaus schwieriger alle Peaks zu identifizieren. In dieser Arbeit wurde zur Identifizierung die Stoffdatenbank StoffIdent verwendet, die speziell auf umweltrelevante Verbindungen ausgerichtet und deshalb besonders geeignet ist. Beim Betrachten der 50 intensivsten Peaks konnten jedoch nur für zwei Massen ein Treffer aus der Datenbank erhalten werden. Neben dem bereits im Suspect-screening identifizierten Nikotin wurde Hexa(methoxymethyl)-melamine (Masse (M+H)<sup>+</sup>391,2300) vorgeschlagen, das u.a. als Lackzusatzstoff verwendet wird. Zur Bestätigung des Hits müssten weitere Verifizierungsschritte durchgeführt werden bzw. ein Referenzstandard-Abgleich erfolgen. Für die Mehrheit der betrachteten Peaks lag kein Datenbanktreffer vor.

In den Proben finden sich somit weiterhin unbekannte Verbindungen die zum derzeitigen Stand noch nicht identifiziert werden können.

## 8.2 Anhang 2: Konzentrationen



**Abbildung 49:** Glyphosat-Einzelkonzentrationen in Mischproben der fünf Einzugsgebiete.

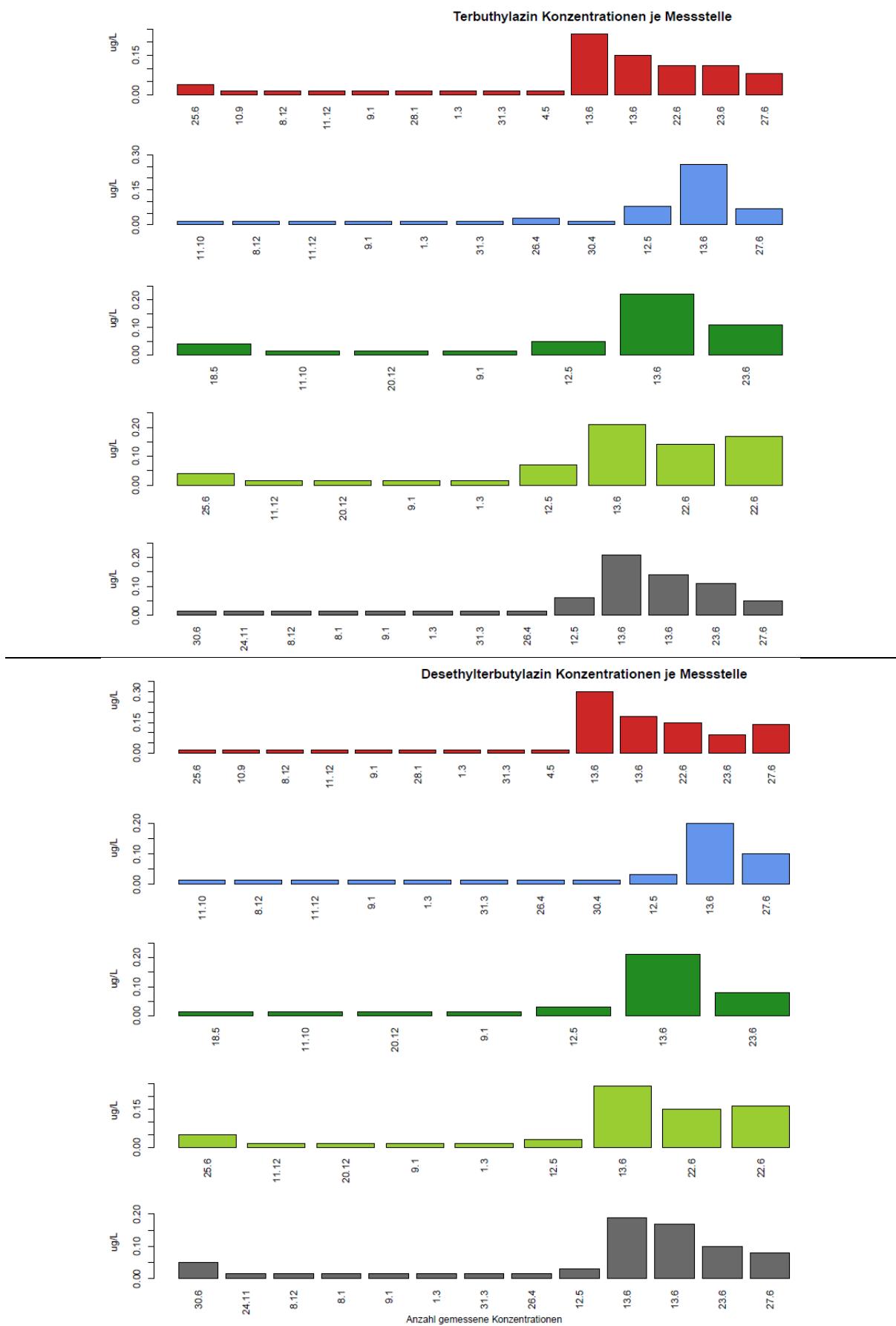
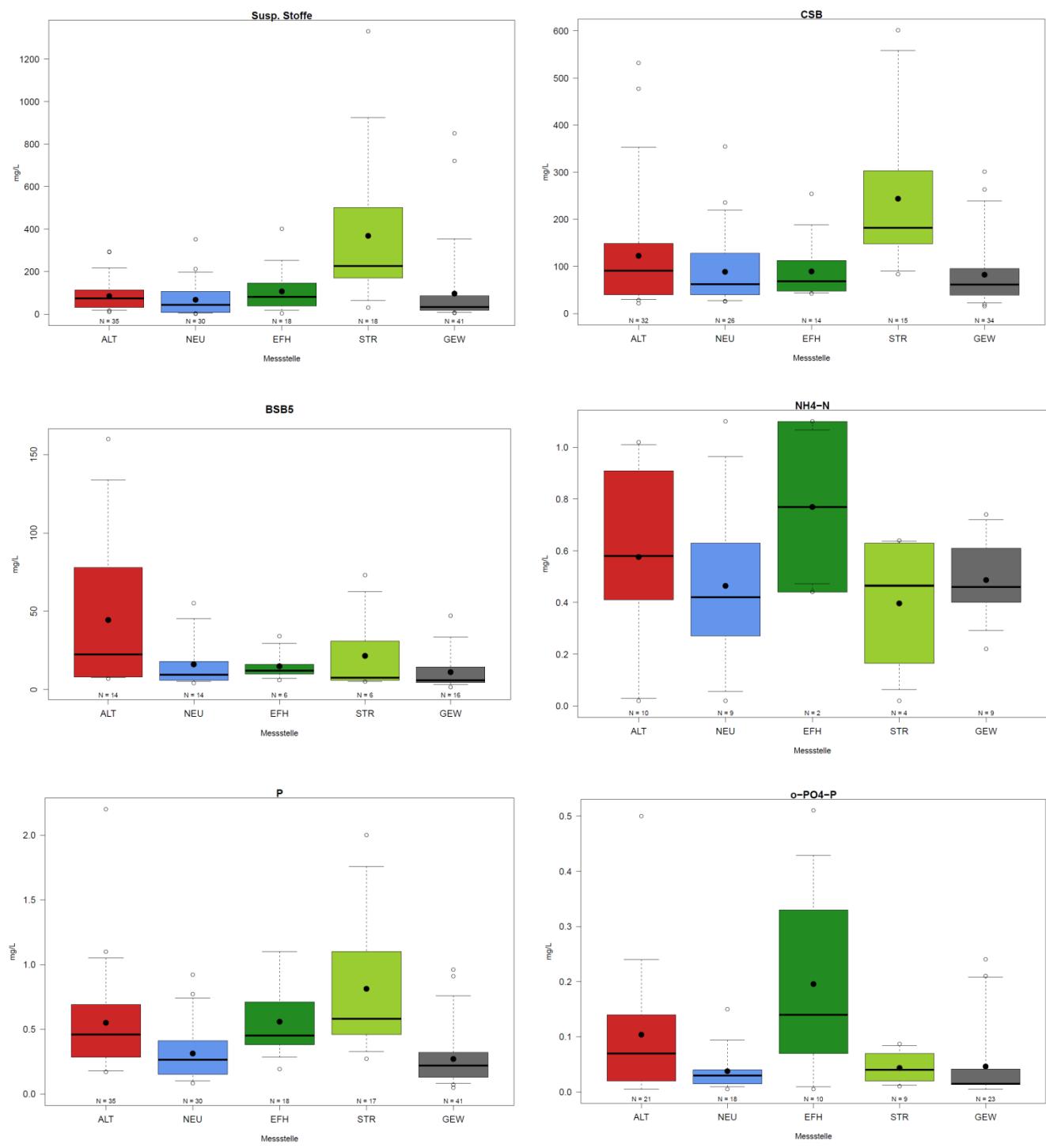


Abbildung 50: Einzelkonzentrationen an Terbutylazin und Desethylerbutylazin nach Einzugsgebiet



**Abbildung 51:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten - Standardparameter

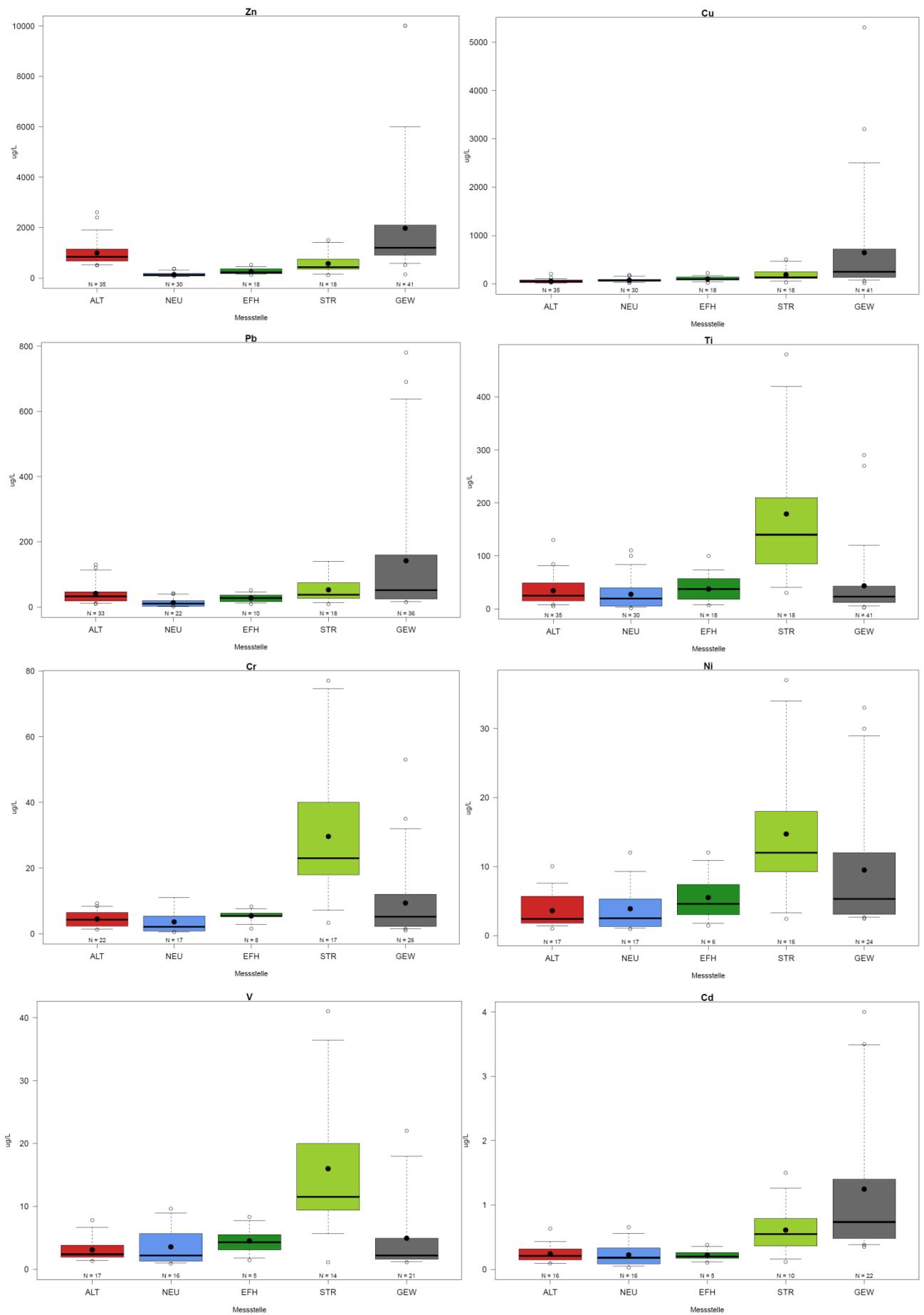
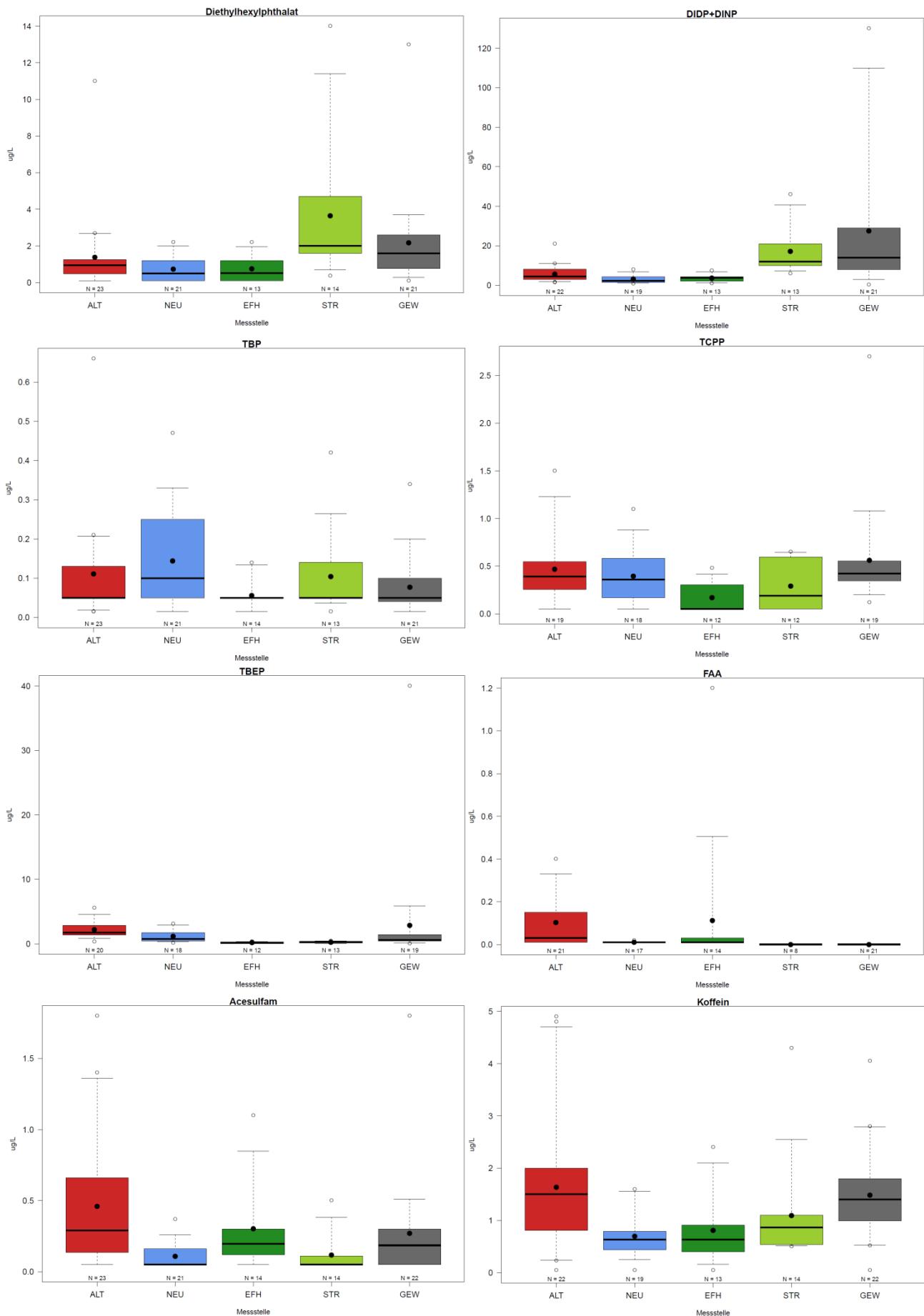
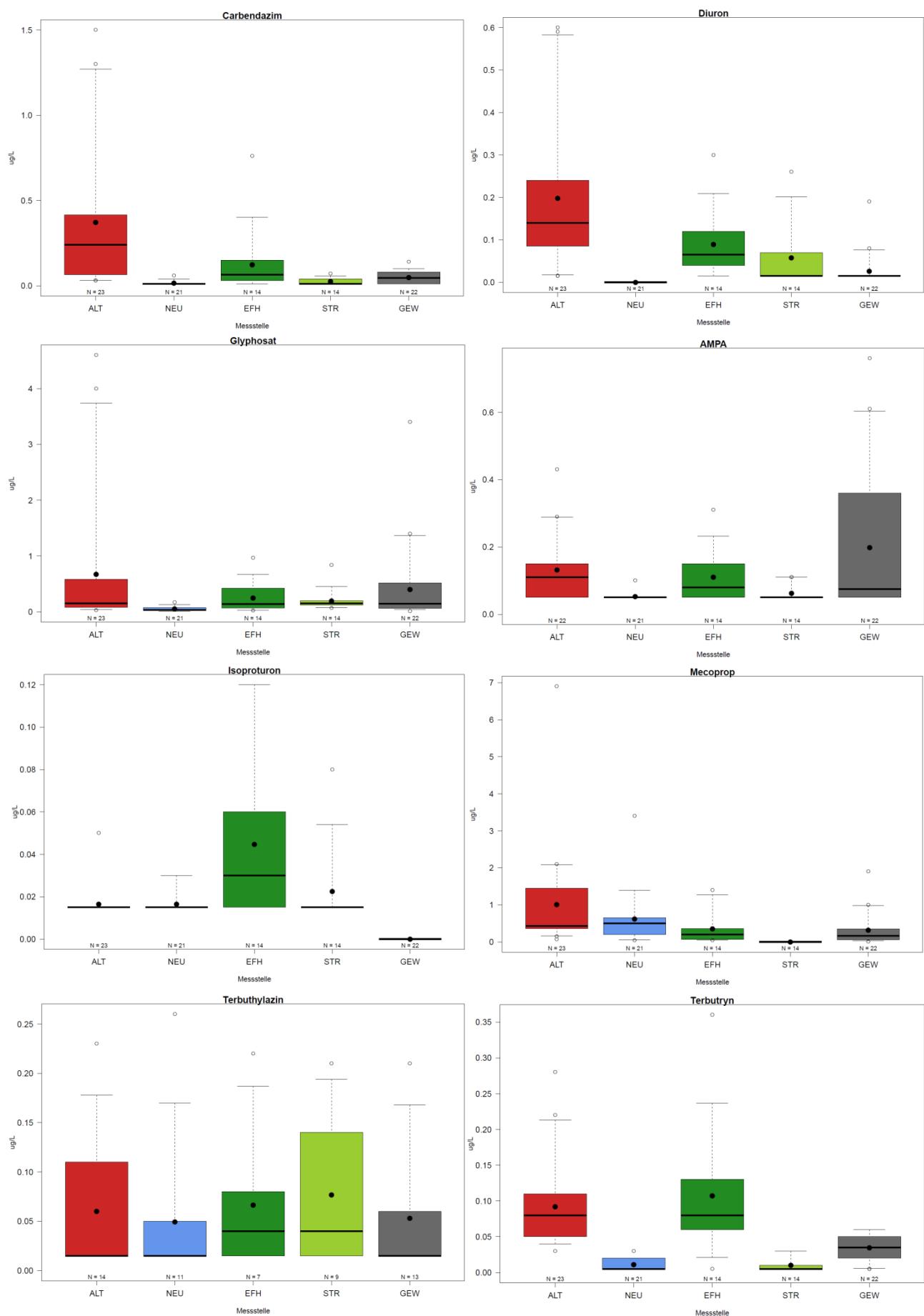


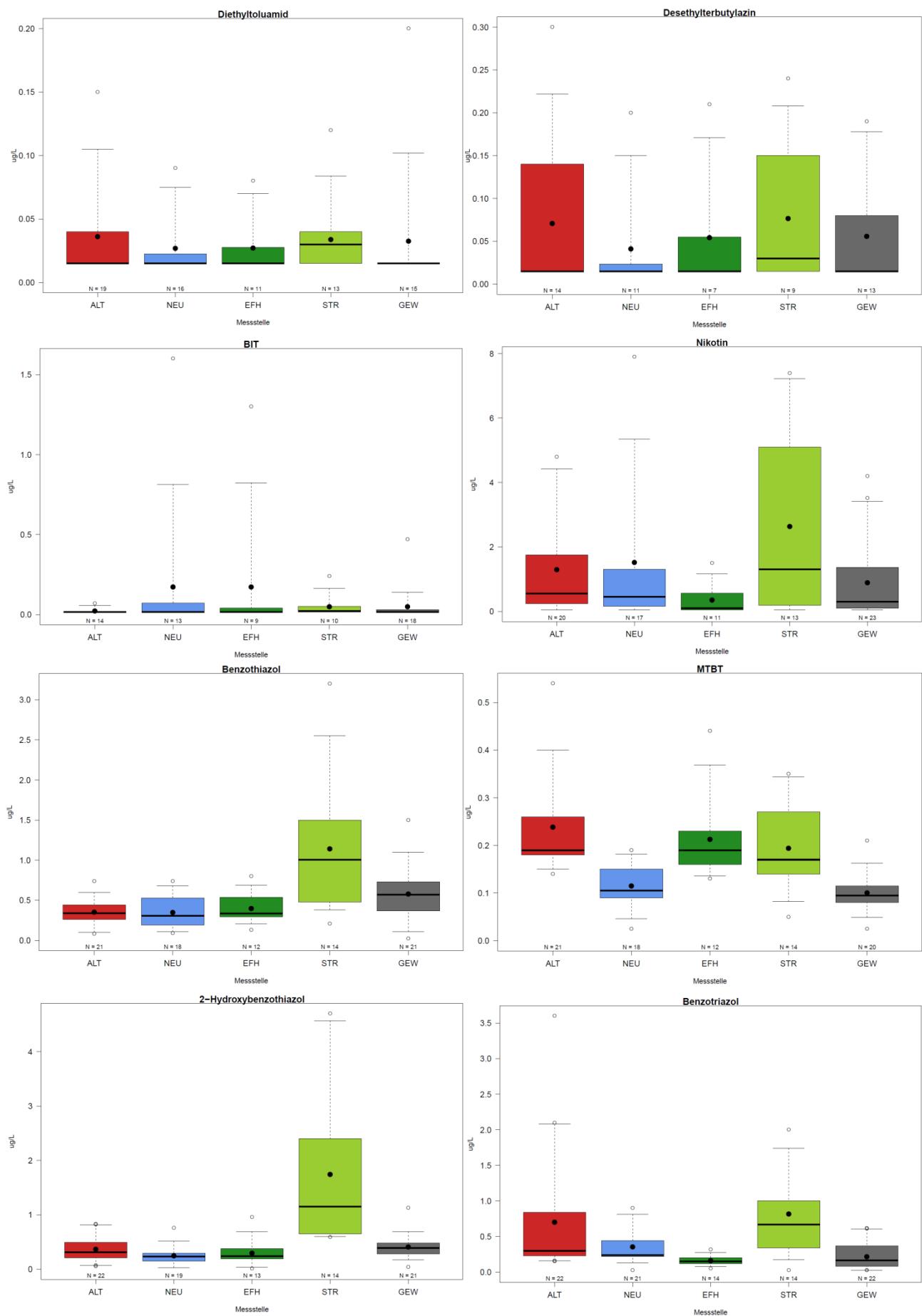
Abbildung 52: Konzentrationen nach Einzugsgebieten - Schwermetalle



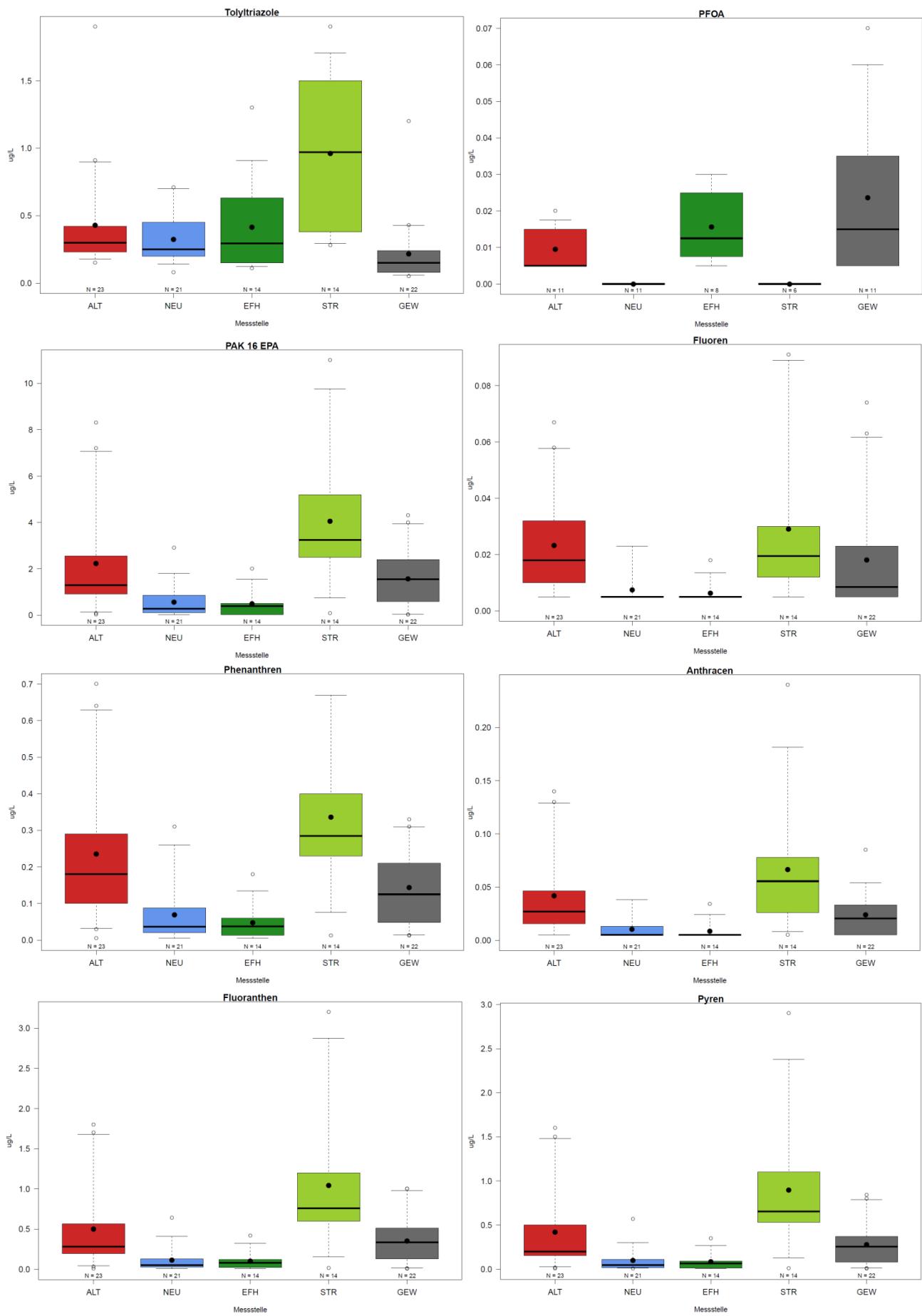
**Abbildung 53:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten – Phthalate, Organophosphate, Abwassertracer.



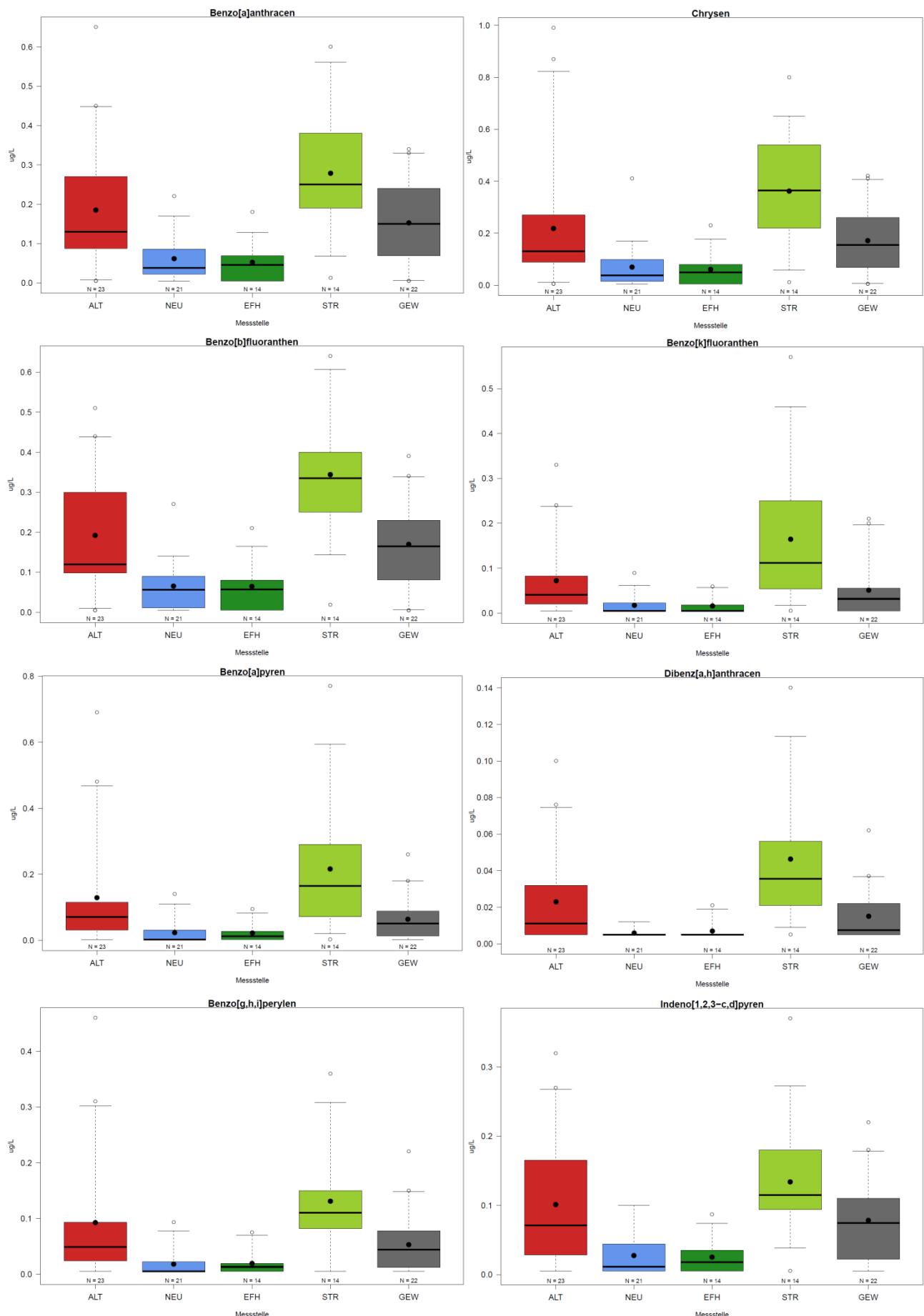
**Abbildung 54:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten – Biozide.



**Abbildung 55:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten – Biozide und Industriechemikalien.



**Abbildung 56:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten – Industriechemikalien und PAK.



**Abbildung 57:** Konzentrationen nach Einzugsgebieten – PAK.

### 8.2.1 Korrelation mit Regenparametern – Vorgehen

Das Vorgehen bei der Korrelationsanalyse wird in Abbildung 58 schematisch beschrieben. Je Monitoringgebiet wurden für alle Regenereignisse  $i$ , die gemessenen Konzentrationen  $y_i$  mit den Eigenschaften der beprobenen Regenereignisse  $x_i$  verglichen. Als  $x_i$  wurden die gesamte Regenhöhe, die Dauer des Regenereignisses, die mittlere und maximale Intensität sowie die Trockenwetterdauer vor dem Ereignis betrachtet.

In einem ersten Schritt wurden  $x_i$ - $y_i$ -Paare ausgewählt die laut einem Spearman-Test mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Korrelation aufweisen. Dann wurde mittels der Methode der mittleren Quadrate (Ordinary Least Squares, OLS) aus einer Reihe einfacher Funktionen (siehe Abbildung 58) das beste Modell ausgewählt, wobei dasselbe Verfahren mit und ohne Ausreißer angewendet wurde.

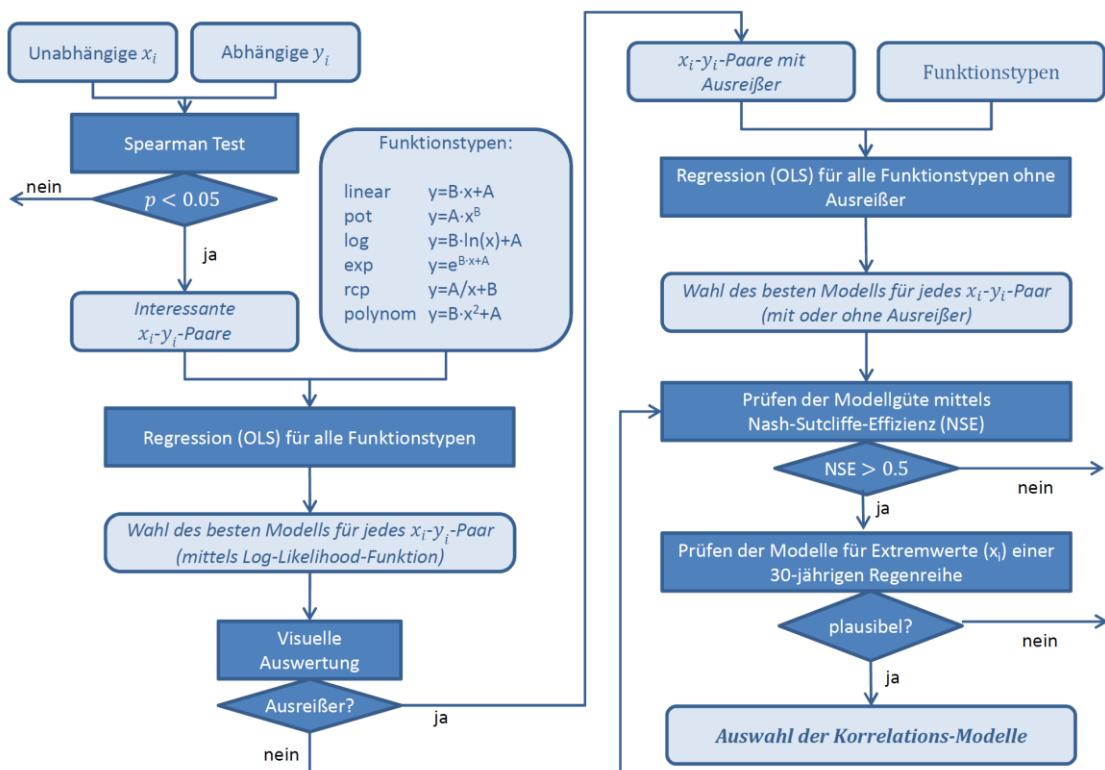
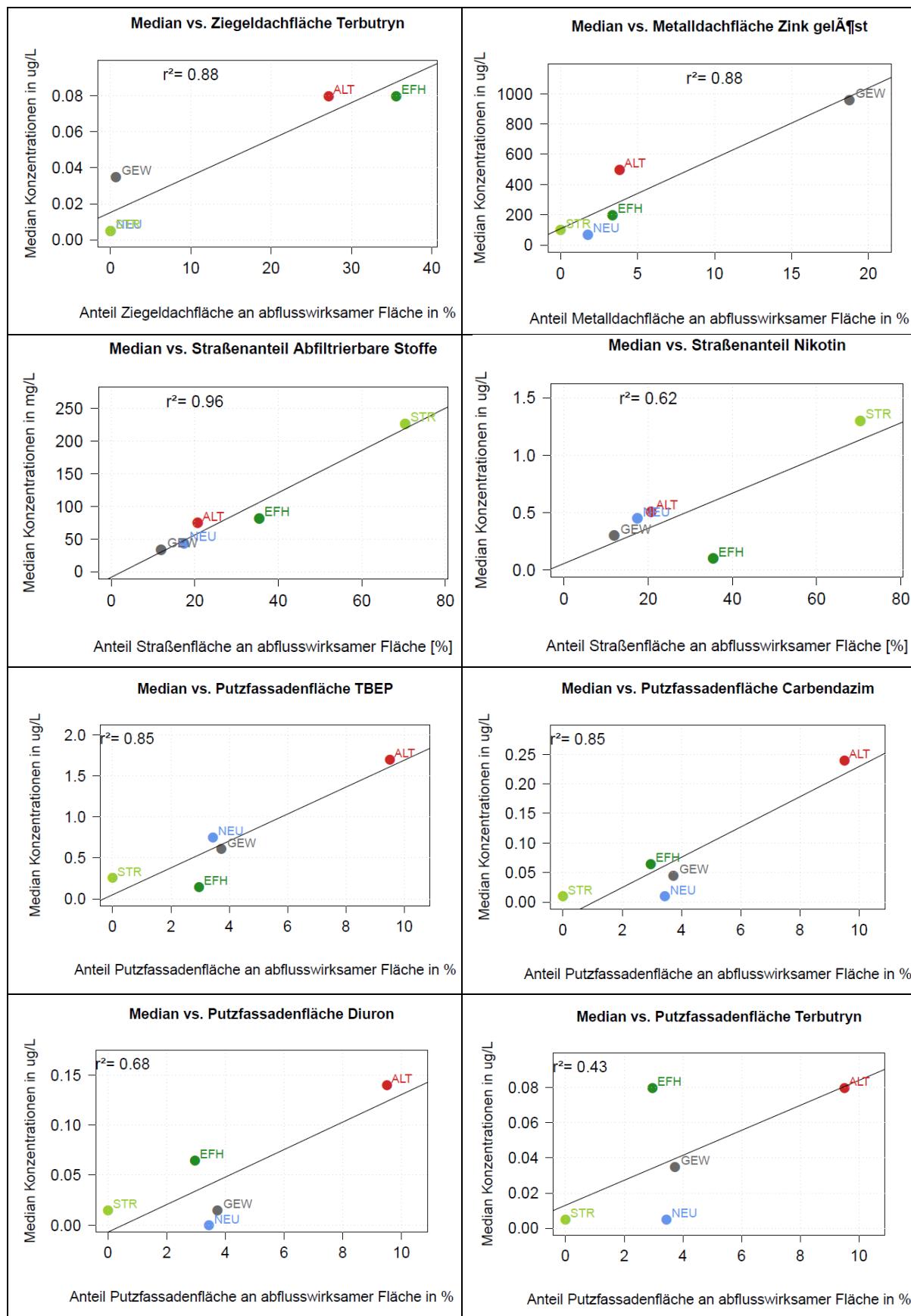
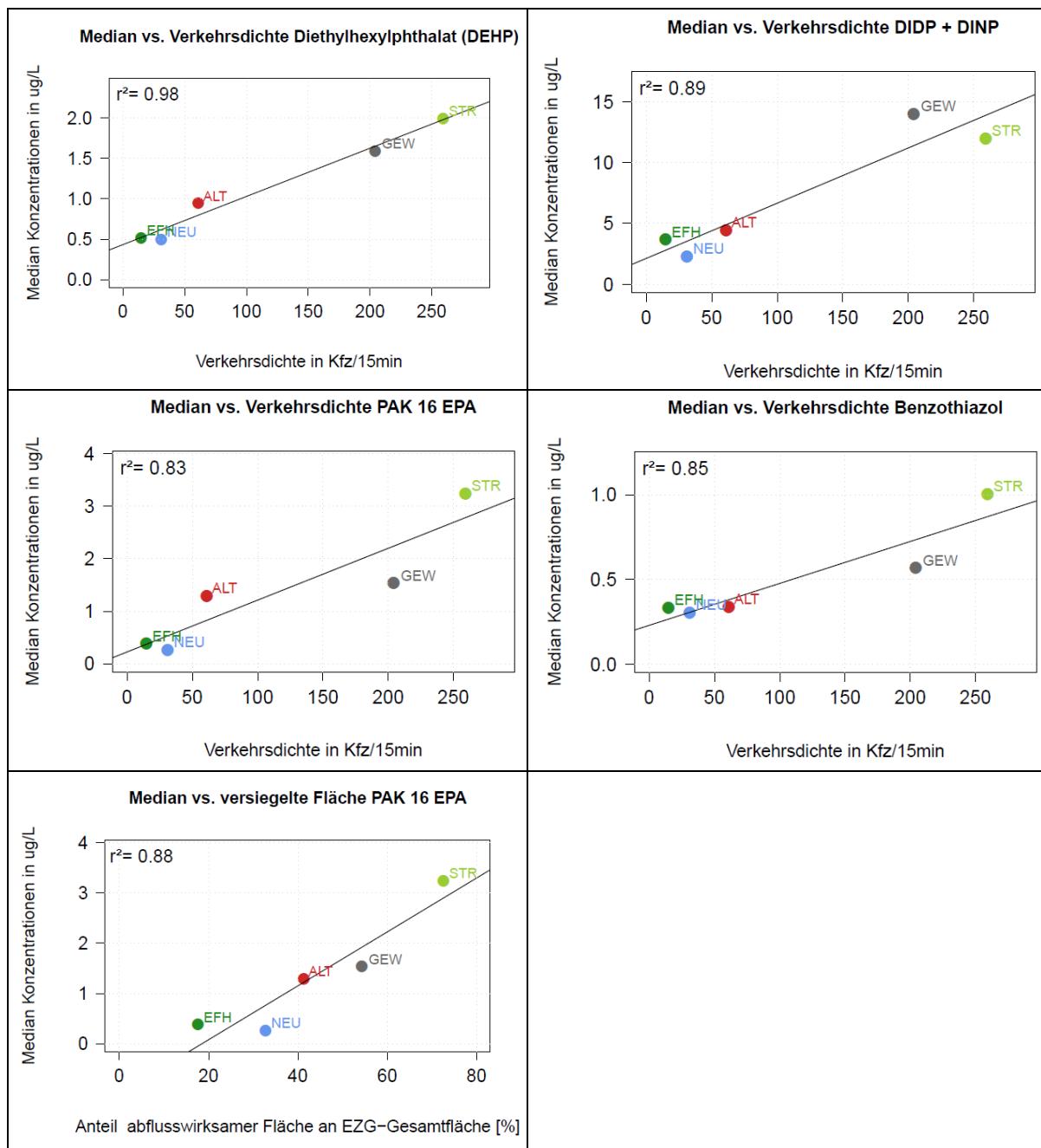


Abbildung 58: Schematisches Vorgehen bei der Wahl der Korrelations-Modelle

Um möglichst übertragbare Modellabbildungen zu erhalten wurden diese Modelle auf zwei zusätzliche Auswahlkriterien geprüft. Zum einen wurden nur Modelle mit einer Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE)  $> 0,5$  (gerundet, d.h.  $> 0,45$ ) weiter betrachtet (Dembéle et al. 2013; Nash & Sutcliffe 1970). Zum anderen gelten die Modelle nur für den getesteten Wertebereich der erklärenden Regenparameter  $x_i$ . Wendet man die Modelle für Extremwerte in langjährigen Regenreihen an (wie sie in der Hochrechnung angewendet werden), kann es daher sein, dass unplausible Konzentrationen resultieren. Um solche Modelle auszusortieren wurden sie für die Extremwerte einer 30-jährigen Regenreihe aus Berlin Dahlem (FU Berlin) angewendet. Modelle die negative Konzentrationen oder Konzentrationen  $> 500\%$  des höchsten im Projekt gemessenen Wertes ergaben wurden als unplausible aussortiert; Werte  $> 200\%$  wurden im Einzelfall geprüft. Zusätzlich zu den Korrelationsanalysen wurde geprüft, ob Konzentrationen zwischen Sommer und Winter oder zwischen den vier Quartalen des Jahres variieren. Hierzu wurde der Kruskal-Wallis-Test verwendet; der resultierende p-Wert ergibt die Wahrscheinlichkeit, dass die Jahreszeiten derselben Stichprobe angehören. In der Folge wurden Stoffe bei denen diese Wahrscheinlichkeit  $< 5\%$  beträgt (p-Wert  $< 0,05$ ) als saisonal beeinflusst betrachtet.

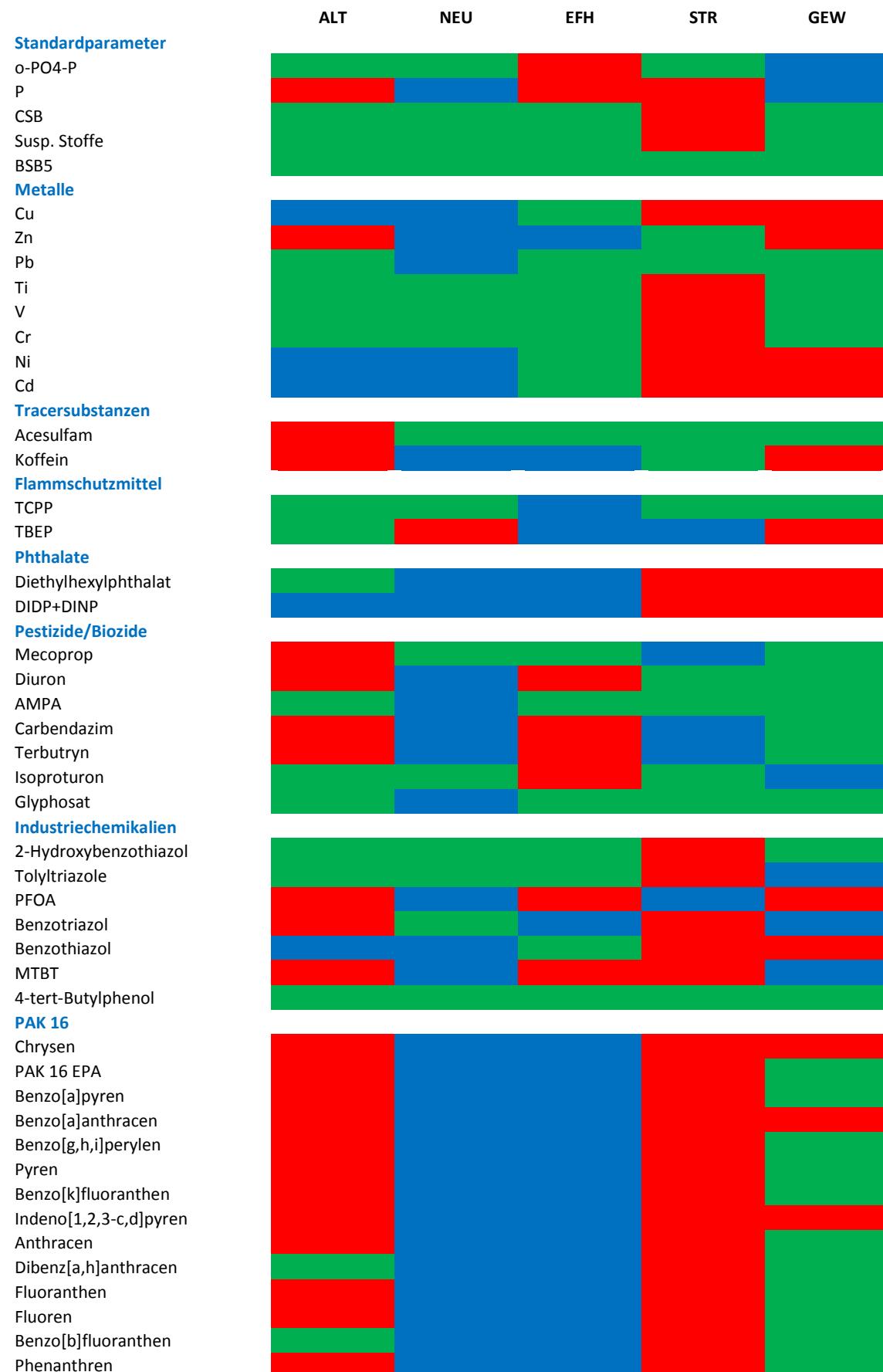
## 8.2.2 Korrelationen mit Einzugsgebietsparametern





**Abbildung 59:** Korrelationen ausgewählter Substanzen mit Einzugsgebiets-spezifischen Parametern. Einzelheiten in Dick (2015).

**Tabelle 20:** Übersicht über Ergebnisse der statistischen Analysen zur Signifikanz der Konzentrationsunterschiede zwischen den 5 betrachteten Einzugsgebieten. Rot: Konzentrationen signifikant höher zu mind. 2 EZG, blau: Konzentrationen signifikant niedriger zu mind. 2 EZG.



### 8.2.3 Messwerte Konzentrationen

**Tabelle 21:** Mittelwerte (MW), Standardabweichungen (S(x)), Maximalwerte (Max), Anzahl gemessener Proben (N) und Anzahl gemessener Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (N>BG) für alle Einzugsgebiete sowie für alle Proben (Gesamt).

Variable Name	Units	ALT					NEU					STR					EFH					GEW					Gesamt				
		MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG
BSB5	mg/L	45	48.6	160	14	14	16.2	15.0	55	14	14	21.7	27	73	6	6	15.0	9.9	34	6	6	11.2	12.0	47	16	15	22.3	30.0	160	56	55
CSB	mg/L	123	117	532	32	32	88.9	74.7	354.16	26	26	244	163	601	15	15	89.6	58	254	14	14	82.3	66.4	301	34	34	115.4	109.6	601	121	121
Orthophosphat	mg/L	0.10	0.11	0.5	21	16	0.04	0.03	0.15	18	14	0.04	0.03	0.087	9	8	0.20	0.17	0.51	10	8	0.05	0.07	0.24	23	11	0.08	0.10	0.51	81	57
Gesamt-Phosphor	mg/L	0.55	0.39	2.2	35	35	0.32	0.21	0.92	30	30	0.81	0.51	2	17	17	0.56	0.27	1.1	18	18	0.27	0.21	0.96	41	41	0.45	0.36	2.2	141	141
Gesamt-P filtriert	mg/L	0.16	0.25	0.76	8	6	0.09	0.09	0.26	6	6	0.09	0.07	0.19	4	4	0.40	NA	0.4	1	1	0.03	0.02	0.063	10	8	0.10	0.15	0.76	29	25
Ammonium	mg/L	0.58	0.37	1.02	10	9	0.47	0.33	1.1	9	8	0.40	0.29	0.64	4	3	0.77	0.47	1.1	2	2	0.49	0.16	0.74	9	9	0.51	0.30	1.1	34	31
AFS	mg/L	86	70.4	293	35	35	68.1	80.6	352	30	30	368	328	1330	18	18	107.2	98.4	401	18	18	98.3	173	850	41	41	124	184	1330	142	142
<b>Metalle</b>																															
Blei	µg/L	42	31.9	130	33	33	13.9	12.9	42	22	22	52.7	39	140	18	18	27.9	12.4	52	10	10	142	201	780	36	36	67.5	123.1	780	119	119
Blei gelöst	µg/L	2.3	1.00	3.8	7	7	0.50	0.31	1	6	3	0.47	0.25	0.7	4	2	2.10	NA	2.1	1	1	6.43	5.4	19	10	10	3.11	4.10	19	28	23
Cadmium	µg/L	0.24	0.14	0.63	16	16	0.23	0.18	0.65	16	15	0.61	0.41	1.5	10	10	0.22	0.11	0.38	5	5	1.25	1.1	4	22	22	0.61	0.81	4	69	68
Cadmium gelöst	µg/L	0	0	0	7	0	0.03	0.01	0.061	6	1	0	0	0	4	0	0	NA	0	1	0	0.39	0.22	0.72	10	10	0.15	0.23	0.72	28	11
Chrom	µg/L	4.5	2.6	9.3	22	22	3.67	3.53	11	17	17	29.7	21	77	17	17	5.46	1.88	8.3	8	8	9.36	12	53	26	26	10.6	14.65	77	90	90
Chrom gelöst	µg/L	0.63	0.24	1	7	7	0.56	0.20	0.92	6	6	1.64	0.81	2.2	4	4	0.89	NA	0.89	1	1	1.12	0.45	2.2	10	10	0.94	0.55	2.2	28	28
Kupfer	µg/L	56	37	200	35	35	76.8	39	180	30	30	188	135	500	18	18	104	49	220	18	18	645	1023	5300	41	41	253	604	5300	142	142
Kupfer gelöst	µg/L	7.3	4.68	14.2	7	3	39.5	21.7	71	6	6	14.6	5.2	21	4	4	50.0	NA	50	1	1	98.8	42	150	10	10	49.5	47.43	150	28	24
Nickel	µg/L	3.6	2.62	10	17	17	3.88	3.34	12	17	17	14.7	9.6	37	16	16	5.50	3.78	12	6	6	9.53	9.0	33	24	24	7.81	7.97	37	80	80
Nickel gelöst	µg/L	1.1	0.37	1.8	7	7	1.11	0.71	2.1	6	5	3.63	3.09	8.2	4	4	1.60	NA	1.6	1	1	2.76	1.6	6.51	10	10	2.07	1.73	8.2	28	27
Titan	µg/L	35	27.6	130	35	35	27.5	29.1	110	30	24	179	130	480	18	18	37.8	25.1	100	18	18	43.9	60.7	290	41	39	54.6	76.3	480	142	134
Titan gelöst	µg/L	2.7	3.40	10	7	2	1.17	0.41	2	6	1	0	0	0	4	0	0	NA	0	1	0	3.28	6.60	22	10	2	2.10	4.33	22	28	5
Vanadium	µg/L	3.1	1.96	7.8	17	17	3.61	2.90	9.6	16	16	16.0	10.9	41	14	14	4.52	2.60	8.3	5	5	4.94	5.68	22	21	21	6.32	7.52	41	73	73
Vanadium gelöst	µg/L	1.0	0.24	1.4	7	7	1.33	0.65	2.4	6	6	1.04	0.18	1.3	4	4	0.64	NA	0.64	1	1	1.23	0.50	2.44	10	10	1.15	0.45	2.44	28	28
Zink	µg/L	1000	490	2600	35	35	147	83	370	30	30	574	387	1500	18	18	259	113	520	18	18	1979	2205	10000	41	41	954	1408	10000	142	142
Zink gelöst	µg/L	445	121	560	7	7	85	66.6	200	6	6	109	27.8	150	4	4	200	NA	200	1	1	1232	809	3000	10	10	592	690.6	3000	28	28
<b>Abwassertracer</b>																															
Koffein	µg/L	1.6	1.28	4.9	22	21	0.70	0.42	1.6	19	18	1.10	0.97	4.3	14	14	0.81	0.68	2.4	13	12	1.49	0.88	4.05	22	21	1.20	0.98	4.9	90	86
Carbamazepin	µg/L	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0	0.01	0.01	0.05	14	1	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0.01	0.05	94	1	
Acesulfam	µg/L	0.46	0.47	1.8	23	19	0.11	0.09	0.37	21	8	0.12	0.13	0.5	14	6	0.30	0.31	1.1	14	11	0.27	0.37	1.8	22	15	0.26	0.34	1.8	94	59
Formylaminoantipyrin	µg/L	0.10	0.13	0.4	21	12	0.01	0	0.02	17	1	0	0	0	8	0	0.11	0.32	1.2	14	4	0	0	0	21	0	0.05	0.15	1.2	81	17
Gabapentin	µg/L	0.02	0.01	0.07	22	3	0.02	0.01	0.04	20	1	0.02	0.01	0.05	8	1	0	0	0	6	0	0.04	0.04	0.11	11	5	0.02	0.02	0.11	67	10

Variable Name	Units	ALT					NEU					STR					EFH					GEW					Gesamt					
		MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	
<b>Organophosphate</b>																																
TBP	µg/L	0.11	0.13	0.66	23	11	0.14	0.13	0.47	21	11	0.10	0.11	0.42	13	5	0.06	0.04	0.14	14	3	0.08	0.08	0.34	21	8	0.10	0.11	0.66	92	38	
TCEP	µg/L	0.09	0.09	0.34	23	5	0.06	0.04	0.2	21	4	0.10	0.09	0.32	13	4	0.05	0.01	0.08	14	3	0.09	0.06	0.23	21	10	0.08	0.07	0.34	92	26	
TCPP	µg/L	0.47	0.37	1.5	19	17	0.40	0.28	1.1	18	16	0.29	0.26	0.65	12	8	0.17	0.16	0.48	12	5	0.56	0.56	2.7	19	19	0.40	0.39	2.7	80	65	
TDCP	µg/L	0.06	0.04	0.21	21	3	0	0	0	18	0	0	0	0	13	0	0.07	0.06	0.26	12	2	0	0	0	19	0	0.03	0.04	0.26	83	5	
TBEP	µg/L	2.2	1.38	5.6	20	20	1.17	0.96	3.1	18	18	0.26	0.15	0.45	13	11	0.19	0.11	0.4	12	10	2.89	9.01	40	19	18	1.54	4.45	40	82	77	
<b>Phthalate</b>																																
Benzylbutylphthalat	µg/L	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0	0	0	0	14	0	0.17	0.07	0.42	13	1	0.27	0.51	2.5	21	2	0.09	0.27	2.5	92	3	
Dibutylphthalat	µg/L	0.36	0.51	2.7	23	1	0	0	0	21	0	0.32	0.20	0.96	14	2	0.33	0.21	0.98	13	2	0	0	0	21	0	0.18	0.32	2.7	92	5	
Diethylphthalat	µg/L	0.19	0.18	1	23	1	0	0	0	21	0	0.18	0.12	0.61	14	1	0.18	0.08	0.38	13	2	0	0	0	21	0	0.10	0.14	1	92	4	
Dimethylphthalat	µg/L	0.16	0.10	0.61	23	1	0	0	0	21	0	0	0	0	14	0	0	0	0	13	0	0	0	0	21	0	0.04	0.09	0.61	92	1	
Dioctylphthalat	µg/L	0.26	0.05	0.5	23	1	0	0	0	21	0	0.42	0.28	1.1	14	5	0.32	0.24	1.1	13	1	0.51	0.61	2.6	21	5	0.29	0.37	2.6	92	12	
DEHP	µg/L	1.4	2.21	11	23	19	0.74	0.68	2.2	21	15	3.65	3.9	14	14	14	0.75	0.71	2.2	13	9	2.18	2.71	13	21	20	1.67	2.47	14	92	77	
DIDP+DINP	µg/L	5.7	4.32	21	22	22	3.09	2.07	7.9	19	19	17.1	11.9	46	13	13	3.63	1.89	7.4	13	13	27.50	34.8	130	21	20	11.72	20.08	130	88	87	
<b>Biozide/Pestizide</b>																																
Carbendazim	µg/L	0.37	0.42	1.5	23	23	0.02	0.01	0.06	21	5	0.02	0.02	0.07	14	6	0.12	0.19	0.76	14	11	0.05	0.04	0.14	22	15	0.13	0.26	1.5	94	60	
Cybutryn	µg/L	0.01	0	0.02	23	2	0	0	0	21	0	0	0	0	14	0	0.01	0	0.02	14	1	0.01	0	0.02	22	1	0.01	0.01	0.02	94	4	
Diazinon	µg/L	0.01	0	0.02	23	3	0.01	0	0.02	21	1	0.01	0	0.02	14	2	0.01	0	0.02	14	1	0.01	0.01	0.04	22	2	0.01	0	0.04	94	9	
Diuron	µg/L	0.20	0.17	0.6	23	21	0	0	0	21	0	0.06	0.08	0.26	14	5	0.09	0.08	0.3	14	12	0.03	0.04	0.19	22	2	0.08	0.12	0.6	94	40	
Tebuconazol	µg/L	0.03	0.02	0.09	23	12	0.01	0.01	0.04	21	1	0.01	0.01	0.04	14	3	0.01	0.01	0.04	14	2	0.01	0	0.03	22	1	0.02	0.01	0.09	94	19	
2,4-D	µg/L	0	0	0	23	0	0.01	0.01	0.07	21	2	0	0	0	14	0	0.03	0.05	0.2	14	2	0.01	0	0.02	22	1	0.01	0.02	0.2	94	5	
2,6-Dichlorbenzamid	µg/L	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0	0	0	0	14	0	0	0	0	14	0	0	0	0	22	0	0	0	0	94	0	
Glyphosat	µg/L	0.68	1.20	4.6	23	23	0.05	0.05	0.17	21	18	0.20	0.19	0.84	14	14	0.25	0.26	0.97	14	14	0.40	0.74	3.4	22	21	0.34	0.73	4.6	94	90	
AMPA	µg/L	0.13	0.10	0.43	22	13	0.05	0.01	0.1	21	1	0.06	0.02	0.11	14	3	0.11	0.08	0.31	14	7	0.20	0.22	0.76	22	11	0.12	0.13	0.76	93	35	
Isoproturon	µg/L	0.02	0.01	0.05	23	1	0.02	0	0.03	21	2	0.02	0.02	0.08	14	3	0.04	0.04	0.12	14	9	0	0	0	22	0	0.02	0.02	0.12	94	15	
Mecoprop	µg/L	1.01	1.43	6.9	23	23	0.62	0.72	3.4	21	21	0	0	0	14	0	0.35	0.42	1.4	14	14	0.32	0.43	1.9	22	21	0.51	0.88	6.9	94	79	
Terbutylazin	µg/L	0.06	0.07	0.23	14	6	0.05	0.07	0.26	11	4	0.08	0.08	0.21	9	5	0.07	0.08	0.22	7	4	0.05	0.06	0.21	13	5	0.06	0.07	0.26	54	24	
Terbutryn	µg/L	0.09	0.06	0.28	23	23	0.01	0.01	0.03	21	10	0.01	0.01	0.03	14	5	0.11	0.09	0.36	14	13	0.03	0.02	0.06	22	20	0.05	0.06	0.36	94	71	
Thiacloprid	µg/L	0	0	0	19	0	0	0	0	16	0	0	0	0	13	0	0	0	0	11	0	0	0	0	17	0	0	0	0	76	0	
DEET	µg/L	0.04	0.04	0.15	19	9	0.03	0.02	0.09	16	4	0.03	0.03	0.12	13	7	0.03	0.02	0.08	11	3	0.03	0.05	0.2	15	3	0.03	0.03	0.2	74	26	
Desethylterbutylazin	µg/L	0.07	0.09	0.3	14	5	0.04	0.06	0.2	11	3	0.08	0.08	0.24	9	5	0.05	0.07	0.21	7	3	0.06	0.06	0.19	13	6	0.06	0.07	0.3	54	22	
Simazin	µg/L	0	0	0	14	0	0	0	0	11	0	0	0	0	9	0	0	0	0	7	0	0	0	0	13	0	0	0	0	54	0	
OIT	µg/L	0.02	0.01	0.04	14	2	0.02	0.01	0.06	12	2	0.00	0	0	10	0	0	0	0	0	9	0	0.02	0	0.03	18	1	0.01	0.01	0.06	63	5
BIT	µg/L	0.02	0.02	0.07	13	3	0.19	0.45	1.6	12	6	0.05	0.07	0.24	10	5	0.17	0.42	1.3	9	4	0.05	0.11	0.47	18	6	0.09	0.26	1.6	62	24	
<b>Industriechemikalien</b>																																
Bisphenol A	µg/L	0.13	0.08	0.3	12	2	0	0	0	12	0	0	0	0	7	0	0.16	0.13	0.5	10	2	0.16	0.13	0.5	10	2	0.09	0.12	0.5	51	6	

Variable Name	Units	ALT					NEU					STR					EFH					GEW					Gesamt				
		MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG	MW	S(x)	Max	N	N>BG
Bisphenol F	µg/L	0	0	0	17	0	0	0	0	17	0	0	0	0	8	0	0	0	0	13	0	0.21	0.21	1	17	2	0.05	0.13	1	72	2
Benzothiazol	µg/L	0.35	0.16	0.74	21	21	0.35	0.20	0.74	18	18	1.14	0.83	3.2	14	14	0.40	0.18	0.8	12	12	0.58	0.33	1.5	21	20	0.54	0.48	3.2	86	85
MTBT	µg/L	0.24	0.10	0.54	21	21	0.12	0.05	0.19	18	17	0.19	0.09	0.35	14	14	0.21	0.09	0.44	12	12	0.10	0.04	0.21	20	19	0.17	0.09	0.54	85	83
Hydroxybenzothiazol	µg/L	0.37	0.23	0.83	22	22	0.25	0.17	0.76	19	19	1.75	1.40	4.7	14	14	0.30	0.24	0.96	13	12	0.41	0.23	1.13	21	21	0.56	0.77	4.7	89	88
Benzotriazol	µg/L	0.70	0.85	3.6	22	22	0.36	0.24	0.9	21	20	0.82	0.58	2	14	13	0.16	0.07	0.32	14	14	0.22	0.18	0.62	22	20	0.45	0.55	3.6	93	89
Tolyltriazole	µg/L	0.43	0.38	1.9	23	23	0.33	0.18	0.71	21	21	0.96	0.55	1.9	14	14	0.42	0.33	1.3	14	14	0.22	0.25	1.2	22	22	0.43	0.41	1.9	94	94
PFOA	µg/L	0.01	0.01	0.02	11	2	0	0	0	11	0	0	0	0	6	0	0.02	0.01	0.03	8	5	0.02	0.02	0.07	11	5	0.01	0.01	0.07	47	12
PFOS	µg/L	0	0	0	11	0	0.03	0.01	0.05	11	1	0	0	0	6	0	0	0	0	8	0	0	0	0	11	0	0.01	0.01	0.05	47	1
Nonylphenole	µg/L	2.7	0.83	5.8	16	1	2.64	0.60	5.1	19	1	0	0	0	8	0	0	0	0	13	0	3.94	3.94	15	16	2	2.17	2.40	15	72	4
2-Phenylphenol	µg/L	0.24	0.28	1.3	18	8	0.24	0.42	1.9	19	7	0.26	0.27	0.9	8	3	0.32	0.44	1.6	13	6	0.29	0.28	1	18	10	0.27	0.34	1.9	76	34
4-tert-Octylphenol	µg/L	0	0	0.2	18	0	0	0	0.2	19	0	0.18	0	0.2	8	0	0.26	0.22	1	13	1	0.24	0.19	1	18	1	0.10	0.18	1	76	2
MTBE	µg/L	0	0	0	6		0	0	0	6		0	0	0	5		0	0	0	4		0	0	0	9		0	0	0	30	0
<b>PAK</b>																															
PAK 16 EPA	µg/L	2.2	2.23	8.3	23	22	0.57	0.72	2.9	21	18	4.06	2.94	11	14	14	0.50	0.56	2	14	10	1.56	1.19	4.3	22	20	1.72	2.07	11	94	84
Naphthalin	µg/L	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0	0.03	0.01	0.064	14	1	0	0	0	14	0	0	0	0	22	0	0	0.01	0.064	94	1
Acenaphthlen	µg/L	0.03	0.01	0.058	23	1	0	0	0	21	0	0	0	0	14	0	0	0	0	14	0	0	0	0	22	0	0.01	0.01	0.058	94	1
Acenaphthen	µg/L	0	0	0	23	0	0	0	0	21	0	0.03	0.01	0.056	14	1	0	0	0	14	0	0	0	0	22	0	0	0.01	0.056	94	1
Fluoren	µg/L	0.02	0.02	0.067	23	18	0.01	0.01	0.023	21	4	0.03	0.03	0.091	14	12	0.01	0	0.018	14	2	0.02	0.02	0.074	22	11	0.02	0.02	0.091	94	47
Phenanthren	µg/L	0.24	0.19	0.7	23	22	0.07	0.08	0.31	21	19	0.34	0.20	0.67	14	14	0.05	0.05	0.18	14	12	0.14	0.10	0.33	22	22	0.16	0.17	0.7	94	89
Anthracen	µg/L	0.04	0.04	0.14	23	20	0.01	0.01	0.038	21	6	0.07	0.06	0.24	14	13	0.01	0.01	0.034	14	3	0.02	0.02	0.085	22	14	0.03	0.04	0.24	94	56
Fluoranthen	µg/L	0.50	0.52	1.8	23	22	0.12	0.16	0.64	21	19	1.04	0.89	3.2	14	14	0.10	0.12	0.42	14	12	0.35	0.28	1	22	21	0.40	0.55	3.2	94	88
Pyren	µg/L	0.42	0.47	1.6	23	22	0.10	0.14	0.57	21	20	0.90	0.78	2.9	14	14	0.08	0.10	0.35	14	11	0.28	0.23	0.84	22	21	0.34	0.48	2.9	94	88
Benzo[a]anthracen	µg/L	0.19	0.16	0.65	23	21	0.06	0.06	0.22	21	18	0.28	0.16	0.6	14	14	0.05	0.05	0.18	14	10	0.15	0.11	0.34	22	20	0.14	0.14	0.65	94	83
Chrysen	µg/L	0.22	0.25	0.99	23	21	0.07	0.09	0.41	21	18	0.36	0.22	0.8	14	14	0.06	0.06	0.23	14	10	0.17	0.12	0.42	22	20	0.17	0.19	0.99	94	83
Benzo[b]fluoranthen	µg/L	0.19	0.15	0.51	23	21	0.07	0.06	0.27	21	17	0.34	0.16	0.64	14	14	0.06	0.06	0.21	14	10	0.17	0.11	0.39	22	20	0.16	0.15	0.64	94	82
Benzo[k]fluoranthen	µg/L	0.07	0.08	0.33	23	20	0.02	0.02	0.089	21	9	0.17	0.16	0.57	14	13	0.02	0.02	0.059	14	6	0.05	0.06	0.21	22	16	0.06	0.09	0.57	94	64
Benzo[a]pyren	µg/L	0.13	0.17	0.69	23	20	0.02	0.04	0.14	21	10	0.22	0.21	0.77	14	13	0.02	0.03	0.095	14	9	0.06	0.07	0.26	22	18	0.09	0.14	0.77	94	70
Dibenz[a,h]anthracen	µg/L	0.02	0.03	0.1	23	12	0.01	0	0.012	21	3	0.05	0.04	0.14	14	13	0.01	0.01	0.021	14	2	0.02	0.01	0.062	22	11	0.02	0.02	0.14	94	41
Benzo[g,h,i]perylen	µg/L	0.09	0.11	0.46	23	20	0.02	0.02	0.093	21	8	0.13	0.10	0.36	14	12	0.02	0.02	0.075	14	8	0.05	0.05	0.22	22	17	0.06	0.08	0.46	94	65
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	µg/L	0.10	0.09	0.32	23	20	0.03	0.03	0.1	21	12	0.13	0.09	0.37	14	13	0.03	0.03	0.087	14	9	0.08	0.06	0.22	22	19	0.07	0.08	0.37	94	73
<b>Sonstige</b>																															
Nikotin	µg/L	1.3	1.57	4.8	19	16	1.52	2.19	7.9	17	14	2.64	2.92	7.4	13	10	0.36	0.47	1.5	11	5	0.89	1.22	4.2	23	17	1.32	1.90	7.9	83	62

**Tabelle 22:** Panke: Mittelwerte (MW), Standardabweichungen (S(x)), Maximalwerte (Max) und Anzahl gemessener Proben (N) für Regenwetterproben sowie Einzelmesswerte für Trockenwetterproben der Panke.

Variable Name	Units	Trockenwetterproben					Regenwetterproben			
		23.07.14 12:43	29.10.14 14:00	18.02.15 11:30	24.04.15 10:25	07.07.15 12:14	MW	S(x)	MW	S(x)
BSB5	mg/L	NA	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	0	36	47
CSB	mg/L	NA	27.8	21.2	29	31	27.4	4.4	147	131
Orthophosphat	mg/L	0.29	0.2	0.12	0.20	0.17	0.20	0.06	0.08	0.07
Gesamt-Phosphor	mg/L	0.31	0.31	0.19	0.29	0.39	0.30	0.07	0.89	0.65
Gesamt-P filtriert	mg/L	NA	NA	NA	0.20	0.22	0.21	0.01	0.22	0.19
Ammonium	mg/L	NA	NA	0.18	0.09	0.12	0.13	0.05	0.27	0.17
AFS	mg/L	6.8	6.4	6.0	7.6	9.0	7.2	1.2	141	157
Blei	µg/L	NA	NA	0.51	0.76	2.50	1.3	1.08	38.9	31.3
Blei gelöst	µg/L	NA	NA	NA	< 5.0	< 5.0	< 5.0	0	0.69	0.88
Cadmium	µg/L	NA	NA	< 0.05	< 0.05	0.07	0.04	0.03	0.40	0.43
Cadmium gelöst	µg/L	NA	NA	NA	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0	< 0.05	0
Chrom	µg/L	NA	NA	0.32	0.51	1.10	0.64	0.41	10.3	7.5
Chrom gelöst	µg/L	NA	NA	NA	0.28	0.26	0.27	0.01	0.42	0.25
Kupfer	µg/L	NA	NA	< 10	< 5.0	< 5.0	3.3	1.4	53.3	45.1
Kupfer gelöst	µg/L	NA	NA	NA	< 5.0	< 5.0	< 5.0	0	3.75	1.44
Nickel	µg/L	NA	NA	1.8	2.80	3.60	2.7	0.90	7.39	5.58
Nickel gelöst	µg/L	NA	NA	NA	2.60	3.10	2.9	0.35	2.53	0.34
Titan	µg/L	NA	NA	2.3	3.20	6.90	4.1	2.4	47.3	41.4
Vanadium	µg/L	NA	NA	0.5	0.71	1.10	0.77	0.30	5.52	4.06
Vanadium gelöst	µg/L	NA	NA	NA	0.50	0.63	0.57	0.09	0.75	0.22
Zink	µg/L	15	25	15	17.0	32.0	20.8	7.5	447	334
Zink gelöst	µg/L	NA	NA	NA	< 10	15.0	10.0	7.1	88.3	32.3
Koffein	µg/L	0.51	0.23	0.19	< 0.1	0.14	0.22	0.17	0.79	0.32
Carbamazepin	µg/L	1.2	0.36	0.07	1.40	1.80	0.97	0.73	0.32	0.32
Acesulfam	µg/L	1.4	0.65	0.78	1.30	4.50	1.7	1.6	0.82	0.57
FAA	µg/L	1.8	0.36	0.23	5.50	4.80	2.5	2.5	0.77	0.66
Gabapentin	µg/L	NA	NA	0.17	1.70	1.90	1.3	0.95	0.42	0.44
TBP	µg/L	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.13	0.08	0.04	0.07	0.07
TCEP	µg/L	< 0.1	< 0.1	0.17	< 0.1	0.17	0.10	0.07	0.07	0.05
TCPP	µg/L	< 0.1	0.29	0.34	0.22	1.10	0.40	0.41	0.43	0.41
TDCP	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.16	0.07	0.05	0.05	0.00
TBEP	µg/L	< 0.1	0.15	0.16	< 0.1	0.22	0.13	0.07	2.29	2.48
Dibutylphthalat	µg/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0	0.32	0.23
DEHP	µg/L	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	0.84	0.73
DIDP+DINP	µg/L	1.6	1.3	4.3	2.8	1.8	2.4	1.2	5.31	2.55
Carbendazim	µg/L	0.03	0.03	< 0.02	< 0.02	0.03	0.02	0.01	0.43	0.72
Diazinon	µg/L	< 0.02	0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.01	0	0.01	0.00
Diuron	µg/L	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0	0.05	0.03
Tebuconazol	µg/L	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0	0.01	0.01
Glyphosat	µg/L	0.04	0.03	< 0.02	NA	0.14	0.06	0.06	1.29	1.84
AMPA	µg/L	< 0.1	0.42	< 0.1	1.70	1.60	0.76	0.82	0.44	0.38
Isoproturon	µg/L	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0	0.02	0.02
Mecoprop	µg/L	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.03	0.01	0.01	0.24	0.29
Terbutylazin	µg/L	NA	NA	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0	0.04	0.05
Terbutryn	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02
DEET	µg/L	< 0.03	< 0.03	0.04	0.03	0.16	0.05	0.06	0.04	0.05
Desethylterbutylazin	µg/L	NA	NA	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0	0.05	0.07
OIT	µg/L	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	NA	< 0.03	0	0.12	0.36
BIT	µg/L	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.04	NA	0.02	0.01	0.02	0.01
Bisphenol A	µg/L	< 0.2	< 0.2	< 0.2	1.40	< 0.2	0.36	0.58	< 0.2	0
Bisphenol F	µg/L	< 0.3	< 0.3	< 0.3	1.00	< 0.3	0.32	0.38	< 0.3	0
Benzothiazol	µg/L	< 0.05	< 0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.02	0.36	0.22
MTBT	µg/L	< 0.05	< 0.05	0.06	0.52	0.60	0.25	0.29	0.17	0.08
Hydroxybenzothiazol	µg/L	0.04	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.23	0.06	0.10	0.39	0.34
Benzotriazol	µg/L	3.4	0.82	0.21	8.0	11.0	4.7	4.7	1.60	1.62
Tolyltriazole	µg/L	0.88	0.21	0.05	1.80	5.90	1.8	2.4	0.61	0.34

PFOA	µg/L	0.01	< 0.01	NA	NA	NA	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	6
2-Phenylphenol	µg/L	< 0.3	< 0.3	0.8	0.60	< 0.3	0.37	0.31	0.47	1.08	3.90	12
4-tert-Octylphenol	µg/L	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	0	0.23	0.09	0.50	12
4-tert-Butylphenol	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.20	< 0.1	0.08	0.07	0.09	0.09	0.30	10
PAK 16 EPA	µg/L	0.071	0.11	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.05	0.04	1.49	1.36	4.80	12
Naphthalin	µg/L	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.03	< 0.05	0.03	0.00	0.03	0.02	0.08	12
Fluoren	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.08	12
Phenanthren	µg/L	0.023	0.033	< 0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.18	0.17	0.64	12
Anthracen	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.06	12
Fluoranthen	µg/L	0.021	0.027	0.01	0.01	< 0.01	0.02	0.01	0.35	0.32	1.10	12
Pyren	µg/L	0.016	0.016	< 0.01	0.01	< 0.01	0.01	0.01	0.29	0.30	1.10	12
Benzo[a]anthracen	µg/L	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.00	0.12	0.09	0.29	12
Chrysene	µg/L	< 0.01	0.014	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.00	0.17	0.16	0.55	12
Benzo[b]fluoranthene	µg/L	0.011	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.00	0.14	0.10	0.28	12
Benzo[k]fluoranthene	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	0.05	0.05	0.15	12
Benzo[a]pyren	µg/L	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	0.06	0.06	0.19	12
Dibenz[a,h]anthracen	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	0.01	0.01	0.04	12
Benzo[g,h,i]perylene	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	0.05	0.04	0.15	12
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	µg/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	0.06	0.05	0.14	12
Nikotin	µg/L	0.3	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.13	0.10	1.23	1.20	4.20	12

**Tabelle 23:** Konzentrationsmittelwerte dieser Studie im Vergleich mit PNEC und Konzentrationen aus Literatur

	Mittelwert aller EZG (diese Studie)	Konzentrationen im Regenablauf (andere Studien)	PNEC-		
			Quellen	Konzentrationen	Quellen
DEHP	1,7	0,8 – 5,0	[4][10]		
DIDP+DINP	11,7	0,4 – 18	[4][10]	no effect	[2]
TBEP	1,5	0,025-0,077	[15][16]	24	[1]
TCPP	0,4	0,74-0,88	[15][16]	420	[1]
Carbendazim	0,13	0,05 - 0,2	[7][3]	0,034 – 0,15	[12], [17]
Diuron	0,08	1,2	[3]	0,02 – 0,46	[12][13][1][8]
Mecoprop	0,51	0,003 – 1,1	[6][3]	18 – 22	[13], [18]
Terbutryn	0,05	0,05	[7]	0,0024 – 0,034	[13], [12]
Glyphosat	0,34	0,34 – 1,7	[3][9][11]	20	[13]
AMPA	0,12	0,82	[3]	80	[13]
Isoproturon	0,02	0,09	[3]	0,32	[13]
Nikotin	1,3			0,242 – 2,4	[19], [14]
Phenanthren	0,16	0,005 – 0,014	[4]	1,3	[8]
Fluoranthen	0,40	0,14 – 0,25	[3][4]	0,12 – 0,15	[13], [8]
Pyren	0,34	0,02 – 0,12	[3][4]	0,024 – 1,67	[13], [8]
Benzo[a]pyren	0,09	0,12	[4]	0,0063 – 0,05	[8], [13]
Benzo[b]fluoranthene	0,16	0,38	[4]		
Benzothiazol	0,48	1 – 4	[5]	238	[20]
Benzotriazol	0,45	-		19,4	[1]
Zink	955 (592 <sup>1</sup> )	120 – 193	[3][4]	21	[1]
Kupfer	253 (49,5 <sup>1</sup> )	22 – 29	[3][4]	1,6 – 7,8	[13], [1]
Blei	67,5 (3,1 <sup>1</sup> )	5,7 – 22	[3][4]	0,41 – 6,5	[13], [1]
Titan	54,6 (2,1 <sup>1</sup> )	27,8	[3]		
Nickel	7,8 (2,1 <sup>1</sup> )	2,2 – 5,6	[3][4]	4,95	[13]
Chrom	10,6 (0,94 <sup>1</sup> )	1 – 12	[3][4]	4,7	[13]
Cadmium	0,61 (0,15 <sup>1</sup> )	0,06 – 0,32	[3][4]	0,19	[13]

<sup>1</sup> gelöst

**Referenzen in Tabelle 23:**

- [1] ECHA - European Chemical Agency, European Union Risk Assessment Reports
- [2] European Chemicals Bureau (2003) European Union Risk Assessment Report: 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters and di-“isodecyl” phthalate (DIDP)
- [3] Gasperi et al. (2014) Micropollutants in urban stormwater: Occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. Environmental Science and Pollution Research 21 (8): 5267-5281.
- [4] Clara 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
- [5] Klöpfer, Achim (2005). Analyse von Benzothiazolen und Untersuchungen zu deren Auftreten und mikrobiellem Abbau in aquatischen Proben. Dissertation TU Berlin
- [6] Litz, Norbert (2012) Stoffdatenblatt Mecoprop
- [7] Bollmann et al. (2014) Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes. Water Research 56: 66-76
- [8] Barco-Bonilla et al. (2013) Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province (SE Spain). Science of the Total Environment 447: 381-389
- [9] Hanke et al. (2010) Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. Chemosphere 81 (3): 422-429
- [10] Björklund et al. (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. Science of The Total Environment 407 (16): 4665-4672
- [11] Staufer, P. & Ort, C. (2012) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Diffuse Mikroverunreinigungs-Emissionen aus Siedlungen (DIMES). Eawag
- [12] Burkhardt et al. (2009) Biocides in building facades - Ecotoxicological effects, leaching and environmental risk assessment for surface waters. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 21 (1): 36-47
- [13] Christ, O., Mitsdoerffer, R. (2013) Weitergehende Reduzierung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage Espelkamp, Anhang
- [14] Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A. & Catalá, M. (2011) Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. Chemosphere 84 (10): 1336-1348.
- [15] Regnery, J. & Püttmann, W. (2009) Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Rain and Snow from Middle Germany. Clean - Soil, Air, Water 37: 334-342
- [16] Regnery, J. & Püttmann, W. (2010) Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. Chemosphere 78 (8): 958-964
- [17] LUBW (2014) Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (Hrsg.)
- [18] Whitehouse, P. (2010) Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: mecoprop. Environment Agency UK.
- [19] Schudoma (UBA): AF1000 von Perry, C. & Smith, S. (1988) Toxicity of six heterocyclic nitrogen compounds to Daphnia pulex. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 41 (4-6): 604-608.
- [20] Ökotoxzentrum EAWAG (2015), Qualitätskriterienvorschläge (<http://www.Oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>)

## 8.3 Anhang 3: Frachten

### 8.3.1 Berücksichtigte Abhängigkeiten von Regeneigenschaften und Jahreszeiten

**Tabelle 24:** Übersicht der für die Hochrechnung verwendeten Konzentrationsmodelle zur Berücksichtigung der Abhängigkeiten von Regeneigenschaften und Jahreszeiten

Typ	Substanz	x *	Funktion	Modellparameter/ jahreszeitliche Mittelwerte **				NSE	Modellunsicherheit RMSE/ RMSE pro Jahreszeit ***				
				A	B	C	D		RMSE	A	B	C	D
ALT	Nikotin	DUR	A * x^B	2.071	-0.878			0.47	1.11				
ALT	FAA	DWP	A * x^B	0.004	0.742			0.52	0.09				
ALT	Koffein	DWP	B * x^2 + A	1.162	0.000			0.48	0.92				
ALT	NH4-N	DWP	B * ln(x) + A	-0.034	0.170			0.50	0.25				
ALT	Carbendazim	quarter		0.133	0.211	0.750	0.473			0.198	0.208	0.596	0.299
ALT	TBP	quarter		0.110	0.143	0.044	0.140			0.054	0.188	0.014	0.061
ALT	Cr	Rlmax	A * x^B	3.617	0.533			0.53	1.87				
ALT	Benzothiazol	season		0.402	0.253					0.163	0.099		
ALT	Desethylterbutylazin	season		0.113	0.015					0.101	0.000		
ALT	Glyphosat	season		0.935	0.081					1.375	0.059		
ALT	Terbutylazin	season		0.094	0.015					0.073	0.000		
ALT	2-Hydroxybenzothiazol	season		0.451	0.199					0.243	0.063		
EFH	Benzothiazol	season		0.452	0.240					0.176	0.095		
EFH	Cd	season		0.320	0.156					0.085	0.052		
EFH	Glyphosat	season		0.300	0.047					0.273	0.038		
EFH	Terbutylazin	season		0.105	0.015					0.083	0.000		
GEW	NH4-N	DWP	B * x + A	0.304	0.001			0.71	0.09				
GEW	Benzotriazol	quarter		0.064	0.268	0.149	0.350			0.029	0.195	0.154	0.170
GEW	Cr	quarter		13.7	12.7	6.117	1.952			19.6	10.5	5.299	0.698
GEW	Diocetylphthalat	quarter		1.225	0.276	0.700	0.250			1.012	0.089	0.779	0.000
GEW	Pb	quarter		195.3	188.7	138.3	30.9			255.1	215.2	213.4	20.3
GEW	Tolyltriazole	quarter		0.073	0.208	0.120	0.745			0.015	0.120	0.054	0.643
GEW	V	quarter		5.900	7.226	1.550	1.480			7.971	5.310	0.071	0.390
GEW	Cd	season		1.630	0.869					1.148	1.061		
GEW	CSB	season		92.7	60.6					56.5	82.1		
GEW	Desethylterbutylazin	season		0.091	0.015					0.068	0.000		
GEW	DIDP+DINP	season		18.4	50.2					26.3	45.1		
GEW	Mecoprop	season		0.418	0.058					0.468	0.035		
GEW	o-PO4-P	season		0.029	0.086					0.051	0.091		
GEW	P ges. filtr.	season		0.020	0.058					0.008	0.008		
GEW	TBP	season		0.063	0.124					0.079	0.056		
GEW	Terbutylazin	season		0.086	0.015					0.072	0.000		
GEW	Terbutryn	season		0.029	0.050					0.014	0.015		
GEW	2-Hydroxybenzothiazol	season		0.467	0.273					0.252	0.072		
NEU	Nikotin	DUR	A * x^B	1.635	-1.331			0.66	0.84				
NEU	NH4-N	DWP	A * x^B	0.025	0.593			0.83	0.13				
NEU	Carbendazim	quarter		0.020	0.010	0.030	0.010			0.017	0.000	0.019	0.000
NEU	TBEP	RD	exp(B*x + A)	1.555	-0.275			0.48	0.67				
NEU	Cd	Rlmax	A * x^B	0.206	0.772			0.69	0.10				
NEU	TCPP	Rlmax	A/x + B	0.236	0.157			0.49	0.20				
NEU	V	Rlmax	A * x^B	2.884	0.900			0.80	1.26				
NEU	BSB5	Rlmean	B * x + A	2.547	30.3			0.48	10.39				
NEU	Cr	Rlmean	B * x + A	-0.070	7.961			0.60	2.19				
NEU	Zn	Rlmean	B * x + A	58.9	214.0			0.62	51.06				
NEU	Benzothiazol	season		0.429	0.192					0.195	0.074		
NEU	Desethylterbutylazin	season		0.072	0.015					0.079	0.000		
NEU	Glyphosat	season		0.065	0.017					0.048	0.005		
NEU	MTBT	season		0.130	0.085					0.050	0.021		
NEU	TBP	season		0.107	0.238					0.108	0.146		
NEU	TCEP	season		0.045	0.102					0.017	0.063		
NEU	Terbutylazin	season		0.091	0.015					0.098	0.000		
NEU	2-Hydroxybenzothiazol	season		0.302	0.138					0.185	0.065		
STR	Benzotriazol	DUR	A/x + B	0.873	0.094			0.48	0.40				
STR	MTBT	DUR	A/x + B	0.142	0.076			0.52	0.06				
STR	Nikotin	DUR	exp(B*x + A)	3.236	-2.005			0.89	0.93				
STR	2-Hydroxybenzothiazol	DUR	A * x^B	2.044	-1.271			0.60	0.86				
STR	BSB5	DWP	exp(B*x + A)	2.328	0.003			0.86	8.40				

STR	TBEP	RD	$\exp(B*x + A)$	-0.480	-0.126			0.79	0.06			
STR	Carbendazim	season		0.016	0.045				0.011	0.025		
STR	Desethylterbutylazin	season		0.126	0.015				0.086	0.000		
STR	DIDP+DINP	season		10.8	31.5				3.093	12.1		
STR	Diethylhexylphthalat	season		1.705	8.525				0.754	4.342		
STR	Diocetylphthalat	season		0.275	0.798				0.079	0.227		
STR	Terbutylazin	season		0.126	0.015				0.070	0.000		
STR	Terbutryl	season		0.006	0.023				0.002	0.010		

\* RD = Regenhöhe [mm], DUR = Ereignisdauer [h], RImean = mittlere Regenintensität [mm/10 min], RImax = maximale Regenintensität [mm/10 min], DWP = Trockenwetterdauer [h], season = Sommer/Winter, quarter = Quartal

\*\* Bei x = season ist A der Sommermittelwert und B der Wintermittelwert, bei x = quarter sind A - D die Mittelwerte der Quartale

\*\*\* Bei x = season beziehen sich A\_RMSE und B\_RMSE auf Sommer und Winter, bei x = quarter sind RMSE\_A - RMSE\_D die Standardabweichungen der Quartale

### 8.3.2 Modellannahmen Klärwerke

**Tabelle 25:** Übersicht der Modellannahmen zu Rückhalteraten im Klärwerk und Konzentrationen im Schmutzwasser

Substanzname	Rückhalt im Klärwerk		Konzentrationen im Zulauf ( $C_{in}$ ) und im Ablauf ( $C_{out}$ ) des Klärwerks					
	Wert [%]	Referenz	Einheit	$C_{in}$ Modell (berechnet)	$C_{out}$ Modell	$C_{out}$ Literatur	Referenz	$C_{out}$ Panke
Biologischer Sauerstoffbedarf	99	[26]	mg/L	360	3,6	3,6	[26]	4,05
Chemischer Sauerstoffbedarf	94,5	[14]	mg/L	816	44,9	44,9	[14]	77,06
Orthophosphat	95,8	[21]	mg/L	2,62	0,11	0,11	[22]	0,52
Gesamt-Phosphor	95,6	[14]	mg/L	9,09	0,40	0,4	[14]	0,77
Abfiltrierbare Stoffe	97,7	[14]	mg/L	213	4,9	4,9	[14]	16,94
Blei	91	[2]	µg/L	67,8	6,1	6,1	[22]	1,93
Cadmium	43	[2]	µg/L	0,70	0,40	0,4	[22]	0,06
Chrom	68	[2,9]	µg/L	5,9	1,9	1,9	[22]	0,98
Kupfer	97,1	[2,9]	µg/L	272	7,9	7,9	[21]	10,62
Nickel	38	[2,9]	µg/L	7,42	4,6	4,6	[22]	4,00
Titan	79	[13]	µg/L	36	7,57**	*		7,57
Vanadium	0	*	µg/L	1,3	1,3	1,3	[4]	1,12
Zink	86	[2, 9, 21]	µg/L	208	29,1	29,1	[22]	55,93
Nonylphenole	82	[2, 9, 10]	µg/L	1,5	0,27	0,27	[2, 5, 9, 10]	NA
2-Phenylphenol	0	*	µg/L	0	0	*		0,53
4-tert-Octylphenol	89	[2, 9]	µg/L	0,45	0,05	0,05	[2, 9]	0,49
4-tert-Butylphenol	0	*	µg/L	0	0	*		0,18
Bisphenol A	94	[14]	µg/L	3,33	0,20	0,2	[14]	0,71
Bisphenol F	0	*	µg/L	0	0	*		0,67
Koffein	97	[7, 16]	µg/L	8,3	0,25	0,25	[35]	0,59
Carbamazepin	3,6	[14]	µg/L	2,07	2,00	2	[14]	2,00
Acesulfam	20	[15, 20]	µg/L	22,0	17,60	17,6	[5, 15, 20]	3,20
Formylaminoantipyrin	-8	[14]	µg/L	4,21	4,55	4,55	[14]	4,55
Gabapentin	18	[10, 20]	µg/L	3,96	3,25	3,25	[10]	2,27
Tri-n-butyl- + Tri-iso-butylphosphat (TBP)	73	[2]	µg/L	0,52	0,14	0,14	[2]	0,21
Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)	-10	[2, 3, 4]	µg/L	0	0		[3, 4]	0,16

Substanzname	Rückhalt im Klärwerk		Konzentrationen im Zulauf ( $C_{in}$ ) und im Ablauf ( $C_{out}$ ) des Klärwerks					
	Wert [%]	Referenz	Einheit	$C_{in}$ Modell (berechnet)	$C_{out}$ Modell	$C_{out}$ Literatur	Referenz	$C_{out}$ Panke
Tris(2-chlor-1-methylethyl)phosphat (TCPP)	0	[2, 4, 20]	µg/L	1,50	1,50	1,5	[2, 4, 19, 20]	0,81
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphat (TDCP)	0	*	µg/L	0	0		*	0,15
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)	88	[2, 19, 20]	µg/L	3,31	0,40**	0,9	[2, (19), 20]	0,31
Benzylbutylphthalat	80	[7, 9, 11]	µg/L	2,65	0,53	0,53	[7, 11]	NA
Dibutylphthalat	83	[3, 7, 9, 11]	µg/L	3,12	0,53	0,53	[7, 11]	0,61
Diethylphthalat	96	[7, 9, 11]	µg/L	11,0	0,44	0,44	[7, 11]	NA
Dimethylphthalat	96	[7, 11]	µg/L	1,25	0,05	0,05	[7, 11]	NA
Diocetylphthalat	97	[11]	µg/L	0,57	0,02	0,017	[11]	NA
Diethylhexylphthalat (DEHP)	92	[2, 6, 7, 9, 11]	µg/L	3,05	0,24**	2,6	[2, 6, 7, 11]	0,24
Di-iso-decylphthalat + Di-iso-nonylphthalat	90	[27]	µg/L	39,72	3,97**	0,33	[17]	3,97
Carbendazim	7	[9, 10]	µg/L	0	0	0	[5, 9, 10]	0,07
Cybutrynl	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	NA
Diazinon	18	[3, 10]	µg/L	0	0	0	[30]	0,04
Diuron	33	[3, 9, 10, 24]	µg/L	0	0	0	[30]	0,04
Tebuconazol	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	0,02
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	NA
2,6-Dichlorbenzamid	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	NA
Glyphosat	0	[18]	µg/L	0	0	0	[30]	0,13
AMPA	-20	[18]	µg/L	2,0	2,4	2,4	[18,33,34 ]	1,66
Isoproturon	21	[10]	µg/L	0	0	0	[30]	0,04
Mecoprop	17	[4, 10]	µg/L	0	0	0	[30]	0,07
Simazin	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	NA
Terbuthylazin	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	0,02
Desethylterbutylazin	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	0,02
Terbutryn	43	[10]	µg/L	0	0	0	[30]	0,03
Thiacloprid	0	*	µg/L	0	0	0	[30]	NA
Diethyltoluamid (DEET)	77	[3, 20]	µg/L	2,09	0,48	0,48	[3, 5, 20]	0,08
Benzothiazol	49	[1]	µg/L	0,82	0,42	0,42	[1]	0,09
Methylthiobenzothiazol	-70	[1]	µg/L	0,24	0,40	0,4	[1]	0,40
Hydroxybenzothiazol	63	[1]	µg/L	0,46	0,17	0,17	[1]	0,10
Benzotriazol	43	[14]	µg/L	17,5	10	10	[14]	8,47
Tolyltriazole	25	[14]	µg/L	2,27	1,7	1,7	[14]	2,94
Perfluorooctansäure (PFOA)	7	[9]	µg/L	0,02	0,02	0,02	[9]	0,02
Perfluorooctansulfonat (PFOS)	41	[9]	µg/L	0,02	0,013	0,013	[9]	NA
Methyl-tert-butylether	21	[14]	µg/L	0,06	0,05	0,05	[14]	NA
PAK 16 EPA	83	[28]	µg/L	1,12	0,19	0,19	[2]	0,20
Naphthalin	83	[28]	µg/L	0	0		*	0,06
Acenaphthylen	83	[28]	µg/L	0	0		*	NA
Acenaphthen	83	[28]	µg/L	0	0		*	NA

Substanzname	Rückhalt im Klärwerk		Konzentrationen im Zulauf ( $C_{in}$ ) und im Ablauf ( $C_{out}$ ) des Klärwerks						
	Wert [%]	Referenz	Einheit	$C_{in}$ Modell (berechnet)	$C_{out}$ Modell	$C_{out}$ Literatur	Referenz	$C_{out}$ Panke	
Fluoren	83	[28]	µg/L	0	0		*	0,01	
Phenanthren	88	[2, 9, 12]	µg/L	0,50	0,06	0,06	[2, 8, 9, 12]	0,06	
Anthracen	91	[12]	µg/L	0,09	0,008	0,008	[12]	0,01	
Fluoranthen	93	[2, 12]	µg/L	0,29	0,02	0,02	[2, 8]	0,05	
Pyren	92	[2, 9, 12]	µg/L	0,25	0,02	0,02	[2, 8, 9, 12]	0,03	
Benzo[a]anthracen	94	[9, 12]	µg/L	0,13	0,008	0,008	[8, 12]	0,02	
Chrysen	87	[9, 12]	µg/L	0,11	0,014	0,014	[12]	0,02	
Benzo[b]fluoranthen	74	[12]	µg/L	0,02	0,006	0,006	[12]	0,02	
Benzo[k]fluoranthen	74	[12]	µg/L	0,01	0,003	0,0026	[12]	0,01	
Benzo[a]pyren	73	[12]	µg/L	0,02	0,006	0,006	[12]	0,01	
Dibenz[a,h]anthracen	83	[28]	µg/L	0	0		*	0,01	
Benzo[g,h,i]perlylen	75	[9, 12]	µg/L	0,04	0,009	0,009	[12]	0,01	
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	70	[9, 12]	µg/L	0,02	0,006	0,006	[12]	0,01	
Nikotin	85	[16, 23, 24, 25]	µg/L	1,42	0,21**	3,5	[(16), 23, 24, 25]	0,67	
Ammonium	98	[29]	mg/L	30	0,60	0,6	[31]	0,13	
Octylisothiazolinon	0	*	µg/L	0	0		*	0,04	
Benzisothiazolinon	0	*	µg/L	0	0		*	0,06	
Diclofenac	0	[14]	µg/L	4,00	4,0	4	[14]	NA	
Ibuprofen	97,6	[14]	µg/L	1,25	0,03	0,03	[14]	NA	
Sulfametoxyzol	44,4	[14]	µg/L	1,98	1,1	1,1	[14]	NA	
Trimethoprim	7	[2]	µg/L	0,28	0,26	0,26	[2]	NA	
Metoprolol	31	[2]	µg/L	1,49	1,03	1,03	[2]	NA	
Sotalol	9	[2]	µg/L	1,59	1,45	1,45	[2]	NA	
EDTA	4	[14]	µg/L	26,88	25,8	25,8	[14]	NA	
NTA	97,9	[14]	µg/L	38,10	0,80	0,8	[14]	NA	

\* keine Literaturdaten verfügbar

\*\* aufgrund  $C_{out}$  „Panke“ angepasst (siehe 4.1.2)

#### Referenzen in Tabelle 25:

- 1 Klöpfer, Achim (2005). Analyse von Benzothiazolen und Untersuchungen zu deren Auftreten und mikrobiellem Abbau in aquatischen Proben. Dissertation TU Berlin
- 2 LANUV (2003). Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen - Teil 1 Universität Dortmund: 347.
- 3 Luo, Y. et al. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 473-474: 619-641
- 4 Reemtsma et al. (2006) Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. Environmental Science & Technology 40 (17): 5451-5458
- 5 Kase et al. (2011) Assessment of Micropollutants from Municipal Wastewater- Combination of Exposure and Ecotoxicological Effect Data for Switzerland, In Einschlag (Ed.), P. F. S. G. [ed.], Waste Water - Evaluation and Management.
- 6 Barco-Bonilla et al. (2013) Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province (SE Spain). Science of the Total Environment 447, 381-389
- 7 Deblonde et al. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214 (6): 442-448
- 8 Liu et al. (2011) Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment. Bioresource Technology 102 (9): 5305-5311

- 9 Clara 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
- 10 Abegglen, C. & Siegrist, H. (2012) Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt
- 11 Clara et al. (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 78 (9): 1078-1084
- 12 Manoli & Samara (1999) Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. Journal of Environmental Quality 28 (1): 176-187
- 13 Kiser et al. (2009) Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. Environmental Science and Technology 43 (17): 6757-6763
- 14 Miehe, U. (2010) Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen. Promotion. Institut für Technischen Umweltschutz, Technische Universität Berlin
- 15 Kokotou & Thomaidis (2013) Determination of eight artificial sweeteners in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical Methods 5 (16): 3825-3833
- 16 Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Martin-Alonso, J. & Ventura, F. (2008) Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. Science of the Total Environment 397 (1-3): 31-40
- 17 Remberger, M., Kaj, L., Hansson, K., Andersson, H., Brorström-Lundén, E., Lunder, H. & Schlabach, M. (2013) Selected Plasticisers and Additional Sweeteners in the Nordic Environment. Copenhagen: Nordic Council of Ministers
- 18 Popp, M. et al. (2008) Determination of glyphosate and AMPA in surface and waste water using high-performance ion chromatography coupled to inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry (HPIC-ICP-DRC-MS). Analytical and Bioanalytical Chemistry 391 (2): 695-699
- 19 Wei, G. L., Li, D. Q., Zhuo, M. N., Liao, Y. S., Xie, Z. Y., T.L., G., J.J., L., Zhang, S. Y. & Liang, Z. Q. (2015) Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. Environmental Pollution 196: 29-46
- 20 LUBW (2014) Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (Hrsg.)
- 21 Köhler, A. (2001) Modellierung der Energie- und Stoffströme für die Wasserwirtschaft Berlins am Beispiel der Kläranlage Ruhleben, Diplomarbeit TU Berlin
- 22 Quality of secondary effluent at WWTP Ruhleben (2006-2010), KWB-Report LCA Oxeram, Kopie der Tabelle von Cristian Remy
- 23 Teijon et al. (2010) Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). Science of The Total Environment 408 (17): 3584-3595
- 24 Rosal et al. (2010) Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. Water Research 44 (2): 578-588
- 25 Bueno et al. (2012) Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. Environmental Pollution 164: 267-273.
- 26 Mittelwert Berliner Klärwerke 2002-2007 gewichtet, aus: Zech (2008)
- 27 Mittelwert aller Phthalate, da keine Werte vorhanden
- 28 Mittelwert der bekannten PAks
- 29 Berliner Wasserbetriebe, Datenblatt Ruhleben
- 30 im Schmutzwasser im Trockenwetterfall nicht erwartet
- 31 ASKURIS, Median 1 Jahr (2012/2013) Ruhleben
- 32 Leuchs, W., (2015), Daten des LANUV für 28 Klärwerke, geschickt per email von Frau Vietoris am 5.10.2015
- 33 Hanke et al. (2010) Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. Chemosphere 81, 422-429
- 34 Kolpin et al. (2006) Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. Science of the Total Environment 354: 191-197.
- 35 Messwert Ablauf KA Schönerlinde

### 8.3.3 Ergebnisübersicht Frachtmodellierung

**Tabelle 26:** Frachten [ $\text{kg a}^{-1}$ ] in die Berliner Gewässer (gesamt) laut Simulation, jeweils innerhalb der Stoffgruppen nach Gesamtfracht sortiert (siehe Kapitel 4)

Substanz	Regenwasserabfluss		Schmutzwasser		Gesamt	
	Fracht	StAbw	Fracht	StAbw	Fracht	StAbw
<b>Standardparameter</b>						
Chemischer Sauerstoffbedarf	6.394.061	1.697.041	9.058.130	5.044.004	15.452.191	5.321.834
Abfiltrierbare Stoffe	7.056.367	3.169.854	1.056.623	553.219	8.112.989	3.217.767
Biologischer Sauerstoffbedarf	1.069.628	445.690	888.114	416.860	1.957.742	610.256
Ammonium	21.867	4.629	131.535	67.874	153.401	68.032
Gesamt-Phosphor	25.824	6.149	81.687	44.958	107.511	45.377
Orthophosphat	4.687	1.810	22.540	12.371	27.227	12.503
<b>Metalle</b>						
Zink	48.180	25.900	5.694	3.266	53.874	26.105
Kupfer	12.572	11.756	1.664	890	14.236	11.789
Titan	3.261	1.168	1.472	850	4.733	1.445
Blei	3.215	422	1.207	685	4.422	804
Nickel	442	133	886	516	1.328	533
Chrom	522	138	368	213	890	254
Vanadium	395	82	250	146	645	168
<b>Phthalate</b>						
Di-iso-decylphtalat + Di-iso-nonylphtalat	720	53	783	446	1.503	449
Diethylhexylphthalat (DEHP)	98	37	48	27	147	46
Dibutylphthalat	11	5	103	60	114	60
Benzylbutylphthalat	5	6	103	59	109	60
Diethylphthalat	5,5	1,8	90,4	49,5	95,9	49,5
Diocetylphthalat	17,5	2,2	3,6	1,9	21,1	3
Dimethylphthalat	1,9	0,9	10,3	5,6	12,2	5,7
<b>PAK</b>						
PAK 16 EPA (Summe)	95	31	37	21	132	38
Fluoranthen	21,5	8,1	4,1	2,3	25,5	8,4
Pyren	18	7	4	2,2	22	7,4
Phenanthren	8,9	2,5	11,8	6,7	20,7	7,2
Chrysen	9,4	3,1	2,8	1,6	12,2	3,5
Benzo[b]fluoranthen	9,3	2,2	1	0,6	10,3	2,3
Benzo[a]anthracen	7,7	2,2	1,6	0,9	9,3	2,4
Benzo[a]pyren	5	2,2	1	0,6	6,1	2,3
Benzo[g,h,i]perlylen	3,5	1,3	1,9	1,1	5,4	1,7
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	4,2	1,3	1,2	0,7	5,4	1,4
Benzo[k]fluoranthen	3,5	1,4	0,5	0,3	4	1,5
Anthracen	1,6	0,6	1,6	0,9	3,2	1,1
Dibenz[a,h]anthracen	1	0,4	0	0	1	0,4
Fluoren	0,9	0,3	0	0	0,9	0,3
Acenaphthylen	0,3	0,1	0	0	0,3	0,1
Naphthalin	0,2	0,1	0	0	0,2	0,1
Acenaphthen	0,2	0,1	0	0	0,2	0,1
<b>Pestizide/Biozide</b>						
AMPA (auch Abbauprodukt von Reinigungsmitteln)	8	3	461	269	470	269
Diethyltoluamid (DEET)	1,8	0,7	93,3	53,9	95,1	54
Mecoprop	33,8	17	0	0	33,8	17
Glyphosat	22,2	8,9	0	0	22,2	8,9
Carbendazim	10,4	2	0	0	10,4	2
Benzisothiazolinon	5,8	6	0	0	5,8	6
Diuron	5,2	2	0	0	5,2	2
Terbutylazin	4,4	0,2	0	0	4,4	0,2

Substanz	Regenwasserabluß		Schmutzwasser		Gesamt	
	Fracht	StAbw	Fracht	StAbw	Fracht	StAbw
Desethylterbutylazin	4,4	0,7	0	0	4,4	0,7
Terbutryny	3,4	1	0	0	3,4	1
Octylisothiazolinon	1,8	1,8	0	0	1,8	1,8
Isoproturon	1,2	0,4	0	0	1,2	0,4
Tebuconazol	1,1	0,3	0	0	1,1	0,3
Diazinon	0,7	0,1	0	0	0,7	0,1
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)	0,6	0,5	0	0	0,6	0,5
Cybutryny	0,5	0,1	0	0	0,5	0,1
<b>Industriechemikalien</b>						
Benzotriazol	24	8	1.927	1.122	1.951	1.122
Tolyltriazole	30	6	328	191	357	191
Benzothiazol	32	7	81	47	112	47
Methylthiobenzothiazol	13,1	2	78,4	45,8	91,4	45,8
Hydroxybenzothiazol	21,1	2,3	32,9	19,1	54	19,2
Bisphenol A	5,3	2,1	40,1	22,4	45,5	22,5
2-Phenylphenol	18,2	7,6	0	0	18,2	7,6
4-tert-Octylphenol	5,9	2,9	9,7	5,6	15,6	6,3
4-tert-Butylphenol	6,3	2,9	0	0	6,3	2,9
Perfluoroctansäure (PFOA)	0,7	0,3	3,6	2,1	4,3	2,1
Bisphenol F	3,2	2,4	0	0	3,2	2,4
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	0,3	0,1	2,3	1,3	2,6	1,3
<b>Organophosphate</b>						
Tris(2-chlor-1-methylethyl)phosphat (TCPP)	31	8	288	168	319	169
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)	83	104	78	45	161	113
Tri-n-butyl- + Tri-iso-butylphosphat (TBP)	6	0,8	27,2	15,8	33,3	15,8
Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)	5,7	1,4	0	0	5,7	1,4
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphat (TDCP)	2	0,7	0	0	2	0,7
<b>Tracersubstanzen</b>						
Acesulfam	18	7	3.387	1.975	3.405	1.975
Formylaminoantipyrin	2	3	874	510	876	510
Gabapentin	1	0	625	364	626	364
Carbamazepin	0	0	384	224	384	224
Koffein	60	14	51	28	111	31
<b>Sonstige</b>						
Nikotin	34,3	14,6	41,6	23,9	75,9	28
Methyl-tert-butylether	0	0	9,1	5,3	9,1	5,3
<b>Schmutzwasserbürtige Stoffe (keine Messungen in OgRe, nur zu Vergleichszwecken gerechnet)</b>						
EDTA	0	0	4.963	2.896	4.963	2.896
Diclofenac	0	0	769	449	769	449
Sotalol	0	0	278	162	278	162
Sulfametoxazol	0	0	212	124	212	124
Metoprolol	0	0	198	115	198	115
NTA	0	0	174	90	174	90
Trimethoprim	0	0	50,1	29,2	50,1	29,2
Ibuprofen	0	0	6,4	3,4	6,4	3,4

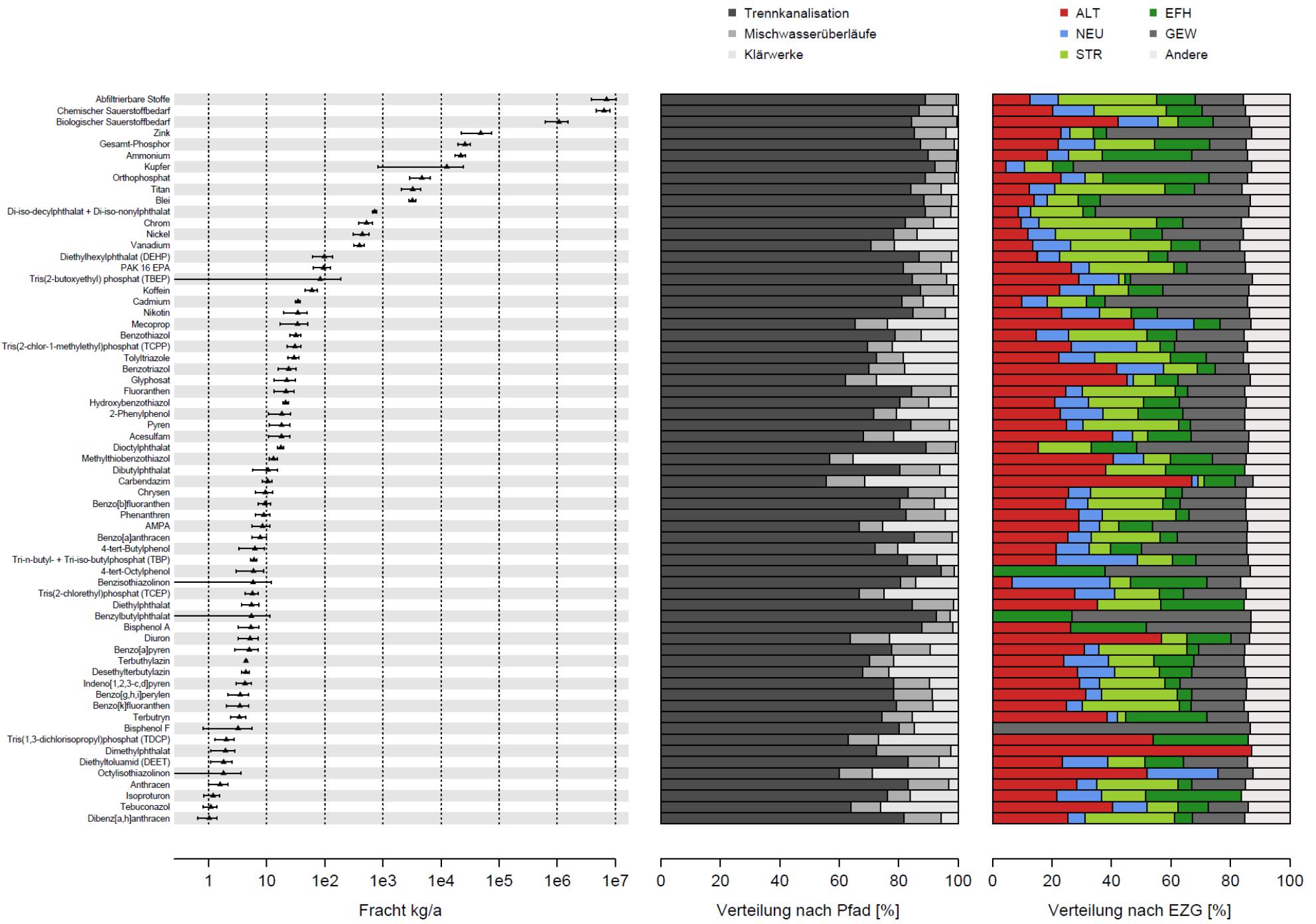


Abbildung 60: Gesamtfracht aus Regenwasserabfluss in Berliner Gewässer für detektierte Spurenstoffe >1kg/a (links), Aufteilung der Einträge nach Pfad (Mitte) und Stadtstruktur (rechts).

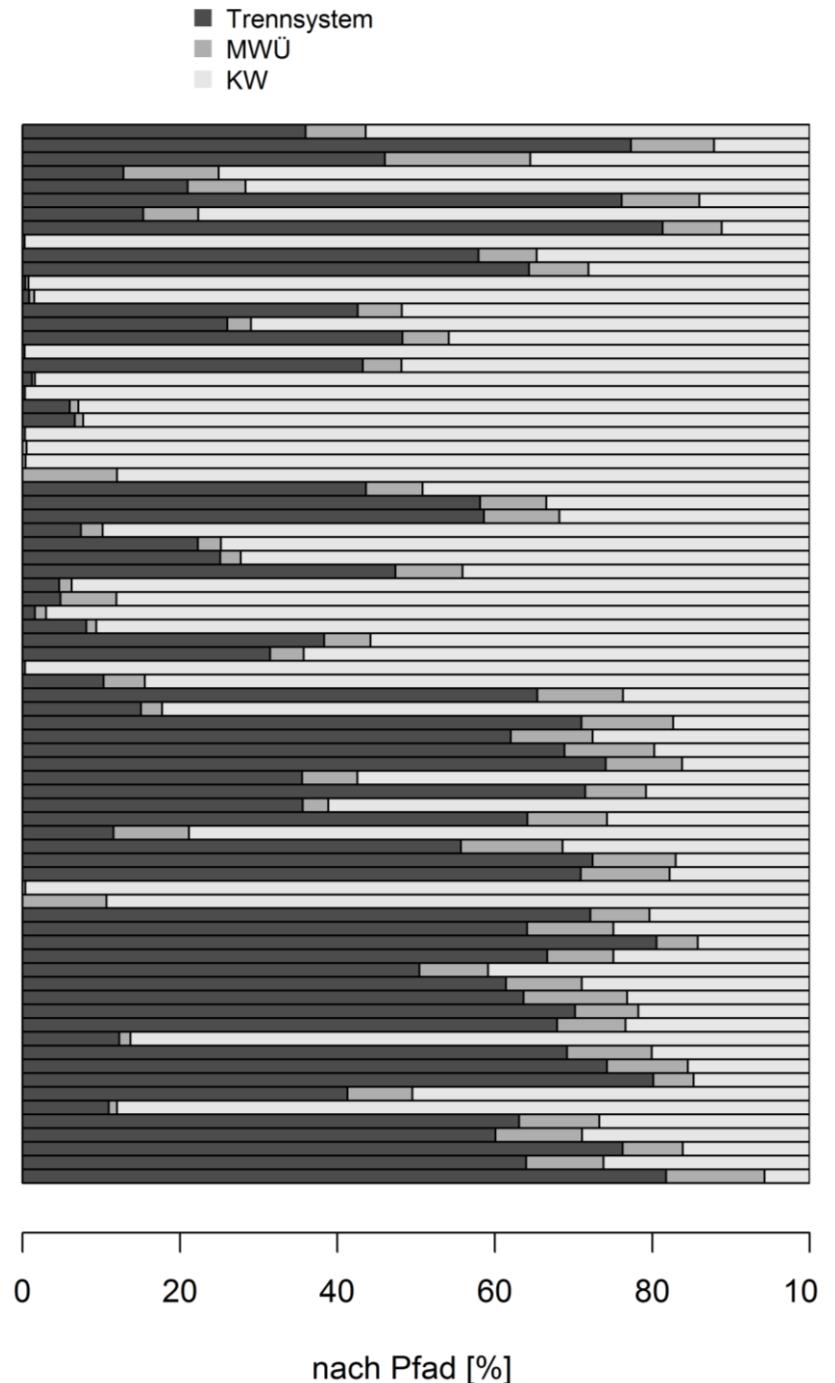
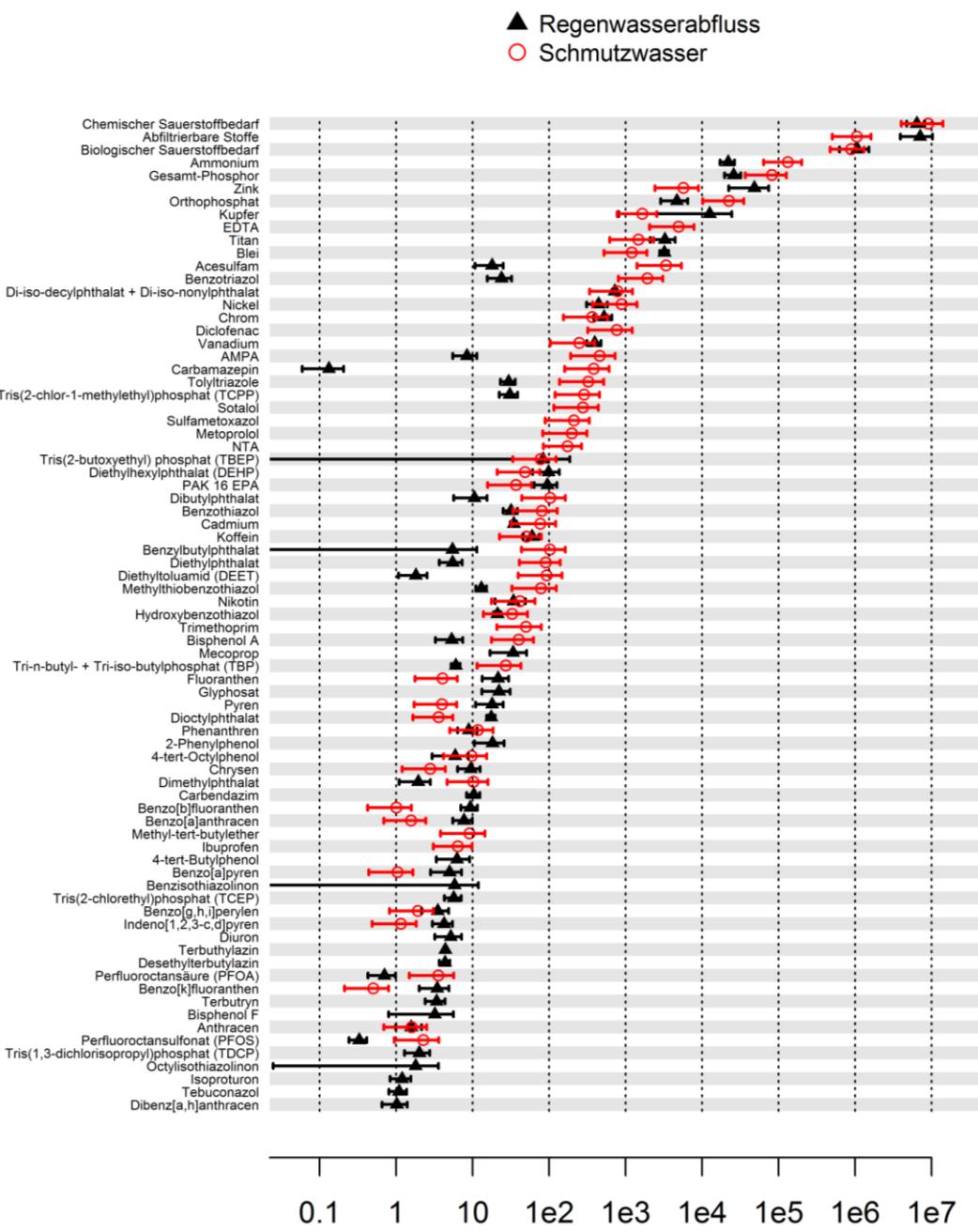


Abbildung 61: Gesamtfracht aus Regenwasserabfluss bzw. Schmutzwasser im Vergleich für Spurenstoffe >1kg/a (links), Aufteilung der Gesamteinträge nach Pfad (rechts).

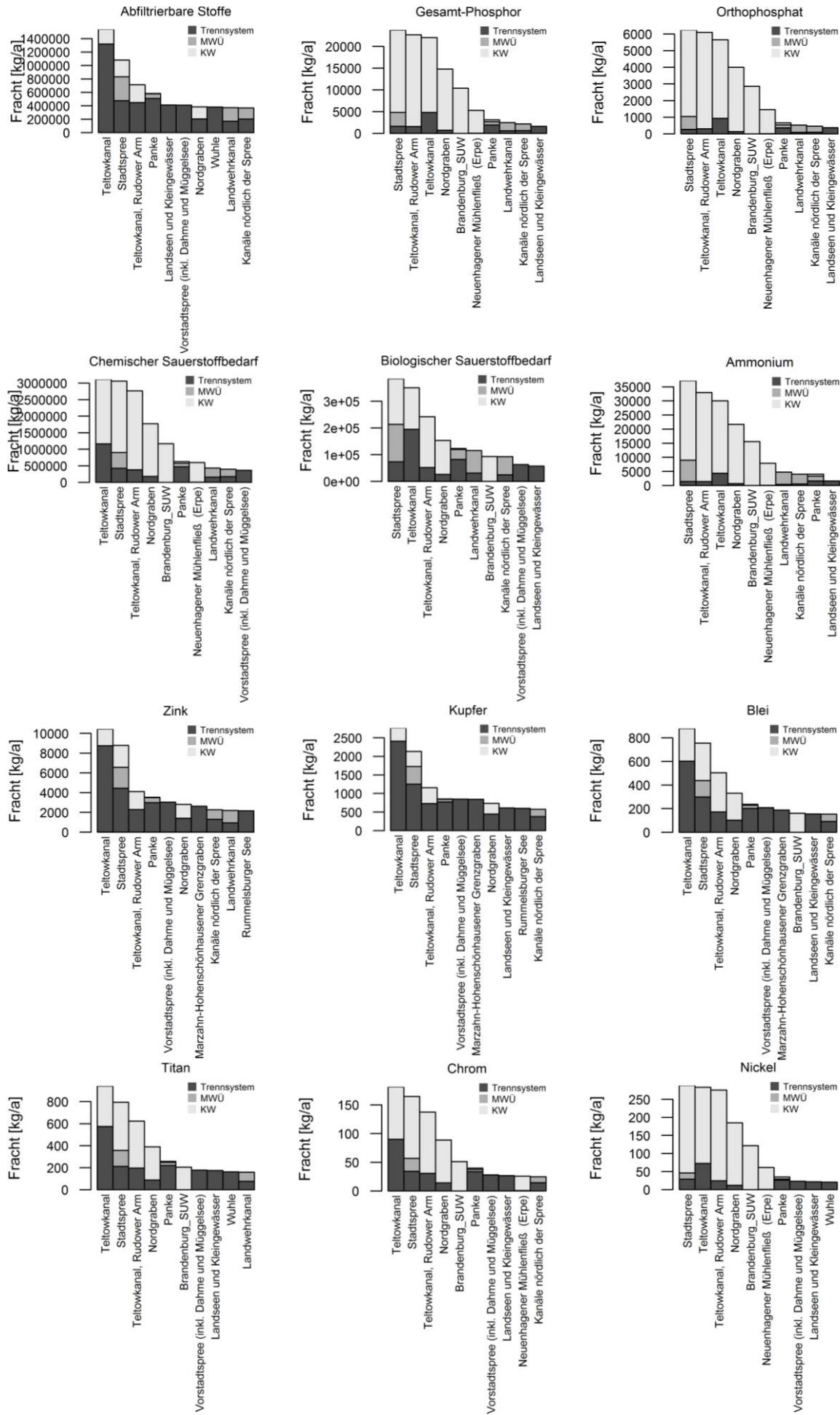


Abbildung 62: Stofffrachten (gesamt) für jeweils die zehn Gewässer mit den höchsten Einträgen (1 von 3).

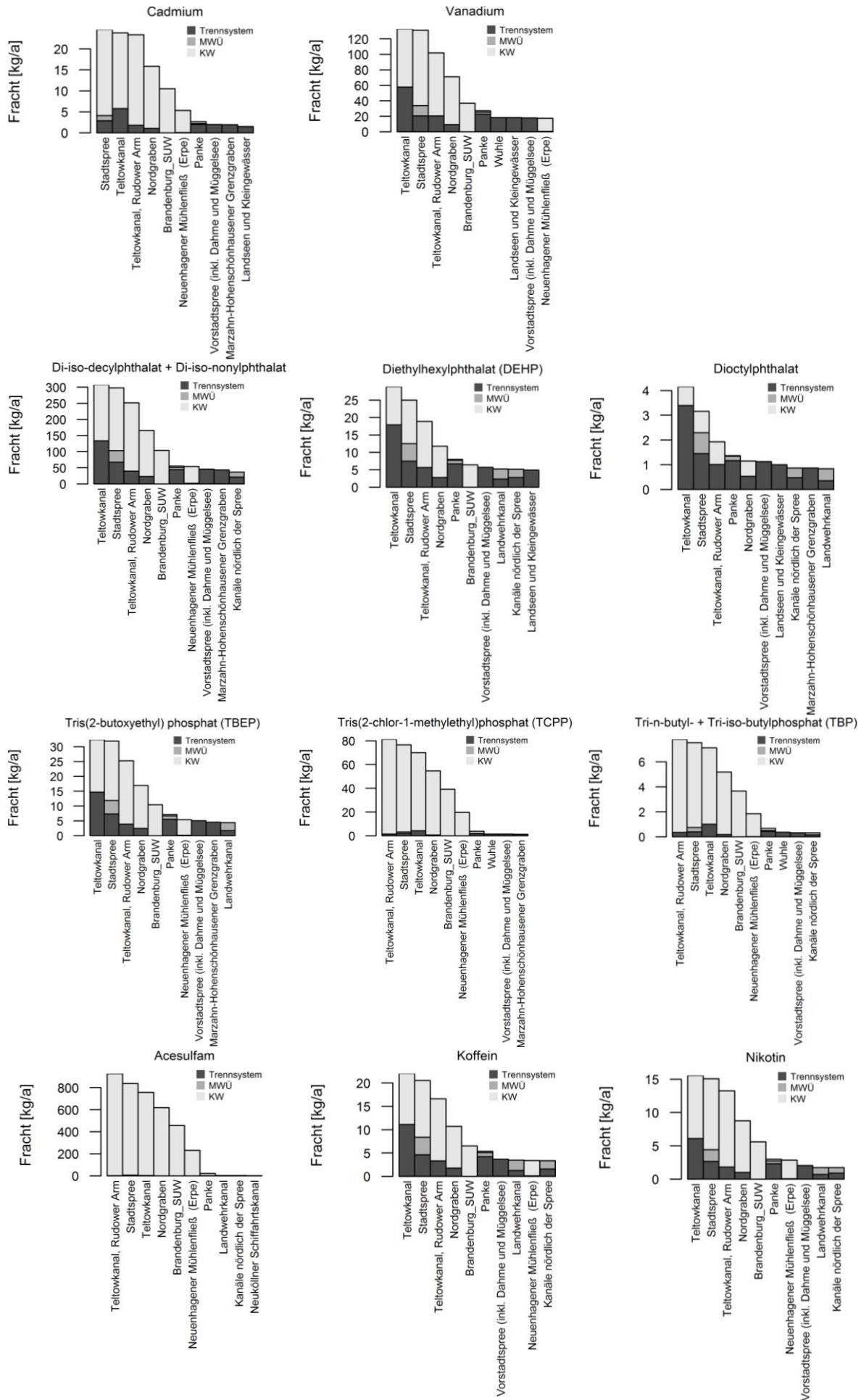


Abbildung 63: Stofffrachten (gesamt) für jeweils die zehn Gewässer mit den höchsten Einträgen (2 von 3).

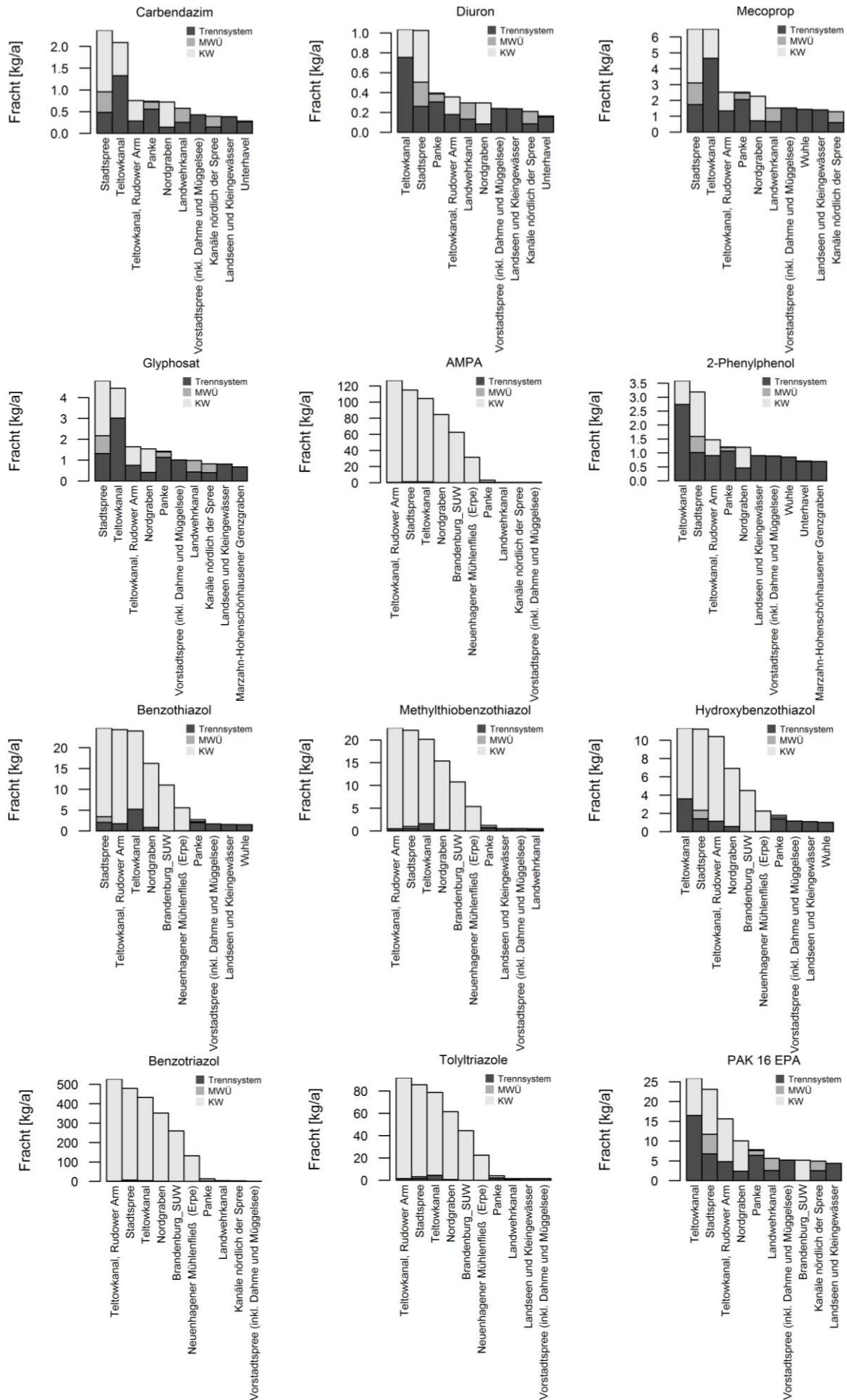


Abbildung 64: Stofffrachten (gesamt) für jeweils die zehn Gewässer mit den höchsten Einträgen (3 von 3).

