

TEXTE

169/2020

Belastung der Umwelt mit Bioziden realistischer erfassen - Schwerpunkt Einträge über Kläranlagen

Abschlussbericht

TEXTE 169/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717634040

FB000306

Belastung der Umwelt mit Bioziden realistischer erfassen - Schwerpunkt Einträge über Kläranlagen

Abschlussbericht

von

Stephan Fuchs, Snezhina Toshovski, Maria Kaiser
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)/
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe

Frank Sacher, Astrid Thoma
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung,
FB Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
Gotthard-Franz-Straße 3
76131 Karlsruhe Postleitzahl Ort

Abschlussdatum:

Dezember 2019

Redaktion:

Fachgebiet IV 1.2 Biozide
Christiane Meier, Korinna Pohl

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, September 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Belastung der Umwelt mit Bioziden realistischer erfassen - Schwerpunkt Einträge über Kläranlagen

In Ablaufproben von 29 kommunalen Kläranlagen wurden 26 Biozidwirkstoffe und Transformationsprodukte analysiert. An fünf Standorten wurden zusätzlich Zulauf- und Schlammproben sowie die konventionellen Abwasserparameter analysiert, um die Auswerte- und Interpretationssicherheit zu erhöhen. Weiterhin wurden zwei Regenklärbecken und sechs Regenüberlaufbecken beprobt. Über eine angepasste Probenahmestrategie (Langzeitmischproben, großvolumige Feststoffsammler) wurde die Variabilität der Einzelbefunde deutlich reduziert und aufgrund der Anwendung sensitiver Analyseverfahren konnten für die meisten der betrachteten Stoffe Bestimmungsgrenzen im Bereich der stoffspezifischen Umweltqualitätsnorm (UQN) oder der vorausgesagten Konzentrationen ohne Effekte auf die Umwelt (PNEC) erreicht werden.

Aus dem Projekt resultierten über 450 Proben, in denen die Biozidwirkstoffe und Transformationsprodukte analysiert wurden. Die meisten der betrachteten Stoffe konnten oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden. Sechs Biozide wurden nie in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen, so dass für diese Stoffe keine fundierte Aussage über die Relevanz von Kläranlagen für die Gewässerqualität getroffen werden kann. Mittlere Rückhalteleistungen konnten für 16 Stoffe abgeleitet werden. Für 12 Einzelstoffe wurden repräsentative mittlere/mediane Konzentrationen und Emissionsfaktoren abgeleitet, die es erlauben die mittlere Emissionssituation in Deutschland zuverlässig zu erfassen. Erstmals konnten valide mittlere Konzentrationen in Beziehung zu Umweltqualitätskriterien, wie UQN oder PNEC, gesetzt werden.

Abstract: Realistic mapping of environmental pollution with biocides – Emissions from urban systems

Twenty-six biocides and transformation products were analyzed in effluent samples from 29 municipal wastewater treatment plants. In addition to the effluents, influent and sludge samples as well as conventional wastewater parameters were analyzed at five locations in order to increase the reliability of evaluation and interpretation. Furthermore, the outlet of two storm water tanks and six combined sewer overflows were examined. Using adapted sampling strategies (long-term mixed samples and large-volume samplers), the variability of the individual findings was significantly reduced. Because of the application of very sensitive analytical methods, a limit of quantification could be reached in the range of the substance specific environmental quality standard (EQS) or the predicted no effect concentration (PNEC) for most of the substances under consideration.

The project resulted in over 450 samples in which the biocides and transformation products were analyzed. For most of the substances under consideration a high proportion of values above the limit of quantification could be produced. Six biocides were never found in concentrations above the limit of quantification, so that no sound statement could be made about the relevance of wastewater treatment plants for water quality. For 16 substances, average retention rates in wastewater treatment plants could be derived. For 12 individual substances, representative mean / median concentrations and emission factors were derived. They provide for the first time a reliable basis for a German wide quantification of biocide emissions from urban systems. For the first time, valid medium concentrations can be related to environmental quality criteria like EQS or PNEC.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis	12
Abkürzungsverzeichnis.....	16
Zusammenfassung.....	20
Summary	25
1 Einführung.....	30
2 Methodisches Vorgehen	32
2.1 Kläranlagen	32
2.1.1 Auswahl.....	32
2.1.2 Charakterisierung.....	32
2.1.3 Probenahme	34
2.1.3.1 Strategie.....	34
2.1.3.2 Beprobungskonzept.....	37
2.1.3.3 Durchführung.....	37
2.2 Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen.....	39
2.2.1 Auswahl der Standorte und Charakterisierung	39
2.2.2 Probenahmestrategie: Volumenproportionale Beprobung mit Feststoffsammlern.....	41
2.3 Parameterauswahl.....	43
2.4 Analytische Bestimmung der Biozid-Wirkstoffe und Transformationsprodukte.....	47
2.4.1 Behandlung der Abwasserproben	47
2.4.2 Aufbereitung der Klärschlammproben	48
2.4.3 Analyseverfahren zur Bestimmung der Biozid-Wirkstoffe und - Transformationsprodukte.....	49
2.4.3.1 Bestimmung mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie	49
2.4.3.2 Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan	52
2.4.3.3 Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon	54
2.4.3.4 Bestimmung von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT), 2- Methyl-3-isothiazolinon (MIT) und 1,2,4-Triazol.....	55
2.4.4 Analyseverfahren zur Bestimmung der Begleitparameter	56
2.4.4.1 Bestimmung von Ammonium und Nitrat in den Kläranlagenproben.....	56
2.4.4.2 Bestimmung von weiteren Begleitparametern in den Kläranlagenproben.....	57
2.4.4.3 Bestimmung von Begleitparametern in Mischwasser- und Regenwasserproben	58
2.4.5 Methodenvalidierung und Vergleichsuntersuchung	58

2.4.5.1	Methodenvalidierung	58
2.5	Verfahren zur Datenanalyse	62
2.5.1	Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze	62
2.5.2	Ausreißerprüfung.....	63
2.5.3	Statistische Kennwerte eines Datenkollektives.....	63
2.5.4	Statistische Testverfahren	64
2.5.5	Berechnung der Reinigungsleistung	65
2.5.6	Berechnung von standortspezifischen Konzentrationen für Regen- und Mischwasser	66
2.6	Ableitung von Emissionsfaktoren	66
2.6.1	Frachtberechnung und Aktivitätsraten.....	66
2.6.2	Emissionsfaktoren.....	67
3	Monitoringergebnisse	68
3.1	Ergebnisbewertung der kommunalen Kläranlagen.....	68
3.1.1	Begleitparameter	68
3.1.2	Begleitparameter der detailliert untersuchten Kläranlagen	70
3.1.3	Ausreißerbehandlung	70
3.1.4	Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage	73
3.1.5	Desinfektionsmittel.....	77
3.1.6	Materialschutz- und Konservierungsmittel	81
3.1.7	Schädlingsbekämpfungsmittel.....	86
3.1.8	Vergleich mit Literaturwerten	90
3.2	Rückhalteleistung der Kläranlagen	93
3.2.1	Mittlere Rückhalteleistung	93
3.2.2	Kläranlagenspezifische Rückhalteleistung	95
3.2.3	Weitergehende Auswertung.....	97
3.2.4	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	97
3.2.5	Schlussfolgerungen	100
3.3	Ergebnisbewertung der Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen	100
3.3.1	Ereignis- und standortspezifische mittlere Konzentrationen	103
3.4	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Gewässerqualität	104
3.4.1	Eignung der Analyseverfahren für die Bewertung der Stoffrelevanz.....	104
3.4.2	Bewertung der Stoffrelevanz	106
3.5	Komponentenübergreifende Auswertung.....	112

4	Ableitung von repräsentativen Ablaufkonzentrationen und Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen.....	115
4.1	Eingrenzung der Stoffe.....	115
4.2	Ermittlung repräsentativer Ablaufkonzentrationen	117
4.2.1	Definition der Differenzierungsmerkmale	117
4.2.2	Bildung von Hypothesen.....	119
4.2.3	Prüfung der realen Differenzierbarkeit.....	125
4.3	Saisonalität der Biozid-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen.....	127
4.4	Ableitung von Emissionsfaktoren	131
5	Fazit	132
6	Quellenverzeichnis	134
A	Anhang Methoden.....	141
A.1	Übersicht der untersuchten Standorte für die RÜB und RKB	141
B	Anhang Ergebnisse	143
B.1	Ergebnisse der Begleitparameter.....	143
B.1.1	Ergebnisse der Begleitparameter bei den detailliert untersuchten Kläranlagen	143
B.1.2	Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen für ausgewählte Begleitparameter	145
B.2	Kläranlagenspezifische Darstellung der Begleitparameter.....	147
B.2.1	Ablaufkonzentrationen für die Gruppe der Materialschutz- und Konservierungsmittel für die untersuchten Kläranlagen.....	151
B.2.2	Ablaufkonzentrationen für die Gruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel für die untersuchten Kläranlagen.....	156
B.3	Auswirkung der Probenahme auf die statistischen Kenngrößen der Begleitparameter für Regenwasserbehandlungsanlagen.....	158
B.4	Begleitparameter: statistische Auswertung der Ergebnisse der Beprobung von Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen für das gesamte Datenkollektiv und für die Datenkollektive der volumenproportionalen und problembehafteten Proben.....	159
B.4.1	Statistische Auswertung für das gesamte Datenkollektiv	159
B.4.2	Statistische Auswertung für die volumenproportionalen Proben.....	162
B.4.3	Statistische Auswertung für die problembehafteten Proben.....	164
B.5	Biozide: statistische Auswertung der Ergebnisse der Beprobung von Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen für die Datenkollektive der volumenproportionalen und problembehafteten Proben	166
B.5.1	Statistische Auswertung für die volumenproportionalen Proben in µg/l	166
B.5.2	Statistische Auswertung für die problembehafteten Proben in µg/l	167

B.6	Biozid-Konzentrationen in Regenwassereinleitungsproben im Vergleich mit Literaturwerten.....	168
B.7	Biozid-Konzentrationen in Überlaufmischproben im Vergleich mit Literaturwerten	170
B.8	Anteil der Messwerte oberhalb des QK bzw. des halben QK für die Schnittstellen zwischen Siedlungsentwässerung und Gewässerkörper (ohne Verdünnung).....	173
B.8.1	Auswertung für den Kläranlagenablauf	173
B.8.2	Auswertung für die Regenwassereinleitungen.....	174
B.8.4	Auswertung für die Mischwasserentlastung	175
B.9	Grundlagen für Ableitung von differenzierten Ablaufkonzentrationen	176
B.9.1	Tabelle mit den statistischen Kennwerten der Ablaufkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$) in Abhängigkeit von den Differenzierungsmerkmalen	176
B.9.2	Häufigkeitsverteilung der Ablaufkonzentrationen in den Teildatenkollektiven in Abhängigkeit von den Differenzierungsmerkmalen	180
B.9.3	Prüfmatrix zur Feststellung der Differenzierbarkeit von Ablaufkonzentrationen.....	186
B.10	Zeitlicher Verlauf der Ablauf-Konzentrationen für Biozide	187

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	10-L-Edelstahlkanne	34
Abbildung 2:	Vorgehensweise zur Erstellung der Langzeit-Mischproben	36
Abbildung 3:	Probenahmepunkte in den kommunalen Kläranlagen	37
Abbildung 4:	Transportkisten für die gefrorenen 7-Tage-Mischproben	38
Abbildung 5:	Probenahme mit Feststoffsammler am Klärüberlauf eines RÜB	41
Abbildung 6:	Homogenisierten Mischprobeentnahme aus dem Feststoffsammler.....	43
Abbildung 7:	Transportbox für die homogenisierten Mischproben	43
Abbildung 8:	Auftauen der Wasserproben in den Edelstahlgefäßen (links) und Lagerung der abgefüllten Proben in der Kühlkammer (rechts).....	47
Abbildung 9:	Umfüllen einer Wasserprobe aus dem Edelstahlgefäß in eine Braunglasflasche (links) und eine PE-Flasche (rechts).....	48
Abbildung 10:	Klärschlammproben in den Zentrifugenbechern: Vor dem Zentrifugieren (links) und nach dem Zentrifugieren und Abdekantieren der Wasserphase (rechts).....	48
Abbildung 11:	Kläranlagenspezifische Ammonium-N und Nitrat-N- Konzentrationen	69
Abbildung 12:	Ammonium- und Nitrat-N-Konzentrationen im zeitlichen Verlauf der Probenahme	70
Abbildung 13:	Vergleich der stoffspezifischen Zu- und Ablaufkonzentrationen für ausgewählte Biozide	72
Abbildung 14:	Stoff-Konzentrationen über alle Kläranlagen nach Stoffgruppen für den a) Zulauf und b) Ablauf	77
Abbildung 15:	Triclosan-Ablaufkonzentrationen für die untersuchten Kläranlagen	78
Abbildung 16:	Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus 29 Kläranlagen für das Desinfektionsmittel Triclosan.....	79
Abbildung 17:	Wiederfindungsraten der Materialschutzmittel und Konservierungsmittel im Kläranlagenablauf für a) Stoffe mit weniger als 60 % Positivbefunden und für b) Stoffe mit mehr als 60 % Positivbefunden.....	81
Abbildung 18:	Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus allen Kläranlagen für die Materialschutzmittel und Konservierungsmittel	83
Abbildung 19:	Wiederfindungsraten der Schädlingsbekämpfungsmittel je Kläranlagenablauf.....	87

Abbildung 20:	Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus 29 Kläranlagen für drei Schädlingsbekämpfungsmittel.....	88
Abbildung 21:	Vergleich der Zulaufkonzentrationen der Biozide mit Literaturwerten	91
Abbildung 22:	Vergleich der Ablaufkonzentrationen der Biozide mit Literaturwerten	91
Abbildung 23:	Mittlere Rückhalteleistung der Stoffe in kommunalen Kläranlagen.....	94
Abbildung 24:	Variabilität der stoffspezifischen Rückhalteleistung in kommunalen Kläranlagen.....	95
Abbildung 25:	Kläranlagenspezifische mittlere Rückhalteleistung.....	96
Abbildung 26:	Einzelergebnisse für die Rückhalteleistung der Kläranlagen....	96
Abbildung 27:	Vergleich der Rückhalteleistung der Kläranlagen mit Literaturwerten	98
Abbildung 28:	Ablauf-BG der analytischen Analyseverfahren relativ zu den jeweiligen JD-UQN bzw. PNEC.....	106
Abbildung 29:	Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen im Kläranlagenablauf relativ zu dem QK (ohne Verdünnung).....	108
Abbildung 30:	Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen in Regenwassereinleitungen relativ zu dem QK (ohne Verdünnung).....	109
Abbildung 31:	Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen im Mischwasserüberlauf relativ zu dem QK (ohne Verdünnung)	109
Abbildung 32:	Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Biozid-Konzentrationen relativ zu dem QK (ohne Verdünnung). Vergleichende Darstellung für die vier Abflusskomponenten: Kläranlagenablauf, Regenklärbecken und Regenüberlauf	110
Abbildung 33:	Anteil der Messwerte oberhalb der BG für die untersuchten Abflusskomponenten	112
Abbildung 34:	Vergleich der Biozid-Konzentrationen für die verschiedenen Abflusskomponenten: a) Ablauf und Mischwasserentlastung, b) Ablauf und Regenwassereinleitung, c) Regenwassereinleitung und Mischwasserentlastung.....	113
Abbildung 35:	Triclosan- und DEET-Konzentrationen in den untersuchten Abflusskomponenten	114
Abbildung 36:	Zeitlicher Verlauf der Ablauf-Konzentrationen für Diuron, Isoproturon Terbutryn und DEET	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der Anlagenkomponenten der untersuchten Kläranlagen.....	33
Tabelle 2:	Reinigungsleistung der Kläranlagen in Bezug auf konventionelle Abwasserparameter, berechnet anhand der berichteten Konzentrationen.....	33
Tabelle 3:	Vergleich der Reinigungsleistung für Stickstoff (N) und Phosphor (P) nach eigenen Berechnungen (Steckbriefe) mit den Meldungen gemäß EU-Kommunalabwasserrichtlinie (KomAbwRL) (Umweltbundesamt (UBA) 2018)	34
Tabelle 4:	Beprobungsrhythmus der Kläranlagen.....	37
Tabelle 5:	Anzahl der Probe je Probenahmeort und -art.....	39
Tabelle 6:	Übersicht der untersuchten Anlagen	40
Tabelle 7:	Messsignale für die Ansteuerung der volumenproportionalen Beprobung und die Abflussberechnung.....	42
Tabelle 8:	Priorisierte Biozid-Wirkstoffe und –Transformationsprodukte (TP) und deren Qualitätskriterien (UBA 2017)	46
Tabelle 9:	Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Abwasserproben.....	50
Tabelle 10:	Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Feststoffen...50	
Tabelle 11:	HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	50
Tabelle 12:	Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	51
Tabelle 13:	Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan in Abwasserproben	53
Tabelle 14:	Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan in Feststoffen	53
Tabelle 15:	GC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan	54
Tabelle 16:	Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan	54
Tabelle 17:	Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon in Abwasserproben.....	55
Tabelle 18:	HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon.....	55
Tabelle 19:	Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Brodifacoum und Difethialon.....	55

Tabelle 20:	HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT) und 1,2,4-Triazol.....	56
Tabelle 21:	Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT) und 1,2,4-Triazol.....	56
Tabelle 22:	Untersuchungsmethoden in den Wasserproben.....	57
Tabelle 23:	Untersuchungsmethoden in den Schlammproben.....	57
Tabelle 24:	Untersuchungsmethoden in den Schlammproben.....	58
Tabelle 25:	Verfahrensparameter für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Kläranlagenzuläufen (STABW: Standardabweichung; BG _{theo} : theoretisch errechnete Bestimmungsgrenze; BG _{real} : für das Monitoring-Vorhaben verwendete Bestimmungsgrenze).....	60
Tabelle 26:	Verfahrensparameter für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Kläranlagenabläufen (STABW: Standardabweichung; BG _{theo} : theoretisch errechnete Bestimmungsgrenze; BG _{real} : für das Monitoring-Vorhaben verwendete Bestimmungsgrenze).....	61
Tabelle 27:	Bestimmungsgrenzen für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Klärschlämmen.....	62
Tabelle 28:	Ableitung der mittleren Aktivitätsraten und Jahresabwassermengen.....	67
Tabelle 29:	Probenübersicht.....	68
Tabelle 30:	Mittlere Ablaufkonzentrationen (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) 2018).....	69
Tabelle 31:	Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage zu Stoffkonzentrationen in den Zu- und Ablaufproben der untersuchten Kläranlagen.....	74
Tabelle 32:	Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage zu Stoffkonzentrationen in den Primär- und Überschussschlammproben der untersuchten Kläranlagen.....	75
Tabelle 33:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/l im Zulauf der Kläranlagen.....	80
Tabelle 34:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/l im Ablauf der Kläranlagen.....	80
Tabelle 35:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/kg im Primärschlamm der Kläranlagen.....	80

Tabelle 36:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Überschussschlamm der Kläranlagen.....	80
Tabelle 37:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{l}$ im Zulauf der Kläranlagen.....	84
Tabelle 38:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{l}$ im Ablauf der Kläranlagen.....	85
Tabelle 39:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Primärschlamm der Kläranlagen	85
Tabelle 40:	Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Überschussschlamm der Kläranlagen.....	86
Tabelle 41:	Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{l}$ im Zulauf der Kläranlagen.....	89
Tabelle 42:	Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{l}$ im Ablauf der Kläranlagen	89
Tabelle 43:	Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Primärschlamm der Kläranlagen	89
Tabelle 44:	Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Überschussschlamm der Kläranlagen.....	90
Tabelle 45:	Biozid-Ablaufkonzentrationen aus der Literatur.....	92
Tabelle 46:	Reinigungsleistung für Biozide konventioneller Kläranlagen aus der Literatur.....	98
Tabelle 47:	Probenahmen an den zwei Regenwassereinleitungen und den sechs Mischwasserentlastungsanlagen.....	100
Tabelle 48:	Biozid-Konzentrationen in Regenwassereinleitungen unter Berücksichtigung aller Proben in $\mu\text{g}/\text{l}$	101
Tabelle 49:	Biozid-Konzentrationen in Mischwasserentlastungen unter Berücksichtigung aller Proben in $\mu\text{g}/\text{l}$	102
Tabelle 50:	Standortspezifische Biozid-Konzentrationen für die Regenwassereinleitung und die Mischwasserentlastung	104
Tabelle 51:	Zusammenstellung der verwendeten Qualitätskriterien (QK).....	105
Tabelle 52:	Relevante Stoffe für die Gewässerqualität, bei denen eine Überschreitung des QK festgestellt wurde.....	111
Tabelle 53:	Stoffe, die im Kläranlagenablauf nie nachgewiesen wurden .	115

Tabelle 54:	Stoffe mit Einzelbefunden im Kläranlagenablauf.....	116
Tabelle 55:	Statistische Kennwerte für die Biozide im Kläranlagenablauf in µg/l	117
Tabelle 56:	Umfang der Teildatenkollektive für die potentielle Differenzierung der Ablaufkonzentrationen	118
Tabelle 57:	Ausprägung der Stoffeigenschaften Sorption, Abbaubarkeit und Volatilität sowie Verwendung und Herkunftsbereiche, Haupteintragspfad im Siedlungsgebiet und Rückhalt in der Kläranlage	122
Tabelle 58:	Zusammenfassung der Hypothesen zur Differenzierung für alle Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunden	125
Tabelle 59:	Saisonal gewichtete mittlere Konzentrationen der Biozide Diuron, Isoproturon und Terbutryn sowie zur Berechnung verwendete saisonale Frachten und mittlere Niederschläge	130
Tabelle 60:	Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen für Biozide	131

Abkürzungsverzeichnis

1,2,4TZL	1,2,4-Triazol
2AB	2-Aminobenzimidazol
a	Jahr
AFS63	abfiltrierbare Stoffe < 63 µm
AFS_{ges}	abfiltrierbare Stoffe
AFS_{grob}	abfiltrierbare Stoffe zwischen 63 – 2000 µm
Al	Aluminium
BDF	Brodifacoum
BG	Bestimmungsgrenze
BG_{theo}	theoretische Bestimmungsgrenze
BG_{real}	tatsächliche Bestimmungsgrenze
BIT	1,2-Benzisothiazolinon
BSB₅	biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
BW	Baden-Württemberg
BY	Bayern
CARB	Carbendazim
CAS-Nummer	CAS-Registrierungsnummer (CAS Registry Number, CAS = Chemical Abstracts Service)
CFA	kontinuierliche Fließanalyse
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_{gel}	gelöster chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_{ges}	gesamter chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
d	Tag
DCS	Diclosan
DEET	Diethyltoluamid
DFTL	Difethialon
DIU	Diuron
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EF	Emissionsfaktor

1,2,4TZL	1,2,4-Triazol
EMC	mittlere Ereigniskonzentration (Event Mean Concentration)
EW	Einwohnerwerte
Fe	Eisen
GC-MS-MS	Gaschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie
GK	Größenklasse
GV	Glühverlust
HE	Hessen
HPLC-MS-MS	Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie
IWG-SWW	Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, FB Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
IMI	Imidacloprid
IQA	Interquartilsabstand
ISO	Isoproturon
IWG	Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
IZL	Imazalil
JD-UQN	Jahresdurchschnitt einer Umweltqualitätsnorm
KA	Kläranlage
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Koc	Adsorptionskoeffizient
KomAbwRL	Kommunalabwasserrichtlinie
Kow	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
Ks 4,3	Säurekapazität
Lf	Leitfähigkeit
MDCS	Methyldiclosan
MIT	2-Methyl-3-isothiazolinon
MS	Mischsystem
MTCS	Methyltriclosan
n	Anzahl

1,2,4TZL	1,2,4-Triazol
N_{ges}	gesamter gebundener Stickstoff
NH₄-N	Ammonium-Stickstoff
NO₂-N	Nitrit-Stickstoff
NO₃-N	Nitrat-Stickstoff
N_{org}	gesamter organischer Stickstoff
NRW	Nordrhein-Westfalen
OGewV	Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer
OIT	2-Octyl-3-isothiazolinon
o-PO₄P	ortho-Phosphat-Phosphor
PCZ	Propiconazol
PE	Polyethylen
P_{ges}	gesamter Phosphor
PLN	Prallethrin
PMN	Permethrin
PMNS	Permethrinsäure
PNEC	predicted no effect concentration
PRTR	Schadstofffreisetzungs- und - verbringungsregister
PO₄-P	Phosphat-Phosphor
QK	Qualitätskriterium
RKB	Regenklärbecken
RP	Rheinland-Pfalz
RQ	Risikoquotient
RÜB	Regenüberlaufbecken
RW	Regenwetter
SH	Schleswig-Holstein
SL	Saarland
SMC	standortspezifische Konzentrationen
StaBu	Statistisches Bundesamt
STABW	Standardabweichung

1,2,4TZL	1,2,4-Triazol
TBY	Terbutryn
TBYD	Terbutryn-Desethyl
TBYS	Terbutryn-Sulfoxid
TCS	Triclosan
TCZ	Tebuconazol
TH	Thüringen
THIA	Thiabendazol
TM	Trockenmasse
TP	Transformationsprodukt
TR	Trockenrückstand
TS	Trennsystem
TW	Trockenwetter
TZW	Technologiezentrum Wasser des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e.V.
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
UQN	Umweltqualitätsnorm
VarK	Variationskoeffizient
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
Zn	Zink

Zusammenfassung

Die Belastung der Umwelt mit Bioziden hat in den letzten Jahrzehnten aufgrund der vermehrten Biozidverwendung an Bedeutung zugenommen. In Einzelstudien wurden Biozidwirkstoffe in vielen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Wie aber die Auswertung einer Untersuchung des Umweltbundesamtes UBA (2017) zeigte, gibt es derzeit kein über Einzelbefunde hinausgehendes repräsentatives Bild der tatsächlichen Umweltbelastung. Ein Grund dafür ist unter anderem, dass in Deutschland bisher kein auf Biozide abgestimmtes, systematisches Umweltmonitoring stattgefunden hat. Daher wurde dieses Vorhaben initiiert, das über ein Jahr hinweg systematisch die Zu- und Abläufe kommunaler Kläranlagen, Primär- und Faulschlamm, sowie Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen auf Biozide untersuchte. Das Projekt knüpft an das Untersuchungsprogramm zur Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste von prioritären Stoffen für die Flussgebietseinheiten in Deutschland (Fuchs et al. 2019) an. Der Zeitrahmen zur Durchführung des Monitoringvorhabens orientierte sich an den zeitlichen Anforderungen zur Durchführung der nächsten Bestandsaufnahme. Die Bestandsaufnahme prioritärer Stoffe ist nach § 4 Abs. 1 der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV) bis 22. Dezember 2019 und dann alle 6 Jahre durch die zuständige Behörde auf Ebene der Flussgebietseinheiten (§ 4 Abs. 2 OGewV) durchzuführen. Zusätzlich zu dieser Bestandsaufnahme wurde ein Teil der im Rahmen des Vorhabens von Fuchs et al. (2019) gewonnenen Proben auf das Parameterspektrum der Biozide untersucht und ausgewertet. Das Monitoringprogramm für prioritäre Stoffe der Länder und des Bundes bot ideale Voraussetzungen, um den Kenntnisstand zu Bioziden in den urbanen Abflusskomponenten substantiell zu verbessern.

Die Arbeiten wurden von einem Konsortium, bestehend aus dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG), dem Technologiezentrum Wasser des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (TZW) und der Firma Bioplan durchgeführt.

Insgesamt wurden 26 Biozide der Anwendungsbereiche Desinfektionsmittel, Materialschutz- und Konservierungsmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel analysiert. Die Parameterauswahl orientierte sich an der Publikation „Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? – Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide“, deren Ergebnisse in UBA-Texte 15/2017 zusammengefasst sind. Es wurden die Abläufe von 29 kommunalen Kläranlagen, verteilt über das gesamte Bundesgebiet (drei davon reine Trennsystem-Anlagen), die Zuläufe und Schlämme von fünf kommunalen Kläranlagen, die Regenwassereinleitung im Trennsystem von zwei Regenklärbecken (RKB) und die Mischwasserentlastung im Mischsystem von sechs Regenüberlaufbecken (RÜB) untersucht. Aus den Zu- und Abläufen der kommunalen Kläranlagen wurden Langzeit-Mischproben (7-Tages-Mischprobe) genommen, um die Schwankungen der Analyseergebnisse und so ohne Informationsverlust die Kosten für Analytik und Datenverdichtung zu reduzieren. Bei den Mischsystemanlagen wurden die Regenwetter- und Trockenwetterzuflüsse getrennt beprobt. Bei diesen Regenwasserbehandlungsanlagen (RÜB und RKB) wurden im Ereignisfall volumenproportionale Mischproben mit großvolumigen Feststoffsammlern (1.000 l) erzeugt. So kann gewährleistet werden, dass mittlere Konzentrationen sicher abgeleitet werden können und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von schwer interpretierbaren Extremwerten minimiert wird.

Für die Analytik sind Multi-Methoden zur Anwendung gekommen, mit denen eine größere Anzahl an Stoffen gemeinsam erfasst werden kann. Die resultierenden Bestimmungsgrenzen (BG) der Methoden orientieren sich an den zu erwartenden Konzentrationen der Wirkstoffe

bzw. Transformationsprodukten in den Kläranlagenabläufen, an den technischen Möglichkeiten und an den UQN bzw. PNEC-Werten. Dabei waren die BG im Zulauf der Kläranlagen für die meisten Stoffe höher als die BG in den anderen Abflusskomponenten. Für ausgewählte Biozide wurden neue Analyseverfahren entwickelt, die eine direkte praktische Anwendung gefunden haben und dadurch getestet wurden.

Aus dem Projekt resultierten insgesamt über 450 Proben, in denen die Biozide, aber auch typische Abwasserparameter zur Überprüfung des Betriebszustandes der Kläranlagen, analysiert wurden. Die untersuchten Biozide wurden in einer Vielzahl an Proben oberhalb der analytischen BG detektiert. Mit den Projektergebnissen konnte zum ersten Mal für eine größere Anzahl an Bioziden bundesweit eine belastbare Aussage zu Einträgen aus Kläranlagen in Oberflächengewässer getroffen werden.

Im Zulauf der untersuchten Kläranlagen (n=5) wurden zehn Stoffe nie oberhalb der BG gemessen. Dazu zählen die Substanzen Methyldiclosan, Methyltriclosan, Imazalil, 2-Octyl-3-isothiazolinon, 2-Aminobenzimidazol, Terbutryn-Desethyl, Brodifacoum, Difethialon, Permethrinsäure und Prallethrin. Für fünf Stoffe (Triclosan, Isoproturon, Terbutryn, DEET und Permethrin) wurden in über 80 % der Zulaufproben Werte oberhalb der BG gemessen.

Im Ablauf der ausgewählten 29 kommunalen Kläranlagen wurden sechs Biozide nie oberhalb der BG gemessen. Dazu gehören Diclosan, Methyldiclosan, Brodifacoum, Difethialon, Permethrin und Prallethrin. Die Stoffe mit den höchsten Wiederfindungsraten im Ablauf sind Triclosan, 1,2,4-Triazol, Terbutryn und DEET. Alle wurden in über 90 % der Ablaufproben in einem quantifizierbaren Bereich gemessen.

In den Schlämmen wurden nur 18 der 26 Biozide untersucht. Von den 18 Substanzen wurden sechs im Primärschlamm und sieben im Überschussschlamm nie oberhalb der BG gefunden. Die Stoffe, die in beiden Schlammarten in mehr als 50 % der Proben bestimmt werden konnten, sind Triclosan, Terbutryn und Permethrin im Primärschlamm und Triclosan, Methyltriclosan, Imazalil und Terbutryn im Überschussschlamm.

Im Zusammenhang mit der Anzahl der Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze ist zu berücksichtigen, dass die Abwassermatrix dazu führt, dass die BG für die Zulaufproben in der Regel deutlich höher ist als für die Ablaufproben. Dies kann dazu führen, dass für die Ablaufproben Positivbefunde vorliegen, obwohl der Stoff im Zulauf nie mit Werten > BG gemessen wurde.

Aus den Befunden der Wasser- und Schlammproben ergeben sich bereits wichtige Hinweise zu Vorkommen und Verbleib der Substanzen in der Kläranlage sowie zu den möglichen Rückhalteprozessen. Im Rahmen der Ergebnisauswertung wurden weitere Untersuchungen zu der Verteilung der Messwerte, zu den Wiederfindungsraten je Kläranlage und zu der zeitlichen und räumlichen Variabilität der Messwerte durchgeführt, um diese Hinweise zu prüfen.

Mittlere und kläranlagenspezifische Rückhalteleistungen konnten für 16 Stoffe abgeleitet werden. Die Reinigungsleistung leitet sich aus einer unterschiedlichen Anzahl von Konzentrationspaaren ab, die in den Zu- und Abläufen der fünf detailliert untersuchten Kläranlagen genommen wurden. Bei vier Stoffen sind die Unsicherheiten deutlich größer als bei den anderen Analyten, da die berechnete mittlere Reinigungsleistung auf weniger als fünf Konzentrationspaaren beruht. Bei Stoffen mit sehr guter Eliminationsleistung, wie z.B. Diclosan, Triclosan oder Permethrin, sind die Variabilität der Rückhalteleistung und die Standardabweichung vergleichsweise gering. Andererseits variiert die Rückhalteleistung stark bei Stoffen, die teilweise bei der Abwasserreinigung zurückgehalten werden. Beispiele dafür sind insbesondere Carbendazim, Methyl-3-isothiazolinon, Propiconazol, Tebuconazol oder

DEET. Die ermittelten Ablaufkonzentrationen und die Rückhalteleistung wurden anhand eines Vergleichs mit Daten aus der Literatur plausibilisiert. Insgesamt passen die Projektergebnisse sehr gut zu den bis jetzt berichteten Werten aus der Literatur. Große Differenzen gehen hauptsächlich auf eine andere Probennahme (Stichproben) und höhere BG in den Vergleichsstudien zurück. Insgesamt können aber basierend auf der Rückhalteleistung der Kläranlagen keine Aussagen dazu gemacht werden, wie relevant die Biozideinträge über kommunale Kläranlagen die Gewässer sind und ob und in welchem Ausmaß für die Umwelt bedenkliche Konzentrationen vorkommen. Zudem kann es über die Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen zu einer Belastung der Böden bzw. zu einer Problemverlagerung kommen.

Während der Projektlaufzeit konnten insgesamt 47 Proben aus Regenbecken genommen werden: 20 aus Regenklärbecken (RKB) und 27 aus Regenüberlaufbecken (RÜB). Die Probennahme an den Regenbecken fand jeweils an der Schnittstelle zum Gewässer statt. In den Proben im Ablauf der Regenklärbecken wurden 16 von 26 Substanzen nicht oberhalb der BG gemessen. Zehn kommen in mindestens einer Probe oberhalb der BG vor. Carbendazim, Terbutryn und Terbutryn-Sulfoxid werden sogar in über 90 % der Proben gefunden. Im Überlauf der Regenüberlaufbecken wurden 13 Substanzen nie oberhalb der BG detektiert. In über 50 % der Proben kommen Triclosan, Carbendazim, Diuron, Propiconazol, Tebuconazol, Terbutryn, DEET und Permethrin vor.

Anhand der gemessenen Biozid-Konzentrationen an den verschiedenen Schnittstellen zwischen Siedlungsgebieten und Gewässern wurde die Stoffrelevanz im Hinblick auf die Gewässerqualität bewertet. Dies erfolgte anhand des Quotienten zwischen einem Qualitätskriterium (QK) und der gemessenen Schadstoffkonzentration. Als QK wurde die stoffspezifische Umweltqualitätsnorm bezogen auf den Jahresdurchschnitt (JD-UQN) oder für die Stoffe ohne UQN der PNEC-Wert (predicted no effect concentration) für Süßwasser verwendet. Es wurde stoffspezifisch ausgewertet, wie oft die Qualitätskriterien bzw. die halben Qualitätskriterien überschritten werden. Schließlich wurde ein Szenario mit einem Verdünnungsfaktor von 10 gerechnet, um zu ermitteln, welche Stoffe weiterhin das QK im Gewässer überschreiten. So konnte eine Liste mit relevanten Stoffen für die Gewässerqualität zusammengefasst werden.

Für den Kläranlagenablauf sind es die Stoffe Triclosan, Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, Terbutryn und Imidacloprid, bei denen die QK mindestens einmal überschritten wurden. Nach der rechnerischen Verdünnung der Konzentrationen verblieb nur noch das Schädlingsbekämpfungsmittel Imidacloprid. Bei den Proben aus den Regenklärbecken waren es die Stoffe Diuron, Terbutryn und Permethrin, die die QK überschreiten. Im Verdünnungsszenario lagen die Permethrin-Werte weiterhin über dem QK. Für die Regenwasserüberläufe waren es die Stoffe Triclosan, Terbutryn und Permethrin, die eine Relevanz im Hinblick auf die Gewässer aufzeigen. Nach Berechnung der Verdünnung wurden, wie bei den Regenklärbecken, nur für Permethrin Überschreitungen festgestellt.

Eine Gesamtauswertung für die siedlungsbedingten Abflüsse zeigt die Aufkommensrelevanz des Siedungsraumes und erlaubt gleichzeitig ein Ranking in Bezug auf die Bedeutung der einzelnen Abflusskomponenten. Die Ergebnisse wurden anhand von Kenntnissen zum Herkunftsbereich und zum Umweltverhalten der Stoffe plausibilisiert. Diese beiden Informationen können gemeinsam mit den Analyseergebnissen genutzt werden, um Tracer-Substanzen zu identifizieren: Triclosan eignet sich beispielsweise besonders gut als Tracer für Schmutzwassereinleitungen im Regenwasserkanal. In den Zu- und Abläufen der Kläranlagen sowie in der Mischwasserentlastung gibt es bis zu über 90 % Positivbefunde. Im Gegensatz dazu wurde Triclosan in keiner Probe von Regenklärbecken oberhalb der BG gemessen. Permethrin eignet sich als Tracer für ungereinigtes Abwasser bzw. deutet auf eine Entlastung von

Regenüberlaufbecken hin. In den Abläufen der kommunalen Kläranlagen kommt dieser Stoff nicht oberhalb der BG vor. Bei den RÜB-Proben wurde Permethrin jedoch in ca. 80 % der Proben detektiert.

Eines der Hauptziele dieses Vorhabens war die Ableitung stoffspezifischer Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen zur Abbildung der Eintragssituation in Deutschland. Für 12 Stoffe, die im Ablauf mit mehr als 50 % der Werte oberhalb der BG analysiert wurden, konnten mediane und mittlere Konzentrationen über das gesamte Datenkollektiv abgeleitet werden. Basierend auf diesen repräsentativen Konzentrationen wurden anhand von Aktivitätsraten Emissionsfaktoren abgeleitet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Emissionsfaktoren mittlere Verhältnisse widerspiegeln. Die Eintragssituation einzelner Kläranlagen kann definitionsgemäß signifikant von diesen mittleren Bedingungen abweichen. Nichtsdestotrotz können die realen mittleren Emissionen in der Gesamtbetrachtung größerer Gebietseinheiten gut abgebildet werden. Die Einträge ergeben sich aus der Multiplikation des stoffspezifischen Emissionsfaktors mit der Aktivitätsrate für Einzeljahre oder für Bilanzzeiträume.

Ein weiteres Projektziel war es, zu prüfen ob eine Differenzierung der deutschlandweit einheitlichen Emissionsfaktoren für den Ablauf der kommunalen Kläranlagen möglich ist. Es würde sich dann eine bessere Einschätzung der regionalen Verteilung der Biozid-Einträge ergeben. Hierzu wurden denkbare Differenzierungsmöglichkeiten anhand der Informationen aus den Steckbriefen der Kläranlagen und der Probenahme-Protokolle zusammengetragen. Dazu zählen die technische Ausstattung der Anlagen, die Art des Entwässerungssystems im Einzugsgebiet, Trocken- und Regenwettersituation bei Mischsystem-Anlagen, Lage des Einzugsgebiets (innerhalb oder außerhalb von Agglomerationsräumen) und Größenklasse bezogen auf die Nominalbelastung. Um eine statistische Auswertung zu ermöglichen, wurde festgelegt, dass jedes Teildatenkollektiv die Werte aus mindestens drei Kläranlagen und mindestens 30 Messwerten beinhalten muss. Im Rahmen der Vorprüfung wurde das Differenzierungsmerkmal „technische Ausstattung der Anlagen“ verworfen, da der Einfluss der verschiedenen Verfahrensschritte durch die Spezifika der Einzelanlagen bzw. deren Einzugsgebiete überlagert wird.

Für alle Differenzierungsmöglichkeiten wurde stoffspezifisch ein Erwartungstrend formuliert. Die Entwicklung von Hypothesen und Modellvorstellungen (Erwartungshaltung), für welche Stoffe bei den Differenzierungsmöglichkeiten Unterschiede zu erwarten sind, hat zentrale Bedeutung bei der Bewertung der Ergebnisse. Die Hypothesen wurden anhand der Kenntnisse zu den physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften zum Kläranlagenrückhalt sowie zum Herkunftsbereich bzw. Haupteintragspfad in Siedlungsgebieten gebildet. Anhand von statistischen Tests wurde der Nachweis geführt, dass die beiden Datenkollektive statistisch unabhängig und unterscheidbar sind. Die Unterscheidbarkeit der Teildatenkollektive wurde darüber hinaus durch den Vergleich der medianen Konzentrationen unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte in den jeweiligen Teilmengen über den Interquartilsabstand geprüft. Für alle Stoffe wurden Verteilungsplots erzeugt, um den Einfluss von Extremwerten erkennen und bewerten zu können. Die mit der Probenahme und Analytik verbundenen Unsicherheiten wurden ebenfalls in eine Bewertungsmatrix einbezogen, um zu prüfen, ob eine sinnvolle Differenzierung möglich ist.

Die Gesamtprüfung hat ergeben, dass obwohl für viele Stoffe signifikante Unterschiede und stimmige Ergebnisse für verschiedene Prüfkriterien vorliegen, die Konzentrationsunterschiede aus analytischer Sicht als nicht signifikant zu bezeichnen sind. So konnte nur für den Analyten 1,2,4-Triazol eine differenzierte Ablaufkonzentration für das Differenzierungsmerkmal

„Witterungssituation“ ausgewiesen werden. Die Mediane liegen bei 0,26 µg/l im Regenwetter und 0,39 µg/l im Trockenwetter, die Mittelwerte entsprechend bei 0,29 µg/l und 0,44 µg/l.

Die Saisonalität bzw. der jahreszeitliche Verlauf der Biozid-Konzentrationen wurde im Rahmen des Projektes ebenfalls untersucht. Deutliche saisonale Unterschiede waren nur bei den Stoffen Diuron, Isoproturon und Terbutryn feststellbar, schwächer ausgeprägte saisonale Trends konnte auch bei den Bioziden Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Terbutryn-Sulfoxid, DEET und Imidacloprid festgestellt werden. Anhand mittlerer und medianer monatlicher Biozid-Konzentrationen wurde für diese Stoffe eine gewichtete Fracht anhand des Produktes aus Ablaufkonzentration und aus der monatlichen Niederschlagssumme abgeleiteter Anteil der Jahresabwassermenge berechnet. Von der gewichteten Jahresfracht wurde eine mittlere jährliche Ablaufkonzentration zurückgerechnet, die nahezu den Ablaufkonzentrationen aus dem Gesamtdatensatz entsprach. Dies bestätigt, dass die erhobenen Biozid-Konzentrationen im Rahmen dieses Monitorings in ihrer Gesamtheit die jahreszeitliche Variabilität der Einträge über Kläranlagen integrieren und die allgemein abgeleiteten statistischen Kenngrößen des Gesamtdatenkollektives die Saisonalität bei den Stoffen sehr gut abbilden.

Zusammenfassend lieferte das Vorhaben wichtige Erkenntnisse in Bezug auf das Vorkommen von Bioziden in den urbanen Abflusskomponenten, in Primär- und Überschussschlämmen. Es wurden u.a. Daten für Stoffe erhoben, die in anderen Studien nicht untersucht wurden. Dieses Vorhaben war das erste speziell auf Biozide ausgerichtete systematische Umweltmonitoring, das eine große und solide Datenbasis lieferte. Dadurch konnten erste Abschätzungen für die einzelnen Substanzen im Hinblick auf die Gewässerrelevanz vorgenommen werden.

Summary

The environmental pollution through biocides has risen in the past decades due to the increased use of these substances. Individual studies have proved that biocidal active substances are present in many environmental compartments. But as an evaluation of the Federal Environmental Agency UBA (2017) showed, there is currently no representative picture of the actual environmental pollution beyond individual findings. One of the reasons for this is that in Germany there has never been a systematic environment monitoring that has integrated biocides. Therefore, this project was initiated, to systematically investigate the loads and effluents of municipal wastewater treatment plants, primary and sewage sludge, as well as stormwater outlets and combined sewer overflow for biocides over a period of one year. The project ties in with the investigations on the review of emissions, effluent and losses of priority substances for river basin areas in Germany (Fuchs et al. 2019). The given time frame for implementing the monitoring project was based on the time requirements for carrying out the next survey on priority substances according to § 4 para. 1 of the Surface Water Ordinance (Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, OGeWV) by the 22nd December 2019 and thereafter every six years by the relevant authority for the river catchment area (§ 4 para. 2 OGeWV). In addition to this survey a part of the samples taken in the project by Fuchs et al. (2019) were examined and evaluated for the parameter spectrum of biocides. The monitoring programme for priority substances of the federal states and the federal government offered ideal conditions to substantially improve the level of knowledge on biocides in urban runoff components.

The work was carried out by a consortium comprising the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Water and River Basin Management (IWG), the German Water Centre (TZW) of the German Technical and Scientific Association for Gas and Water (DVGW) and the company Bioplan.

In total, 26 biocides of the application areas disinfectants, material protection agents, preservatives and pesticides were analysed. The parameter selection was based on the publication "Are biocide emissions into the environment already at alarming levels? - Recommendations of the German Environment Agency (UBA) for an approach to study the impact of biocides on the environment", the results of which are summarised in UBA-Text 15/2017. The effluents of 29 municipal wastewater treatment plants, distributed across Germany (three of them merely separate-sewerage system plants), the stormwater effluent in the separate-sewerage of two stormwater clarification tanks and the combined sewer overflows in the combined system of six stormwater overflow tanks were analysed. Long-term composite samples (7-day composite samples) were taken from the influent and effluent of the municipal wastewater treatment plants in order to reduce the fluctuations of the analysis results and thus the costs for analysis and data compression without loss of information. Stormwater and dry weather influent was sampled separately for the combined system plants. In both stormwater treatment plants, volume-proportional combined samples were obtained with large-volume solids collectors (1.000 l) in the event of an incident. This ensured that average concentrations were safely derived and minimised the probability of extreme values that are difficult to interpret.

For the analysis, multi-methods were applied with which a larger number of substances that can be recorded together. The resulting limits of analytical determination (LOD) of the methods are based on the expected concentrations of the active substances or transformation products in the wastewater treatment plant effluent, on the technical possibilities and on the EQS or PNEC values. The LOD in the wastewater treatment plant influent was higher for most substances than

the LOD in the other effluent components. New analytical methods were developed for selected biocides, which found a direct practical application and were thereby tested.

The project resulted in a total of more than 450 samples in which the biocides, but also typical wastewater parameters were analysed to check the operational status of the wastewater treatment plants. The investigated biocides were detected above the analytical LOD in many samples. For the first time the project results allowed a reliable statement to be made on nationwide effluent from wastewater treatment plants into surface waters for a larger number of biocides.

In the influent of the investigated wastewater treatment plants (n=5) ten substances never reached the LOD. These being methyltriclosan, methyltriclosan, imazalil, 2-octyl-3-isothiazolinone, 2-aminobenzimidazole, terbutryn-desethyl, brodifacoum, difethialone, permethric acid and prallethrin. Values above the LOD were measured in over 80 % of the load samples for the five substances triclosan, isoproturon, terbutryn, DEET and permethrin.

Six biocides were never measured above LOD in the effluent of the chosen 29 municipal wastewater treatment plants. These biocides being diclosan, methyltriclosan, brodifacoum, difethialone, permethrin and prallethrin. The substances with the highest recovery rates in effluent are triclosan, 1,2,4-triazoles, terbutryn and DEET. These were measured in over 90% of the effluent samples in a quantifiable range.

Only 18 of the 26 biocides were tested in the sludges. Of those 18 substances six were found in the primary sludge and seven in the surplus sludge but never above the LOD. The substances that were determined in both types of sludge in more than 50 % of the samples are triclosan, terbutryn and permethrin in the primary sludge and triclosan, methyltriclosan, imazalil and terbutryn in the surplus sludge.

The results of the water and sludge samples already provide key information on the occurrence and presence of the substances in the wastewater treatment plants and on the possible retention processes. As part of the assessment of the results, further research was carried out on the distribution of the measured values, on the retrieval rates for each wastewater treatment plant and on the temporal and spatial variability of the measured values in order to check these references.

Average wastewater treatment plant-specific retention efficiencies were derived for 16 substances. The purification capacity is derived from a different number of concentration pairs taken in the influent and effluent of the five wastewater treatment plants under investigation. For four substances the uncertainties are significantly larger than for the other analytes, since the calculated mean purification capacity is based on less than five concentration pairs. For substances with a very good removal efficiency, such as diclosan, triclosan or permethrin, the variability of the retention capacity and the standard variance are comparatively small. On the other hand, the retention capacity varies considerably for substances that are partially retained in wastewater treatment. Examples being carbendazim, methyl-3-isothiazolinones, propiconazole, tebuconazole or DEET. The determined effluent concentrations and the retention capacity were tested for plausibility by comparing them with data from the literature. In total, the project results match the values documented in the literature so far. The large differences are mainly due to different sampling (random sampling) and higher LODs in the comparative studies. However, no overall statements can be made on the basis of the retention capacity of the wastewater treatment plants as to how relevant the biocide loads via municipal wastewater treatment plants are to the water ways and whether and to what extent alarming concentrations for the environment are deposited. In addition, spreading sewage sludge on agriculturally used areas can lead to soil contamination or to the problems shifting.

A total of 47 samples were taken from stormwater tanks during the project: 20 from stormwater clarification tanks and 27 from stormwater overflow tanks. The samples from the stormwater tanks were taken at the confluence with the water bodies. 16 of the 26 substances were measured being below the LOD in the samples from the effluent of the stormwater clarifiers. Ten occur above the LOD in at least one sample. Carbendazim, terbutryn and terbutryn sulfoxides were even found in over 90% of the samples. In the overflow of the stormwater overflow basins none of the 13 substances were detected above the LOD. Triclosan, carbendazim, diuron, propiconazole, tebuconazole, terbutryn, DEET and permethrin were present in over 50 % of the samples.

The substance relevance regarding water body quality was assessed based on the measured biocide concentrations at the various intersections between the settlement area and the water body. This was based on the quotient between a quality criterion (QC) and the measured pollutant concentration. The substance-specific environmental quality standard in relation to the annual average (AA-EQS) or for the substances without EQS of the PNEC value (predicted no effect concentration) for fresh water was used as QC. Each substance was specifically evaluated on how often the quality criteria or half of the quality criteria were exceeded. Then a scenario with a dilution factor of 10 was calculated to determine which substances continue to exceed the QC in the water body. This led to a list of substances relevant for water quality.

For wastewater treatment plant effluent, the substances triclosan, carbendazim, 2-aminobenzimidazole, diuron, isoproturon, propiconazole, terbutryn and imidacloprid exceeded the QC at least once. After the calculated dilution of the concentrations, only the pesticide Imidacloprid remained. In the samples from the stormwater clarifiers the substances diuron, terbutryn and permethrin exceeded the QC. In the dilution scenario the permethrin values continued to be above the QC. For the stormwater overflows it was the substances triclosan, terbutryn and permethrin that showed a relevance for the water bodies. After calculating the dilution, as with the stormwater clarifiers, exceedances were only found for permethrin.

An overall evaluation of the settlement-related effluents shows the occurrence relevance of settlement areas and at the same time allows a ranking regarding the importance of the individual runoff components. The results were checked for plausibility based on information on the area of origin and the environmental behaviour of the substances. Together with the analysis results this information was used to identify tracer substances: for example, triclosan is particularly suited as a tracer for wastewater effluent into stormwater sewers. There are up to more than 90 % positive findings in the influent and effluent of wastewater treatment plants as well as in combined sewer overflows. In contrast, triclosan was not measured above the LOD in any sample taken from stormwater clarifiers. Permethrin is suitable as a tracer for untreated wastewater or an indicator for effluent from storm overflow basins. This substance did not occur above the LOD in the effluent of municipal wastewater treatment plants. However, permethrin was detected in approx. 80 % of the stormwater overflow tank samples.

One of the main objectives of this project was to derive substance-specific emission factors for municipal wastewater treatment plants to reflect the loads in Germany. For 12 substances analysed in the effluent with more than 50 % of the values above the LOD, median and mean concentrations were derived over the entire data collective. Based on these representative concentrations, emission factors were derived using activity rates. At this point it should be noted that these emission factors reflect average conditions. By definition, the effluent situation of individual wastewater treatment plants can significantly deviate from these average conditions. Nevertheless, the actual average emissions in the overall view of larger regional areas can be mapped well. The loads result from multiplying the substance-specific emission factor by the activity rate for individual years or for balance periods.

A further aim of the project was to examine whether it is possible to differentiate the emission factors for the effluent of municipal wastewater treatment plants, which are uniform throughout Germany. This would result in a better assessment of the regional distribution of biocide loads. For this purpose, imaginable differentiation possibilities were compiled based on information from the profiles of the wastewater treatment plants and the sampling protocols. This includes the facility's technical equipment, the type of drainage system in the catchment area, dry and rainy weather situations for combined system plants, the location of the catchment area (within or outside agglomeration areas) and the size category in relation to the nominal load. It was specified that each partial data collective must contain values from at least three wastewater treatment plants and at least 30 measured values in order to allow a statistical evaluation. In the frame of the preliminary examination, the differentiating feature "technical equipment of the plants" was rejected, as the influence of the different process steps is overlapped by the specifics of the individual plants or their catchment areas.

A substance-specific expectation tendency was defined for all differentiation possibilities. The development of hypotheses and models (expectations) concerning which substances are expected to diverge in the differentiation possibilities plays a key role in the evaluation of the results. The hypotheses were formed based on the knowledge of the physical-chemical properties of substances for wastewater treatment plant retention and the source area or main runoff pathway in settlement areas. Statistical tests were taken to prove that the two data collectives are statistically independent and distinguishable. Furthermore, the distinctiveness of the partial data collectives was tested by comparing the median concentrations, considering the variation of the measured values in the respective subgroups over the interquartile range. Distribution plots were generated for all substances in order to identify and evaluate the influence of extreme values. The uncertainties associated with sampling and analysis were also included in an evaluation matrix to check whether a sensible differentiation is possible.

The overall assessment has shown that differences in concentration are not significant from an analytical point of view despite significant differences and coherent results for different test criteria being available for many substances. This meant a differentiated effluent concentration for the differentiating characteristic "weather situation" could only be shown for the analyte 1,2,4-triazole. The medians being 0.26 µg/l in rainy weather and 0.39 µg/l in dry weather, the mean values being 0.29 µg/l and 0.44 µg/l respectively.

The seasonal nature or seasonal development of biocide concentrations was also investigated in the course of the project. Significant seasonal differences were only observed for the substances diuron, isoproturon and terbutryn, a weaker seasonal trend was also observed for the biocides carbendazim, 2-aminobenzimidazole, terbutryn sulfoxide, DEET and imidacloprid. Using mean and median monthly biocide concentrations, a weighted load was calculated for these substances based on the product of the effluent concentration and the share of the annual effluent volume derived from the monthly precipitation sum. An average annual load concentration was calculated back from the weighted annual load, which almost corresponded to the effluent concentrations from the complete data set. This confirms that the recorded biocide concentrations in the context of this monitoring as a whole integrate the seasonal variability of the loads from wastewater treatment plants and that the generally derived statistical parameters of the complete data collection reflect the seasonal nature of the substances very well.

In conclusion, the project provided important insights into the occurrence of biocides in urban runoff components as well as in primary and surplus sludges. Among other things, data were collected for substances that had not been evaluated in other studies. This project was the first systematic environmental monitoring specifically focused on biocides and provided a broad and

solid database. It has allowed initial estimations for the individual substances regarding their relevance to water bodies.

1 Einführung

Die Belastung der Umwelt mit Bioziden hat in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung zugenommen. Die vermehrte Biozidverwendung kann zu besorgniserregenden Umweltbelastungen führen. In Einzelstudien wurden Biozidwirkstoffe bereits in vielen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Wie aber die Auswertung des UBA (2017) zeigt, gibt es derzeit kein über Einzelbefunde hinausgehendes repräsentatives Bild der tatsächlichen Umweltbelastung. Grund dafür ist u.a., dass in Deutschland bisher kein auf Biozide abgestelltes, systematisches Umweltmonitoring durchgeführt wurde.

Zudem gibt es für viele Biozidwirkstoffe keine ausreichend sensitiven Analyseverfahren, die einen Nachweis in der aquatischen Umwelt ermöglichen. Aufgrund der großen chemischen Vielfalt der unterschiedlichen Wirkstoffe erfordert ein umfassendes Monitoring die Anwendung vieler verschiedener Analyseverfahren, die häufig auch nicht einfach mit den Nachweisverfahren für andere Spurenstoffe (Industriechemikalien, Pestizidwirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe) kombiniert werden können, was den Aufwand zusätzlich erhöht.

So wurde ausgehend von den Ergebnissen und Empfehlungen des UBA (2017) das Vorhaben zur Untersuchung vom Biozidvorkommen im Ablauf kommunaler Kläranlagen initiiert. Dieses knüpfte an das mehrjährige Untersuchungsprogramm zur Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste von prioritären Stoffen für die Flussgebietseinheiten in Deutschland an (Fuchs et al. 2019). In diesem Programm wurde bundesweit eine umfangreiche Stichprobe von 49 Kläranlagen hinsichtlich prioritärer Stoffe nach Wasserrahmenrichtlinie über ein Jahr lang beprobt. Darüber hinaus wurden Regenüberlaufbecken (RÜB) und Regenklärbecken (RKB) untersucht. Die Arbeiten wurden von einem Konsortium, bestehend aus dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), dem Technologiezentrum Wasser des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (TZW) und der Firma Bioplan durchgeführt. Die Verwaltung und fachliche Begleitung des Vorhabens erfolgte durch das Umweltbundesamt (FG II 2.2). Der Zeitrahmen zur Durchführung des Monitoringvorhabens orientierte sich an den zeitlichen Anforderungen zur Durchführung der nächsten Bestandsaufnahme. Die Bestandsaufnahme (prioritäre Stoffe) ist nach § 4 Abs. 1 OGeV bis 22. Dezember 2019 und dann alle 6 Jahre durch die zuständige Behörde auf Ebene der Flussgebietseinheiten (§ 4 Abs. 2 OGeV) durchzuführen.

Das Monitoringvorhaben der Länder und des Bundes, das zur Verbesserung der Eingangsdatenbasis der Bestandsaufnahmen durchgeführt wurde, bot ideale Voraussetzungen, um den Kenntnisstand zu Bioziden im Ablauf kommunaler Kläranlagen sowie Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen substantiell zu verbessern. Im Rahmen des Biozid-Vorhabens wurden 29 von 49 Kläranlagen ausgewählt, in deren Abläufen über ein Jahr 26 zusätzliche Biozide analysiert wurden. An ausgewählten Standorten wurden zudem die Kläranlagenzuläufe, Regenüberlauf- und Regenklärbecken sowie Klärschlämme hinsichtlich ihrer Biozidbelastung betrachtet. Die Auswahl der Biozide erfolgte auf Grundlage des im UFOPLAN-Projekt "Umweltbelastung durch Biozide: Erarbeitung der Eckpfeiler eines Monitoring-Messprogrammes für Einträge von Bioziden in die Umwelt" entwickelten Priorisierungskonzeptes (UBA 2017).

Mit diesem Projekt bot sich die einmalige Gelegenheit, für eine größere Anzahl an Bioziden bundesweit eine belastbare Aussage zu Einträgen aus Kläranlagen in Oberflächengewässer und ggf. zu einer regionalen Verteilung in Deutschland zu erhalten.

Prognoserechnungen weisen darauf hin, dass der Eintrag von Bioziden in die Umwelt aus urbanen Räumen (z. B. aus Fassaden) erheblich zunimmt (Bunke et al. 2016). Ursächlich hierfür ist das breite und stetig wachsende Anwendungsspektrum von Bioziden. Erst auf der Grundlage

bundesweiter Monitoringdaten ist allerdings eine solide Quantifizierung der gegebenen Belastungssituation möglich. Dies ist wiederum die Voraussetzung, um zusätzliche gesetzliche Regelungen für Biozidprodukte (Abgabe-, Sachkunderegelung etc.) und belastungsmindernde Maßnahmen auf den Weg zu bringen.

Die Kopplung dieses Forschungsvorhabens mit dem Kläranlagenmonitoring der Bundesländer birgt mehrere Vorteile:

- ▶ Hohe Kosten- und Arbeitseffizienz.
- ▶ Option zur Weiterentwicklung von Analysemethoden (Methodenkopplung).
- ▶ Vergleichende Darstellung der anlagenspezifischen Ergebnisse im Sinne eines Leistungsvergleichs.
- ▶ Nutzung eines umfänglichen Plausibilisierungsdatensatzes.

Neben der Analyse der räumlichen und zeitlichen Variabilität des Biozidaufkommens in Kläranlagenabläufen wurden stoffspezifische Emissionsfaktoren abgeleitet, um die Biozid-Einträge in die Gewässer über kommunale Kläranlagen quantifizieren zu können.

Die Ergebnisse des Vorhabens leisten damit einen wesentlichen Beitrag dazu, die tatsächliche Belastungssituation der Umwelt mit Bioziden deutlicher abzubilden.

2 Methodisches Vorgehen

2.1 Kläranlagen

2.1.1 Auswahl

Mit den bereitgestellten finanziellen Mitteln wurden die Abläufe von 29 Kläranlagen über 19 Monate hinweg auf 26 Biozide untersucht. Drei Anlagen waren am Gebietsauslass von Trennsystemen angeordnet. Die Einzugsgebiete von 26 Anlagen wurden überwiegend im Mischsystem entwässert. An fünf ausgewählten Kläranlagen (zwei davon im Trennsystem) wurden zusätzlich die Kläranlagenzuläufe sowie der Primär- und Überschussschlamm untersucht. Bei der Auswahl der Kläranlagen wurden u.a. die folgenden Informationen berücksichtigt:

- ▶ Art des Entwässerungssystems (wird eine Anlage unter dem Begriff „Trennsystem“ eingeordnet, soll der Mischsystemanteil im Einzugsgebiet < 10 % sein).
- ▶ Schwerpunkt der Nutzungsverteilung im Einzugsgebiet (städtisch, ländlich (nennenswerte landwirtschaftliche Nutzung im Kläranlageneinzugsgebiet)).
- ▶ Art der Abwasserbehandlung (Zweitbehandlung, weitergehende Nährstoffelimination).
- ▶ Jedes Bundesland sollte möglichst mit mindestens einer Kläranlage im Untersuchungsprogramm vertreten sein. Vorrangig wurden Kläranlagen mit einer hohen Anzahl an angeschlossenen Einwohnern ausgewählt.

2.1.2 Charakterisierung

Eine Erfassung und Dokumentation der Charakteristik der untersuchten Kläranlagen war zwingend notwendig und schuf die Grundlage für die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Monitoringstandorte. Zudem halfen die Kenngrößen der Kläranlagen bei der Interpretation der Ergebnisse der Biozidanalytik und stellten die Grundlage für die Analyse auf Differenzierungsmerkmale. Zur Erfassung der benötigten Informationen für eine Charakterisierung der Kläranlagen wurde im Rahmen von Fuchs et al. (2019) ein Erhebungsbogen erarbeitet. Die Betreiber waren gebeten, diesen auszufüllen. Wichtige Informationen hinsichtlich der Datenauswertung waren die Festlegung der Probenahmezuflüsse und eine Charakterisierung der Anlagen in Bezug auf:

- ▶ Ausbau, Belastung, Abflüsse, Verfahrensstufen, Aufenthaltszeiten, Schlammcharakterisierung, Charakterisierung des Einzugsgebiets, Angaben zu Routineprobenahme und Abwasserparameter für den Zu- und Ablauf als Jahresmittelwerte.

Es wurde der Datenstand 2016 abgefragt. Lagen bei Rücklauf der Erhebungsbögen nicht alle Informationen vollständig vor, wurden die Lücken soweit möglich in Abstimmung mit den Betreibern geschlossen und die Angaben plausibilisiert (Umweltbundesamt (UBA) 2018, 2013).

Bezogen auf die in den Anlagen behandelte Abwasserlast in Einwohnerwerten (EW) für das Bezugsjahr 2016 (Umweltbundesamt (UBA) 2018), sind 13 Kläranlagen der Größenklasse GK 4 (> 10.000 und < 100.000 EW) und 16 Anlagen der GK 5 mit > 100.000 EW einzuordnen. Die kleinste Kläranlage behandelte im Jahr 2016 knapp 22.000 EW und die größte ca. 1.500.000 EW.

Die Verfahrenstechnik der Anlagen ist weitgehend gleich. Tabelle 1 fasst das Vorhandensein verschiedener Anlagenkomponenten auf den Kläranlagen zusammen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Anlagenkomponenten der untersuchten Kläranlagen

Anlagenkomponente	vorhanden	nicht vorhanden
Rechen	29	0
Sandfang/Fettfang	29	0
Vorklärung	25	4
Vorgeschaltete Denitrifikation	17	12
Nitrifikation/Denitrifikation in Belebungsbecken	21	8
P-Fällung	29	0
Nachklärung	29	0
Schlammfäulung	26	3
Filtrationsstufe	5	24

Für eine weitere Charakterisierung der Kläranlagen wurden die mittels Erhebungsbogen abgefragten Abwasserparameter ausgewertet. Da diese Angaben nicht von allen Betreibern geliefert wurden, beziehen sich die folgenden Auswertungen nur auf eine Teilmenge des Gesamtkollektivs. Zur Einschätzung der Reinigungsleistung wurden die Angaben mit den Zu- und Ablaufkonzentrationen der klassischen Abwasserparameter (Tabelle 2) verglichen. Zusätzlich ist die Anzahl der Anlagen angegeben, die der Berechnung zugrunde liegen. Insgesamt zeigen die Kläranlagen im Monitoringprogramm eine gute Reinigungsleistung in Bezug auf die konventionellen Abwasserparameter. Es sind keine Auffälligkeiten erkennbar.

Tabelle 2: Reinigungsleistung der Kläranlagen in Bezug auf konventionelle Abwasserparameter, berechnet anhand der berichteten Konzentrationen

	Berechnete Reinigungsleistung in %				
	BSB ₅	CSB	NH ₄	N _{gesamt}	P _{gesamt}
Anzahl	22	28	23	25	28
Minimum	88	82	94	56	66
Maximum	100	98	100	98	100
Mittelwert	98	95	98	86	93

Zur Plausibilisierung der gelieferten mittleren Stickstoff- und Phosphor-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen wurden anhand der berichteten Jahresabwassermenge die Frachten berechnet. Diese wurden den von den Ländern im Rahmen der EU-Kommunalabwasserrichtlinie gelieferten Nährstoff-Frachten für die Anlagen > 2.000 EW behandelte Abwasserlast

(Umweltbundesamt (UBA) 2018) gegenübergestellt. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich der Reinigungsleistung für Stickstoff (N) und Phosphor (P) nach eigenen Berechnungen (Steckbriefe) mit den Meldungen gemäß EU-Kommunalabwasserrichtlinie (KomAbwRL) (Umweltbundesamt (UBA) 2018)

Statistische Parameter	Berechnete Reinigungsleistung in %			
	N KomAbwRL	N Steckbriefe	P KomAbwRL	P Steckbriefe
Anzahl	29	25	48	27
Minimum	56	56	67	66
Maximum	97	98	99	100
Mittelwert	84	86	92	93

2.1.3 Probenahme

Die Biozid-Wirkstoffe wurden in den im Rahmen des Projekts „Monitoringprogramm für prioritäre Stoffe“ genommen Proben untersucht. In Fuchs et al. (2019) und Lambert et al. (2014) ist die Probenahmestrategie detailliert beschrieben. Hier werden die wesentlichen Punkte zusammengefasst.

2.1.3.1 Strategie

Im Rahmen der Untersuchungen der Kläranlagen wurden Langzeit-Mischproben (7-Tages-Mischproben) erzeugt. Hierdurch können zufällige Schwankungen der Analyseergebnisse signifikant verringert werden und ohne Informationsverlust die Kosten für Analytik und Datenverdichtung reduziert werden (Lambert et al. 2014).

Die 7-Tage-Mischprobe wurde aus 24-Stunden-Mischproben erzeugt. Hierzu wurden nach Homogenisierung an jedem Tag Teilproben von einem Liter entnommen und in einer 10-L-Edelstahlkannen zu einer 7-Tage-Mischprobe (Abbildung 1) vereint. Die 7-Tage-Mischproben wurden bei -18°C gelagert und in gefrorenem Zustand ins Labor transportiert, wo sie weiter aufbereitet und analysiert wurden. Alle Parameter wurden immer in der Gesamtwasserprobe analysiert.

Abbildung 1: 10-L-Edelstahlkanne



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Für die Probenahme wurden die vorhandenen Probenehmer und Probenehmerschläuche der Kläranlage verwendet. Zur Sammlung der 24-Stunden-Mischprobe wurden die auf den Kläranlagen vorhandenen Gefäße verwendet. Zur Herstellung der 7-Tage-Mischprobe wurden Gefäße aus Edelstahl zur Verfügung gestellt, da sich diese sowohl in der Handhabung (Reinigung und Stabilität) als auch hinsichtlich einer Beeinflussung der Proben bewährt haben.

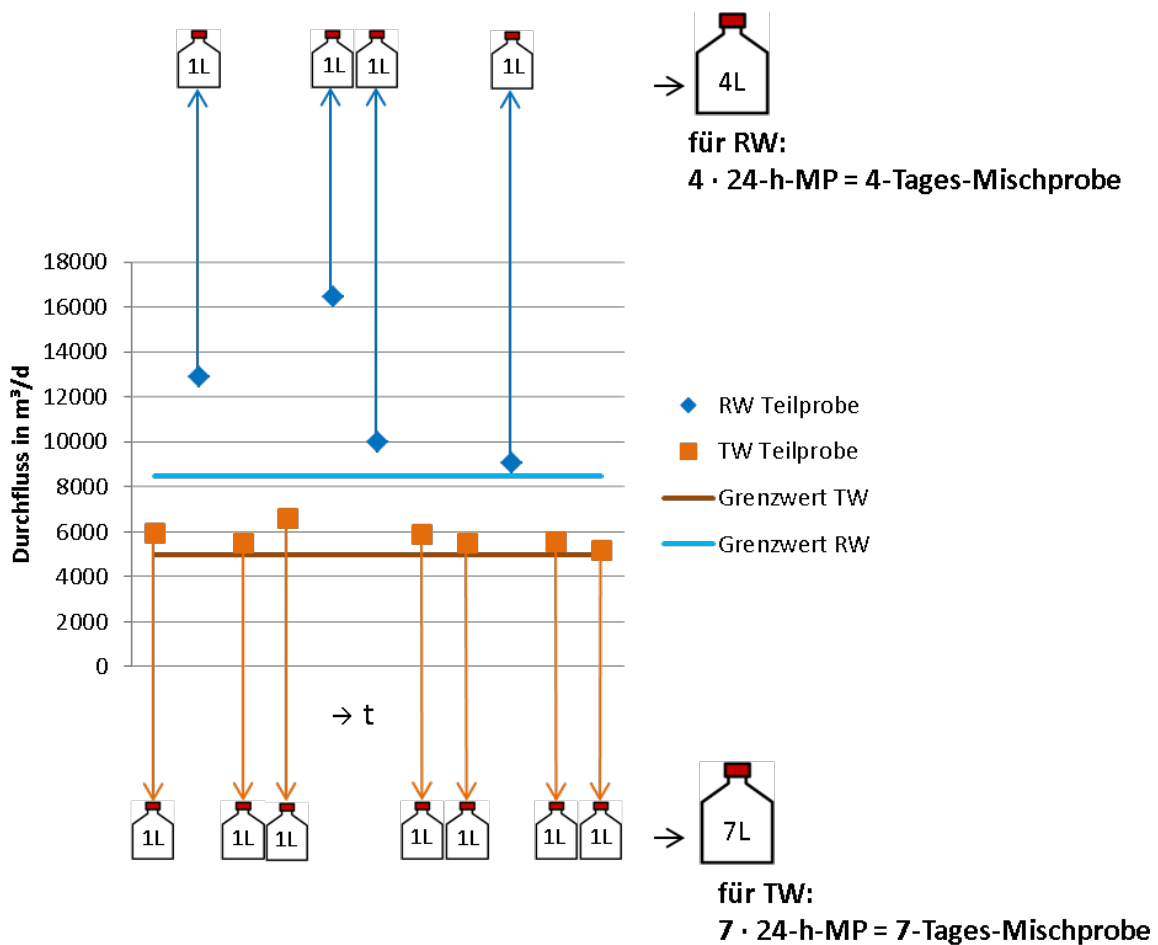
Für Kläranlagen im Mischsystem wurde eine getrennte Probenahme bei Trocken- und Regenwetterzufluss durchgeführt. Von den „Mischsystem-Anlagen“ mussten drei aus verfahrenstechnischen Gründen wie „Trennsystem-Anlagen“ beproben. Für die verbleibenden 23 „Mischsystem-Anlagen“ wurden im Idealfall monatlich zwei Proben, eine Trocken- und eine Regenwetterprobe, entnommen, um Schadstoffe mit unterschiedlichen Herkunftsbereichen (Schmutzwasser/Regenwasser) sicher erfassen zu können.

Die Entscheidung, ob eine Tagesmischprobe dem Trocken- oder Regenwetterpool zuzuordnen ist, wurde anhand des Tageszuflusses zur jeweiligen Anlage getroffen. Für die Unterscheidung der Zuflusssituation wurde der Faktor 1,5 (Regenwetterzufluss entspricht mindestens dem 1,5-fachen des Trockenwetterzuflusses) eingeführt. In der Umsetzung hat sich gezeigt, dass dieser Wert in Anlagen mit einem geringen Mischsystemanteil nicht erreicht werden konnte. Daher wurde dieser Faktor kläranlagenspezifisch festgelegt und im Laufe der Untersuchungen bei Bedarf angepasst. Die Faktoren variierten zwischen 1,2 und 2,6.

Um eine für die Analytik ausreichende Wassermenge zu erreichen, sollten die monatlichen Trockenproben aus mindestens drei 24-Stunden-Teilproben bestehen. Standen in einem Monat weniger Teilproben zur Verfügung, wurde die Probe nicht analysiert. Für den Regenwetterfall wurden zwei 24-Stunden-Teilproben akzeptiert, da in niederschlagsarmen Untersuchungszeiträumen sonst zu wenige Regenwetterproben anfallen würden. Durch wetterbedingte Gegebenheiten konnte nicht für jede Anlage in allen Monaten eine Regenwetter- und Trockenwetterprobe erzeugt werden. In den Wintermonaten hatten einige Kläranlagen nur Regenwetterzufluss. In den Sommermonaten konnte für einige Anlagen keine Regenwetterprobe gewonnen werden.

Abbildung 2 illustriert die Vorgehensweise bei der Erstellung der Langzeit-Mischproben.

Abbildung 2: Vorgehensweise zur Erstellung der Langzeit-Mischproben

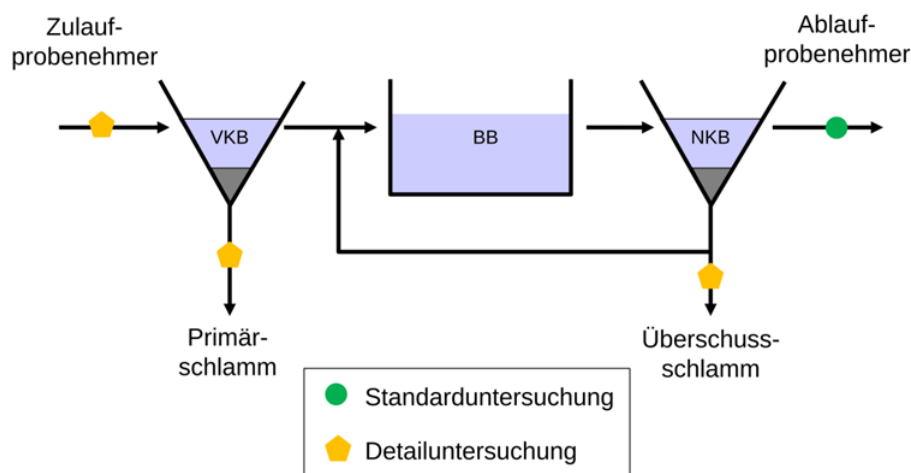


MP – Mischprobe; RW – Regenwetter; TW – Trockenwetter
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Eine Beprobung der Kläranlagenabläufe hat bei allen Anlagen stattgefunden. An fünf ausgewählten Kläranlagen wurden zusätzlich die Zuläufe und die Schlammströme (Primär- und Überschussschlamm) untersucht. Bei den „Mischsystem-Anlagen“ fand eine Unterscheidung zwischen Regen- und Trockenwetterproben für den Zulauf und den Primärschlamm statt. Ziel dieser Untersuchungen war es, Handlungsoptionen auf der Kläranlage quantitativ darzustellen und Erkenntnisse zum Umweltverhalten der Stoffe zu gewinnen. Zusätzlich sollte über eine überschlägige Bilanzierung der Massenströme eine Plausibilisierung der Analyseergebnisse erreicht werden.

Die Probenahmestellen sind in Abbildung 3 skizziert. Ablaufproben wurden immer nach der letzten Behandlungsstufe entnommen. In der Regel war dies der Ablauf der Nachklärung.

Abbildung 3: Probenahmestellen in den kommunalen Kläranlagen



VKB – Vorklärbecken; BB – Belebungsbecken; NKB – Nachklärbecken
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

2.1.3.2 Beprobungskonzept

In enger Abstimmung mit UBA und unter Berücksichtigung des Finanzrahmens wurde ein zeitlich abgestuftes Beprobungskonzept für die Biozidwirkstoffe entwickelt. Die Kläranlagen wurden in Gruppen mit unterschiedlichen Beprobungsrhythmen zusammengefasst. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über den Beprobungsrhythmus der einzelnen Kläranlagen.

Tabelle 4: Beprobungsrhythmus der Kläranlagen

Anzahl	Beprobungsrhythmus
19 (eine davon im TS)	<ul style="list-style-type: none"> • 6 Proben/a, Probenahme im 2- monatlichen Rhythmus, • Beginn im November 2017, • nur Ablaufbeprobung
3 (eine davon im TS)	12 Proben/a; Probenahme im monatlichen Rhythmus, Beginn Oktober oder November 2017, 12 x Zulauf, 12 x Ablauf, 2 x Primärschlamm und 2 x Faulschlamm
2 (eine davon im TS)	4 Proben/a; Probenahme jahreszeitlicher Rhythmus, Beginn Oktober oder November 2017, weitere Proben im Januar, April, Juli (Ziel: pro Jahreszeit eine Probe) 4 x Zulauf, 4 x Ablauf, 2 x Primärschlamm und 2 x Faulschlamm
5	4 Proben/a, Probenahme jahreszeitlicher Rhythmus, Beginn Oktober oder November 2017, weitere Proben im Januar, April, Juli (Ziel: pro Jahreszeit eine Probe); nur Ablaufbeprobung

TS = Trennsystem

Aufgrund der Nachholtermine für ausgefallene Regen- bzw. Trockenwetterproben konnte nicht bei allen Kläranlagen das ursprünglich geplante Beprobungskonzept realisiert werden. Insbesondere bei den Anlagen, die viermal im Jahr beprobt werden sollten, konnte nicht jede Jahreszeit erfasst werden.

2.1.3.3 Durchführung

Um zu gewährleisten, dass die Probenahmestrategie an allen Kläranlagen einheitlich umgesetzt wird, wurde das Kläranlagenpersonal, das für die Probenahme verantwortlich war, vor Ort

persönlich eingewiesen. Weiterhin wurde jeder Probensendung eine ausführliche Schritt für Schritt Anleitung beigelegt. Alle Kläranlagen hatten Tiefkühltruhen mit ausreichendem Volumen, um zu gewährleisten, dass die Proben tiefgekühlt gelagert werden konnten.

Die Sammlung der Tagesmischprobe erfolgte nicht auf allen Anlagen in den empfohlenen Edelstahlgefäßen. Der Grund dafür war, dass die Routinen auf den Kläranlagen möglichst unverändert bleiben sollten. Dort, wo ein problemloser Austausch der Kunststoffflaschen möglich war, wurden die Empfehlungen umgesetzt.

Für den Transport der gefrorenen 7-Tage-Mischprobe in den 10-L-Edelstahlkannen wurden isolierte Sperrholzkisten (Abbildung 4) entwickelt und während des gesamten Monitorings verwendet.

Abbildung 4: Transportkisten für die gefrorenen 7-Tage-Mischproben



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Zur Dokumentation wurde für jede 7-Tage-Mischprobe ein Probenahmeprotokoll erstellt, in dem die Entstehung der 7-Tages-Mischprobe mit Datum, Probenahmeort, Wettersituation und Abfluss protokolliert wurde.

Die Probenahme begann für die ersten Anlagen im Oktober 2017. Die auf einzelnen Anlagen auftretenden Anfangsschwierigkeiten bei der Umsetzung der Probenahmestrategie und technisch bedingten Verzögerungen, wurden durch eine Verlängerung des Untersuchungszeitraums kompensiert. Die Probenahme endete im April 2019.

Tabelle 5 zeigt die Verteilung der Proben auf die Probenahmeorte. Ursprünglich wurde geplant, insgesamt 398 Abwasserproben und 26 Schlammproben zu analysieren. Im Laufe der Projektbearbeitung und in Abstimmung mit dem Auftraggeber wurden mehr Schlammproben analysiert, sodass letztendlich die Analyseergebnisse aus 379 Wasserproben und 58 Schlammproben vorlagen. Die Gesamtanzahl der Proben zum Projektende (insg. 437 Proben) war um 13 Proben höher als zu Projektbeginn (424 Proben) geplant.

Tabelle 5: Anzahl der Probe je Probenahmeort und -art

	SOLL-Anzahl			IST-Anzahl		
	insg.	RW	TW	insg.	RW	TW
Zulauf	72	28	44	65	19	46
Ablauf	326	152	174	314	132	182
Primärschlamm	16	6	10	26	8	18
Überschussschlamm	10	-	-	32	-	-

Im Rahmen der Projektplanung war vorgesehen, dass die Beprobung der Wasser- und Schlammströme auf den fünf für Detailuntersuchungen ausgewählten Kläranlagen zeitgleich stattfindet. D.h. an demselben Tag, an dem die TW- bzw. RW-Teilprobe im Ablauf genommen wurde, sollte eine Probe aus dem Zulauf und Primärschlamm gezogen werden. Obwohl dieses Ziel mehrfach mit dem Kläranlagenpersonal besprochen wurde, konnte es nicht für alle Kampagnen erreicht werden.

Die Primärschlämme der Mischsystem-Anlagen wurden eingefroren und am Ende des 7-Tage Zyklus aufgetaut, homogenisiert und in 1 L-PE-Flaschen abgefüllt und anschließend an das Labor versandt. Auf einer Anlage wurden nur Stichproben gezogen.

Die Überschussschlammproben wurden als Stichproben einmal monatlich, unabhängig von der Wettersituation genommen, da sie über die Verweilzeit im System eine Langzeitprobe repräsentieren. Die Probenahme erfolgte in 1 L-PE-Flaschen. Der Versand erfolgte als gekühlte frische Probe.

2.2 Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen

Neben den Kläranlagen wurden ausgewählte Regenwassereinleitungen im Trennsystem (zwei Regenklärbecken (RKB)) und Mischwasserentlastungen im Mischsystem (sechs Regenüberlaufbecken (RÜB)) untersucht. In RKB wird der Niederschlagsabfluss von versiegelten Flächen vor Einleitung ins Oberflächengewässer durch Sedimentation behandelt. RKB kommen in der Regel zum Einsatz, wenn anzunehmen ist, dass Flächen signifikant belastet sind; z.B. Straßen- und Hofflächen in Gewerbegebieten. Die RÜB sind Bauwerke im Mischsystem, die Mischwasser (Schmutz- und Regenwasser) speichern und gedrosselt an die Kläranlage weiterleiten. Wenn die Speicherkapazität der Becken erschöpft ist, wird nachfließendes Mischwasser entlastet.

Beide Bauwerke sind ein wichtiger Eintragspfad für Stoffe in die Gewässer. Für diesen Bereich lagen für die Probenahmen und Probenaufbereitung, sowie die Analytik, bereits Erfahrungen vor. Dennoch wurde eine eigenständige Etablierungsphase durchgeführt.

2.2.1 Auswahl der Standorte und Charakterisierung

In Zusammenarbeit mit den Ländern wurden zum Projektbeginn drei Mischwasserentlastungsanlagen und zwei Regenklärbecken für die Beprobung ausgewählt. Die Auswahl erfolgte nach den folgenden Kriterien:

- ▶ Standort auf den Kläranlagen oder in unmittelbarer Nähe,
- ▶ Verteilung von Mischsystem und Trennsystem,

- ▶ Kooperationsbereitschaft der Anlagenbetreiber (Übernahme der Beprobung durch das Personal vor Ort),
- ▶ notwendige Infrastruktur (Stromanschluss, Stellfläche für die Probenahmeeinrichtung; Entlastungsmessung und Datenaufzeichnung) vorhanden,
- ▶ langjährige Daten zum Einstau- und Entlastungsverhalten verfügbar,
- ▶ gute Zugänglichkeit.

Die ausgewählten Mischwasserentlastungsanlagen befinden sich auf drei Kläranlagen des Vorhabens. Für zwei der Kläranlagen wurde neben dem Ablauf auch der Zulauf und die Schlammströme beprobt.

Als Standorte der Regenwassereinleitungen wurden zwei RKB ausgewählt. Für beide Standorte lagen aus vorangegangenen Untersuchungen (Kemper et al. 2018, Grotehusmann et al. 2010) umfangreiche Informationen zum Einzugsgebiet und zu Stoffkonzentrationen im Regenwasser vor.

Im Laufe der Projektbearbeitung wurde klar, dass aufgrund von hydrologischen Gegebenheiten (Trockenheit) und technischen Problemen die ursprünglich angestrebte Probenanzahl (jeweils 10 Proben pro Standort) für die RÜB mit den drei vorgesehenen Anlagen nicht erreicht werden kann. Deswegen wurden gegen Ende drei weitere Standorte auf das ausgewählte Parameterspektrum untersucht. Die Standorte wurden zeitgleich mit dem KA-Monitoring im Rahmen von einem Forschungsprojekt im Auftrag des Bayerischen Landesamts für Umwelt (Fuchs und Nickel 2019) beprobt, wodurch keine zusätzlichen Kosten entstanden sind und sich Synergien ergeben haben. Somit wurden in diesem Vorhaben insgesamt zwei RKB und sechs RÜB betrachtet.

Eine Übersicht der Standorte sowie die Charakteristik der Anlagen findet sich in Tabelle 6. Eine detaillierte tabellarische Beschreibung der einzelnen Anlagen mit spezifischen Angaben zur Beckencharakteristik, zum Einzugsgebiet und zu den Einstellungen der Messeinrichtung befindet sich in Anhang A.1.

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Anlagen

Standort	Typ	Bauart	Volumen in m ³	Einzugsgebietscharakter
RKB1	DB	Rechteckbecken, offen	650	Gewerbegebiet
RKB2	DB	Rechteckbecken, offen	325	Verkehrsflächen, wenig Wohngebiet
RÜB1	DB	Rechteckbecken, offen	380	Städtisch
RÜB2	DB	Rechteckbecken, offen	1.250	Städtisch
RÜB3	DB	Rundbecken, offen	1.414	Städtisch
RÜB4	DB	Rechteckbecken, geschlossen	450	Ländlich geprägtes Wohngebiet
RÜB5	FB	Rechteckbecken, geschlossen	840	Ländlich geprägter Ortsteil
RÜB6	DB	2 Rundbecken, offen	2.800	Städtisch

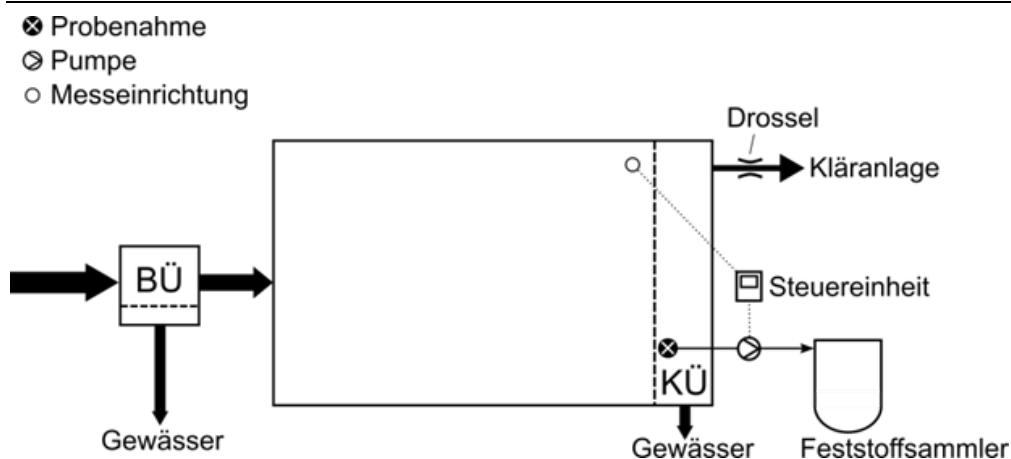
DB = Durchlaufbecken; FB = Fangbecken

2.2.2 Probenahmestrategie: Volumenproportionale Beprobung mit Feststoffsammlern

Das Institut für Wasser- und Gewässerentwicklung hat sich in den vergangenen 10 Jahren intensiv mit dem Monitoring von Regenwasserbehandlungsanlagen und dem Eintrag von Schadstoffen aus urbanen Gebieten befasst (z.B. Fuchs et al. (2010); Eyckmanns-Wolters et al. (2013); Fuchs et al. (2014); Kemper et al. (2015)). Hierzu wurde ein neuartiges Probenahmesystem mit Feststoffsammlern entwickelt, das über die Herstellung einer „Langzeitmischprobe“ eine sichere Abschätzung mittlerer Konzentrationen erlaubt. Durch das Mischproben-Konzept wurde gewährleistet, dass mittlere Konzentrationen sicher abgeleitet werden können und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von schwer interpretierbaren Extremwerten minimiert wurde.

Im Rahmen des Vorhabens wurden die Entlastungsabflüsse der RKB und der Mischwasserbehandlungsanlagen ereignisbasiert und proportional zum Entlastungsvolumen beprobt. Für die Beprobung von ereignisbasierten Entlastungsabflüssen wurden großvolumige Feststoffsammler an den ausgewählten Standorten installiert. Nur an einem der beiden RKB erfolgte die Probenahme mittels eines automatischen Probennehmers. Die Abbildung 5 zeigt schematisch die Probenahme mit Feststoffsammler am Klärüberlauf eines RÜB.

Abbildung 5: Probenahme mit Feststoffsammler am Klärüberlauf eines RÜB



BÜ = Beckenüberlauf, KÜ = Klärüberlauf
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Die Ansteuerung der Probenahme erfolgte über Messsignale, die von den üblichen Messeinrichtungen (Ultraschall- oder Drucksonden) an eine für diesen Anwendungsfall entwickelte Steuerungseinheit weitergeleitet wurden. Dort wurde der Entlastungsabfluss berechnet und die Probenahmepumpe nach definierten Volumenintervallen aktiviert. Durch eine geeignete Konfiguration der Teilproben und Intervalle wurden Entlastungsereignisse über ihre gesamte Dauer repräsentativ beprobt. Der Sammelbehälter fasst Mischproben mit einem Volumen von bis zu 950 L. Das gesammelte Probenmaterial war auch bei kleinen Entlastungsereignissen und geringerem Volumen ausreichend für eine umfangreiche Schadstoffanalytik.

Alle Komponenten des Feststoffsammlers mit langer Kontaktzeit zur Probe (Tank, Hähne) waren in Edelstahl ausgeführt, um Minder- bzw. Mehrbefunde aufgrund von Adsorptions- und Desorptionsprozessen zu minimieren.

In Tabelle 7 sind die verwendeten Messsignale für die Ansteuerung der volumenproportionalen Beprobung und Methoden Abflussberechnung zusammengefasst.

Tabelle 7: Messsignale für die Ansteuerung der volumenproportionalen Beprobung und die Abflussberechnung

Standort	Messeinrichtung	Signal	Abflussberechnung
RKB1	NIVUS Durchflussmessung Zulauf	Durchfluss	Linear
RKB2	Abflussmessung im Zulaufkanal	Abfluss	OCMpro
RÜB1	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Wasserstand	Poleni-Formel
RÜB2	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Wasserstand	Poleni-Formel
RÜB3	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Wasserstand	Polynom
RÜB4	Ultraschallsonde im Zulauf	Wasserstand	An Kennlinie gefittetes Polynom
RÜB5	Stauschild-Winkelgeber	Winkel	Lineare Kennlinie
RÜB6	Ultraschallsonde in Becken	Abfluss	Linear

Für die Probenahme kamen leistungsstarke Tauchpumpen zum Einsatz.

Nach dem Entlastungsereignis wurde aus dem Feststoffsammler eine homogenisierte Mischprobe entnommen. Zur Homogenisierung wurde die Probe im Behälter mit einer Tauchpumpe ca. 5 Minuten umgewälzt. Mit einem Schöpfer wurden Stichproben entnommen und in vier Probeflaschen abgefüllt (Abbildung 6):

- ▶ 2 L PE-Flasche für konventionelle Abwasserparameter,
- ▶ 2 L Braunglasflasche für organische Schadstoffe,
- ▶ 0,25 L LDPE-Flasche mit Säurevorlage (2,5 mL einer 1:1 verdünnten konz. Salpetersäure) für Schwermetalle,
- ▶ 0,1 L Duranglasflasche mit Säurevorlage (2 mL einer 1:1 verdünnten konz. Salpetersäure) und 1 mL Kaliumdichromat-Lösung (1,25 g K₂Cr₂O₇ in 250 mL 1:1 verdünnter konz. Salpetersäure) für Quecksilber.

Nach der Probenahme wurde der Feststoffsammler entleert und gereinigt.

Abbildung 6: Homogenisierten Mischprobeentnahme aus dem Feststoffsammler



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Für jede Probenahme wurde ein Protokoll geführt. Das Probenahmepersonal wurde anhand einer Probenahmenvorschrift in die Vorgehensweise eingewiesen. Die Proben wurden kühl aufbewahrt und bei Probenahmen von Montag bis Mittwoch unmittelbar am Folgetag versandt. Bei Probenahmen von Donnerstag bis Freitag wurden die Proben über das Wochenende kühl gestellt und am nächsten Werktag versendet. Für den Versand der Proben wurden isolierte Transportboxen mit Kühlakkus entwickelt (Abbildung 7).

Abbildung 7: Transportbox für die homogenisierten Mischproben



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

2.3 Parameterauswahl

Die Liste der zu analysierenden Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte wurde durch das UBA vorgegeben. Die Auswahl basiert auf der Publikation „Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? – Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide“, deren Ergebnisse in UBA-Text 15/2017 zusammengefasst sind (UBA 2017). In der Studie wurde eine Priorisierung von Biozid-Wirkstoffen anhand von Kriterien wie registrierte Produkte in Deutschland und Anwendungsgebiete, aber auch Umweltverhalten (Persistenz) und ökotoxikologische Relevanz getroffen. Aus den in dieser Studie priorisierten Stoffen wurden in einem ersten Schritt drei Verbindungen eliminiert, für die nach den am TZW vorliegenden Erfahrungen mit vertretbarem Aufwand keine Analyseverfahren entwickelt werden können, die über die erforderliche Nachweisempfindlichkeit und Zuverlässigkeit verfügen. Gestrichen wurden die drei Verbindungen Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ADBAC), Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) und 2-Pyridinsulfonsäure (als Transformationsprodukt von verschiedenen Metall-Pyridithionen).

In Tabelle 8 sind die 23 Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte zusammengestellt, für die im laufenden Projekt Analyseverfahren für die Untersuchung von Abwasserproben entwickelt bzw. optimiert wurden. Die ausgewählten Biozide gehören zu den Gruppen der Desinfektionsmittel, Materialschutz- und Konservierungs-, sowie Schädlingsbekämpfungsmittel. Die Tabelle enthält neben den Namen und CAS-Nummern der Stoffe auch Angaben zu den Qualitätskriterien, die in der o. g. Studie anhand von Umweltqualitätsnormen oder PNEC-Werten abgeleitet wurden. Diese Kennwerte geben einen Anhaltspunkt, welche Bestimmungsgrenzen bei der Methodenentwicklung bzw. -optimierung erreicht werden sollten.

Für die ausgewählten Stoffe wurden zunächst Referenzsubstanzen größtmöglicher Reinheit beschafft. Anschließend wurde geprüft, inwieweit sich die Substanzen mit bereits etablierten Analyseverfahren erfassen lassen. Da dies aufgrund der sehr unterschiedlichen und spezifischen Eigenschaften der ausgewählten Stoffe (teilweise sehr hohe Polarität und teilweise sehr hohe Hydrophobizität) nur in sehr wenigen Fällen möglich war, wurden neue Verfahren erprobt. Dabei wurde versucht, die 23 Stoffe mit so wenig Einzelverfahren wie möglich zu erfassen, ohne dass die Qualität der analytischen Bestimmung beeinträchtigt wurde. Das Ergebnis dieser Methodenentwicklung waren vier verschiedene Analyseverfahren – drei, die auf einer Bestimmung mittels HPLC-MS-MS basieren, und eines, das auf einer Bestimmung mittels GC-MS-MS basiert. Die entwickelten Verfahren werden detailliert im Abschnitt 2.4 dargestellt.

Im Laufe des Projektes wurde festgestellt, dass ein weiterer Biozid-Wirkstoff und zwei weitere Biozid-Metaboliten ohne zusätzlichen finanziellen Aufwand mitbetrachtet werden können, so dass seit Mai 2018 auch noch zusätzlich Analyseergebnisse für die Stoffe 2-Methyl-3-isothiazolinon, Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid vorliegen. Somit ergibt sich eine Gesamtanzahl von 26 Bioziden die im Rahmen dieses Vorhabens untersucht wurden.

Zusätzlich zu den gelisteten Stoffen, wurden in den Wasser- und Schlammproben klassische Abwasserparameter analysiert. Sie erlauben die Beschreibung und eine zuverlässige Einschätzung des Betriebsverhaltens der untersuchten Anlagen und konnten als Plausibilisierungsgröße und Interpretationshilfe für die Schadstoffanalytik genutzt werden.

Bei den fünf Kläranlagen, die einer detaillierten Untersuchung unterlagen, wurden in den Zu- und Abläufen:

- ▶ Leitfähigkeit (LF), Säurekapazität ($KS_{4,3}$),
- ▶ abfiltrierbare Stoffe (AFS_{ges}), Glühverlust (GV),
- ▶ gesamter und gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_{ges} , CSB_{gel}),
- ▶ gesamter organischer Stickstoff (Norg), gesamter gebundener Stickstoff (N_{ges}), Ammonium-Stickstoff (NH_4-N), Nitrit-Stickstoff (NO_2-N) und Nitrat-Stickstoff (NO_3-N),
- ▶ gesamter Phosphor (P_{ges}), Phosphat-Phosphor (PO_4-P),
- ▶ und Eisen (Fe) analysiert.

In den Schlammproben wurden GV, P_{ges} , Kupfer (Cu), Aluminium (Al), Eisen (Fe) und Zink (Zn) als Begleitgrößen analysiert.

In den Ablaufproben aller Kläranlagen wurden die Parameter Ammonium-Stickstoff (NH_4-N) und Nitrat-Stickstoff (NO_3-N) analysiert, um einen Indikator für den Funktionszustand der biologischen Stufe der Anlagen zu haben.

Anhand der Begleitparameter können neben anlageninternen Prozessen auch Einflüsse aus dem Einzugsgebiet erkannt werden, wie z. B. die Auswirkung von Regenwasserzufluss (LF, CSB, NH₄-N), Außengebietseinflüsse (AFS, GV) oder saisonal erhöhte Fremdwasserzuflüsse (CSB, NH₄-N). Phosphor wurde als verlustfreie Bilanzierungsgröße analysiert.

In den Proben der Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen wurden die folgenden Begleitparameter gemessen:

- ▶ Trockenrückstand (TR), abfiltrierbare Stoffe gesamt (AFS_{ges}), abfiltrierbare Stoffe zwischen 63 – 2000 µm (AFS_{grob}), abfiltrierbare Stoffe < 63 µm (AFS₆₃), Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe < 63 µm (GV_{AFS63}), Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe 63 – 2000 µm (GV_{AFSgrob}),
- ▶ pH-Wert, LF, Ks_{4,3},
- ▶ CSB_{ges}, CSB_{gel},
NH₄-N, NO₃-N, N_{ges},
ortho-Phosphat-Phosphor (o-PO₄P) und P_{ges}.

Tabelle 8: Priorisierte Biozid-Wirkstoffe und –Transformationsprodukte (TP) und deren Qualitätskriterien (UBA 2017)

Gruppe	Stoff	CAS-Nr.	Qualitätskriterium in µg/L
Desinfektionsmittel	Diclosan	3380-30-1	0,93 (PNEC _{Wasser})
	Methyl-Diclosan (TP von Diclosan)	4640-07-7	0,93 (PNEC _{Wasser} von Diclosan)*
	Triclosan	3380-34-5	0,02 (JD-UQN), 0,05 (PNEC _{Wasser})
	Methyl-Triclosan (TP von Triclosan)	4640-01-1	0,02 (JD-UQN von Triclosan)*
	Imazalil	35554-44-0	1,1 (PNEC _{Wasser})
Materialschutz-/ Konservierungsmittel	1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on	2634-33-5	1,1 (PNEC _{Wasser})
	2-Octyl-3-isothiazolinon	26530-20-1	0,0071 (PNEC _{Wasser})
	Carbendazim	10605-21-7	0,2 (JD-UQN), 0,15 (PNEC _{Wasser})
	2-Aminobenzimidazol (TP von Carbendazim)	934-32-7	0,2 (JD-UQN von Carbendazim)*
	Diuron	330-54-1	0,2 (JD-UQN)
	2-Methyl-3-isothiazolinon	2682-20-4	3,9 (PNEC _{Wasser})
	Isoproturon	34123-59-6	0,3 (JD-UQN)
	Propiconazol	60207-90-1	1 (JD-UQN), 6,8 (PNEC _{Wasser})
	Tebuconazol	107534-96-3	1 (PNEC _{Wasser})
	1,2,4-Triazol (TP diverser Azolfungizide, u.a. Propiconazol)	288-88-0	1 (JD-UQN von Propiconazol)*
	Thiabendazol	148-79-8	1,2 (PNEC _{Wasser})
	Terbutryn	886-50-0	0,065 (JD-UQN)
	Terbutryn-Desethyl (TP von Terbutryn)	30125-65-6	0,065 (JD-UQN von Terbutryn)*
Terbutryn-Sulfoxid (TP von Terbutryn)	82985-33-9	0,065 (JD-UQN von Terbutryn)*	
Schädlingsbekämpfungsmittel	Brodifacoum	56073-10-0	0,04 (PNEC _{Wasser})
	Diethyltoluamid (DEET)	134-62-3	4,3 (PNEC _{Wasser})
	Difethialon	104653-34-1	0,0044 (PNEC _{Wasser})
	Imidacloprid	138261-41-3	0,002 (JD-UQN), 0,0048 (PNEC _{Wasser})
	Permethrin	52645-53-1	0,000094 (PNEC _{Wasser})
	Permethrinsäure (DCVA, cis/trans, TP diverser Pyrethroide, z. B. Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin)	55701-05-8	15 (PNEC _{Wasser})
	Prallethrin	103065-19-6	0,0062 (PNEC _{Wasser})

TP: Transformationsprodukt

*) Verwendung des PNEC-Wertes oder der JD-UQN der Ausgangssubstanz (in Anlehnung an UBA (2017))

2.4 Analytische Bestimmung der Biozid-Wirkstoffe und Transformationsprodukte

Im Rahmen des Monitoring-Programms wurden die Proben aus den Zu- und -Abläufen der kommunalen Kläranlagen, sowie die entnommenen Klärschlämme, auf insgesamt 26 Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte untersucht. In den folgenden Kapiteln wird die Behandlung der Abwasser- und Feststoffproben am TZW, sowie die zur Bestimmung der einzelnen Parameter angewendeten Analyseverfahren, detailliert beschrieben. Es sind Multi-Methoden zur Anwendung gekommen, mit denen eine größere Anzahl an Stoffen gemeinsam erfasst werden können. Abschließend werden die Ergebnisse der Methodenvalidierung, bei der die Verfahrensparameter bestimmt wurden, vorgestellt. Die resultierenden Bestimmungsgrenzen der Methoden orientieren sich an den zu erwartenden Konzentrationen der Wirkstoffe bzw. Transformationsprodukte in Kläranlagenabläufen.

2.4.1 Behandlung der Abwasserproben

Die Abwassermischproben der Kläranlagenzuläufe und -abläufe erreichten das TZW in gefrorenem Zustand in Edelstahlgefäßen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur innerhalb von ein bis zwei Tagen aufgetaut (Abbildung 8, links). Aus den Edelstahlgefäßen wurden die aufgetauten Proben unter wiederholtem Aufschütteln in Braunglasflaschen (für die Bestimmung der organischen Parameter) bzw. in PE-Flaschen (für die Bestimmung der Schwermetalle) umgefüllt (Abbildung 9). Dabei wurde darauf geachtet, dass die Proben vor dem Umfüllen weitgehend homogenisiert sind, um zu gewährleisten, dass alle Teilproben repräsentativ für die Gesamtprobe stehen. Für die organischen Parameter war keine Probenstabilisierung mit Chemikalien notwendig. Die Teilproben für die Schwermetallanalytik wurden zur Stabilisierung mit konzentrierter Salpetersäure (1 Vol-%) angesäuert. Bis zur Analyse wurden die Proben kühl bei 4 °C gelagert (Abbildung 8, rechts).

Nach dem Umfüllen wurden die Edelstahlgefäße zunächst intensiv mit Trinkwasser und demineralisiertem Wasser gespült und abschließend mit Isopropanol gereinigt. Nach dem Trocknen standen sie dann für die nächste Probenahme zur Verfügung.

Abbildung 8: Auftauen der Wasserproben in den Edelstahlgefäßen (links) und Lagerung der abgefüllten Proben in der Kühlkammer (rechts)



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 9: Umfüllen einer Wasserprobe aus dem Edelstahlgefäß in eine Braunglasflasche (links) und eine PE-Flasche (rechts)



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

2.4.2 Aufbereitung der Klärschlammproben

Die Klärschlammproben, die in 1 L-Kunststoffbehältnissen angeliefert wurden, wurden zunächst in Zentrifugenbecher aus Edelstahl überführt und durch Zentrifugieren mit einer Standzentrifuge (Sigma 8KS) teilentwässert. Die partikelfreie Wasserphase wurde dekantiert und verworfen (siehe Abbildung 10). Der verbleibende Klärschlammrest wurde eingefroren und gefriergetrocknet (Laborgefrier- und Gefriergetrocknungsanlage LSCplus, Firma Christ). Abschließend wurden die gefriergetrockneten Klärschlämme mit Hilfe einer Kugelmühle (Planeten-Kugelmühle, Firma Fritsch) gemahlen und homogenisiert. Der Wassergehalt der Proben wurde anhand der Masse der Originalprobe und der Masse der gefriergetrockneten Probe berechnet.

Abbildung 10: Klärschlammproben in den Zentrifugenbechern: Vor dem Zentrifugieren (links) und nach dem Zentrifugieren und Abdekantieren der Wasserphase (rechts)



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

2.4.3 Analyseverfahren zur Bestimmung der Biozid-Wirkstoffe und - Transformationsprodukte

2.4.3.1 Bestimmung mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie

Die Bestimmung von Diuron, Isoproturon, Terbutryn, Terbutryn-Desethyl, Terbutryn-Sulfoxid, Carbendazim, Diethyltoluamid (DEET), Diclosan (DCPP), Imazalil, Imidacloprid, 2-Octyl-3-isothiazolinon (OIT), Permethrinsäure, Prallethrin, Propiconazol, Tebuconazol, Thiabendazol und Triclosan erfolgte aus der Gesamtwasserprobe mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS-MS) nach online-Festphasenanreicherung mit einem PAL-Autosampler (Firma CTC-Analytics). Vor der Anreicherung wurden die Kläranlagenzuläufe im Verhältnis 1:5 mit Trinkwasser verdünnt, die Kläranlagenabläufe wurden unverdünnt analysiert. 5 mL Wasserproben wurden mit methanolischen Lösungen verschiedener interner Standards (Carbendazim-d4, DEET-d10, Diuron-d6, Imazalil-d5, Imidacloprid-d4, Isoproturon-d6, OIT-d17, Propiconazol-d5, Tebuconazol-d9, Terbutryn-d5, Thiabendazol-d4 und Triclosan-d3) versetzt, automatisiert mittels online-SPE auf der Festphase angereichert und eluiert. Das Eluat gelangte dann direkt in das HPLC-System, wo die Trennung und Detektion der Zielverbindungen stattfand. Durch das kleine Anreicherungsvolumen kann die Gesamtwasserphase analysiert werden, da nur sehr wenige partikuläre Bestandteile der Abwasserproben auf die Anreicherungskartuschen gelangen. Bei der anschließenden Elution kommen diese Partikel ebenfalls mit dem organischen Lösemittel in Kontakt, so dass bei diesem Verfahren auch die auf den Partikeln sorbierten Zielverbindungen erfasst werden.

Für die Analyse der Klärschlämme wurden 100 mg der gefriergetrockneten Probe mit Aceton im Ultraschallbad (Sonorex, Firma Bandelin) extrahiert und anschließend zentrifugiert (Sigma 8KS). Der Extrakt wurde eingeeengt und in 100 µL Methanol rückgelöst. Für die weitere Analytik wurde der methanolische Extrakt in 10 mL Leitungswasser gegeben und in der für die Wasserproben beschriebenen Weise analysiert. Aus den Feststoffproben wurden mit dieser Methode zusätzlich die Substanzen Brodifacoum und Difethialon analysiert. Die Analytik der beiden Substanzen aus Abwasser erfolgte mit einer separaten Methode (siehe Kapitel 2.4.3.3). Für Prallethrin, Permethrinsäure, Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid war das Analyseverfahren für Feststoffe nicht geeignet. Diese Parameter konnten daher in Klärschlammproben nicht analysiert werden. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC-MS-MS-Analyse sind in Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 9: Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und - Transformationsprodukten in Abwasserproben

Probenvolumen:	5 mL
pH-Wert:	Original
Autosampler:	PAL RTC (PAL System)
Anreicherungskartusche:	C18HD (18,5 mg C18-Material, Gerstel)
Konditionierung:	1 mL Methanol 2 mL HPLC-Wasser
Elutionsmittel:	Gradient Wasser – Methanol, s. Eluentenprogramm der HPLC-Methode

Tabelle 10: Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und - Transformationsprodukten in Feststoffen

Feststoffmenge:	100 mg
Extraktionsmittel:	Aceton
Extraktionsvolumen:	2 x 5 mL
Ultraschallbehandlung:	15 min
Zentrifugieren:	5000 rpm 15 min 12 °C
Endvolumen:	5 mL

Tabelle 11: HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und - Transformationsprodukten

HPLC-System:	HPLC 1290 (Agilent Technologies)		
Injektionsvolumen:	5 mL		
Trennsäule:	X-Bridge Peptide BEH C18, 150 mm x 2,1 mm; 3,5 µm (Waters)		
Temperatur:	40 °C		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 1 mM Ammoniumformiat + 0,1% Ameisensäure B: Methanol + 1 mM Ammoniumformiat + 0,1% Ameisensäure		
Eluentenprogramm:	0 min:	70% A	30% B
	2 min:	45% A	55% B
	9 min:	35% A	65% B
	10 min:	0% A	100% B
	20 min:	0% A	100% B
	21 min:	70% A	30% B
	26 min:	70% A	30% B
Fluss:	0,2 mL/min		
MS-MS-System:	API 5500 (SCIEX)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Ionisierungsmodus:	positiv/negativ		
Ionisierungsspannung:	+5500 V/-5500 V		

**Tabelle 12: Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Biozid-Wirkstoffen und -
Transformationsprodukten**

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z	Ionisierungs- modus
Carbendazim	192,2	132,0	89,9	positiv
Diethyltoluamid (DEET)	192,2	108,9	71,8	positiv
Diclosan (DCPP)	253,0	142,0	125,0	negativ
Diuron	233,0	71,9	46,2	positiv
Imazalil	297,0	159,0	41,1	positiv
Imidacloprid	256,1	209,1	175,1	positiv
Isoproturon	207,2	72,1	46,1	positiv
Octylisothiazolinon (OIT)	214,2	71,0	43,1	positiv
Permethrinsäure	208,9	37,0	35,0	negativ
Prallethrin	301,0	133,0	123,0	positiv
Propiconazol	342,0	159,0	69,0	positiv
Tebuconazol	308,1	70,0	43,0	Positiv
Terbutryn	242,1	71,1	67,9	positiv
Terbutryn-Desethyl	214,1	110,1	68,0	positiv
Terbutryn-Sulfoxid	258,1	202,1	68,1	positiv
Thiabendazol	202,1	175,1	131,0	positiv
Triclosan	286,9	37,0	35,0	negativ

2.4.3.2 Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan

Die Bestimmung von Permethrin und den zwei Biozid-Transformationsprodukten Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan erfolgte mittels Gaschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS-MS) nach flüssig-flüssig-Extraktion mit Cyclohexan. Vor der Extraktion wurden die Wasserproben mit Trinkwasser im Verhältnis 1:5 (Kläranlagenzulauf) bzw. 1:2 (Kläranlagenablauf) verdünnt und mit einer Lösung interner Standards (cis-Heptachlorepoxid-¹³C10 und Fenvalerat-d7, in Methanol) sowie 50 mL Aceton versetzt. Das Aceton unterstützt die Benetzung der in den Abwasserproben enthaltenen Feststoffpartikel mit Cyclohexan und führt zu einer verbesserten Extraktionsausbeute. Nach Vorbehandlung der Proben im Ultraschallbad (12 min) erfolgte die flüssig-flüssig-Extraktion mit Cyclohexan für 30 Minuten unter starkem Rühren mittels Magnetprüher. Der Lösemittel-extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel aufgereinigt und eingeeengt.

Von den gefriergetrockneten Klärschlammproben wurden 200 mg Substanz mit einer Mischung aus Acetonitril und Aceton (9:1) im Reagenzglasschüttler (Multi Reax, Heidolph) bei 2000 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Die Probe wurde anschließend zentrifugiert und aufgereinigt. Der Extraktionsschritt wurde wiederholt und die Eluate anschließend vereinigt. Der aufgereinigte Extrakt wurde wie die Extrakte der Wasserproben mittels GC-MS-MS analysiert.

Tabelle 15 und Tabelle 16 sind die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und GC-MS-MS-Analyse zusammengefasst.

Tabelle 13: Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan in Abwasserproben

Probenvolumen:	950 mL + 50 mL Aceton
pH-Wert:	original
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Extraktionsdauer	30 min
Endvolumen	0,25 mL

Tabelle 14: Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan in Feststoffen

Feststoffmenge:	200 mg
Extraktionsmittel:	Acetonitril/Aceton (9:1)
Extraktionsvolumen:	2 x 5 mL
Reagenzglasschüttler:	2000 rpm, 2 x 10 min
Zentrifugieren:	2000 rpm 15 min 18 °C
Endvolumen:	0,5 mL

Tabelle 15: GC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan

GC-MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	70 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	TR-PESTICIDE III, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Thermo)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (1 min) 10 °C/min auf 200 °C (2 min) 3 °C/min auf 250 °C 5 °C/min auf 300 °C (14 min)
Scan-Modus:	SRM (Selective Reaction Monitoring)

Tabelle 16: Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Permethrin, Methyl-Diclosan und Methyl-Triclosan

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Methyl-Diclosan	268,01	218,01	154,99
Methyl-Triclosan	301,97	251,97	188,98
Permethrin	183,04	168,07	153,06

2.4.3.3 Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon

Die beiden Rodentizide Brodifacoum und Difethialon sind sehr hydrophob, so dass Versuche zur Anreicherung auf einem Festphasenmaterial nicht erfolgreich waren. Die beiden unpolaren Verbindungen ließen sich nach der Anreicherung nicht mehr von der Festphase eluieren. Aus diesem Grund wurde zur Anreicherung der beiden Stoffe ein offline-Verfahren eingesetzt, bei dem die Wasserprobe mit einer Lösung eines internen Standards (Brodifacoum-d4) in Acetonitril versetzt und dann zunächst in einem Rotations-Vakuum-Konzentrator (RVC 2-33 IR, Firma Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH) schonend bei Unterdruck zur Trocknung eingengt wurde. Der Rückstand wurde anschließend mit 150 µL Methanol und 350 µL HPLC-Wasser wiederaufgenommen und in das HPLC-MS-MS-System injiziert. Die Proben der Kläranlagenzuläufe wurden vor der Anreicherung im Verhältnis 1:5 mit Trinkwasser verdünnt, Kläranlagenabläufe wurden unverdünnt analysiert. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC-MS-MS-Analyse sind in Tabelle 17, Tabelle 18 und Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 17: Anreicherungsbedingungen zur Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon in Abwasserproben

Probenvolumen:	10 mL		
pH-Wert:	original		
Anreicherung:	RVC 2-33 IR (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH)		
Anreicherungsbedingungen:	4,5 h:	50 °C	10 mbar
	0,5 h:	30 °C	10 mbar
Lösemittel:	150 µL Methanol + 350 µL HPLC-Wasser		

Tabelle 18: HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von Brodifacoum und Difethialon

HPLC-System:	HPLC 1290 (Agilent Technologies)		
Injektionsvolumen:	10 µL		
Trennsäule:	Kinetex 2.6 µm C18, 150 mm x 2,1 mm (Phenomenex)		
Temperatur:	40 °C		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 0,1 mM Ammoniumfluorid		
	B: Methanol		
Eluentenprogramm:	0 min:	70% A	30% B
	2 min:	45% A	55% B
	9 min:	35% A	65% B
	10 min:	2% A	98% B
	15 min:	2% A	98% B
	15,1 min:	70% A	30% B
Fluss:	0,20 mL/min		
MS-MS-System:	API 5500 (SCIEX)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Ionisierungsmodus:	Positiv		
Ionisierungsspannung:	+5500 V		

Tabelle 19: Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von Brodifacoum und Difethialon

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Brodifacoum	524,9	336,9	178,1
Difethialon	538,9	335,0	178,1

2.4.3.4 Bestimmung von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT), 2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT) und 1,2,4-Triazol

Für 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT), 2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT) und 1,2,4-Triazol ließ sich aufgrund der hohen Polarität der Verbindungen kein geeignetes Anreicherungsverfahren für die Abwasserproben finden. Gleichzeitig zeigte sich, dass die vier genannten Stoffe eine vergleichsweise hohe Empfindlichkeit bei der MS-MS-Detektion aufweisen, so dass ein Analyseverfahren mit Direktinjektion der Wasserprobe in das HPLC-MS-MS-System entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren wurde ein kleines Aliquot der Wasserprobe mit der Lösung verschiedener interner Standards (1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on-¹³C₆ und 1,2,4-Triazol-¹³C₃) in Acetonitril versetzt und ohne weitere Aufarbeitung in das HPLC-System injiziert. Die Kläranlagenzulaufproben wurden auch hier 1:5 verdünnt. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, dass keine Analyse der Gesamtwasserprobe möglich ist, da nur ein vergleichsweise kleines Volumen, das zudem feststofffrei sein sollte, injiziert wird. Aufgrund der

hohen Polarität der drei Zielverbindungen ist allerdings nicht davon auszugehen, dass eine signifikante Adsorption an Feststoffpartikel stattfindet, so dass dieser Nachteil in der Praxis nicht relevant sein sollte. Die wichtigsten Parameter der HPLC-MS-MS-Analyse sind in Tabelle 20 und Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 20: HPLC-MS-MS-Parameter zur Bestimmung von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT), 2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT) und 1,2,4-Triazol

HPLC-System:	HPLC 1290 (Agilent Technologies)		
Injektionsvolumen:	40 µL		
Trennsäule:	Luna Omega 1.6 µm Polar C18, 100 mm x 2,1 mm (Phenomenex)		
Temperatur:	30 °C		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 0,1% Ameisensäure B: Methanol + 0,1% Ameisensäure		
Eluentenprogramm:	0 min:	100% A	0% B
	3 min:	100% A	0% B
	7 min:	0% A	100% B
	14 min:	0% A	100% B
	15 min:	100% A	0% B
Fluss:	0,20 mL/min		
MS-MS-System:	API 5500 (SCIEX)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Ionisierungsmodus:	Positiv		
Ionisierungsspannung:	+5500 V		

Tabelle 21: Precursor- und Produkt-Ionen zur Analyse von 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT), 2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT) und 1,2,4-Triazol

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
2-Aminobenzimidazol	134,1	91,9	65,0
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on	152,1	133,9	108,8
2-Methyl-3-isothiazolinon	116,0	100,9	70,9
1,2,4-Triazol	70,0	43,0	28,1

2.4.4 Analyseverfahren zur Bestimmung der Begleitparameter

2.4.4.1 Bestimmung von Ammonium und Nitrat in den Kläranlagenproben

Zur Charakterisierung der Aufbereitungswirksamkeit der Kläranlagen wurden in den Wasserproben zusätzlich die beiden Parameter Ammonium und Nitrat als Begleitparameter bestimmt.

Die Bestimmung von Ammonium erfolgte mittels kontinuierlicher Fließanalyse (CFA) und spektrometrischer Detektion nach DIN EN ISO 11732. Vor der Analyse wurden die Proben filtriert und im Verhältnis 1:5 mit Trinkwasser verdünnt. Die Analyse erfolgte automatisiert mittels AutoAnalyser3 (SEAL Analytica). In einem kontinuierlich fließenden, durch Luftblasen

segmentierten Trägerstrom reagiert das Ammonium der Probe in alkalischer Lösung mit Hypochlorit. Bei der Reaktion entsteht Chloramin, welches unter Katalyse von Nitroprussid mit Salicylat zu einem blaugrünen Indophenolfarbstoff umgesetzt wird. Die Messung der Absorption der farbigen Lösung erfolgte in einem Durchflussphotometer bei 660 nm.

Die Bestimmung von Nitrat erfolgte mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-1. Auch hier wurden die Proben vor der Analyse filtriert. Eine weitere Aufbereitung der Proben war nicht notwendig. Die Messung der Nitratkonzentration der Wasserproben wurde mit einem Ionenchromatographen mit Leitfähigkeitsdetektion (Thermo) durchgeführt. Als stationäre Phase diente ein Anionenaustauscherharz. Die mobile Phase war ein Eluentengemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

2.4.4.2 Bestimmung von weiteren Begleitparametern in den Kläranlagenproben

Bei fünf Kläranlagen wurden detaillierte Untersuchungen von Begleitparametern in Zu- und Ablauf sowie in den Schlammströmen im Labor der Firma BIOPLAN durchgeführt. Tabelle 22 und Tabelle 23 geben eine Übersicht über die untersuchten Begleitparameter und die angewendeten Verfahren.

Tabelle 22: Untersuchungsmethoden in den Wasserproben

Leitfähigkeit im Wasser	DIN EN 27888
Abfiltrierbare Stoffe	DIN 38409-H2-3
Glühverlust aus abfiltrierbaren Stoffen	DIN 38409-H 2
Säurekapazität bis pH-Wert 4,3	EN 29963-1-H7
CSB	Dr. Lange Fertigtest LCK414 (Gesamtprobe mit Ultra Turrax homogenisiert)
Ammonium N	DIN 38406-E5
Nitrat N	Diazomethode, LTZ Augustenberg
Stickstoff Gesamtgehalt	DIN EN 25663 (H11)
Phosphat Gesamtgehalt	DIN EN ISO 6878
Phosphat gelöst	DIN EN ISO 6878
Eisen Gesamtgehalt	DIN EN ISO 11885-E22, Aufschluss nach DIN EN ISO 15587-2
Zink Gesamtgehalt	DIN EN ISO 11885-E22, Aufschluss nach DIN EN ISO 15587-2

Tabelle 23: Untersuchungsmethoden in den Schlammproben

Glühverlust	DIN 18128
Königswasserlösliche Gehalte (P, Fe, Al, Zn, Cu, Cd, Pb)	nach DIN EN ISO 11885, Königswasseraufschluss nach DIN 38414-S7

2.4.4.3 Bestimmung von Begleitparametern in Mischwasser- und Regenwasserproben

Konventionelle Abwasserparameter wie pH, Leitfähigkeit, Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Phosphat (PO₄-P), Gesamt-Phosphor (P_{ges}), Gesamt-Stickstoff (N_{ges}) wurden im Labor des KIT-IWG bestimmt.

Tabelle 24: Untersuchungsmethoden in den Schlammproben

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38409 H41-H44
Phosphat gesamt, ortho	DIN 38405 D11-4
Gesamt-gebundener Stickstoff (TNb)	EN ISO 11905-1

2.4.5 Methodvalidierung und Vergleichsuntersuchung

2.4.5.1 Methodvalidierung

Alle beschriebenen Verfahren zur Untersuchung von Kläranlagenzu- und -abläufen wurden nach abgeschlossener Methodenentwicklung und -optimierung einer umfangreichen Validierung unterzogen, in welcher die Verfahrensparameter Reproduzierbarkeit und Bestimmungsgrenze ermittelt wurden.

Für die Validierung wurden Abwasserproben aus dem Zu- und Ablauf der kommunalen Kläranlage Karlsruhe-Neureut verwendet. Die Proben wurden zum einen im Originalzustand auf die Zielverbindungen analysiert und zum anderen mit allen Verbindungen in einer Konzentration von 5 ng/L dotiert und danach analysiert. Alle Analysen wurden 7-fach parallel durchgeführt. Aus den Ergebnissen der sieben Einzelbestimmungen wurden dann jeweils die Standardabweichung und die Bestimmungsgrenze nach der in DIN 32645 beschriebenen Vorgehensweise (Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode) errechnet. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit des Analyseverfahrens. Die Berechnung der Bestimmungsgrenze (BG) nach DIN 32645 erfolgt mit folgender Beziehung:

$$BG = 1,2 \cdot k \cdot \Phi_{n,\alpha} \cdot s_{x0},$$

wobei k den Kehrwert der relativen Ergebnisunsicherheit und s_{x0} die absolute Verfahrensstandardabweichung (in ng/L), die sich aus den sieben Einzelbestimmungen ergibt, bezeichnen. Für die Berechnung wurde $k = 3$, entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33%, gewählt. $\Phi_{n,\alpha}$ ist ein Faktor, der sich gemäß DIN 32645 mit nachfolgender Formel errechnet:

$$\Phi_{n,\alpha} = t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}.$$

Hierbei ist $t_{f,\alpha}$ ein Wert, der sich aus der Anzahl der durchgeführten Wiederholungsmessungen (hier 7) und dem Signifikanzniveau α , das üblicherweise auf 0,05 gesetzt wird, ergibt, und n die Anzahl der Wiederholungsmessungen. Abhängig von der Anzahl der Wiederholungsmessungen und dem gewählten Signifikanzniveau sind in DIN 32645 Werte für $\Phi_{n,\alpha}$ in Tabellenform zusammengestellt. Bei sieben Wiederholungsmessungen und einem Signifikanzniveau von 0,05 ergibt sich ein Wert für $\Phi_{n,\alpha}$ von 2,1.

Die sich aus den Ergebnissen der Einzelmessungen mit den verschiedenen Analyseverfahren ergebenden Standardabweichungen und Bestimmungsgrenzen für die Biozid-Wirkstoffe- und -Transformationsprodukte sind in Tabelle 25 und Tabelle 26 jeweils für Proben aus

Kläranlagenzuläufen und -abläufen zusammengestellt. Für alle Einzelstoffe, die bereits in den undotierten Ausgangsproben nachweisbar waren, wurden die Ergebnisse für diese Proben für die Berechnung der Verfahrensparameter herangezogen. Nur wenn ein Stoff nicht nachweisbar war, wurden die Ergebnisse für die dotierten Proben verwendet. Bei einer Reihe von Substanzen, beispielsweise bei 1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT) und Triclosan, ergab sich das Problem, dass bereits in der undotierten Abwasserprobe hohe Konzentrationen vorlagen. Bei hohen Konzentrationen ergeben sich auch hohe absolute Standardabweichungen und damit entsprechend der oben aufgeführten Beziehung rechnerisch hohe Bestimmungsgrenzen. Diese Bestimmungsgrenzen sind allerdings nicht realistisch, da sich bei niedrigen Konzentrationen (die allerdings in Abwasserproben nicht auftreten) auch niedrigere Bestimmungsgrenzen ergeben würden. Aus diesem Grund wurden bei den Einzelstoffen, bei denen eine hohe Ausgangskonzentration zu unrealistisch hohen rechnerischen Bestimmungsgrenzen führte, zusätzlich eine Abschätzung der Bestimmungsgrenze anhand des Signal/Rausch-Verhältnisses in den Kalibrierlösungen, die in Trinkwasser angesetzt wurden, vorgenommen. In den folgenden Tabellen sind neben den rechnerisch ermittelten Werten für die Bestimmungsgrenze daher auch die Bestimmungsgrenzen angegeben, die im Rahmen des Monitoring-Vorhabens angewendet wurden.

Tabelle 25: Verfahrensparameter für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Kläranlagenzuläufen (STABW: Standardabweichung; BG_{theo}: theoretisch errechnete Bestimmungsgrenze; BG_{real}: für das Monitoring-Vorhaben verwendete Bestimmungsgrenze)

	STABW in %	BG _{theo} in µg/L	BG _{real} in µg/L
2-Aminobenzimidazol	6,1	0,0045	0,10
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	11	3,1*	0,050
Brodifacoum	7,4	0,0048	0,050
Carbendazim	2,9	0,0060	0,050
Diethyltoluamid (DEET)	6,1	0,065*	0,050
Diclosan (DCPP)	6,1	0,0080	0,050
Difethialon	11	0,010	0,050
Diuron	5,2	0,016	0,010
Imazalil	5,7	0,0080	0,050
Imidacloprid	9,9	0,0070	0,010
Isoproturon	3,2	0,0065	0,010
Methyl-Diclosan	4,1	0,0083	0,025
2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT)	7,8	0,038	0,050
Methyl-Triclosan	5,6	0,012	0,025
Octylisothiazolinon (OIT)	16	0,011	0,050
Permethrin	5,0	0,015	0,025
Permethrinsäure	4,5	0,024	0,25
Prallethrin	9,6	0,0026	0,050
Propiconazol	2,4	0,0039	0,050
Tebuconazol	5,0	0,0065	0,050
Terbutryn	4,7	0,011	0,010
Terbutryn-Desethyl	5,2	0,023	0,050
Terbutryn-Sulfoxid	4,9	0,028	0,050
Thiabendazol	4,0	0,0064	0,050
1,2,4-Triazol	28	0,39	0,50
Triclosan	5,8	0,093*	0,050

* hohe Ausgangskonzentration führt zu hoher theoretischer Bestimmungsgrenze

Tabelle 26: Verfahrensparameter für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Kläranlagenabläufen (STABW: Standardabweichung; BG_{theo}: theoretisch errechnete Bestimmungsgrenze; BG_{real}: für das Monitoring-Vorhaben verwendete Bestimmungsgrenze)

	STABW in %	BG _{theo} in µg/L	BG _{real} in µg/L
2-Aminobenzimidazol	1,9	0,0019	0,020
1,2-Benzisothiazolin-3(2H)-on (BIT)	6,4	0,0072	0,010
Brodifacoum	2,3	0,0010	0,010
Carbendazim	1,6	0,0045	0,010
Diethyltoluamid (DEET)	2,9	0,033*	0,010
Diclosan (DCPP)	1,9	0,00090	0,010
Difethialon	6,0	0,0017	0,010
Diuron	1,4	0,0051	0,010
Imazalil	2,2	0,0013	0,010
Imidacloprid	6,6	0,0033	0,010
Isoproturon	1,5	0,0044	0,010
Methyl-Diclosan	3,1	0,0057	0,010
2-Methyl-3-isothiazolinon (MIT)	3,8	0,0079	0,010
Methyl-Triclosan	2,5	0,0058	0,010
Octylisothiazolinon (OIT)	4,0	0,0013	0,010
Permethrin	3,8	0,0086	0,010
Permethrinsäure	3,8	0,014	0,050
Prallethrin	9,9	0,0052	0,010
Propiconazol	2,0	0,0035	0,010
Terbutryn	0,46	0,0029	0,010
Terbutryn-Desethyl	3,1	0,0080	0,010
Terbutryn-Sulfoxid	1,4	0,0043	0,010
Tebuconazol	2,3	0,0018	0,010
Thiabendazol	0,84	0,00074	0,010
1,2,4-Triazol	3,4	0,049	0,10
Triclosan	2,2	0,0031	0,010

* hohe Ausgangskonzentration führt zu hoher theoretischer Bestimmungsgrenze

Die Ergebnisse der Validierung zeigen, dass alle entwickelten und optimierten Analyseverfahren sowohl in den Kläranlagenzuläufen als auch in den Kläranlagenabläufen sehr reproduzierbare Ergebnisse liefern. Die Standardabweichungen liegen für die Mehrzahl der Einzelstoffe deutlich

unter 10 % und für alle Einzelstoffe unter 20 %. Die Bestimmungsgrenzen für die Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte liegen auch in den Kläranlagenzuläufen bei 0,25 µg/L (Permethrinsäure) oder darunter; für viele Stoffe im Bereich von 0,010 µg/L bis 0,050 µg/L (10 bis 50 ng/L). Die Analyseverfahren sind nach den Ergebnissen der Validierung für eine zuverlässige und empfindliche Bestimmung der ausgewählten Einzelstoffe aus Abwasserproben geeignet. Für die Untersuchung der Proben aus den Regenklärbecken und den Mischwasserentlastungen (Regenüberlaufbecken) wurden die Bestimmungsgrenzen für die Kläranlagenabläufe übernommen.

Die Bestimmungsgrenzen für die Klärschlammproben wurden anhand des Signal/Rausch-Verhältnisses bei der externen Kalibrierung und der eingesetzten Feststoffmenge abgeschätzt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Tabelle 27: Bestimmungsgrenzen für Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte in Klärschlämmen

	BG _{real} in µg/kg TS
Brodifacoum	100
Carbendazim	10
Diethyltoluamid (DEET)	10
Diclosan (DCPP)	100
Difethialon	100
Diuron	10
Imazalil	20
Imidacloprid	10
Isoproturon	10
Methyl-Diclosan	10
Methyl-Triclosan	10
Octylisothiazolinon (OIT)	20
Permethrin	100
Terbutryn	10
Tebuconazol	10
Thiabendazol	10
Triclosan	100

2.5 Verfahren zur Datenanalyse

2.5.1 Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze

Für die Interpretation von Datensätzen, die Werte unterhalb der BG enthalten, musste festgelegt werden, wie mit diesen Werten umgegangen werden soll. So können zum Beispiel Mittelwerte

nicht ohne weitere Bearbeitung berechnet und viele statistische Analyseverfahren nicht direkt durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der Wert $< BG$ in der Regel durch numerische Werte ersetzt. Die einfachste Methode ist die Verwendung der halben BG. Trotz der Kritik an dieser Vorgehensweise (Helsel 1990) wird nach Absprache mit den Ländern nach dieser Methode vorgegangen, da sie einfach umzusetzen und im Bereich von Schadstoffuntersuchungen im Abwasser üblich ist (zum Beispiel bei Umweltbundesamt (UBA) (2016), Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014), Lambert et al. (2014) und Rau und Metzger (2017)). Bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse müssen jedoch die Unsicherheiten, die auf die Messwerte unterhalb der BG zurückzuführen sind, berücksichtigt und diskutiert werden.

Für Stoffe, bei denen in mehr als 50 % der Proben die Konzentration mit $< BG$ bestimmt wurden, wurde auf die Ableitung repräsentativer Ablaufkonzentrationen und Emissionsfaktoren verzichtet.

Als Positivbefunde werden alle Befunde bezeichnet, bei denen die Konzentrationen des nachgewiesenen Stoffs über der BG liegen.

2.5.2 Ausreißerprüfung

Als Ausreißer werden Werte bezeichnet, die sich deutlich von den anderen Werten im Datenkollektiv unterscheiden und deren Richtigkeit zu hinterfragen ist. Sie haben große Auswirkungen bei der Ermittlung statistischer Kennwerte und werden vor der Auswertung eliminiert. Diese Vorgehensweise wird oft zum Zweck der Symmetrieherstellung bei nicht symmetrischen Datensätzen verfolgt und ist daher im Zusammenhang mit Umweltdaten prinzipiell zu hinterfragen. Helsel und Hirsch (2002) weisen darauf hin, dass Ausreißer sogar die wichtigsten Daten einer Stichprobe sein können und weiterer Analyse bedürfen.

Eine Entfernung von erhöhten Werten erfolgt nach Empfehlung von bspw. Maestre et al. (2004) nur dann, wenn es sich bei den Ausreißern eindeutig um Fehler (Mess- oder Tippfehler bei der Übertragung in die Datenbank) handelt. Systeminterne Ursachen für von mittleren Bedingungen deutlich abweichende Messwerte, beispielweise infolge von Betriebsstörungen, konnten über die Probenahmeprotokollierung und die Analyse der Begleitparameter (s. Kapitel 3.1.1) sicher erfasst werden. Weiterhin konnte bei den fünf detailliert untersuchten Anlagen, bei denen der Zulauf und Ablauf beprobt wurde, eine Werteplausibilisierung über den Vergleich der beiden Messwerte durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Abschnitt 3.1.3 dokumentiert. Im Vorhaben wurden letztlich nur Werte aus dem Datenkollektiv entfernt bei denen es sich zweifelsfrei um Tipp- oder Übertragungsfehler handelte.

2.5.3 Statistische Kennwerte eines Datenkollektives

Zentralwerte

Um Daten oder Verteilungen zu beschreiben und zu vergleichen, werden häufig der arithmetische Mittelwert (kurz Mittelwert) und der Median als die wichtigsten Lagemaße zur Darstellung des Zentralwertes eines Datenkollektivs genutzt.

Der Mittelwert ist anfällig bzw. sehr sensitiv gegenüber Ausreißern, während der Median anhand der Ränge des Datenkollektivs gebildet wird und deshalb sehr robust ist (Helsel und Hirsch 2002). Ein weiterer Vorteil des Medians ist, dass er bekannt ist, sobald 50 % der Werte größer als die BG sind (Helsel 1990). Andererseits kann die Häufigkeit der Messungen unterhalb der BG auch die Verteilung der Werte beeinflussen.

Vor dem Hintergrund der Projektziele, stoffspezifische mittlere Ablaufkonzentrationen für kommunale Kläranlagen abzuleiten, um für Deutschland die mittlere Eintragsituation abbilden zu können, stellt sich die Frage, welche der beiden statistischen Kenngrößen zu verwenden ist. Umweltdaten weisen in der Regel eine rechtsschiefe Werteverteilung auf (Limpert et al. 2001), was dazu führt, dass der arithmetische Mittelwert systematisch höher ist als der Median. Aus statistischer Sicht ist bei Kollektiven mit schiefer Verteilung, die Verwendung des Medians zu empfehlen. Er ist robust gegenüber Extremwerten und gewährleistet die Konsistenz und Vergleichbarkeit der statistischen Analysen, wenn der Gesamtdatenbestand zur Ableitung von differenzierten Emissionsfaktoren in kleinere Datenkollektive unterteilt wird.

Der Mittelwert wird im Gegensatz dazu stark von der verwendeten Datengrundlage beeinflusst. Er kann sich bereits durch einen neuen Messwert deutlich verschieben und liefert keinen vergleichbaren Befund. Mittelwerte ermöglichen aber den Vergleich mit den Immissionsdaten und publizierten Ergebnissen anderer Untersuchungen, die sich in der Regel auf einen Mittelwert beziehen. Zudem kann nur über eine Mittelwertbetrachtung die zeitliche Entwicklung von Emissionen erkannt werden.

Da beide Zentralwerte seine Vor- und Nachteile haben, wurde im Rahmen des Projektes repräsentative Kläranlagenablaufkonzentrationen und Emissionsfaktoren für beide Lagemaße ermittelt.

Varianz und Variationskoeffizient

Die Varianz ist ein Maß für die Streuung einer Werteverteilung. Konzentrieren sich die Werte stark um den Erwartungswert, ist der Wert der Varianz klein. Sind die Messergebnisse dagegen breit gestreut, ist er groß. Die Quadratwurzel der Varianz wird als Standardabweichung bezeichnet und gibt hier im Prinzip die Entfernung vom Erwartungswert an. Um verschiedene Verteilungen vergleichen zu können, wird der Variationskoeffizient eingeführt, der als Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert definiert ist und damit ein relatives Streuungsmaß darstellt (Henze 2012).

Schiefe

Nicht achsensymmetrische Verteilungen werden als schief bezeichnet. Für rechtsschiefe Verteilungen, die typischerweise auf der rechten Seite flacher abfallen, ist die Schiefe positiv. Für linksschiefe Verteilungen ist sie negativ. Ist der Wert der Schiefe 0, liegt eine Normalverteilung vor (Henze 2012). Schiefe Verteilungen treten insbesondere dann auf, wenn die Mittelwerte niedrig sind, die Varianz hoch ist und die Daten keine negativen Werte annehmen können. Die Schiefe erlaubt damit einen ersten Eindruck über Art und Verteilung der Messergebnisse (Limpert et al. 2001).

2.5.4 Statistische Testverfahren

Statistische Testverfahren dienen dazu, Aussagen über Verteilungen treffen zu können. Bei den sogenannten Hypothesentests wird eine Hypothese aufgestellt, die anhand des Testverfahrens auf einem bestimmten Signifikanzniveau angenommen oder zu Gunsten der Alternative abgelehnt wird. Jedes Testverfahren basiert auf einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Modellannahme, weshalb die Wahl des Verfahrens entsprechend der gegebenen Datengrundlage sowie der Fragestellung sorgsam getroffen werden muss (Henze 2012).

Mann-Whitney-U-Test

Der Mann-Whitney-U-Test (auch Wilcoxon Rangsummentest) vergleicht zwei Grundgesamtheiten, die eine stetige Verteilungsform aufweisen. Die Daten müssen dabei nicht normalverteilt sein. Er eignet sich insbesondere, um Lageunterschiede zwischen den beiden

Verteilungen festzustellen, da nicht die Werte selbst, sondern nur ihre Ränge in die Prüfgröße eingehen. Als Nullhypothese wird angenommen, dass die Verteilungen sich nicht unterscheiden. Beim p-Wert handelt es sich um das kritische Signifikanzniveau, bei dem die Nullhypothese gerade noch abgelehnt wird. Je geringer also der p Wert, desto mehr spricht dafür, die Nullhypothese zu verwerfen und die Alternative anzunehmen. Das hieße im Fall des Mann-Whitney-U-Tests, dass die Verteilungen in ihrer Lage verschoben sind. Der Wert $p = 0,05$ hat sich dabei als kritisches Signifikanzniveau etabliert (Henze 2012).

Für den gegebenen Datensatz treten Bindungen auf, das heißt der gleiche Messwert kann mehrfach auftreten. In diesem Fall ist es nicht möglich den p Wert exakt zu berechnen, da die Prüfgröße U mit Hilfe der Normal-Approximation bestimmt werden muss. Diese Näherung ist bei großen Stichprobenumfängen ($n > 20$) möglich (Shier 2004).

Kruskal-Wallis-Test

Mittels eines Kruskal-Wallis-Tests können die Unterschiede der zentralen Tendenz einer Variablen zwischen mehr als zwei unabhängigen Stichproben untersucht werden. Die abhängige Variable muss dabei nicht normalverteilt sein. Mit diesem Test wurde allgemein geprüft, ob Unterschiede in der zentralen Tendenz der Ablaufkonzentrationen bei den verschiedenen Kläranlagengrößenklassen nachweisbar sind. Im Anschluss daran wurde mit Pairwise Wilcoxon genau geprüft, zwischen welchen Größenklassen genau die Unterschiede liegen.

Anderson-Darling-Test auf Normalverteilung

Beim Anderson-Darling-Test auf Normalverteilung wird als Nullhypothese angenommen, dass die betrachteten Werte normalverteilt sind. Ist der p Wert kleiner als 0,05 kann auf diesem Signifikanzniveau davon ausgegangen werden, dass keine Normalverteilung vorliegt.

2.5.5 Berechnung der Reinigungsleistung

Die Reinigungsleistung konnte für die fünf Kläranlagen ermittelt werden, in denen sowohl der Ablauf als auch der Zulauf beprobt wurde. Die Reinigungsleistung für die jeweiligen Stoffe wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Reinigungsleistung} = \frac{C_{\text{Zulauf}} - C_{\text{Ablauf}}}{C_{\text{Zulauf}}}$$

Die Parameter C_{Zulauf} bzw. C_{Ablauf} beziehen sich dabei jeweils auf die Konzentration eines Stoffes in den zusammengehörigen, das heißt demselben Datum zugeordneten Zu- und Ablaufproben. Die Probenahme fand jedoch nicht zeitversetzt in Abhängigkeit von der jeweiligen Aufenthaltszeit des Abwassers statt. Es handelt sich also nicht um unmittelbar korrespondierende Proben. Bei Zulaufkonzentrationen unterhalb der BG wurde für das entsprechende Wertepaar keine Reinigungsleistung berechnet. Wenn im Ablauf die Messwerte unterhalb der BG lagen, wurde die Reinigungsleistung mit der halben BG berechnet. Wenn die gemessene Stoffkonzentration im Ablauf höher als die Zulaufkonzentration war, wurde die Reinigungsleistung auf null gesetzt.

2.5.6 Berechnung von standortspezifischen Konzentrationen für Regen- und Mischwasser

Die ereignisspezifische Fracht ergibt sich aus dem Produkt der ermittelten EMC (event mean concentration) und dem jeweiligen Ereignisvolumen:

$$F_E = EMC \cdot V_E$$

F_E = ereignisspezifische Fracht

EMC = ereignisspezifische mittlere Konzentration

V_E = ereignisspezifisches Volumen

Die standortspezifische Konzentration SMC (site-specific mean concentration) wird als ereignisvolumengewichtete Konzentration aus den ereignisspezifischen mittleren Konzentrationen EMC berechnet:

$$SMC = \frac{\sum_{i=1}^n F_E}{\sum_{i=1}^n V_E}$$

SMC = standortspezifische Konzentration

F_E = ereignisspezifische Fracht

V_E = Überlaufvolumen der beprobten Ereignisse

Die Repräsentativität des SMC steigt mit zunehmender Anzahl an beprobten Ereignissen (Mourad et al. 2005).

2.6 Ableitung von Emissionsfaktoren

Emissionsfaktoren werden stoffspezifisch für einen räumlichen und zeitlichen Gültigkeitsbereich abgeleitet und spiegeln daher mittlere Verhältnisse wider. Zur Ableitung der Emissionsfaktoren werden Stoffeinträge ermittelt, die in Bezug zu einer sinnvollen Aktivitätsrate gesetzt werden (s. Formel). Wurde ein repräsentativer Emissionsfaktor abgeleitet, müssen für zukünftige Betrachtungen und zur Eintragungsermittlung lediglich die Aktivitätsraten aktualisiert werden.

$$\text{Emissionsfaktor} \left[\frac{kg}{a \cdot x} \right] = \frac{\text{Stoffeintrag} \left[\frac{kg}{a} \right]}{\text{Aktivitätsrate} [x]}$$

Der Stoffeintrag berechnet sich dabei aus mittleren, für den jeweiligen Gültigkeitsbereich des Faktors repräsentativen Kläranlagenablaufkonzentrationen und Jahresabwassermengen.

2.6.1 Frachtberechnung und Aktivitätsraten

Die Stoffeintragsfracht (E) berechnet sich als Produkt aus der ermittelten repräsentativen Kläranlagenablaufkonzentration (C) und der entsprechend eingeleiteten Abwassermenge (Q) (s. Formel).

$$E = C \cdot Q$$

E = Fracht in kg/a

C = Konzentration in µg/L

Q = Abwassermenge in m³

Als Jahresabwassermenge wurde ein aus drei Jahren berechneter Mittelwert genutzt, um die jährlichen Schwankungen des Niederschlagsgeschehens zu glätten und mittlere Verhältnisse abbilden zu können.

Für die Ableitung von Emissionsfaktoren sind in Abhängigkeit von räumlich differenzierten Eingangsdaten wesentliche Aktivitätsraten (Bezugsgrößen) abzuleiten, die in einer Relation zu den modellierten Stoffeinträgen stehen. Eine Aktivitätsrate ist so zu wählen, dass sie einfach, nach Möglichkeit mindestens jährlich aktualisiert werden kann (bspw. statistische Daten).

Mögliche Aktivitätsraten sind in diesem Fall:

- ▶ an kommunale Kläranlagen angeschlossene Einwohnerwerte (EW),
- ▶ Anzahl der Einwohner, die an Kläranlagen angeschlossen sind,
- ▶ in kommunalen Kläranlagen (Deutschland) behandelte Einwohnerequivalente (EGW).

Durch die Division der berechneten Stoffeinträge durch die Aktivitätsraten wurden die stoffspezifischen Emissionsfaktoren für Einträge aus kommunalen Kläranlagen berechnet.

Die Aktivitätsraten für „angeschlossene Einwohnerwerte“, „Anzahl der Einwohner, die an Kläranlagen angeschlossen sind“ und „Einwohnerequivalente“ wurden aus Daten des Statistischen Bundesamts (Statistisches Bundesamt (StaBu) (2013) und Statistisches Bundesamt (StaBu) (2018)) entnommen. Tabelle 28 fasst die berechneten Zahlenwerte zusammen.

Tabelle 28: Ableitung der mittleren Aktivitätsraten und Jahresabwassermengen

Jahr	Jahresabwasser [1.000 m ³]	angeschl. Einwohnerwerte [Anzahl EW]	angeschl. Einwohner [Anzahl]	Einwohnerequivalente [Anzahl EGW]
2010	9.988.057	119.683.566	78.128.419	41.908.228
2013	9.825.198	116.872.889	76.850.874	40.022.015
2016	9.581.052	117.559.725	79.048.354	38.511.371
Mittel	9.798.102	118.038.727	78.009.216	40.147.205

2.6.2 Emissionsfaktoren

Auf Basis der beschriebenen Datengrundlage und Vorgehensweise wurden stoffspezifische Emissionsfaktoren abgeleitet, sofern eine ausreichende Datenbasis zur Bestimmung repräsentativer Kläranlagenablaufkonzentrationen verfügbar war.

Anhand der abgeleiteten Emissionsfaktoren können, wenn die räumliche und zeitliche Gültigkeit gegeben ist, die Stoffeinträge über Kläranlagen anhand des Produktes vom stoffspezifischen Emissionsfaktor und der Aktivitätsrate berechnet werden. Der zeitliche Gültigkeitsbereich der Emissionsfaktoren bezieht sich auf Einzeljahre oder Bilanzzeiträume von mehreren Jahren, der räumliche Gültigkeitsbereich auf Flussgebiete oder Teilgebiete. Die Nutzung von Emissionsfaktoren, die definitionsgemäß mittlere Bedingungen in Deutschland abbilden, kann bei der Bilanzierung für einzelne Kläranlagen zu signifikanten Unter- oder Überschätzungen der tatsächlichen Frachten führen.

3 Monitoringergebnisse

Im Rahmen des Monitorings wurden an 29 kommunalen Kläranlagen 26 Biozide untersucht. Drei Stoffe (Diuron, Isoproturon und Terbutryn) wurden im Rahmen des Monitorings von Fuchs et al. (2019) miterfasst, da es sich hierbei um prioritäre Stoffe nach WRRL handelt. Die Auswertung für diese Stoffe erfolgte im vorliegenden Bericht für alle Proben, die auf den 29 Kläranlagen genommen wurden und nicht nur für diejenigen, die entsprechend dem Probenahmekonzept aus Kapitel 2.1.3.2 entstanden sind.

Je nach Parameter und Probenahmeort (Zulauf, Ablauf, Primärschlamm und Überschussschlamm) ist eine unterschiedliche Anzahl an Proben entstanden (Tabelle 29). Der Überlauf von Regenklärbecken wurde in 20 Proben und der Überlauf von Regenüberlaufbecken in 27 Proben auf Biozide untersucht. Insgesamt wurden über 11.000 Einzelmesswerte erfasst. Zusätzlich zu den Bioziden wurden in 96 Zu- und 100 Ablaufproben, sowie in allen Schlammproben zahlreiche Begleitparameter analysiert.

Tabelle 29: Probenübersicht

Probenahmeort	Anzahl der Proben
Zulauf	65 (96)
Primärschlamm	26 (57)
Überschussschlamm	32 (65)
Ablauf	314 (595)
Regenwassereinleitung	20
Mischwasserüberlauf	27
Insgesamt	Σ 484 (860)

In Klammern ist die Anzahl der Proben für die Stoffe Diuron, Isoproturon und Terbutryn angegeben.

Die Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden nach Stoffgruppen zusammengefasst betrachtet (Desinfektionsmittel, Materialschutz- und Konservierungsmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel).

3.1 Ergebnisauswertung der kommunalen Kläranlagen

3.1.1 Begleitparameter

Im Ablauf aller Kläranlagen wurden im Untersuchungszeitraum die Ammonium- und Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen gemessen. Auf diese Weise sollte die Nitrifikationsleistung der Anlagen als Indikator für den normalen Betrieb dokumentiert werden, so dass Sondersituationen oder Betriebsstörungen mit ggfs. messbaren Folgen für die Biozidablaufkonzentrationen erfasst werden konnten.

Die Auswertung dieser Daten ist in Abbildung 11 zusammengefasst. Zunächst wurde die Variabilität der Konzentrationen auf den einzelnen Kläranlagen und die Variabilität zwischen den Kläranlagen untereinander verglichen. Bezogen auf die medianen und mittleren Ablaufkonzentrationen schwanken die Werte in einer engen Spannbreite und zeigen keine Auffälligkeiten. Verglichen mit den Werten aus dem 30. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA)

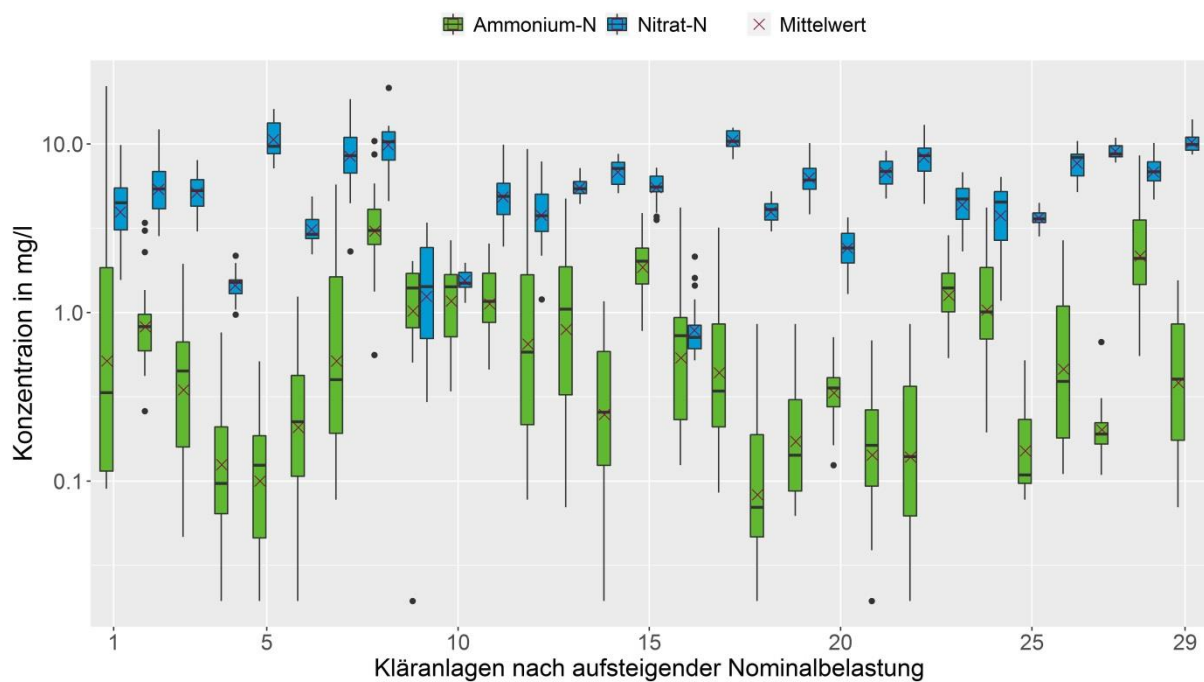
aus dem Jahr 2018 (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) 2018) ist eine sehr gute Übereinstimmung der Wertebereiche festzustellen (Tabelle 30).

Tabelle 30: Mittlere Ablaufkonzentrationen (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) 2018)

	dieses Monitoring	BW	BY	HE/RP/SL	NRW	SH/TH	DWA	Österreich
Anzahl KA	29	908	1584	1190	494	520	5505	796
NH ₄ -N in mg/l	1	0,80	1,44	1,68	0,90	1,35	1,17	1,32
NO ₃ -N in mg/l	5,74	7,3	6,3	5,4	4,9	6,9	6,0	6,6

Die mittleren Ablaufkonzentrationen der in diesem Monitoring berücksichtigten Anlagen spiegeln die mittleren Verhältnisse in Deutschland (Spalte DWA) sehr gut wider, insbesondere, wenn man die Bandbreite der Beobachtungsgaben der einzelnen Länder berücksichtigt.

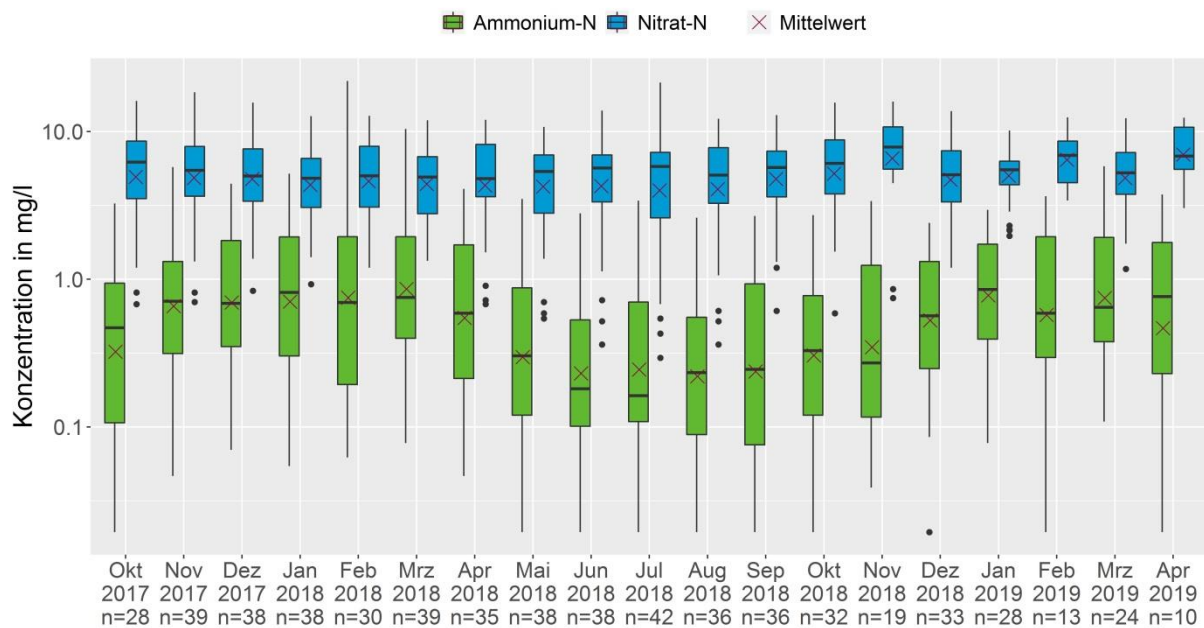
Abbildung 11: Kläranlagenspezifische Ammonium-N und Nitrat-N-Konzentrationen



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Die Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Ammonium- und Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen zeigt das erwartete Bild mit erhöhten Ammoniumablaufkonzentrationen in den Wintermonaten bei niedrigeren Temperaturen (Abbildung 12).

Abbildung 12: Ammonium- und Nitrat-N-Konzentrationen im zeitlichen Verlauf der Probenahme



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

3.1.2 Begleitparameter der detailliert untersuchten Kläranlagen

Für die fünf detailliert untersuchten Kläranlagen wurde eine Vielzahl von Begleitparametern untersucht. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Anhang B.1.1 zusammengefasst. Die Begleitparameter zeigen keine Auffälligkeiten. Alle Werte liegen in einem plausiblen Wertebereich. P_{ges} liegt im Mittel über alle Zulaufproben bei 6,7 mg/l für die fünf Kläranlagen. In Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) (2017) sind die P_{ges} -Zulaufwerte in der Größenordnung zwischen 5,7 mg/l und 13,3 mg/l angegeben.

Für ausgewählte Parameter erfolgt die kläranlagenspezifische Darstellung für die typischen Abwasserparameter CSB gesamt, Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen (Anhang B.1.2). Dabei wurden die Kläranlagen mit dem Typ des Entwässerungssystems beschriftet und aufsteigend nach ihrer Nominalbelastung nummeriert. Beispielsweise wurde für die größte Kläranlage im Mischsystem die Abkürzung „MS3“ gewählt, für die größte im Trennsystem entsprechend „TS2“. Alle fünf Kläranlagen zeigen eine sehr gute Reinigungsleistung in Bezug auf die genannten Parameter. Die mittlere CSB_{ges} -, Ammonium-N- und P_{ges} -Reinigungsleistung liegt bei allen Anlagen über 90 %. Die mittlere Reinigungsleistung für N_{ges} liegt zwischen 83 % und 96 %. Es zeichnet sich keine Kläranlage ab, die in Bezug auf die Begleitparameter besonders hohe oder niedrige Werte zeigt. Nur die größte Trennsystem-Anlage hat erhöhte CSB-, Fe- Konzentrationen und Leitfähigkeit im Zulauf.

Eine detaillierte Auswertung der kläranlagenspezifischen Werte ist im Anhang B.2 zu finden. Anhand der Grafiken im Anhang kann parameterspezifisch eine qualitative Abschätzung erfolgen, bei welcher Kläranlage die Werte tendenziell höher oder niedriger sind als bei den anderen Anlagen.

3.1.3 Ausreißerbehandlung

Ausreißer werden in der Regel als Werte bzw. Befunde definiert, die nicht in eine erwartete Messreihe passen und deren Wert sich deutlich von den anderen Daten absetzt. Dadurch, dass

die Werte der Ausreißer deutlich von den anderen Beobachtungen in der Datenreihe abweichen, erscheint deren Richtigkeit fragwürdig. Solche Werte können je nach Datenkollektiv sehr große Auswirkungen auf die Ergebnisse der Auswertung haben.

In den Fällen, in denen es sich eindeutig um eine fehlerhafte Datenerfassung, zum Beispiel in Form von Mess- oder Tippfehlern, handelt, sollten diese Werte eliminiert werden. Es handelt sich um keine gültige Messung, die die Ergebnisse verfälschen würde. Werte, die unerwartet stark vom Zentralwert abweichen, können jedoch vorkommen, wenn kein derartiger Fehler vorliegt. Stattdessen kann der erhöhte Wert zum Beispiel mit einem anwendungsbezogenen Verhalten oder herkunftsspezifischen Vorkommen verbunden sein (z.B. Starkregenereignis). In diesem Fall sollten sie mit in die Auswertung einbezogen und gegebenenfalls gesondert betrachtet werden (Osborne und Overbay 2004).

Im Rahmen des Projektes wurden mögliche Strategien und Auswirkungen einer unsachgerechten Ausreißereliminierung ausgewertet. Zur Identifizierung von Ausreißern wurden hauptsächlich zwei Vorgehensweisen verfolgt:

- ▶ Beim nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Zu- und Ablaufkonzentration eines Stoffs konnten erhöhte Konzentrationen plausibilisiert werden.
- ▶ Bei Stoffen, die stark an die Biomasse bzw. Schlamm adsorbieren, konnten erhöhte Zu- oder Ablaufkonzentrationen anhand der Schlammgehalte aus demselben Zeitraum plausibilisiert werden.

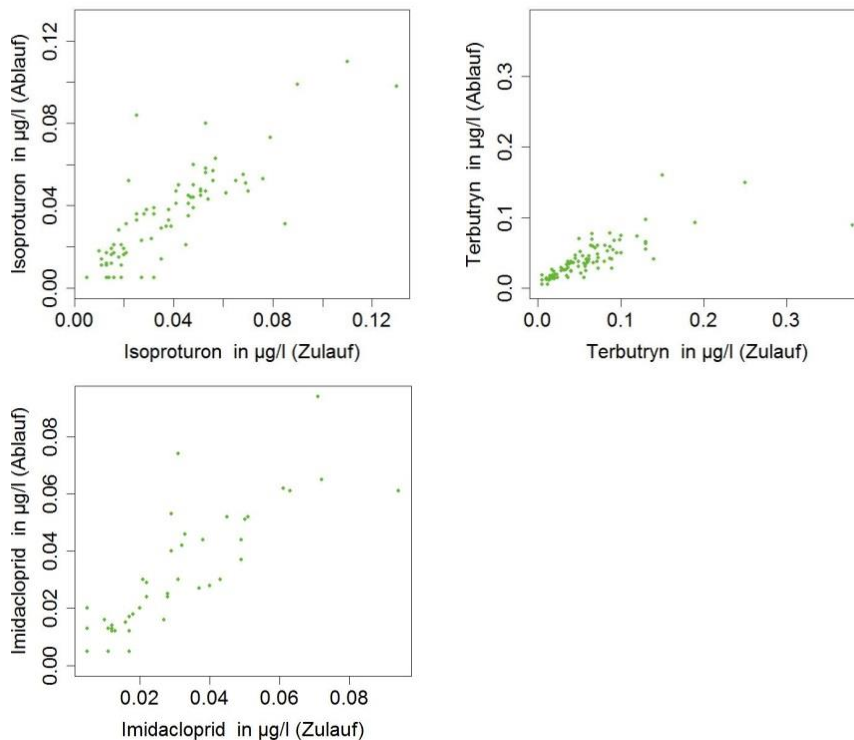
Für die Kläranlagen, bei denen auch der Zulauf beprobt wurde, war es möglich, Korrelationen zwischen den Zulauf- und Ablaufkonzentrationen zu betrachten, um zu überprüfen, ob ungewöhnlich hohe Werte nachvollziehbar waren. Lag ein Zusammenhang zwischen Zu- und Ablaufkonzentration vor, konnte davon ausgegangen werden, dass diese Ergebnisse nicht auf Mess- oder Übertragungsfehler zurückzuführen sind. Diese Plausibilitätskontrolle war jedoch nur für die fünf detailliert untersuchten Kläranlagen durchführbar, da an den übrigen Anlagen keine Zulaufproben untersucht wurden. Die Korrelationen zwischen den Stoffkonzentrationen wurden mit dem Spearman-Rang-Korrelationstest für nicht normalverteilte Daten überprüft.

Starke und signifikante positive Korrelationen mit ρ -Wert $> 0,7$ zwischen den Zu- und Ablaufkonzentrationen wurden für sechs Biozide berechnet. Angeordnet nach ansteigendem ρ -Wert handelt es sich um die Stoffe Propiconazol (0,71), Tebuconazol (0,74), Diuron (0,85), Isoproturon (0,88), Terbutryn (0,88) und Imidacloprid (0,93). Das Ergebnis erscheint plausibel, da für diese Stoffe auch insgesamt eine niedrige Reinigungsleistung ermittelt wurde (i. d. R. unter 50 %, s. Abschnitt 3.2.1). Terbutryn und Imidacloprid zeigen die deutlichste positive Korrelation zwischen Zu- und Ablaufwerten und haben gleichzeitig einen vergleichsweise hohen Anteil an Positivbefunden und eine ungefähre Gleichverteilung der Anteile an Messwerten oberhalb der BG für die untersuchten Abflüsse: im Zulauf 93 % bzw. 63 % und im Ablauf 95 % bzw. 74 %. Anhand der graphischen Darstellung der Konzentrationen (vgl. Abbildung 13) konnten keine Messwerte als Ausreißer identifiziert werden.

Für die anderen Stoffe ist der Betrag der Korrelationskoeffizienten kleiner als 0,7 und die Korrelation ist daher als schwächer anzusehen. Das Fehlen eines Zusammenhangs ist unter anderem durch eine hohe und stabile Eliminationsrate bedingt (bspw. Triclosan, DEET, s. Abschnitt 3.2.1), die unabhängig von der Zulaufkonzentration ist. Eine weitere mögliche Ursache für eine schwache Korrelation ist, dass die Proben im Zu- und Ablauf nicht zeitversetzt in Abhängigkeit von der jeweiligen Aufenthaltsdauer des Abwassers im Klärwerk entnommen wurden, es sich also nicht um direkt korrespondierende Proben handelt. Eine dritte Ursache für

die Schwächung der Korrelationen ist die höhere BG im Zulauf bei den meisten Stoffen und damit verbunden ein niedrigerer Anteil an Positivbefunden. Für den Fall, dass keine Korrelation vorlag und kein Zusammenhang zwischen den Zu- und Ablaufkonzentrationen erkennbar war, war eine Plausibilitätskontrolle der Ausreißer nicht möglich.

Abbildung 13: Vergleich der stoffspezifischen Zu- und Ablaufkonzentrationen für ausgewählte Biozide



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Eine weitere Plausibilisierungsmöglichkeit war der Vergleich der Ablaufkonzentrationen mit den Schlammgehalten. Dies bot sich für Stoffe an, die zur Sorption an Biomasse neigen. Wenn die Stoffe am Schlamm adsorbieren und im Ablauf erhöhte Konzentrationen gemessen wurden, mussten die Schlammgehalte folglich auch erhöht sein. Diese Vorgehensweise setzte voraus, dass die Beprobung der Ströme zeitgleich stattfand. Im Rahmen des Projekts konnte dies nicht bei allen Proben auf den fünf detailliert untersuchten Kläranlagen gewährleistet werden. Zudem wurden aber auch keine Extremwerte in den Abläufen dieser fünf Anlagen gemessen, die einer weiteren Prüfung bedürft hätten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein standardisiertes Auswerteverfahren mit den üblichen statistischen Instrumenten nicht geeignet war, um Ausreißer in dem gewonnenen Konzentrationsdatensatz zu identifizieren. Keine Vorgehensweise konnte auf das gesamte Datenkollektiv angewendet werden. Vielmehr erfolgte im Rahmen des Projektes eine fachliche Prüfung und fallspezifische Entscheidung in Abhängigkeit des Kenntnisstands zum Vorkommen, Verhalten und Hauptherkunftsbereich der jeweiligen Stoffe.

Für die im Rahmen des Projektes erhobenen Daten konnten keine Fehler bei der Datenerfassung oder Übertragung nachgewiesen werden. Alle Ergebnisse wurden mit größter Sorgfalt von dem analysierenden Labor für die Auswertung zur Verfügung gestellt. Die fachliche fallspezifische Prüfung lieferte ebenfalls keinen Grund zur Aussortierung von Werten. Zudem erfolgte die

Auswahl der untersuchten Kläranlagen nach Kriterien, die gewährleisten, dass die Anlagen den aktuellen Entwicklungsstand in Deutschland repräsentieren und keine Besonderheiten aufweisen. Die Betriebszustände der Anlagen wurden einzeln ausgewertet, ohne dass Auffälligkeiten gefunden wurden. Aus den genannten Gründen wurden im Rahmen des vorliegenden Berichts, analog zu vergleichbaren Studien von Rau und Metzger (2017), Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014) und Clara et al. (2017b), Ausreißer nicht eliminiert.

3.1.4 Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage

Um die resultierende Datengrundlage bewerten und die Ergebnisse richtig interpretieren zu können, wurde zunächst eine allgemeine, grundlegende Gesamtauswertung und -analyse der Messwerte durchgeführt. Tabelle 31 gibt für den Datenbestand im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen die Gesamtzahl der Messwerte und den Anteil der Positivbefunde an. Als Positivbefunde sind Werte bezeichnet, bei denen die Konzentrationen des nachgewiesenen Stoffs über der BG lag. Weiterhin sind die Schiefe und der Variationskoeffizient der Verteilungen aufgeführt. Zudem werden in dieser Tabelle die Abkürzungen der Stoffe eingeführt, die aus Übersichtsgründen im weiteren Ergebnisteil verwendet werden. In Tabelle 32 ist die allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage zu Stoffkonzentrationen in den Primär- und Überschussschlammproben zu finden.

Tabelle 31: Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage zu Stoffkonzentrationen in den Zu- und Ablaufproben der untersuchten Kläranlagen

			Zulauf				Ablauf			
Stoff	Abkürzung	n	> BG	γ	VarK	n	> BG	γ	VarK	
Desinfektionsmittel	Diclosan	DCS	65	5%	4,4	0,32	314	0%	-	-
	Methyldiclosan	MDCS	65	0%	-	-	314	0%	-	-
	Triclosan	TCS	65	98%	0,1	0,48	314	96%	0,8	0,50
	Methyltriclosan	MTCS	65	0%	-	-	314	1%	8,9	0,13
	Imazalil	IZL	65	0%	-	-	314	8%	4,0	0,47
Materialschutz-/ Konservierungsmittel	1,2-Benzisothiazolinon	BIT	65	66%	1,4	1,11	314	31%	4,7	1,83
	2-Octyl-3-isothiazolinon	OIT	65	0%	-	-	314	1%	10,3	0,53
	Carbendazim	CARB	65	29%	2,0	0,55	314	72%	11,7	4,04
	2-Aminobenzimidazol	2AB	65	0%	-	-	314	60%	3,4	0,79
	Diuron	DIU	96	45%	1,4	0,90	595	75%	8,9	1,13
	2-Methyl-3-isothiazolinon	MIT	32	19%	2,1	0,81	180	57%	2,4	0,90
	Isoproturon	ISO	96	82%	1,1	0,76	595	78%	16,9	4,98
	Propiconazol	PCZ	65	25%	6,5	2,74	314	63%	10,2	2,75
	Tebuconazol	TCZ	65	25%	4,9	1,36	314	35%	8,8	3,16
	1,2,4-Triazol	1,2,4TZL	65	5%	4,9	0,38	314	94%	1,2	0,60
	Thiabendazol	THIA	65	2%	7,7	0,14	314	15%	4,8	0,57
	Terbutryn	TBY	96	93%	2,8	0,90	595	95%	2,9	0,77
	Terbutryn-Desethyl	TBYD	32	0%	-	-	180	11%	6,5	1,21
	Terbutryn-Sulfoxid	TBYS	32	6%	3,4	0,23	180	77%	1,6	0,92
Schädlingsbekämpfungsmittel	Brodifacoum	BDF	65	0%	-	-	314	0%	-	-
	DEET	DEET	65	98%	2,8	1,19	314	98%	3,9	1,11
	Difethialon	DFTL	65	0%	-	-	314	0%	-	-
	Imidacloprid	IMI	65	63%	1,3	0,93	314	74%	1,6	0,81
	Permethrin	PMN	65	94%	4,5	0,98	314	0,3%	17,6	0,07
	Permethrinsäure	PMNS	65	0%	-	-	314	10%	3,1	0,43
	Prallethrin	PLN	65	0%	-	-	314	0%	-	-

VarK: Variationskoeffizient, γ: Schiefe

Tabelle 32: Allgemeine Charakterisierung der Datengrundlage zu Stoffkonzentrationen in den Primär- und Überschussschlammproben der untersuchten Kläranlagen

			Primärschlamm				Überschussschlamm			
Stoff	Abkürzung		n	> BG	γ	VarK	n	> BG	γ	VarK
Desinfektionsmittel	Diclosan	DCS	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	Methyldiclosan	MDCS	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	Triclosan	TCS	26	100%	0,3	0,32	32	100%	1,3	0,45
	Methyltriclosan	MTCS	26	12%	2,6	0,51	32	88%	0,4	0,65
	Imazalil	IZL	26	4%	4,5	0,26	32	53%	3,0	0,95
Materialschutzmittel/ Konservierungsmittel	1,2-Benzisothiazolinon	BIT	0	-	-	-	0	-	-	-
	2-Octyl-3-isothiazolinon	OIT	26	4%	4,5	0,45	32	38%	3,8	1,17
	Carbendazim	CARB	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	2-Aminobenzimidazol	2AB	0	-	-	-	0	-	-	-
	Diuron	DIU	57	14%	3,6	1,06	65	11%	3,1	0,60
	2-Methyl-3-isothiazolinon	MIT	0	-	-	-	0	-	-	-
	Isoproturon	ISO	57	23%	4,7	1,46	65	38%	4,1	1,25
	Propiconazol	PCZ	26	31%	2,1	1,16	32	34%	2,2	1,49
	Tebuconazol	TCZ	26	35%	3,0	1,27	32	38%	2,1	1,22
	1,2,4-Triazol	1,2,4TZL	0	-	-	-	0	-	-	-
	Thiabendazol	THIA	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	Terbutryn	TBY	57	72%	1,5	1,01	65	82%	1,4	0,96
	Terbutryn-Desethyl	TBYD	0	-	-	-	0	-	-	-
	Terbutryn-Sulfoxid	TBYS	0	-	-	-	0	-	-	-
Schädlingsbekämpfungsmittel	Brodifacoum	BDF	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	DEET	DEET	26	4%	4,5	0,30	32	0%	-	-
	Difethialon	DFTL	26	0%	-	-	32	0%	-	-
	Imidacloprid	IMI	26	4%	4,5	0,53	32	3%	5,1	0,48
	Permethrin	PMN	26	62%	0,2	0,60	32	38%	0,8	0,80
	Permethrinsäure	PMNS	0	-	-	-	0	-	-	-
	Prallethrin	PLN	0	-	-	-	0	-	-	-

VarK: Variationskoeffizient, γ : Schiefe

Ein hoher Anteil der Messwerte unterhalb der BG in einem Datensatz schwächt die Aussagekraft der Ergebnisse und kann statistische Kennzahlen verfälschen. Zusätzlich ist zu beachten, dass die BG im Zulauf in der Regel höher sind als im Ablauf. Nur bei den Stoffen Diuron, Isoproturon, Terbutryn und Imidacloprid unterscheiden sie sich nicht. Für den Zulauf ist die Datenbasis ebenfalls insgesamt weniger umfangreich, da sie nur Proben aus fünf Kläranlagen umfasst. Auffällig sind die im Vergleich zum Ablauf geringen Anteile an Positivbefunden insbesondere für Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Propiconazol, 1,2,4-Triazol und Terbutryn-Sulfoxid. Bei den Transformationsprodukten (2-Aminobenzimidazol und Terbutryn-Sulfoxid) ist das Ergebnis plausibel, für die anderen Stoffe beruht diese Auffälligkeit aber auf den höheren BG der Zulaufproben.

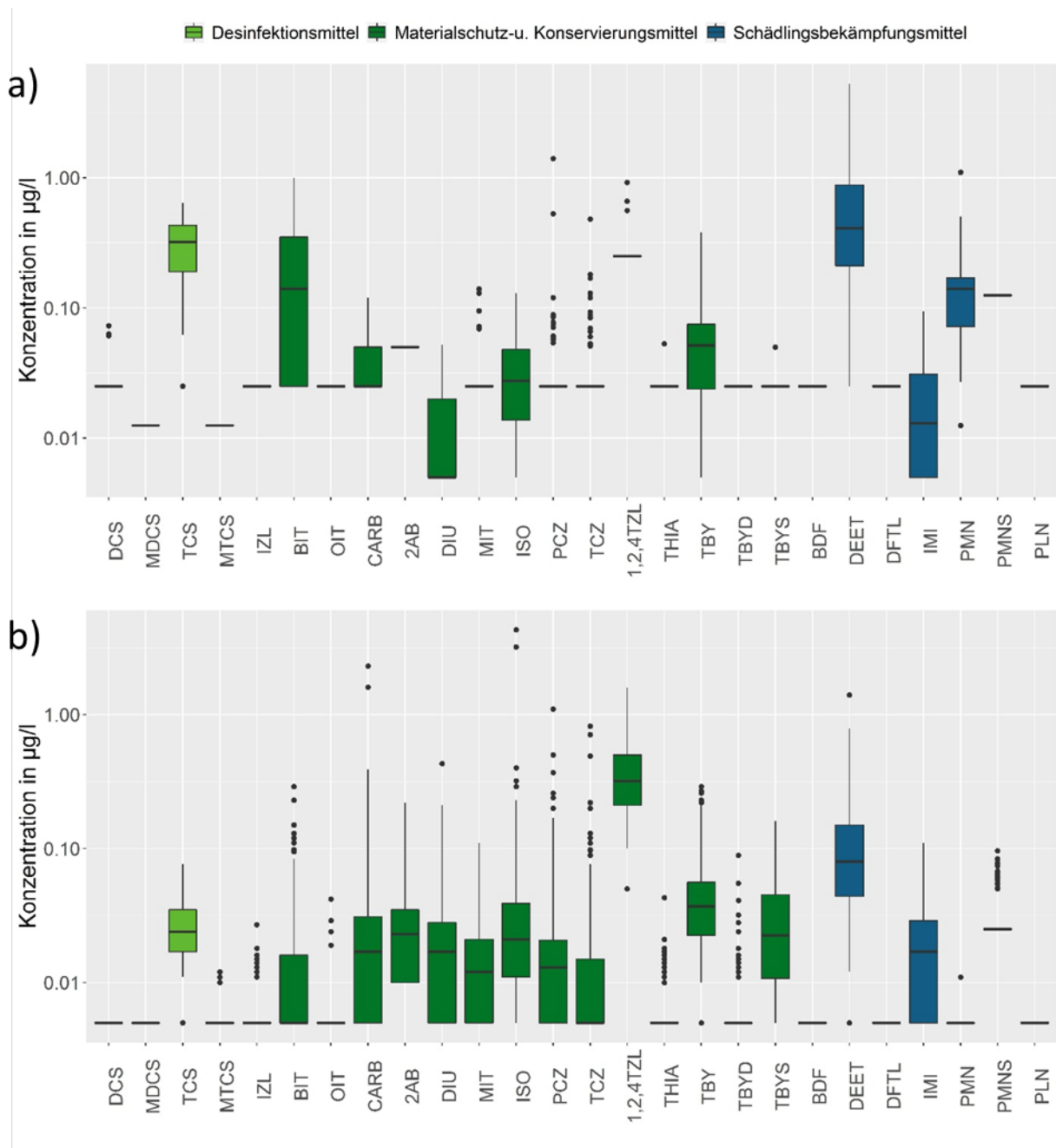
Im Zu- und Ablauf ist für alle Stoffe mit einem gewissen Anteil an Positivbefunden die Schiefe positiv. Das heißt, es handelt sich um eine rechtsschiefe Verteilung mit der überwiegenden Zahl von Messwerten im niedrigen Konzentrationsbereich. Die Schiefe ist vergleichsweise hoch bei Stoffen mit einem höheren Anteil an Messwerten < BG und einem niedrigeren Anteil an Messwerten mit großem Abstand zu der BG (z.B. Permethrin oder Propiconazol im Zulauf). Weiterhin bei Stoffen mit einem sehr hohen Anteil an Positivbefunden, die aber stark streuen (z.B. Carbendazim, Diuron und Isoproturon im Ablauf). Diese Beobachtung macht deutlich, wie stark die BG die Verteilung beeinflussen kann. Um die Aussagen zur Schiefe zu unterstützen, wurden weiterhin statistische Tests auf Normalverteilung wie der Anderson-Darling Test, Shapiro-Wilk-Test und Shapiro-Francia-Test durchgeführt. Alle Tests lieferten vergleichbare Ergebnisse. Für die Zu- und Ablaufkonzentrationen kann bei allen Stoffen bei einem Signifikanzniveau von mindestens 0,05 angenommen werden, dass die Messwerte nicht normalverteilt sind. Die einzige Ausnahme machen die Triclosan-Konzentrationen im Zulauf. In diesem Fall kann die Null-Hypothese, dass die Daten normalverteilt sind, nicht verworfen werden.

Betrachtet man die Variationskoeffizienten, ergibt sich eine vergleichsweise hohe Variation bei den Stoffen, bei denen auch die Schiefe hoch ist. Ein niedriger Variationskoeffizient und gleichzeitig hohe Schiefe kommt bei den Stoffen mit einem sehr niedrigeren Anteil an Positivbefunden vor. Insgesamt sind die Variationskoeffizienten im Zulauf niedriger als im Ablauf. Als Grund dafür wird die Probenanzahl angesehen. Ein weiterer Grund könnten die höheren Zulaufbestimmungsgrenzen sein und somit der größere Teil an gleichen Werten unterhalb der BG.

Eine Übersicht der Konzentrationsbereiche der untersuchten Stoffe im Zu- und Ablauf der Kläranlagen ist in Abbildung 14 a) und b) dargestellt. Die Zulauf-Konzentrationen basieren auf den fünf detailliert untersuchten Kläranlagen und die Ablauf-Konzentrationen auf allen 29 Kläranlagen. Im Zulauf wurden die höchsten Konzentrationen für den Stoff DEET in der Größenordnung über 1 µg/l gemessen, im Ablauf sind es die Stoffe 1,2,4-Triazol und DEET mit Konzentrationen über 0,1 µg/l. Im Zulauf wurde die Spitzenkonzentration von 5,3 µg/l bei dem Schädlingsbekämpfungsmittel DEET detektiert, im Ablauf liegt die Spitzenkonzentration von 4,3 µg/l für Isoproturon vor. Die niedrigsten Zulaufkonzentrationen oberhalb der BG wurden für die Stoffe Diuron, Isoproturon, Terbutryn und Imidacloprid (jeweils 0,01 µg/l) detektiert. Die niedrigsten Ablauf-Konzentrationen oberhalb der BG von 0,01 µg/l wurden bei mehreren Bioziden (Carbendazim, Diuron, Imidacloprid, Isoproturon, Methyltriclosan, Propiconazol, Tebuconazol, Terbutryn-Sulfoxid, Thiabendazol) gemessen. Aus Abbildung 14 sind auch die dominanten Substanzen je Stoffgruppe ableitbar. Im Ablauf ist es für die Gruppe der Desinfektionsmittel Triclosan, bei den Materialschutz- und Konservierungsmitteln ist es das Transformationsprodukt 1,2,4-Triazol, und bei den Schädlingsbekämpfungsmitteln ist es DEET.

Im Folgenden werden die Befunde für jede Stoffgruppe einzeln betrachtet.

Abbildung 14: Stoff-Konzentrationen über alle Kläranlagen nach Stoffgruppen für den a) Zulauf und b) Ablauf



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

3.1.5 Desinfektionsmittel

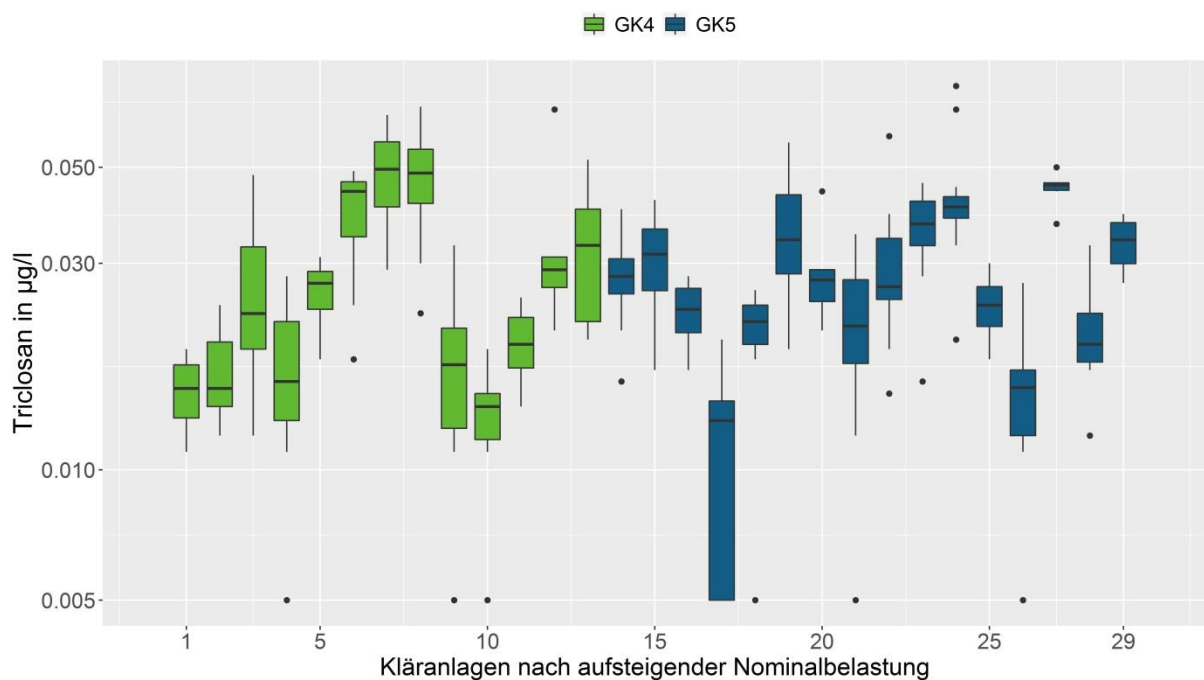
Zur Gruppe der Desinfektionsmittel gehören Diclosan und Triclosan mit ihren Transformationsprodukten Methyl diclosan und Methyl triclosan sowie der Stoff Imazalil.

Im Zulauf der fünf detailliert untersuchten Kläranlagen wurde Diclosan nur in sehr wenigen Proben knapp oberhalb der BG gefunden. Alle Positivbefunde im Zulauf stammen aus der größten Mischsystem-Anlage. Im Ablauf wurde Diclosan in keiner Probe oberhalb der BG detektiert. Das Transformationsprodukt von Diclosan, Methyl diclosan, wurde weder in den Zu- noch in den Ablaufproben oberhalb der BG gefunden. Im Gegensatz dazu wurde Triclosan in fast allen Zu- und Ablaufproben gefunden. Die wenigen Befunde unterhalb der BG zeigen keine

Systematik im Hinblick auf Kläranlagengröße oder angeschlossenes Entwässerungssystem. Methyltriclosan wurde in keiner der Zulaufproben gefunden und im Ablauf liegen nur Einzelbefunde vor, die alle aus verschiedenen Kläranlagen stammen. Imazalil wurde in keiner der Zulaufproben oberhalb der BG gemessen. Die Gründe sind die geringe Anzahl an beprobten Kläranlagen und die höhere BG im Zulauf. Im Ablauf gab es aufgrund der geringeren BG Positivbefunde in etwa 10 % der Proben. Die Positivbefunde stammen aus verschiedenen Kläranlagen. Auffällig ist, dass es bei einer Kläranlage der Größenklasse 4 in mehr als 50 % der Proben Positivbefunde für Imazalil gab.

Die Variabilität der Ablaufkonzentrationen innerhalb des Kläranlagenkollektivs und für die einzelnen Anlagen innerhalb des Untersuchungszeitraumes ist beispielhaft für Triclosan und den Gesamtdatensatz in Abbildung 15 dargestellt. Die kläranlagenspezifischen Mediane bewegen sich in einem engen Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,05 µg/L. Die Lage der Antennen der Boxplots zeigt, wie stark die Ablaufkonzentrationen an einer Kläranlage über die Zeit schwanken. Für Triclosan schwanken die Medianwerte der einzelnen Anlagen ungefähr genauso stark wie die auf einer Anlage gemessenen Werte über die Zeit. Das bedeutet, dass die Variabilität der einzelnen Proben ungefähr so groß ist, wie die Variabilität, die sich aus der Betrachtung der verschiedenen Kläranlagen ergibt.

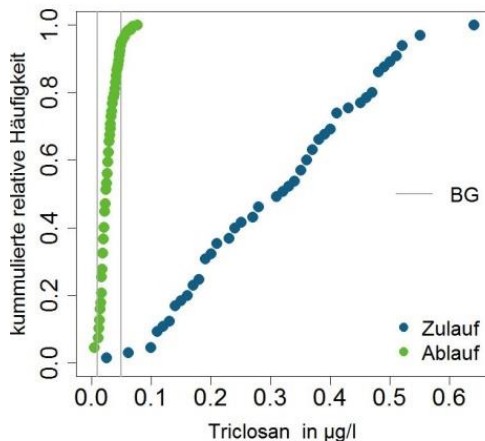
Abbildung 15: Triclosan-Ablaufkonzentrationen für die untersuchten Kläranlagen



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Die Summenkurven der Zu- und Ablaufkonzentrationen für Triclosan aus Abbildung 16 verdeutlichen die Verteilung der Messwerte und weisen auf eine gute Reinigungsleistung der Kläranlagen hin. Im Zulauf sind bei dem Kurvenverlauf keine Auffälligkeiten zu beobachten und auch keine Werte, die weit vom übrigen Datenkollektiv entfernt sind. Das ist ein Hinweis auf einen stetigen und kontinuierlichen Eintrag des Stoffes in die Kläranlage. Im Ablauf variieren die Werte in einer sehr engen Konzentrationsspanne. Es resultiert eine fast vertikal ansteigende Kurve mit einer deutlichen Entfernung vom Verlauf der Zulaufkurve. Das verdeutlicht, dass der Stoff Triclosan in der Kläranlage sehr gut eliminierbar ist.

Abbildung 16: Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus 29 Kläranlagen für das Desinfektionsmittel Triclosan



Die BG im Zulauf ist höher als im Ablauf.
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Tabelle 33 und Tabelle 34 zeigen die statistische Auswertung der Ergebnisse für die Zu- und Ablaufproben. Die Ablaufkonzentrationen für Diclosan und Triclosan liegen im Mittel deutlich niedriger als die Zulaufkonzentrationen, was auf die gute Reinigungsleistung der Kläranlagen zurückzuführen ist. Für die anderen Gruppenvertreter können aufgrund des sehr hohen Anteils an Messwerten unterhalb der BG keine Aussagen getroffen werden.

Die statistischen Kenngrößen für die gemessenen Konzentrationen der Desinfektionsmittel im Primär- und Überschussschlamm sind in Tabelle 35 und Tabelle 36 aufgelistet. Das Auftreten von hohen Konzentrationen im Primärschlamm würde für einen vorwiegend partikelgebundenen Eintrag sprechen. Hohe Befunde im Überschussschlamm belegen die Sorptionsneigung von vorwiegend gelöst eingetragenen Stoffen. Im Primärschlamm wurde nur Triclosan in einer nennenswerten Anzahl an Proben gefunden. Diclosan und Methyltriclosan wurden in keiner der Proben (Primärschlamm und Überschussschlamm) gefunden. In den Überschussschlamm-Proben wurden die weiteren drei Desinfektionsmittel in mindestens der Hälfte der Proben detektiert.

Auffällig sind die Substanzen Methyltriclosan und Imazalil, die in den Abläufen nur als Einzelbefund auftreten, aber im Überschussschlamm in mehr als der Hälfte der Proben nachgewiesen wurden. Mögliche Erklärung könnte das Niveau der BG für die Wasserphase sein und dass die Analyseverfahren nicht sensitiv genug sind, um die Stoffe in den Abläufen zu erfassen. Als weitere Erklärung können die Stoffeigenschaften herangezogen werden. Beide Stoffe haben sehr hohe Koc-Werte und neigen zur Adsorption. Die Überschussschlammkonzentrationen sind in jedem Fall ein Hinweis dafür, dass die Stoffe im Abwasser vorkommen.

Tabelle 33: Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/l im Zulauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
DCS	65	3	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,073
MDCS	65	0	0,025	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TCS	65	64	0,05	<BG	0,124	0,19	0,32	0,3	0,43	0,506	0,64
MTCS	65	0	0,025	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
IZL	65	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

Tabelle 34: Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/l im Ablauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
DCS	302	0	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
MDCS	302	0	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TCS	314	300	0,01	<BG	0,012	0,017	0,024	0,027	0,035	0,046	0,077
MTCS	314	4	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,012
IZL	314	26	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,027

Tabelle 35: Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/kg im Primärschlamm der Kläranlagen

µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
DCS	26	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
MDCS	26	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TCS	26	26	100	200	265	408	460	473	558	620	860
MTCS	26	3	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	17
IZL	26	1	20	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	24

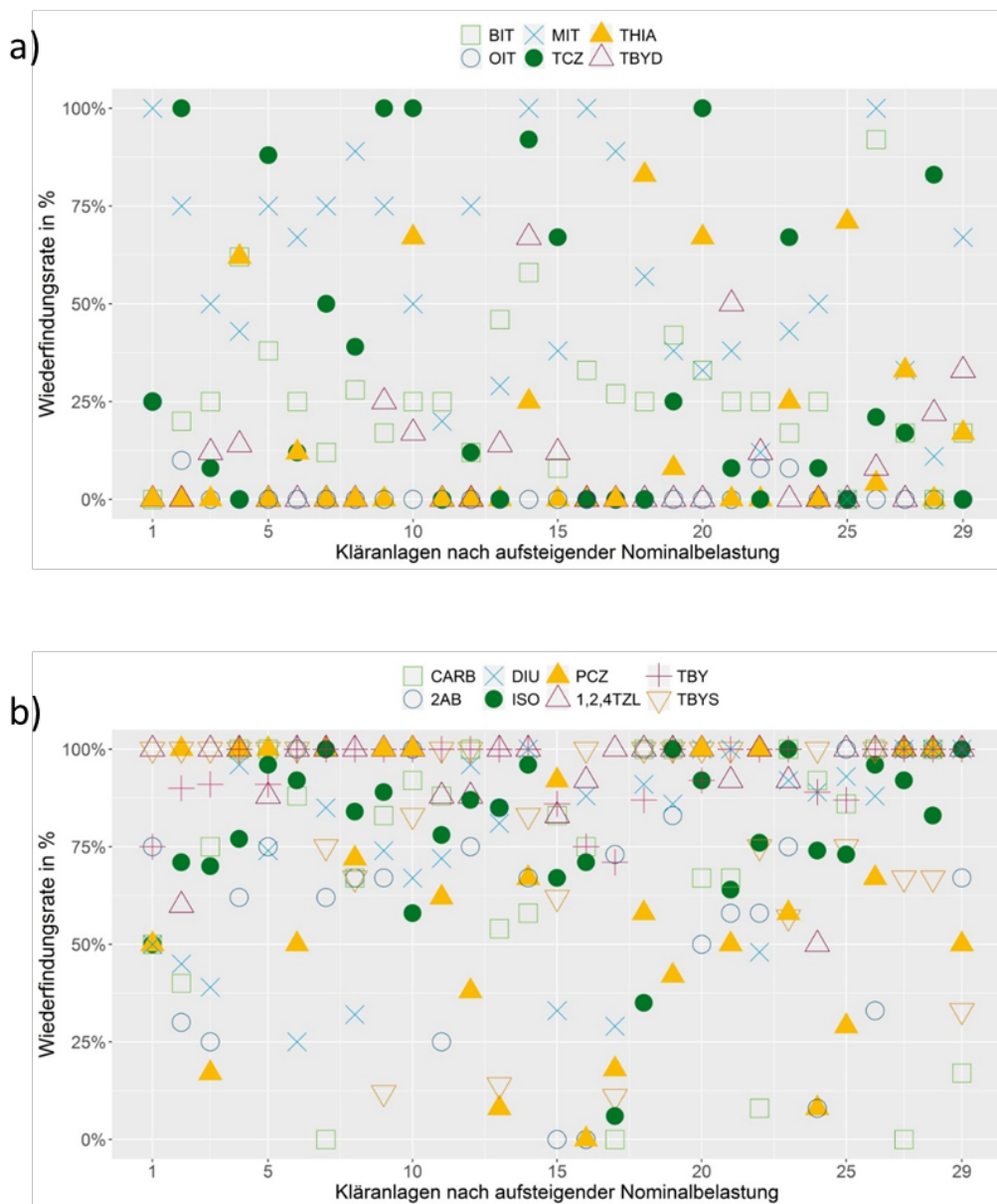
Tabelle 36: Statistische Kenngrößen der gemessenen Desinfektionsmittelkonzentrationen in µg/kg im Überschussschlamm der Kläranlagen

µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
DCS	32	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
MDCS	32	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TCS	32	32	100	200	311	368	450	519	605	802	1200
MTCS	32	28	10	<BG	<BG	17	42	40	57	69	96
IZL	32	17	20	<BG	<BG	<BG	20	23	25	37	120

3.1.6 Materialschutz- und Konservierungsmittel

Der Gruppe Materialschutz- bzw. Konservierungsmittel wurden insgesamt 14 Substanzen zugeordnet. Aufgrund der mäßigen bis schlechten Eliminierbarkeit der Stoffe und der im Zulauf höheren BG wurden im Ablauf mehr Positivbefunde als im Zulauf gefunden. Die Wiederfindungsraten wurden für die einzelnen Kläranlagen bezogen auf die kläranlagenspezifische Probenanzahl ausgewertet. In der oberen Grafik (Abbildung 17) sind die Stoffe mit insgesamt weniger als 60 % Positivbefunden (1,2-Benzisothiazolinon, 2-Octyl-3-isothiazolinon, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Tebuconazol, Thiabendazol und Terbutryn-Desethyl) und in der unteren Grafik die Stoffe mit mehr als 60 % Positivbefunden (Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, 1,2,4-Triazol, Terbutryn und Terbutryn-Sulfoxid), jeweils bezogen auf das gesamte Datenkollektiv, dargestellt.

Abbildung 17: Wiederfindungsraten der Materialschutzmittel und Konservierungsmittel im Kläranlagenablauf für a) Stoffe mit weniger als 60 % Positivbefunden und für b) Stoffe mit mehr als 60 % Positivbefunden



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

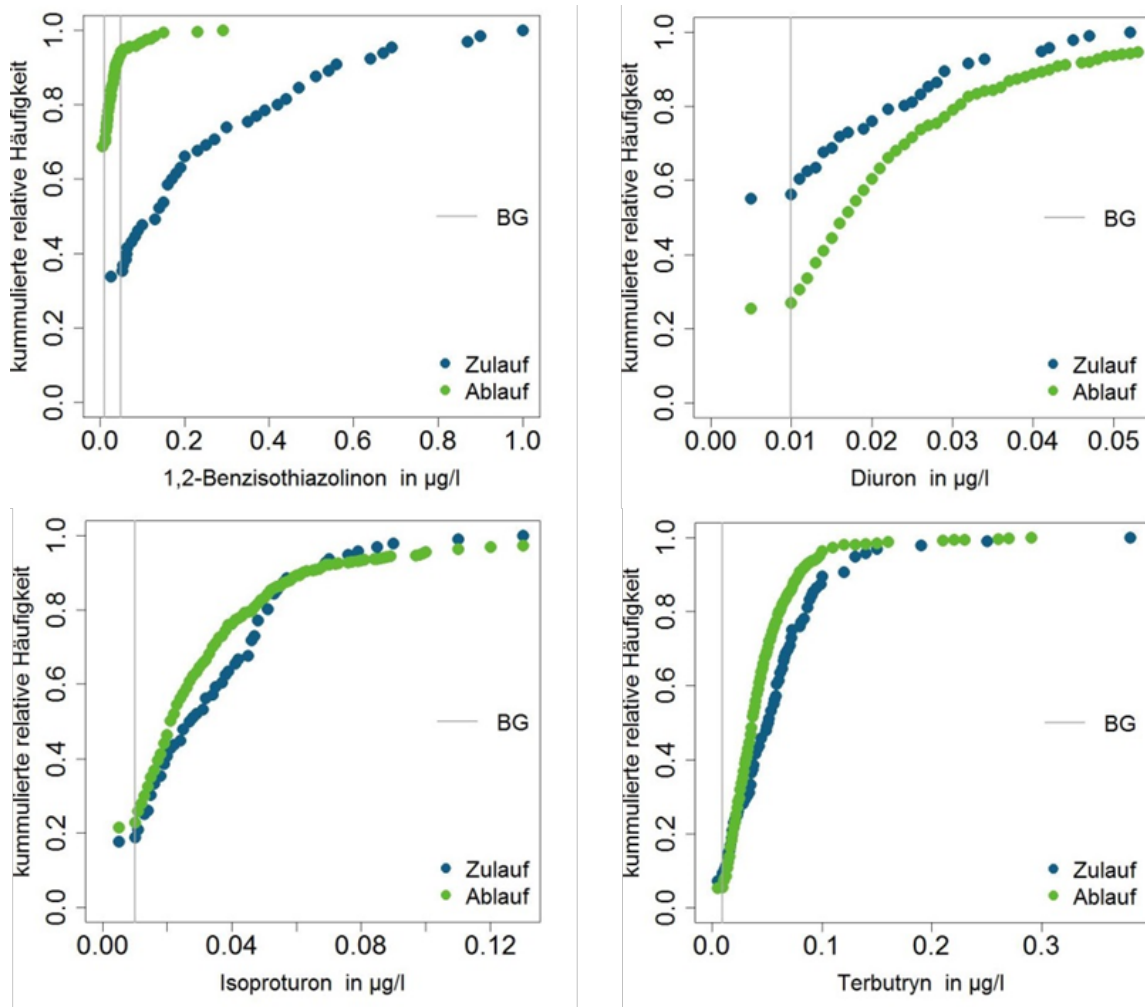
Der Stoff mit dem geringsten Anteil an Positivbefunden ist mit 1 % 2-Octyl-3-isothiazolinon. Er wurde nur im Ablauf von vier Kläranlagen oberhalb der BG gemessen. Terbutryn-Desethyl mit 11 % und Thiabendazol mit 15 % wurden auf jeweils 12 Kläranlagen positiv im Ablauf gemessen. Die Biozide dieser Stoffgruppe mit den höchsten Wiederfindungsraten sind 1,2,4-Triazol, Tebutryn, Terbutryn-Sulfoxid und Isoproturon mit 94 %, 95 %, 77 % und 78 %. Sie werden in allen 29 Kläranlagenabläufen gefunden. Auch Diuron wurde in allen Kläranlagenabläufen mindestens einmal oberhalb der BG mit einer Wiederfindungsrate von insgesamt 75 % gemessen. Alle anderen Materialschutz- und Konservierungsmittel wurden bei mindestens einem Kläranlagenablauf in keiner der Proben oberhalb der BG detektiert. Insgesamt lässt sich aus Abbildung 17 keine Systematik in Bezug auf die Kläranlagengröße und Häufigkeit an Positivbefunden ableiten.

Die Variabilität der stoffspezifischen Ablaufkonzentrationen innerhalb des Kläranlagenkollektivs und für die einzelnen Anlagen innerhalb des Untersuchungszeitraumes wurde auch für diese Stoffgruppe untersucht. Im Anhang B.2.1 ist der Gesamtdatensatz für die Stoffe dargestellt. Es konnte keine Anlage identifiziert werden, die im Vergleich zum Gesamtkollektiv sehr hohe Ablaufkonzentrationen aufweist. Trotzdem schwankt die der Lage der Medianwerte pro Kläranlage parameterspezifisch stark. Es ist aber keine Differenzierung nach Größenklassen ableitbar. Die Lage der 5 % und 95 %-Perzentile zeigt, wie stark die Ablaufkonzentrationen einer Kläranlage über die Zeit schwanken.

In diesem Kontext können wieder Gruppen von Stoffen gebildet werden. Für die erste Gruppe schwanken die Medianwerte der einzelnen Anlagen weniger stark als die einer Anlage über die Zeit. Dazu zählen die Stoffe 1,2-Benzisothiazolinon, Diuron, Isoproturon und Terbutryn. Es könnte vermutet werden, dass es sich hier um ein saisonales Eintragsmuster handelt. Bei den Stoffen mit vielen Messwerten unterhalb der BG (2-Octyl-3-isothiazolinon, Tebuconazol, Thiabendazol und Terbutryn-Desethyl) ist es schwierig, eine derartige Schlussfolgerung zu treffen. Für alle anderen Stoffe ist die zeitliche Variabilität der Medianwerte gleich groß oder größer als die Schwankungen zwischen den einzelnen Kläranlagen.

Die Summenkurven der Zu- und Ablaufkonzentrationen für die Materialschutzmittel und Konservierungsmittel aus Abbildung 18 verdeutlichen die Verteilung der Messwerte und geben erste Hinweise auf die stoffspezifische Reinigungsleistung der Kläranlagen. Dargestellt wurden nur Stoffe mit mehr als 40 % Positivbefunden im Zulauf. Aus dem Verlauf der Zu- und Ablaufkurven kann vermutet werden, dass die Reinigungsleistung der Kläranlagen in Bezug auf diese Stoffgruppe mit Ausnahme von 1,2-Benzisothiazolinon eher schlecht ist. Die Kurven verlaufen parallel oder überlappen sich sogar, was darauf hindeutet, dass die Ablaufkonzentrationen in der Größenordnung der Zulaufkonzentrationen liegen. Bei 1,2-Benzisothiazolinon liegt eine größere Entfernung zwischen den beiden Kurven, zudem resultiert bei der Ablaufkurve ein fast vertikaler Anstieg. Das deutet auf einen guten Rückhalt in der Kläranlage hin.

Abbildung 18: Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus allen Kläranlagen für die Materialschutzmittel und Konservierungsmittel



Die BG ist nur bei 1,2-Benzisothiazolinon im Zulauf ist höher als im Ablauf.
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Tabelle 37 und Tabelle 38 zeigen die statistische Auswertung der Ergebnisse für die Zu- und Ablaufproben. Bei vielen der Stoffe liegen die Mediane und die mittleren Konzentrationen in mindestens einer der beiden Probenahmestellen unterhalb der BG. Daher ist ein Vergleich zwischen Zu- und Ablaufwerten nicht möglich. Nur Isoproturon und Terbutryn wurden in beiden Abflusskomponenten mit mindestens 50 % Positivbefunden nachgewiesen. Ihre Ablaufkonzentrationen liegen im Mittel wenig niedriger als die Zulaufkonzentrationen. Für einige Stoffe wurden höhere maximale Konzentrationen im Ablauf gemessen als im Zulauf. Dazu zählen 2-Octyl-3-isothiazolinon, Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Diuron, Isoproturon, Tebuconazol, 1,2,4-Triazol und Terbutryn-Sulfoxid. Die Begründung hierfür liegt an dem berücksichtigten Probenumfang je Probenahmeort und an der Anzahl beprobter Kläranlagen.

Die statistischen Kenngrößen für die gemessenen Biozid-Gehalte im Primär- und Überschussschlamm befinden sich in Tabelle 39 und Tabelle 40. In den Schlammproben wurden die Stoffe 1,2-Benzisothiazolinon, 2-Aminobenzimidazol, 2-Methyl-3-isothiazolinon, 1,2,4-Triazol, Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid nicht analysiert. Für die Stoffe Carbendazim und Thiabendazol wurden weder im Primär- noch im Überschussschlamm Werte oberhalb der BG gemessen. Für die Stoffe 2-Octyl-3-isothiazolinon im Primärschlamm und Diuron im Primär-

und Überschussschlamm gab es nur vereinzelt Positivbefunde. Für die übrigen Stoffe, bei denen der Anteil an Positivbefunden etwas höher ist, sind die Überschussschlammkonzentrationen etwas höher als diejenigen im Primärschlamm. Dies deutet darauf hin, dass im Belebungsbecken der Kläranlagen ein gewisser Rückhalt durch Adsorption an die Biomasse stattfindet.

Tabelle 37: Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in µg/l im Zulauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BIT	65	43	0,05	<BG	<BG	<BG	0,14	0,22	0,35	0,55	1
OIT	65	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
CARB	65	19	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,05	0,061	0,12
2AB	65	0	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DIU	96	43	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	0,014	0,020	0,031	0,052
MIT	32	6	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,072	0,14
ISO	96	79	0,01	<BG	<BG	0,014	0,0275	0,033	0,048	0,063	0,13
PCZ	65	16	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	0,066	<BG	0,0862	1,4
TCZ	65	16	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,091	0,48
1,2,4TZL	65	3	0,5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,92
THIA	65	1	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,053
TBY	96	89	0,01	<BG	0,0125	0,024	0,0515	0,06	0,075	0,11	0,38
TBYD	32	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TBYS	32	2	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,05

Tabelle 38: Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in µg/l im Ablauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BIT	314	98	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	0,017	0,016	0,036	0,29
OIT	314	4	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,042
CARB	314	227	0,01	<BG	<BG	<BG	0,017	0,040	0,031	0,055	2,3
2AB	314	189	0,02	<BG	<BG	<BG	0,023	0,026	0,035	0,050	0,22
DIU	595	444	0,01	<BG	<BG	<BG	0,017	0,022	0,028	0,043	0,43
MIT	180	102	0,01	<BG	<BG	<BG	0,012	0,016	0,021	0,032	0,11
ISO	595	467	0,01	<BG	<BG	0,011	0,021	0,044	0,039	0,062	4,3
PCZ	314	197	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	0,028	0,021	0,057	1,1
TCZ	314	110	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	0,022	0,015	0,0464	0,82
1,2,4TZL	314	296	0,1	<BG	0,15	0,21	0,32	0,376	0,5	0,687	1,6
THIA	314	47	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,011	0,043
TBY	595	563	0,01	<BG	0,014	0,0225	0,037	0,044	0,056	0,079	0,29
TBYD	180	20	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,011	0,089
TBYS	180	138	0,01	<BG	<BG	0,0106	0,023	0,032	0,045	0,079	0,16

Tabelle 39: Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in µg/kg im Primärschlamm der Kläranlagen

µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
OIT	26	1	20	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	35
CARB	26	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DIU	57	8	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	14	50
ISO	57	13	10	<BG	<BG	<BG	<BG	10	<BG	19	100
PCZ	26	8	10	<BG	<BG	<BG	<BG	12	14	25	58
TCZ	26	9	10	<BG	<BG	<BG	<BG	12	14	25	76
THIA	26	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TBY	57	41	10	<BG	<BG	<BG	24	37	53	82	180

Tabelle 40: Statistische Kenngrößen der gemessenen Materialschutz- und Konservierungsmittelkonzentrationen in µg/kg im Überschussschlamm der Kläranlagen

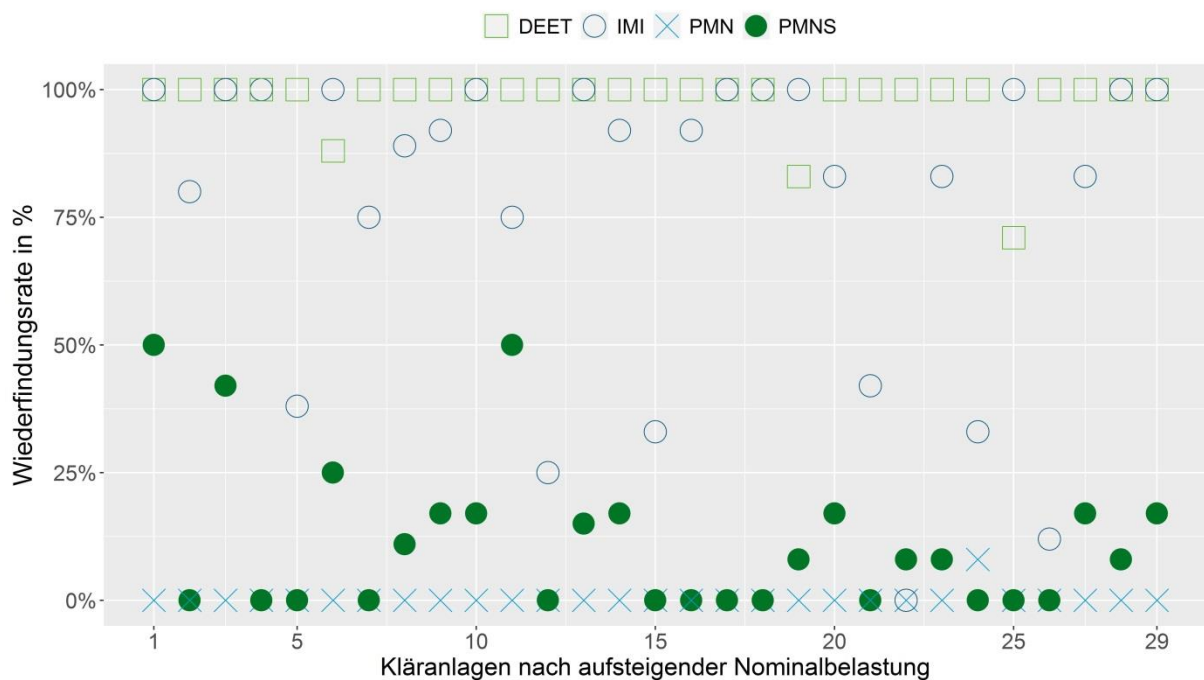
µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
OIT	32	12	20	<BG	<BG	<BG	<BG	21	24	34	140
CARB	32	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DIU	65	7	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	23
ISO	65	25	10	<BG	<BG	<BG	<BG	12	16	25	110
PCZ	32	11	10	<BG	<BG	<BG	<BG	17	15	47	100
TCZ	32	12	10	<BG	<BG	<BG	<BG	18	27	39	100
THIA	32	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TBY	53	10	5	<BG	12	31	45	65	113	170	53

3.1.7 Schädlingbekämpfungsmittel

Zu der Gruppe der hier untersuchten Schädlingbekämpfungsmittel gehören Brodifacoum, DEET, Difethialon, Imidacloprid, Permethrin, Permethrinsäure und Pallethrin.

Die Stoffe Brodifacoum, Difethialon, und Prallethrin wurden in keiner Zu- oder Ablaufprobe in Konzentrationen oberhalb der BG gefunden. Es verbleiben also vier Gruppenvertreter mit Positivbefunden. DEET wurde in fast allen Proben positiv detektiert. Permethrin wurde in fast allen Zulaufproben, aber nur in einer Ablaufprobe gefunden. Imidacloprid wurde in 63 % der Zulaufproben und ca. 74 % der Ablaufproben oberhalb der BG gemessen. Die Zu- und Ablaufkonzentrationen liegen in derselben Größenordnung und somit ist mit schlechter bis keiner Rückhalteleistung zu rechnen. Die Wiederfindungsraten der drei Gruppenvertreter DEET, Imidacloprid und Permethrinsäure mit Positivbefunden im Ablauf sind in Abbildung 19 kläranlagenspezifisch dargestellt. Daraus lässt sich keine Systematik ableiten. Imidacloprid wurde nur bei einer Kläranlage in keiner der Proben oberhalb der BG gemessen und bei 12 Kläranlagen wurde der Stoff in allen Ablaufproben oberhalb der BG detektiert. Permethrinsäure wurde in keiner der Kläranlagen in mehr als 50 % der Proben oberhalb der BG gemessen und bei 13 der Anlagen in keiner der Proben.

Abbildung 19: Wiederfindungsraten der Schädlingsbekämpfungsmittel je Kläranlagenablauf

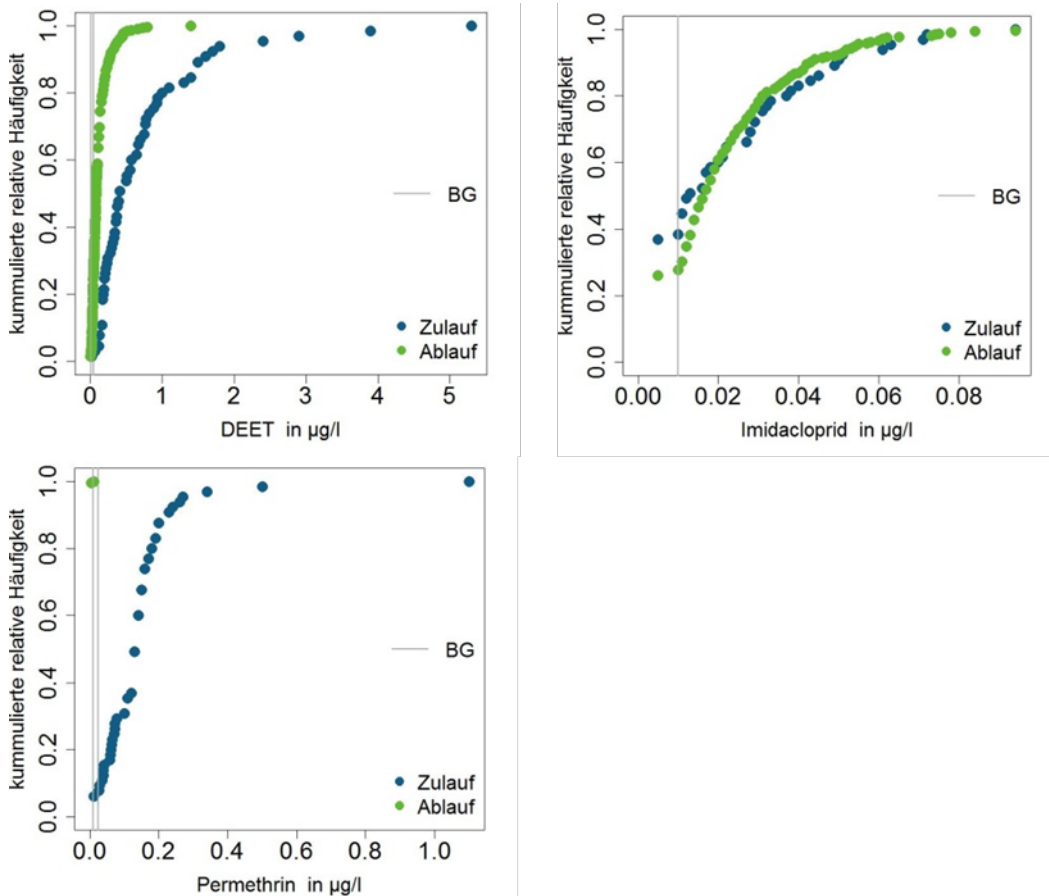


(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Die Variabilität der stoffspezifischen Ablaufkonzentrationen aus dem Gesamtdatensatz innerhalb des Kläranlagenkollektivs und für die einzelnen Anlagen innerhalb des Untersuchungszeitraumes wurde auch für diese Stoffgruppe untersucht. Im Anhang B.2.2 ist der Gesamtdatensatz für die Stoffe dargestellt. Es konnte auch für diese Stoffgruppe keine Anlage identifiziert werden, die im Vergleich zum Gesamtkollektiv sehr hohe Ablaufkonzentrationen aufweist. Die Lage der 5 % und 95 %-Perzentile zeigt, wie stark die Ablaufkonzentrationen an einer Kläranlage über die Zeit schwanken. Bei DEET ist die Schwankung der Medianwerte pro Kläranlage niedriger als die Schwankungen der Konzentrationen an einem Standort über die Zeit. Imidacloprid verhält sich entgegengesetzt. Die Mediane der Standorte schwanken mindestens genauso stark wie die gemessenen Konzentrationen an den meisten Standorten. Bei Permethrin ist es nicht möglich eine derartige Aussage zu machen, da die Anzahl der Positivbefunde im Ablauf der untersuchten Kläranlagen sehr niedrig ist.

Die Summenkurven der Zu- und Ablaufkonzentrationen für die Schädlingsbekämpfungsmittel DEET und Imidacloprid in Abbildung 20 verdeutlichen die Verteilung der Messwerte und geben erste Hinweise auf die stoffspezifische Reinigungsleistung der Kläranlagen. Aus dem Verlauf der Zu- und Ablaufkurven kann vermutet werden, dass die Reinigungsleistung der Kläranlagen bei DEET und Permethrin gut bis sehr gut ist und bei Imidacloprid eher schlecht ist. Die Imidacloprid-Kurven überlappen sich sogar, was darauf hindeutet, dass die Ablaufkonzentrationen in der Größenordnung der Zulaufkonzentrationen liegen. Bei DEET liegt eine größere Entfernung zwischen den beiden Kurven vor, zudem zeigt die Ablaufkurve einen fast vertikalen Verlauf und damit guten Rückhalt in der Kläranlage. Bei Permethrin wurde nur einen Wert oberhalb der BG im Ablauf gefunden, was auf die sehr gute Reinigungsleistung der Anlagen hindeutet. Nichtsdestotrotz kann auch davon ausgegangen werden, dass die verwendete BG nicht ausreichend sensitiv war, um die Ablaufkonzentrationen quantitativ zu erfassen.

Abbildung 20: Summenkurven für die Zulaufkonzentrationen aus fünf Kläranlagen und die Ablaufkonzentrationen aus 29 Kläranlagen für drei Schädlingsbekämpfungsmittel



(eigene

Darstellung, IWG-SWW)

Tabelle 41 und Tabelle 42 zeigen die statistische Auswertung der Ergebnisse für die Zu- und Ablaufproben. Bei den Stoffen Brodifacoum, Difethialon und Prallethrin gab es weder im Zu- noch im Ablauf Positivbefunde. Bei der Permethrinsäure gab es aufgrund der höheren BG im Zulauf keine Positivbefunde, im Ablauf wurde die Substanz aber in einigen Proben oberhalb der BG detektiert. Im Gegensatz dazu wurde Permethrin in sehr vielen Zulauf-Proben gemessen, mit einer maximalen Konzentration von bis zu 1,1 µg/l, im Ablauf lagen aber alle Messwerte bis auf einen Einzelwert von 0,011 µg/l unterhalb der BG. Imidacloprid erreicht eine maximale Konzentration von 0,094 µg/l im Zulauf und 0,11 µg/l im Ablauf. DEET ist der Stoff mit dem höchsten Wertebereich der gemessenen Zulaufkonzentrationen aller Biozide mit Konzentrationen von bis zu 5,3 µg/l und einem Median von 0,4 µg/l.

Die statistischen Kenngrößen für die gemessenen Biozid-Gehalte im Primär- und Überschussschlamm sind in Tabelle 43 und Tabelle 44 zusammengefasst. In den Schlammproben wurden die Stoffe Permethrinsäure und Prallethrin nicht gemessen. Für die anderen Gruppenvertreter ergaben sich kaum Positivbefunde in den Schlammproben. Bei DEET und Imidacloprid handelte es sich nur um Einzelbefunde. Permethrin stellt hier die Ausnahme dar. Es wurde in über 50 % der Primärschlammproben und in vielen Überschussschlammproben entdeckt. Dies deutet darauf hin, dass im Belebungsbecken der Kläranlagen ein Rückhalt durch Adsorption an die Biomasse stattfindet. Da keine DEET-Schlammgehalte gefunden wurden, der Stoff aber mäßig bis gut durch die Kläranlage

zurückgehalten wird, sollten hier andere Reinigungsprozesse wie biologischer Abbau die entscheidende Rolle spielen.

Tabelle 41: Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in µg/l im Zulauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BDF	65	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DEET	65	64	0,05	<BG	0,164	0,21	0,41	0,76	0,88	1,56	5,3
DFTL	65	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
IMI	65	41	0,01	<BG	<BG	<BG	0,013	0,022	0,031	0,05	0,094
PMN	65	61	0,025	<BG	0,037	0,072	0,14	0,15	0,17	0,23	1,1
PMNS	65	0	0,25	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PLN	65	0	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

Tabelle 42: Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in µg/l im Ablauf der Kläranlagen

µg/l	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BDF	314	0	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DEET	314	309	0,01	<BG	0,026	0,044	0,08	0,125	0,15	0,27	1,4
DFTL	314	0	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
IMI	314	232	0,01	<BG	<BG	<BG	0,017	0,021	0,029	0,043	0,11
PMN	314	1	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,011
PMNS	314	30	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,096
PLN	314	0	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

Tabelle 43: Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in µg/kg im Primärschlamm der Kläranlagen

µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BDF	26	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DEET	26	1	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	13
DFTL	26	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
IMI	26	1	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	20
PMN	26	16	100	<BG	<BG	<BG	135	138	208	245	290

Tabelle 44: Statistische Kenngröße der gemessenen Schädlingsbekämpfungsmittelkonzentrationen in µg/kg im Überschussschlamm der Kläranlagen

µg/kg	n	n > BG	BG	Min	10.Q	25.Q	Med	Mitt	75.Q	90.Q	Max
BDF	32	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DEET	32	0	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
DFTL	32	0	100	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
IMI	32	1	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	20
PMN	32	12	100	<BG	<BG	<BG	<BG	117	200	259	310

3.1.8 Vergleich mit Literaturwerten

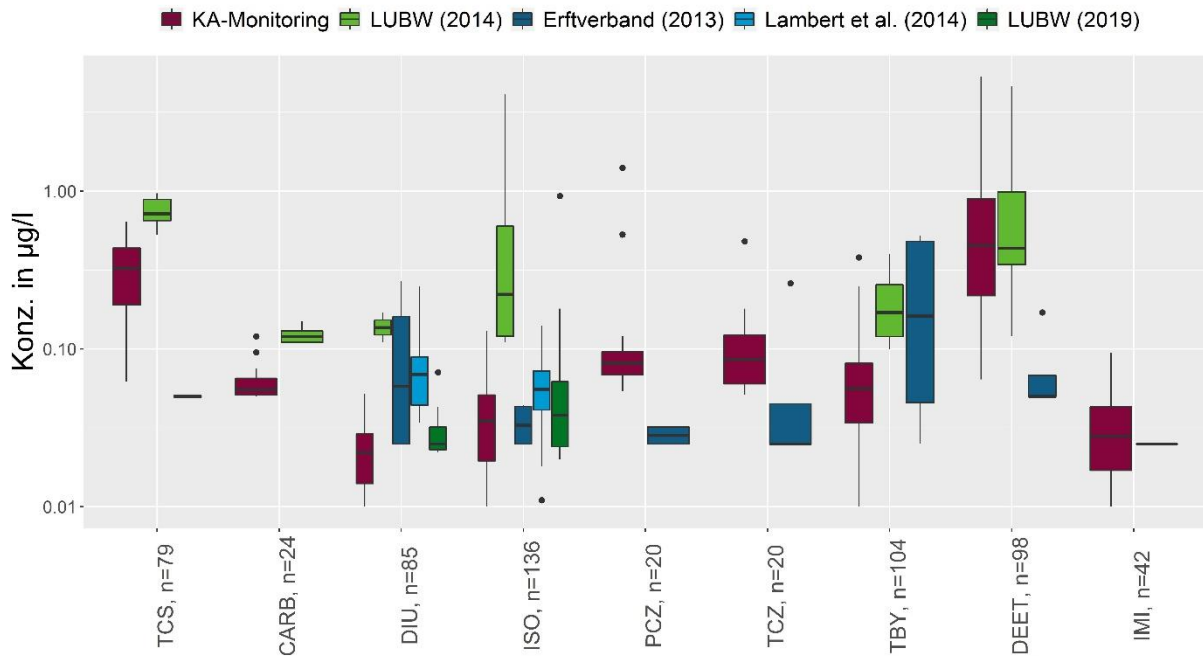
Zur Einordnung der Untersuchungsergebnisse in das übrige Datenkollektiv aus dem europäischen Raum wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Es wurden Untersuchungsprogramme herangezogen, die Ähnlichkeiten mit diesem Monitoring in Bezug auf die Probenahme, einen über Europa verteilten Kläranlagenumfang und eine breite Palette an Stoffen bzw. Stoffgruppen aufwiesen. Für den Literaturvergleich wurden nur Studien herangezogen, in denen die Einzelmesswerte verfügbar waren. Diese wurden für die Datenauswertung wie die Werte aus diesem Monitoringprogramm aufbereitet. Die Werte unterhalb der BG wurden mit der halben BG berücksichtigt, um die Vergleichbarkeit gewährleistet werden.

Von der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014) wurden sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg zwischen Juni 2012 und April 2013 anhand von 24-h-Mischproben oder Stichproben untersucht. Der Erftverband (2013) untersuchte vier kommunale Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Die Messungen im Zulauf fanden im Oktober 2013 als zeitproportionale Stichproben statt. Für die Abläufe liegen Messdaten zu den Jahren 2011 bis 2013 vor. Lambert et al. (2014) untersuchten drei Kläranlagen anhand von 7-Tages-Mischproben im Regen- und Trockenwetterfall zwischen Juni und September 2013 in Baden-Württemberg. Die Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) (2019) untersuchte von September 2016 bis Juli 2017 PRTR-Anlagen > 100.000 EW in Baden-Württemberg. Sechs davon wurden im Zulauf untersucht. Ablaufkonzentrationen liegen von 35 Kläranlagen vor. Die Probenahmestrategie war wie bei Lambert et al. (2014) eine 7-Tages-Mischprobe. Clara et al. (2017a) untersuchten zwei Kläranlagen in Österreich anhand von Wochenmischproben zu zwei Probenahmeterminen im März und September 2016. Vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2013) wurden Ablaufkonzentrationen diverser Mikroschadstoffe zur Verfügung gestellt. In der Auswertung wurden 54 kommunale Kläranlagen aus der Schweiz berücksichtigt. Der Untersuchungszeitraum lag zwischen 2007 und 2012. Die Probenahmeart variierte zwischen 24-h-Mischproben und 14-Tages-Mischproben. Die Studie von Loos et al. (2012) untersuchte systematisch europaweit die Abläufe von 91 Kläranlagen.

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen das Ergebnis für die Stoffe, für die mindestens ein Vergleichswert vorlag. Insgesamt liegen alle gemessenen Konzentrationen dieser Studie (KA-Monitoring) im Konzentrationsbereich der Vergleichsuntersuchungen – häufig im unteren Bereich. Ursächlich hierfür kann die Länge des Untersuchungszeitraums und die verwendete BG sein. Es sind keine Auffälligkeiten erkennbar, die auf Fehlmessungen hinweisen könnten. Für die

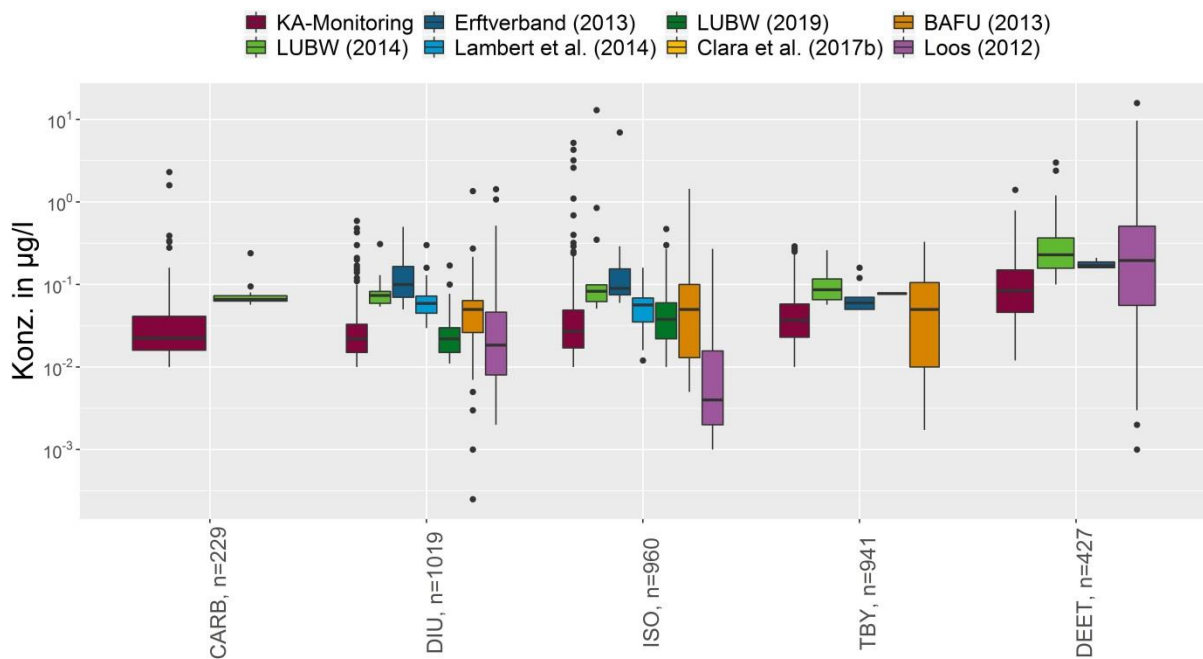
Zulaufkonzentrationen schwanken die Werte der verschiedenen Studien stärker als für den Ablauf. Das könnte ein Effekt der verschiedenen Charakteristika der Kläranlageneinzugsgebiete bzw. Nutzungsarten und -intensitäten sein.

Abbildung 21: Vergleich der Zulaufkonzentrationen der Biozide mit Literaturwerten



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 22: Vergleich der Ablaufkonzentrationen der Biozide mit Literaturwerten



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Weitere Vergleichsdaten, für die nur aggregierte Werte vorlagen, sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Auch die in der Literatur berichteten Mittelwerte sind mit den Befunden dieses Vorhabens vergleichbar.

Tabelle 45: Biozid-Ablaufkonzentrationen aus der Literatur

Stoff	Konzentration in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
TCS	0,027	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,193	Mittelwert, 68 KA, 2001-2010, Sachsen	Engelmann (2016)
	0,35-0,5	Mittelwerte, 1 KA, Januar - August 2008, Niederlande	Hernández Leal et al. (2010)
	0,41±0,06	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,162±0,025 0,012±0,005	Mittelwert, 2 KA, Februar & Juli 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
	0,27 0,44 0,14	Dänemark Norwegen Schweden	Nordic Council of Ministers (2012)
CARB	0,04	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,03-0,068	Mittelwert, 40 KA, Oktober 2015 - Februar 2016, Baden-Württemberg	Rau und Metzger (2017)
	0,099	Mittelwert, 51 KA, 2001-2010, Sachsen	Engelmann (2016)
	0,53±0,06	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,048±0,004 0,088±0,014	Mittelwert, 2 KA, Februar & Juli 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
	0,27	Mittelwert, 2011, 16 KA, Spanien	Campo et al. (2013)
DIU	0,022	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,19±9,23	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,025±0,004 0,182±0,015	kläranlagenspezifischer Mittelwert, 2 KA, Februar & Juli 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
	0,32	Mittelwert, 30 KA, 2011, Spanien	Barco-Bonilla et al. (2010)
	0,127	Mittelwert, 3 KA, 2007-2009, Spanien	Köck-Schulmeyer et al. (2013)
ISO	0,044	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,084	Mittelwert, 88 KA, 2001-2010, Sachsen	Engelmann (2016)
	0,34±0,47	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,058±0,005 0,05±0,002	kläranlagenspezifischer Mittelwert, 2 KA, Februar 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
	0,05	Mittelwert, 30 KA, 2011, Spanien	Barco-Bonilla et al. (2010)
	0,0132	Mittelwert, 3 KA, 2007-2009, Spanien	Köck-Schulmeyer et al. (2013)
PCZ	0,028	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring

Stoff	Konzentration in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
	0,22±0,48	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,014±0,001 0,01±0,002	kläranlagenspezifischer Mittelwert, 2 KA, Februar 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
TBY	0,044	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,029-0,095	Mittelwert, 40 KA, Oktober 2015-Februar 2016, Baden-Württemberg	Rau und Metzger (2017)
	0,041	Mittelwert, 94 KA, 2001-2010, Sachsen	Engelmann (2016)
	0,39±0,53	Mittelwert, 1 KA, Februar-März 2009, Schweiz	Morasch et al. (2010)
	0,028±0,004 0,0123±0,007	kläranlagenspezifischer Mittelwert, 1 KA, Februar 2009, Rheinland-Pfalz	Wick et al. (2010)
DEET	0,15	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,01-0,29	Mittelwert, 40 KA, Oktober 2015-Februar 2016, Baden-Württemberg	Rau und Metzger (2017)
	0,112	Mittelwert, 84 KA, 2001-2010, Sachsen	Engelmann (2016)
	0,17	Mittelwert, Schweden	Nordic Council of Ministers (2012)
IMI	0,029	Mittelwert, 29 KA, 2017-2019, Deutschland	dieses Monitoring
	0,01-0,04	Mittelwert, 40 KA, Oktober 2015-Februar 2016, Baden-Württemberg	Rau und Metzger (2017)

3.2 Rückhalteleistung der Kläranlagen

Konventionelle kommunale Kläranlagen sind nicht auf die Entfernung von Spurenstoffen aus dem Abwasser ausgelegt. Nichtsdestotrotz zeigen die Kläranlagen eine mittlere bis hohe Reinigungsleistung für einige Biozide. Die Rückhalteleistung für die Parameter ist in erster Linie von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffes abhängig. Des Weiteren könnte die hydraulische Belastung ein wichtiger Einflussfaktor auf die Rückhalteleistung für Spurenstoffe sein. Hohe Zuflüsse und damit verbunden kürzere Aufenthaltszeiten des Abwassers in der Anlage könnten die Rückhalteleistung für Stoffe über Sedimentation oder biologischen Abbau reduzieren. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Temperatur, die alle biologischen Abbauprozesse verlangsamt oder beschleunigt. Die genannten Einflussgrößen können die starke Variabilität bzw. auch Saisonalität der Reinigungsleistung erklären (Luo et al. 2014).

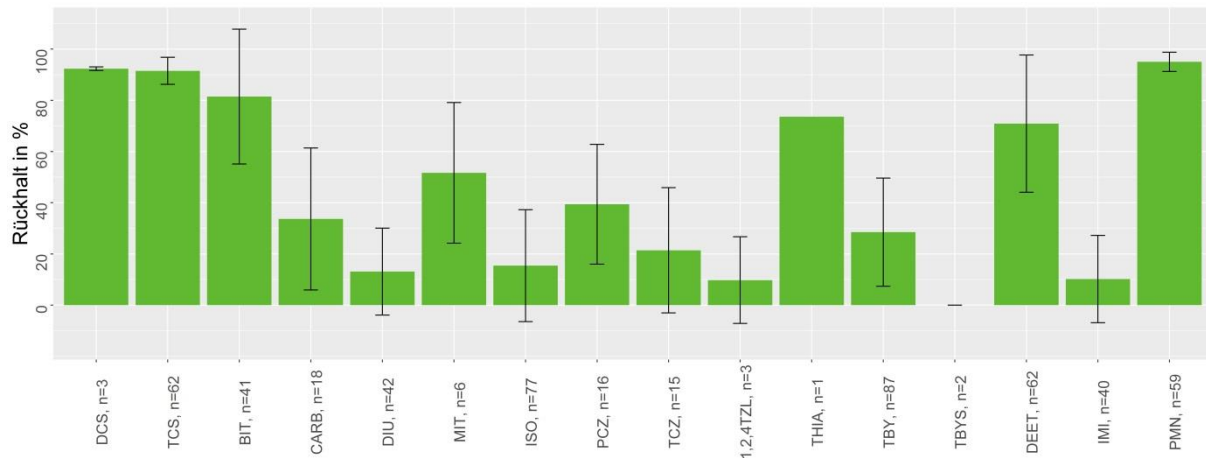
In den nachfolgenden Kapiteln wird zunächst die mittlere Rückhalteleistung der fünf detailliert untersuchten Kläranlagen dargestellt und diskutiert. Anschließend werden kläranlagenspezifische Unterschiede sowie die Abhängigkeit der Reinigungsleistung von der hydraulischen Belastung und der Temperatur geprüft.

3.2.1 Mittlere Rückhalteleistung

Die Rückhalteleistung für die Stoffe wurde anhand der in Kapitel 2.5.5 dargestellten Vorgehensweise und Kriterien berechnet. Eine Reihe von Stoffen wird in den Anlagen sehr gut zurückgehalten, während andere nur geringere bis keine Eliminationsraten aufweisen. Abbildung 23 zeigt die mittlere Rückhalteleistung und die diesbezügliche Standardabweichung

für die fünf Kläranlagen, bei denen die Zu- und Abläufe untersucht wurden. Diese ergeben sich stoffspezifisch aus einer verschiedenen Anzahl an Konzentrationspaaren.

Abbildung 23: Mittlere Rückhalteleistung der Stoffe in kommunalen Kläranlagen



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Aus der Gruppe der Desinfektionsmittel konnte nur für Diclosan und Triclosan eine sehr gute Rückhalteleistung von knapp über 90 % berechnet werden. Dieses Ergebnis erscheint auch plausibel im Hinblick auf die hohen K_{OC} - und K_{OW} -Werte der Substanzen. Beide Biozide haben einen ausgeprägten lipophilen Charakter. Die Erwartung ist also, dass die Stoffe über die Bindung im Klärschlamm effektiv aus dem Abwasser entfernt werden.

Die Vertreter der Gruppe Materialschutz- und Konservierungsmittel zeigen eine insgesamt mittlere bis schlechte Rückhalteleistung. Die höchste Reinigungsleistung wurde mit 81 % für 1,2-Benzisothiazolinon und mit 74 % für Thiabendazol ermittelt. Für beide Stoffe stand aber nur ein Konzentrationspaar zur Verfügung, so dass der Rechenwert als unsicher zu betrachten ist.

Die Stoffe 2-Methyl-3-isothiazolinon und Propiconazol zeigen bei einem mittleren Rückhalt von 52 % bzw. 39 % ein indifferentes Verhalten. Aufgrund der Stoffeigenschaften ist für Methyl-3-isothiazolinon mit einem niedrigen Rückhalt durch Sorption an Biomasse zu rechnen, es ist aber biologisch abbaubar. Die mittlere Rückhalteleistung einer Kläranlage, bestätigen die sich daraus ableitbaren Erwartungen. Für eine zweite Kläranlage wurde jedoch aus einem Konzentrationspaar ein Rückhalt von 0 % ermittelt. Bei Propiconazol sind die Ergebnisse ebenfalls widersprüchlich. Die kläranlagenspezifischen Reinigungsleistungen liegen in der Größenordnung zwischen 22 % und über 66 %. Im Mittel ergeben sich ca. 40 %, was im Hinblick auf das Sorptionsverhalten der Substanz realistisch erscheint. Bei den übrigen Gruppenvertretern sind die mittleren Reinigungsleistungen insgesamt mit ≤ 35 % niedrig.

Bei der Gruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel konnte ein guter Rückhalt für DEET und Permethrin nachgewiesen werden. Permethrin hat die höchste mittlere Reinigungsleistung von 95 %, die sich insbesondere durch das ausgeprägte Sorptionsverhalten erklärt. DEET dagegen ist eine gut biologisch abbaubare Substanz mit schlechter Sorption und wird im Mittel zu 71 % in der Kläranlage eliminiert. Imidacloprid ist praktisch unlöslich in Wasser und hat einen niedrigen K_{OW} -Wert, was die schlechte Rückhalteleistung von nur 10 % erklärt.

Basierend auf den Messergebnissen der fünf Kläranlagen können die Stoffe in Bezug auf die mittlere Rückhalteleistung zu den folgenden Gruppen zugeordnet werden:

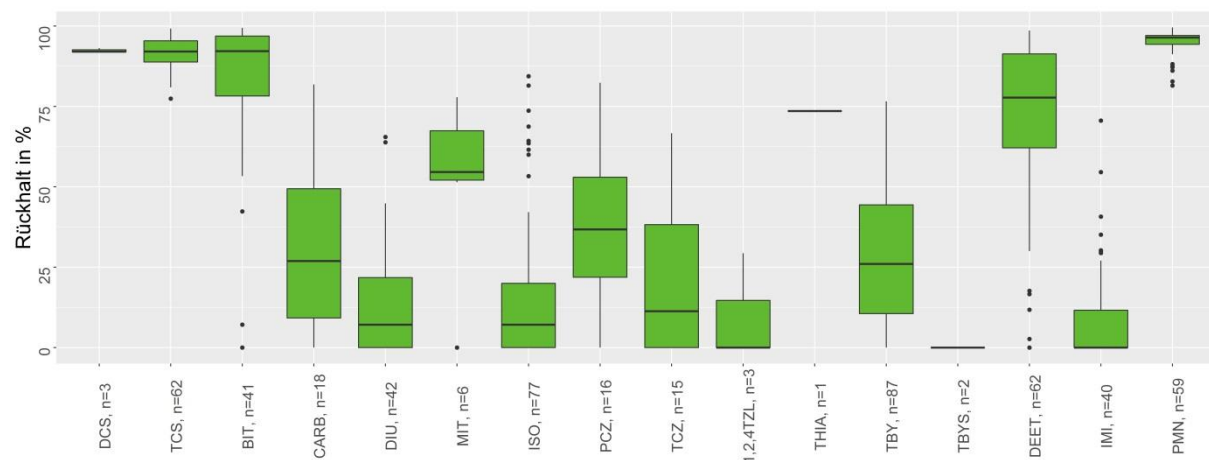
- Stoffe mit einer Rückhalteleistung über 90 %: **Triclosan** und **Permethrin**.

- ▶ Stoffe mit einer Rückhalteleistung von über 75 %: **1,2-Benzisothiazolinon**.
- ▶ Stoffe mit einer Rückhalteleistung zwischen 25 % und 75 %: **2-Methyl-3-isothiazolinon, Carbendazim, DEET, Propiconazol und Terbutryn**.
- ▶ Stoffe mit einer Rückhalteleistung von weniger als 25 %: **Diuron, Isoproturon, Tebuconazol und Imidacloprid**.

Für die Stoffe Diclosan, 1,2,4-Triazol, Thiabendazol und Terbutryn-Sulfoxid liegen weniger als fünf Konzentrationspaare vor, aus denen die Reinigungsleistung gemittelt wurde. Daher wird auf die Zuordnung dieser Stoffe zu einer Gruppe verzichtet.

Die Verwendung von mittleren Eliminationsraten ist immer im Zusammenhang mit der Schwankungsbreite der beobachteten Werte zu sehen, die für einige Stoffe besonders hoch ist. Abbildung 24 zeigt, dass bei Stoffen mit sehr guter Eliminationsleistung, wie z.B. Triclosan oder Permethrin, die Variabilität der Rückhalteleistung vergleichsweise gering ist. Andererseits variiert die Rückhalteleistung stark bei Stoffen, die im Mittel nur mäßig zurückgehalten werden. Beispiele dafür sind insbesondere Carbendazim, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Propiconazol, Tebuconazol oder DEET. Für DEET wurden beispielsweise sowohl hohe, als auch sehr niedrige bis keine Reinigungsleistungen ermittelt. In diesen Zusammenhang stellt sich die Frage, ob ein Zusammenhang mit einer einzelnen Anlage besteht oder ob alle Anlagen stark schwankende Reinigungsleistungen zeigen. Um diese Frage zu beantworten, werden die kläranlagenspezifischen Rückhalteleistungen im nächsten Kapitel betrachtet.

Abbildung 24: Variabilität der stoffspezifischen Rückhalteleistung in kommunalen Kläranlagen



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

3.2.2 Kläranlagenspezifische Rückhalteleistung

Die stoffspezifische mittlere Rückhalteleistung wurde für jede der fünf Kläranlagen ermittelt. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse dargestellt. Dabei wurden die Kläranlagen in Abhängigkeit von dem Typ des Entwässerungssystems beschriftet und der Nominalbelastung entsprechend aufsteigend durchnummeriert. Die größte Kläranlage im Mischsystem trägt daher die Abkürzung „MS3“. Die größte im Trennsystem wurde mit „TS2“ bezeichnet. Abbildung 25 zeigt, in Bezug auf die einzelnen Stoffe unterschiedliche Reinigungsleistungen der Anlagen. Auffällig sind die niedrigeren Reinigungsleistungen für die Stoffe 1,2-Benzisothiazolinon und Carbendazim der Anlage MS3. Betrachtet man die in Abbildung 26 dargestellte Variation der

anlagenspezifischen Rückhalteleistung, ist zu sehen, dass es sich um keine Einzelwerte handelt, sondern mehrere Wertepaare zugrunde liegen. Für die Anlage TS2 konnte für die meisten Stoffe eine Rückhalteleistung berechnet werden. Bei einigen Bioziden wie bei Carbendazim und Propiconazol wurde sogar die höchste Reinigungsleistung bei gleichzeitig geringer Schwankungsbreite ermittelt. Bezogen auf die Kläranlageneigenschaften oder die Ergebnisse der Begleitparameter konnten keine Hinweise für dieses besondere „Verhalten“ gefunden werden. Die genannten Biozide sind nicht bzw. nicht leicht biologisch abbaubar. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass Faktoren wie z.B. Temperatur oder hydraulische Belastung die Rückhalteleistung beeinflussen. Bei den Trennsystemanlagen sind grundsätzlich keine großen Unterschiede in der hydraulischen Belastung zu erwarten. Die Fragestellung bezüglich des Einflusses der Temperatur und der hydraulischen Belastung wird im nächsten Kapitel detailliert untersucht.

Bei den anderen Stoffen bzw. Anlagen wurden keine Auffälligkeiten identifiziert, die einer weitergehenden Betrachtung bedürfen. Stark schwankende Reinigungsleistungen sind bei mehreren Kläranlagen vorgekommen, ohne dass sich ein Muster abzeichnet.

Abbildung 25: Kläranlagenspezifische mittlere Rückhalteleistung



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 26: Einzelergebnisse für die Rückhalteleistung der Kläranlagen



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

3.2.3 Weitergehende Auswertung

Als weitergehende Auswertung wurde die Reinigungsleistung der Kläranlagen in Abhängigkeit von der hydraulischen Belastung und der Temperatur betrachtet. Für die Auswertung wurde der Spearman-Rang-Korrelationstest durchgeführt. Die Spearman-Korrelationskoeffizienten geben einen Hinweis darauf, ob ein Zusammenhang besteht. Die Testergebnisse waren weder für hydraulische Belastung, noch für die Temperatur signifikant. Wenn hohe Korrelationskoeffizienten vorlagen, dann bei Stoffen mit sehr wenigen Konzentrationspaaren, so dass die Aussagen eher als unsicher einzuschätzen sind. Sowohl bei den verschiedenen Abflusssituationen als auch zu verschiedenen Jahreszeiten schwanken die Reinigungsleistungen der Stoffe. Nur für Isoproturon konnte zusammengefasst werden, dass hohe Reinigungsleistungen eher im Trockenwetterfall auftreten. Gleichzeitig wurden aber bei Trocken- und Regenwetter auch geringe Reinigungsleistungen festgestellt, sodass keine Regel definiert werden kann.

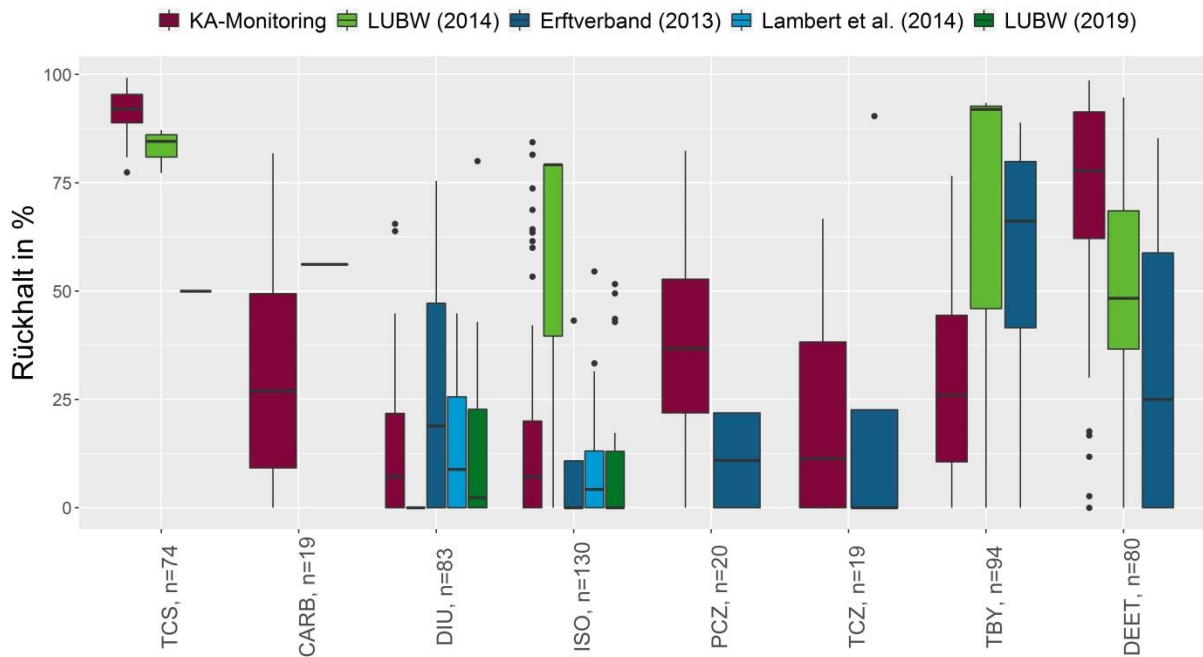
3.2.4 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Um die im Rahmen des Projektes abgeleiteten Rückhalteleistungen zu plausibilisieren, wurden sie mit Angaben aus der Literatur abgeglichen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde hauptsächlich auf die Einzelwerte der verfügbaren Veröffentlichungen zugegriffen, für die analog zu der Vorgehensweise in diesem Projekt die Reinigungsleistung abgeleitet wurde. Dabei wurden auch die Kriterien aus Kapitel 2.5.5 angewendet. In der ersten Projektphase wurden von Juni bis September 2013 drei Kläranlagen in Baden-Württemberg vier Monate lang im Regen- und Trockenwetterfall untersucht (Lambert et al. 2014). Die Proben stellen, wie in diesem Projekt, eine 7-Tages-Mischprobe dar. Aus dieser Untersuchung sind insgesamt 23 Konzentrationspaare für die Berechnung der Reinigungsleistung entstanden. Vom Erft-Verband wurden Zu- und Ablaufkonzentrationen zu vier kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen zur Verfügung gestellt. Die Messungen fanden als Stichproben im Oktober 2013 statt (Erftverband 2013). Jede der vier Kläranlagen wurde einmal beprobt, so dass insgesamt vier Konzentrationspaare entstanden sind. Im Bericht der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014) sind die Ergebnisse der Rückhalteleistung von sechs Kläranlagen dargestellt, die zwischen Juni 2012 und April 2013 anhand von 24-h-Mischproben oder Stichproben untersucht wurden. Aus den 12 Probenahmeterminen und den sechs Kläranlagen sind 12 Konzentrationspaare entstanden. Die Einzelmessungen wurden von der LUBW zur Verfügung gestellt, so dass sie auch mitverarbeitet werden konnten. In dem Bericht von Clara et al. (2017a) sind zwei Kläranlagen in Österreich anhand von Wochenmischproben zu zwei Probenahmeterminen im März und September 2016 untersucht worden, so dass drei Konzentrationspaare für den Vergleich herangezogen werden konnten. In Baden-Württemberg fand von September 2016 bis Juli 2017 ein Messprogramm an den PRTR-Anlagen >100.000 EW statt. Sechs davon wurden sowohl im Zu- als auch im Ablauf anhand von 7-Tages-Mischproben untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden von der LUBW zur Verfügung gestellt (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2019). Aus dieser Untersuchung konnten 35 Konzentrationspaare in der Auswertung berücksichtigt werden. Alle gesammelten Daten wurden für den Vergleich aufbereitet. Leider konnte nicht für alle Stoffe ein Vergleichswert erzeugt werden. Abbildung 27 visualisiert die erzeugte Vergleichsdatenbasis. Die Ergebnisse der verschiedenen Studien sind sehr gut miteinander vergleichbar und die Spannbreiten der berechneten Reinigungsleistungen decken sich sehr gut miteinander. Die einzige auffällige Substanz ist Isoproturon aus Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014). Dort wurde bei zwei Konzentrationspaaren eine Rückhalteleistung von über 70 % und bei einem Konzentrationspaar von 0 % festgestellt. Alle weiteren Veröffentlichungen zeigen für Isoproturon eine sehr geringen

Rückhalteleistung. Es ist aber anzumerken, dass in allen Studien vereinzelt sehr hohe Rückhalteleistungen ermittelt wurden.

Wie bezüglich der Ablaufkonzentrationen wurde auch für die Reinigungsleistung ein Vergleich mit aggregierten Literaturdaten (Mittelwerte) durchgeführt. Bei diesem Vergleich konnte keine Methodenidentität gewährleistet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 zusammengefasst. Zusammenfassend passen die recherchierten Rückhalteleistungen sehr gut zu den im Rahmen dieses Projekts ermittelten Reinigungsleistungen. Für einige Stoffe konnten keine Vergleichswerte recherchiert werden.

Abbildung 27: Vergleich der Rückhalteleistung der Kläranlagen mit Literaturwerten



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Keine Vergleichswerte konnten für die Stoffe Diclosan, 1,2-Benzisothiazolinon, 2-Methyl-3-isothiazolinon, 1,2,4-Triazol, Thiabendazol, Terbutryn-Sulfoxid und Permethrin gefunden werden.

Tabelle 46: Reinigungsleistung für Biozide konventioneller Kläranlagen aus der Literatur

Stoff	Rückhalt in %	Bemerkung	Literaturquelle
TCS	83 (±12)	Literatur-Review	Luo et al. (2014)
	70	5 KA (Spanien) über 2 Jahre	Bueno et al. (2012)
	27	Wertebereich 10 % bis 35 % (Schweiz)	Abegglen & Siegrist (2012)
	88	(Spanien)	Gómez et al. (2007)
	94	79 % Abbau bei der biologischen Reinigung und 15 % Adsorption am Schlamm	Singer et al. (2002)
	80	(Frankreich)	Miège et al. (2009)
	90	KA Düsseldorf (85 % Sorption, 5 % Abbau Belebungsbecken) (NRW)	Fahlenkamp et al. (2006)

Stoff	Rückhalt in %	Bemerkung	Literaturquelle
		KA Köln (90 % Sorption, 5 % - 10 % Abbau Belebungsbecken) (NRW)	
	75	Mittelwert KA bei Madrid, (Spanien)	Rosal et al. (2010)
	70	Frankreich, 19 KA	Choubert et al. (2011)
	98	(50 % Sorption, 48 % Abbau)	Heidler & Halden (2007)
	75	3 KA (Frankreich)	Pasquini et al. (2014)
CARB	ca. 30	40 KA in BW, n = 21	Rau & Metzger (2017)
	1,5 (± 3,5)	24h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 19	Margot et al. (2013)
	9	1 KA, 24h-Mischprobe, 2009, Schweiz, n = 7	Morasch et al. (2010)
	64,6	16 KA, Spanien, Stichprobe oder 24-Stunden-Mischprobe, 2011, n = 1	Campo et al. (2013)
DIU	10 (± 16)	24-h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 9	Margot et al. (2013)
	15		Abegglen & Siegrist (2012)
	22		Clara et al. (2012)
	0		Seel et al. (1994)
	46 (± 16)	Literatur-Review	Luo et al. (2014)
	49	16 KA, Spanien, Stichprobe oder 24-Stunden-Mischprobe, 2011	Campo et al. (2013)
ISO	27 (± 22)	24h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 16	Margot et al. (2013)
	0-35		Abegglen & Siegrist (2012)
	9		Clara et al. (2012)
	15		Seel et al. (1994)
	55,8	16 KA, Spanien, Stichprobe oder 24-Stunden-Mischprobe, 2011	Campo et al. (2013)
PCZ	28 (± 16)	24h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 19	Margot et al. (2013)
TCZ	46 (± 13)	Literatur-Review	Luo et al. (2014)
TBY	47	1 KA, 24h-Mischprobe, 2009, Schweiz, n = 7	Morasch et al. (2010)
	65	16 KA, Spanien, Stichprobe oder 24Stunden-Mischprobe, 2011	Campo et al. (2013)
	38	Wertebereich 25 % bis knapp 60 %; nicht nitrifizierenden Anlage (Schweiz)	Abegglen & Siegrist (2012)
	48	Wertebereich 25 % - 70 %, nitrifizierenden Anlage (Schweiz)	Abegglen & Siegrist (2012)
	< 20	6 KA (BW)	LUBW (2014)
	72 ± 14	KA Regensdorf (Schweiz)	Singer et al. (2010)
	ca. 30	2 Tage im August 2015, KA Münster	Schütte et al. (2017)

Stoff	Rückhalt in %	Bemerkung	Literaturquelle
	49 (± 25)	24h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 37	Margot et al. (2013)
DEET	ca. 55	40 KA in BW, n = 31	Rau und Metzger (2017)
	74	24h-Mischproben, 06/2009 – 10/2010, n = 1	Margot et al. (2013)
	74 (± 6)	Literatur-Review	Luo et al. (2014)
IMI	<0	40 KA in BW, n = 6	Rau & Metzger (2017)

3.2.5 Schlussfolgerungen

Die stoffspezifischen Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Adsorption, Abbaubarkeit sind für das Verhalten der Biozide auf der Kläranlage entscheidend. Sie bestimmen im Wesentlichen die Rückhalteleistung und können zur Plausibilitätskontrolle genutzt werden.

Für Stoffe mit sehr guter bis guter Rückhalteleistung aufgrund von biologischem Abbau oder Sorption kann geschlussfolgert werden, dass das gereinigte Abwasser aus den kommunalen Kläranlagen keine Relevanz im Hinblick auf die stoffspezifische Gewässerbelastung hat. Weitergehende Auswertungen (Kapitel 3.4) zeigen jedoch, dass auch Stoffe, die mit hoher Effizienz in Kläranlagen zurückgehalten werden, mit für die Umwelt bedenklichen Konzentrationen ins Gewässer eingeleitet werden. Andererseits konnte für die Materialschutzmittel, die insgesamt schlecht zurückgehalten werden, gezeigt werden, dass Qualitätskriterien nicht oder nur in Einzelfällen überschritten werden.

3.3 Ergebnisauswertung der Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen

Im Zeitraum Juni 2018 bis August 2019 wurden insgesamt 27 Mischwasserentlastungsanlagen (Regenüberlaufbecken, RÜB) und 20 Regenwassereinleitungen (Regenklärbecken, RKB) beprobt. Meistens handelte es sich um mehrere aufeinanderfolgende Ereignisse, die in einer Probenahme erfasst wurden. In einigen Fällen wurden die Ereignisse nur anteilig beprobt, da der Feststoffsammler vor Ende des Ereignisses gefüllt war. Eine standortspezifische Übersicht der Proben mit Angaben zu dem Zeitraum der beprobten Ereignisse gibt Tabelle 47.

Tabelle 47: Probenahmen an den zwei Regenwassereinleitungen und den sechs Mischwasserentlastungsanlagen

Standort	Anzahl Proben	Ereignisse im Zeitraum	
		von	bis
RKB1T	10	28.10.2018	08.04.2019
RKB2	10	22.10.2018	15.03.2019
RÜB1	4	03.06.2019	07.08.2019
RÜB2	10	28.06.2018	02.07.2019
RÜB3	8	03.12.2018	12.07.2019
RÜB4	1	11.05.2019	11.05.2019
RÜB5	3	20.05.2019	07.07.2019

Standort	Anzahl Proben	Ereignisse im Zeitraum	
		von	bis
RÜB6	1	20.05.2019	21.05.2019

Alle mit den Feststoffsammlern erfolgreich durchgeführten Beprobungen wurden im Nachgang anhand der von der Steuerung aufgezeichneten Daten sowie Probenahmeprotokollen und hydrologischen Daten vom Betreiber geprüft. Ein wichtiges Kriterium war die Volumenproportionalität der Beprobung. Das Ereignisvolumen wurde über das Teilprobenintervall und die Anzahl an Teilproben, bis zum Gesamtprobenvolumen plausibilisiert. Bei einem Teil der Proben kam es zu Unregelmäßigkeiten, wie z.B. Datenlücken, Messbereichsüberschreitung, unplausibel aufgezeichnetem Beprobungsverlauf oder nicht valider Abflussmessung. Da die Auswertung aus organisatorischen Gründen erst später durchgeführt werden konnte, wurden auch die betroffenen Proben auf Biozide analysiert.

Die Ergebnisse dieser Proben wurden im Vergleich zum übrigen Datenkollektiv analysiert. Die Ergebnisdarstellung erfolgt separat für drei Datenkollektive: 1) für die volumenproportionalen Proben, bei denen die Probenahme planmäßig verlief, 2) für die problembehafteten Proben separat und 3) für das gesamte Datenkollektiv unter Berücksichtigung aller Proben.

Für die Ableitung von standortspezifischen Konzentrationen (SMC) wurden die problembehafteten Proben nicht berücksichtigt.

Bei der Bewertung der Stoffrelevanz für die Gewässer im Kapitel 3.4 wurden alle Proben in die Auswertung einbezogen, da sie die auftretenden Schadstoffkonzentrationen unabhängig von der Volumenproportionalität abbilden.

Tabelle 48: Biozid-Konzentrationen in Regenwassereinleitungen unter Berücksichtigung aller Proben in µg/l

Parameter	n	% > BG	BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
BIT	20	5	0,01	< BG	< BG	< BG	0,0056	< BG	0,017
CARB	20	95	0,01	< BG	0,014	0,024	0,029	0,033	0,12
DIU	20	90	0,01	< BG	0,015	0,025	0,097	0,13	0,56
ISO	20	50	0,01	< BG	< BG	0,0075	0,028	0,032	0,18
PCZ	20	60	0,01	< BG	< BG	0,012	0,0135	0,021	0,032
TBY	20	100	0,01	0,012	0,022	0,027	0,048	0,057	0,18
TBYD	20	25	0,01	< BG	< BG	< BG	0,013	0,0085	0,083
TBYS	20	100	0,01	0,013	0,021	0,031	0,079	0,064	0,67
DEET	20	65	0,01	< BG	< BG	0,014	0,017	0,021	0,056
PMN	20	5	0,01	< BG	< BG	< BG	0,006	0,005	0,017

Tabelle 49: Biozid-Konzentrationen in Mischwässerentlastungen unter Berücksichtigung aller Proben in µg/l

Parameter	n	% > BG	BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
TCS	27	93	0,01	< BG	0,022	0,047	0,049	0,079	0,1
BIT	27	19	0,01	< BG	< BG	< BG	0,013	0,005	0,12
CARB	27	89	0,01	< BG	0,015	0,021	0,023	0,027	0,051
DIU	27	59	0,01	< BG	< BG	0,012	0,019	0,022	0,14
MIT	27	7	0,01	< BG	< BG	< BG	0,006	0,005	0,023
ISO	27	48	0,01	< BG	< BG	< BG	0,012	0,016	0,047
PCZ	27	78	0,01	< BG	0,0105	0,014	0,021	0,018	0,11
TCZ	27	52	0,01	< BG	< BG	0,01	0,025	0,016	0,19
TBY	27	93	0,01	< BG	0,0235	0,028	0,033	0,037	0,1
TBYD	27	4	0,01	< BG	< BG	< BG	0,005	0,005	0,011
TBYS	27	30	0,01	< BG	< BG	< BG	0,010	0,012	0,047
DEET	27	96	0,01	< BG	0,035	0,065	0,250	0,175	3
PMN	27	81	0,01	< BG	0,016	0,029	0,029	0,041	0,089

Zur Einordnung der Biozid-Konzentrationen kann die Studie von Wicke et al. (2016) genutzt werden. Dort wurden 62 volumenproportionale Proben aus dem Regenwasserkanal in Berlin im Zeitraum 2014-2015 gezogen. Diese Werte sind nicht direkt vergleichbar mit den Werten aus dem Ablauf von Regenklärbecken, da sowohl die Transformationsprozesse im Kanal als auch der Stoffrückhalt im RKB nicht abgebildet werden. Die in Wicke et al. (2016) angegebenen Mittelwerte für 1,2-Benzisothiazolinon und Carbendazim sind deutlich höher als in dieser Studie. Für die Stoffe Diuron, Isoproturon, Terbutryn und DEET liegen die Werte in derselben Größenordnung. Eine detaillierte Zusammenfassung der recherchierten Vergleichswerte ist in Anhang B.7 tabellarisch zusammengefasst. Insgesamt decken sich die recherchierten Literaturwerte mit den Messwerten aus dieser Studie.

Für die Mischwässerentlastung wurde ebenfalls eine Literaturrecherche durchgeführt. Für einige Substanzen konnten keine Vergleichswerte gefunden werden, für andere Stoffe wie Diuron und Isoproturon standen ausreichend Studien zur Verfügung.

Aus einem umfassenden Projekt in Bayern, in dem 10 RÜB über zwei Jahre hinweg auf Schadstoffe beprobt wurden, konnten Vergleichswerte für die Parameter Triclosan, Carbendazim, Diuron, Isoproturon und Terbutryn herangezogen werden (Fuchs und Nickel 2019). Zum Zeitpunkt der Berichtsfertigstellung konnte auf Zwischenergebnisse aus insgesamt 127 Proben zurückgegriffen werden. Bei Triclosan werden Mediane und Mittelwerte von 0,016 µg/l und 0,027 µg/l berichtet, die insgesamt niedriger sind im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Studie. Das Maximum von 0,23 µg/l ist dafür in Bayern um ca. Faktor 2 höher. Für Carbendazim wurden mediane und mittlere Konzentrationen von 0,014 µg/l und 0,018 µg/l berechnet, die etwas niedriger liegen als die Werte dieser Studie. Für Diuron und Isoproturon liegen in Bayern die Mediane unterhalb der BG von 0,01 µg/l, die Mittelwerte bei

0,19 bzw. 0,17 µg/l. Da mehr als 50 % der Werte < BG sind, sind Mittelwerte mit Vorbehalt zu interpretieren, liegen jedoch in der Größenordnung der hier abgeleiteten Mittelwerte. Bei Terbutryn liegen die statistischen Zentralwerte auch in der Größenordnung von dieser Studie mit 0,02 µg/l für den Median und 0,026 µg/l für den Mittelwert (Fuchs und Nickel 2019).

In Launay et al. (2016) wurden im Jahr 2014 von RÜB sieben volumenproportionale Proben in der Nähe von Stuttgart untersucht. Für Triclosan wurde der Wertebereich von 0,009 bis 0,21 µg/l angegeben, der in den Wertebereich dieser Studie gut passt. Als Mittelwert geben Launay et al. (2016) aber einen etwas höheren Wert von 0,122 µg/l an, der um den Faktor 2,5 höher ist als in dieser Studie. Für Carbendazim passen die Wertebereiche und die Mittelwerte gut. Für Diuron, Isoproturon und Terbutryn werden aber tendenziell höhere Werte angegeben als in dieser Studie. Bei DEET ist der Median von 0,78 µg/l aus der Untersuchung von Launay et al. (2016) gut vergleichbar zu dem aus dieser Studie ermittelten Wert von 0,065 µg/l.

Eine detaillierte Darstellung der recherchierten Vergleichswerte ist in Anhang B.7 tabellarisch zusammengefasst. Insgesamt decken sich die recherchierten Literaturwerte mit den Messwerten aus dieser Studie.

3.3.1 Ereignis- und standortspezifische mittlere Konzentrationen

Für die Proben, bei denen die Probenahme plangemäß verlief und die Volumenproportionalität gewährleistet ist, stellen die Ergebnisse der Analytik direkt eine mittlere Ereigniskonzentration (EMC) dar. Die statistische Auswertung dieser Proben über alle Standorte ist in Anhang B.5.1 zu finden.

Für die Ableitung von volumengewichteten Standortmittelwerten (SMC) wurde auf diese Werte zurückgegriffen. Die Berechnungsmethode ist in Kapitel 2.5.6 dokumentiert. Für die Berechnung der standortspezifischen Konzentrationen wurden zusätzliche Kriterien eingeführt, um die Qualität der berechneten Konzentrationen zu verbessern. Zum einen wurden nur Proben berücksichtigt, bei denen mindestens die Hälfte des Ereignisses in der volumengewichteten Probe erfasst wurde. Zum anderen wurde nur der beprobte Anteil des Ereignisses für die Gewichtung berücksichtigt. Nach Anwendung dieser Kriterien blieben noch fünf Standorte, zwei Regenklärbecken und drei Regenüberlaufbecken, für die Ableitung standortspezifischer Konzentration für die Biozide übrig. Bei einem Regenüberlaufbecken handelt es sich tatsächlich nur um einen Wert, womit die Aussagekraft der berechneten SMC stark abgeschwächt wird.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 50 zu finden. Es werden nur die Stoffe aufgelistet, für die je Standort mindestens 50 % der Konzentrationen oberhalb der BG liegen.

Tabelle 50: Standortspezifische Biozid-Konzentrationen für die Regenwassereinleitung und die Mischwasserentlastung

in µg/l	RKB1, n=8	RKB2, n=10	RÜB2, n=7	RÜB4, n=1	RÜB5, n=3
TCS	-	-	0,069	0,013	0,010
CARB	0,040	0,018	0,021	0,017	-
DIU	0,189	0,015	-	0,022	-
ISO	-	0,044	0,014	0,032	-
PCZ	-	0,019	0,013	0,011	-
TCZ	-	-	-	0,014	-
TBY	0,033	0,045	0,034	0,024	-
TBYS	0,021	0,113	-	0,014	-
DEET	-	0,024	0,191	0,024	0,058
PMN	-	-	0,029	-	-

3.4 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Gewässerqualität

3.4.1 Eignung der Analyseverfahren für die Bewertung der Stoffrelevanz

Im Rahmen des Projektes wurden für viele der untersuchten Stoffe Analyseverfahren weiterentwickelt, um möglichst viele Stoffe im kommunalen Abwasser nachweisen zu können.

Ziel des Monitoringprogramms war es u.a. relevante Biozide im Kläranlagenablauf zu identifizieren. Zur Beurteilung der Relevanz der untersuchten Stoffe diente die stoffspezifische Umweltqualitätsnorm bezogen auf den Jahresdurchschnitt (JD-UQN). Für Stoffe ohne JD-UQN wurde der PNEC-Wert für Süßwasser verwendet. Eine Anforderung an die Analytik war daher, dass die BG der angewandten analytischen Methoden möglichst unterhalb der Qualitätskriterien liegen. Diese sind aber für einige Biozide sehr niedrig, so dass diese Anforderung nicht für alle Stoffe eingehalten werden konnte.

Tabelle 51 fasst die stoffspezifischen Qualitätskriterien für die Bewertung der Sensitivität der Analyseverfahren und der Stoffrelevanz für die Gewässerqualität zusammen. Bei einigen der Transformationsprodukte wurde als Qualitätskriterium (QK) auf die JD-UQN bzw. die PNEC- der Ausgangssubstanz zurückgegriffen. Das betrifft Methyl-Diclosan, Methyl-Triclosan, 2-Aminobenzimidazol, 1,2,4-Triazol, Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid. Für diese Stoffe wurde das QK der Ausgangssubstanzen Diclosan, Triclosan, Carbendazim, Propiconazol und Terbutryn genutzt.

Tabelle 51: Zusammenstellung der verwendeten Qualitätskriterien (QK)

	Materialschutzmittel und Konservierungsmittel					Schädlingsbekämpfungsmittel			
	Parameter	BG in µg/l	QK in µg/l	Art		Parameter	BG in µg/l	QK in µg/l	Art
	BIT	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}	Desinfektionsmittel	DCS	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}
	OIT	0,01	0,0071	PNEC _{Wasser} ⁵⁾		MDCS ¹⁾	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}
	CARB	0,01	0,2	JD-UQN ³⁾		TCS	0,01	0,02	JD-UQN ³⁾
	2AB ¹⁾	0,02	0,2	JD-UQN ³⁾		MTCS ¹⁾	0,01	0,02	JD-UQN ³⁾
	DIU	0,01	0,2	JD-UQN ²⁾		IZL	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}
	MIT	0,01	3,9	PNEC _{Wasser} ⁴⁾		BDF	0,01	0,04	PNEC _{Wasser}
	ISO	0,01	0,3	JD-UQN ²⁾	DEET	0,01	4,3	PNEC _{Wasser}	
	PCZ	0,01	1	JD-UQN ³⁾	DFTL	0,01	0,0044	PNEC _{Wasser}	
	TCZ	0,01	1	PNEC _{Wasser}	IMI	0,01	0,002	JD-UQN ³⁾	
	1,2,4TZL ¹⁾	0,1	1	JD-UQN ³⁾	PMN	0,01	0,000094	PNEC _{Wasser}	
	THIA	0,01	1,2	PNEC _{Wasser}	PMNS	0,05	15	PNEC _{Wasser}	
	TBY	0,01	0,065	JD-UQN ²⁾	PLN	0,01	0,0062	PNEC _{Wasser}	
	TBYD ¹⁾	0,01	0,065	JD-UQN ²⁾					
	TBYS ¹⁾	0,01	0,065	JD-UQN ²⁾					

QK: Qualitätskriterium

¹⁾ PNEC-Werte oder JD-UQN der Ausgangssubstanz

JD-UQN aus ²⁾2013/39/EU (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2013) oder ³⁾OGewV (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit 06/2016)

⁴⁾ European Chemicals Agency (ECHA) (2017)

⁵⁾ European Chemicals Agency (ECHA) (2019)

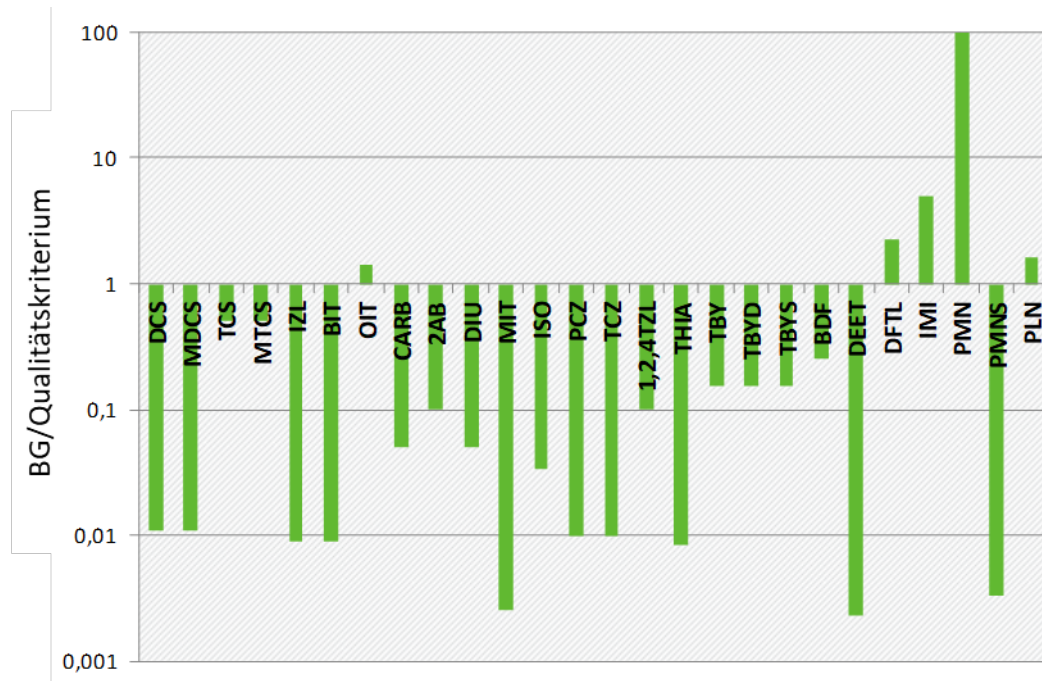
Die PNEC-Werte ohne Quellenangabe wurde aus UBA (2017) entnommen.

Abbildung 28 zeigt die analytischen BG für den Ablauf der Kläranlagen relativ zu dem entsprechenden Qualitätskriterium (JD-UQN oder PNEC_{Wasser}). Die BG im Ablauf entsprechen den Werten für die RKB- und RÜB-Proben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass für die meisten der untersuchten Stoffe die jeweiligen BG unterhalb der Qualitätskriterien liegen. Nur für das Materialschutz- und Konservierungsmittel 2-Octyl-3-isothiazolinon und die Schädlingsbekämpfungsmittel Difethialon, Imidacloprid, Permethrin und Prallethrin liegen das entsprechende Qualitätskriterium unter der BG. Für alle Parameter wurde zu Projektbeginn nochmal eine Methodenoptimierung und -entwicklung durchgeführt mit dem Ziel, möglichst niedrige BG zu erhalten. Für die Parameter, bei denen das nicht erfüllt werden konnte, konnte mit vertretbarem Aufwand oder aufgrund von Blindwerten keine niedrigere BG erreicht werden. Zudem konnten aus finanziellen Gründen keine parameterspezifischen Einzelstoffmethoden eingesetzt werden, sodass bei einigen Parametern die BG höher sind als das Qualitätskriterium.

Da für die Stoffe Difethialon und Prallethrin weder im Zu- noch im Ablauf der Kläranlagen Werte oberhalb der BG gemessen wurden und die BG der Analyseverfahren größer sind als die Qualitätskriterien konnte für diese Stoffe keine Bewertung durchgeführt werden. Für Permethrin gab es nur einen Positivbefund im Ablauf und für 2-Octyl-3-isothiazolinon war die gemessene Ablaufkonzentration nur in vier Proben oberhalb der BG, so dass auch hier eine

Bewertung nur bedingt möglich ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse mehr als 70 % Positivbefunde im Ablauf für Imidacloprid, so dass für diesen Stoff eine Relevanzprüfung möglich war.

Abbildung 28: Ablauf-BG der analytischen Analyseverfahren relativ zu den jeweiligen JD-UQN bzw. PNEC



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

3.4.2 Bewertung der Stoffrelevanz

Für die Bewertung der Stoffrelevanz werden die gemessenen Stoff-Konzentrationen dem Qualitätskriterium gegenübergestellt. Diese Gegenüberstellung erfolgt für alle untersuchten Schnittstellen zwischen Siedlungsentwässerung und aufnehmendem Gewässer. Also neben den Kläranlagenabläufen auch für die Regenwassereinleitungen und Mischwasserüberläufe. Für die Bewertung, ob ein Stoff als relevant im Hinblick auf die Gewässerqualität einzustufen ist, können verschiedene Kriterien definiert werden, die aber alle auf der Beziehung zwischen Positivbefunden und Qualitätskriterium basieren. Um die Auswertung an dieser Stelle allgemein zu halten und die Ergebnisse für weitere Auswertungen offen zu halten, wurde stoffspezifisch der Anteil an mittleren Konzentrationen in Beziehung zum Qualitätskriterium gesetzt. Werte unterhalb der BG wurden hierbei mit der halben BG berücksichtigt. Das bedeutet, dass in den Fällen, in denen das Qualitätskriterium zwischen BG und halber BG liegt, die rechnerische Stoffkonzentration (Messwert < BG) als Überschreitung des Qualitätskriteriums gezählt wird. Die Relevanzbewertung kann, wie im oberen Kapitel schon erwähnt, nicht für alle Biozide durchgeführt werden.

Als erstes können Stoffe identifiziert werden, die basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen wahrscheinlich keine Relevanz für die jeweilige Schnittstelle mit dem Gewässer haben. Die gemessenen Konzentrationen liegen unterhalb des halben Qualitätskriteriums:

- ▶ Für den **Kläranlagenablauf** zählen dazu Diclosan, Methyldiclosan, Methyltriclosan, Imazalil, 1,2-Benzisothiazolinon, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Tebuconazol, Thiabendazol, Brodifacoum, DEET und Permethrinsäure.
- ▶ Bei der **Regenwassereinleitung** wurden die Stoffe Diclosan, Methyldiclosan, Triclosan, Methyltriclosan, Imazalil, 2-Aminobenzimidazol, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Tebuconazol, 1,2,4-Triazol, Thiabendazol, Brodifacoum, Permethrinsäure in keiner der Proben oberhalb der BG gefunden. Sie sind als nicht relevant einzustufen.
- ▶ Im **Mischwasserüberlauf** wurden Diclosan, Methyldiclosan, Methyltriclosan, Imazalil, 2-Aminobenzimidazol, 1,2,4-Triazol, Thiabendazol, Brodifacoum und Permethrinsäure in keiner der Proben oberhalb der BG gemessen. Diese sind alle als nicht relevant für den Eintrag über Mischwasserüberläufe einzuschätzen. 1,2-Benzisothiazolinon, Carbendazim, Diuron, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol, Terbutryn-Desethyl, Terbutryn-Sulfoxid und DEET überschreiten das QK auch nicht, die Positivbefunde liegen stoffspezifisch zwischen 4 % und 96 %.

Als zweites wird die Gruppe an Bioziden definiert, für eine Überschreitung des Qualitätskriteriums feststellbar ist, aber nur bis 5 % der Messwerte:

- ▶ Im **Kläranlagenablauf** sind dies 2-Octyl-3-isothiazolinon, Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, 1,2,4-Triazol, Terbutryn-Desethyl und Permethrin. Bei Propiconazol liegt die maximale Ablaufkonzentration von 1,1 µg/l knapp über dem Qualitätskriterium von 1 µg/l. Bei seinem Transformationsprodukt 1,2,4-Triazol liegt die maximale Konzentration bei 1,6 µg/l. Bei Permethrin ist darauf hinzuweisen, dass insgesamt nur ein Wert im Ablauf oberhalb der BG liegt. Die BG selbst ist aber größer als das QK (s. Abbildung 28).
- ▶ Bei der **Regenwassereinleitung** überschreiten 5 % der Terbutryn-Desethyl- und Permethrin-Messwerte das halbe Qualitätskriterium. Bei Permethrin wurde auch hier nur ein Messwert oberhalb der BG gemessen.
- ▶ Für die **Mischwasserentlastung** gab es nur Stoffe mit einer Überschreitung des QK zu mehr als 5 % der Messwerte.

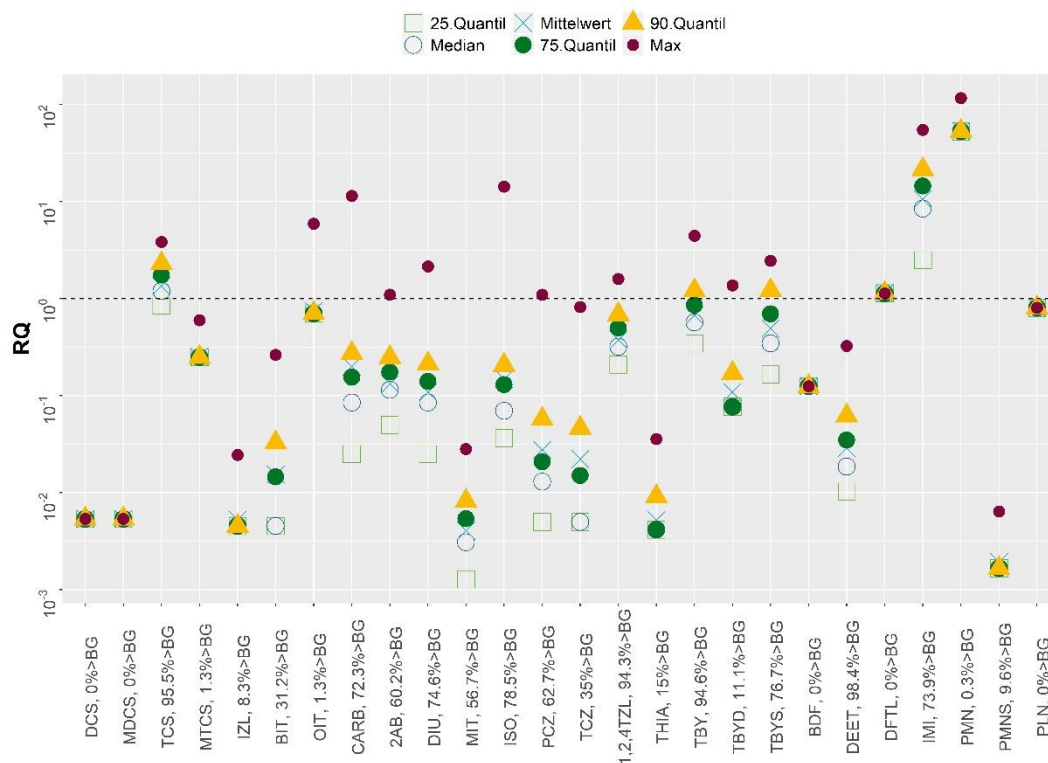
Der letzten Gruppe können die Stoffe zugeordnet werden, bei denen der prozentuale Anteil an Werten über dem Qualitätskriterium höher als 5 % liegt. Diese Stoffe können eindeutig als relevant für die Gewässerqualität eingestuft werden und sind in zukünftigen Messprogrammen und in der Maßnahmenplanung zu berücksichtigen.

- ▶ Das sind für den **Kläranlagenablauf** die Stoffe Triclosan (63 %), Terbutryn (17 %), Terbutryn-Sulfoxid (13,3 %) und Imidacloprid mit mind. 74 % der Messwerte oberhalb des QK. Bei Imidacloprid ist darauf hinzuweisen, dass insgesamt 74 % der Werte oberhalb der BG liegen. Die BG selbst ist aber größer als das QK (s. Abbildung 28).
- ▶ In der **Regenwassereinleitung** wurden Diuron (30 %), Terbutryn mit 45 % und Terbutryn-Sulfoxid mit 25 % der Messwerte oberhalb des QK als relevant für die Gewässerqualität identifiziert.

- Im **Mischwasserüberlauf** sind die Stoffe Triclosan (78 %), Terbutryn (7,4 %) und Permethrin (mind. 81%) als relevant anzusehen. Bei Permethrin ist das Qualitätskriterium viel niedriger als die BG. In der Tat wurden in 81 % der Proben Werte oberhalb der BG gefunden.

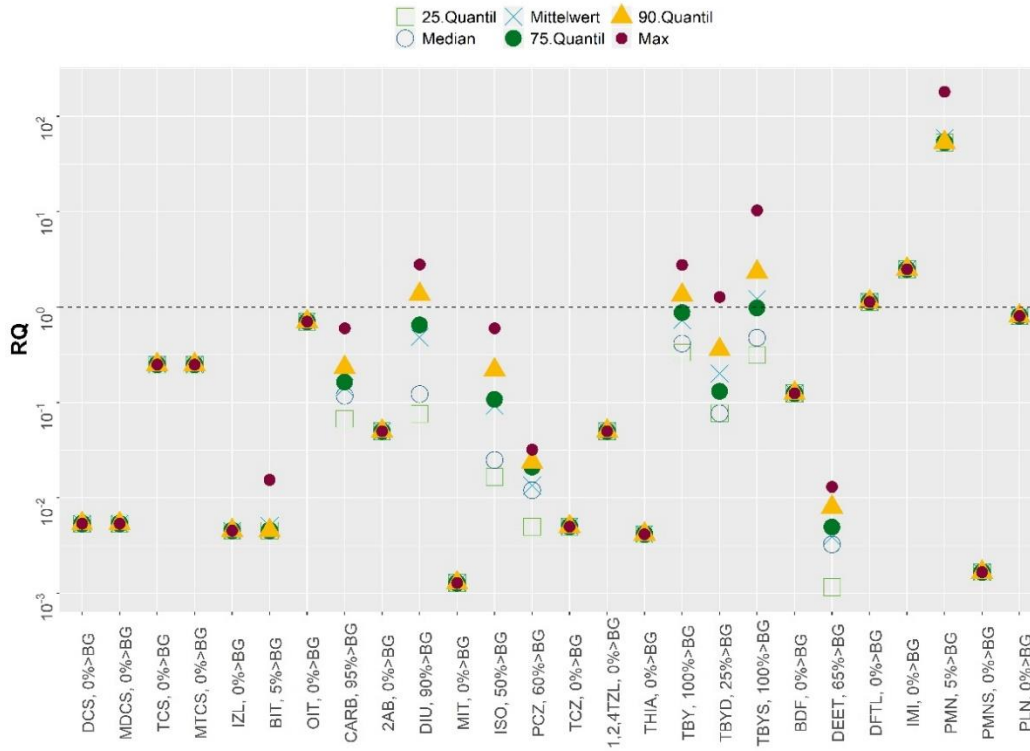
Eine graphische Zusammenfassung dieser Ergebnisse für die Stoffe mit Positivbefunden und einem geeigneten Qualitätskriterium sind in Abbildung 29 bis Abbildung 31 zu finden. Dort sind jeweils die Quotienten für die Beziehung der statistischen Kenngrößen (25. Quantil, Median, Mittelwert, 75. Quantil, 90. Quantil, Maximum) des stoffspezifischen Datenkollektives zu den QK angegeben, ohne eine Verdünnung zu berücksichtigen. Im Anhang B.3 sind die prozentualen Anteile an Messwerten sowohl oberhalb des QK als auch oberhalb des halben QK tabellarisch zusammengefasst. Abbildung 32 liefert eine Gegenüberstellung bzw. Übersicht der Überschreitungen in den einzelnen Abflusskomponenten.

Abbildung 29: Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen im Kläranlagenablauf relativ zu dem QK (ohne Verdünnung)



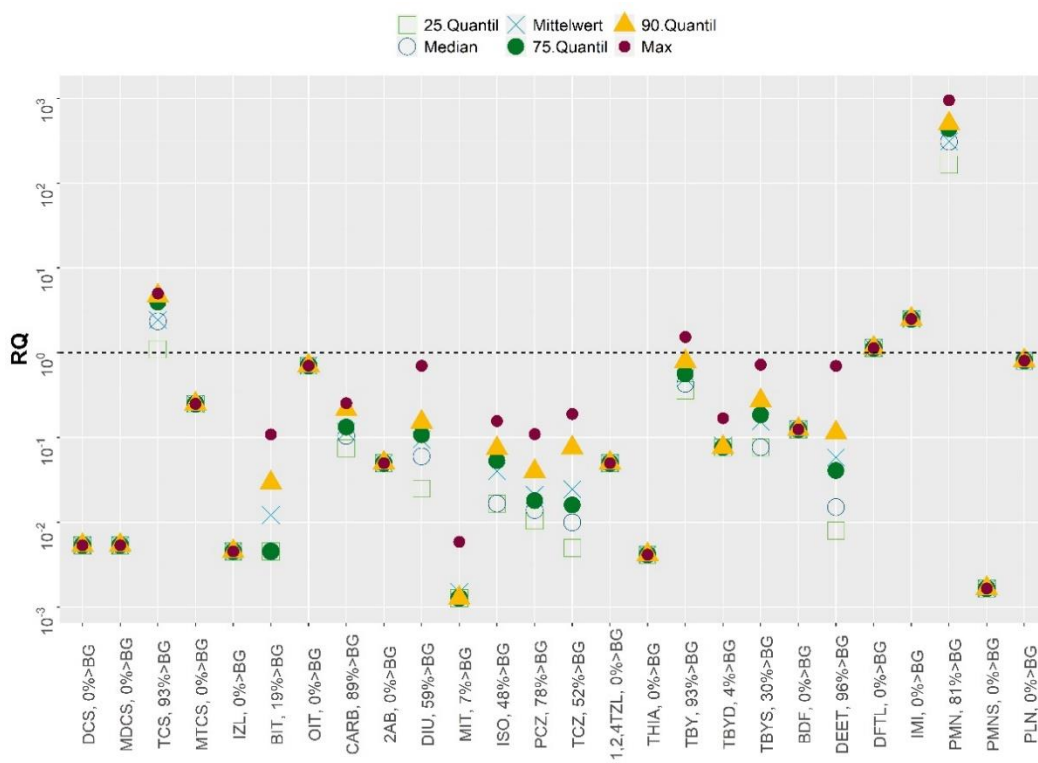
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 30: Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen in Regenwassereinleitungen relativ zu dem QK (ohne Verdünnung)



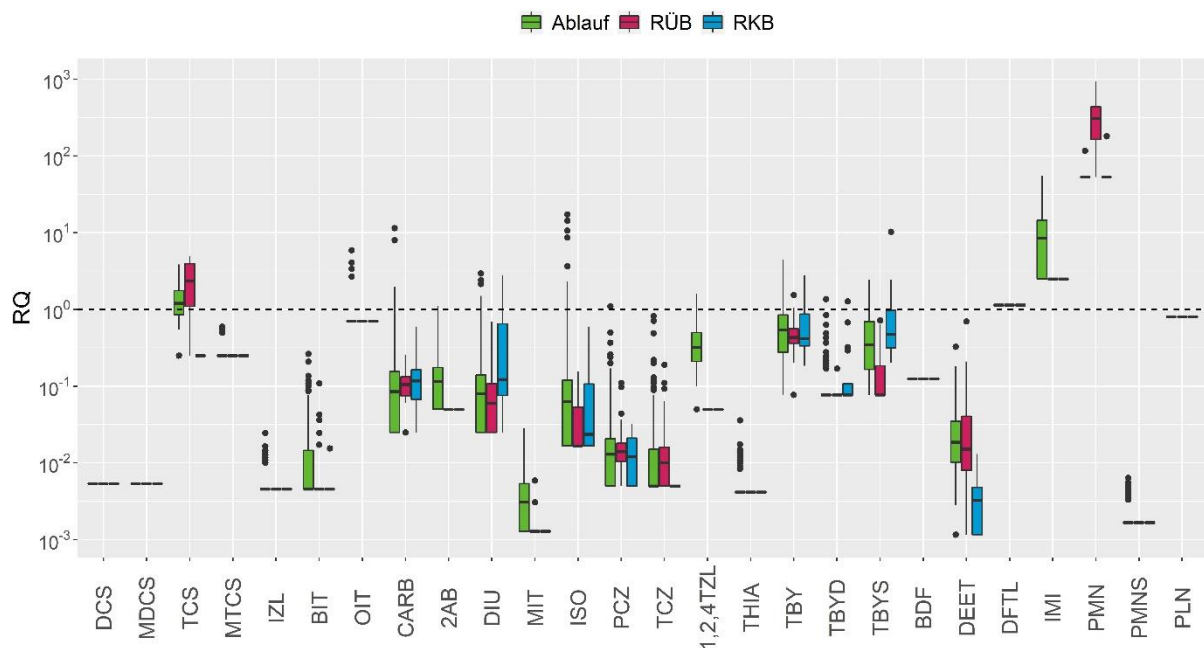
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 31: Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Konzentrationen im Mischwasserüberlauf relativ zu dem QK (ohne Verdünnung)



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Abbildung 32: Lage der stoffspezifischen statistischen Kennwerte für die Biozid-Konzentrationen relativ zu dem QK (ohne Verdünnung). Vergleichende Darstellung für die drei Abflusskomponenten: Kläranlagenablauf, Regenklärbecken und Regenüberlauf



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Das Desinfektionsmittel **Triclosan** hat den Haupteintragspfad über das Schmutzwasser, so dass der Stoff für den Kläranlagenablauf trotz sehr guter Reinigungsleistung und im Regenüberlaufbecken trotz großer Verdünnung als relevant eingestuft wird. An den beiden Standorten mit untersuchten Regenklärbecken gab es keine Positivbefunde für Triclosan, daher kann angenommen werden, dass dieser Eintragspfad keine Bedeutung hat.

Für den Stoff **Diuron** aus dem Bereich der Materialschutzmittel zeigt sich ein logisches Bild. Bei diesem Biozid, das hauptsächlich eine Anwendung im Außenbereich (z.B. in Fassadenfarben) hat, werden bedenkliche Überschreitungen des halben Qualitätskriteriums in mehr als 5 % der Proben von Regenklärbecken gefunden. Bei den Abläufen aus Kläranlagen und Regenüberlaufbecken liegen die Werte darunter, da die Konzentrationen durch Schmutzwasser verdünnt werden.

Terbutryn ist die Substanz, die in allen drei untersuchten Abflusskomponenten eindeutig als relevant einzustufen ist und das Qualitätskriterium in einer nicht vernachlässigbaren Größenordnung überschreitet. Sein Transformationsprodukt Terbutryn-Sulfoxid überschreitet das Qualitätskriterium in den Abläufen der Kläranlagen und bei den Regenwassereinleitungen in einem relevanten Ausmaß.

Imidacloprid gelangt durch das Schmutzwasser in die Kläranlage, wo eine Bedenklichkeit der Ablaufkonzentrationen nachgewiesen wurde. Für die Abflusskomponente der Regenwassereinleitung und der Mischwasserentlastung konnten keine Aussagen gemacht werden, da der Stoff in keiner dieser Proben oberhalb der BG gefunden wurde und das QK weit unterhalb der BG liegt.

Permethrin kommt sowohl im Schmutz- als auch im Regenwasser vor, ist aber in der Kläranlage sehr gut eliminierbar. Das Schädlingsbekämpfungsmittel wurde bei den

Mischwasserentlastungen in einem relevanten Umfang der Proben oberhalb des Qualitätskriteriums gefunden.

Im Gewässer kann nach der Einleitung des Siedlungsabflusses eine Verdünnung der Stoffkonzentrationen stattfinden. Daher wird die Auswertung für die Biozide mit einer Überschreitung des Qualitätskriteriums in mehr als 5 % der Proben zusätzlich mit einem Verdünnungsfaktor von 10 (ECHA 2017) durchgeführt. Die Analyse für den Kläranlagenablauf zeigt, dass die Konzentrationen von Triclosan, Terbutryn und Terbutryn-Sulfoxid dann in keiner der Proben oberhalb des halben Qualitätskriteriums liegen. Imidacloprid dagegen liegt trotz rechnerischer Verdünnung in mindestens 39 % der Proben oberhalb des Qualitätskriteriums und in 72 % der Proben oberhalb des halben Qualitätskriteriums. Die Materialschutzmittel Carbendazim und Isoproturon überschreiten die Qualitätskriterien nach Verdünnung jeweils in nur einer Ablaufprobe. Bei Permethrin blieb das Ergebnis unverändert.

Mit der Verdünnungsrechnung bei den Regenwassereinleitungen sind fast alle Stoffkonzentrationen unterhalb des halben Qualitätskriteriums, nur bei Terbutryn-Sulfoxid und Permethrin kommt es zu einer Überschreitung in mind. 5 % der Fälle. Für die Mischwasserentlastung liegen nach einer Verdünnung mit Faktor 10 fast alle Stoffkonzentrationen unterhalb des halben QK. Die Ausnahme machen die Permethrin-Konzentrationen, die nach wie vor in mindestens 81 % der Fälle zur Überschreitung des Qualitätskriteriums führen.

Tabelle 52 fasst die Ergebnisse der Relevanzbewertung zusammen.

Tabelle 52: Relevante Stoffe für die Gewässerqualität, bei denen eine Überschreitung des QK festgestellt wurde

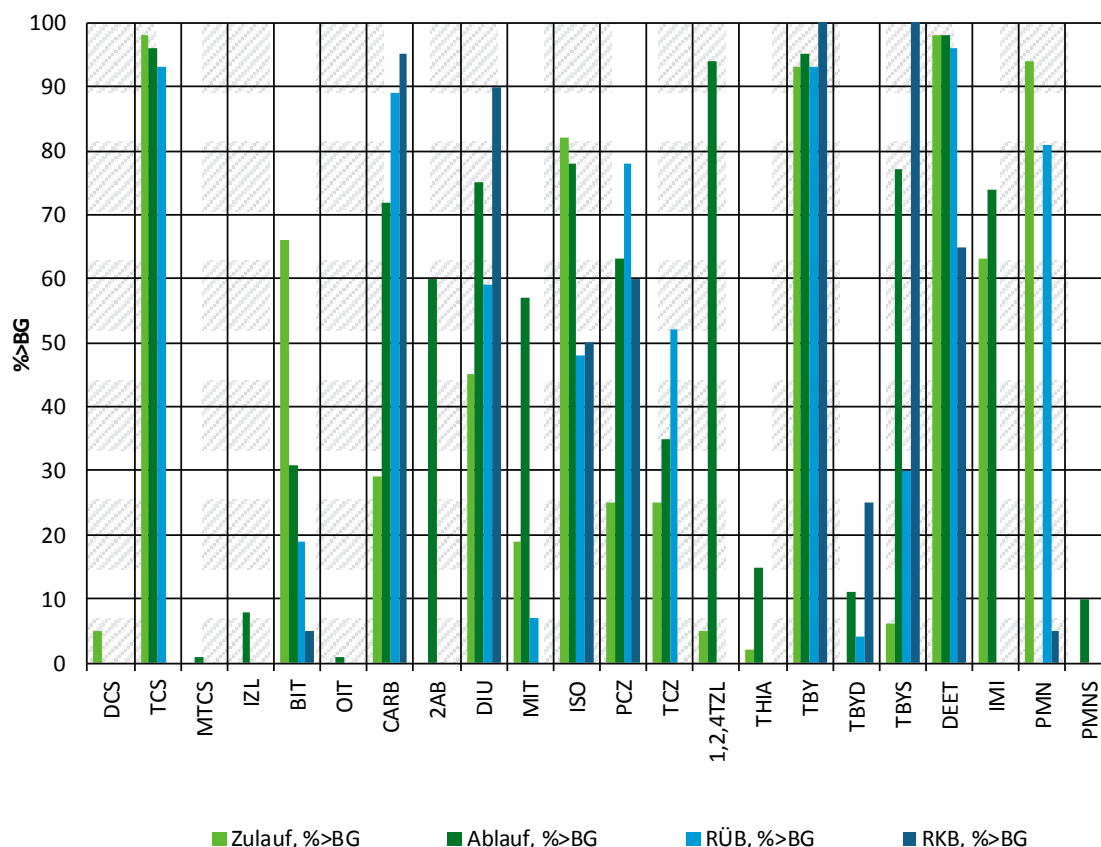
Abflusskomponente	ohne Verdünnung	mit Verdünnung
Ablauf der Kläranlage	Triclosan (63 %) 2-Octyl-3-isothiazolinon (1,3 %) Carbendazim (1,9 %) 2-Aminobenzimidazol (0,3 %) Diuron (0,3 %) Isoproturon (0,7 %) Propiconazol (0,3 %) 1,2,4-Triazol (1 %) Terbutryn (17 %) Terbutryn-Desethyl (0,6 %) Terbutryn-Sulfoxid (13 %) Imidacloprid (mind. 74 %) Permethrin (mind. 0,3 %)	Carbendazim (0,3 %) Isoproturon (0,3 %) Imidacloprid (mind. 39 %) Permethrin (mind. 0,3 %)
RKB	Diuron (20 %) Terbutryn (20 %) Terbutryn-Desethyl (5 %) Terbutryn-Sulfoxid (25 %) Permethrin (mind. 5 %)	Terbutryn-Sulfoxid (5 %) Permethrin (mind. 5 %)
RÜB	Triclosan (78 %) Terbutryn (7,4 %) Permethrin (mind. 81 %)	Permethrin (mind. 81 %)

Der prozentuale Anteil an Überschreitung der QK ist in Klammern angegeben.

3.5 Komponentenübergreifende Auswertung

Um eine bessere Vorstellung zum Vorkommen der Biozide in den verschiedenen urbanen Abflusskomponenten zu bekommen, wurden die Positivbefunde für die Zu- und Abläufe, Regenüberlaufbecken und Regenklärbecken gegenübergestellt. In Abbildung 33 sind die prozentualen Anteile an Messwerten oberhalb der BG für alle vier untersuchten Komponenten dargestellt. Je nach Stoff resultieren zwischen 32 und 96 Zulaufproben von 5 Kläranlagen. Die Zahl der Ablaufproben liegt stoffspezifisch zwischen 180 und 595 und ergibt sich aus 29 Kläranlagen. Die Probenanzahl der zwei Regenklärbecken ist insgesamt 20. Sechs Regenüberlaufbecken wurden untersucht, aus denen insgesamt 27 Proben analysiert wurden.

Abbildung 33: Anteil der Messwerte oberhalb der BG für die untersuchten Abflusskomponenten



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Aus dem Datenkollektiv können Tracer-Substanzen identifiziert werden. Triclosan eignet sich besonders gut als Tracer für Schmutzwassereinleitungen in den Regenwasserkanal. Der Anteil der Positivbefunde der Komponenten Zu- und Ablauf und Regenüberlauf beträgt bis zu über 90 %. Im Gegensatz dazu wurde der Stoff in keiner Probe von Regenklärbecken oberhalb der BG gemessen.

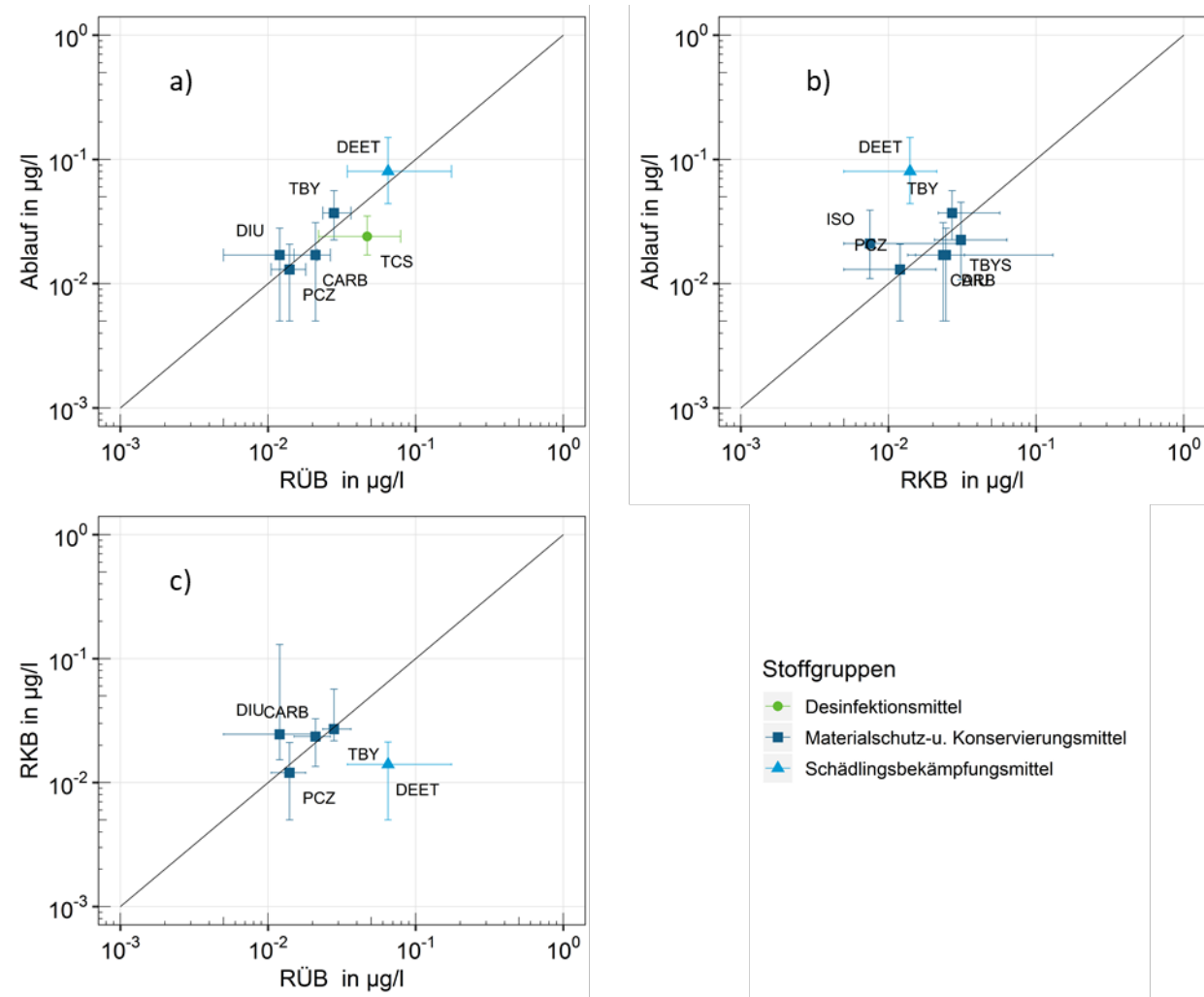
Permethrin eignet sich als Tracer für ungereinigtes Abwasser bzw. deutet auf eine Entlastung von Regenüberlaufbecken bei Mischsystemen hin. In den Abläufen der kommunalen Kläranlagen kommt der Stoff nicht oberhalb der BG vor. Bei den RÜB-Proben wurde Permethrin aber in ca. 80 % der Proben über BG gemessen.

2-Aminobenzimidazol, 1,2,4-Triazol und Imidacloprid könnten auch potentielle Indikatoren für gereinigtes Abwasser sein. Diese Substanzen wurden nur im Kläranlagenablauf detektiert, aber

in keiner der RÜB- oder RKB-Proben. Im RÜB wurden vermutlich die Konzentrationen durch den Regenwasseranteil soweit verdünnt, dass sie unterhalb der BG liegen.

Abbildung 34 verdeutlicht die relative Relevanz der Abflüsse aus dem Siedlungsbereich.

Abbildung 34: Vergleich der Biozid-Konzentrationen für die verschiedenen Abflusskomponenten:
a) Ablauf und Mischwasserentlastung, b) Ablauf und Regenwassereinleitung, c) Regenwassereinleitung und Mischwasserentlastung



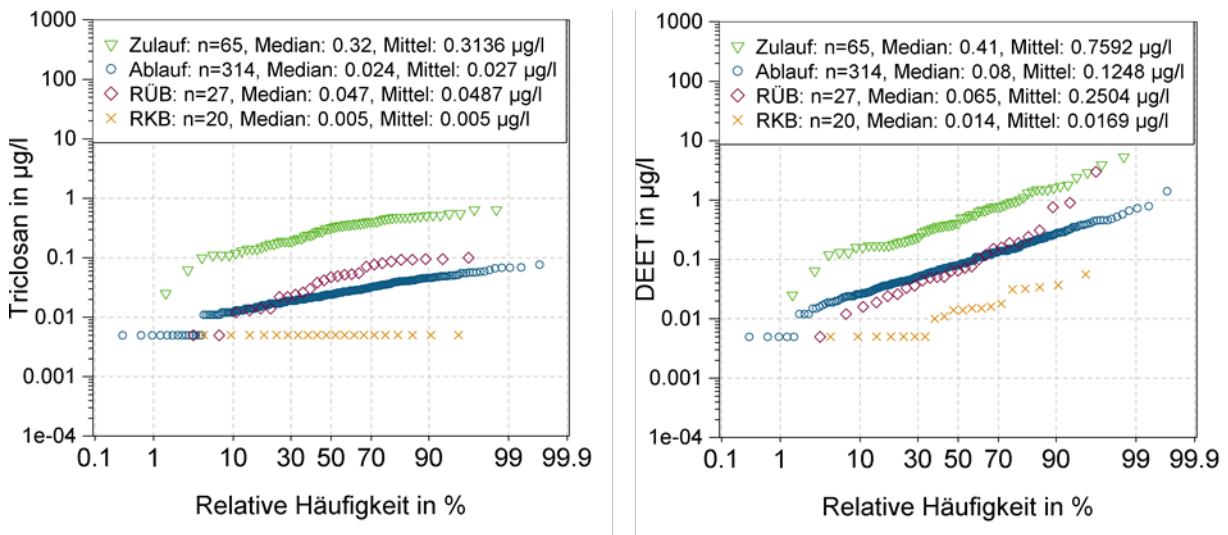
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Bei der Gegenüberstellung von Kläranlagenablauf und Mischwasserkonzentrationen (Abbildung 34 a) liegen die Konzentrationen der meisten Biozide nah an der 1:1-Linie. Beide Komponenten können damit als vergleichbar relevant angesehen werden. Triclosan zeigt die größte Entfernung von der 1:1-Linie und damit höhere Konzentrationen im Mischwasserüberlauf als im Kläranlagenablauf. Dieses Ergebnis ist plausibel, da einerseits eine Verdünnung mit Regenwasser auftritt und andererseits ein sehr effektiver Rückhalt von über 90 % in der Kläranlage stattfindet.

Abbildung 34 b) zeigt den Vergleich zwischen Kläranlagenablauf und Regenwassereinleitungen. Auch hier sind für die meisten Materialschutz- und Konservierungsmittel die beiden Komponenten gleichermaßen relevant. Auffällig sind nur Isoproturon und das Schädlingsbekämpfungsmittel DEET. Bei Isoproturon ist anzunehmen, dass der Eintrag mit dem

Schmutzwasser einen relevanten Anteil am gesamten Eintrag ausmacht. Bei DEET entspricht das Ergebnis der Grunderwartung, dass der Stoff hauptsächlich mit dem Schmutzwasser eingetragen wird und daher bei der Regenwassereinleitung niedrigere Konzentrationen zeigt. Analog dazu sind auch die DEET-Konzentrationsunterschiede in c) erklärbar. Nichtsdestotrotz bleibt ungeklärt, welches die Quellen für den DEET-Eintrag in den Regenwasserkanal sind. Da Triclosan als Tracer für Schmutzwasser verwendet werden kann, sind relevante Schmutzwassereinleitungen über Fehlanlüsse an den beiden untersuchten Standorten weitestgehend auszuschließen. Für DEET zeigen die Ablaufkonzentrationen und die Mischwasserüberläufe ähnliche Konzentrationsbereiche. Das kommt sehr nahe an die Erwartung heran, da die Kläranlage im Mittel ca. 70 % des Stoffs zurückhält und die Konzentrationen im Schmutzwasser um ca. den Faktor 7-8 durch Regenwasser verdünnt werden. Daher bleiben die Positivbefunde in der Regenwassereinleitung ohne logische Erklärung (Abbildung 35).

Abbildung 35: Triclosan- und DEET-Konzentrationen in den untersuchten Abflusskomponenten



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

4 Ableitung von repräsentativen Ablaufkonzentrationen und Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen

Im Rahmen dieses Projektes und des Projektes von Fuchs et al. (2019) wurde eine Vorgehensweise zur Ableitung von repräsentativen Kläranlagenablaufkonzentrationen entwickelt. Sie basiert auf einer schrittweisen Datenanalyse. Basierend auf den abgeleiteten repräsentativen Kläranlagenablaufkonzentrationen wurden Emissionsfaktoren für Deutschland ermittelt. Im Folgenden werden die Bearbeitungsschritte erläutert und die Ergebnisse analog zu Fuchs et al. (2019) dargestellt.

4.1 Eingrenzung der Stoffe

In einem ersten Schritt erfolgt die Eingrenzung der Stoffliste durch die Auswertung, welche Stoffe nie in den Ablaufproben nachgewiesen wurden und für welche nur Einzelbefunde vorliegen. Die Einzelbefunde wurden mit bis zu 5 %-Anteil an Messwerten oberhalb der verwendeten BG, s. g. Positivbefunde, definiert.

Für Stoffe die nie oder nur in Einzelbefunden in den Ablaufproben nachgewiesen werden konnten, wurden keine repräsentativen Konzentrationen und Emissionsfaktoren abgeleitet. Als Einzelbefunde wurden Datensätze definiert, bei denen bis 95 % der Messwerte unterhalb der verwendeten BG lagen. Alle statistischen Kennwerte wäre Für die jeweiligen Parameter dominant von der verwendeten BG beeinflusst.

Tabelle 53 fasst die nie nachgewiesenen Stoffe zusammen. Über die ebenfalls aufgeführten Qualitätskriterien kann bei ausreichend geringer BG eine Einschätzung erfolgen, ob der Kläranlagenablauf ein relevanter Eintragspfad ist.

Tabelle 53: Stoffe, die im Kläranlagenablauf nie nachgewiesen wurden

Stoff	n	BG in µg/l	QK in µg/l
kein relevanter Stoff über den KA-Eintrag			
DCS	314	0,01	0,93
MDCS	314	0,01	0,93
BDF	314	0,01	0,04
Zielwertverfehlung ungewiss (BG zu hoch)			
DFTL	314	0,01	0,0044
PLN	314	0,01	0,0062

Die Stoffe mit Einzelbefunden sind in Tabelle 54 zusammen mit dem Anteil der Positivbefunde und der Anzahl der Kläranlagen, in denen die Stoffe gefunden wurden, aufgelistet.

Tabelle 54: Stoffe mit Einzelbefunden im Kläranlagenablauf

Stoff	n	n >BG	% >BG	n KA	Max in µg/l	BG in µg/l	QK in µg/l
kein relevanter Stoff über den KA-Eintrag							
MTCS	314	4	1,3	3	0,012	0,01	0,05
Zielwertverfehlung ungewiss							
OIT	314	4	1,3	4	0,042	0,01	0,0136
PMN	314	1	0,3	1	0,011	0,01	0,000094

Für die Stoffe aus Tabelle 53 und Tabelle 54 erfolgte eine Relevanzabschätzung im Hinblick auf die Zielwertverfehlung des Qualitätskriteriums. Dabei konnte unterschieden werden zwischen:

- ▶ Stoffe, die für den Eintrag über kommunale Kläranlagen nachweislich nicht relevant sind. Dazu zählen die Stoffe Diclosan, Methyldiclosan, Brodifacoum und Methyltriclosan.
- ▶ Stoffe, für die keine sichere Aussage gemacht werden kann: Difethialon, Permethrin und Prallethrin. Durch ein Weiterentwicklung der analytischeren Methoden wäre eine sichere Einschätzung möglich.

Für das verbleibende Datenkollektiv wurden statistischen Kenngrößen berechnet (Tabelle 55). Es zeigt sich, dass für die Stoffe mit Positivbefunden ≤ 50 % die Zentralwerte (Median und Mittelwert) stark von den verwendeten BG beeinflusst sind. Da der Median die Mitte eines Datenkollektives darstellt, entspricht er aufgrund der Berechnungskonvention für alle Stoffe mit Positivbefunden ≤ 50 % der halben BG. Der Mittelwert ist dann ebenfalls entweder in der Größenordnung der halben BG oder darunter. Eine Ausnahme stellen die Stoffe 1,2-Benzisothiazolinon und Tebuconazol dar, bei denen der Mittelwert über der BG liegt. Der Grund dafür ist, dass die Mehrzahl der Positivbefunde um mindestens den Faktor 2 höher liegen als die verwendeten BG und die Maximalwerte um mehrere Zehnerpotenzen über der BG liegen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für die Stoffe mit weniger als 50 % Positivbefunden aus statistischer Sicht keinen Sinn macht, repräsentative Kläranlagenablaufkonzentrationen zu berechnen und daraus Emissionsfaktoren abzuleiten. Diese Stoffe sind in Tabelle 55 mit Stern gekennzeichnet.

Tabelle 55: Statistische Kennwerte für die Biozide im Kläranlagenablauf in µg/l

Stoff	n	> BG	BG	Median	Mittelwert
TCS	314	96%	0,01	0,024	0,027
IZL*	314	8%	0,01	<BG	<BG
BIT*	314	31%	0,01	<BG	0,017
CARB	314	72%	0,01	0,017	0,04
2AB	314	60%	0,02	0,023	0,026
DIU	595	75%	0,01	0,017	0,022
MIT	180	57%	0,01	0,012	0,016
ISO	595	78%	0,01	0,021	0,044
PCZ	314	63%	0,01	0,013	0,028
TCZ*	314	35%	0,01	<BG	0,022
1,2,4TZL	314	94%	0,1	0,32	0,38
THIA*	314	15%	0,01	<BG	<BG
TBY	595	95%	0,01	0,037	0,044
TBYD*	180	11%	0,01	<BG	<BG
TBYS	180	77%	0,01	0,023	0,032
DEET	314	98%	0,01	0,08	0,125
IMI	314	74%	0,01	0,017	0,021
PMNS*	314	10%	0,05	<BG	<BG

* Stoffe mit weniger als 50 % Messwerte oberhalb der BG im Ablauf

4.2 Ermittlung repräsentativer Ablaufkonzentrationen

Deutschlandweit einheitliche repräsentative Ablaufkonzentrationen werden nur für die Stoffe mit mindestens 50 % Positivbefunden ermittelt. Diese sind Tabelle 55 zu entnehmen. Ziel des Projektes ist u. a. auch die Ableitung von differenzierten stoffspezifischen Ablaufkonzentrationen, um die regionale Eintragungssituation über kommunale Kläranlagen besser abschätzen zu können. So wurde die Möglichkeit der Differenzierung nach unterschiedlichen Merkmalen untersucht.

4.2.1 Definition der Differenzierungsmerkmale

Für alle Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunden wurde die Ableitung von differenzierten Ablaufkonzentrationen geprüft. Eine Differenzierung sollte auf weitestgehend unabhängige Kriterien bzw. Größen beruhen, die sich aus den Erhebungsbögen der Kläranlagen und den Probenahmeprotokollen ableiten lassen. Möglichen Differenzierungsmerkmale sind:

- ▶ Technische Ausstattung der Anlagen und Probenahmeort
- ▶ Art des dominanten Entwässerungssystems im Einzugsgebiet (Trenn- oder Mischsystem).

- ▶ Trocken- und Regenwettersituation bei Mischsystem-Anlagen.
- ▶ Lage des Einzugsgebiets (innerhalb oder außerhalb von Agglomerationsräumen, Ableitung anhand von einem Datensatz zu Agglomerationsräumen (Morling 2019)).
- ▶ Größenklasse bezogen auf die Nominalbelastung (Datengrundlage basierend auf Umweltbundesamt (UBA2018)).

Obwohl sich die Merkmale „Lage des Einzugsgebiets“ und „Größenklasse“ teilweise überlagern und keine unabhängigen Größen sind, stellen sie verschiedene Regionalisierungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Stoffeintragsmodellierung dar und werden aus diesem Grund separat betrachtet.

Für die Unterscheidung zwischen Trocken- und Regenwettersituation bei Mischsystem-Anlagen wurden nur die Kläranlagen genutzt, bei denen die hydraulische Trennung der unterschiedlichen Abflusssituationen gut gelungen ist und die Trockenwetterabflüsse eine wenig schwankende Basislinie darstellen.

Als weitere Grundlage für die differenzierte Analyse des Gesamtdatensatzes wurden Kriterien für den Mindestumfang der Teildatenkollektive definiert:

- ▶ Messungen aus mindestens drei Kläranlagen und
- ▶ mindestens 30 Messwerte.

In Tabelle 56 sind die Ergebnisse zur Untersuchung von Differenzierungsmöglichkeiten zusammengefasst.

Tabelle 56: Umfang der Teildatenkollektive für die potentielle Differenzierung der Ablaufkonzentrationen

Differenzierungsmöglichkeiten		Anzahl Anlagen	Anzahl Proben
Vorklärung	vorhanden	25	273
	nicht vorhanden	4	41
Nitrifikation/Denitrifikation	vorhanden	21	228
	nicht vorhanden	8	86
Probenahmeort	Nachklärbecken	20	211
	Schönungsteich	4	38
	Filtration	5	65
Entwässerungssystem	Mischsystem	26	292
	Trennsystem	3	22
Abflusssituation (ausgewählte MS-Anlagen)	Regenwetter	18	101
	Trockenwetter	18	113
Urbanisierung/Agglomerationsräume	innerhalb	13	144
	außerhalb	16	170
Größenklasse (Nominalbelastung 2016, (Umweltbundesamt (UBA) 2018))	GK4	13	134
	GK5	16	180

Bei dem Differenzierungsmerkmal „technische Ausstattung“ fallen Standardbauwerke wie Sand/Fettfang oder Nachklärbecken weg, da alle Anlagen mit diesen Komponenten ausgestattet sind. Aber auch die P-Fällung konnte nicht als Differenzierungsmerkmal genutzt werden, da in allen Anlagen eine chemische P-Elimination stattfindet. Bei der Analyse der verbleibenden Verfahrensschritte wurde festgestellt, dass die betrieblichen Einflüsse der Einzelanlagen sowie die Besonderheiten in den Einzugsgebieten der Einzelanlagen den Einfluss unterschiedlicher Verfahren immer überlagern. Ein Einfluss einer einzelnen Verfahrenskomponente kann daher nicht zuverlässig identifiziert werden. Das Differenzierungsmerkmal „technische Ausstattung der Anlagen“ wurde daher nicht weiterverfolgt.

Bei der Anwendung des Kriteriums, dass mindestens 30 Messwerte pro Datenkollektiv verfügbar sein sollen, würde auch die Differenzierungsmöglichkeit nach dem Entwässerungssystem wegfallen. Die Entwässerungssysteme wurden dennoch weiter betrachtet, da die resultierenden Konzentrationen zur Plausibilitätskontrolle für die Differenzierung nach Abflusssituation genutzt werden können.

Für alle Differenzierungsmöglichkeiten wurde stoffspezifisch ein Erwartungstrend (Hypothesen) formuliert, die sich beispielsweise auf den Herkunftsbereich der Stoffe beziehen.

4.2.2 Bildung von Hypothesen

Die Hypothesen wurden anhand der physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften und dem Kläranlagenrückhalt sowie den Herkunftsbereichen bzw. dem Haupteintragspfad der Stoffe in Siedlungsgebieten gebildet. Dabei wurden die folgenden allgemeinen Erwartungshaltungen formuliert:

- ▶ Bei guter Adsorption und guter biologischer Abbaubarkeit wird keine Differenzierung in den Ablaufkonzentrationen erwartet, da die Kläranlage mögliche Unterschiede im Zulauf nivelliert. Dies gilt insbesondere für Stoffe, die keinen eindeutigen Eintragspfad haben.
- ▶ Bei mäßiger und schlechter Adsorption, schlechter oder keiner biologischen Abbaubarkeit werden Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen nachweisbar sein und insbesondere dann, wenn die Stoffgruppe einen ausgeprägten Haupteintragspfad aufweist.

In Tabelle 57 sind die Stoffeigenschaften Sorption, Abbaubarkeit und Volatilität sowie Verwendung und Herkunftsbereiche, Haupteintragspfad im Siedlungsgebiet und Rückhalt in der Kläranlage für die untersuchten Biozide zusammengefasst. Der Rückhalt auf der Kläranlage, der auch überwiegend von den Stoffeigenschaften bestimmt wird, kann als eine zusätzliche Interpretationshilfe dienen.

Da die Gruppenvertreter teilweise sehr unterschiedliche Stoffeigenschaften, Eintragspfade und Verhalten auf der Kläranlage zeigen, konnte an dieser Stelle keine stoffgruppenspezifische Betrachtung für alle Stoffgruppen durchgeführt werden. Einige Biozide wurden als Einzelsubstanz betrachtet sofern sie mit mehr als 50 % Positivbefunde im Ablauf nachgewiesen werden konnten.

Triclosan fand Anwendung als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern und wird in diversen Kosmetikprodukten wie Zahnpasta, Deodorants und Seifen sowie in Arzneimitteln eingesetzt. Weitere Anwendungsbereiche waren in Matratzenbezügen, Sport- und Funktionstextilien, Schuhen, Teppichen und Kunststoff-Schneidebrettern. Obwohl der Wirkstoff in der EU nicht mehr als Biozid genehmigt ist, kann er aus noch im Haushalt befindlichen Materialien ausgewaschen werden. Somit ist der Haupteintragspfad das Schmutzwasser von Haushalten und Industrie. Demensprechend ist eine Differenzierung der Ablaufkonzentrationen beim

Entwässerungssystem und der Abflusssituation denkbar. Im Mischsystem und beim Regenwetterabfluss sind durch die Verdünnung von Schmutzwasser mit Niederschlagswasser niedrigere Konzentrationen zu erwarten. Gleichzeitig ist es denkbar, dass die Biozid-Anwendung mit der Einwohneranzahl zusammenhängt. Daher ist es unwahrscheinlich, dass Differenzierungsmerkmale wie Urbanisierungsgrad und Größenklassen der Kläranlagen eine Rolle spielen. Zudem ist Triclosan der Stoffvertreter mit dem höchsten $\log K_{ow}$ -Wert von 4,8 (Rüdel H. und Knopf 2012). Das bedeutet, dass der Stoff ein hohes Sorptionspotential hat und von der Kläranlage sehr gut zurückgehalten wird. Daher sollten grundsätzlich die zu erwartenden Differenzierungen an Stoffkonzentrationen gering sein.

Carbendazim, Terbutryn und ihre Transformationsprodukte **2-Aminobenzimidazol** und **Terbutryn-Sulfoxid** haben als Haupteintragspfad das Regenwasser. Carbendazim und Terbutryn kommen in Fassadenanstrichen, -beschichtungen und Dachfarben vor, um Algenbewuchs und Pilzbefall an Gebäudefassaden zu vermeiden. Die Stoffe werden durch Niederschlagsereignisse aus den Beschichtungen ausgewaschen und gelangen über den Mischwasserkanal in die Kläranlage oder über den Regenwasserkanal direkt ins Gewässer. Demzufolge sind im Mischsystem und im Regenwetterfall höhere Konzentrationen zu erwarten als im Trennsystem und bei Trockenwetter. Die Konzentration im Kläranlagenzulauf hängt aufgrund der Anwendungsbereiche stark von der Größe der angeschlossenen (Neu)-Baugebiete ab. Es kann angenommen werden, dass innerhalb von Agglomerationsräumen mehr gebaut wird als in schwach besiedelten Gebieten. Da die Stoffe aufgrund des niedrigen Carbendazim- $\log K_{ow}$ -Werts von 1,43 und der nicht biologischen Abbaubarkeit schlecht von der Kläranlage zurückgehalten werden (ca. 35 % für Carbendazim und 30 % für Terbutryn), ist mit quantifizierbaren Unterschieden in den Ablaufkonzentrationen zu rechnen.

Diuron ist ein Herbizid, welches zwar in der EU als Wirkstoff für Pflanzenschutzmittel zugelassen ist, in Deutschland in der Landwirtschaft jedoch nicht mehr angewendet werden darf (Lindemann 2016). Es wird zum Schutz von Holz und Mauerwerk und als Beschichtungsmittel eingesetzt. Folglich ist der Haupteintragspfad von Diuron das Regenwasser. Es werden höhere Konzentrationen im Mischsystem und bei Regenwetterfall erwartet. Innerhalb von Agglomerationsräumen und bei Kläranlagen der GK5 ist mit höheren Diuron-Konzentrationen aufgrund der Nutzungsintensität zu rechnen.

2-Methyl-3-isothiazolinon wird v.a. als Konservierungsmittel in Schmierstoffen eingesetzt und als Schutz vor mikrobieller Zersetzung. Es findet Verwendung in der Papierindustrie (Einsatz als Schleimbekämpfung), Kühl- und Prozesswasser, antimikrobiellen Ausrüstung von Textilien und als Holzschutzmittel. Ein weiterer Anwendungsbereich ist als Konservierungsmittel in sehr geringen Konzentrationen in Shampoos, Spül- und Reinigungsmitteln und Wandfarben. Folglich ist der Haupteintragspfad das Schmutzwasser. Es werden ähnliche Trends in Bezug auf die Differenzierung nach Systemtyp und Wettersituation wie bei Triclosan erwartet. Im Mittel wird der Stoff zu ca. 50 % in der Kläranlage, hauptsächlich über biologischen Abbau, zurückgehalten. Da Einträge aus der Industrie bedeutend sein können, sind Unterschiede bei Größenklasse und Lage des Einzugsgebiets innerhalb oder außerhalb von Agglomerationsraum vorstellbar.

Isoproturon wird als Biozidwirkstoff in Holzschutzmitteln und Schutzmittel für Mauerwerk eingesetzt. Für isoproturonhaltige Pflanzenschutzmittel endete die Aufbrauchfrist im September 2017 (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) 2016). Bis dahin war es ein im Ackerbau häufig eingesetztes Herbizid, das vor allem beim Anbau von Winterweizen, Wintergerste, Roggen und Sommerweizen angewendet wurde. Aufgrund der Aufbrauchfrist vor Beginn des Monitorings ist es schwierig Trends abzuschätzen.

Propiconazol wird als Fungizid eingesetzt und findet Anwendung als Wirkstoff in Beschichtungsmitteln, Holzschutzmitteln, Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien. Der Stoff dient als Konservierungsmittel in Klebern, Farben, Beschichtungen und Textilien. Als Pflanzenschutzmittel dient er zum Schutz von Getreide, Nuss- und Obstbäumen. Zulassungen als Pflanzenschutzmittel bestehen in Deutschland bis Juni 2019. Die Europäische Kommission hat entschieden die Genehmigung als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln nicht zu verlängern (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) 2018). Im urbanen Bereich ist das Regenwasser der Haupteintragspfad in die Kläranlage. Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen in Abhängigkeit vom Urbanisierungsgrad sind schwer abschätzbar. Verallgemeinert wird aber erwartet, dass die Ablaufkonzentration umso höher ist, je höher der Urbanisierungsgrad ist.

1,2,4-Triazol ist Transformationsprodukt diverser Azolfungizide, u.a. auch von Propiconazol und Tebuconazol. Es wird demzufolge ähnliches Verhalten wie bei Propiconazol erwartet.

Aus der Gruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel werden die Differenzierungsmöglichkeiten bei den Stoffen DEET und Imidacloprid untersucht.

DEET ist ein chemisches Repellent gegen Insekten und findet Anwendung in Fliegen- und Mückenabwehrmitteln. Dementsprechend ist der Haupteintragspfad das Schmutzwasser aus Haushalten und es ist zu erwarten, dass die Stoffkonzentrationen bei Regenwetter im Mischsystem verdünnt werden. Die Trockenwetterkonzentrationen sowie die Konzentrationen der Trennsystem-Anlagen sollten höher sein als Regenwetterkonzentrationen und im Mischsystem. Ähnlich wie bei Triclosan ist die Verwendung von DEET mit der Einwohnerzahl verbunden, so dass Unterschiede bei Größenklasse und Urbanisierungsgrad nicht zu erwarten sind. DEET hat einen niedrigen $\log K_{ow}$ -Wert von 2,4 (Rüdel H. und Knopf 2012), besitzt also geringes Sorptionspotential. Wegen der guten biologischen Abbaubarkeit wird der Stoff dennoch relativ gut von der Kläranlage eliminiert, was Konzentrationsunterschiede im Ablauf teilweise glätten könnte.

Imidacloprid findet Anwendung im urbanen Bereich als Insektizid, Akarizid und in Produkten gegen Arthropoden bei der Behandlung von Hunden und Katzen gegen Tierläuse und Flöhe. Unter anderem ist der Wirkstoff in Produkten gegen Ameisen, Fliegen und Schaben zu finden. Somit ist der Haupteintragspfad im Siedlungsbereich das Schmutzwasser. Analog zu DEET wird auch hier im Mischsystem bei Regenwetter von einer Verdünnung der Konzentrationen ausgegangen. Die Imidacloprid-Anwendung hängt mit der Anzahl an Haustieren zusammen. Die Anzahl an Hunden und Katzen in den deutschen Haushalten hat in den letzten Jahren eine ansteigende Tendenz (Statista 2019). Jedoch konnte keine Statistik mit einer räumlichen Verteilung gefunden werden. Imidacloprid hat einen sehr niedrigen $\log K_{ow}$ -Wert von 0,57 (Rüdel H. und Knopf 2012). Es hat also fast kein Sorptionspotential, was dadurch bestätigt wird, dass in den Schlammproben kaum Positivbefunde auftraten (vgl. Tabelle 43 und Tabelle 44). Der Stoff ist praktisch unlöslich im Wasser, was die Abbaubarkeit ebenfalls negativ beeinflusst. Demzufolge ist mit deutlichen Unterschieden im Ablauf der Kläranlagen beim Vorhandensein von Unterschieden in den Differenzierungsmerkmalen zu rechnen.

Alle Hypothesen sind in Tabelle 58 zusammengefasst.

Anhand der in Abschnitt 2.5.4 beschriebenen statistischen Tests wurden anschließend die formulierten Hypothesen mit dem aus den Messdaten resultierenden Befunden statistisch überprüft.

Tabelle 57: Ausprägung der Stoffeigenschaften Sorption, Abbaubarkeit und Volatilität sowie Verwendung und Herkunftsbereiche, Haupteintragspfad im Siedlungsgebiet und Rückhalt in der Kläranlage

Gruppe	Stoffe	Sorption	Abbaubarkeit	Volatilität	Herkunftsbereich/Verwendung	Haupteintragspfad im Siedlungsgebiet	Rückhalt in der Kläranlage
Desinfektionsmittel	Diclosan	+	+/-	--	Verwendung: Desinfektionsmittel Herkunft: Schmutzwasser, Haushalt, Industrie	Schmutzwasser	NA
	Methyldiclosan	++	+/-	+/-	Verwendung: s. Diclosan	Schmutzwasser	NA
	Triclosan*^	+	+	+/-	Verwendung: antibakterielles Mittel, Kosmetikartikel, Herkunft: Haushalt, Industrie	Schmutzwasser	+++ (92 %)
	Methyltriclosan	+/-	+/-	NA	Verwendung: s. Triclosan	Schmutzwasser	NA
	Imazalil^	++	--	+	Verwendung: Desinfektionsmittel (Veterinärbereich), landwirtschaftliche Nutzung Herkunft: Schmutzwasser	Schmutzwasser	NA
Materialschutzmittel/Konservierungsmittel	1,2-Benzisothiazolinon	-	+	+/-	Verwendung: Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel, Schutzmittel für Baumaterialien, Schleimbekämpfung etc. Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Industrie	Schmutzwasser	++ (81 %)
	2-Octyl-3-isothiazolinon	+	+	+/-	Verwendung: Konservierungsmittel, Schutzmittel für Baumaterialien, Filmschutzmittel, Schleimbekämpfungsmittel Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Haushalt, Industrie	Schmutzwasser Regenwasser	NA
	Carbendazim	-/+	-	+/-	Verwendung: Schutzmittel für Baumaterialien, Filmschutzmittel Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Industrie	Regenwasser	+/- (34 %)
	2-Aminobenzimidazol	NA	+/-	NA	TP von Carbendazim,	Regenwasser	NA
	Diuron^	-/+	-	-	Verwendung: Schutzmittel für Baumaterialien, Filmschutzmittel Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Industrie	Regenwasser	- (13 %)
	2-Methyl-3-isothiazolinon	--	+	+	Verwendung: Konservierungsmittel, Schleimbekämpfungsmittel, Kühltürme Herkunft: Schmutzwasser, Haushalt, Industrie	Schmutzwasser	+/- (52 %)
	Isoproturon	-	-	-	Verwendung: Filmschutzmittel, Schutzmittel für Baumaterialien	Regenwasser	- (15 %)

Gruppe	Stoffe	Sorption	Abbau- barkeit	Volatili- tät	Herkunftsbereich/Verwendung	Haupteintragspfad im Siedlungsbereich	Rückhalt in der Kläranlage
	Propiconazol^	+	--	+/-	Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude Verwendung: HSM, Filmschutzmittel, Schutzmittel für Materialien (Leder, Textilien etc.) Herkunft: landwirtschaftliche Nutzung, Schmutzwasser, Gebäude, Industrie	Regenwasser	+/- (39 %)
	Tebuconazol^	+	--	--	Verwendung: HSM, Filmschutzmittel, Schutzmittel für Baumaterialien Herkunft: landwirtschaftliche Nutzung, Schmutzwasser, Gebäude, Haushalt	Regenwasser	- (21 %)
	1,2,4-Triazol	--	+/-	+ / ++	TP diverser Azolfungizide, u.a. Propiconazol Verwendung: s. Propiconazol und Tebuconazol, Verwendung als Zusatzstoff in Düngemitteln	Regenwasser	NA
	Thiabendazol^	+	--	--	Verwendung: HSM, Schutzmittel für Materialien (Leder, Textilien etc.), Schutzmittel für Baumaterialien Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Industrie, landwirtschaftliche Nutzung	Schmutzwasser Regenwasser	NA
	Terbutryn	-/+	-	-	Verwendung: Filmschutzmittel, Schutzmittel für Materialien (Leder, Textilien etc.), Schutzmittel für Baumaterialien Herkunft: Schmutzwasser, Gebäude, Industrie (?)	Regenwasser	- (29 %)
	Terbutryn-Desethyl	NA	NA	NA	Verwendung: s. Terbutryn	Regenwasser	NA
	Terbutryn-Sulfoxid	NA	NA	NA	Verwendung: s. Terbutryn	Regenwasser	NA
Schädlingsbekämpfungsmittel	Brodifacoum	++	--	--	Verwendung: Nagetierbekämpfungsmittel Herkunft: Schmutzwasser, Regenwasser, Gebäude	Schmutzwasser Regenwasser	NA
	Diethyltolylamid (DEET)	--	++	+	Verwendung: Repellent Herkunft: Haushalt, Schmutzwasser	Schmutzwasser	+/- (71 %)
	Difethialon				Verwendung: Mäuse- und Rattenbekämpfung im Innenraum Herkunft: Haushalt, Schmutzwasser	Schmutzwasser	NA
	Imidacloprid^				Verwendung: Insektizid im Obst, Hopfen sowie Zierpflanzenbau, Schädlingsbekämpfungsmittel bei	Schmutzwasser	- (10 %)

Gruppe	Stoffe	Sorption	Abbaubarkeit	Volatilität	Herkunftsbereich/Verwendung	Haupteintragspfad im Siedlungsbereich	Rückhalt in der Kläranlage
					Haustieren (gegen Tierläuse und Flöhe bei Hunden und Katzen), Mittel gegen Ameisen, Fliegen, Schaben Herkunft: Haushalt, Schmutzwasser		
	Permethrin [^]	++	+/-	--	Verwendung: HSM, Insektizid (z.B. auch Imprägnierung von Textilien), AZM Herkunft: Haushalt, Gebäude, Schmutzwasser	Schmutzwasser	+++ (95 %)
	Permethrinsäure	-	--	NA	Verwendung: s. Permethrin	Schmutzwasser	NA
	Prallethrin	+	+/-	--	Verwendung: Insektizid Herkunft: Haushalt	Schmutzwasser	NA

Abkürzungen:

NA: keine Angaben

TP – Transformationsprodukt, HSM – Holzschutzmittel | Angaben von Ausprägung nicht vorhanden (-) bis Ausprägung sehr stark (+++)

*) nicht mehr als Biozidwirkstoff genehmigt | [^]) Verwendung auch in anderen Bereichen (Pflanzenschutzmittel (PSM), Arzneimittel (AZM), Industriechemikalie)

Erklärung: **Sorption:** auf Basis des Koc

++ für Stoffe mit Koc ab >5000

+ für Stoffe <5000

+/- für Stoffe <500

- für Stoffe <150

-- für Stoffe <50

Abbaubarkeit: Informationen zur leichten biologischen Abbaubarkeit und P-Kriterium

Volatilität: auf Basis des Dampfdrucks

++ für Stoffe mit VP<10E-1 Pa bei 20°C

+ für Stoffe mit VP>10E-2

+/- für Stoffe mit VP>10E-5

- für Stoffe mit VP<10E-5

Rückhalt in der Kläranlage: auf Basis der aktuellen Projektergebnisse und/oder Berücksichtigung von Literaturangaben

+++ für Stoffe über 90 %

++ für Stoffe mit über 70 %

+/- für Stoffe zwischen 30 – 70 %

- für Stoffe zwischen 0 – 30 %

Tabelle 58: Zusammenfassung der Hypothesen zur Differenzierung für alle Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunden

Stoffe	System	Witterungssituation	Agglomerationsraum	Größenklasse
TCS	MS < TS *	RW < TW *	keine	keine
CARB	MS > TS	RW > TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
2AB	TP, wie CARB			
DIU	MS > TS	RW > TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
MIT	MS < TS	RW < TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
ISO	MS > TS	RW > TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
PCZ	MS < TS	RW < TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
1,2,4TZL	TP, wie PCZ			
TBY	MS > TS	RW > TW	innerhalb > außerhalb	GK4 < GK5
TBYS	TP, wie TBY			
DEET	MS < TS *	RW < TW *	keine	keine
IMI	MS < TS	RW < TW	innerhalb < außerhalb	GK4 > GK5

keine: es werden keine Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen erwartet; MS: Mischsystem; TS: Trennsystem; RW: Regenwetter; TW: Trockenwetter; GK: Größenklasse; TP: Transformationsprodukt

*mit Vorbehalt, da die Reinigungsleistung der Kläranlagen sehr gut ist

4.2.3 Prüfung der realen Differenzierbarkeit

Für die aus den oben genannten Differenzierungsmerkmalen resultierenden Teilmengen wurden die statistischen Kenngrößen 25 %- und 75 %-Perzentil sowie Median- und Mittelwerte je Stoff berechnet. Weiterhin wurde die Häufigkeitsverteilung der ermittelten Ablaufkonzentrationen grafisch dargestellt. Diese sind in Anhang B.9 zu finden.

Die Prüfung, ob die rechnerischen Ergebnisse für den Median tatsächlich geeignet sind, um für Deutschland differenzierte Emissionsfaktoren abzuleiten, erfolgte nach verschiedenen Kriterien:

1. Statistische Tests zum Nachweis, dass die beiden Datenkollektive statistisch als unabhängig und unterscheidbar einzustufen sind.
2. Vergleich der medianen Konzentrationen unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte in den jeweiligen Teilmengen über den Interquartilsabstand. (s. Anhang B.9.1)
3. Betrachtung der Häufigkeitsverteilung der Messwerte anhand der Verteilungsplots, um Unterschiede im Median zu erklären. (s. Anhang B.9.2)
4. Bewertung der rechnerischen Unterschiede im Median vor dem Hintergrund der mit Probenahme und Analytik verbundenen Unsicherheiten.
5. Bewertung der rechnerischen Unterschiede im Median vor dem Hintergrund der Erwartungstrends.

Zur Prüfung der realen Differenzierbarkeit der Ablaufkonzentrationen wurde eine Bewertungsmatrix (B.9.3) aufgebaut in der die Kriterien 1. bis 5. einzeln geprüft wurden.

Die statistischen Tests zeigte für den Vergleich Trennsystem / Mischsystem signifikante Unterschiede für sechs Stoffe (Triclosan, 2-Aminobenzimidazol, Propiconazol, 1,2,4-Triazol, Terbutryn und Imidacloprid), die sowohl von der Betrachtung der Lage der Mediane zum

Interquartilsabstand des anderen Datenkollektivs bestätigt wurde, als auch bei der graphischen Auswertung der Messwertverteilung. Für fast alle Stoffe sind die Unterschiede aus analytischer Sicht aber als sehr gering und nicht relevant einzuschätzen. Nur für die Stoffe 1,2,4-Triazol und Imidacloprid können die rechnerischen Mediane aus analytischer Sicht als relevant eingestuft werden. Bei diesen Stoffen ist auch die Bewertung der anderen Kriterien stimmig, jedoch ist die Anzahl an Proben mit 22 für das Trennsystem und 292 für Mischesystem nicht vergleichbar.

Das Differenzierungsmerkmal „System“ wurde mitausgewertet, um zusätzlich als Entscheidungs- und Bewertungshilfe für das Merkmal „Wettersituation“ zu dienen. Die getrennte Erfassung der Regen- und Trockenwettersituation ergibt für fünf Stoffe (2-Aminobenzimidazol, 1,2,4-Triazol, Terbutryn, DEET und Imidacloprid) eine unterschiedliche mediane Ablaufkonzentration, die aus statistischer Sicht und anhand der graphischen Darstellung als bedeutend zu bezeichnen ist. Die Unterschiede sind aber so gering, dass sie vor dem Hintergrund der gegebenen analytischen Unsicherheiten als nicht signifikant anzusehen sind. Für die Biozide Diuron, Isoproturon und Terbutryn zeichnet sich ein der Erwartung gegenläufiger Trend ab. Für diese Stoffe wird im nächsten Kapitel 4.3 der saisonale Einfluss geprüft. 1,2,4-Triazol ist der einzige Stoff bei diesem Differenzierungsmerkmal, bei dem alle Kriterien erfüllt werden. Die 101 Regenwetterproben unterscheiden sich signifikant in der zentralen Tendenz von den 113 Trockenwetterproben. Die Unterschiede in den Medianen sind auch im Hinblick auf die analytischen Unsicherheiten signifikant und der Befund spiegelt insgesamt die Erwartungshaltung wider. Für 1,2,4-Triazol können differenzierte Emissionsfaktoren für das Differenzierungsmerkmal „Witterungssituation“ ausgewiesen werden. Die Mediane liegen bei 0,26 µg/l bei Regenwetter und 0,39 µg/l bei Trockenwetter, die Mittelwerte entsprechend bei 0,29 µg/l und 0,44 µg/l.

Für insgesamt sieben Stoffe (Carbendazim, Diuron, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Terbutryn, Terbutryn-Sulfoxid, DEET und Imidacloprid) zeigt das Kriterium „Agglomerationsraum“ statistisch unterschiedliche Ablaufkonzentrationen. In einigen Fällen ist der Unterschied jedoch so gering, so dass eine Differenzierung nicht sinnvoll erscheint. Bei anderen Stoffen sind die Unterschiede nicht oder nur schwer durch einen sachlichen Zusammenhang erklärbar. Aus analytischer Sicht sind alle ermittelten Konzentrationsunterschiede nicht relevant.

Für das Merkmal „Größenklasse“ ergibt sich nur für sechs Stoffe (Carbendazim, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, Terbutryn, Imidacloprid) eine rechnerisch eindeutig unterscheidbare mediane Ablaufkonzentration. Die Konzentrationsunterschiede für diese Stoffe, wie auch für alle weiteren, sind aber so gering, dass eine tatsächliche Unterscheidung der Kläranlagen aufgrund der analytischen Unsicherheiten nicht sicher möglich ist. Hinzu kommt, dass in manchen Fällen kein logischer Zusammenhang zwischen Größenklasse, Stoffeigenschaften und Einzugsgebieten hergestellt werden kann. Die Größenklasse, die eine Vielzahl an teilweise gegenläufigen Effekten integriert, ist daher kein eindeutiges Kriterium zur Unterteilung des Gesamtdatensatzes.

Die Empfehlungen für deutschlandweite Betrachtungen:

Für die Quantifizierung der Biozid-Einträge in die Gewässer sollte ausschließlich mit den deutschlandweit einheitlichen Emissionsfaktoren gearbeitet werden. Sie stellen eine valide Basis zur Abschätzung der Gesamtemissionen aus kommunalen Kläranlagen dar. Für Detailanalysen und bei kleinräumiger Betrachtung kann es darüber hinaus sinnvoll sein, differenzierte mittlere bzw. mediane Ablaufkonzentrationen / Emissionsfaktoren zu verwenden.

4.3 Saisonalität der Biozid-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen

Die Saisonalität der Biozid-Konzentrationen wurde im Rahmen des Projektes für die Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunde im Ablauf untersucht. Dies könnte einen Ansatzpunkt für die Ableitung von zeitlich differenzierten Emissionsfaktoren (EF) liefern. Die Grundlage hierfür bilden die Ermittlung monatlicher Konzentrationen und deren Darstellung über die Zeit in Form von Boxplots. Um den saisonalen Verlauf der Ablaufkonzentrationen besser erkennen zu können, wurden in separater Grafik die monatlichen Mittelwerte und Mediane als Punkte dargestellt.

Die Auswertung zeigte bei den Bioziden Diuron, Isoproturon und Terbutryn einen eindeutigen wellenförmigen Verlauf mit einem Peak im Sommer und einen Tiefpunkt im Winter (s. Abbildung 36). Der Verlauf bei Diuron und Isoproturon könnte, neben der Anwendung als Biozid, auch mit der Anwendung als Pflanzenschutzmittel in Restbeständen und mit der Vegetationsperiode in Verbindung gebracht werden. Bei den Bioziden Diuron, Terbutryn und Isoproturon finden ab April bis Mai durch Schlagregenereignisse und durch Taubildung oder Kondenswasser auf Fassaden und Dachflächen verstärkte Auswaschungen statt. Burkhardt et al. (2009) untersuchten im Labor das Auswaschverhalten der Biozide u. a. von Diuron und Terbutryn in Abhängigkeit von Beregnungs-Intervallen. Die Versuche zeigten, dass eine Temperaturerhöhung zu einem Konzentrationsanstieg der ausgewaschenen Substanzen führt. Das könnte eine weitere Erklärung für das ausgeprägte jahreszeitliche Eintragsmuster sein.

Bei den Stoffen Carbendazim, 2-Aminobenzimidazol, Terbutryn-Sulfoxid, DEET und Imidacloprid ist ein nur schwach ausgeprägter saisonaler Unterschied in den Ablaufkonzentrationen zu erkennen. Ein interessanter Befund ergibt die gemeinsame Betrachtung von Carbendazim und seines Transformationsprodukts 2-Aminobenzimidazol. Die Ausgangssubstanz Carbendazim zeigt nur einen schwach ausgeprägten saisonalen Trend, obwohl, wie bei Terbutryn, von höheren Emissionen in der warmen Jahreszeit und bei hohen Niederschlägen auszugehen wäre. Tatsächlich findet sich die erwartete Abhängigkeit beim Transformationsprodukt 2-Aminobenzimidazol. Der Stoff entsteht durch Hydrolyse und Photolyse in Wasser. Beide Prozesse werden durch höhere Strahlungsintensität und Temperatur beschleunigt, so dass letztlich die Zunahme des Transformationsproduktes das saisonale Emissionsmuster von Carbendazim widerspiegelt.

Die Ergebnisse für die Stoffe Terbutryn-Sulfoxid und Imidacloprid sind im Anhang B.10 zu finden. Bei Imidacloprid ist ein Konzentrationsanstieg in der warmen Jahreshälfte ab April bis September zu beobachten. Der Konzentrationsanstieg von Imidacloprid in der warmen Jahreshälfte könnte damit erklärt werden, dass trotz der Tatsache, dass es Schädlinge ganzjährig gibt, das Schadensrisiko im Winter als nicht gegeben ist oder als reduziert angenommen wird. Für Terbutryn-Sulfoxid gab es insgesamt weniger Messwerte als bei den anderen Bioziden, da der Stoff später in das Monitoringprogramm aufgenommen wurde. Nichtsdestotrotz scheinen die Ablaufkonzentrationen in den Monaten Mai bis Oktober höher als in den Wintermonaten Dezember bis März. Da Terbutryn-Sulfoxid ein Transformationsprodukt von Terbutryn ist, könnten diese Konzentrationsunterschiede mit dem Auswaschungsverhalten von Terbutryn erklärt werden.

Für das Schädlingsbekämpfungsmittel DEET Abbildung 36 wurden zwischen März und August höhere Konzentrationen beobachtet. Dieser Befund deckt sich teilweise mit dem Lebenszyklus

der Stechmücken in Deutschland. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das Repellent über Urlauber, die von Fernreisen zurückkehren, auch in der kalten Jahreszeit ins häusliche Abwasser gelangen kann.

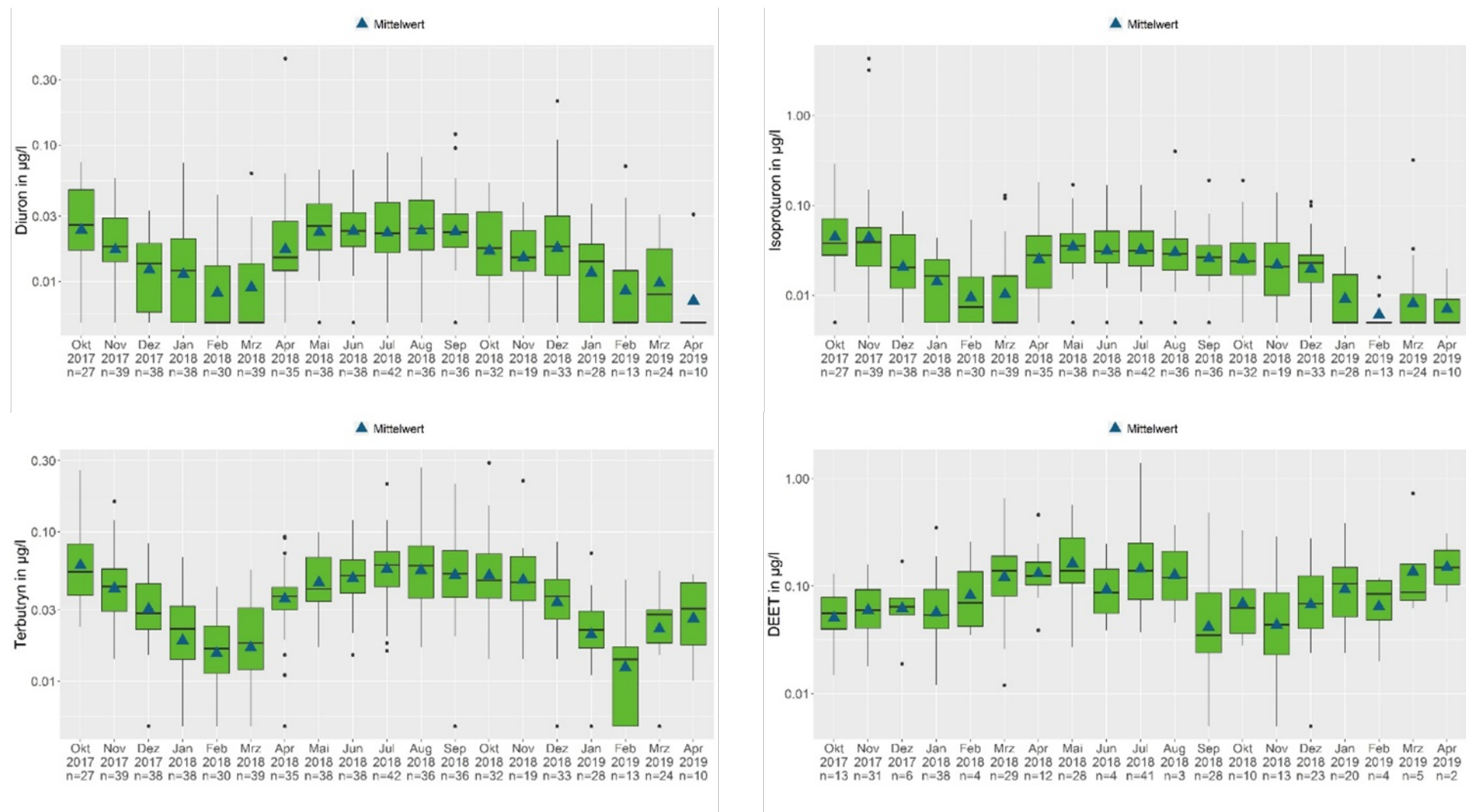
Für die anderen Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunden konnte keine Saisonalität festgestellt werden. Dazu zählen Triclosan, 2-Methyl-3-isothiazolinon, Propiconazol und 1,2,4-Triazol. Die Grafiken für diese Stoffe sind im Anhang B.10 dokumentiert.

Um die Auswirkung der Saisonalität bei der Berechnung der jährlichen Frachten beurteilen zu können, wurden auf Basis der langjährigen mittleren Monatsniederschläge saisonal gewichtete Mittelwerte und Mediane berechnet. Die Niederschlagsmengen repräsentieren monatliche Mittelwerte aus 18 Jahren. Aus der Rückrechnung der Jahresfrachten, welche unter Berücksichtigung saisonaler Aspekte berechnet wurden und der langjährigen Abwassermenge ergeben sich saisonal gewichtete mittlere Biozid-Konzentrationen.

Die Vorgehensweise wurde exemplarisch für die Stoffe Diuron, Isoproturon und Terbutryn durchgeführt, da bei diesen Stoffen der saisonale Einfluss auf die Ablaufkonzentrationen am stärksten ausgeprägt ist. Die Ergebnisse der Berechnung sind in

Tabelle 59 dargestellt. Verglichen mit den Medianen bzw. Mittelwerten aus der statistischen Auswertung der Messdaten zeigt sich, dass beide Vorgehensweisen zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Die Konzentrationen der saisonal gewichteten Berechnung sind geringfügig höher, aber unter Berücksichtigung der bestehenden Unsicherheiten nicht signifikant.

Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Ablauf-Konzentrationen für Diuron, Isoproturon Terbutryn und DEET



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Tabelle 59: Saisonale gewichtete mittlere Konzentrationen der Biozide Diuron, Isoproturon und Terbutryn sowie zur Berechnung verwendete saisonale Frachten und mittlere Niederschläge

Monat	Mittlerer Niederschlag in mm	Diuron in µg/l		Isoproturon in µg/l		Terbutryn in µg/l		Diuron-Fracht in g/(ha·t)		Isoproturon-Fracht in g/(ha·t)		Terbutryn-Fracht in g/(ha·t)	
		Med	Mittel	Med	Mittel	Med	Mittel	Med	Mittel	Med	Mittel	Med	Mittel
Januar	67	0,013	0,015	0,014	0,015	0,022	0,024	8,71	10,05	9,38	10,05	14,74	16,08
Februar	47	0,005	0,011	0,005	0,011	0,016	0,018	2,35	5,17	2,35	5,17	7,52	8,46
März	48	0,005	0,012	0,005	0,019	0,02	0,022	2,4	5,76	2,4	9,12	9,6	10,56
April	41	0,015	0,027	0,02	0,032	0,037	0,038	6,15	11,07	8,2	13,12	15,17	15,58
Mai	69	0,026	0,028	0,036	0,042	0,042	0,05	17,94	19,32	24,84	28,98	28,98	34,5
Juni	70	0,024	0,027	0,031	0,039	0,051	0,054	16,8	18,9	21,7	27,3	35,7	37,8
Juli	87	0,023	0,028	0,032	0,041	0,06	0,065	20,01	24,36	27,84	35,67	52,2	56,55
August	77	0,025	0,029	0,029	0,043	0,06	0,064	19,25	22,33	22,33	33,11	46,2	49,28
September	61	0,023	0,029	0,027	0,034	0,053	0,062	14,03	17,69	16,47	20,74	32,33	37,82
Oktober	51	0,022	0,026	0,033	0,049	0,05	0,067	11,22	13,26	16,83	24,99	25,5	34,17
November	64	0,017	0,02	0,031	0,17	0,045	0,051	10,88	12,8	19,84	108,8	28,8	32,64
Dezember	65	0,016	0,02	0,022	0,028	0,032	0,036	10,4	13	14,3	18,2	20,8	23,4
Summe	747							140	174	186	335	318	357
gewichtete Ablaufkonzentration in µg/l		0,019		0,023	0,025	0,045	0,042	0,048					
allgemeine Ablaufkonzentration in µg/l		0,017		0,022	0,021	0,045	0,037	0,043					

4.4 Ableitung von Emissionsfaktoren

Auf Basis der in Kapitel 2.6 beschriebenen Vorgehensweise wurden stoffspezifische deutschlandweit einheitliche Emissionsfaktoren für alle Stoffe mit mehr als 50 % Positivbefunden abgeleitet (Tabelle 60). Sie spiegeln die mittleren Verhältnisse im Hinblick ihres räumlichen und zeitlichen Gültigkeitsbereichs wider und erlauben eine realitätsnahe Abschätzung der tatsächlichen Einträge. Die Anwendung zur Quantifizierung der Einträge aus einzelnen Kläranlagen kann damit zwangsläufig zu deutlichen Über- als auch Unterschätzungen führen.

Tabelle 60: Emissionsfaktoren für den Ablauf kommunaler Kläranlagen für Biozide

Stoff	Emissionsfaktor Einwohnerwert in mg/(EW·a)	
	Median	Mittelwert
TCS	2,0	2,2
CARB	1,4	3,3
2AB	1,9	2,2
DIU	1,4	1,8
MIT	1,0	1,3
ISO	1,7	3,7
PCZ	1,1	2,3
1,2,4-TZL	26,6	31,2
TBY	3,1	3,7
TBYS	1,9	2,7
DEET	6,6	10,4
IMI	1,4	1,8

Anhand der abgeleiteten Emissionsfaktoren und der Aktivitätsrate können die Stoffeinträge über kommunale Kläranlagen für Einzeljahre oder für Bilanzzeiträume berechnet werden.

5 Fazit

Das Vorhaben liefert wichtige Erkenntnisse in Bezug auf das Vorkommen von Bioziden in den urbanen Abflusskomponenten. Es wurden u. a. Daten für Stoffe erhoben, die in anderen Studien bisher nicht untersucht wurden. Dieses Vorhaben war das erste speziell auf Biozide ausgerichtete systematische Umweltmonitoring, welches eine große und konsistente Datenbasis lieferte.

Insgesamt wurden 26 Biozide der Anwendungsbereiche Desinfektionsmittel, Materialschutz- und Konservierungsmittel sowie Schädlingsbekämpfungsmittel in Ablaufproben von 29 kommunalen Kläranlagen analysiert. Neben den Kläranlagenabläufen wurden auch zwei Regenklärbecken (RKB) und sechs Regenüberlaufbecken (RÜB) untersucht. Über angepasste Probenahmestrategien (Langzeitmischproben, Feststoffsammler) konnte die Variabilität der Befunde deutlich reduziert werden. Die an fünf Standorten durchgeführten Analysen von Zulauf- und Schlammproben sowie die Analyse von konventionellen Abwasserparametern erhöhen die Auswerte- und Interpretationssicherheit. Mit den angewendeten Analyseverfahren wurde für die meisten der betrachteten Stoffe ein hoher Anteil an Messwerte oberhalb der BG gefunden.

Aus dem Projekt resultierten über 450 Proben, in denen die Biozide, aber auch typische Abwasserparameter, analysiert wurden. Im Ablauf der 29 kommunalen Kläranlagen wurden sechs Biozide nie oberhalb der BG gemessen. Mittlere und kläranlagenspezifische Rückhalteleistungen konnten für 16 Stoffe abgeleitet werden. Basierend auf diesen repräsentativen mittleren und medianen Konzentrationen wurden Emissionsfaktoren für 12 Einzelstoffe abgeleitet. Ein weiteres Projektziel war es, zu prüfen ob eine Differenzierung dieser deutschlandweit einheitlichen Emissionsfaktoren möglich ist. In einem komplexen mehrstufigen Prüfverfahren wurden verschiedene Optionen untersucht. Es zeigte sich dabei, dass das Zusammenwirken der Eigenschaften des Gesamtsystems Kläranlage und Einzugsgebiet dazu führt, dass nur für einzelne Stoffe eine Differenzierung möglich und sinnvoll ist. Mehrheitlich kann die Emissionssituation mit den deutschlandweit einheitlichen statistischen Kenngrößen des Gesamtdatensatzes zuverlässig erfasst werden. Dies gilt auch für Stoffe, für die ein saisonal variierendes Emissionsmuster unterstellt werden kann.

Die Biozidwirkstoffe, die am häufigsten in den Kläranlagenabläufen gefunden wurden, gehören zur Hauptgruppe der Materialschutzmittel. Diese passieren die Kläranlage zum Teil ohne jegliche Elimination. Die Konzentrationen liegen dabei jedoch meist unterhalb der Gewässerqualitätskriterien. Da die Einträge allerdings kontinuierlich erfolgen, kann eine Gewässergefährdung dennoch nicht ausgeschlossen werden. Es konnte im Projekt gezeigt werden, dass Mischwasserentlastungen eine weitere wichtige Eintragsquelle für Biozide darstellen. Über diesen Pfad gelangen neben den Substanzen, die über den Kläranlagenablauf in die Gewässer eingetragen werden, auch solche, die durch Adsorption am Klärschlamm oder durch mikrobiellen Abbau im Regelfall gut in der Kläranlage eliminiert werden. Die Einträge können dabei so hoch sein, dass die Gewässerqualitätskriterien überschritten werden. Viele Biozide werden durch Adsorption am Klärschlamm in der Kläranlage aus dem zu reinigenden Abwasser entfernt. Durch diesen Rückhalteprozess kann ein Gewässereintrag allerdings nicht ganz unterbunden werden. Während der stofflichen Verwertung von Klärschlamm wird dieser und mit ihm die darin enthaltenen Biozide auf landwirtschaftlich genutzte Böden ausgebracht. Durch Abschwemmung von den Böden können die Biozide dann wiederum in die Gewässer gelangen.

Die erzeugten Daten tragen wesentlich zur Verbesserung der bestehenden Kenntnislage bei und schaffen eine einheitliche und gut dokumentierte Datenbasis zu Biozid-Emissionen im urbanen Kontext. Der Umfang und die Qualität der gewonnenen Emissionsdaten erlauben darüber hinaus

eine erste, valide Abschätzung der Gewässerrelevanz. Für vier Biozide konnte gezeigt werden, dass Gewässerqualitätskriterien (UQN, PNEC) durch Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen aber auch durch Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen überschritten werden können.

6 Quellenverzeichnis

Abegglen, Christian; Siegrist, Hansruedi (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Hg. v. Michael Schärer. Bundesamt für Umwelt (BAFU). Bern (Umwelt-Wissen, Nr. 1214). Online verfügbar unter

<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01661/index.html?lang=de>, zuletzt geprüft am 09.01.2014.

Barco-Bonilla, N.; Romero-González, R.; Plaza-Bolaños, P.; Vidal, J. L. M.; Castro, A. J.; Martín, I. et al. (2010): Priority organic compounds in wastewater effluents from the Mediterranean and Atlantic basins of Andalusia (Spain). In: *Environ. Sci.: Processes* (15), S. 2194–2203. Online verfügbar unter

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/em/c3em00329a#!divAbstract>, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Becouze-Lareure, C.; Dembélé, A.; Coquery, M.; Cren-Olivé, C.; Bertrand-Krajewski, J.-L. (2019): Assessment of 34 dissolved and particulate organic and metallic micropollutants discharged at the two contrasted urban catchments. In: *Science of The Total Environment* (651), S. 1810–1818. Online verfügbar unter

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718339159>, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Birch, H.; Mikkelsen, P. S.; Jensen, J. K.; Lützhøft, H.-C H. (2011): Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. In: *Water Science & Technology* 64 (2), S. 485. DOI: 10.2166/wst.2011.687.

Bueno, M. MartínezJ.; Gomez, M. J.; Herrera, S.; Hernando, M. D.; Agüera, Ana; Fernández-Alba, A. R. (2012): Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. In: *Environmental Pollution* 164, S. 267–273. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.01.038.

Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2013): Datensätze der Schweiz zu Konzentrationen von Kläranlagenabläufen. Auszug aus Datenbank. Unter Mitarbeit von Nicole Munz.

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (Hg.) (2016): Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit Isoproturon und Triasulfuron werden zum 30.09.2016 widerrufen. Online verfügbar unter

https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2016/2016_06_22_Fa_Widerruf_Isoproturon_Triasulfuron.html, zuletzt aktualisiert am 23.06.2016, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (Hg.) (2018): EU-Genehmigungen der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe Propiconazol, Quinoxifen und Flurtamone nicht erneuert. Online verfügbar unter

https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2018/2018_12_11_Fa_Nichternewerung_Genehmigungen_Propiconazol_Quinoxifen_Flurtamone.html, zuletzt aktualisiert am 11.12.2018, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (06/2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung). OGWV. Online verfügbar unter

<http://www.bmub.bund.de/themen/wasser-abfall-boden/binnengewasser/detailseite-binnengewasser/artikel/ogewv-oberflaechengewasserverordnung/>, zuletzt geprüft am 15.10.2015.

Bunke, D.; Moritz, S.; Brack, W.; Lopéz Herraéz, D.; Munthe, J.; Brorström-Lunden, E. et al. (2016): Pollutants 2030: Predictions based on developments in society. Abstract-Nr. 560. In: SETAC 26th Annual Meeting. Nantes, Frankreich.

Burkhardt, Michael; Junghans, Marion; Zuleeg, Steffen; Boller, Markus; Schoknecht, Ute; Lamani, Xolelwa et al. (2009): Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer. In: *Umweltwiss Schadst Forsch* 21 (1), S. 36–47. DOI: 10.1007/s12302-008-0033-1.

Campo, J.; Masiá, A.; Blasco, C.; Picó, Y. (2013): Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. In: *Journal of hazardous materials*, S. 146–157.

Choubert, J.-M.; Martin Ruel, S.; Esperanza, M.; Budzinski, H.; Miège, C.; Lagarrigue, C.; Coquery, M. (2011): Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? In: *Water Science & Technology* 63 (1), S. 57. Online verfügbar unter <http://www.iwaponline.com/wst/06301/wst063010057.htm>.

Christoffels, E.; Brunsch, A.; Wunderlich-Pfeiffer, J.; Mertens, F. M. (2016): Monitoring micropollutants in the Swist river basin. In: *Water Science and Technology* 10 (74), S. 2280–2296. Online verfügbar unter <https://iwaponline.com/wst/article/74/10/2280/19417/Monitoring-micropollutants-in-the-Swist-river>, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Clara, Manfred; Gruber, Günter; Humer, Franko; Hofer, Thomas; Kretschmer, Florian; Ertl, Thomas et al. (2014): Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Projektbericht SCHTURM. Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien. Online verfügbar unter <http://www.bmlfuw.gv.at/publikationen/wasser/abwasser/Spurenstoffemissionen-aus-Siedlungsgebieten-und-von-Verkehrsflaechen.html>, zuletzt geprüft am 27.10.2014.

Clara, Manfred; Hanefeld, Wolfram; Scheffknecht, Christoph (2017a): Untersuchung ausgewählter prioritärer und sonstiger Stoffe in kommunalen Kläranlagen und Fließgewässern in Vorarlberg. Bregenz. Online verfügbar unter https://vorarlberg.at/web/land-vorarlberg/contentdetailseite/-/asset_publisher/qA6AJ38txu0k/content/prioritaere-stoffe-in-kommunalen-klaeranlagen-und-fliessgewaessern?article_id=117972, zuletzt geprüft am 06.08.2019.

Clara, Manfred; Lenz, Katharina; Spira, Yvonne; Weiß, Stefan (2017b): Emissionen ausgewählter prioritärer und sonstiger Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Hg. v. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Österreich (BMLFUW). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Österreich (BMLFUW). Online verfügbar unter <https://www.bmnt.gv.at/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/Emissionen-ausgew-hlter-priorit-rer-und-sonstiger-Stoffe.html>, zuletzt geprüft am 06.08.2019.

Clara, Manfred; Windhofer, G.; Weilgony, P.; Gans, O.; Denner, M.; Chovanec, A.; Zessner, M. (2012): Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. In: *Chemosphere* 87 (11), S. 1265–1272. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.033.

Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) (Hg.) (2018): 30. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Hennef.

Engelmann, U. (2016): Biozid-Wirkstoffe in kommunalen Biozid-Wirkstoffe in kommunalen Abwassereinleitungen in Sachsen. In: *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (5), S. 388–402.

Erftverband (2013): Datensatz zur Stoffkonzentrationen im Zulauf von einem Retentionsbodenfilter und einem Regenrückhaltebecken sowie Zu- und Ablaufkonzentrationen von vier Kläranlagen im Einzugsgebiet der Swist. Unter Mitarbeit von Andrea Brunsch.

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L226).

European Chemicals Agency (ECHA) (Hg.) (2017): Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Evaluation of active substances. Assessment Report. 2-Methyl-2H-isothiazol-3-one. Slovenia. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/documents/10162/c588d2ab-3247-ea55-e580-353a41673204>, zuletzt geprüft am 02.12.2019.

European Chemicals Agency (ECHA) (Hg.) (2017): Guidance on the Biocidal Products Regulation Volume IV Environment-Assessment and Evaluation (Parts B + C) Version 2.0, October 2017. Online verfügbar unter https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/bpr_guidance_ra_vol_iv_part_b-c_en.pdf/e2622aea-0b93-493f-85a3-f9cb42be16ae, zuletzt geprüft am 09.04.2020.

European Chemicals Agency (ECHA) (Hg.) (2019): Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Evaluation of active substances. Assessment Report. OIT. United Kingdom. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/documents/10162/f7897bc3-96e6-a1e2-4f44-0e72608b20c2>, zuletzt geprüft am 03.12.2019.

Eyckmanns-Wolters, Rebecca; Fuchs, Stephan; Maus, Christian; Sommer, Marc; Voßwinkel, Nina; Mohn, Rainer; Uhl, Mathias (2013): Reduktion des Feststoffeintrags durch Niederschlagswassereinleitungen (REFENI). Phase 1. Projektbericht. Hg. v. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).

Fahlenkamp, Hans; Nöthe, Tobias; Nowotny, Norman; Ries, Thomas Hannich Christoph; Peulen, Claudia; Kuhn-Joeressen, Stefanie; Sonntag, Clemens von (2006): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 2. Hg. v. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Online verfügbar unter http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_Elimination%20Teil2.pdf, zuletzt geprüft am 18.03.2013.

Fuchs, Stephan; Lambert, Benedikt; Grotehusmann, Dieter (2010): Neue Aspekte in der Behandlung von Siedlungsabflüssen. 1. Aufl. Online veröffentlicht: Springer-Verlag.

Fuchs, Stephan; Mayer, Ingo; Haller, Bernd; Roth, Hartmut (2014): Lamella settlers for storm water treatment - performance and design recommendations. In: *Water Science & Technology* 69 (2), S. 278–285. DOI: 10.2166/wst.2013.698.

Fuchs, Stephan; Nickel, Jan Philip (2019): Qualitative Untersuchung von Mischwasserentlastungen in Bayern. Vorläufige Ergebnisse auslaufendem Vorhaben. Stand Oktober 2019. Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU).

Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina; Kaiser, Maria; Sacher, Frank; Thoma, Astrid (2019): Monitoringprogramm für prioritäre Stoffe zur Ableitung deutschlandweiter differenzierter Emissionsfaktoren zur Bilanzierung der Stoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen. Kurztitel: Monitoringprogramm. In Bearbeitung, unveröffentlicht. Hg. v. UBA.

Gasperi, J.; Zgheib, S.; Cladiere, M.; Rocher, V.; Moilleron, R.; Chebbo, G. (2012): Priority pollutants in urban stormwater: part 2 - case of combined sewers. In: *Water research* 20 (46), S. 6693–6703.

Gómez, M. J.; Martínez Bueno, M. J.; Lacorte, S.; Fernández-Alba, A. R.; Agüera, Ana (2007): Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. In: *Chemosphere* 66 (6), S. 993–1002. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.051.

Heidler, Jochen; Halden, Rolf U. (2007): Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. In: *Chemosphere* 66 (2), S. 362–369. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.066.

Helsel, D. R.; Hirsch, R. M. (2002): *Statistical Methods in Water Resources*. Hydrologic Analysis and Interpretation. 1. Aufl. (Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, 4).

Helsel, Dennis R. (1990): Less than obvious - statistical treatment of data below the detection limit. In: *Environ. Sci. Technol.* 24 (12), S. 1766–1774. DOI: 10.1021/es00082a001.

Henze, Norbert (2012): *Statistik für Studierende der Biologie*. Skript zur Vorlesung. Hg. v. Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Karlsruhe.

Hernández Leal, L.; Vieno N.; Temmink, H.; Zeeman, G.; Buisman, C. J. M. (2010): Occurrence of Xenobiotics in Gray Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems. In: *Environ. Sci. Technol.* (44), S. 6835–6842.

Kemper, Mike; Eyckmanns-Wolters, Rebecca; Fuchs, Stephan; Ebbert, Simon; Maus, Christian; Uhl, Mathias et al. (2015): Analyse der Leistungsfähigkeit von Regenüberlaufbecken und Überwachung durch Online Messtechnik. Abschlussbericht. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV). Online verfügbar unter http://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/2015_12_16_Schlussbericht_Monitoring.pdf, zuletzt geprüft am 26.01.2016.

Köck-Schulmeyer, Marianne; Villagrasa, Marta; López de Alda, Miren; Céspedes-Sánchez, Raquel; Ventura, Francesc; Barceló, Damià (2013): Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. In: *Science of The Total Environment* 458-460, S. 466–476. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.010.

Lambert, Benedikt; Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina; Sacher, Frank; Thoma, Astrid (2014): Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer. Forschungsvorhaben gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt und die Länder. Online verfügbar unter <http://bibliothek.dbu.de/libero/WebOpac.cls?VERSION=2&ACTION=DISPLAY&RSN=400017900&DATA=DBU&TKOKEN=cC4FMxnML39246&Z=1&SET=1>.

Lamprea, K.; Ruban, V. (2011): Pollutant concentrations and fluxes in both stormwater and wastewater at the outlet of two urban watersheds in Nantes (France). In: *Urban Water Journal* 8 (4), S. 219–231. DOI: 10.1080/1573062X.2011.596211.

Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) (Hg.) (2019): Sonderuntersuchungsprogramm an PRTR-berichtspflichtigen Kläranlagen. in Vorbereitung. unveröffentlicht.

- Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014):
Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Unter Mitarbeit von Frank Sacher, Astrid
Thoma, Markus Lehmann, Isabel Scherer und Katrin Stier. Hg. v. Ministerium für Umwelt, Klima und
Energiewirtschaft Baden-Württemberg. Online verfügbar unter [http://www.lubw.baden-
wuerttemberg.de/servlet/is/243039/spurenstoffinventar_2012_2013.pdf?command=downloadContent&filena
me=spurenstoffinventar_2012_2013.pdf](http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/spurenstoffinventar_2012_2013.pdf?command=downloadContent&filena me=spurenstoffinventar_2012_2013.pdf), zuletzt geprüft am 16.10.2014.
- Launay, M.; Dittmer, U.; Steinmetz, H. (2016): Organic micropollutants discharged by combined sewer
overflows - Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. In: *Water research* (104),
S. 82–92.
- Limpert, Eckhard; Stahel, Werner A.; Abbt, Markus (2001): Log-normal Distributions across the Sciences: Keys
and Clues. In: *BioScience* 51 (5), S. 341–352.
- Lindemann, Michael (2016): Diuron. Hg. v. Georg Thieme Verlag KG. Online verfügbar unter
<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-02173>, zuletzt aktualisiert am Januar 2016, zuletzt
geprüft am 08.10.2019.
- Loos, Robert; Carvalho, Raquel; Comero, Sara; António, Diana C.; Ghiani, Michela; Lettieri, Teresa et al. (2012):
EU Wide Monitoring Survey on Waste Water Treatment Plant Effluents. European Commission. Online
verfügbar unter [http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/26927/1/lb-na-25563-
en.pdf.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/26927/1/lb-na-25563-en.pdf.pdf), zuletzt geprüft am 16.12.2013.
- Luo, Yunlong; Guo, Wenshan; Ngo, Huu Hao; Nghiem, Long Duc; Hai, Faisal Ibney; Zhang, Jian et al. (2014): A
review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during
wastewater treatment. In: *The Science of the total environment* 473-474, S. 619–641. DOI:
10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Maestre, Alexander; Pitt, Robert; Durrans, S. Rocky; Chakraborti, Subhabrata (2004): Stormwater quality
descriptions using the three parameter lognormal distribution. Online verfügbar unter
[http://rpitt.eng.ua.edu/Research/ms4/Paper/maestre%20pitt%202004%20ds%20DRAFT.p
df](http://rpitt.eng.ua.edu/Research/ms4/Paper/maestre%20pitt%202004%20ds%20DRAFT.pdf), zuletzt geprüft
am 06.08.2019.
- Margot, Jonas; Kienle, Cornelia; Magnet, Anoy's; Weil, Mirco; Rossi, Luca; de Alencastro, Luiz Felipe et al.
(2013): Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? In:
Science of The Total Environment 461-462, S. 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- Miège, C.; Choubert, J.-M.; Ribeiro, L.; Eusèbe, M.; Coquery, M. (2009): Fate of pharmaceuticals and personal
care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. In: *Environmental
Pollution* 157 (5), S. 1721–1726. Online verfügbar unter
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749108006660>.
- Morasch, B.; Bonvin, F.; Reiser, H.; Grandjean, D.; Alencastro, L. F. de; Perazzolo, C. et al. (2010): Occurrence
and Fate of Micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant Removal
between Wastewater and Raw Drinking. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (8), S. 1658–1668.
- Morling, Karoline (2019): Urbane Agglomerationsräume. Erstellung eines GIS-Datensatzes im Rahmen des
Projektes „Nutzung der harmonisierten Wasserhaushaltsmodellierung (LARSIM-ME der BfG) bei der
bundesweiten Stoffeintragsmodellierung mit MoRE“. Förderkennzeichen: 3717 22 223 0. Shape-File.
- Mourad, M.; Bertrand-Krajewski, J.-L.; Chebbo, G. (2005): Sensitivity to experimental data of pollutant site
mean concentration in stormwater runoff. In: *Water Science & Technology* 2 (51), S. 155–162. Online verfügbar
unter <https://iwaponline.com/wst/article/51/2/155/11507/Sensitivity-to-experimental-data-of-pollutant-site>,
zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Nielsen, Ulf; Fredskilde, Jette W.L.; Madsen, Kristina Buus; Rasmussen, Jan; Rindel, Kim; Fink, Nis et al. (2011): WP3 Innovative Approaches To Chemical Controls Of Hazardous Substances. Results from chemical analysis, acute and chronic toxicity tests in Case Studies. Danish National Report. COHIBA (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region). Hg. v. DHI.

Nordic Council of Ministers (Hg.) (2012): PPCP monitoring in the Nordic Countries – Status Report.

Osborne, Jason W.; Overbay, Amy (2004): The power of outliers (and why researchers should always check for them). In: *Practical Assessment, Research & Evaluation* 9 (6). Online verfügbar unter pareonline.net/getvn.asp?v=9&n=6.

Pasquini, Laure; Munoz, Jean-François; Pons, Marie-Noëlle; Yvon, Jacques; Dauchy, Xavier; France, Xavier et al. (2014): Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation. In: *Science of The Total Environment* 481, S. 459–468. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.075.

Rau, Walter; Metzger, Steffen (2017): Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg. Untersuchungsbericht. UM-Vorhaben Nr. 367/2014. Kompetenzzentrum Spurenstoffe.

Rosal, Roberto; Rodríguez, Antonio; Perdigón-Melón, José Antonio; Petre, Alice; García-Calvo, Eloy; Gómez, María José et al. (2010): Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. In: *Water Research* 44 (2), S. 578–588. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.004.

Rüdel H.; Knopf, B. (2012): Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt. Bericht zu FKZ 360 04 036; Umweltbundesamt IV 1.2 - 81043/22. Hg. v. Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) Bereich Angewandte Oekologie. Schmallenberg.

Schütte, Michael; Schäpers, Doris; Schusser, Anna (2017): Machbarkeitsstudie zur Spurenstoffelimination auf der Hauptkläranlage Münster. Abschlussbericht. Aachen, Vechta. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/landesamt/forschungsvorhaben/machbarkeitsstudien?tx_cartproducts_products%5Bproduct%5D=892&cHash=fa79bd48e2c1ca95b58f66f1d1eba684, zuletzt geprüft am 06.08.2019.

Seel, Peter; Knepper, Thomas P.; Gabriel, Stanislava; Weber, Anke; Haberer, Klaus (1994): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer - Versuch einer Bilanzierung. In: *Vom Wasser* 83, S. 357–372.

Shier, R. (2004): Statistics. The Mann-Witney U Test. Mathematics Learning Support Center.

Singer, Heinz; Müller, Stephan; Tixier, Céline; Pillonel, Laurent (2002): Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (23), S. 4998–5004. DOI: 10.1021/es025750i.

Statista (Hg.) (2019): Anzahl der Haustiere in deutschen Haushalten nach Tierarten in den Jahren 2000 bis 2018 (in Millionen). Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/30157/umfrage/anzahl-der-haustiere-in-deutschen-haushalten-seit-2008/>, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Statistisches Bundesamt (StaBu) (Hg.) (2013): Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2010. Fachserie 19 Reihe 2.1.2. Statistisches Bundesamt (StaBu). Wiesbaden. Online verfügbar unter https://www.destatis.de/GPStatistik/receive/DESerie_serie_00000929, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

Statistisches Bundesamt (StaBu) (Hg.) (2018): Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung. Fachserie 19 Reihe 2.1.2. Statistisches Bundesamt (StaBu). Online verfügbar unter <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Publikationen/Downloads-Wasserwirtschaft/abwasser-oeffentlich-2190212169004.html>, zuletzt geprüft am 08.10.2019.

UBA (Hg.) (2017): Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide. Umweltbundesamt (TEXTE, 15/2017). Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sind-biozideintraege-in-die-umwelt-von>, zuletzt geprüft am 18.01.2019.

Umweltbundesamt (UBA) (2013): e-Kommunalabwasser. Datenbank zur Berichterstattung zur Kommunalabwasserrichtlinie. Auszug erhalten am 12.2013. Online verfügbar unter http://wiki.enda.eu/e_kommu/index.php/Hauptseite, zuletzt geprüft am 30.07.2014.

Umweltbundesamt (UBA) (Hg.) (2016): Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste nach Art. 5 der RL 2008/105/EG bzw. § 4 Abs. 2 OGeV in Deutschland. Abschlussbericht. Unter Mitarbeit von Bund/Länder Ad-hoc Arbeitsgruppe „Koordinierung der Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste nach Art. 5 der RL 2008/105/EG (prioritäre Stoffe). Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau (TEXTE, 12/2016). Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bestandsaufnahme-der-emissionen-einleitungen>.

Umweltbundesamt (UBA) (2018): e-Kommunalabwasser. Datenbank zur Berichterstattung zur Kommunalabwasserrichtlinie. Auszug aus den Berichtsjahren 2014 und 2016 erhalten am 13.08.2018. Unter Mitarbeit von Antje Ullrich. Online verfügbar unter http://wiki.enda.eu/e_kommu/index.php/Hauptseite.

Wick, A.; Fink, G.; Ternes, T. A. (2010): Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography A* (1217), S. 2088–2103.

Wicke, Daniel; Matzinger, Andreas; Rouault, Pascale (2016): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Berlin.

A Anhang Methoden

A.1 Übersicht der untersuchten Standorte für die RÜB und RKB

	Einheit	RKB1	RKB2	RÜB1	RÜB2	RÜB3	RÜB4	RÜB5	RÜB6
Anzahl Proben	n	10	10	4	10	8	1	3	1
Standort	-	alleinstehend	vor Retentionsbodenfilter	auf der Kläranlage	auf der Kläranlage	auf der Kläranlage	alleinstehend	alleinstehend	auf der Kläranlage
Beckenart	-	Durchlaufbecken (DB), offen	Durchlaufbecken (DB), offen	Fangbecken (DB), offen	Durchlaufbecken (DB), offen	Durchlaufbecken (DB), offen	Durchlaufbecken (DB)	Fangbecken	Durchlaufbecken (DB)
Geometrie	-	Rechteckbecken	Rechteckbecken	zwei Rechteckbecken	Rechteckbecken	Rechteckbecken	Rechteckbecken, geschlossen	Rechteckbecken, geschlossen	Rundbecken, offen
Probenahme	-	Steuerungseinheit	automatischer Probenehmer	Steuerungseinheit	Steuerungseinheit	Steuerungseinheit	Steuerungseinheit	Steuerungseinheit	Steuerungseinheit
Beckenvolumen	m ³	650	325	380 (2x190), zwei parallele Becken	1.250	1.414	450	1.050	2x1.400, zwei Rundbecken
Überlaufdauer	h/a			94		224			
Überlaufmenge	m ³ /a		100.614		369.563				
Entlastungsrate	%			60					
Kanalnetzvolumen	m ³			1.272			147	50	

	Einheit	RKB1	RKB2	RÜB1	RÜB2	RÜB3	RÜB4	RÜB5	RÜB6
Einzugsgebietsfläche	ha	123	70	39		442	127	191	
Abflusswirksame Fläche	ha	49	30	26	90		66	37	120
spezifisches Beckenvolumen	m ³ /ha	13		15	14		22	53	23
Charakteristik EZG	-	städtisch, Industriegebiet	städtisch, Verkehrsflächen	städtisch	städtisch	städtisch	Ländlich geprägtes Wohngebiet	Ländlich geprägter Ortsteil	städtisch
Anordnung	-			Nebenschluss	Nebenschluss		Nebenschluss	Nebenschluss	Nebenschluss
maximaler Abfluss	m ³ /s			3					
Einwohner im EZG	n				45.000		1.160	2.703	21.800
Bevölkerungsdichte	E/km ²				496		310	404	400
Drosselabfluss	l/s		416	242	500	330	64	60	240
Verwendete Messsignale für die Ansteuerung der volumenproportionalen Beprobung und angewandte Abflussberechnung									
Messeinrichtung	-	NIVUS Durchflussmessung Zulauf	Abflussmessung im Zulaufkanal	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Ultraschallsonde am Klärüberlauf	Radarsonde	Ultraschallsonde	Ultraschallsonde
Signal	-	Durchfluss	Abflussmessung im Zulaufkanal	Wasserstand	Wasserstand	Wasserstand	Wasserstand	Winkel	Abfluss
Abflussberechnung	-	Linear	OCMpro	Poleni-Formel	Poleni-Formel	Polynom	Polynom	Lineare Kennlinie	Linear

B Anhang Ergebnisse

B.1 Ergebnisse der Begleitparameter

B.1.1 Ergebnisse der Begleitparameter bei den detailliert untersuchten Kläranlagen

Wasserproben:

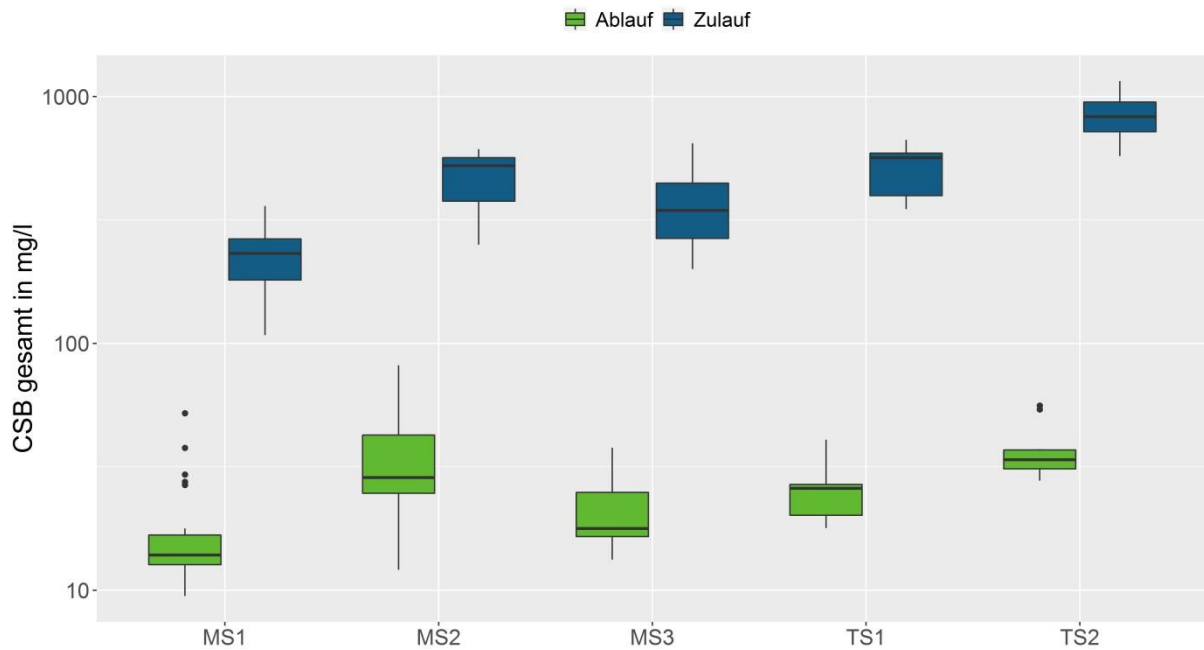
Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Zulauf								
Lf	96	µS/cm	595	1.067	1.274	1.371	1551	2.990
Ks 4,3	96	mmol/l	0,62	6,15	7,14	7,67	9,76	13,50
AFS _{ges}	96	mg/l	64	126	172	186	230	365
GV AFS	96	%	41	60	73	69	78	85
CSB _{gel}	96	mg/l	42	87	139	166	194	593
CSB _{ges}	96	mg/l	108	246	357	427	569	1.154
NH ₄ -N	96	mg/l	8	19	29	39	51	108
NO ₂ -N	32	mg/l	0,01	0,03	0,04	0,24	0,31	1,67
NO ₃ -N	96	mg/l	0,02	0,07	0,11	0,54	0,55	3,74
N _{org}	96	mg/l	16	29	48	52	68	138
N _{ges}	96	mg/l	28	50	77	91	118	245
PO ₄ -P	96	mg/l	1,2	2,0	4,0	4,1	5,3	11,9
P _{ges}	96	mg/l	1,8	3,6	6,6	6,7	9,1	18,8
Fe	96	mg/l	0,25	0,68	0,89	1,33	1,47	5,78
Zn	96	mg/l	0,05	0,13	0,18	0,23	0,23	1,73
Ablauf								
Lf	100	µS/cm	593	921	1.049	1.120	1.166	2.460
Ks 4,3	100	mmol/l	1,2	2,1	2,5	2,6	3,0	4,3
CSB _{ges}	100	mg/l	9,5	16,0	22,9	24,9	29,9	81,5
NH ₄ -N	100	mg/l	0,09	0,52	0,88	1,72	2,30	22,00
NO ₂ -N	33	mg/l	0,01	0,05	0,09	0,10	0,15	0,28
NO ₃ -N	100	mg/l	1,1	4,2	6,2	6,6	8,6	21,5
N _{org}	100	mg/l	1,1	1,4	1,4	4,2	4,7	56,0
N _{ges}	99	mg/l	1,6	6,2	8,8	11,6	13,1	67,6
P _{ges}	100	mg/l	0,04	0,21	0,32	0,36	0,44	1,18
Fe	100	mg/l	0,01	0,04	0,07	0,15	0,23	0,61
Zn	100	mg/l	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,07

Schlammproben:

Parameter	N	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Primärschlamm								
GV	28	%	58	78	81	81	87	89
P _{ges}	57	mg/g	3,3	6,0	7,4	8,7	11,4	19,5
Blei	57	mg/kg	9	12	16	20	24	80
Cadmium	57	mg/kg	0,12	0,32	0,38	0,44	0,49	1,75
Kupfer	57	mg/kg	105	145	179	201	252	395
Aluminium	57	mg/g	3,5	4,3	5,3	7,3	8,9	24,6
Eisen	57	mg/g	1,5	2,5	4,1	6,6	7,8	35,6
Zink	57	mg/kg	292	404	498	506	575	989
Überschussschlamm								
GV	29	%	56	64	70	68	72	80
P _{ges}	62	mg/g	12	24	32	29	36	43
Blei	62	mg/kg	9	13	26	25	33	69
Cadmium	62	mg/kg	0,26	0,49	0,56	0,62	0,70	1,28
Kupfer	62	mg/kg	173	267	302	387	395	790
Aluminium	62	mg/g	5	8	11	20	27	58
Eisen	62	mg/g	4	13	18	22	31	55
Zink	62	mg/kg	275	522	630	666	827	1125

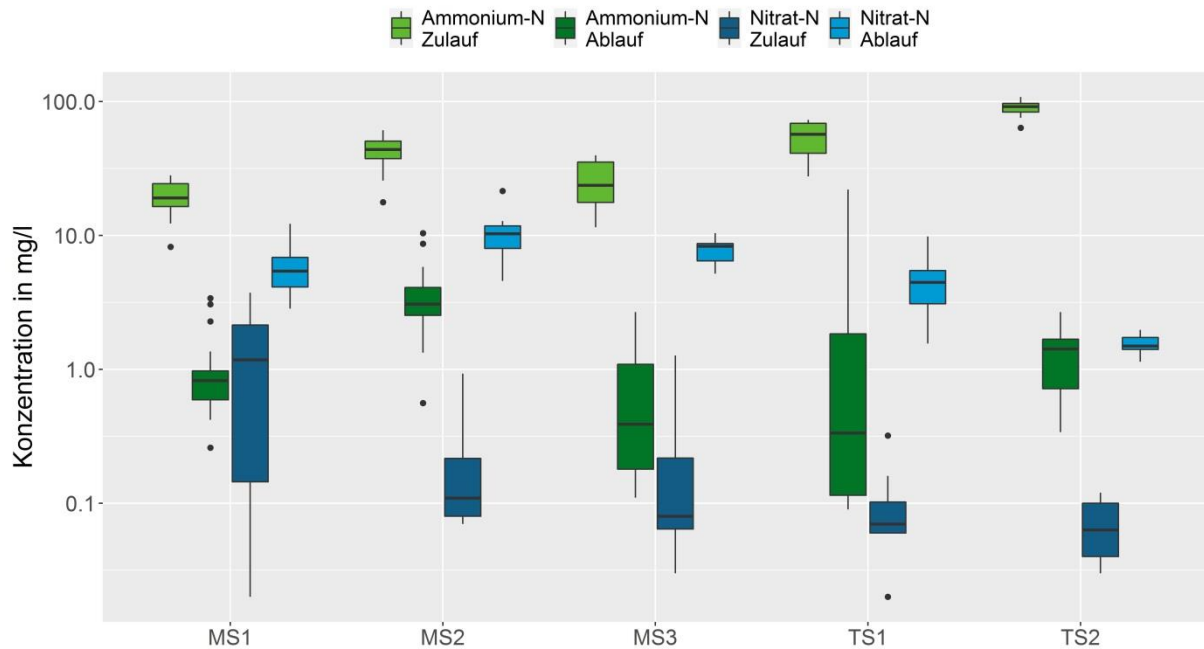
B.1.2 Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen für ausgewählte Begleitparameter

CSB-Gesamt-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen:



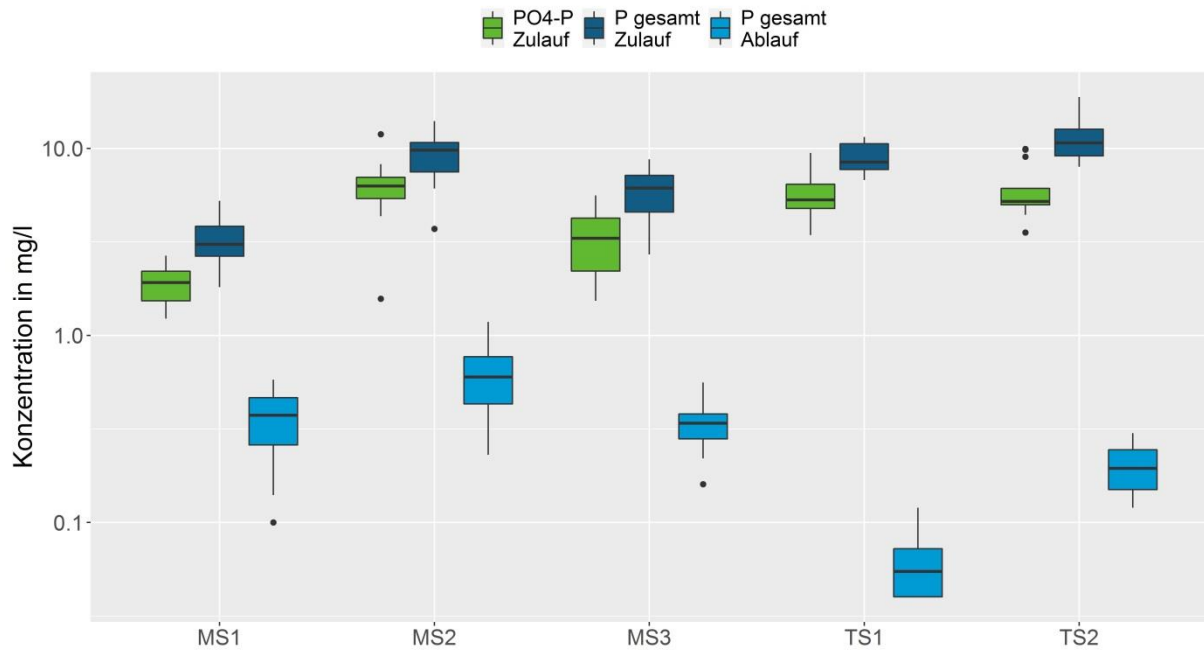
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Ammonium- und Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen:



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

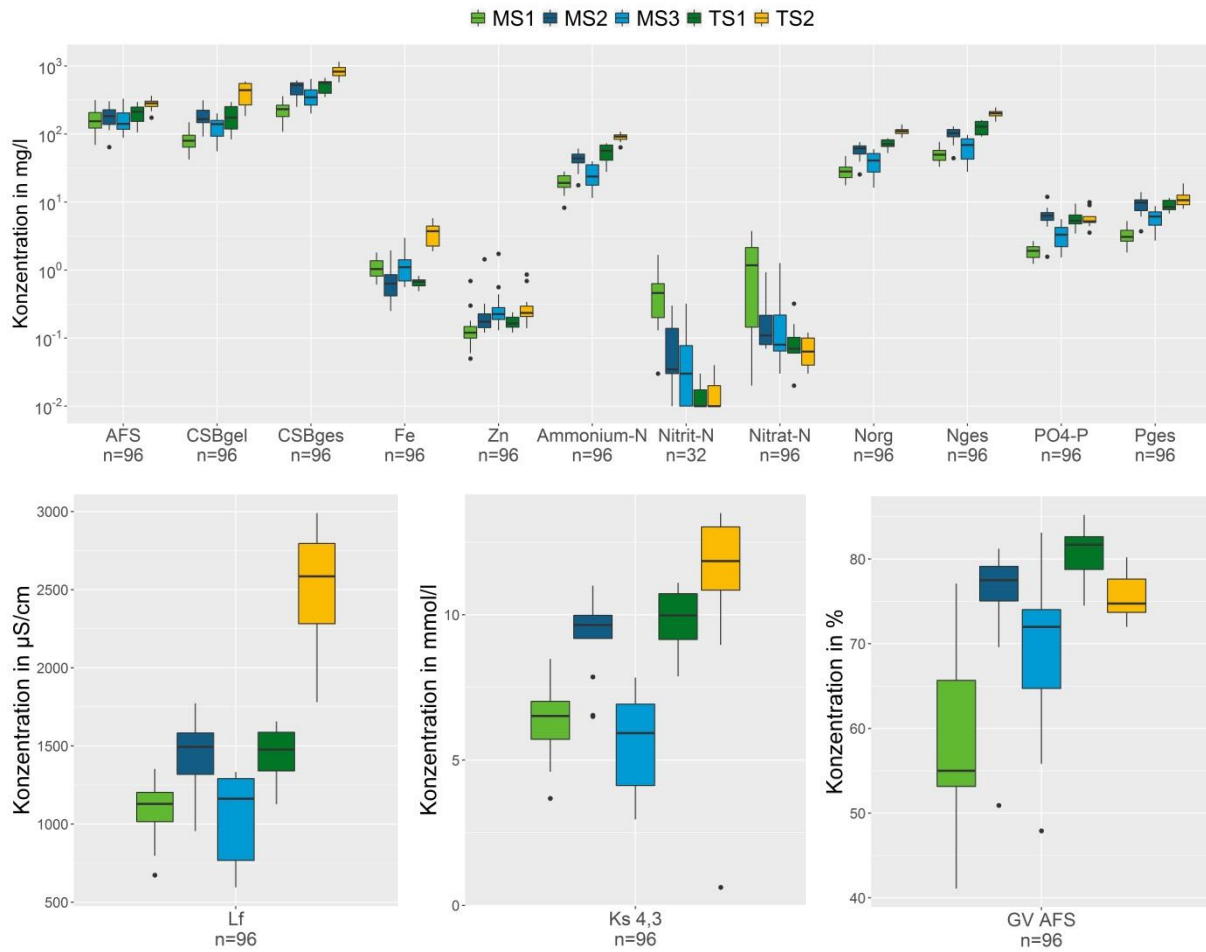
o-Phosphat-Phosphor-Konzentration im Zulauf und Phosphor-Gesamt-Konzentration im Zu- und Ablauf der untersuchten Kläranlagen:



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

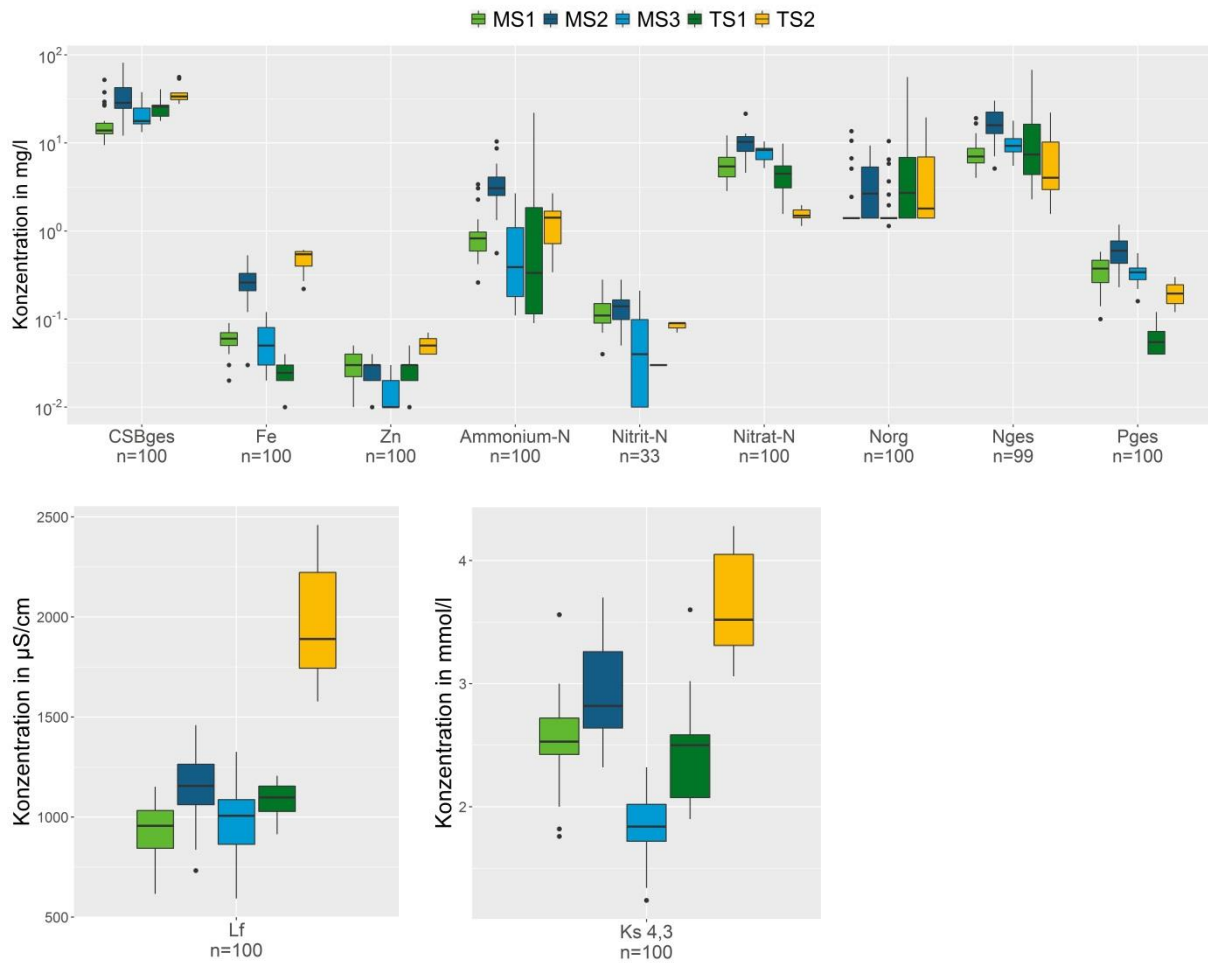
B.2 Kläranlagenspezifische Darstellung der Begleitparameter

Konzentrationen der Begleitparameter im Zulauf



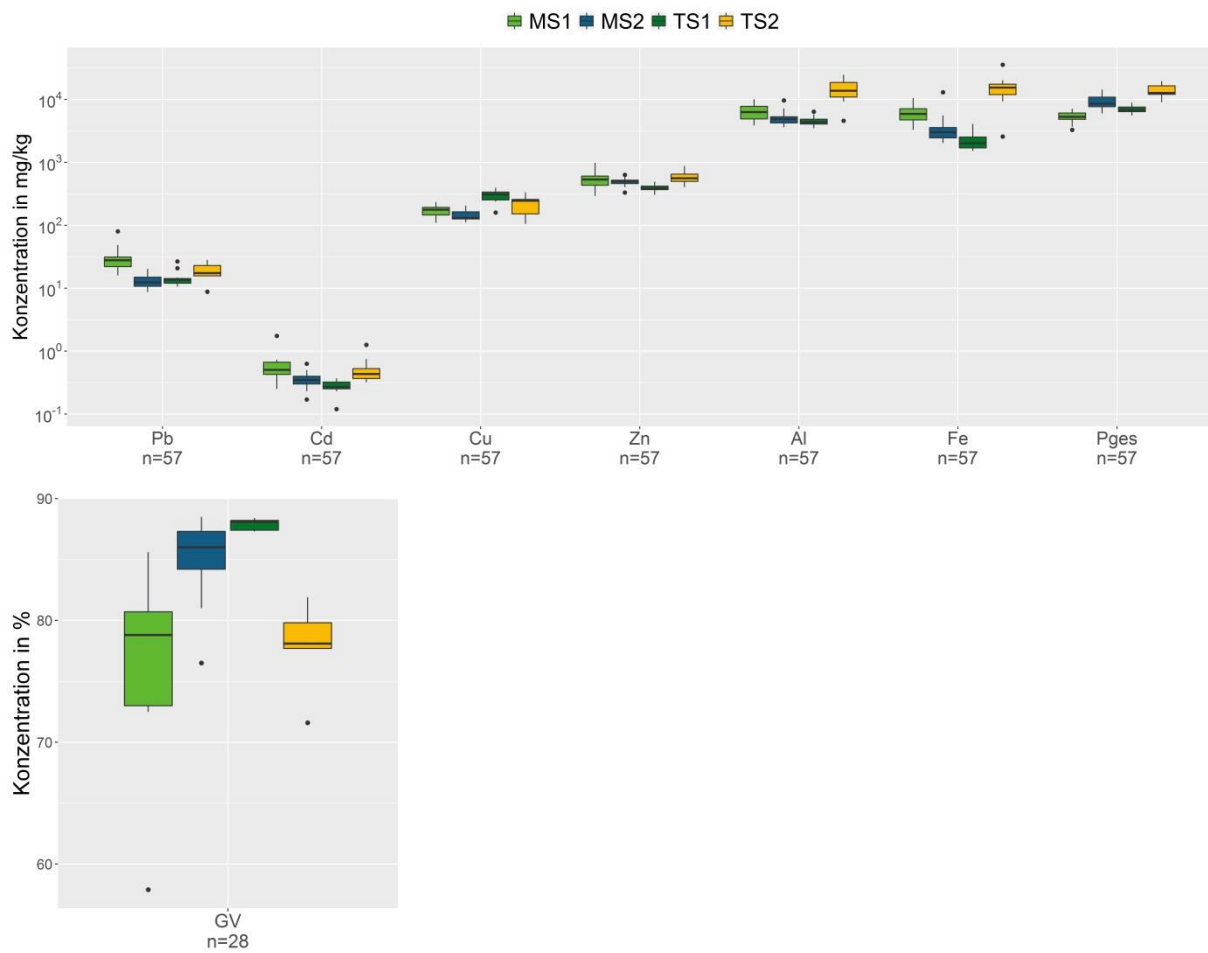
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Konzentrationen der Begleitparameter im Ablauf



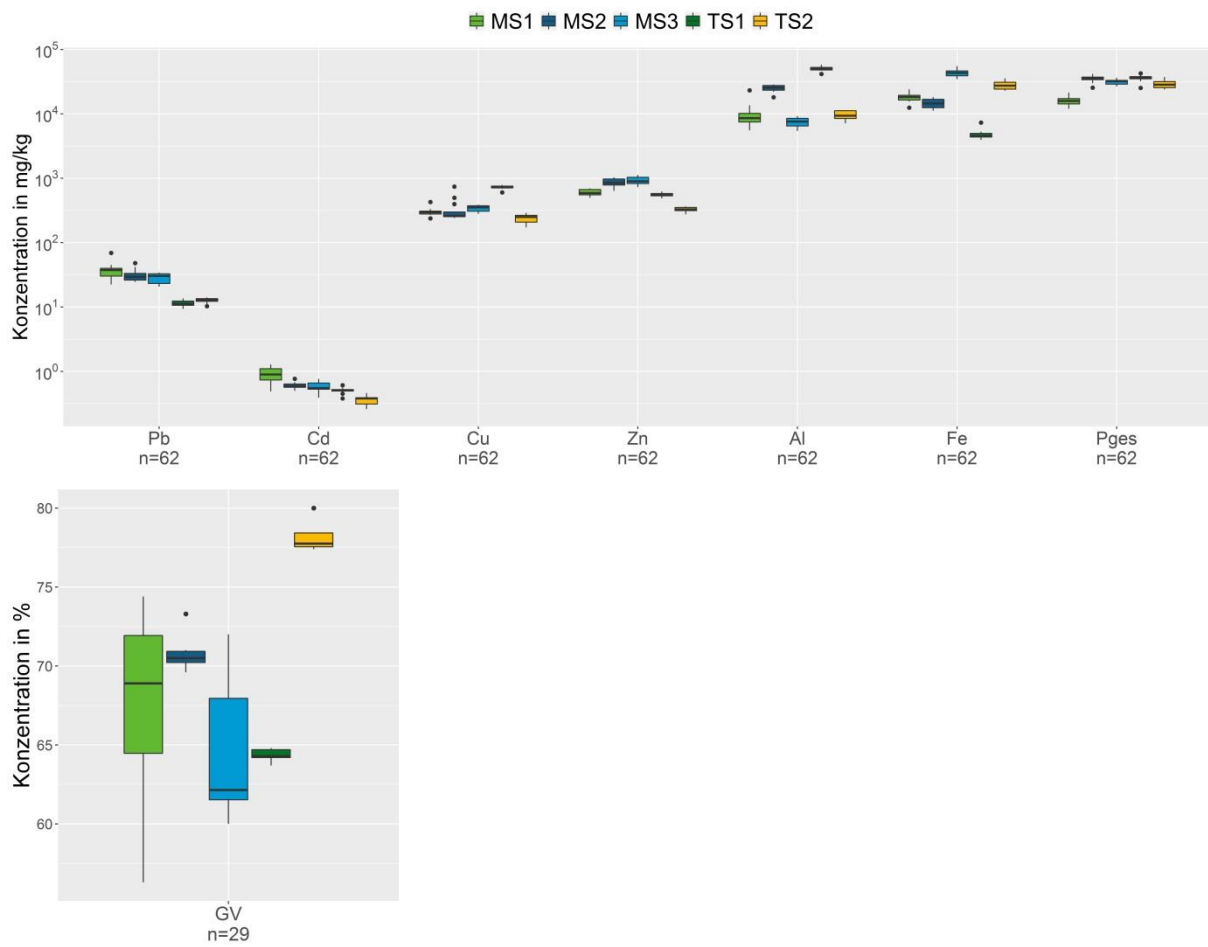
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Konzentration der Begleitparameter im Primärschlamm



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

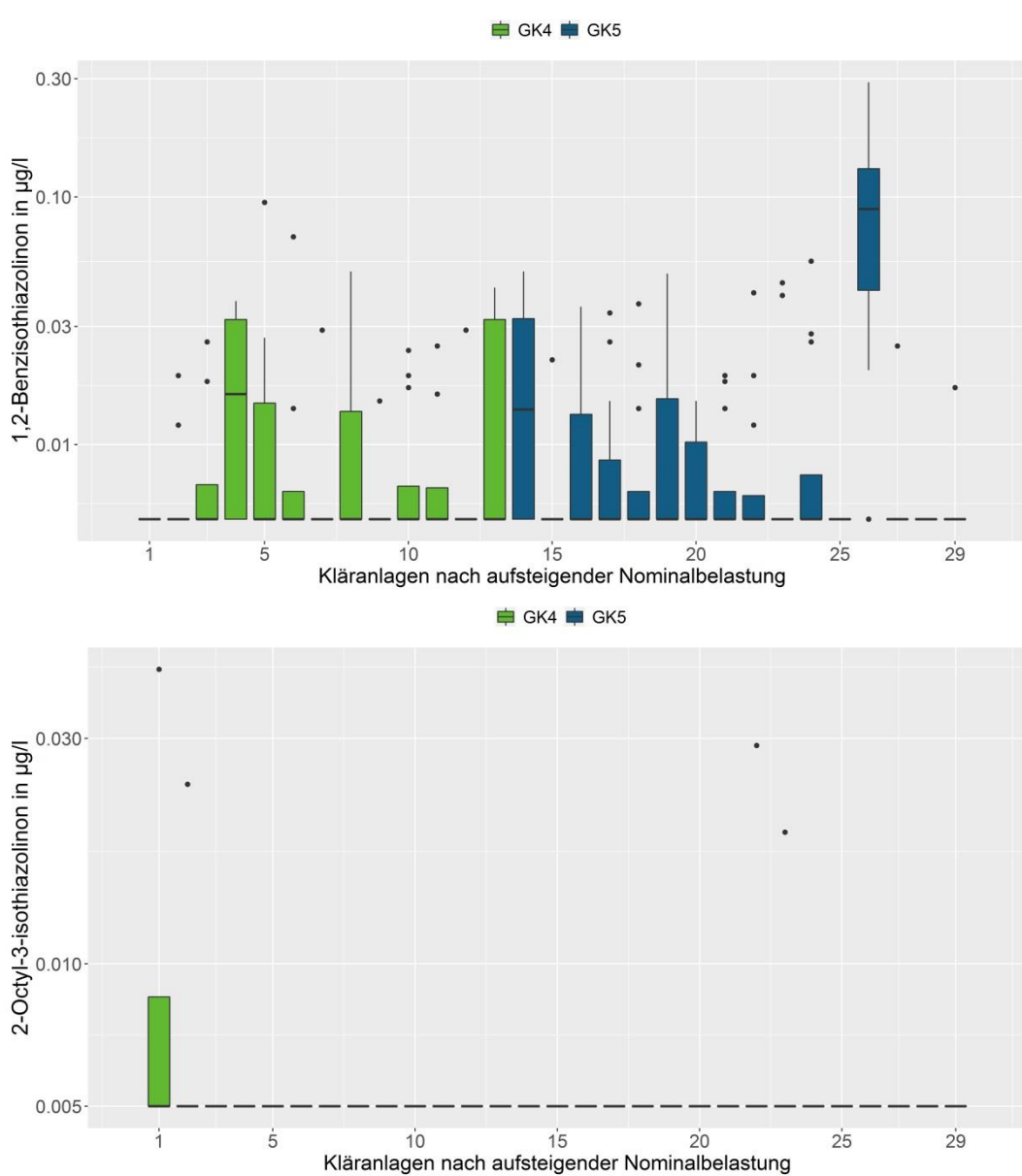
Konzentration der Begleitparameter im Überschussschlamm

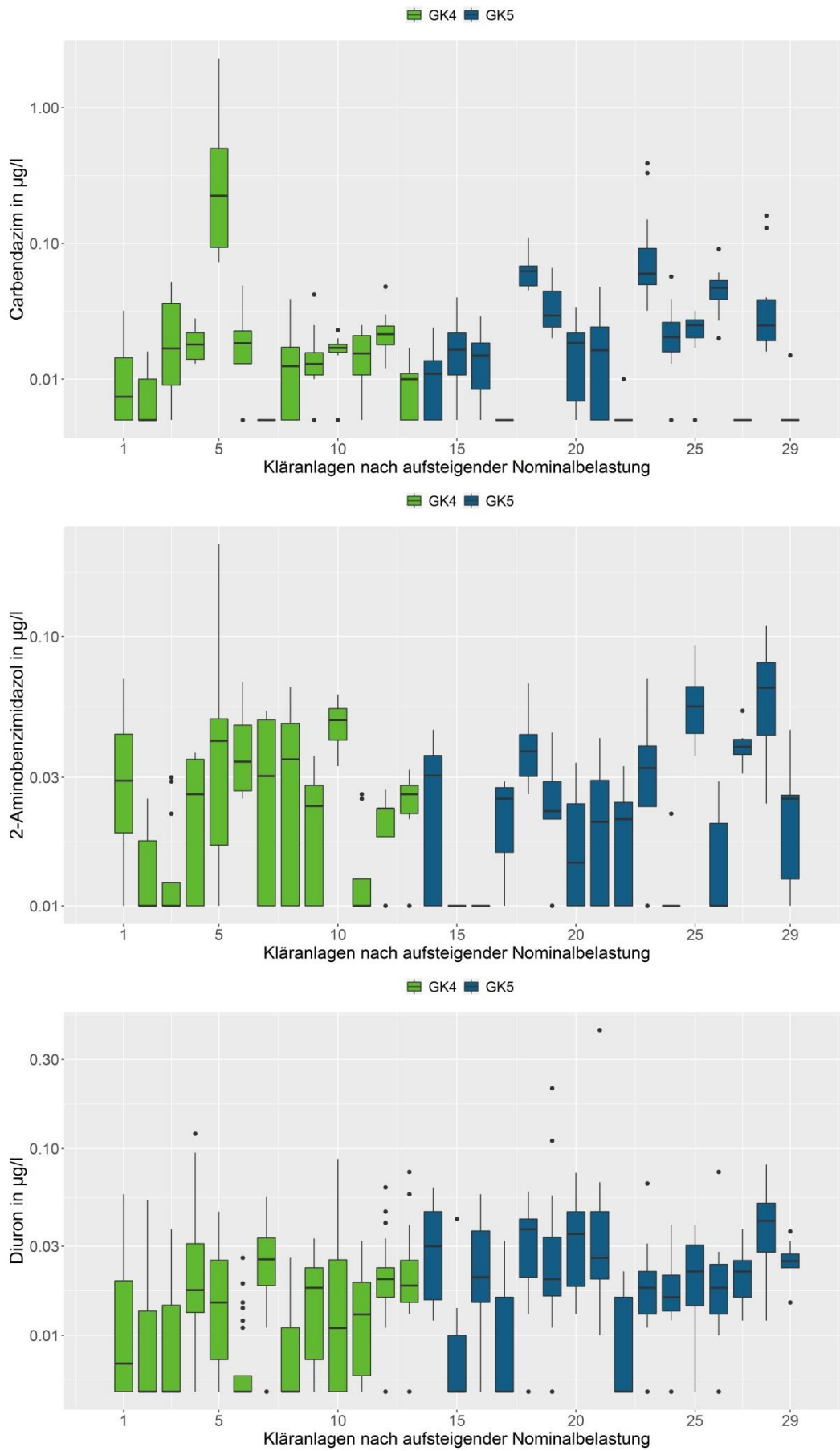


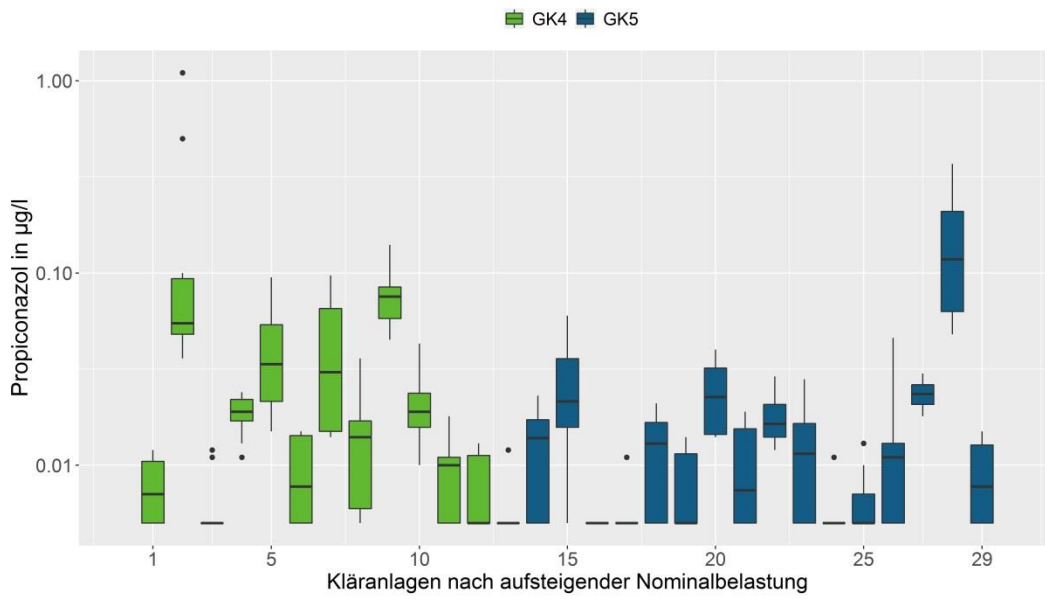
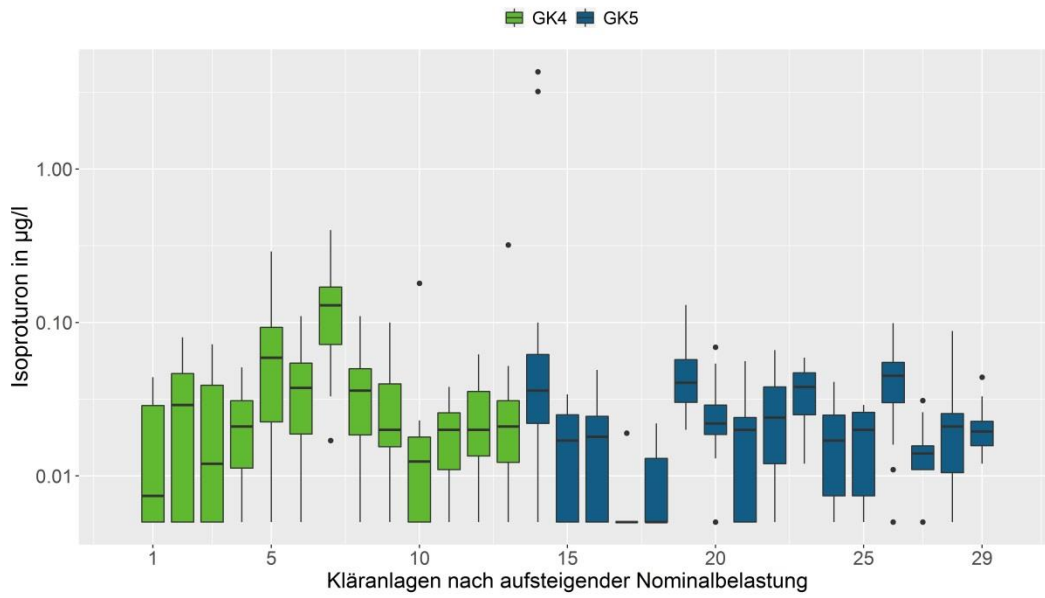
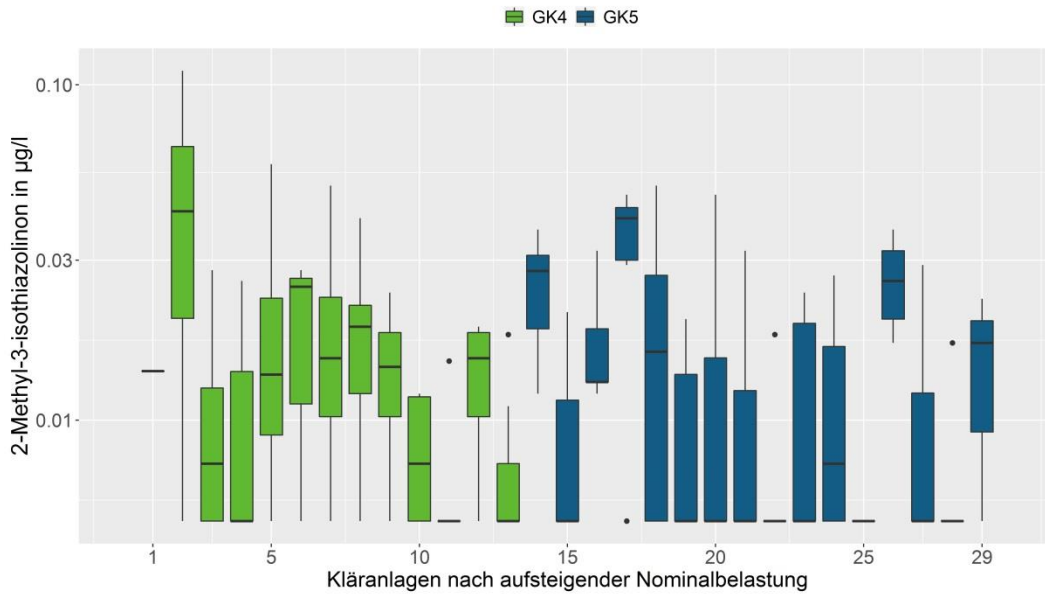
(eigene Darstellung, IWG-SWW)

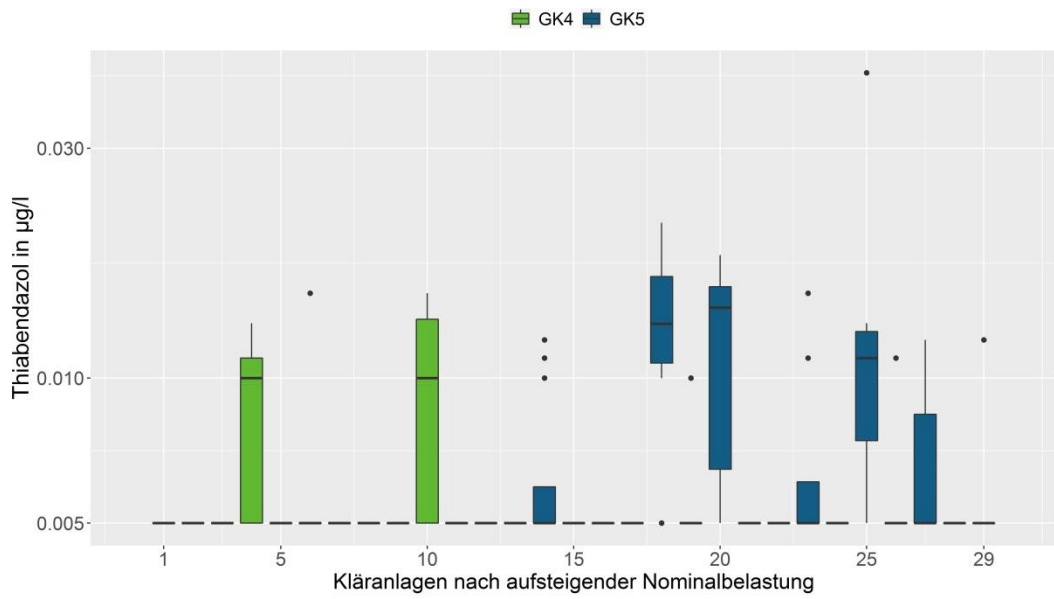
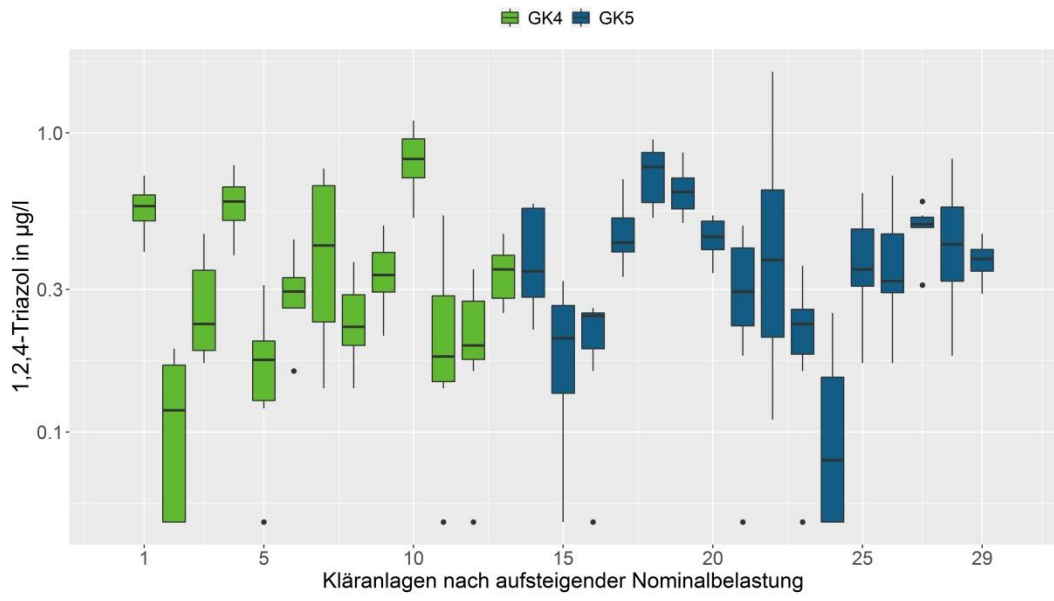
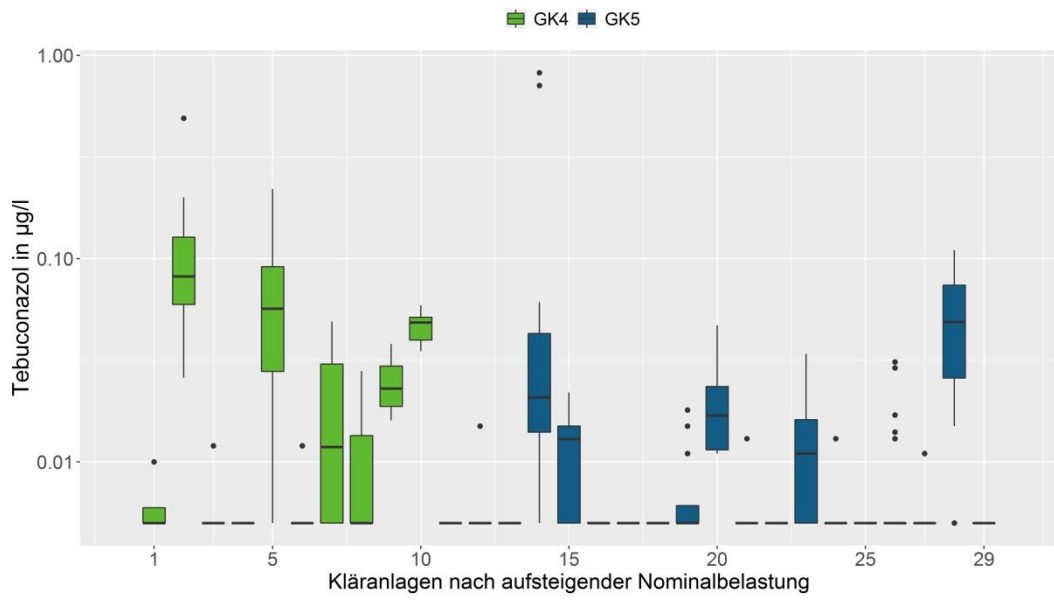
B.2.1 Ablaufkonzentrationen für die Gruppe der Materialschutz- und Konservierungsmittel für die untersuchten Kläranlagen

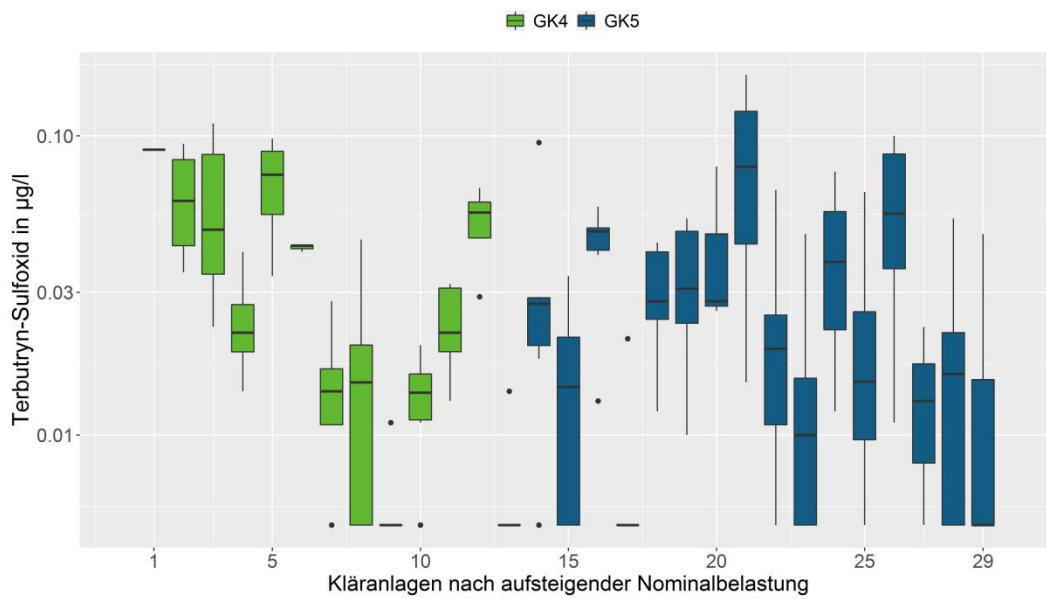
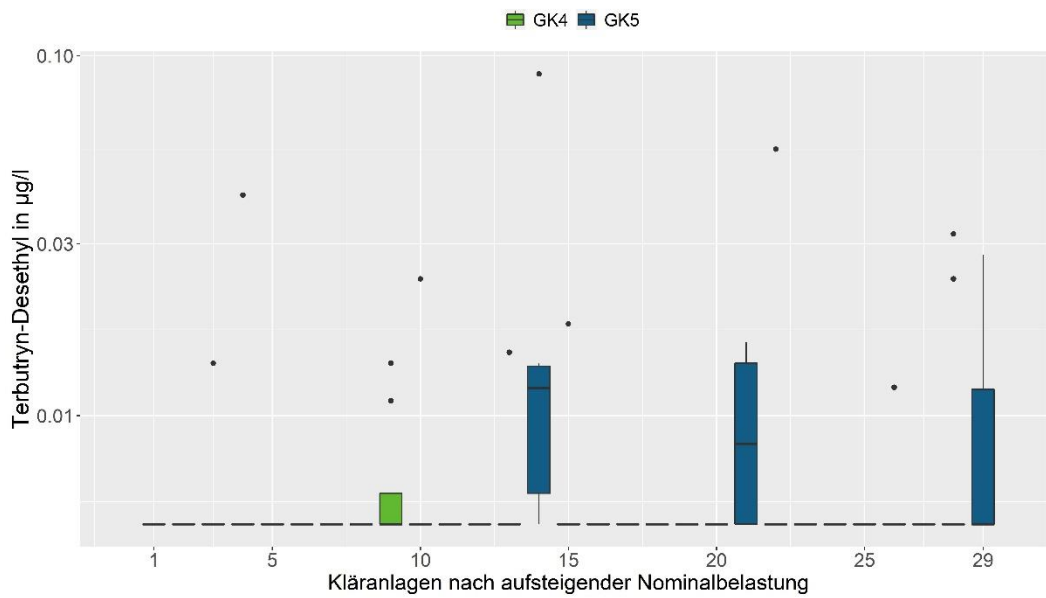
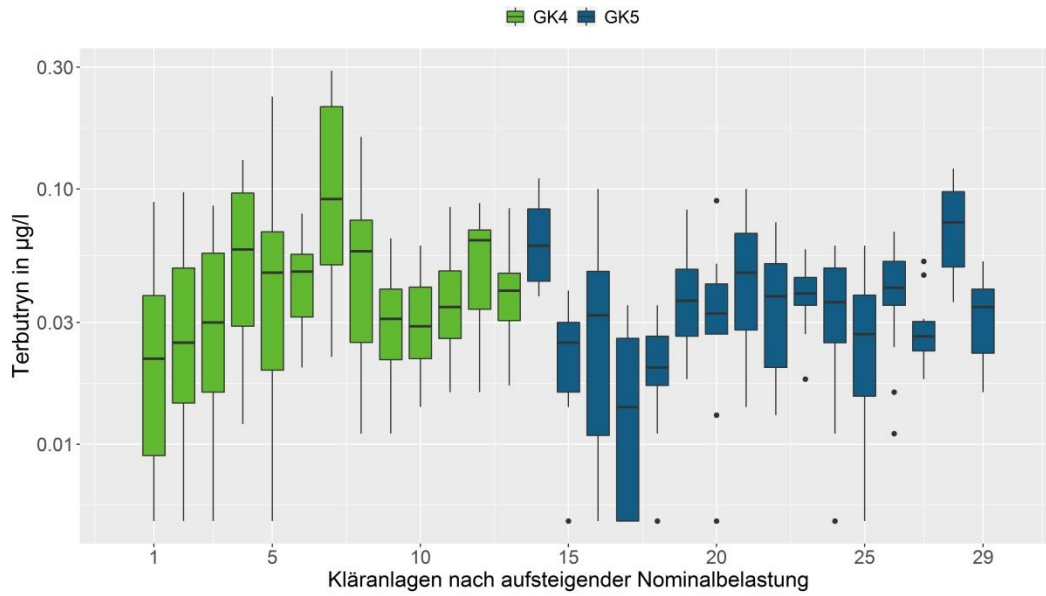
Die Anlagen sind entsprechend ihrer Nominalbelastung sortiert und farblich den Größenklassen 4 und 5 zugeordnet (grün GK4 und blau GK5).







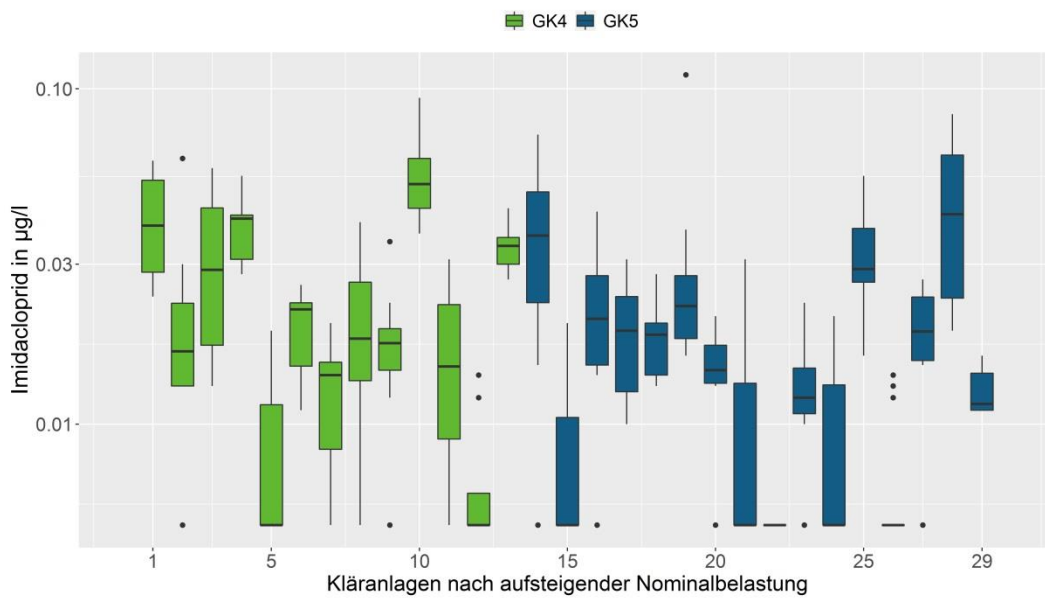
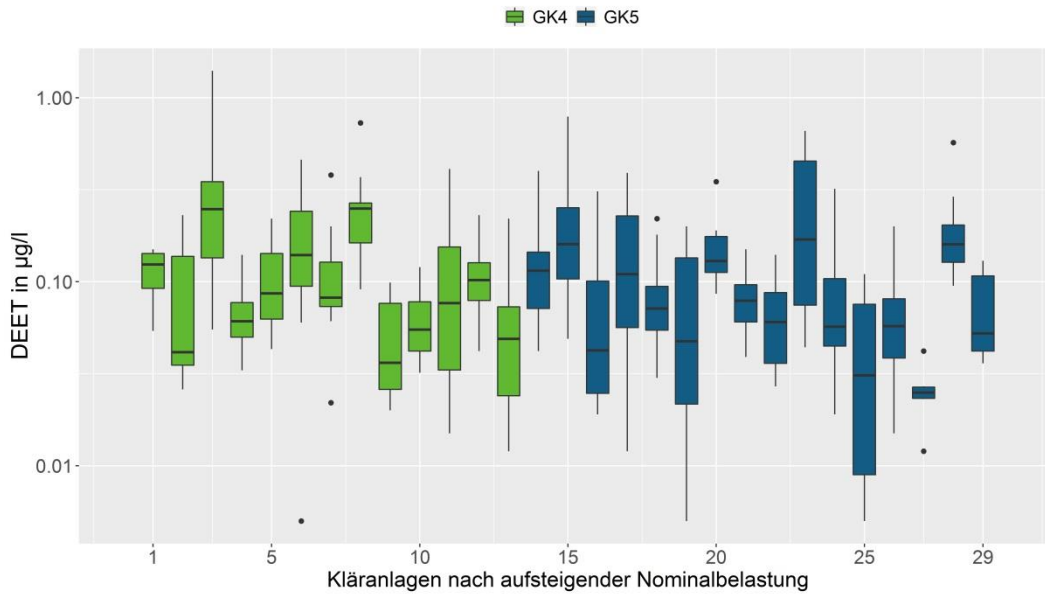


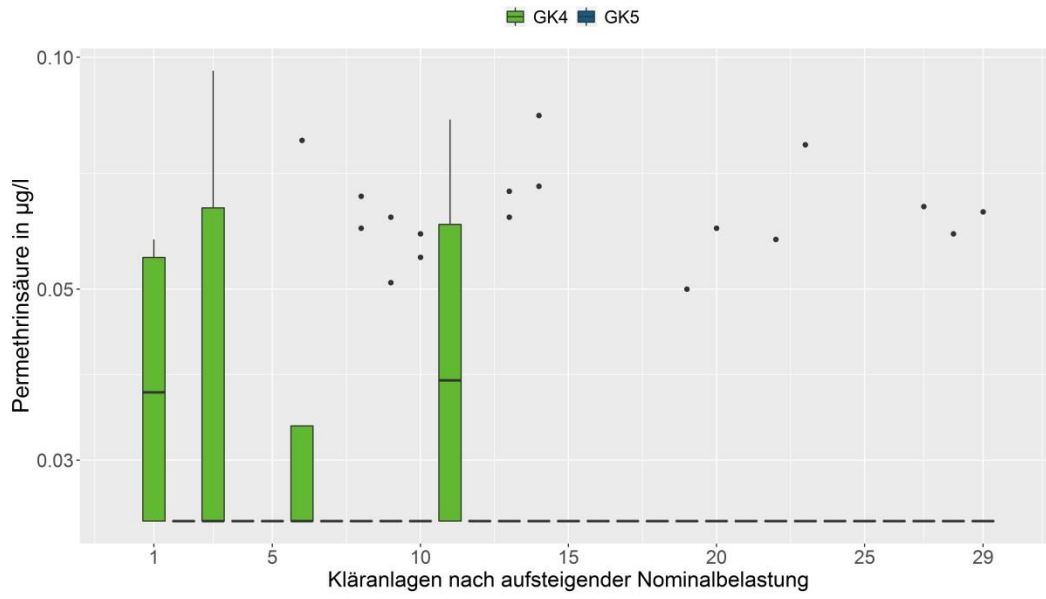


(eigene Darstellung, IWG-SWW)

B.2.2 Ablaufkonzentrationen für die Gruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel für die untersuchten Kläranlagen

Die Anlagen sind entsprechend ihrer Nominalbelastung sortiert und farblich den Größenklassen 4 und 5 zugeordnet (grün GK4 und blau GK5).

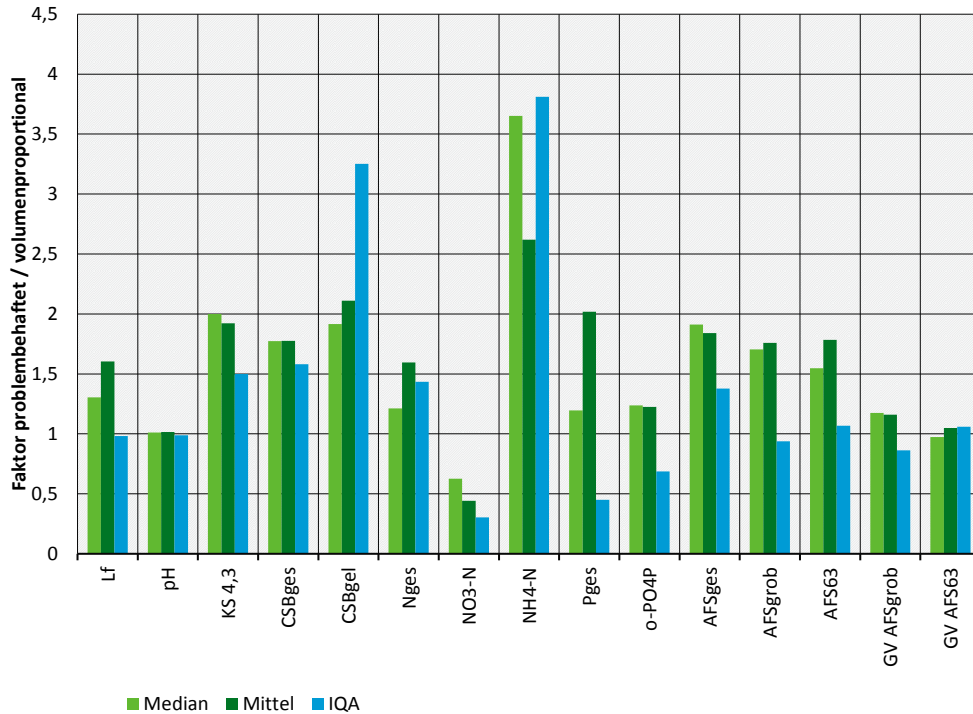




(eigene Darstellung, IWG-SWW)

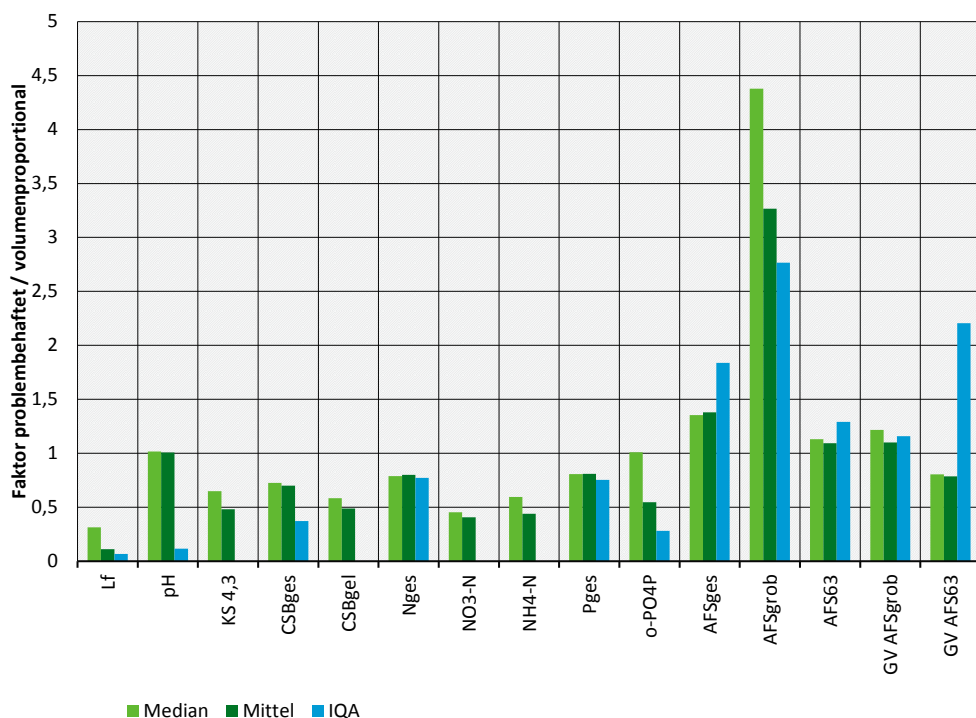
B.3 Auswirkung der Probenahme auf die statistischen Kenngrößen der Begleitparameter für Regenwasserbehandlungsanlagen

Auswirkung der Probenahme auf die statistischen Kenngrößen der Begleitparameter für die Mischwässerentlastung:



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

Auswirkung der Probenahme auf die statistischen Kenngrößen der Begleitparameter für die Regenwassereinleitung:



(eigene Darstellung, IWG-SWW)

B.4 Begleitparameter: statistische Auswertung der Ergebnisse der Beprobung von Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen für das gesamte Datenkollektiv und für die Datenkollektive der volumenproportionalen und problembehaftehten Proben

B.4.1 Statistische Auswertung für das gesamte Datenkollektiv

Feststoffkonzentrationen und Glühverlust in den untersuchten Regenwassereinleitungen und den Mischwasserentlastungen in allen Proben:

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
TR > 2000	19	mg/l	0	0	0	0,04	0	0,5
AFS _{ges}	19	mg/l	9,8	23	37	37	45	84
AFS _{grob}	19	mg/l	0,19	1,9	3,3	5	6,9	27
AFS ₆₃	19	mg/l	9,4	21	30	31	39	65
GV AFS _{grob}	19	%	38	43	53	59	65	100
GV AFS ₆₃	19	%	19	39	43	43	46	64
Mischwasserentlastung								
TR > 2000	27	mg/l	0	0	0	1,04	0	14
AFS _{ges}	27	mg/l	18	52	79	89	107	329

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
AFS _{grob}	27	mg/l	1,2	9,9	16	23	28	129
AFS ₆₃	27	mg/l	10	45	65	70	88	227
GV AFS _{grob}	25	%	41	58	73	70	83	94
GV AFS ₆₃	25	%	23	44	59	55	66	82

TR = Trockenrückstand, AFS_{ges} = abfiltrierbare Stoffe gesamt, AFS_{grob} = abfiltrierbare Stoffe 63 – 2000 µm, AFS₆₃ = abfiltrierbare Stoffe < 63 µm, GV AFS₆₃ = Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe < 63 µm, GV AFS_{grob} = Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe 63 – 2000 µm.

Konventionelle Parameter in allen untersuchten Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
pH	20	-	5,8	6,6	6,8	6,8	6,9	7,7
Lf	20	µS/cm	4,3	141	340	934	508	6660
KS 4,3	18	mmol/l	0,6	0,7	0,9	1,3	1,7	3,9
CSB _{gel}	19	mg/l	11	15	19	23	25	59
CSB _{ges}	20	mg/l	21	32	42	44	51	92
NH ₄ -N	19	mg/l	0,06	0,28	0,49	0,74	0,89	2,86
NO ₃ -N	19	mg/l	0,35	0,62	0,93	1,03	1,18	2,53
N _{ges}	20	mg/l	1,7	2,6	3,3	3,2	3,6	5,1
o-PO ₄ P	20	mg/l	0,003	0,025	0,047	0,083	0,095	0,6
P _{ges}	20	mg/l	0,07	0,19	0,25	0,24	0,28	0,48
Mischwasserentlastung								
pH	27	-	6,4	6,7	6,8	6,8	6,9	7,1
Lf	27	µS/cm	94	247	286	302	362	605
KS 4,3	20	mmol/l	0,8	1,4	1,9	1,9	2,3	4,2
CSB _{gel}	20	mg/l	9,2	24	29	38	57	103
CSB _{ges}	27	mg/l	16	61	99	106	136	252
NH ₄ -N	20	mg/l	1,5	2,9	4,2	5,9	8,5	13,7
NO ₃ -N	20	mg/l	0,12	0,12	0,21	0,27	0,28	0,99
N _{ges}	27	mg/l	1,9	5,8	10	11	14	30
o-PO ₄ P	27	mg/l	0,15	0,46	0,81	0,83	1,16	1,71
P _{ges}	27	mg/l	0,3	1,6	2,0	2,3	2,3	13

pH = pH-Wert, LF = Leitfähigkeit, KS 4,3 = Säurekapazität, CSB_{ges} = Chemischer Sauerstoffbedarf gesamt, CSB_{gel} = Chemischer Sauerstoffbedarf gelöst, N_{ges} = Gesamt-Stickstoff, NO₃-N = Nitrat-Stickstoff, NH₄-N = Ammonium-Stickstoff, P_{ges} = Gesamt-Phosphor, o-PO₄P = ortho-Phosphat-Phosphor.

B.4.2 Statistische Auswertung für die volumenproportionalen Proben

Feststoff-Konzentrationen und Glühverlust in den volumenproportionalen Proben

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
TR > 2000	17	mg/l	0	0	0	0,03	0	0,5
AFS _{ges}	17	mg/l	9,8	24	37	36	43	81
AFS _{grob}	17	mg/l	0,2	1,7	3,3	4,4	6,2	13
AFS ₆₃	17	mg/l	9,4	22	30	31	38	65
GV AFS _{grob}	17	%	38	44	53	58	62	100
GV AFS ₆₃	17	%	33	39	43	44	46	64
Mischwasserentlastung								
TR > 2000	14	mg/l	0	0	0	0	0	0
AFS _{ges}	14	mg/l	18	40	56	63	89	110
AFS _{grob}	14	mg/l	1,2	7,1	13	17	24	39
AFS ₆₃	14	mg/l	10	34	49	51	71	96
GV AFS _{grob}	13	%	41	50	67	65	78	90
GV AFS ₆₃	13	%	23	44	59	54	64	78

Konventionelle Parameter in den volumenproportionalen Proben

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
pH	18	-	5,8	6,6	6,7	6,8	7,0	7,7
Lf	18	µS/cm	4,3	241	364	1025	639	6660
KS 4,3	17	mmol/l	0,6	0,8	1,0	1,4	1,7	3,9
CSB _{gel}	18	mg/l	11	16	20	24	25	59
CSB _{ges}	18	mg/l	21	33	44	45	52	92
NH ₄ -N	18	mg/l	0,06	0,3	0,6	0,8	1,0	2,9
NO ₃ -N	18	mg/l	0,35	0,63	0,96	1,06	1,19	2,5
N _{ges}	18	mg/l	1,7	2,7	3,3	3,2	3,8	5,1
o-PO ₄ P	18	mg/l	0,003	0,025	0,05	0,09	0,11	0,6
P _{ges}	18	mg/l	0,07	0,20	0,25	0,25	0,29	0,48
Mischwasserentlastung								
pH	14	-	6,4	6,6	6,7	6,7	6,8	7,1
Lf	14	µS/cm	94	135	269	234	311	373
KS 4,3	7	mmol/l	0,8	0,9	1	1,2	1,3	2
CSB _{gel}	7	mg/l	9,2	17	25	22	27	33
CSB _{ges}	14	mg/l	16	45	74	77	114	140
NH ₄ -N	7	mg/l	1,5	1,8	2,3	2,9	3,5	5,7
NO ₃ -N	7	mg/l	0,12	0,21	0,31	0,43	0,57	0,99
N _{ges}	14	mg/l	1,9	4,1	10	8,4	11	15
o-PO ₄ P	14	mg/l	0,17	0,41	0,69	0,75	1,2	1,5
P _{ges}	14	mg/l	0,28	0,75	1,8	1,5	2,1	3,0

B.4.3 Statistische Auswertung für die problembehafteten Proben

Feststoff-Konzentrationen und Glühverlust in den volumenproportionalen Proben

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
TR > 2000	2	mg/l	0	0,075	0,15	0,15	0,23	0,3
AFS _{ges}	2	mg/l	15	32	50	50	67	84
AFS _{grob}	2	mg/l	2	8,2	14	14	21	27
AFS ₆₃	2	mg/l	13	24	34	34	44	55
GV AFS _{grob}	2	%	43	53	64	64	74	85
GV AFS ₆₃	2	%	19	27	34	34	42	50
Mischwasserentlastung								
TR > 2000	13	mg/l	0	0	0	2,2	0	14
AFS _{ges}	13	mg/l	48	70	107	117	137	329
AFS _{grob}	13	mg/l	1,3	14	21	29	30	129
AFS ₆₃	13	mg/l	44	65	75	90	105	227
GV AFS _{grob}	12	%	57	62	78	76	86	94
GV AFS ₆₃	12	%	31	46	58	57	68	82

Konventionelle Parameter in den volumenproportionalen Proben

Parameter	n	Einheit	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
Regenwassereinleitung								
pH	2	-	6,8	6,8	6,9	6,9	6,9	6,9
Lf	2	µS/cm	88	101	115	115	128	141
KS 4,3	1	mmol/l	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
CSB _{gel}	1	mg/l	12	12	12	12	12	12
CSB _{ges}	2	mg/l	25	28	32	32	35	39
NH ₄ -N	1	mg/l	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
NO ₃ -N	1	mg/l	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
N _{ges}	2	mg/l	1,7	2,2	2,6	2,6	3,0	3,5
o-PO ₄ P	2	mg/l	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07
P _{ges}	2	mg/l	0,13	0,17	0,20	0,20	0,24	0,27
Mischwässerentlastung								
pH	13	-	6,7	6,7	6,8	6,8	7,0	7,0
Lf	13	µS/cm	207	267	351	376	440	605
KS 4,3	13	mmol/l	1,4	1,8	2,0	2,3	2,4	4,2
CSB _{gel}	13	mg/l	23	25	47	47	60	103
CSB _{ges}	13	mg/l	51	73	132	137	182	252
NH ₄ -N	13	mg/l	2,1	4,0	8,4	7,5	10	14
NO ₃ -N	13	mg/l	0,12	0,12	0,20	0,19	0,23	0,37
N _{ges}	13	mg/l	5,1	7,0	12	13	18	30
o-PO ₄ P	13	mg/l	0,15	0,58	0,85	0,92	1,1	1,7
P _{ges}	13	mg/l	1,0	2,0	2,1	3,1	2,6	13

B.5 Biozide: statistische Auswertung der Ergebnisse der Beprobung von Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen für die Datenkollektive der volumenproportionalen und problembehafteten Proben

B.5.1 Statistische Auswertung für die volumenproportionalen Proben in µg/l

Regenwassereinleitungen:

Parameter	n	% > BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
BIT	18	6	< BG	< BG	< BG	0,006	0,005	0,017
CARB	18	94	< BG	0,013	0,020	0,027	0,030	0,12
DIU	18	89	< BG	0,014	0,024	0,086	0,105	0,56
ISO	18	50	< BG	< BG	0,008	0,028	0,03	0,18
PCZ	18	56	< BG	< BG	0,011	0,014	0,021	0,032
TBY	18	100	0,012	0,022	0,027	0,048	0,052	0,18
TBYD	18	22	< BG	< BG	< BG	0,013	0,005	0,083
TBYS	18	100	0,013	0,021	0,031	0,078	0,059	0,67
DEET	18	67	< BG	< BG	0,014	0,018	0,028	0,056
PMN	18	6	< BG	< BG	< BG	0,006	0,005	0,017

Mischwasserentlastungen:

Parameter	n	% > BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
TCS	14	86	< BG	0,013	0,037	0,043	0,074	0,095
BIT	14	14	< BG	0,005	0,005	0,009	0,005	0,047
CARB	14	86	< BG	0,016	0,022	0,022	0,025	0,051
DIU	14	50	< BG	< BG	0,008	0,022	0,0218	0,14
ISO	14	50	< BG	< BG	0,0085	0,0125	0,0183	0,032
PCZ	14	71	< BG	0,007	0,014	0,012	0,0148	0,023
TCZ	14	50	< BG	< BG	0,008	0,009	0,0125	0,019
TBY	14	86	< BG	0,021	0,029	0,033	0,039	0,1
TBYS	14	29	< BG	< BG	0,005	0,012	0,010	0,047
DEET	14	93	< BG	0,029	0,074	0,161	0,183	0,9
PMN	14	71	< BG	0,0075	0,02	0,026	0,035	0,089

B.5.2 Statistische Auswertung für die problembehafteten Proben in µg/l

Regenwassereinleitungen:

Parameter	n	% > BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
CARB	2	100	0,035	0,038	0,04	0,04	0,043	0,045
DIU	2	100	0,093	0,142	0,192	0,1915	0,241	0,29
ISO	2	50	< BG	0,014	0,022	0,022	0,031	0,039
PCZ	2	100	0,012	0,013	0,013	0,013	0,014	0,014
TBY	2	100	0,021	0,032	0,043	0,043	0,054	0,065
TBYD	2	50	< BG	0,009	0,012	0,012	0,016	0,019
TBYS	2	100	0,013	0,047	0,082	0,082	0,116	0,15
DEET	2	50	< BG	0,008	0,011	0,011	0,013	0,016

Mischwasserentlastungen:

Parameter	n	% > BG	Min	25. Q	Median	Mittel	75. Q	Max
TCS	13	100	0,022	0,03	0,053	0,055	0,077	0,1
BIT	13	23	< BG	< BG	< BG	0,018	0,005	0,12
CARB	13	92	< BG	0,015	0,021	0,025	0,04	0,045
DIU	13	69	< BG	< BG	0,015	0,016	0,021	0,031
MIT	13	15	< BG	< BG	< BG	0,007	0,005	0,023
ISO	13	46	< BG	< BG	< BG	0,012	0,014	0,047
PCZ	13	85	< BG	0,011	0,016	0,031	0,037	0,11
TCZ	13	54	< BG	< BG	0,015	0,041	0,064	0,19
TBY	13	100	0,021	0,024	0,028	0,032	0,033	0,069
TBYD	13	8	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,011
TBYS	13	31	< BG	< BG	< BG	0,008	0,013	0,023
DEET	13	100	0,012	0,036	0,064	0,347	0,12	3
PMN	13	92	< BG	0,022	0,032	0,032	0,044	0,055

B.6 Biozid-Konzentrationen in Regenwassereinleitungsproben im Vergleich mit Literaturwerten

Stoff	Median in µg/l	Mittel in µg/l	Min - Max in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
BIT	<0,01	<0,01	<0,01 - 0,017	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,09	n.n. - 1,6	62 Proben, Regenwasser, Mai 2014 - Juni 2015, Volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
CARB	0,024	0,029	<0,01 - 0,12	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,13	n.n. - 1,5	94 Proben, Regenwasser, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
DIU	0,025	0,097	<0,01 - 0,56	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,019		Regenrückhaltebecken, 14 Proben, März 2008 - September 2009, abflussproportional, EMC, Frankreich	Becouze-Lareure et al. (2019)
		0,027 ^(Okt) <0,01 ^(Nov)	< 0,01 – 0,055	Regenwasser, Stichprobe, Oktober - November 2008, Dänemark	Birch et al. (2011)
		0,08	n.n. - 0,06	Regenwasser, 94 Proben, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
		<0,01		Regenwasser, 1 Probe, September 2009 - Juni 2010, abflussproportional, Dänemark	Nielsen et al. (2011)
			<0,05 - 0,7	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
ISO	0,0075	0,028	<0,05 - 0,18	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,0016		Regenrückhaltebecken, 14 Proben, März 2008 - September 2009, abflussproportional, EMC, Frankreich	Becouze-Lareure et al. (2019)
			< 0,01 – 0,044	Regenwasser, 2 Stichproben, Oktober - November 2008, Dänemark	Birch et al. (2011)

Stoff	Median in µg/l	Mittel in µg/l	Min - Max in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
			0,0028 - 0,028	Straßenabwasser unbehandelt, 4 Proben, Juni - Dezember 2012, volumenproportional, Österreich	Clara et al. (2014)
		0,088		Regenwasser, 19 Proben, Juli 2011 - Mai 2013, abflussproportional, EMC, Frankreich	Gasperi et al. (2012)
		0,02	n.n. - 0,12	Regenwasser, 94 Proben, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
			<0,05 - 0,22	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
TCZ			< 0,01	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,02	n.n. - 0,09	Regenwasser, 94 Proben, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
			<0,05	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
TBY	0,027	0,048	0,012 - 0,18	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
			<0,05	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
		0,05	n.n. - 0,36	Regenwasser, 94 Proben, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)
DEET	0,014	0,017	<0,01 - 0,056	2 RKB, 2018-2019, n=20	dieses Monitoring
		0,03	n.n. - 0,02	Regenwasser, 94 Proben, Mai 2014 - Juni 2015, volumenproportional, Berlin	Wicke et al. (2016)

EMC = Event Mean Concentration (mittlere Ereigniskonzentration); n.n. = nicht nachweisbar

B.7 Biozid-Konzentrationen in Überlaufmischproben im Vergleich mit Literaturwerten

Stoff	Median in µg/l	Mittelwert in µg/l	Min - Max in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
TCS	0,047	0,049	<0,01 - 0,1	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	0,016	0,027	<0,01 – 0,23	EMC, 10 RÜB, 2017-2019, n=127, Bayern	Fuchs und Nickel (2019)
		0,122	0,009 - 0,21	7 Proben, Juli 2014 - Oktober 2014, volumenproportional, EMC, Stuttgart	Launay et al. (2016)
CARB	0,021	0,023	<0,01 – 0,051	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	0,014	0,018	<0,01 – 0,078	EMC, 10 RÜB, 2017-2019, n=127, Bayern	Fuchs und Nickel (2019)
			n.n. - 0,18	6 Proben, Juni 2012 - Dezember 2012, Österreich	Clara et al. (2014)
		0,031	0,015 - 0,042	7 Proben, Juli 2014 - Oktober 2014, volumenproportional, EMC, Stuttgart	Launay et al. (2016)
DIU	0,012	0,019	<0,01 - 0,14	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	<0,01	0,019	<0,01 – 0,2	EMC, 10 RÜB, 2017-2019, n=127, Bayern	Fuchs und Nickel (2019)
		0,0722		12 Proben, März 2008 - September 2009, abflussproportional, EMC, Frankreich	Becouze-Lareure et al. (2019)
		0,48		Einzelwert, 1 Probe, September 2009, volumenproportional, Dänemark	Birch et al. (2011)
			0,11 - 0,21	Mischwasser unbehandelt, 4 Proben, Juni - Dezember 2012, Österreich	Clara et al. (2014)
			<0,05 - 0,22	Mischwasser behandelt, 6 Proben, Juni - Dezember 2012, Österreich	Clara et al. (2014)
	0,26	0,321	0,068 - 0,681	Mischwasserüberlauf, 7 Proben, Juli - Oktober 2014, volumenproportional, Stuttgart	Launay et al. (2016)
		<0,05 - 2,68	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013), Christoffels et al. (2016)	

Stoff	Median in µg/l	Mittelwert in µg/l	Min - Max in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
		0,47 0,37 0,05 0,19		Mischwasser, Juli - September 2010, abflussproportional, Frankreich	Gasperi et al. (2012)
	0,1 0,21			Regenwasserkanal, September 2007 - Oktober 2008, abflussproportional, Regenwetter, Frankreich	Lamprea und Ruban (2011)
	0,16 0,1			Regenwasserkanal, September 2007 - Oktober 2008, abflussproportional, Trockenwetter, Frankreich	Lamprea und Ruban (2011)
		0,037		RÜB, 1 Probe, September 2009 - Juni 2010, abflussproportional, Dänemark	Nielsen et al. (2011)
		0,043 0,055		RÜB, 1 Probe, September 2009 - Juni 2010, Stichprobe, Dänemark	Nielsen et al. (2011)
	<0,01	0,012	<0,01 – 0,047	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	<0,01	0,017	<0,01 – 0,17	EMC, 10 RÜB, 2017-2019, n=127, Bayern	Fuchs und Nickel (2019)
		0,0015		RÜB, 12 Proben, März 2008 - September 2009, abflussproportional, EMC, Frankreich	Becouze-Lareure et al. (2019)
		0,2		RÜB, Einzelwert, 1 Probe, September 2009, volumenproportional, Dänemark	Birch et al. (2011)
ISO			<0,05 - 6,37	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013), Christoffels et al. (2016)
		0,04 0,04 0,02 0,02		Mischwasser, gelöst, Juli - September 2010, abflussproportional, Frankreich	Gasperi et al. (2012)
	0,093	0,098	0,025 - 0,18	Mischwasserüberlauf, 7 Proben, Juli - Oktober 2014, volumenproportional, EMC, Stuttgart	Launay et al. (2016)
			0,02 - 0,04	Mischwasser unbehandelt, 4 Proben, Juni - Dezember 2012, Österreich	Clara et al. (2014)

Stoff	Median in µg/l	Mittelwert in µg/l	Min - Max in µg/l	Bemerkung	Literaturquelle
TCZ	0,01	0,025	<0,01 - 0,19	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
			<0,1 - 5,8	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
TBY	0,028	0,033	<0,01 - 0,1	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	0,02	0,026	<0,01 - 0,099	EMC, 10 RÜB, 2017-2019, n=127, Bayern	Fuchs und Nickel (2019)
			<0,05	Regenrückhaltebecken, 370 Proben, September 2010 - September 2012, zeitproportional, Deutschland	Erftverband (2013)
	0,083	0,085	0,055 - 0,122	Mischwasserüberlauf, 7 Proben, Juli - Oktober 2014, volumenproportional, EMC, Stuttgart	Launay et al. (2016)
DEET	0,065	0,250	<0,01 - 3	6 RÜB, 2018-2019, n=27	dieses Vorhaben
	0,078	0,068	0,013 - 0,114	Mischwasserüberlauf, 7 Proben, Juli - Oktober 2014, volumenproportional, EMC, Stuttgart	Launay et al. (2016)

EMC = Event Mean Concentration (mittlere Ereigniskonzentration); n.n. = nicht nachweisbar

B.8 Anteil der Messwerte oberhalb des QK bzw. des halben QK für die Schnittstellen zwischen Siedlungsentwässerung und Gewässerkörper (ohne Verdünnung)

B.8.1 Auswertung für den Kläranlagenablauf

Stoffe	n	% > BG	BG µg/l	QK µg/l	Art von QK	% > QK	% > ½ QK
DCS	314	0	0,01	0,93	PNECWasser	0	0
MDCS	314	0	0,01	0,93	PNECWasser	0	0
TCS	314	96	0,01	0,02	JD-UQN	63,4	95,5
MTCS	314	1	0,01	0,02	JD-UQN	0	0,6
IZL	314	8	0,01	1,1	PNECWasser	0	0
BIT	314	31	0,01	1,1	PNECWasser	0	0
OIT	314	1,3	0,01	0,0071	PNECWasser	1,3	100
CARB	314	72	0,01	0,2	JD-UQN	1,9	3,5
2AB	314	60	0,02	0,2	JD-UQN	0,3	1
DIU	595	75	0,01	0,2	JD-UQN	0,3	0,7
MIT	180	57	0,01	3,9	PNECWasser	0	0
ISO	595	78	0,01	0,3	JD-UQN	0,7	2,2
PCZ	314	63	0,01	1	JD-UQN	0,3	0,3
TCZ	314	35	0,01	1	PNECWasser	0	0,6
1,2,4TZL	314	94	0,1	1	JD-UQN	1	24,8
THIA	314	15	0,01	1,2	PNECWasser	0	0
TBY	595	95	0,01	0,065	JD-UQN	17,3	58,5
TBYD	180	11	0,01	0,065	JD-UQN	0,6	1,7
TBYS	180	77	0,01	0,065	JD-UQN	13,3	37,2
BDF	314	0	0,01	0,04	PNECWasser	0	0
DEET	314	98	0,01	4,3	PNECWasser	0	0
DFTL	314	0	0,01	0,0044	PNECWasser	-	-
IMI	314	74	0,01	0,002	JD-UQN	mind. 74	mind. 74
PMN	314	0,3	0,01	0,000094	PNECWasser	mind. 0,3	mind. 0,3
PMNS	314	10	0,05	15	PNECWasser	0	0
PLN	314	0	0,01	0,0062	PNECWasser	0	100

B.8.2 Auswertung für die Regenwassereinleitungen

Stoffe	n	% > BG	BG µg/l	QK µg/l	Art von QK	% > QK	% > ½ QK
DCS	20	0	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}	0	0
MDCS	20	0	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}	0	0
TCS	20	0	0,01	0,02	JD-UQN	0	0
MTCS	20	0	0,01	0,02	JD-UQN	0	0
IZL	20	0	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}	0	0
BIT	20	5	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}	0	0
OIT	20	0	0,01	0,0071	PNEC _{Wasser}	-	-
CARB	20	95	0,01	0,2	JD-UQN	0	5
2AB	20	0	0,02	0,2	JD-UQN	0	0
DIU	20	90	0,01	0,2	JD-UQN	20	30
MIT	20	0	0,01	3,9	PNEC _{Wasser}	0	0
ISO	20	50	0,01	0,3	JD-UQN	0	5
PCZ	20	60	0,01	1	JD-UQN	0	0
TCZ	20	0	0,01	1	PNEC _{Wasser}	0	0
1,2,4TZL	20	0	0,1	1	JD-UQN	0	0
THIA	20	0	0,01	1,2	PNEC _{Wasser}	0	0
TBY	20	100	0,01	0,065	JD-UQN	20	45
TBYD	20	25	0,01	0,065	JD-UQN	5	10
TBYS	20	100	0,01	0,065	JD-UQN	25	50
BDF	20	0	0,01	0,04	PNEC _{Wasser}	0	0
DEET	20	65	0,01	4,3	PNEC _{Wasser}	0	0
DFTL	20	0	0,01	0,0044	PNEC _{Wasser}	-	-
IMI	20	0	0,01	0,002	JD-UQN	-	-
PMN	20	5	0,01	0,000094	PNEC _{Wasser}	mind. 5	mind. 5
PMNS	20	0	0,05	15	PNEC _{Wasser}	0	0
PLN	20	0	0,01	0,0062	PNEC _{Wasser}	-	-

B.8.4 Auswertung für die Mischwasserentlastung

Stoffe	n	% > BG	BG µg/l	QK µg/l	Art von QK	% > QK	% > ½ QK
DCS	27	0	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}	0	0
MDCS	27	0	0,01	0,93	PNEC _{Wasser}	0	0
TCS	27	93	0,01	0,02	JD-UQN	77,8	92,6
MTCS	27	0	0,01	0,02	JD-UQN	0	0
IZL	27	0	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}	0	0
BIT	27	19	0,01	1,1	PNEC _{Wasser}	0	0
OIT	27	0	0,01	0,0071	PNEC _{Wasser}	-	-
CARB	27	89	0,01	0,2	JD-UQN	0	0
2AB	27	0	0,02	0,2	JD-UQN	0	0
DIU	27	59	0,01	0,2	JD-UQN	0	3,7
MIT	27	7	0,01	3,9	PNEC _{Wasser}	0	0
ISO	27	48	0,01	0,3	JD-UQN	0	0
PCZ	27	78	0,01	1	JD-UQN	0	0
TCZ	27	52	0,01	1	PNEC _{Wasser}	0	0
1,2,4TZL	27	0	0,1	1	JD-UQN	0	0
THIA	27	0	0,01	1,2	PNEC _{Wasser}	0	0
TBY	27	93	0,01	0,065	JD-UQN	7,4	29,6
TBYD	27	4	0,01	0,065	JD-UQN	0	0
TBYS	27	30	0,01	0,065	JD-UQN	0	7,4
BDF	27	0	0,01	0,04	PNEC _{Wasser}	0	0
DEET	27	96	0,01	4,3	PNEC _{Wasser}	0	3,7
DFTL	27	0	0,01	0,0044	PNEC _{Wasser}	-	-
IMI	27	0	0,01	0,002	JD-UQN	-	-
PMN	27	81	0,01	0,000094	PNEC _{Wasser}	mind. 81	mind. 81
PMNS	27	0	0,05	15	PNEC _{Wasser}	0	0
PLN	27	0	0,01	0,0062	PNEC _{Wasser}	-	-

B.9 Grundlagen für Ableitung von differenzierten Ablaufkonzentrationen

B.9.1 Tabelle mit den statistischen Kennwerten der Ablaufkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$) in Abhängigkeit von den Differenzierungsmerkmalen

Art des dominanten Entwässerungssystems im Einzugsgebiet (Trenn- oder Mischsystem)

Stoff	Signifikanz ¹⁾	System	25.Q	Median	Mittel	IQA	75.Q	n
TCS	***	MS	0,019	0,025	0,028	0,009	0,035	292
		TS	0,013	0,015	0,018	0,005	0,021	22
CARB		MS	0,005	0,017	0,042	0,037	0,032	292
		TS	0,012	0,017	0,016	0,004	0,019	22
2AB	***	MS	0,010	0,023	0,026	0,016	0,033	292
		TS	0,024	0,038	0,038	0,014	0,051	22
DIU		MS	0,005	0,017	0,022	0,017	0,027	559
		TS	0,005	0,016	0,024	0,019	0,035	36
MIT		MS	0,005	0,013	0,016	0,011	0,021	170
		TS	0,005	0,008	0,012	0,007	0,012	10
ISO	*	MS	0,012	0,022	0,046	0,034	0,039	559
		TS	0,005	0,016	0,023	0,018	0,028	36
PCZ	*	MS	0,005	0,012	0,028	0,023	0,020	292
		TS	0,013	0,017	0,020	0,008	0,029	22
1,2,4TZL	***	MS	0,200	0,310	0,353	0,153	0,480	292
		TS	0,520	0,690	0,683	0,163	0,845	22
TBY	*	MS	0,023	0,037	0,045	0,022	0,057	559
		TS	0,018	0,029	0,032	0,014	0,041	36
TBYS		MS	0,010	0,023	0,032	0,022	0,046	170
		TS	0,013	0,018	0,030	0,017	0,028	10
DEET		MS	0,044	0,080	0,127	0,083	0,150	292
		TS	0,054	0,090	0,101	0,047	0,120	22
IMI	***	MS	0,005	0,016	0,020	0,015	0,027	292
		TS	0,022	0,044	0,042	0,020	0,053	22

¹⁾Ergebnisse der qualitativen Auswertung der statistischen Tests auf Unterschiede; signifikante Unterschiede in der zentralen Tendenz sind mit Sternchen gekennzeichnet: ***: p-Wert < 0,001; **: p-Wert zwischen 0,001 und 0,01; *: p-Wert zwischen 0,01 und 0,05

Trocken- oder Regenwettersituation bei den Mischsystem-Anlagen

Stoff	Signifikanz ¹⁾	Wetter	25.Q	Median	Mittel	IQA	75.Q	n
TCS		RW	0,018	0,026	0,027	0,017	0,035	101
		TW	0,019	0,025	0,029	0,020	0,039	113
CARB		RW	0,010	0,017	0,055	0,030	0,040	101
		TW	0,005	0,020	0,048	0,038	0,043	113
2AB	***	RW	0,010	0,020	0,024	0,018	0,028	101
		TW	0,020	0,027	0,031	0,020	0,040	113
DIU		RW	0,010	0,018	0,021	0,017	0,026	172
		TW	0,005	0,017	0,024	0,025	0,030	225
MIT		RW	0,005	0,012	0,015	0,014	0,019	55
		TW	0,005	0,016	0,017	0,019	0,024	72
ISO		RW	0,011	0,022	0,058	0,035	0,046	172
		TW	0,014	0,027	0,054	0,033	0,047	225
PCZ		RW	0,005	0,013	0,026	0,014	0,019	101
		TW	0,005	0,013	0,026	0,016	0,021	113
1,2,4TZL	***	RW	0,180	0,260	0,292	0,190	0,370	101
		TW	0,290	0,390	0,442	0,270	0,560	113
TBY	*	RW	0,022	0,037	0,041	0,032	0,054	172
		TW	0,027	0,042	0,053	0,038	0,065	225
TBYS		RW	0,005	0,018	0,034	0,039	0,044	55
		TW	0,005	0,022	0,027	0,032	0,037	72
DEET	*	RW	0,043	0,079	0,108	0,087	0,130	101
		TW	0,060	0,100	0,153	0,150	0,210	113
IMI	**	RW	0,005	0,012	0,015	0,015	0,020	101
		TW	0,011	0,018	0,021	0,017	0,028	113

¹⁾Ergebnisse der qualitativen Auswertung der statistischen Tests auf Unterschiede; signifikante Unterschiede in der zentralen Tendenz sind mit Sternchen gekennzeichnet: ***: p-Wert < 0,001; **: p-Wert zwischen 0,001 und 0,01; *: p-Wert zwischen 0,01 und 0,05

Lage des Einzugsgebiets (innerhalb oder außerhalb von Agglomerationsraum)

Stoff	Signifikanz ¹⁾	Lage EZG	25.Q	Median	Mittel	IQA	75.Q	n
TCS		außerhalb	0,018	0,025	0,028	0,017	0,035	170
		innerhalb	0,017	0,024	0,026	0,017	0,034	144
CARB	**	außerhalb	0,005	0,015	0,047	0,020	0,025	170
		innerhalb	0,011	0,020	0,031	0,027	0,038	144
2AB		außerhalb	0,010	0,025	0,027	0,026	0,036	170
		innerhalb	0,010	0,021	0,026	0,024	0,034	144
DIU	**	außerhalb	0,005	0,016	0,020	0,022	0,027	326
		innerhalb	0,012	0,019	0,024	0,016	0,028	269
MIT		außerhalb	0,005	0,013	0,018	0,018	0,023	96
		innerhalb	0,005	0,005	0,013	0,014	0,019	84
ISO		außerhalb	0,010	0,022	0,060	0,037	0,047	326
		innerhalb	0,012	0,021	0,026	0,022	0,034	269
PCZ		außerhalb	0,005	0,014	0,032	0,019	0,024	170
		innerhalb	0,005	0,012	0,023	0,013	0,018	144
1,2,4TZL		außerhalb	0,220	0,340	0,400	0,330	0,550	170
		innerhalb	0,200	0,310	0,348	0,273	0,473	144
TBY	*	außerhalb	0,019	0,035	0,044	0,038	0,057	326
		innerhalb	0,026	0,039	0,044	0,029	0,055	269
TBYS	*	außerhalb	0,005	0,020	0,028	0,034	0,039	96
		innerhalb	0,014	0,027	0,037	0,035	0,049	84
DEET	**	außerhalb	0,050	0,095	0,139	0,130	0,180	170
		innerhalb	0,041	0,071	0,108	0,090	0,130	144
IMI	***	außerhalb	0,013	0,019	0,024	0,018	0,031	170
		innerhalb	0,005	0,013	0,018	0,020	0,025	144

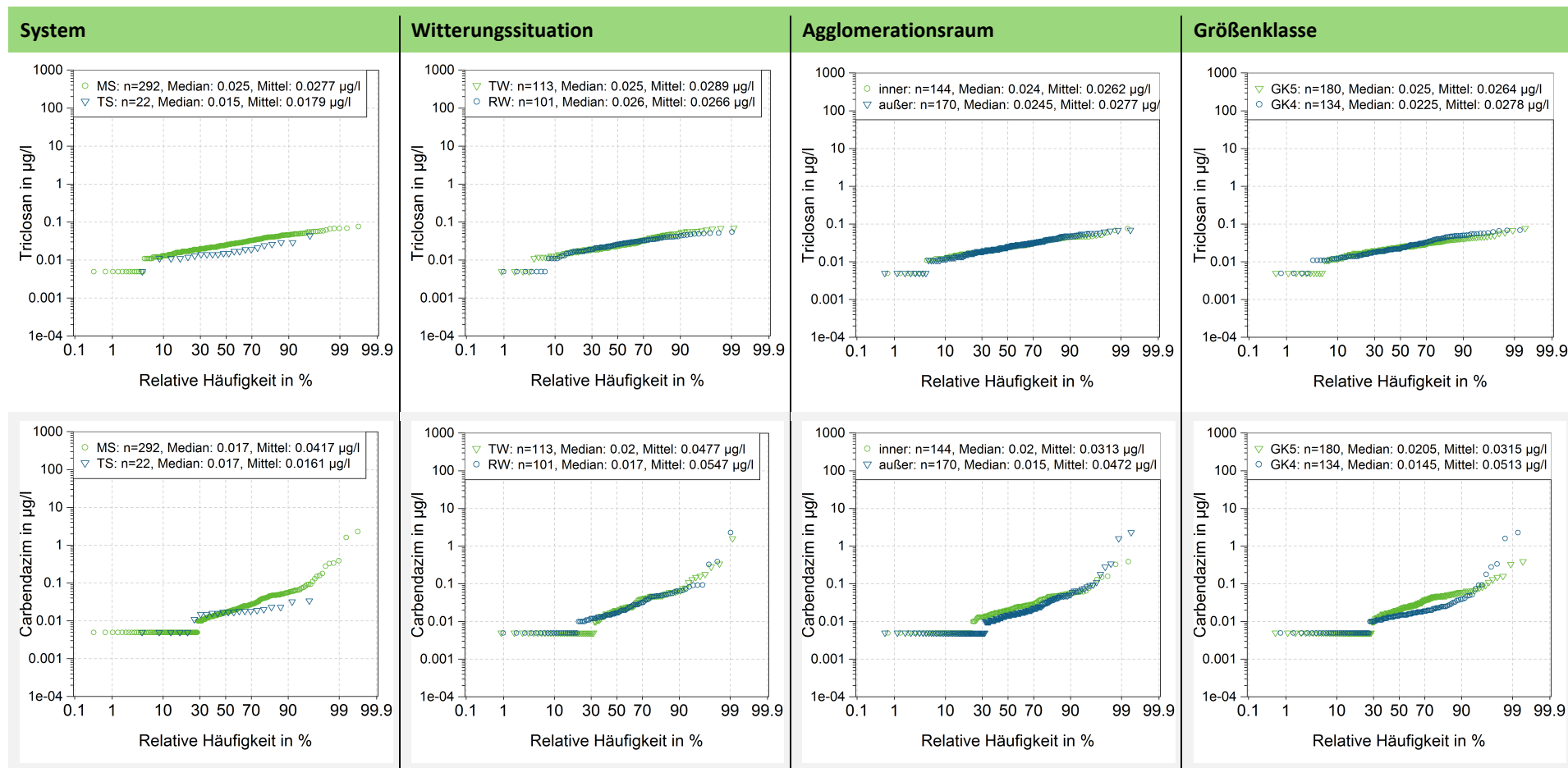
¹⁾Ergebnisse der qualitativen Auswertung der statistischen Tests auf Unterschiede; signifikante Unterschiede in der zentralen Tendenz sind mit Sternchen gekennzeichnet: ***: p-Wert < 0,001; **: p-Wert zwischen 0,001 und 0,01; *: p-Wert zwischen 0,01 und 0,05

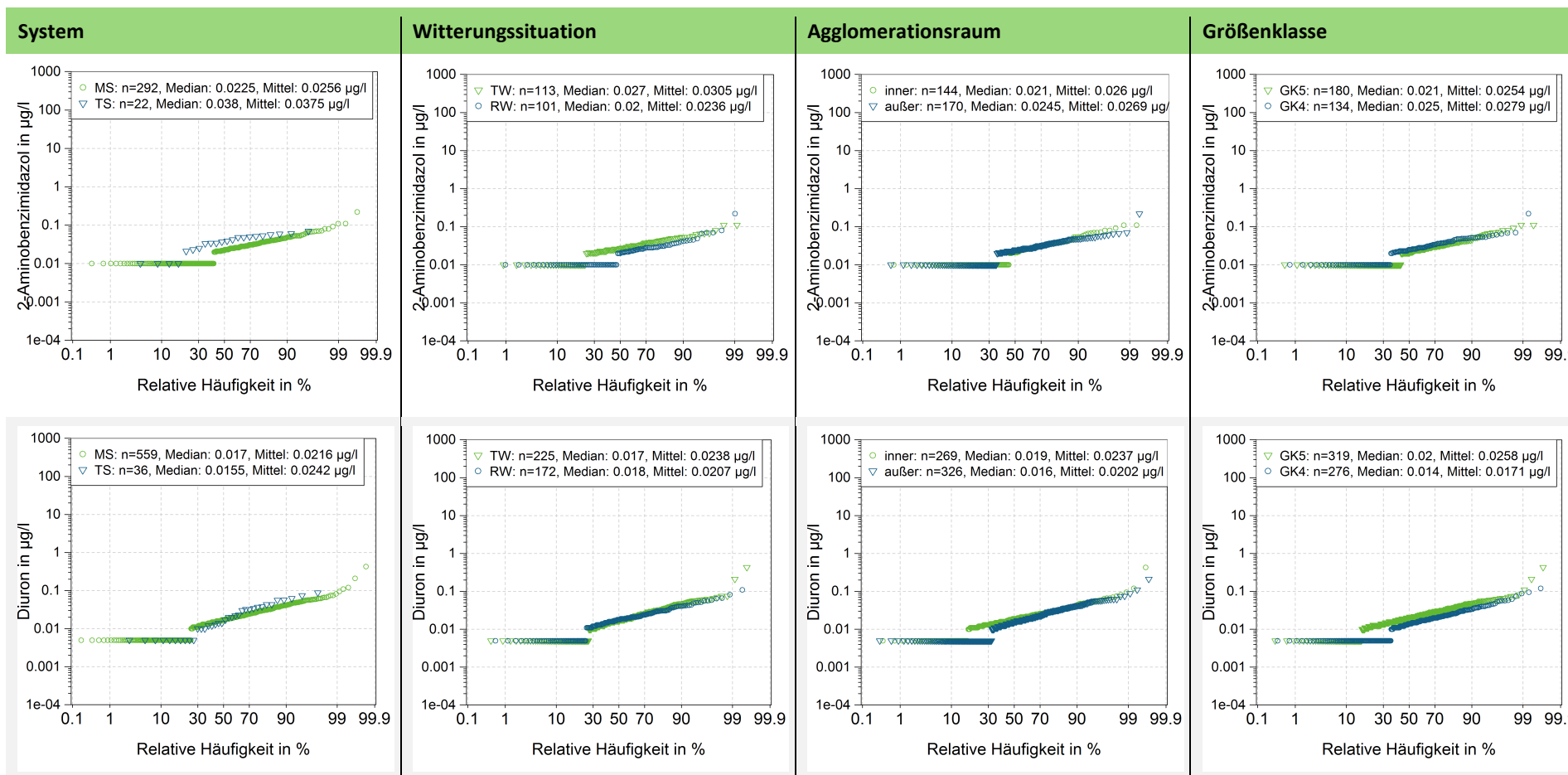
Größenklasse bezogen auf die Nominalbelastung

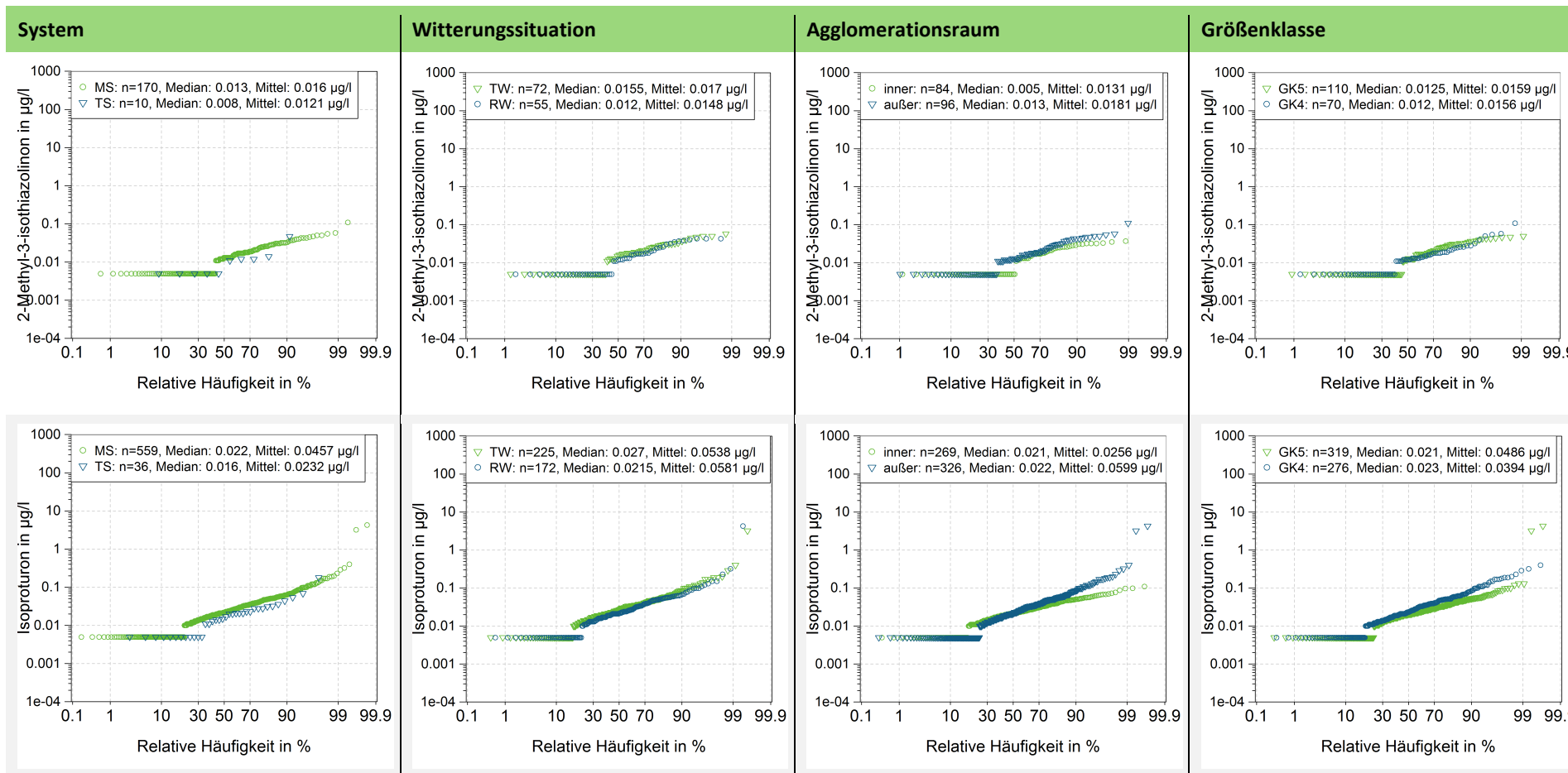
Stoff	Signifikanz ¹⁾	GK	25Q	Median	Mittel	IQA	75Q	n
TCS		GK4	0,016	0,023	0,028	0,021	0,038	134
		GK5	0,019	0,025	0,026	0,015	0,034	180
CARB	**	GK4	0,005	0,015	0,051	0,015	0,020	134
		GK5	0,005	0,021	0,031	0,038	0,043	180
2AB		GK4	0,010	0,025	0,028	0,027	0,037	134
		GK5	0,010	0,021	0,025	0,023	0,033	180
DIU	***	GK4	0,005	0,014	0,017	0,017	0,022	276
		GK5	0,013	0,020	0,026	0,019	0,032	319
MIT		GK4	0,005	0,012	0,016	0,013	0,018	70
		GK5	0,005	0,013	0,016	0,020	0,025	110
ISO	**	GK4	0,012	0,023	0,039	0,036	0,048	276
		GK5	0,011	0,021	0,049	0,023	0,034	319
PCZ	**	GK4	0,005	0,015	0,036	0,027	0,032	134
		GK5	0,005	0,012	0,021	0,013	0,018	180
1,2,4TZL		GK4	0,190	0,310	0,361	0,278	0,468	134
		GK5	0,240	0,340	0,388	0,280	0,520	180
TBY	**	GK4	0,023	0,041	0,050	0,040	0,063	276
		GK5	0,022	0,035	0,039	0,029	0,051	319
TBYS		GK4	0,007	0,020	0,030	0,036	0,043	70
		GK5	0,011	0,025	0,034	0,037	0,048	110
DEET		GK4	0,048	0,085	0,135	0,110	0,158	134
		GK5	0,044	0,079	0,118	0,096	0,140	180
IMI	***	GK4	0,013	0,022	0,026	0,022	0,035	134
		GK5	0,005	0,014	0,018	0,018	0,023	180

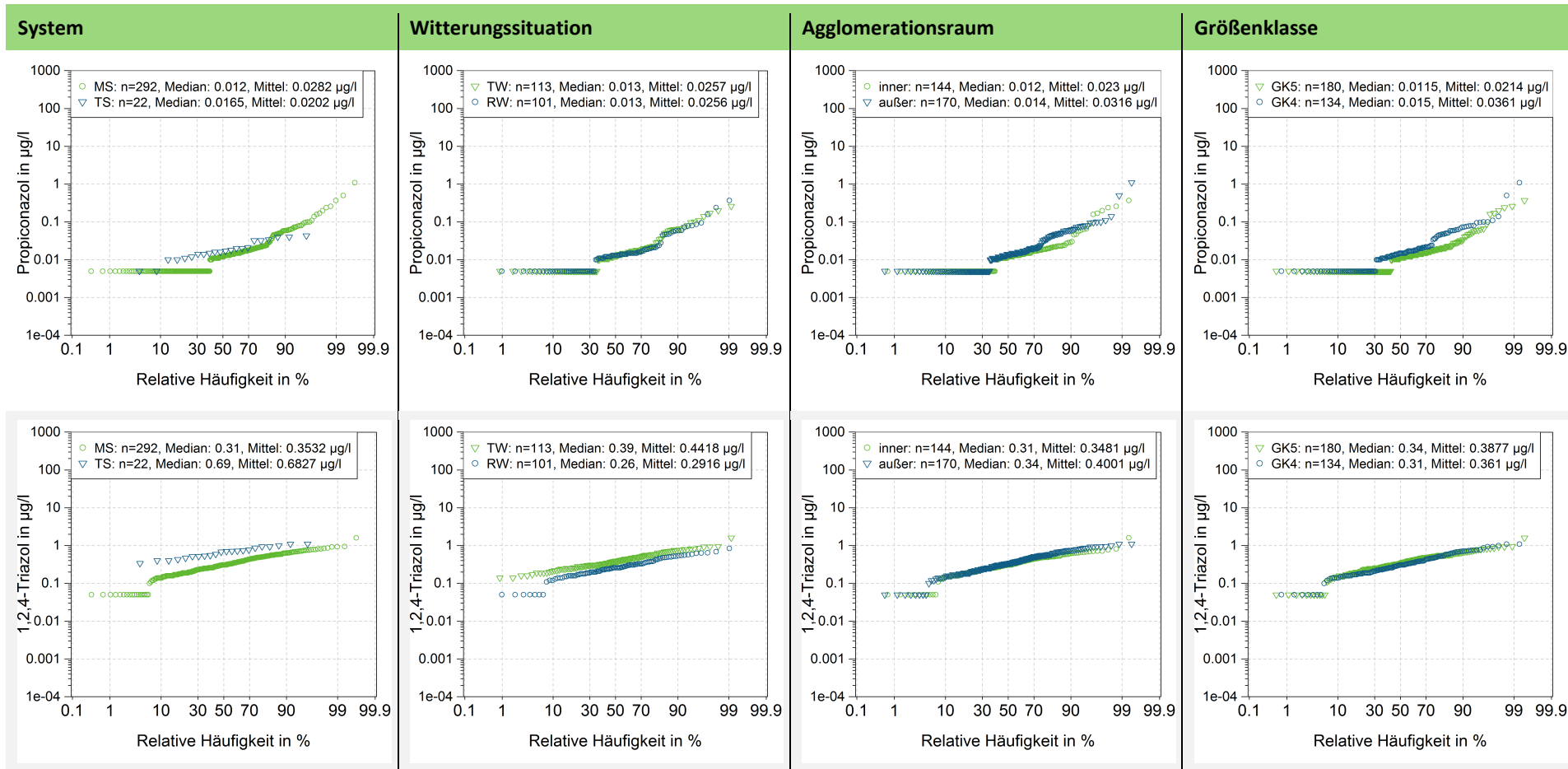
¹⁾Ergebnisse der qualitativen Auswertung der statistischen Tests auf Unterschiede; signifikante Unterschiede in der zentralen Tendenz sind mit Sternchen gekennzeichnet: ***: p-Wert < 0,001; **: p-Wert zwischen 0,001 und 0,01; *: p-Wert zwischen 0,01 und 0,05

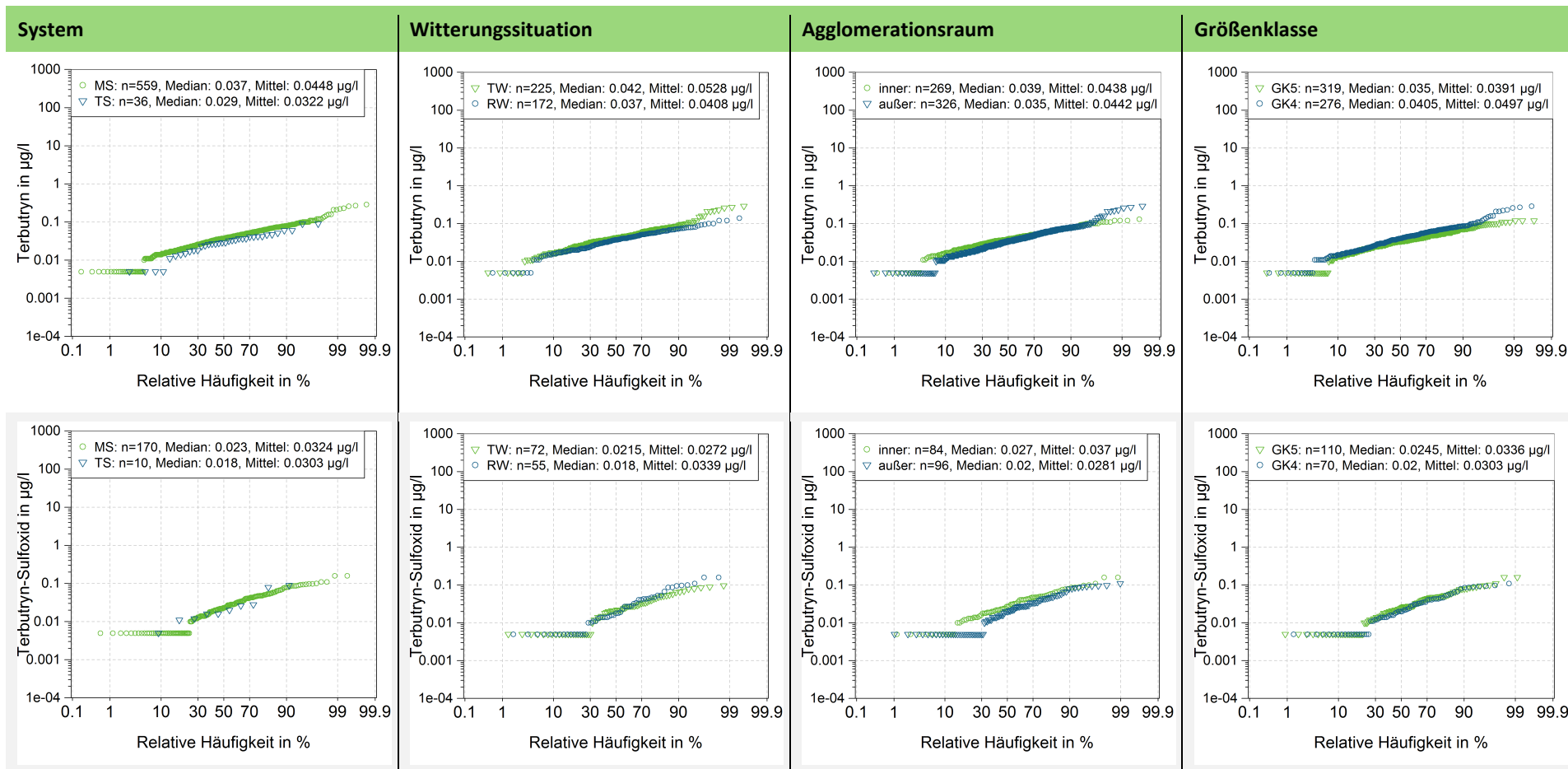
B.9.2 Häufigkeitsverteilung der Ablaufkonzentrationen in den Teildatenkollektiven in Abhängigkeit von den Differenzierungsmerkmalen

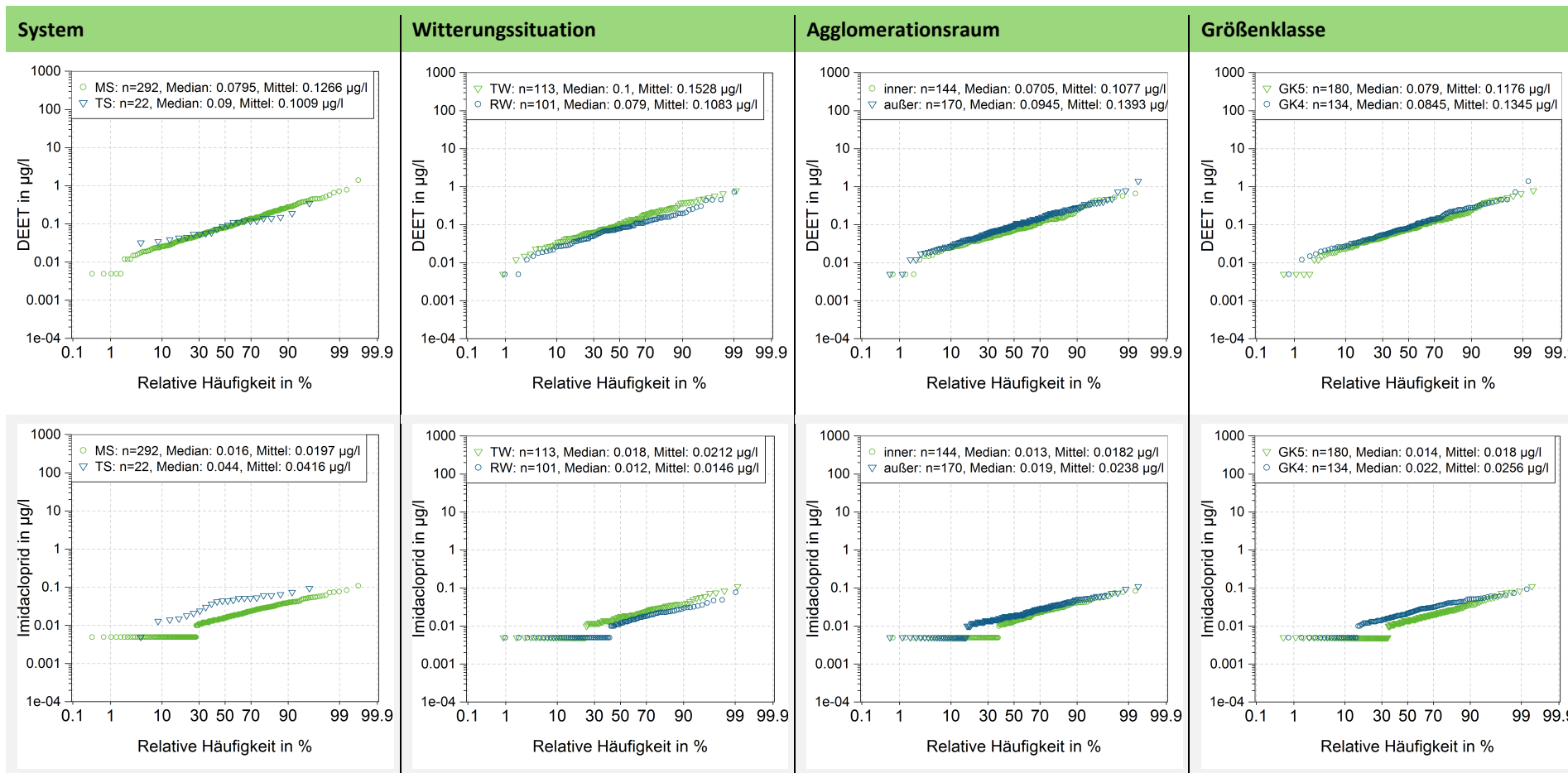












(eigene Darstellung, IWG-SWW)

B.9.3 Prüfmatrix zur Feststellung der Differenzierbarkeit von Ablaufkonzentrationen

Krite- rien	System					Witterungssituation					Agglomerationsraum					Größenklasse				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TCS	*** MS > TS	Med MS > IQA TS	v MS > TS	!	↯			X		↯			X		√√			X		√√
CARB			X		↯			X		↯	** a < i	Med i = IQA a	v a < i	!	√√	** Gk4 < Gk5	Med Gk5 > IQA Gk4	v Gk4 < Gk5	!	√√
2AB	*** MS < TS	Med TS > IQA MS	v MS < TS	!	↯	*** TW > RW	Med TW > IQA RW	v TW > RW	!	↯			X		↯			X		↯
DIU			X		↯			X		↯	** a < i	(-)	X	!	√√	*** Gk4 < Gk5	Med Gk5 > IQA Gk4	v Gk4 < Gk5	!	√√
MIT			X		↯			X		↯	* a > i	Med a = IQA i	X	!	↯			X		↯
ISO			v MS > TS	!	√√			X		↯			X		↯	*** Gk4 > Gk5	(-)	v Gk4 > Gk5	!	↯
PCZ	* MS < TS	Med TS > IQA MS	X	!	√√			X		↯			X		↯	* Gk4 > Gk5	Med Gk4 > IQA Gk5	v Gk4 > Gk5	!	↯
1,2,4TZ L	*** MS < TS	Med TS > IQA MS	v MS < TS	ok	√√	*** TW > RW	Med TW > IQA RW	v TW > RW	ok	√√			X		↯			X		↯
TBY	* MS > TS	Med MS > IQA TS	v MS > TS	!	√√	* TW > RW	Med TW > IQA RW	v TW > RW	!	↯	* a < i	Med a > IQA i	X	!	√√	** Gk4 > Gk5	Med Gk4 > IQA Gk5	v Gk4 > Gk5	!	↯
TBYS			X		↯			X		↯	* a < i	(-)	v a < i	!	√√			X		↯
DEET			X		↯	* TW > RW	Med TW > IQA RW	v TW > RW	!	√√	** a > i	Med a > IQA i	X	!	√√			X		√√
IMI	*** MS < TS	Med TS > IQA MS	v MS < TS	ok	√√	*** TW > RW	Med TW > IQA RW	v TW > RW	!	√√	*** a > i	(-)	X	!	√√	*** Gk4 > Gk5	Med Gk4 > IQA Gk5	v Gk4 > Gk5	!	√√

Die Kriterien 1 bis 5 sind in Abschnitt 4.2.3 erläutert.

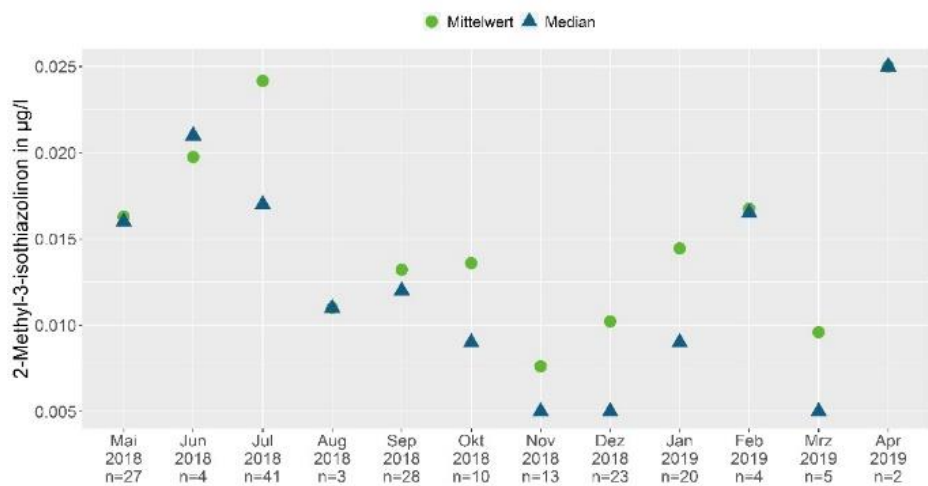
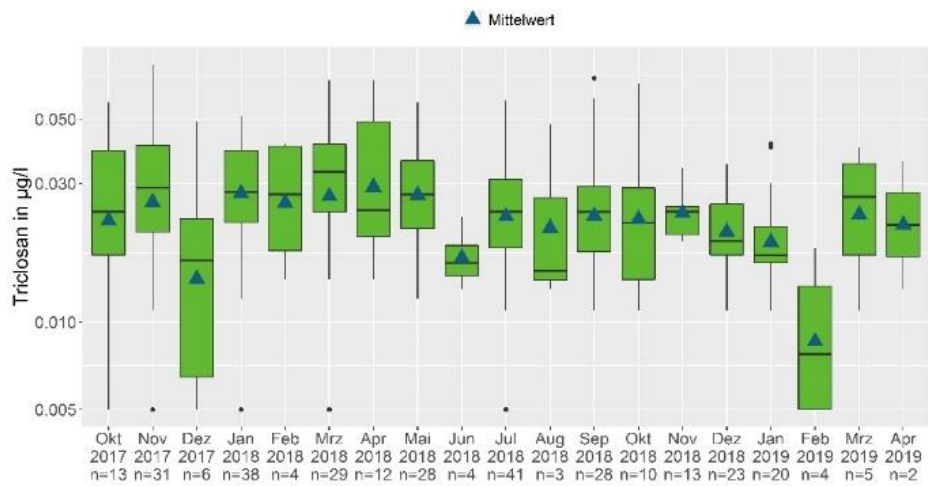
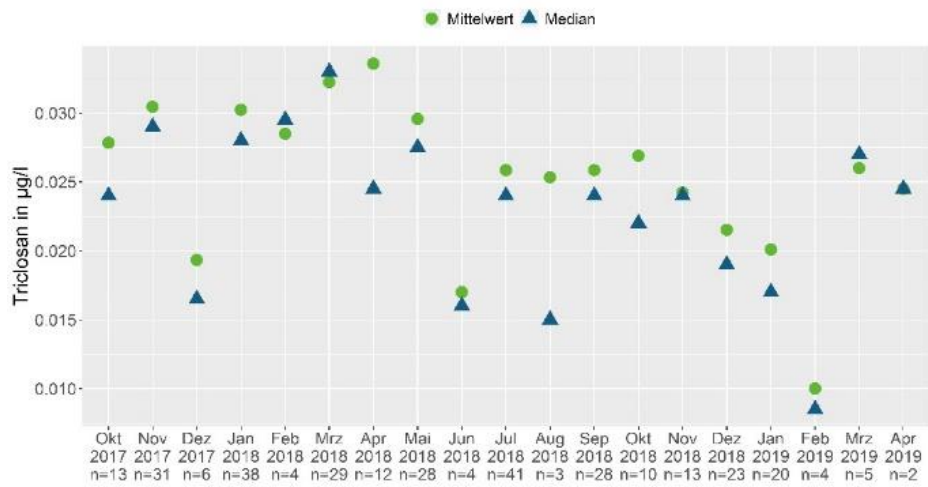
***: p-Wert < 0,001; **: p-Wert zwischen 0,001 und 0,01; *: p-Wert zwischen 0,01 und 0,05

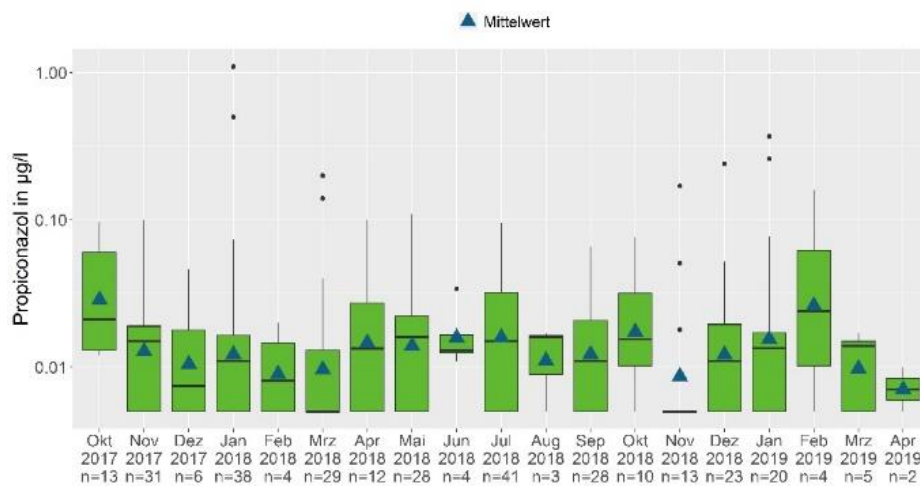
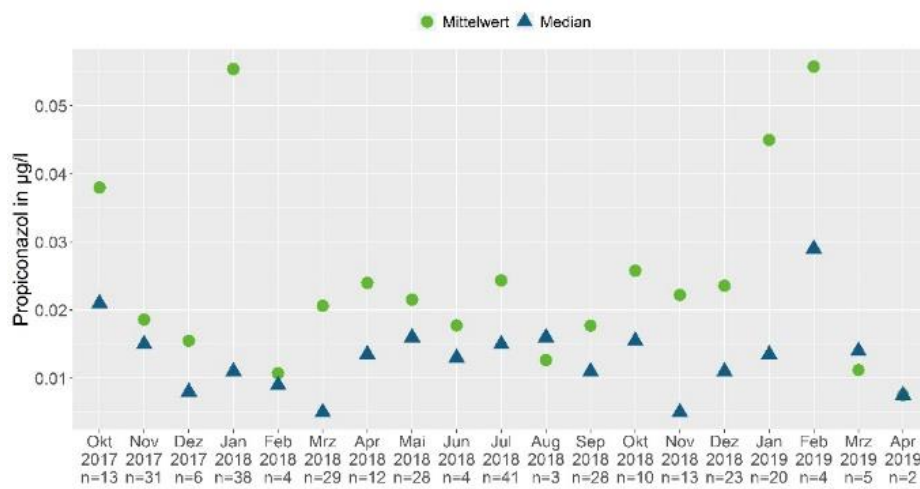
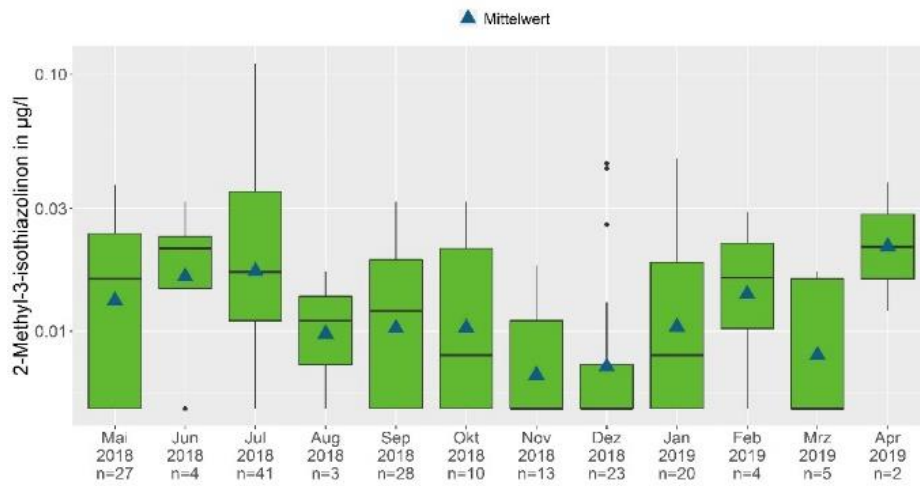
MS: Mischsystem; **TS:** Trennsystem; **TW:** Trockenwetter; **RW:** Regenwetter; **Med:** Median; **IQA:** Interquartilsabstand; **a** außerhalb von Agglomerationsraum; **i:** innerhalb von Agglomerationsraum

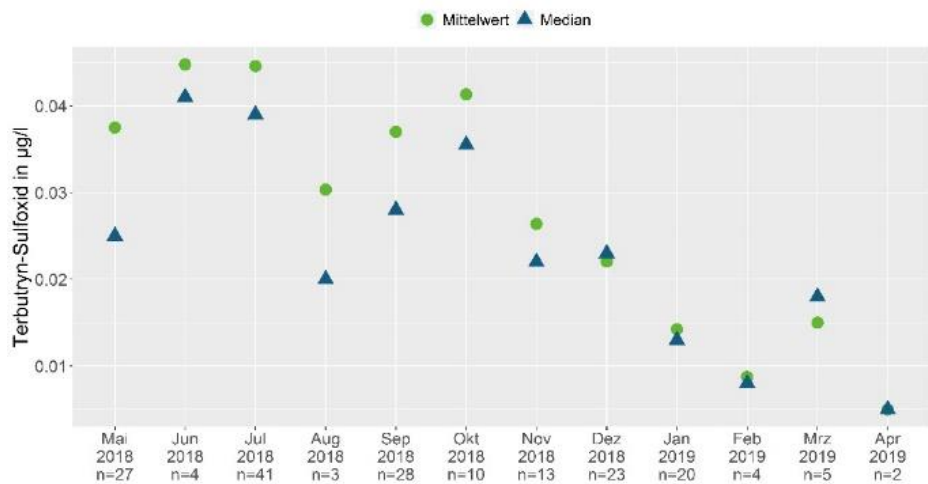
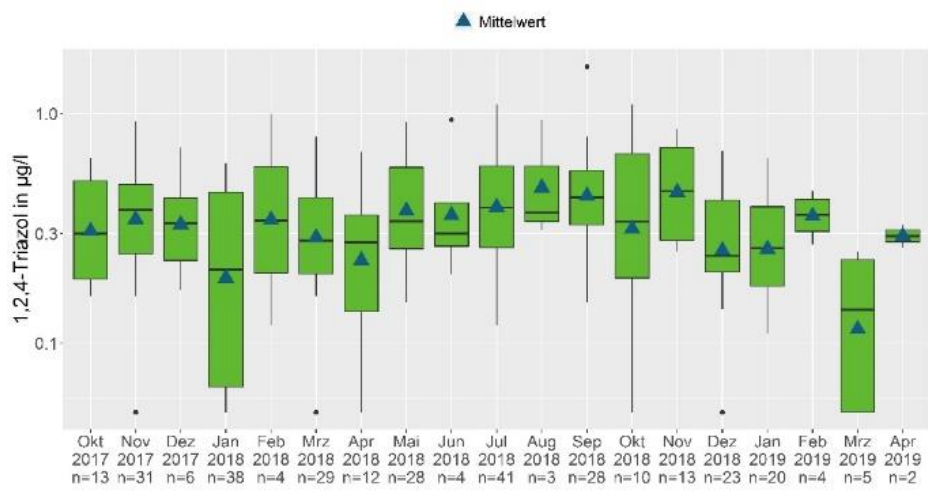
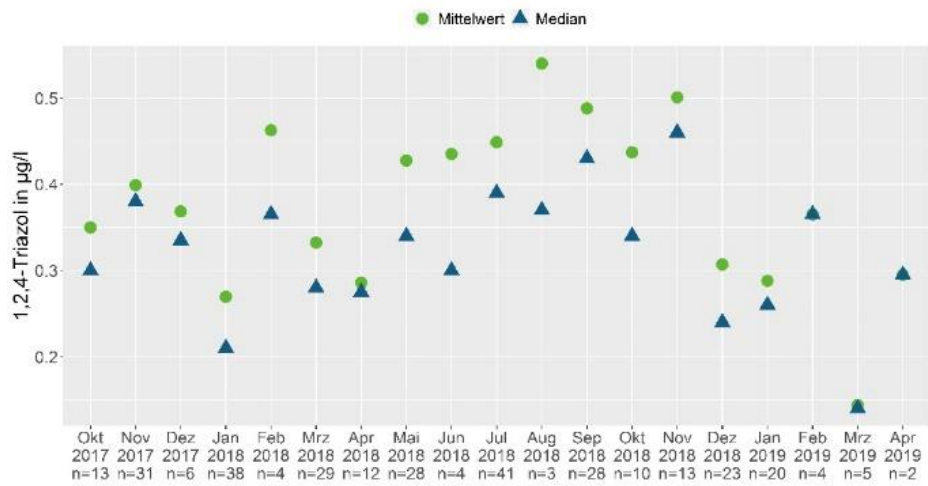
Gk4: Kläranlagen mit Nominalbelastung < 100.00 EW; **Gk5:** Kläranlagen mit Nominalbelastung > 100.00 EW

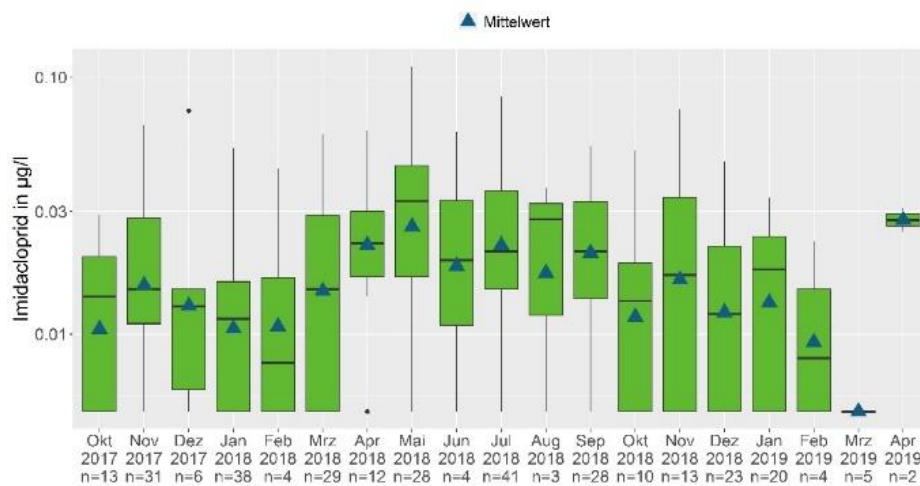
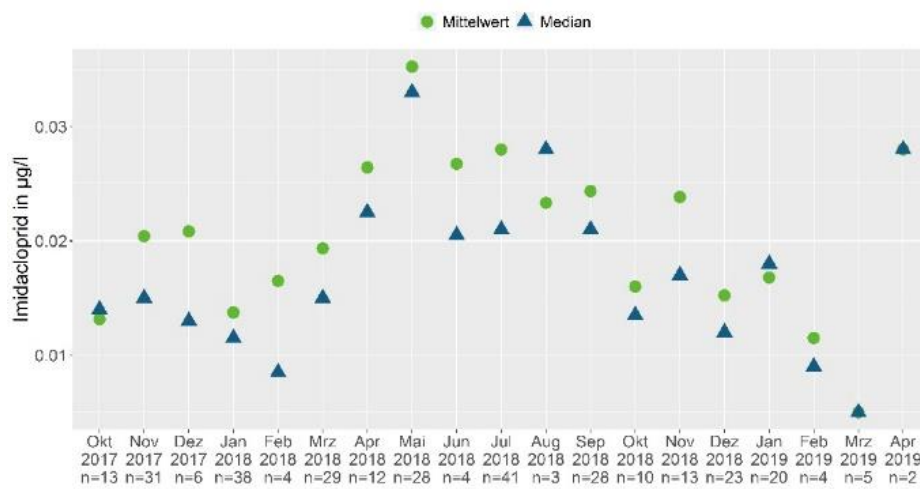
- ☒ keine signifikanten Unterschiede
- (-) Mediane der Datenkollektive sind kleiner als die IQA
- X keine visuellen Unterschiede bei der Betrachtung der Plots sichtbar bzw. nicht auswertbar
- √ eindeutige Unterschiede bei der Betrachtung der Plots sichtbar
- ! nicht signifikante Unterschiede aus Sicht der Analytik
- ok signifikante Unterschiede aus Sicht der Analytik
- ↯ Erwartungstrend und Befund stimmen nicht überein
- √√ Erwartungstrend und Befund stimmen überein

B.10 Zeitlicher Verlauf der Ablauf-Konzentrationen für Biozide









(eigene Darstellung, IWG-SWW)