

TEXTE

09/2025

Endbericht

# Einträge von Bioziden in Gewässer über Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen und die Auswirkungen auf die Gewässerqualität am Beispiel der Stadt Karlsruhe

von:

Lukas Kopp, PD Dr. Stephan Fuchs  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT),  
Institut für Wasser und Umwelt (IWU),  
Fachbereich Wassergütwirtschaft, Karlsruhe

Dr. Frank Sacher,  
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),  
Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit, Karlsruhe

Herausgeber:

Umweltbundesamt



TEXTE 09/2025

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für  
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3721 63 402 0  
FB001516

Endbericht

# **Einträge von Bioziden in Gewässer über Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen und die Auswirkungen auf die Gewässerqualität am Beispiel der Stadt Karlsruhe**

von

Lukas Kopp, PD Dr. Stephan Fuchs  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT),  
Institut für Wasser und Umwelt (IWU),  
Fachbereich Wassergütewirtschaft, Karlsruhe

Dr. Frank Sacher,  
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),  
Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit, Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

## Impressum

### Herausgeber

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
[buergerservice@uba.de](mailto:buergerservice@uba.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

### Durchführung der Studie:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Wasser und Umwelt (IWU),  
Fachbereich Wassergütwirtschaft  
Gotthard-Franz-Str. 3, Geb. 50.31  
76131, Karlsruhe

### Abschlussdatum:

Juni 2024

### Redaktion:

Fachgebiet IV 1.2 Biozide  
Dr. Christiane Meier, Korinna Ziegler

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2025

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

### **Kurzbeschreibung: Einträge von Bioziden in Gewässer über Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen und die Auswirkungen auf die Gewässerqualität am Beispiel der Stadt Karlsruhe**

Bislang fehlt für Biozide, welche ein breites Anwendungsspektrum im urbanen Raum haben, eine verlässliche und harmonisierte Datenbasis zur Abschätzung der Einträge in Gewässer über urbane Eintragspfade.

Daher wurde im Untersuchungsgebiet der Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe ein umfangreiches Monitoring durchgeführt. An insgesamt 10 Standorten, 5 am Gewässer und 5 an Schnittstellen zur Stadtentwässerung (Regenwasser, Mischwasser und Kläranlage), wurden über einen Zeitraum von etwas über zwei Jahren Proben genommen. Dabei kamen vorrangig Feststoffsammler zur Erzeugung homogenisierter (Ereignis-)Mischproben zum Einsatz, jedoch wurde auch eine geringe Anzahl an Feststoffproben entnommen. Insgesamt wurden somit 125 homogenisierte Mischproben und 19 Feststoffproben erzeugt und auf 42 Einzelsubstanzen untersucht.

Häufige Nachweise in allen untersuchten Eintragspfaden und den Gewässerproben wurden hauptsächlich in der Hauptgruppe der Schutzmittel verzeichnet, während die Funde von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Desinfektionsmitteln eher auf einzelne Stoffe oder Standorte begrenzt waren. Im Rahmen der Auswertung zeigte sich eine teils hohe Variabilität der gemessenen Konzentrationen, die in einigen Fällen von saisonalen Trends beeinflusst war. Anhand der Konzentrationen der verschiedenen Standorte/Eintragspfade und des Abgleichs mit Umweltqualitätsnormen (UQN) konnte eine hohe Relevanz des mischwasserbedingten Biozideintrags festgestellt werden. Für den Regenwasserpfad zeigte sich insbesondere für die Schutzmittel ein in der Summe bedeutender Biozideintrag, der weiteren Handlungsbedarf für den Gewässerschutz bedeutet. Dennoch können auch Kläranlagen eine Quelle für diverse Biozide darstellen.

#### **Abstract: Biocide emissions into surface waters via combined sewer overflows**

A harmonized and solid database for the assessment of the emission of biocides, which have a broad spectrum of applications in urban areas, via urban emission pathways is missing so far.

Therefore, a comprehensive monitoring effort was undertaken in the study area of the Alb within Karlsruhe. At a total of 10 sampling sites, 5 at the river and 5 covering intersections to the urban sewer system (combined sewer overflow, storm sewer outlets, wastewater treatment plant), samples were taken over a period of two years. This was done using predominantly large volume samples in order to generate homogenized composite samples, but also to take a limited number of particulate matter samples. In total 125 homogenized composite samples and 19 particulate matter samples were taken and analyzed for 42 individual biocides.

Frequent detections in all emission pathways as well as river samples stem mainly from the substance group of material preservatives, while detections of disinfectants or insecticides/pesticides were more limited to individual substances or sites. In some instances, a high degree of variability of measured concentrations was shown during data evaluation, at times connected to seasonal trends. Comparing concentrations between emission pathways and to environmental quality standards (EQS) a high relevance of biocide emissions via combined sewer overflows was shown. Results also suggested a relevant extent of emissions for the stormwater pathway in sum, especially for material preservatives. This implies a further need for action in regards to surface water protection. Nevertheless, wastewater treatment plants may also pose a considerable source for some biocides.



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung.....	14
Summary.....	19
1 Einleitung.....	23
2 Charakteristik des Untersuchungsgebiets.....	25
3 Material und Methoden.....	27
3.1 Parameterspektrum und Analytik.....	27
3.1.1 Parameterspektrum.....	27
3.1.2 Probenvorbereitung und Analyseverfahren.....	32
3.1.2.1 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Wasserproben - Direktverfahren.....	32
3.1.2.2 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und Transformationsprodukten – Anreicherungsverfahren.....	33
3.1.2.3 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben mittels Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie.....	36
3.2 Monitoring.....	38
3.2.1 Beprobungskonzept.....	38
3.2.2 Probenahmestandorte.....	39
3.2.3 Ausrüstung der Probenahmestandorte.....	41
3.2.4 Probenahme.....	42
3.3 Datenauswertung.....	48
3.3.1 Beschreibung der Datenauswertung.....	48
3.3.2 Verwendung statistischer Kennwerte.....	49
4 Ergebnisse.....	51
4.1 Allgemeine Beschreibung der Ergebnisse.....	51
4.1.1 Gewässer.....	53
4.1.2 Regenwasser.....	59
4.1.3 Mischwasser.....	65
4.1.4 Kläranlage.....	68
4.2 Standortspezifische Auswertungen.....	71
4.2.1 Gewässerstandorte.....	71

4.2.1.1	Längsprofil.....	71
4.2.1.2	Grundlast und Abflussbedingungen .....	75
4.2.1.3	Verteilung der Konzentrationen und Abgleich mit beprobten Einleitungen.....	79
4.2.1.4	Saisonalität.....	83
4.2.2	Regenwasser .....	87
4.2.2.1	Vergleich der Standorte.....	87
4.2.2.2	Verteilungen und Saisonalität.....	90
4.2.3	Mischwasser .....	98
4.2.4	Kläranlage .....	104
4.3	Feststoffproben.....	105
5	Diskussion.....	108
5.1	Relevanz einzelner Eintragspfade .....	108
5.2	Einordnung der Messwerte hinsichtlich ihrer gewässertoxikologischen Relevanz .....	112
5.3	Einordnung der Ergebnisse in den Gesamtkontext der urbanen Einleitungen in Karlsruhe .....	116
6	Fazit und Ausblick.....	119
7	Literatur.....	121
A	Anhänge Monitoring .....	125
A.1	Beispielfotos der Probenahmestandorte.....	125
A.1.1	Pumpwerk 13 .....	125
A.1.2	Alb oh. Pulverhausstraße .....	125
A.1.3	Regenwassereinleitung Pulverhausstraße.....	127
A.1.4	RÜB12 .....	129
B	Anhänge Ergebnisse .....	132
B.1	Verteilungen der Biozidkonzentrationen in den Gewässerproben .....	132
B.2	Saisonalität der Biozidkonzentrationen in den Gewässerproben.....	134
B.3	Regenwasserkonzentrationen im Standort-Vergleich .....	135
B.4	Verteilungen der Biozidkonzentrationen in den Regenwasserproben.....	138
B.5	Saisonalität der Biozidkonzentrationen in den Regenwasserproben .....	141
B.6	Verteilungen der Biozid-Konzentrationen im Mischwasserüberlauf.....	144
B.7	Verteilungen der Biozid-Konzentrationen am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe .....	146
B.8	Abgleich mit UQN/PNECs.....	147



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Karte der Messstellen in Karlsruhe.....	39
Abbildung 2:	Darstellung der verschiedenen Techniken der Probenentnahme aus Feststoffsammlern .....	46
Abbildung 3:	Entnahme der homogenisierten Mischproben an Feststoffsammlern.....	47
Abbildung 4:	Übersicht über die gemessenen Biozidkonzentrationen je Eintragspfad.....	52
Abbildung 5:	Imidacloprid-Konzentrationen im Gewässerverlauf .....	71
Abbildung 6:	Carbendazim-Konzentrationen im Gewässerverlauf .....	72
Abbildung 7:	Diuron-Konzentrationen im Gewässerverlauf.....	72
Abbildung 8:	Isoproturon-Konzentrationen im Gewässerverlauf .....	73
Abbildung 9:	Terbutryn-Konzentrationen im Gewässerverlauf.....	74
Abbildung 10:	Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen im Gewässerverlauf.....	74
Abbildung 11:	Imidacloprid-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	75
Abbildung 12:	Carbendazim-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	76
Abbildung 13:	Diuron-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	76
Abbildung 14:	Isoproturon-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	77
Abbildung 15:	Terbutryn-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	78
Abbildung 16:	Terbutryn-Sulfoxid-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung .....	78
Abbildung 17:	Übersicht über die Wertespannen häufig (> 50 %) nachgewiesener Biozide an den Gewässerstandorten .....	80
Abbildung 18:	Verteilung der Diuron-Konzentrationen der Gewässerstandorte .....	80
Abbildung 19:	Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen der Gewässerstandorte .....	81
Abbildung 20:	Verteilung der Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen der Gewässerstandorte .....	82
Abbildung 21:	Imidacloprid-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf .....	84
Abbildung 22:	Terbutryn-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf .....	85
Abbildung 23:	Carbendazim-Konzentration der Gewässerstandorte im Jahresverlauf .....	86
Abbildung 24:	2-Hydroxy-Terbutylazin-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf .....	86

Abbildung 25:	Vergleich der Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	87
Abbildung 26:	Vergleich der Terbutryn-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten.....	88
Abbildung 27:	Vergleich der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten.....	89
Abbildung 28:	Vergleich der Diuron-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten.....	89
Abbildung 29:	Vergleich der Isoproturon-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten.....	90
Abbildung 30:	Verteilung der Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	91
Abbildung 31:	Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf .....	91
Abbildung 32:	Verteilung der Diuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	92
Abbildung 33:	Diuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf .....	93
Abbildung 34:	Verteilung der Isoproturon-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	94
Abbildung 35:	Isoproturon-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf .....	94
Abbildung 36:	Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	95
Abbildung 37:	Terbutryn-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf .....	96
Abbildung 38:	Verteilung der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen der Regenwasserstandorte.....	97
Abbildung 39:	2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen im Jahresverlauf .....	97
Abbildung 40:	Verteilung der 1,2-Benzisothiazolinon-Konzentrationen am RÜB12 .....	98
Abbildung 41:	Verteilung der Carbendazim-Konzentrationen am RÜB12 .....	99
Abbildung 42:	Verteilung der Diuron-Konzentrationen am RÜB12.....	100
Abbildung 43:	Verteilung der Isoproturon-Konzentrationen am RÜB12 .....	100
Abbildung 44:	Verteilung der Permethrin-Konzentrationen am RÜB12 .....	101
Abbildung 45:	Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen am RÜB12.....	102
Abbildung 46:	Verteilung der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen am RÜB12 .....	102
Abbildung 47:	Verteilungen häufig am Klärwerk Karlsruhe nachgewiesener Biozide .....	104
Abbildung 48:	Feststoffkonzentrationen der untersuchten Stoffe .....	106
Abbildung 49:	Umgerechnete Gesamtkonzentrationen aus den Feststoffproben .....	107

Abbildung 50:	Anteil der Einzelsubstanzen an der Summe der Biozidkonzentrationen je Eintragspfad .....	111
Abbildung 51:	Risikoquotienten für die untersuchten Biozide durch Abgleich mit der JD-UQN an den Gewässerstandorten .....	113
Abbildung 52:	Risikoquotienten für die direkten Einleitungen durch Abgleich mit PNECs .....	115

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Im Rahmen des Monitorings untersuchte Biozide .....	28
Tabelle 2:	Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 22 Produktarten (PT) gemäß Biozidverordnung EU 528/2012.....	31
Tabelle 3:	HPLC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	32
Tabelle 4:	Precursor- und Produkt-Ionen für die Detektion von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	33
Tabelle 5:	Anreicherungsbedingungen für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Wasserproben .....	33
Tabelle 6:	HPLC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	34
Tabelle 7:	Precursor- und Produkt-Ionen für die Detektion von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten.....	35
Tabelle 8:	Anreicherungsbedingungen für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben .....	36
Tabelle 9:	GC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben .....	36
Tabelle 10:	Precursor- und Produkt-Ionen für die Analyse von Biozid-Wirkstoffen.....	37
Tabelle 11:	geplante standortsbezogene Probenaufteilung.....	43
Tabelle 12:	Aufteilung der Proben nach Ende des Monitorings .....	44
Tabelle 13:	Nie nachgewiesene Biozide an den Gewässerstandorten .....	53
Tabelle 14:	Selten nachgewiesene Biozide an den Gewässerstandorten...	54
Tabelle 15:	Regelmäßig nachgewiesene Biozide an den Gewässerstandorten .....	56
Tabelle 16:	Wertspanne der regelmäßig nachgewiesenen Biozide an den Gewässerstandorten .....	57
Tabelle 17:	Nie nachgewiesene Biozide an den Regenwasser-Standorten	59
Tabelle 18:	Selten nachgewiesene Biozide an den Regenwasserstandorten .....	60
Tabelle 19:	Regelmäßig nachgewiesene Biozide an den Regenwasserstandorten.....	62

Tabelle 20:	Wertspanne der regelmäßig nachgewiesenen Biozide an den Regenwasserstandorten.....	63
Tabelle 21:	Am Mischwasserstandort RÜB12 regelmäßig nachgewiesene Biozide .....	66
Tabelle 22:	Am Mischwasserstandort RÜB12 nie nachgewiesene Biozide.	67
Tabelle 23:	Am Standort Kläranlage Karlsruhe nie nachgewiesene Biozide .....	68
Tabelle 24:	Am Standort Kläranlage Karlsruhe regelmäßig nachgewiesene Biozide .....	70
Tabelle 25:	Anteil der Feststoffproben > BG je Standort .....	105
Tabelle 26:	Mediane der am häufigsten nachgewiesenen Biozide nach Eintragspfad.....	109
Tabelle 27:	verwendete UQN-Konzentrationen für die Biozide .....	112
Tabelle 28:	verwendete PNEC-Konzentrationen für die Biozide .....	114
Tabelle 29:	Datengrundlage für eine Frachtabschätzung .....	116
Tabelle 30:	Ergebnisse der Frachtberechnung für Beispielstoffe .....	117

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
<b>AFS</b>	Abfiltrierbare Stoffe
<b>AFS63</b>	Abfiltrierbare Stoffe < 63 µm
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>EW</b>	Einwohnerwert
<b>GC-MS-MS</b>	Gaschromatographie und Tandem-Massenspektrometrie
<b>HPLC-MS-MS</b>	Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie
<b>HQ2</b>	Abfluss eine 2-jährlichen Hochwassers (Fließgewässer)
<b>JD-UQN</b>	Jahresdurchschnitt einer Umweltqualitätsnorm
<b>KIT</b>	Karlsruher Institut für Technologie
<b>MNQ</b>	Mittelwert niedrigster jährlicher Abflüsse (Fließgewässer)
<b>MoRE</b>	Modelling of Regionalized Emissions
<b>MQ</b>	Mittelwert Abfluss (Fließgewässer)
<b>PNEC</b>	predicted no effect concentration
<b>PT</b>	Produktart
<b>RKB</b>	Regenklärbecken

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>RÜB</b>	Regenüberlaufbecken
<b>TZW</b>	Technologiezentrum Wasser des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e.V.
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt, Dessau
<b>UQN</b>	Umweltqualitätsnorm
<b>ZHK-UQN</b>	Zulässige Höchstkonzentration einer Umweltqualitätsnorm

## Zusammenfassung

Vorherige Untersuchungen zeigten, dass eine große Bandbreite verschiedener Stoffe aus dem urbanen Raum unter anderem über Misch- und Regenwassereinleitungen in die Gewässer gelangen können (Fuchs et al. 2020; Nickel und Fuchs 2021b; Wicke et al. 2015; Clara et al. 2014).

Dabei fehlt bislang insbesondere für die Stoffgruppe Biozide, welche ein breites Anwendungsspektrum im urbanen Raum haben, eine verlässliche und harmonisierte Datenbasis zur Abschätzung der Einträge über urbane Eintragspfade in Gewässer.

Das Eintragsmuster für die Biozide ist dabei vielfältig und reicht vom Eintrag über Kläranlagen, in denen für einige Stoffe nur ein geringfügiger Rückhalt stattfindet (Fuchs et al. 2020), über Mischwasserüberläufe, die auch unbehandeltes Abwasser mit entlasten, bis zur Auswaschung von in Baumaterialien und Fassadenanstrichen genutzten Stoffen mit dem Regenwasser (Paijens et al. 2020; Paijens et al. 2021).

Um eine solche Datenbasis aufzubauen, wurde ergänzend zu vorherigen Vorhaben ein breit aufgestelltes Monitoring-Programm geplant. Hierfür wurde als Untersuchungsgebiet die Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe gewählt. Die Nähe zum Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und die Kooperation mit der Stadt Karlsruhe erleichterten dabei das Vorhaben und ermöglichten Synergien. Die Alb weist zudem eine hohe Anzahl relevanter Schnittstellen zur Stadtentwässerung auf und zeigt einem gewässerökologischen Gutachten zu Folge einen schlechten ökologischen Zustand im Verlauf durch das Stadtgebiet, der bereits vor der Einmündung des Sammelkanals der Kläranlage Karlsruhe besteht (Büro für Gewässerökologie 2020). Dies bot gute Voraussetzungen, um die Biozideinträge relevanter Einleitungen im Systemzusammenhang mit einem urbanen Gewässer zu untersuchen, die Relevanz verschiedener Eintragspfade zu analysieren und Kenntnislücken zu identifizieren.

Das Einzugsgebiet der Alb ist geprägt durch eine Zweiteilung in den vom Schwarzwald geprägten Oberlauf, gefolgt von der Durchquerung der Rheinebene inklusive des dichtbesiedelten Raums der Stadt Karlsruhe. Besonders im Stadtgebiet von Karlsruhe hat die Alb umfangreiche Veränderungen ihres Gewässercharakters erfahren, u.a. im Zuge des Hochwasserschutzes (Büro für Gewässerökologie 2020; Zimmermann und Schmidt 2019). Einem Jahresabfluss von 56.692.271 m<sup>3</sup> bei einem Mittelwert des Abflusses (MQ) von 2,39 m<sup>3</sup>/s an der Alb in Ettlingen, d.h. unmittelbar vor Durchquerung der Rheinebene und der Stadt Karlsruhe, stehen im Stadtgebiet von Karlsruhe 65 städtische Einleitstellen gegenüber, die mit einem Einzugsgebiet von knapp 8,3 km<sup>2</sup> bei einem mittleren jährlichen Niederschlag von 721,6 mm, einem angenommenen Versiegelungsgrad von 50 % und Abflussbeiwert von 0,6 geschätzte 1.787.964 m<sup>3</sup> urbane Abflüsse jährlich in das Gewässer einleiten.

Gemeinsam mit den Projektpartnern des UBA wurde auf Basis vorheriger Vorhaben wie dem Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020; Toshovski et al. 2020) und den Empfehlungen zur Untersuchung biozid-bedingter Umweltbelastungen (Umweltbundesamt 2017, 2021) eine Parameterliste aus 42 zu untersuchenden Bioziden aus den Hauptgruppen Desinfektionsmittel, Schutzmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel festgelegt.

Für die Analytik dieser Biozide war als Partner im Rahmen des Vorhabens das Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe beauftragt.

Die Bestimmung der Biozide erfolgte in mehreren Verfahren, die bereits in vorherigen Vorhaben erprobt und im Rahmen dieses Vorhabens anhand von Testproben weiterentwickelt wurden, um die Anzahl an Analyseverfahren zu reduzieren und möglichst geringe Bestimmungsgrenzen zu gewährleisten.

Für die Probenahme wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und der Stadt Karlsruhe insgesamt zehn Standorte gewählt. Fünf Standorte wurden als Gewässerstandorte gesetzt, um den Verlauf der Konzentrationen im Gewässer in Zusammenhang mit beprobten Einleitungen zu untersuchen. Der Standort Alb Ettlingen, oberhalb der Stadt Karlsruhe gelegen, diente dabei als Referenzpunkt, gekennzeichnet durch einen guten ökologischen Zustand des Gewässers vor Eintritt in das Stadtgebiet von Karlsruhe und war bereits mit einer Probenahmeausrüstung ausgestattet.

Fünf weitere Standorte wurden ausgesucht, um relevante urbane Einleitstellen zu untersuchen. Darunter eine Mischwasserentlastung, die einen Großteil des anfallenden Mischwassers von Karlsruhe behandelt, und die Kläranlage Karlsruhe. Weitere drei Standorte wurden spezifisch zur Beprobung von Regenwasserabflüssen errichtet, darunter auch ein Standort mit reinen Straßenabflüssen (Regenwassereinleitung Pulverhausstraße). Der Standort Regenklärbecken Ottostraße war ebenfalls schon zuvor mit einer Probenahmeeinrichtung ausgestattet, die im Laufe des Vorhabens zum Zulauf des Beckens verlegt wurde, um auch unbehandelte Trennsystem-Abflüsse beproben zu können.

Generell wurden die Standorte mit Feststoffsammlern ausgestattet, welche die Entnahme großvolumiger volumenproportionaler (Ereignis-)Mischproben ermöglichen und auch ausreichend Material für eine Feststoffanalytik liefern. An zwei im Lauf des Vorhabens gewählten Gewässerstandorten wurden Stichproben entnommen, für die Untersuchung des Ablaufs am Klärwerk Karlsruhe und der Regenwassereinleitung Pulverhausstraße kamen handelsübliche Probenehmer zum Einsatz.

Grundsätzlich wurden die Feststoffsammler zur Entnahme homogenisierter Mischproben für Einzelereignisse (urbane Einleiter) oder spezifische Trocken-/Regenwetterperioden im Umfang von ca. einer Woche an den Gewässerstandorten genutzt. Zu Beginn des Vorhabens wurde an den Gewässerstandorten eine begrenzte Zahl an Mischproben über einen längeren Zeitraum von jeweils ca. 14 Tagen entnommen, um eine Grundlast des Gewässers zu etablieren. An der Kläranlage Karlsruhe wurden nach Vorbild des deutschlandweiten Kläranlagenmonitorings Wochenmischproben genommen (Fuchs et al. 2020; Toshovski et al. 2020). Zusätzlich wurde an drei urbanen Einleitern mit den Feststoffsammlern eine begrenzte Anzahl an Feststoffproben genommen, für die eine im Parameterumfang reduzierte Feststoffanalytik am TZW durchgeführt wurde.

Die Probenahme wurde über einen Zeitraum von etwas mehr als zwei Jahren durchgeführt (Spätsommer 2021 bis Ende 2023) und es konnte in diesem Zeitraum eine Summe von 125 homogenisierten Mischproben sowie 19 Feststoffproben genommen und auf die gewählten Biozide analysiert werden.

Eine Analyse der Nachweishäufigkeit bzw. des Anteils der Positivbefunde der Stoffe wurde aufgeteilt nach Standorten bzw. Eintragspfaden vorgenommen. An den Gewässerstandorten wurden 14 Biozide in mindestens 5 % der Proben nachgewiesen. Darunter fielen hauptsächlich Stoffe aus der Gruppe der Schutzmittel, bspw. wurden Carbendazim, Diuron, Isoproturon und Terbutryn in über 80 % der Gewässerproben gefunden, jedoch auch das Schädlingsbekämpfungsmittel Imidacloprid in der Hälfte der Proben. Für diese Stoffe wurde teils eine leicht abnehmende Tendenz der Nachweishäufigkeit im Gewässerverlauf festgestellt, in manchen Fällen (z.B. 2-Hydroxyterbutylazin) war die Nachweishäufigkeit zudem in den Regenwetterproben höher als bei Trockenwetter oder in den Langzeitproben. Trotz mancher Differenzen, vermutlich verursacht durch geringere Bestimmungsgrenzen in diesem Vorhaben, lag eine gute Übereinstimmung mit Konzentrationsbereichen anderer Untersuchungen am Gewässer vor (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023; Paijens et al. 2022; Wicke et al. 2015). Weitere 25 Stoffe konnten in keiner Probe der Gewässerstandorte

nachgewiesen werden, für die Stoffe 2-Pyridinsulfonsäure, 2-Octyl-3-isothiazolinon und Acetamidrid ergaben sich nur einzelne Befunde.

An den Regenwasserstandorten wurden 16 Stoffe regelmäßig (in mehr als 5 % der Proben) nachgewiesen, überwiegend geprägt von hohen Nachweishäufigkeiten für viele Schutzmittel wie Diuron, Carbendazim und Terbutryn. Für 8 weitere Stoffe gab es an den Regenwasserstandorten nur Einzelbefunde. 18 Biozide wurden nicht nachgewiesen, darunter 11 von insgesamt 14 Schädlingsbekämpfungsmitteln. Eine Sonderstellung nahm die Regenwassereinleitung Pulverhausstraße ein. Hier wurden einige Stoffe nicht nachgewiesen, die an den anderen Regenwasserstandorten häufig gefunden wurden, z.B. Isoproturon. Die vorliegenden Konzentrationen zeigten teilweise eine gute Übereinstimmung mit Literaturbefunden, zum Beispiel im Vergleich mit den Terbutryn-Konzentrationen bei Wicke et al. (2015). In anderen Fällen lagen die Messwerte dieses Vorhabens eher niedriger als in vergleichbaren Untersuchungen (bspw. Isoproturon oder Carbendazim - siehe Wicke et al. 2015), unter anderem bedingt durch Unterschiede der Einzugsgebiete und Bestimmungsgrenzen.

In den Proben des Mischwasserüberlaufs wurden 23 von 42 Bioziden nachgewiesen. Unter die Stoffe mit regelmäßigem Nachweis fiel eine Mehrzahl der Schutzmittel, aber auch Schädlingsbekämpfungsmittel (Imidacloprid) oder Desinfektionsmittel (bspw. 2-Pyridinsulfonsäure, Triclosan). Ebenso wie bei den Regenwasserstandorten zeigte der Literaturvergleich ein gemischtes Bild für die Konzentrationen, mit teils guter Übereinstimmung (Carbendazim, Terbutryn), teils vergleichsweise geringeren Messwerten in diesem Vorhaben (Diuron, Triclosan).

In den genommenen Proben vom Ablauf der Kläranlage Karlsruhe wurden 12 Stoffe regelmäßig nachgewiesen, am häufigsten Isoproturon, Terbutryn und weitere Schutzmittel, aber auch Imidacloprid. Die gemessenen Konzentrationen lagen für diese Stoffe größtenteils niedriger als im deutschlandweiten Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020).

Die Konzentrationen der mit Feststoffsammlern betriebenen Gewässerstandorte zeigten für die häufig (mehr als 50 % der Proben) nachgewiesenen Stoffe größtenteils überlappende Konzentrationsbereiche. Im Unterschied hierzu waren die Konzentrationen und Nachweishäufigkeiten in den Stichproben der Standorte Alb Knielingen und Alb Klärwerk geringer. Am Referenzstandort Alb Ettlingen wurden vielfach Konzentrationen in ähnlichen oder etwas höheren Bereich als im Stadtgebiet Karlsruhe gemessen (z.B. Isoproturon). Das gibt einen Hinweis auf eine bereits vor dem Stadtgebiet von Karlsruhe bestehende Biozidbelastung des Gewässers. Daraus ergab sich für manche Stoffe auch eine geringfügige Konzentrationsabnahme im Gewässerverlauf.

Im Vergleich der Langzeit bzw. der Trocken-/Regenwetterproben, zeigte sich eine insgesamt niedrigere und wenig variable Lage der Grundlast-Konzentrationen. Dem gegenüber war für manche Biozide eine deutliche Unterscheidung zwischen Trocken- und Regenwetterkonzentrationen erkennbar. Die Imidacloprid-Konzentrationen waren in den Trockenwetterproben am höchsten, was auf einen abwasserbedingten Eintrag hindeutet, der mit den Befunden für diesen Stoff in Kläranlagenabläufen übereinstimmt. Umgekehrt waren die Carbendazim- und Diuron-Konzentrationen der Regenwetterproben deutlich höher und wiesen eine größere Variabilität auf. Für zahlreiche Biozide zeigten die Konzentrationen im Gewässer zudem saisonale Trends, so waren u.a. für Imidacloprid, Terbutryn und 2-Hydroxyterbutylazin die Konzentrationen über die Sommer- und Herbstmonate höher als im Winter. Für das Insektizid Imidacloprid kann dies möglicherweise durch Applikationszeiträume erklärt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass im Dezember 2020 die Zulassung zweier Pflanzenschutzmittel



mit dem Wirkstoff Imidacloprid ohne Abverkaufs- oder Aufbrauchfrist widerrufen wurde.<sup>1</sup> In Innenräumen kann Imidacloprid zudem ganzjährig gegen Ameisen eingesetzt werden. Für auf Fassaden eingesetzte Biozide wie Terbutryn können höhere Temperaturen in den Sommermonaten zu einer erhöhten Freisetzung und Auswaschung bei Niederschlägen führen (Burkhardt et al. 2012; Burkhardt et al. 2011; Wangler et al. 2012).

An der Regenwassereinleitung Pulverhausstraße wurden für viele Stoffe deutlich geringere Konzentrationen gemessen als an den übrigen Standorten. Für manche Stoffe war ein leichter Rückhalt durch die Sedimentationsbecken in der Ottostraße bzw. dem Pumpwerk 13 erkennbar (Carbendazim, 2-Hydroxyterbutylazin). Dieser fiel jedoch im Gesamtvergleich gering aus, teilweise wurden die Muster auch durch unterschiedliche Probenahmezeiträume (Ottostraße Zu- bzw. Ablauf) und saisonale Muster überprägt. Dabei wiesen die Konzentrationen vieler Biozide eine ausgeprägte Variabilität auf, bei der hohe Konzentrationen weniger durch Ereignischarakteristika und mehr durch saisonale Einflüsse geprägt waren. Dies trifft bspw. auf erhöhte Konzentrationen im Sommer/Herbst für Carbendazim oder Terbutryn zu. Hier lag somit eine Übereinstimmung mit den beobachteten saisonalen Mustern der Gewässerkonzentrationen bzw. den berichteten Saisonalitäten der Ablaufkonzentrationen an Kläranlagen bei Fuchs et al. (2020) vor. Aufgrund des geringeren Umfangs an Proben am Mischwasserstandort RÜB12 waren hier nicht alle Monate abgedeckt, sodass ähnliche jahreszeitliche Verläufe nicht ermittelbar waren. Jedoch deuteten hohe Konzentrationen im Juni auch in den Mischwasserproben auf einen saisonalen Verlauf für Terbutryn hin. Weiterhin unterlagen auch die Mischwasserkonzentrationen häufig einer ausgeprägten Variabilität, bei der für viele Stoffe die Höchstkonzentrationen aber zum selben Zeitpunkt (27.06.2022) gemessen wurde. Permethrin wurde mit Ausnahme einer einzelnen Probe am Regenwasserstandort Pumpwerk 13 nur in den Mischwasserproben nachgewiesen. Die Konzentrationsspanne stimmte mit den Befunden aus dem Kläranlagenmonitoring überein. Zudem wurde dort ein guter Rückhalt des Stoffes in Kläranlagen berichtet. Daraus ist zu schließen, dass unbehandeltes Abwasser im Mischwasserüberlauf den Haupteintragspfad für Permethrin darstellt. Der einzelne Nachweis am Pumpwerk 13 deutet möglicherweise auf Mischwassereinflüsse an diesem Standort hin.

Für die meisten untersuchten Biozide deuten die seltenen oder fehlenden Nachweise in den Feststoffproben auf einen vernachlässigbaren partikulären Transport oder nicht ausreichend sensitive Nachweisgrenzen hin. Häufigere Nachweise in den Feststoffproben lagen für Terbutryn, 2-Octyl-3-isothiazolinon und Permethrin (im Mischwasserüberlauf) vor. Eine Umrechnung in Gesamtkonzentrationen anhand der medianen Feststoffkonzentrationen der Standorte ergab geringe Werte für Diuron und Terbutryn in Übereinstimmung mit Paijens et al. (2021). Hohe Feststoffkonzentrationen wurden jedoch für Permethrin gemessen, was vor dem Hintergrund der nur marginalen Wasserlöslichkeit des Stoffes erklärbar ist.

Aus den Ergebnissen ergab sich eine hohe Relevanz für den Mischwasserpfad, der sowohl in Summe als auch für eine Reihe von Einzelstoffen, bspw. Diuron und Terbutryn, die höchsten Konzentrationen aufwies. Darunter fielen neben diversen Schutzmitteln auch Schädlingsbekämpfungsmittel und Desinfektionsmittel (Triclosan, nicht mehr als Biozid genehmigt), was die Bedeutung des Mischwasserpfads für eine breite Palette von Stoffen verdeutlicht. Hinzu kommt, dass die Permethrin-Konzentrationen des Mischwasserüberlaufs in allen Proben bis zu 10-fach höher als die ausgewiesene zulässige Höchstkonzentration einer Umweltqualitätsnorm (ZHK-UQN) lagen.

Die Konzentrationen der Regenwasserstandorte lagen zwar meist niedriger als im Mischwasser,

---

<sup>1</sup> Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2020): [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04\\_pflanzenschutzmittel/2020/2020\\_11\\_26\\_Fa\\_Widerruf\\_Mittel4Wirkstoff\\_e.html](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04_pflanzenschutzmittel/2020/2020_11_26_Fa_Widerruf_Mittel4Wirkstoff_e.html)

jedoch im Vergleich zu den Gewässerkonzentrationen für relevante Stoffe wie Carbendazim, Terbutryn und 2-Hydroxyterbutylazin höher.

Eine Abschätzung jährlich eingeleiteter Frachten für die 65 Einleitungen des Stadtgebiets Karlsruhe zeigte Größenordnungen, die sowohl in der Summe der relevantesten Stoffe, als auch für Einzelstoffe wie Terbutryn oder Carbendazim über denen des Referenzstandorts Alb Ettlingen lagen. Dabei fallen weniger einzelne untersuchte Einleitungen, wie das Pumpwerk 13, sondern die Vielzahl an Schnittstellen der Alb zur Stadtentwässerung ins Gewicht.

Die höheren Regenwetterkonzentrationen einiger Stoffe in den Gewässerproben weisen ebenfalls auf Einflüsse aus dem Regenwasserpfad hin, über den diese Stoffe ins Gewässer transportiert werden können.

Weitere Befunde verdeutlichen darüber hinaus den Einfluss von Einträgen aus Kläranlagenabläufen. Im Rahmen des Monitorings wurden für Imidacloprid die höchsten Konzentrationen an der Kläranlage Karlsruhe gemessen, für weitere Stoffe waren sie ähnlich hoch wie im Mischwasserüberlauf. Gerade die erhöhten Trockenwetterkonzentrationen der Gewässerstandorte für Imidacloprid deuten auf einen hauptsächlich abwasserbedingten Eintrag für diesen Stoff hin. Die an der Alb in Ettlingen gemessenen Konzentrationen sind somit vor dem Hintergrund der oberhalb im Albtal gelegenen Kläranlage Neurod mitsamt einiger Mischwasserentlastungen zu sehen.

Das Vorhaben konnte einen umfangreichen Datenbestand zu Biozidkonzentrationen in verschiedenen urbanen Eintragspfaden der Stadt Karlsruhe erheben. Durch Auswertungen zu häufig nachgewiesenen Stoffen und in Abgleich mit den Gewässerproben konnten u.a. saisonale Einflüsse und die Relevanz der verschiedenen Eintragspfade in der Gesamtbetrachtung herausgearbeitet werden.

## Summary

Previous studies showed, that a broad spectrum of substances may be transported from urban areas into surface waters via combined sewer overflows or storm sewers (Fuchs et al. 2020; Wicke et al. 2015; Nickel und Fuchs 2021b; Clara et al. 2014).

A harmonized and reliable database to estimate emissions is missing especially for biocides, which have manifold applications in urban areas.

Emission patterns for biocides are diverse, ranging from emissions from wastewater treatment plants, where some substances are not sufficiently retained (Fuchs et al. 2020), to combined sewer overflows also emitting untreated wastewater and leaching of substances used in building materials and facade paints during precipitation (Paijens et al. 2020; Paijens et al. 2021).

To generate such a database a comprehensive monitoring campaign was planned. As a study area the river Alb within Karlsruhe was chosen. Proximity to the Karlsruhe Institute of Technology and cooperation with the city of Karlsruhe facilitated the campaign and offered synergies. Furthermore, the Alb has a high number of relevant intersections to the urban sewer system and an assessment showed a poor ecological status of the river already during its course through Karlsruhe ahead of the confluence with the effluent of Karlsruhe's wastewater treatment plant (Büro für Gewässerökologie 2020). In summary, this offered good conditions to study biocide emissions from relevant urban sewer system outlets, the relevance of different urban emission pathways and to identify knowledge gaps.

The Alb's catchment is separated into an upstream portion dominated by the black forest, followed by crossing the Rhine plain including the densely populated urban area of Karlsruhe. Considerable modifications of the river character and course have taken place especially within Karlsruhe, not least due to flood protection measures (Büro für Gewässerökologie 2020; Zimmermann und Schmidt 2019). In Ettlingen, shortly upstream of Karlsruhe, the Alb is characterized by a yearly runoff volume of 56.692.271 m<sup>3</sup> and a MQ of 2,39 m<sup>3</sup>/s. This is contrasted by a total of 65 intersections to the urban sewer system within Karlsruhe with a total catchment area of 8,3 km<sup>2</sup>, which deliver an approximate 1.787.964 m<sup>3</sup> urban runoff annually assuming a yearly average precipitation of 721,6 mm, a 50 % degree of imperviousness and a discharge coefficient of 0,6.

In cooperation with project partners from UBA a list of 42 biocides to be analyzed was established based on a germany-wide wastewater treatment plan monitoring (Fuchs et al. 2020; Toshovski et al. 2020) and recommendations for assessing biocidal environmental contamination (Umweltbundesamt 2017, 2021), comprising substances of the material preservatives, disinfectants and insecticides/pesticides subgroups. Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe was tasked with sample analysis for this study.

Analysis for the 42 biocides was conducted with several methods, which were established and tested in previous studies and improved using test samples within this study, in order to reduce the total number of analytical methods needed as well as lower detection limits.

A total of ten sampling sites were chosen in cooperation with project partners and the city of Karlsruhe. Five of these were chosen at the river Alb in order to study developments of river concentrations in spatial context with urban sewer outlets. The Alb in Ettlingen served as a reference point characterized by a still good ecological status of the river ahead of its course through Karlsruhe. This site was already established with sampling equipment from past studies.

Five additional sites were selected to study relevant urban sewer outlets, among which were a combined sewer overflow treating the majority of Karlsruhe's combined sewer runoff and the effluent of Karlsruhe wastewater treatment plant. Three sites were set to specifically monitor separate sewer runoff, one being purely street runoff (storm sewer outlet Pulverhausstraße). Among these three, Ottostraße sedimentation tank (RKB) also already had functional sampling equipment, which was moved to the inflow of the site during the sampling campaign, in order to sample untreated storm sewer runoff.

In general the sampling sites were equipped with large volume samplers, allowing the extraction of volume-proportional (event) composite samples and delivering sufficient material für particulate matter analysis. At two river sites, chosen during the ongoing sampling campaign, grab samples were taken. Two sites (storm sewer outlet Pulverhausstraße and the effluent from Karlsruhe wastewater treatment plant) were sampled using commercially available samplers.

At the core, sampling strategy aimed at taking homogenized composite samples for individual events (urban sewer sites) or sampling specific dry/wet weather periods of roughly one week at the river sites. In the early phase a limited number of long-term composite samples (covering roughly 14 days) were taken at the river sites to establish a background contamination. Sampling at the wastewater treatment plant was done collecting composite samples of one week based on the method established within the wastewater treatment plant monitoring (Toshovski et al. 2020). A limited number of particulate matter samples were taken at three urban sites in order to analyse particulate matter concentrations for a reduced spectrum of substances.

Sampling was carried out over a period of slightly above two years (late summer 2021 until end of 2023) and in this time a sum of 125 homogenized composite samples as well as 19 particulate matter samples were taken and analyzed.

Assessment of detection frequencies for the analyzed substances was done for individual sites and emission pathways. At the river sites 14 substances were detected in at least 5 % of samples, e.g. the material preservatives Carbendazim, Diuron, Isoproturon and Terbutryn, which were found in more than 80 % of river samples. The insecticide Imidacloprid was also detected in 50 % of samples. For some substances a slightly decreasing trend in detection frequency was found in the course of the river, in some cases (e.g. 2-Hydroxyterbutylazin) detection frequency was also higher in wet weather samples compared to dry weather or long-term samples. In spite of differences, often caused by lower detection limits in this study, measured concentrations were generally in agreement with other studies (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023; Paijens et al. 2022; Wicke et al. 2015). Additional 25 substances were never detected in river samples, 2-Pyridinesulfonic acid, 2-Octyl-3-isothiazolinon an Acetamidrid were only found in individual samples.

At storm sewer sites 18 biocides were never detected, among which were 11 of 14 insecticides/pesticides. 16 substances were detected in more than 5 % of samples, dominated by high detection frequencies for material preservatives like Diuron, Carbendazim and Terbutryn. Additional eight substances were only detected in individual samples. Storm sewer outlet Pulverhausstraße differed compared to the other sites, since several substances (e.g. Isoproturon) were not detected at this site compared to frequent detections at the other sites. Measured concentrations showed consistency with other studies for some substances (Terbutryn), in other cases they were comparatively lower (Isoproturon or Carbendazim), likely caused by differences in catchments or lower detection limits in this study.

The highest number of substances were detected in combined sewer overflow samples. A majority of material preservatives, but also some insecticides/pesticides (e.g. Imidacloprid) and disinfectants (e.g. Triclosan) were detected in most samples.

A mixed picture comparing measured values to literature source was also shown for the combined sewer overflow samples of this study. Good agreement was found for Carbendazim and Terbutryn, in other cases (Diuron, Triclosan) measured concentrations were lower than in other studies.

12 substances had a detection in more than 5 % of samples in samples from the wastewater treatment plant Karlsruhe. Highest detection frequencies above 67 % were found for e.g. Isoproturon, Terbutryn and Imidacloprid. Comparing results to Fuchs et al. (2020), concentrations in this study were mostly at the lower end of the spectrum.

At river sites sampled with large volume samplers, substances detected in at least half the samples showed overlapping concentration ranges. Contrasting this, results for the grab samples taken at Alb Knielingen and Alb Klärwerk showed much lower concentrations and detection frequencies. In several cases (e.g. Terbutryn) concentrations at the reference site Alb Ettlingen were highest, indicating biocide emissions upstream of the urban area of Karlsruhe. This resulted in a slight decline of river concentrations along its course for some substances.

Background concentrations established using long-term samples were relatively stable and mostly lower compared to wet/dry weather samples. Some biocides also showed clear differences between wet and dry weather concentrations. Imidacloprid concentrations were higher in dry weather samples, indicating a primarily wastewater driven input. Conversely, concentrations for Carbendazim and Diuron were higher in wet weather samples and these had a greater variability. Furthermore, seasonal patterns could be shown for numerous biocides in river samples. Possibly explained by application periods or temperature-driven increased wash-off concentrations for e.g. Imidacloprid, Terbutryn and 2-Hydroxyterbutylazin were higher in summer/autumn and lower in winter (Burkhardt et al. 2012; Burkhardt et al. 2011; Wangler et al. 2012).

Storm sewer outlet concentrations often were considerably lower at the Pulverhausstraße. Comparing the other sites, a slight reduction of concentrations, potentially caused by retention in the sedimentation tanks at Ottostraße and Pumpwerk 13, could be seen for Carbendazim and 2-Hydroxyterbutylazin. These reductions were quite small however, in other cases the concentration patterns were less clear. This may have been caused by different sampling dates for the in- and outlet of the RKB Ottostraße and additionally skewed by seasonal patterns. Concentrations had a considerable variability for many biocides, where higher concentrations were less tied to event characteristics but rather seasonal influences. This was the case for higher concentrations in summer/autumn for Carbendazim/Terbutryn, in general agreeing with seasonal patterns in river samples of this study as well as seasonal patterns reported for wastewater treatment plant effluent by Fuchs et al. (2020).

Due to a more limited number of samples from the combined sewer overflow RÜB12 not all months were covered. Therefore, seasonal trends could not be clearly assessed, but were hinted at by high concentrations for Terbutryn in June. Combined sewer overflow concentrations also showed high variability, with many substances' maximum being measured in a sample from 27.06.2022. With the exception of one sample from Pumpwerk 13, Permethrin was only detected in combined sewer overflow samples. The range of concentrations corresponded well to values reported by Fuchs et al. (2020). They also showed a high degree of retention for Permethrin in wastewater treatment plants, which implies untreated wastewater emitted by combined sewer overflows being the main emission pathway for Permethrin. The single detection at Pumpwerk 13 may hint at sporadic combined sewer runoff emission at this site.

Missing detections for most analyzed biocides in particulate matter samples pointed at neglectable particulate transport. More frequent detections in these samples were shown for Terbutryn, 2-Octyl-3-isothiazolinon and Permethrin (in combined sewer samples). Using median solid concentrations for the three sites, particulate matter concentrations of biocides were transferred to total concentrations, resulting in relatively low values of  $\sim 0,001 \mu\text{g/l}$  for Diuron and  $0,013 \mu\text{g/l}$  for Terbutryn in agreement with Paijens et al. (2021). High particulate concentrations were measured for Permethrin, which is plausible given this substance's marginal solubility in water.

Overall the results indicated a high relevance for the combined sewer pathway, since it showed the highest concentrations both in sum as well as for individual substances like Diuron and Terbutryn. Next to several material preservatives this was also true for Triclosan, which illustrates combined sewer overflows being a source for a wide variety of biocides. This was reinforced by measured Permethrin-concentrations all being as much as ten times higher than the MAC-EQS.

While storm sewer outlet concentrations were mostly lower than in combined sewer overflow, they were higher than in river samples for relevant substances like Carbendazim, Terbutryn and 2-Hydroxyterbutylazin. An estimation for loads emitted annually by the 65 urban sewer outlets in Karlsruhe showed a magnitude surpassing those of the reference site Alb Ettlingen both in sum and for individual substances (e.g. Carbendazim, Terbutryn). This magnitude was less attributed to individual sites like the Pumpwerk 13, but rather the multitude of active intersections. Additionally, higher concentrations in wet weather river samples for various substances mainly used as material preservatives also pointed to relevant emissions by the stormwater emission pathway.

Additional findings hint at a persisting influence of wastewater driven emissions. For some substances, predominantly Imidacloprid, highest concentrations in this study were measured in the effluent from wastewater treatment plant Karlsruhe, or they were similar to combined sewer overflow concentrations. Especially the high dry weather concentrations in river samples for Imidacloprid pointed at wastewater being the main emission pathway for this substance. In this context a high degree of influence on concentrations measured in the Alb at Ettlingen upstream of Karlsruhe may be attributed to the wastewater treatment plant Neurod and several combined sewer overflows situated upstream of Ettlingen.

This study was able to assemble a comprehensive dataset of biocide concentrations for urban emission pathways in Karlsruhe. By analyzing patterns for frequently detected substances and taking into account river samples, among others, seasonal patterns and the relevance of different pathways considering the overall context could be illustrated.

## 1 Einleitung

Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass in urbanen Gebieten durch Misch- und Regenwassereinleitungen ein Cocktail an Stoffen in die Oberflächengewässer eingetragen wird (Nickel et al. 2021; Clara et al. 2014; Wicke et al. 2015; Toshovski et al. 2020; Fuchs et al. 2020; Nickel und Fuchs 2021b). Mit zunehmender Verbesserung der Leistungsfähigkeit kommunaler Kläranlagen hat die Relevanz der Belastungen aus Misch- und Regenwassereinleitungen zugenommen.

Für eine Einschätzung der bestehenden Einträge und folglich auch Gewässerbelastungen aus den genannten urbanen Eintragspfaden fehlt insbesondere für die Gruppe der Biozide bislang eine einheitliche Datenbasis, die über einzelne und wenig repräsentative Befunde hinausgeht.

Die Biozid-Verordnung definiert Biozide als Stoffe oder Gemische, die dazu bestimmt sind „auf andere Art als durch bloße physikalische oder mechanische Einwirkung Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, ihre Wirkung zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen“ (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2012). Die Verordnung unterscheidet hierbei Stoffe in Hauptgruppen, die sich in insgesamt 22 Produktarten untergliedern.

Hieraus ergibt sich eine breite Spanne an potentiellen Eintragspfaden. Biozide werden einerseits über das häusliche Abwasser abgegeben und in den Kläranlagen mitbehandelt. Untersuchungen zeigten, dass für manche Biozide (bspw. Isoproturon oder 2-Methyl-3-isothiazolinon) in Kläranlagen nur eine geringe oder mäßige Entfernung stattfindet, sodass diese eine relevante Eintragsquelle darstellen können (Fuchs et al. 2020; Paijens et al. 2022; Paijens et al. 2021).

Eine Vielzahl an Bioziden, insbesondere aus den Gruppen der Schutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, wird zudem im urbanen Raum außerhalb der Gebäude eingesetzt und kann während Niederschlagsereignissen durch die Trenn- oder Mischkanalisation in die Gewässer gelangen. So werden Biozide bspw. verbreitet in Fassadenanstrichen oder Dachmaterialien verwendet. Von dort findet eine Auswaschung mit dem Niederschlag und folglich über die Trennkanalisation eine direkte Einleitung in die Gewässer statt (Paijens et al. 2020). Besonders für Biozide, die primär mit dem Regenwasserabfluss transportiert werden, können urbane Kanalisationssysteme das Eintragsgeschehen dominieren und zu erhöhten Konzentrationen in den aufnehmenden Gewässern beitragen (Paijens et al. 2022).

Als Ergänzung und Erweiterung bisher gewonnener Erkenntnisse aus anderen Vorhaben ist vor diesem Hintergrund daher ein Monitoring-Programm in Form einer Case Study zur Erhebung eines umfangreichen Datensatzes zu Biozidkonzentrationen im urbanen Gewässer sowie an Schnittstellen zur Siedlungsentwässerung unabdingbar.

Zu diesem Zweck knüpfte dieses Vorhaben an das bereits zuvor gestartete REFOPLAN-Vorhaben „Weiterentwicklung der deutschlandweiten Bilanzierung der Einträge von Spurenstoffen und Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen“ (FKZ 3719 21 202 0) an. Somit konnten vielfältige Synergien genutzt werden, um die gewünschte Datengrundlage effektiv und systematisch zu generieren. Dies betrifft insbesondere die Probenahme (Standorte, Ausrüstung und Probenahme-Methoden) und Analytik (Aufbereitung und Analyseverfahren, einheitliche Vorgehensweise).

Als Untersuchungsgebiet wurde hierbei die Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe gewählt. Als urbanes Gewässer weist die Alb eine große Bandbreite relevanter Schnittstellen zur siedlungswasserwirtschaftlichen Infrastruktur Karlsruhes auf. Gewässerökologische Untersuchungen zeigten erhebliche Defizite des Gewässers nach dem Eintritt in das Stadtgebiet, sodass die Klasse 5 (schlechter ökologischer Gewässerzustand) bereits vor der Einmündung des

Sammelkanals der Kläranlage Karlsruhe erreicht ist (Büro für GewässerÖkologie 2020). Auch die räumliche Nähe zum Karlsruher Institut für Technologie (KIT) war für die Wahl dieses Standorts von Vorteil.

Ziel des Vorhabens war, anhand des vorgesehenen Monitoringprogramms, Einblicke über die Gesamtzusammenhänge in Hinblick auf die Biozid-Konzentrationen im urbanen Wassersystem zu erlangen. Insbesondere sollten die Relevanz der verschiedenen Eintragspfade und mögliche Kenntnislücken bzw. weiterer Forschungsbedarf herausgearbeitet werden.



## 2 Charakteristik des Untersuchungsgebiets

Wie eingangs dargestellt, wurde als Untersuchungsgebiet die Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe gewählt.

Die Quelle des Gewässers befindet sich im nördlichen Schwarzwald unweit von Bad Herrenalb in einer Höhe von 745 m ü. N.N. Anschließend verläuft das Gewässer durch das Albthal bevor nach etwa 26 km der Übergang vom Schwarzwald in die Rhein-Ebene erfolgt.

Nach Durchquerung des Stadtgebiets von Ettlingen (2019 knapp 40.000 Einwohner<sup>2</sup>) erreicht der Fluss das kiesig-sandige Gebiet der Hardt-Ebenen im Stadtgebiet von Karlsruhe. Ab dem westlichen Ende des Stadtgebiets bei Knielingen fließt die Alb in einem künstlichen Bett durch Industriegebiete bis zur Mündung in den Rhein.

Über eine Fließstrecke von insgesamt 51 km entwässert die Alb ein Einzugsgebiet von insgesamt 228 km<sup>2</sup>. Der Teil des Oberlaufs im Schwarzwald bis Ettlingen umfasst dabei etwa 148 km<sup>2</sup>. Hinzu kommen in der Rheinebene der Malscher Landgraben und der Federbach, welche im Stadtgebiet von Karlsruhe in die Alb einmünden. Diese entwässern ihrerseits weitere 21 km<sup>2</sup> des Schwarzwalds (Büro für Gewässerökologie 2020). In Ettlingen befindet sich der einzige offiziell betriebene Pegel an der Alb, betrieben vom Land Baden-Württemberg. Die hydrologischen Kennwerte der Alb am Standort des Pegels weisen einen MQ von 2,39 m<sup>3</sup>/s (Wasserstand 0,55 m) aus, ein HQ2 entspricht 26,5 m<sup>3</sup>/s<sup>3</sup>.

Für den Pegel Alb Ettlingen wurde ein Jahresabflussvolumen von 56.692.271 m<sup>3</sup> berechnet, indem die Messwerte des Pegels Ettlingen für das Jahr 2022 aufsummiert wurden<sup>4</sup>.

Insbesondere im Stadtgebiet von Karlsruhe hat die Alb durch wasserbauliche Maßnahmen und Siedlungseinflüsse weitreichende Veränderungen ihres ursprünglichen Gewässercharakters erfahren. Dazu zählen Eingrenzungen/Verlegungen des natürlichen Gewässerverlaufs, u.a. im Rahmen des Hochwasserschutzes für die Stadt Karlsruhe. Dies umfasst z.B. die Nutzung des Oberwaldes südlich des Hauptbahnhofs Karlsruhe als Zwischenspeicher und die Ausleitung von Abflüssen oberhalb bestimmter Abflussspitzen in den Erlengraben (der zu einem späteren Zeitpunkt jedoch wieder in die Alb mündet), um eine Pufferung der Hochwasserverläufe zu erzielen (Zimmermann und Schmidt 2019).

Hinzu kommt, dass etwa 35 % des Einzugsgebiets der Alb in der Rheinebene liegen und dadurch in besonderer Weise von der Durchquerung des Stadtgebiets von Karlsruhe beeinflusst sind. Durch den größeren Anteil bebauter bzw. versiegelter Flächen im Stadtgebiet Karlsruhe gegenüber dem Oberlauf – die Gemarkung Ettlingen weist bspw. mit 28 % landwirtschaftlicher Fläche und 46 % Wald einen überdurchschnittlich hohen Waldanteil auf – geht auch eine Veränderung des Abflussregimes einher.

Dies wird verdeutlicht durch die Vielzahl an Schnittstellen der Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe mit der Stadtentwässerung. Nach einer Auflistung, zur Verfügung gestellt vom Tiefbauamt der Stadt Karlsruhe, gibt es im Verlauf der Alb durch das Stadtgebiet 65 aktive Schnittstellen zur Stadtentwässerung mit einem Einzugsgebiet von insgesamt knapp 8,3 km<sup>2</sup> (davon ausgenommen das RÜB12 auf dem Klärwerk Karlsruhe). Unter diesen Einleitungen haben

---

<sup>2</sup> Statistisches Landesamt Baden-Württemberg (2020): Im Blickpunkt: die Stadt Ettlingen <https://www.statistik-bw.de/Service/Veroeff/Monatshefte/20201211>

<sup>3</sup> Kennwerte entnommen für den Pegel Ettlingen, bezogen von der Seite der Hochwasservorhersagezentrale Baden-Württemberg. Hrsg: Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

<sup>4</sup> Jahresabflussvolumen für den Pegel Ettlingen berechnet auf Basis der Zeitreihe (stündliche Abflusswerte) für das Jahr 2022. Entnommen vom Daten-/Kartendienst der LUBW. <https://udo.lubw.baden-wuerttemberg.de/public/q/1DH3rEzGmPIBnyauf6DgVk>

sieben für den Bemessungsfall eines ein-jährlichen Niederschlagsereignisses von 15 Minuten Dauer eine Zulaufwassermenge, die mit über  $2 \text{ m}^3/\text{s}$  in derselben Größenordnung des MQ der Alb am Pegel Ettlingen liegt. Diese Zulaufmengen liegen für fünf Einleitungen über dem genannten MQ für die Alb in Ettlingen, die beiden Maxima sind 6 und  $7,65 \text{ m}^3/\text{s}$ . Hinzu kommen weitere private Einleitungen, die nicht im städtischen Zuständigkeitsbereich liegen, deren Zulaufmengen im Gesamtkontext aber vernachlässigbar sind.

Allerdings sind bereits oberhalb von Karlsruhe Belastungsquellen vorhanden. Zu nennen ist die Kläranlage Neurod, die im Jahr 2020 eine Nominalbelastung von 65.700 EW bzw. eine Jahresabwassermenge von  $6.393.333 \text{ m}^3$  hatte (Datengrundlage: Erhebung im Rahmen der Kommunalabwasser-Richtlinie Rat der Europäischen Gemeinschaften 1991). Zudem liegen auf der Strecke der Alb oberhalb der Rheinebene 23 Regenüberläufe/Regenüberlaufbecken mit einem Speichervolumen von in der Summe  $19.673 \text{ m}^3$ . Im Vergleich hierzu hat das RÜB12 auf der Kläranlage Karlsruhe ein Volumen von  $17.871 \text{ m}^3$ .

Im langjährigen Jahresmittel hat Karlsruhe eine Niederschlagssumme von  $721,6 \text{ mm}^5$ . Dabei ist der trockenste Monat der April. Mai, Juli und Dezember sind statistisch die feuchtesten Monate. Im Vergleich zum langjährigen Mittel waren die Jahre im Untersuchungszeitraum dieses Vorhabens (2021 – 2023) feuchter: 2021 mit 748 mm, 2022 mit 771 mm und 2023 mit 823 mm<sup>6</sup>. 2021 waren vor allem die Niederschläge im Januar, Juli und August überdurchschnittlich, die größtenteils noch außerhalb des Probenahmeperiode lagen. 2022 waren die Niederschläge im April, September und November deutlich überdurchschnittlich während im Juli nur knappe 4 mm gemessen wurden (langjähriges Mittel für Juli: 74 mm). Im Jahr 2023 war der Frühsommer (Mai, Juni) sehr trocken, die Monate März, Juli/August sowie Oktober und November lieferten deutlich überdurchschnittliche Niederschlagssummen.

Auf Basis des langjährigen Jahresniederschlags ergibt sich für einen angenommenen Versiegelungsgrad von 50 % und Abflussbeiwert von 0,6 ein jährliches Abflussvolumen der über die 65 Einleitungen entwässerten urbanen Flächen von  $1.787.964 \text{ m}^3$ . Dies entspricht in etwa der Hälfte des Abflussvolumens am Pegel Ettlingen. Weitergehende Auswertungen und Modellierungen zum Abflussverhalten der städtischen Einleitungen, bspw. unter Berücksichtigung verschiedener Jährlichkeiten oder Niederschlagsdauern, liegen zum Zeitpunkt der Beendigung dieses Vorhabens nicht vor.

---

<sup>5</sup> Entnommen vom DWD für die Wetterstation 2522 (Karlsruhe). Langjähriges jährliches Niederschlagsmittel (1991 – 2020).

<sup>6</sup> Entnommen vom DWD für die Wetterstation 2523 (Karlsruhe Wolfartsweier). Monatliche Niederschlagssummen, bezogen von: [https://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/observations\\_germany/climate/monthly/more\\_precip/](https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/monthly/more_precip/)

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Parameterspektrum und Analytik

#### 3.1.1 Parameterspektrum

Basierend auf den bestehenden Kenntnislücken und Anforderungen von Seiten des UBA wurde gemeinsam ein im geplanten Monitoring zu untersuchendes Spektrum an Parametern abgestimmt.

Zusätzlich zu den Anforderungen für das o.g. UBA-Vorhaben (FKZ 3719 21 202 0), an welches dieses Vorhaben für die Probenahme und Analytik andockt, stand hier die Untersuchung ausgewählter Biozide im Vordergrund.

Für eine Beschreibung der Gesamtheit der untersuchten Parameter bzw. der verwendeten Verfahren wird hier auf den Bericht zu dem o.g. UBA-Vorhaben verwiesen. Dies betrifft sowohl die Gruppe begleitender Wassergüteparameter, die am Labor des Fachbereichs Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft (ISWW) des KIT untersucht wurden, als auch die Analytik der übrigen Spurenstoffe am TZW Karlsruhe. An dieser Stelle wird lediglich auf die Aufbereitung und Analytik in Hinblick auf die untersuchten Biozide eingegangen.

Das abgestimmte Spektrum der untersuchten Biozide umfasst insgesamt 42 Stoffe, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die Stoffauswahl basiert auf Erkenntnissen aus vorherigen Untersuchungen (Fuchs et al. 2020) bzw. wurde abgeleitet anhand der Empfehlungen des UBA zur Untersuchung biozid-bedingter Umweltbelastungen (Umweltbundesamt 2021, 2017).

Hierbei sind die Stoffe den Produktarten der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (Biozid-Verordnung) entsprechend zugeordnet (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2012). Die Hauptgruppen teilen sich jeweils in mehrere Produktarten auf, zudem haben viele der untersuchten Stoffe mehrere Anwendungsbereiche, weshalb die entsprechenden Produktarten mit angegeben sind. Eine Übersicht über die Hauptgruppen und Produktarten findet sich in Tabelle 2.

Für die Bestimmung zahlreicher Stoffe aus Wasserproben waren am TZW bereits Analyseverfahren vorhanden. Dennoch erfolgten im Vorfeld der Beprobungen eine Methodenentwicklung und -optimierung. Dies hatte mehrere Ziele:

- ▶ Erweiterung der Stoffpalette auf Stoffe, für die bislang keine Verfahren verfügbar waren
- ▶ Optimierung der Verfahren bezüglich ihrer Nachweisempfindlichkeit (insbesondere für Stoffe, für die es Umwelt-Qualitätsziele gibt, aber auch für Stoffe, für die geringe Konzentrationen in den Gewässern erwartet werden)
- ▶ Optimierung der Verfahren im Hinblick auf die Analytik der Gesamtwasserphase (insbesondere für die unpolaren Stoffe, für die eine Sorption an Feststoffpartikel erwartet werden kann)
- ▶ Reduzierung der Anzahl unterschiedlicher Analyseverfahren (und damit des analytischen Aufwands und der Kosten)

Die Leistungsfähigkeit der Verfahren wurde vor Beginn der eigentlichen Untersuchungsserie an einzelnen Proben, die an Standort 3 (Regenklärbecken Ottostraße) entnommen wurden,

getestet. Durch die Untersuchung von vier Proben konnte gezeigt werden, dass die Analyseverfahren für die Art der in dem Projekt zu untersuchenden Proben geeignet sind. Gleichzeitig konnte durch eine Vielzahl an positiven Befunden (> 40% bei 109 untersuchten Einzelstoffen) belegt werden, dass für viele Parameter eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit erreicht werden konnte. Die Stoffe in der nachfolgenden Tabelle 1 wurden allesamt in den Wasserproben untersucht. Die zu einem späteren Zeitpunkt festgelegten Stoffe für die Analytik in einer kleinen Anzahl von Feststoffproben sind mit \* markiert.

Die im Rahmen des Projektes verwendeten Analyseverfahren zur empfindlichen Bestimmung der Zielsubstanzen wurden weitgehend in zwei vorangegangenen UBA-Projekten entwickelt und validiert (Toshovski et al. 2020; Fuchs et al. 2020). Es wurde versucht, Stoffe, die in den vorangegangenen Vorhaben noch nicht analysiert wurden, in bestehende Verfahren zu integrieren, um den Aufwand für die Analytik möglichst gering zu halten. Für hydrophobe Stoffe wurde i. d. R. die Gesamtwasserphase analysiert, d. h. die Wasserproben wurden nicht filtriert und das Analyseverfahren beinhaltete einen Extraktionsschritt.

**Tabelle 1: Im Rahmen des Monitorings untersuchte Biozide**

Stoff	Kürzel	CAS-Nr.	Hauptgruppe nach BiozidVO	Bestimmungsgrenze in µg/l	Produktart nach BiozidVO
1,2-Benzisothiazolinon	BIT	2634-33-5	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,010	PT 2, 6, 9, (10), 11, 12, 13
2-Methyl-3-isothiazolinon	MIT	2682-20-4	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,010	PT 2, 4, 6, 11, 12, 13
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	CMIT	26172-55-4	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,010	PT 2, 4, 6, 11, 12, 13
Methyl-Triclosan (TP von Triclosan)	MTC	4640-01-1	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,002	PT (1, 2, 7, 9)
Triclosan	TCS	3380-34-5	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,005	(PT 1, 2, 7, 9)
2-Pyridinsulfonsäure (TP von Na-/Cu-/Zn-Pyrythion)	PSA	15103-48-7	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling	0,020	PT 2, 3, 6, 7, 9, 10, 13, 21
Acetamiprid	AMP	135410-20-7	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	PT 18
Brodifacoum	BDF	56073-10-0	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	PT 14
Bromadiolon	BMN	28772-56-7	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,005	PT 14
Clothianidin	CLN	210880-92-5	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	PT 8 (bis 01/2020), 18

Stoff	Kürzel	CAS-Nr.	Hauptgruppe nach BiozidVO	Bestimmungsgrenze in µg/l	Produktart nach BiozidVO
Deltamethrin	DEL	52918-63-5	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,002	PT 18
Difenacoum	DFM	56073-07-5	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	PT 14
Esbiothrin*	ESB	260359-57-7	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,010	(PT 18)
Esfenvalerat	EFV	66230-04-4	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,002	(PT 18)
Etofenprox	EFX	80844-07-1	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,01	PT 18
Fipronil	FIP	120068-37-3	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	(PT 18)
Imidacloprid	IMI	138261-41-3	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,001	PT 18
Piperonylbutoxid	PBO	51-03-6	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,005	PT 18
Tetramethrin	TTM	7696-12-0	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,010	PT 18
Transfluthrin*	TFL	118712-89-3	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,002	PT 18
Permethrin*	PMN	52645-53-1	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel	0,002	PT 8, 18
Permethrinsäure (TP von Permethrin)	PMNS	55701-05-8	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel	0,050	PT 8, 18
Thiamethoxam	THM	153719-23-4	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel	0,001	(PT 8), 18
1,2,4-Triazol (TP von Propiconazol + Tebuconazol)	1,2,4TZL	288-88-0	Schutzmittel	0,10	PT 7, 8, 9, 10
2-Aminobenzimidazol (TP von Carbendazim)	2AB	934-32-7	Schutzmittel	0,010	PT 7, (9), 10
2-Hydroxyterbutylazin (TP)	TBYH	66753-07-9	Schutzmittel	0,005	PT 7, 9, 10
2-Octyl-3-isothiazolinon*	OIT	26530-20-1	Schutzmittel	0,001	PT 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13
3-Phenoxybenzoesäure	3-PBA	3739-38-6	Schutzmittel	0,01	PT 8, 18

Stoff	Kürzel	CAS-Nr.	Hauptgruppe nach BiozidVO	Bestimmungsgrenze in µg/l	Produktart nach BiozidVO
Bifenthrin	BFT	82657-04-3	Schutzmittel	0,010	PT 8 (bis 01/2023)
Carbendazim*	CARB	10605-21-7	Schutzmittel	0,001	PT 7, (9), 10
Chlorfenapyr	CFR	122453-73-0	Schutzmittel	0,005	PT 8
Diuron*	DIU	330-54-1	Schutzmittel	0,001	PT 7, 10
Diuron-desmethyl (TP)	DIUD	3567-62-2	Schutzmittel	0,001	PT 7, 10
Isoproturon	ISO	34123-59-6	Schutzmittel	0,001	PT 7, 10
Propiconazol*	PCZ	60207-90-1	Schutzmittel	0,001	PT 7, 8, 9
Tebuconazol*	TCZ	107534-96-3	Schutzmittel	0,001	PT 7, 8, 10
Terbutryn*	TBY	886-50-0	Schutzmittel	0,001	PT 7, 9, 10
Terbutryn-desethyl (TP)	TBYD	30125-65-6	Schutzmittel	0,001	PT 7, 9, 10
Terbutryn-sulfoxid (TP)	TBYS	82985-33-9	Schutzmittel	0,001	PT 7, 9, 10
Thiabendazol*	THIA	148-79-8	Schutzmittel	0,001	PT 7, 8, 9, 10
Thiaclopid	THCL	111988-49-9	Schutzmittel	0,001	(PT 8)
Cypermethrin*	CYP	52315-07-8	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	0,002	PT 8, 18

TP = Transformationsprodukt (zugelassen)

\*zusätzliche Analytik in Feststoff, (nicht/nicht länger für diese PT)

**Tabelle 2: Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 22 Produktarten (PT) gemäß Biozidverordnung EU 528/2012**

Nr.	Beschreibung
<b>HG 1</b>	<b>Desinfektionsmittel</b>
PT 1	Menschliche Hygiene
PT 2	Desinfektionsmittel und Algenbekämpfungsmittel, die nicht für eine direkte Anwendung bei Menschen und Tieren bestimmt sind
PT 3	Hygiene im Veterinärbereich
PT 4	Lebens- und Futtermittelbereich
PT 5	Trinkwasser
<b>HG 2</b>	<b>Schutzmittel</b>
PT 6	Schutzmittel für Produkte während der Lagerung
PT 7	Beschichtungsschutzmittel
PT 8	Holzschutzmittel
PT 9	Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
PT 10	Schutzmittel für Baumaterialien
PT 11	Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen
PT 12	Schleimbekämpfungsmittel
PT 13	Schutzmittel für Bearbeitungs- und Schneidflüssigkeiten
<b>HG 3</b>	<b>Schädlingsbekämpfungsmittel</b>
PT 14	Rodentizide
PT 15	Avizide*
PT 16	Bekämpfungsmittel gegen Mollusken und Würmer und Produkte gegen andere Wirbellose*
PT 17	Fischbekämpfungsmittel*
PT 18	Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden
PT 19	Repellentien und Lockmittel
PT 20	Produkte gegen sonstige Wirbeltiere*
<b>HG 4</b>	<b>Sonstige Biozidprodukte</b>
PT 21	Antifouling-Produkte
PT 22	Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie

\* Diese Produktarten können gemäß § 4 der Biozid-Zulassungsverordnung (ChemBiozidZuV) in Deutschland nicht zugelassen werden

### 3.1.2 Probenvorbereitung und Analyseverfahren

#### Wasserproben

Die Wasserproben wurden jeweils in zwei 2 l-Braunglasflaschen und einem 100 ml PE-Fläschchen an das TZW geliefert. Das Wasser in der PE-Flasche wurde für die Schwermetallanalytik des Hauptvorhabens verwendet und zur Stabilisierung mit 1 ml Salpetersäure versetzt. Alle Proben wurden nach ihrem Eintreffen am TZW kühl und dunkel gelagert.

#### Feststoffproben

Die Feststoffproben wurden am KIT auf eine Korngröße < 2 mm gesiebt und bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die Proben in Aluminiumdöschen abgefüllt und zum TZW gebracht. Dort wurden die Sedimentproben kühl und dunkel gelagert. Für die Analytik wurden die Proben ohne weitere Vorbereitung eingesetzt.

#### 3.1.2.1 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Wasserproben - Direktverfahren

Die Bestimmung eines Teils der Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte aus wässrigen Proben erfolgte mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS-MS) nach Direktinjektion. Die Wasserproben wurden mit einer methanolischen Lösung verschiedener isotopen-markierter interner Standards versetzt. Die wichtigsten Parameter der Analytik sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 3: HPLC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten**

Parameter	
HPLC-System	HPLC 1290 (Agilent Technologies)
Injektionsvolumen	100 µl
Trennsäule	Luna Omega Polar C18, 100 mm x 2,1 mm; 1,6 µm (Phenomenex)
Temperatur	30 °C
Eluenten	A: HPLC-Wasser + 0,1 % Ameisensäure B: Methanol + 0,1 % Ameisensäure
Eluentenprogramm	0 min: 98 % A 2 % B 3 min: 98 % A 2 % B 7 min: 0 % A 100 % B 14 min: 0 % A 100 % B 15 min: 98 % A 2 % B 20 min: 98 % A 2 % B
Fluss	0,2 ml/min
MS-MS-System	API 5500 (SCIEX)
Interface	Elektrospray (ESI)



Parameter	
Ionisierungsmodus	positiv/negativ
Ionisierungsspannung	+5500 V/-4500 V

**Tabelle 4: Precursor- und Produkt-Ionen für die Detektion von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten**

Stoff	Precursor-Ion (m/z)	Produkt-Ion I (m/z)	Produkt-Ion II (m/z)	Ionisierungsmodus
1,2,4-Triazol	70,0	43,0	28,1	positiv
2-Aminobenzimidazol	134,1	91,9	65,0	positiv
1,2-Benzisothiazolinon	152,1	133,9	108,8	positiv
2-Methyl-3-isothiazolinon	116,0	100,9	70,9	positiv
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	150,0	115,0	86,9	positiv
Permethrinsäure	208,9/206,9	37,0	35,0	negativ
3-Phenoxybenzoesäure	212,9	93,0	65,1	negativ
2-Pyridinsulfonsäure	159,9	95,9	77,9	positiv

### 3.1.2.2 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und Transformationsprodukten – Anreicherungsverfahren

Die Bestimmung eines weiteren Teils von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten erfolgte aus der Gesamtwasserprobe mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS-MS) nach Anreicherung. Der Anreicherungsschritt wurde durch Verdampfen des Wassers in einem Vakuumkonzentrator der Firma Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH realisiert. Vor dem Anreicherungsschritt wurden die Proben mit einer methanolischen Lösung verschiedener isotopen-markierter interner Standards versetzt. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC-MS-MS-Analyse sind in Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengestellt.

**Tabelle 5: Anreicherungsbedingungen für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten in Wasserproben**

Parameter	
Probenvolumen	10 ml

Parameter	
pH-Wert	original
Vakuumkonzentrator	Firma Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH
Behandlung des Trockenrückstands	Aufnahme in 10 ml Acetonitril 10 min Ultraschallbehandlung Einengen zur Trockne Aufnahme in 40 µl Acetonitril + 160 µl HPLC-Wasser

**Tabelle 6: HPLC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten**

Parameter	Bedingung/Umsetzung
HPLC-System	HPLC 1290 (Agilent Technologies)
Injektionsvolumen	30 µl
Trennsäule	X-Bridge Peptide BEH C18, 150 mm x 2,1 mm; 3,5 µm (Waters)
Temperatur	30 °C
Eluenten	A: HPLC-Wasser + 1 mM Ammoniumformiat + 0,1 % Ameisensäure B: Methanol + 1 mM Ammoniumformiat + 0,1 % Ameisensäure
Eluentenprogramm	0 min: 90 % A 10 % B 19 min: 0 % A 100 % B 24 min: 0 % A 100 % B 25 min: 90 % A 10 % B 30 min: 90 % A 10 % B
Fluss	0,2 ml/min
MS-MS-System	API 5500 (SCIEX)
Interface	Elektrospray (ESI)
Ionisierungsmodus	positiv/negativ
Ionisierungsspannung	+5500 V/-4500 V

**Tabelle 7: Precursor- und Produkt-Ionen für die Detektion von Biozid-Wirkstoffen und -Transformationsprodukten**

Stoff	Precursor-Ion (m/z)	Produkt-Ion I (m/z)	Produkt-Ion II (m/z)	Ionisierungsmodus
Acetamiprid	225,1	128,1	75,0	positiv
Brodifacoum	524,9	336,9	178,1	positiv
Bromadiolon	510,9	277,0	250,8	positiv
Carbendazim	192,2	132,0	89,9	positiv
Clothianidin	250,0	169,0	131,9	positiv
Difenacoum	445,0	257,0	179,1	positiv
Diuron	233,0	71,9	46,2	positiv
Diuron-desmythyl	218,9	161,9	126,9	positiv
Etofenprox	394,1	359,0	106,9	positiv
Fipronil	436,8	367,9	289,9	positiv
2-Hydroxyterbutylazin	212,0	155,9	85,9	positiv
Imidacloprid	256,1	209,1	84,0	positiv
Isoproturon	207,2	72,1	46,1	positiv
2-Octyl-3-isothiazolinon	214,2	71,0	43,1	positiv
Piperonylbutoxid	356,1	177,2	119,0	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
Thiacloprid	253,0	126,0	72,9	positiv
Thiamethoxam	292,0	211,1	132,0	positiv
Triclosan	288,9/286,9	37,0	35,0	negativ

### 3.1.2.3 Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben mittels Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie

Für eine weitere Anzahl an Stoffen erfolgte die Bestimmung mittels Gaschromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS-MS) nach flüssig-flüssig-Extraktion mit Cyclohexan in Anlehnung an das in DIN 38407, Teil 37 beschriebene Verfahren. Vor der Extraktion wurden die Wasserproben mit einer Lösung verschiedener isotopen-markierter interner Standards in Cyclohexan sowie 50 ml Aceton versetzt. Nach Vorbehandlung der Proben im Ultraschallbad (15 min) erfolgte die flüssig-flüssig-Extraktion mit Cyclohexan für 30 min unter starkem Rühren mittels Magnetrührer. Der Lösemittelextrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und abschließend eingengt.

In Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 10 sind die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und GC-MS-Analyse zusammengefasst.

**Tabelle 8: Anreicherungsbedingungen für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben**

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

**Tabelle 9: GC-MS-MS-Parameter für die Bestimmung von Biozid-Wirkstoffen in Wasserproben**

Parameter	
GC-MS-MS-System	7890B / 7010B (Agilent Technologies)
Injektor	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm	60 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen	1 µl
Trennsäule	Zebon ZB-1HT, 15 m x 0,25 mm x 0,1 µm (Phenomenex)
Trärgas	Helium

Parameter	
Temperaturprogramm	60 °C (1 min) 10 °C/min auf 300 °C (5 min)
Scan-Modus	EI-MRM

**Tabelle 10: Precursor- und Produkt-Ionen für die Analyse von Biozid-Wirkstoffen**

Stoffe	Precursor-Ion I m/z	Produkt-Ion I m/z	Precursor-Ion II m/z	Produkt-Ion II m/z
Bifenthrin	181,1	166,1	181,1	165,1
Chlorfenapyr	364,1	364,1	247,1	247,1
Cypermethrin	181,1	152,1	163,0	127,1
Deltamethrin	252,9	173,9	250,9	172,0
Esbiothrin	136,1	121,1	136,1	93,0
Esfenvalerat	419,1	125,0	225,1	119,0
Methyltriclosan	302,0	252,0	252,0	189,0
Permethrin	183,1	168,1	183,1	153,1
Tetramethrin	164,1	135,0	164,1	107,0
Transfluthrin	335,1	163,0	163,0	127,0

## **3.2 Monitoring**

### **3.2.1 Beprobungskonzept**

In der Rheinebene gelegen, stellt die Stadt Karlsruhe die Flussauen als typischen Siedlungsraum mit einer Mischung aus Industrie und Wohnnutzung dar. Die hohe Anzahl an Einleitstellen sowie die Verschlechterung der Gewässergüte im Stadtgebiet boten das Potential relevante Erkenntnisse in Bezug zu urbanen Biozideinträge in Gewässer zu gewinnen. Zudem bot sich die Alb in Karlsruhe durch ihre Nähe zum KIT und die Kooperation mit der Stadt Karlsruhe als Monitoringstandort an.

Die Wahl der Probenahmestandorte erfolgte daraufhin, um sowohl die Entwicklung im Verlauf des Gewässers untersuchen zu können, als auch die Vielzahl und Bandbreite auftretender urbaner Einleitstellen im Sinne der Vorhabensziele abdecken zu können.

Um einen ausreichend großen und robusten Datenumfang je Standort erzeugen zu können, sollten die Standorte mit einer Probenahmeausrüstung versehen werden. Dies sollte die Entnahme von möglichst repräsentativen (Ereignis-)Mischproben über einen ausreichend langen Zeitraum ermöglichen, was durch eine Gesamtlaufzeit des Monitorings von über zwei Jahren erreicht werden konnte.

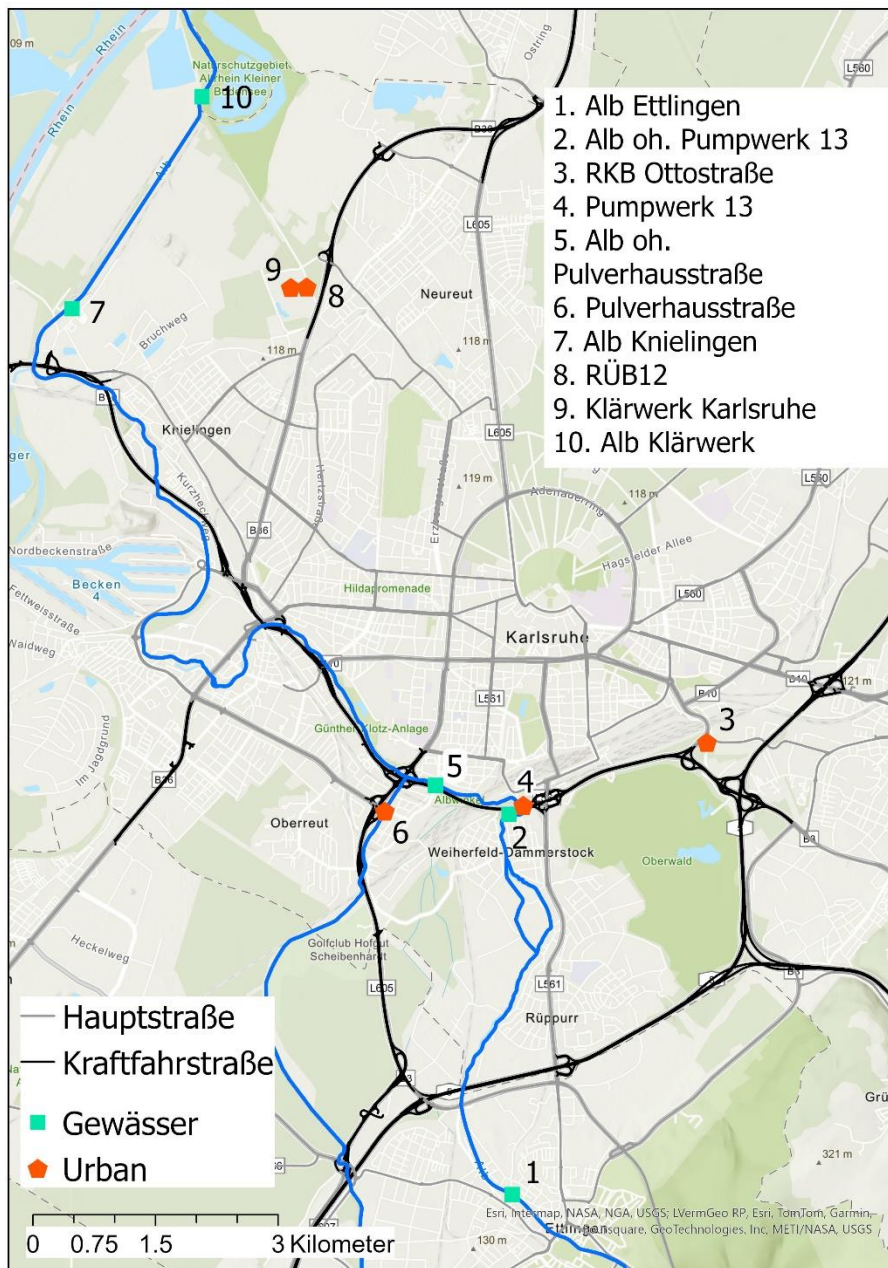
Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der ereignisscharfen Beprobung an urbanen Einleitstandorten und der Beprobung des Gewässers in Zusammenhang mit Regen- bzw. Trockenwetterperioden.

### 3.2.2 Probenahmestandorte

Zur Erreichung der Ziele des Monitorings wurden in Zusammenarbeit mit dem Tiefbauamt Karlsruhe im Stadtgebiet 10 Probenahmestellen geplant und, wo nötig, neu aufgebaut.

Nachfolgend werden die Probenahmestellen detaillierter beschrieben. Zur Übersicht sind die Standorte in Abbildung 1 (Gewässerstandorte in türkis) dargestellt.

Abbildung 1: Karte der Messstellen in Karlsruhe



Quelle: Eigene Abbildung (KIT IWU) unter Verwendung von OpenStreetMap-Shapefiles (Geofabrik GmbH & OpenStreetMap Contributors 2018: <https://download.geofabrik.de/europe/germany.html>) und ESRI-Grundkarten (Esri, Airbus DS, USGS, NGA, NASA, CGIAR, N Robinson, NCEAS, NLS, OS, NMA, Geodatastyrelsen, Rijkswaterstaat, GSA, Geoland, FEMA, Intermap, TomTom, Garmin, FAO, NOAA, USGS, © OpenStreetMap contributors, and the GIS User Community)

### **Standort 1: Alb Ettlingen (Gewässer)**

Um den Einfluss der urbanen Abflusskomponenten auf die Gewässerqualität abschätzen zu können, wurde als Referenz ein Standort an der Alb vor Durchquerung des städtischen Gebiets von Karlsruhe benötigt.

Hierzu wurde ein bereits seit Februar 2017 bestehender und ausgestatteter Probenahmestandort an der Alb in Ettlingen genutzt, wodurch umfangreiches Vorwissen zum Standort vorhanden war. Zwar liegt, wie eingangs beschrieben, der Probenahmestandort in der Ortslage in Ettlingen und sowohl innerhalb von Ettlingen als auch oberhalb im Albthal sind anthropogene Einflüsse vorhanden. Jedoch hat die Alb bis zur Messstelle den großstädtischen Raum Karlsruhe noch nicht durchflossen und wurde daher als Referenzpunkt oberhalb des Stadtgebiets Karlsruhe gewählt. Weiterhin liegt dieser direkt neben dem Abflusspegel „Ettlingen, Alb“, wodurch die Verknüpfung mit Abflussinformationen gesichert und zuverlässig ist.

### **Standort 2: Alb oberhalb Pumpwerk 13 (Gewässer)**

Der Standort 2 ist eine weitere Probenahmestelle an der Alb und wurde neu errichtet und ausgestattet. Dieser Standort wurde so gewählt, um als Referenzpunkt in unmittelbarer Nähe vor der Einleitung aus dem Pumpwerk 13 (Standort 4) den Status des Gewässers an dieser Stelle mit der Einleitung in Verbindung setzen zu können.

### **Standort 3: Regenklärbecken (RKB) Ottostraße (Trennsystem)**

Das RKB Ottostraße bot sich als Probenahmestandort an, um den Einfluss der Regenwassereinleitungen zu untersuchen. Es deckt ein im Trennsystem entwässertes Einzugsgebiet von 49 ha (befestigte Fläche) ab und eignet sich aufgrund der Einzugsgebietscharakteristika dazu, Regenwasser mit städtischem und industriellem Herkunftsbereich zu beproben.

Der Standort wurde bereits im Rahmen des Kläranlagen-Monitorings beprobt (siehe Toshovski et al. 2020 und Fuchs et al. 2020). Somit waren Vorkenntnisse zum Standort vorhanden und der Standort war bereits mit einer Probenahmeeinrichtung ausgestattet. Im Lauf des Vorhabens wurde der Ort der Probenahme an der Ottostraße vom Ablauf an den Zulauf verlegt. Somit konnten nicht nur die durch Sedimentation behandelten Abflüsse aus dem Becken beprobt werden, sondern auch der unbehandelte Trennsystemabfluss, welcher eher dem Normalfall in Regenwassereinleitungen entspricht.

### **Standort 4: Pumpwerk 13 (gemischte Herkunftsbereiche)**

Das Pumpwerk 13 liegt nördlich des Ortsteils Weiherfeld-Dammerstock. Hier wird in einem Einlauf unterhalb der Südtangente Wasser aus verschiedenen Quellen eingeleitet. An das Pumpwerk sind diverse Gebiete angeschlossen, so unter anderem das Regenklärbecken in der Ottostraße (Trennsystem) und die Ortsteile Weiherfeld/Dammerstock. Neben einem Regenklärbecken im Dauerstau befindet sich im Pumpwerk 13 auch ein zweites Becken, was nicht dauerhaft gefüllt ist, sondern abhängig von den auftretenden Niederschlagsmengen gefüllt wird und überläuft. Die Entnahme der Proben erfolgte hier aus dem gemeinsamen Ablaufgerinne beider Becken.

Im Gewässerverlauf durch das Stadtgebiet stellt das Pumpwerk 13 den größten Einleiter dar und ist somit als äußerst relevant anzusehen. Weiterhin bot der Standort aufgrund der gemischten Herkunftsbereiche und der Verbindung zu Standort 2 und 3 (RKB Ottostraße) die Möglichkeit stoffliche und zeitliche Dynamiken zu untersuchen.



#### **Standort 5: Alb oberhalb Pulverhausstraße (Gewässer)**

Der Standort 5 ist als weitere Gewässerstelle an der Katzenbrücke (Bulacher Straße) an der Alb oberhalb des Zuflusses des Malscher Landgrabens (und somit der Regenwassereinleitung Pulverhausstraße) gelegen. Auch dieser Standort wurde neu errichtet und gezielt in Zusammenhang mit nachfolgenden Einleitungen gesetzt.

#### **Standort 6: Regenwassereinleitung Pulverhausstraße (Straßenabfluss)**

Der Standort befindet sich am Malscher Landgraben, welcher die Pulverhausstraße und die Südtangente unterquert und anschließend in die Alb mündet. In diesen leitet auf Höhe der Unterquerung der Pulverhausstraße ein Regenwasserkanal ein, der den umliegenden Teil der Pulverhausstraße im Trennsystem entwässert. Hier konnten insbesondere die Emissionen stark befahrener Straßen beprobt werden, da mit der Pulverhausstraße eine Verkehrsstraße der Belastungsklasse 3 vorliegt und reine Straßenabflüsse ohne Einfluss sonstiger Siedlungsbereiche anfallen.

#### **Standort 7: Alb Knielingen (Gewässer, Stichproben)**

Als 7. Standort wurde im Laufe des Monitorings eine Stelle an der Alb westlich von Knielingen gewählt. Dieser Standort wurde nicht mit einer Probenahmeausrüstung ausgestattet, sondern diente dazu, mittels einer geringen Anzahl an Stichproben, welche händisch direkt aus dem Flusswasser entnommen wurden, ein Screening für den Zustand der Alb nach Durchquerung des Stadtgebiets durchzuführen.

#### **Standort 8: Regenüberlaufbecken (RÜB) 12 (Mischsystem)**

Das RÜB 12 befindet sich auf dem Gelände des Klärwerks Karlsruhe. Ein Großteil der Mischwasserbehandlung des Stadtgebiets von Karlsruhe findet über dieses Regenüberlaufbecken statt, was die Möglichkeit eröffnete an diesem Punkt einen Großteil der Mischwasserüberlauf-Emissionen von Karlsruhe in die Alb zu erfassen (ca. 85 % der über RÜBs entlasteten Wassermenge im Stadtgebiet Karlsruhe).

#### **Standort 9: Klärwerk Karlsruhe (KA-Ablauf)**

Das Klärwerk Karlsruhe behandelt das Schmutzwasser des gesamten Stadtgebiets und leitet anschließend in die Alb ein. Um auch den Herkunftsbereich Schmutzwasser abzudecken, wurden zusätzlich zu den Einleitern im Gewässerverlauf auch Proben am Ablauf des Klärwerks entnommen

#### **Standort 10: Alb Klärwerk Karlsruhe (Gewässer, Stichproben)**

Standort Nr. 10 wurde ebenfalls im Lauf des Monitorings gewählt und liegt an der Alb kurz unterhalb des Zuflusses des Sammelkanals der Kläranlage Karlsruhe. Der Standort wurde so gewählt, um den Einfluss der Kläranlage auf das Gewässer stichprobenartig mit zu erfassen.

### **3.2.3 Ausrüstung der Probenahmestandorte**

Sowohl für die **Gewässerstandorte** als auch die **Regen- und Mischwassereinleitungen** sollten großvolumige Mischproben ereignisbezogen entnommen werden. Zur Entnahme der volumenproportionalen Ereignis-Mischproben wurden an den Messstandorten Feststoffsammler installiert. An den Standorten in Ettlingen (Alb) und am RKB Ottostraße, waren bereits Feststoffsammler aus vorangegangenen Projekten vorhanden.

Die Verwendung von Feststoffsammlern mit großvolumigen Sammel tanks erlaubt die Entnahme großer Wassermengen aus einem beliebig einstellbaren Zeitraum. Damit eignen sich die Feststoffsammler zum einen dazu, größere Niederschlagsereignisse in Gänze zu erfassen, zum anderen wird durch das große Volumen eine ausreichend große Menge an Partikeln für detailliertere Feststoffanalysen ermöglicht.

Die Feststoffsammler bestehen aus einem Sammelbehälter aus Edelstahl mit einem Volumen von 1.000 Litern. Durch eine Steuereinheit wird eine volumenproportionale Probenahme ausgelöst. Je nach Standort und Gegebenheiten können verschiedene Methoden/Quellen für Abflusssignale, bspw. die vorhandene Abflussmengenmessung am RÜB 12, herangezogen und mit der Steuerungseinheit gekoppelt werden. Diese aktiviert den gemessenen Abflüssen entsprechend die Pumpvorgänge, welche Teilproben aus dem abfließenden Wasser entnehmen und in den Sammel tank befördern.

Wichtigste Komponenten:

- ▶ Edelstahltank, Volumen 1.000 L (Feststoffsammler)
- ▶ Druck-/Ultraschallsonde oder bereits vorhandenes Abflusssignal
- ▶ Steuereinheit
- ▶ Tauch- bzw. Schlauchpumpe zur Wasserentnahme
- ▶ Tauchpumpe zur Homogenisierung des Probematerials
- ▶ Holzhütte oder anderweitige Einhausung zum Schutz der Messvorrichtung
- ▶ Schwimmerschalter zur Füllstandsmessung im Edelstahltank
- ▶ 3-Wege-Ventil zur Durchspülung des Pumpschlauchs vor Entnahme der Teilproben

Der **Kläranlagenablauf** wurde mit den vorhandenen Probenahme- und Messeinrichtungen des Klärwerks Karlsruhe untersucht (Durchflussmessung, automatischer Probenehmer). Aufgrund besonderer Gegebenheiten – eine dauerhafte Stromversorgung war nicht gewährleistet – wurde am **Standort 6** (Pulverhausstraße) mit einem handelsüblichen automatischen Probenehmer gearbeitet. Dieser wurde mit einer Batterie betrieben und nachts über die Straßenbeleuchtung mit Strom versorgt. Dennoch wurden auch hier volumenproportionale Ereignismischproben entnommen.

### 3.2.4 Probenahme

Die Probenahme begann testweise am Standort RKB Ottostraße im Frühjahr 2021 zum Zweck der Erprobung der analytischen Verfahren. Das Monitoring an allen Standorten startete dann nach Fertigstellung der Aufbauarbeiten im Herbst 2021 und wurde bis einschließlich Ende 2023 durchgeführt, wodurch ein Zeitraum von etwas über zwei Jahren abgedeckt wurde.

Bei der ursprünglich geplanten Parameterliste (Spurenstoffe inklusive Biozide) war eine Anzahl von insgesamt 130 Proben für die Analyse am TZW vorgesehen, zunächst mit einem Fokus rein auf der Entnahme homogenisierter Wasserproben.

### Anzahl Proben und Aufteilung

Eine initiale Aufteilung der Proben für die Schadstoffuntersuchungen wurde darauf basierend wie folgt vorgenommen (siehe auch Tabelle 11):

- ▶ 12 x 7-Tage-Mischproben im Ablauf des Klärwerks Karlsruhe
- ▶ Je 10 Ereignis-Proben für die Standorte an Regen- und Mischwassereinleitungen sowie die Gewässerstandorte
- ▶ Je Gewässerstandort 3 Proben während Niedrigwasserbedingungen
- ▶ 39 Proben als Puffer, die darüber hinaus gezielt für einzelne Standorte, Situationen oder Fragestellungen verwendet werden können

**Tabelle 11: geplante standortsbezogene Probenaufteilung**

Standort	Verwendung	Anzahl Proben
Klärwerk Karlsruhe	7-Tage-Mischproben	12
7 Feststoffsammler (Regen-/Mischwassereinleitungen, Gewässer)	Beprobung von jeweils 10 Ereignissen	70
3 Gewässerstandorte	Jeweils 3 Proben zu Niedrigwasserbedingungen	9
Alle Standorte	Gezielte Erweiterung der Beprobung für bestimmte Standorte/Situationen	39
<b>Summe</b>		<b>130</b>

Im Laufe der Untersuchung wurden zu mehreren Zeitpunkten Zwischenauswertungen durchgeführt und mit den Projektbeteiligten besprochen. Dabei wurden mehrere für die Beprobungsstrategie relevante Faktoren diskutiert:

- ▶ Die Inbetriebnahme der 4. Reinigungsstufe am Klärwerk Karlsruhe: die 4. Reinigungsstufe (Pulveraktivkohle-Adsorptionsanlage) wurde im Sommer 2022 in Betrieb genommen. Dies beeinflusst die Spurenstoff-Konzentrationen für die im Klärwerksablauf entnommenen Proben. Da die 4. Reinigungsstufe im Zuge des Monitorings jedoch noch nicht kontinuierlich und fehlerfrei lief, bestand hier das Problem der fehlenden Interpretierbarkeit der entstehenden Analyseergebnisse. Folglich wurde die Probenahme am Klärwerk eingestellt, die verbleibenden sechs Proben sollten umgenutzt werden
- ▶ Zum Zeitpunkt der Zwischenauswertung konnten mehrere Stoffe an keinem der Standorte bzw. in keiner Probe nachgewiesen werden. Neun Stoffe, darunter die Biozide 3-Phenoxybenzoesäure, Brodifacoum, Bromadiolon, Difenacoum, Chlorfenapyr und Etofenprox, wurden daraufhin von der Parameterliste gestrichen. Dadurch konnten in der Analyse Geldmittel eingespart werden, die für eine Erweiterung der Probenanzahl genutzt wurde
- ▶ Die Probenahme am Ablauf des RKB Ottostraße konnte bereits mit der angepeilten Probenanzahl abgeschlossen werden. In Deutschland ist bislang die Behandlung von Mischwasser in Regenüberlaufbecken deutlich stärker ausgebaut als die Behandlung von

Regenwasser durch Regenklärbecken im Trennsystem - zum Vergleich: 2019 waren in Deutschland 4.427 Regenklärbecken in Betrieb gegenüber 26.504 Regenüberlaufbecken (Statistisches Bundesamt (Destatis) 2023). Somit kann für das Trennsystem die unbehandelte Einleitung anfallenden Regenwassers eher als Normalfall angesehen werden. Für diese Einleitsituationen fehlen bislang jedoch häufig belastbare Konzentrationsdaten, insbesondere für Spurenstoffe. Darum wurde der Probenahmestandort an den Zulauf des RKB verlegt, um hier Proben des unbehandelten Trennsystem-Abflusses gewinnen zu können.

Zum Diskussionszeitpunkt März 2023 wurde hierdurch in Verbindung mit den ohnehin eingeplanten und teilweise bereits genommenen Erweiterungs-Proben (siehe Tabelle 11) eine Ergänzung bzw. Erweiterung der Beprobung festgelegt:

- ▶ 10 homogenisierte Mischproben vom Zulauf des RKB Ottostraße
- ▶ 3 zusätzliche homogenisierte Mischproben vom Standort Pulverhausstraße
- ▶ 6 Stichproben, aufgeteilt auf die Standorte Alb Knielingen/Alb Klärwerk
- ▶ Je 6 Feststoffproben der Standorte RÜB 12, Ottostraße Zulauf und Pumpwerk 13

Insgesamt ergab sich zum Ende des Monitorings daraus die folgende Aufteilung der Proben mit Analytik am TZW:

**Tabelle 12: Aufteilung der Proben nach Ende des Monitorings**

Standort	Anzahl Homogenisierte Mischproben	Anzahl Feststoffproben
Alb Ettlingen	16	0
<i>Langzeitproben</i>	2	
<i>Trockenwetter</i>	2	
<i>Regenwetter</i>	12	
Alb oh. Pumpwerk 13	17	0
<i>Langzeitproben</i>	4	
<i>Trockenwetter</i>	2	
<i>Regenwetter</i>	11	
Ottostraße Zulauf	10	6
Ottostraße Ablauf	15	0
Pumpwerk 13	14	6
Alb oh. Pulverhausstraße	19	0
<i>Langzeitproben</i>	5	
<i>Trockenwetter</i>	3	
<i>Regenwetter</i>	11	

Standort	Anzahl Homogenisierte Mischproben	Anzahl Feststoffproben
Pulverhausstraße	14	0
Alb Knielingen	3	0
Klärwerk Karlsruhe	6	0
RÜB12	10	7
Alb Klärwerk	1	0

Als Schwelle zur Klassifizierung als Trockenwetterprobe am Gewässer wurde ein medianer Durchfluss von  $1 \text{ m}^3/\text{s}$  im Beprobungszeitraum, geprüft anhand der durchgängig verfügbaren Daten des Pegels Ettlingen, gewählt.

Die Beprobungszeiträume aller Trockenwetterproben lagen im Median unter diesem Abfluss, wobei jeweils eine Trockenwetterprobe sogar einen medianen Abfluss von unter  $0,8 \text{ m}^3/\text{s}$  (MNQ des Pegels Ettlingen) hatte. Die Langzeitproben und Regenwetterproben lagen in den medianen Abflüssen deutlich darüber, wobei vor allem die Regenwetterproben eine große Schwankungsbreite aufwiesen. Basierend auf den Pegeldaten des Pegels Ettlingen lag jedoch auch bei vier Regenwetterproben der Standorte Ettlingen/ Alb oh. Pumpwerk 13 und zwei Regenwetterproben des Standorts Alb oh. Pulverhausstraße der Medianabfluss unter der Schwelle von  $1 \text{ m}^3/\text{s}$ . In allen diesen Fällen gab es in den Beprobungszeiträumen aber Niederschlagsereignisse, die auch in der Pegelganglinie als Ausschläge sichtbar waren, sodass diese Zeiträume als Regenwetter zu klassifizieren waren. Zwei dieser Proben, jeweils vom 29.06.2022 an den Standorten Alb Ettlingen/Alb oh. Pumpwerk 13, waren zunächst als Trockenwetterproben genommen worden. Auf Basis der Niederschlagsdaten (53 mm im Beprobungszeitraum) bzw. Abflussganglinie des Pegels Ettlingen wurden sie nachträglich jedoch als Regenwetterproben eingestuft, sodass für diese beiden Standorte nur zwei Trockenwetterproben verblieben.

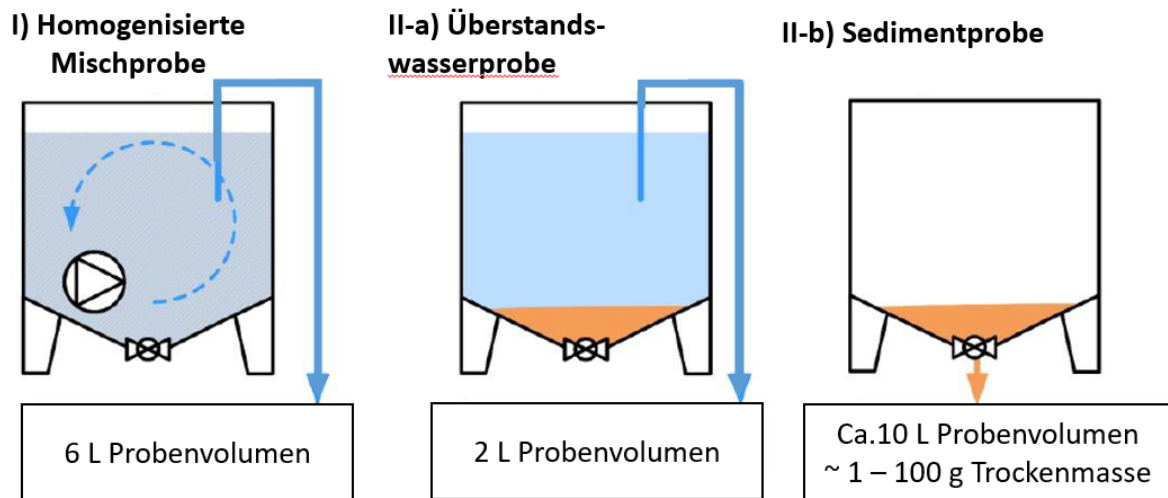
### Probenahmetechniken

Eine schematische Übersicht über die verwendeten Probenahmetechniken für die Spurenstoffproben an den Feststoffsammlern bietet die folgende Abbildung 2.

Für die urbanen Standorte mit Feststoffsammler wurde allgemein angestrebt, nach einem Ereignis so zeitnah wie möglich die homogenisierte Mischprobe aus den Tanks zu entnehmen und zur Analytik in das Labor des Fachbereichs Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütwirtschaft bzw. zum TZW zu bringen. Hierzu wurde mit einer Tauchpumpe nach Füllung des Tanks das entnommene Wasser homogenisiert und anschließend das Probenmaterial in entsprechende Transportgefäße gefüllt (Glas bzw. PE-Flaschen, vorgefertigte Fläschchen für gesonderte Parameter) (Abbildung 3).

Im Fall der begrenzten Anzahl an Feststoffproben, die im Verlauf des Vorhabens zusätzlich noch hinzukamen, wurde die in der Abbildung 2 mit II-a bzw. II-b bezeichnete Technik angewendet. Hierbei wurde das im Tank gesammelte Probenmaterial zunächst für eine Zeit stehen gelassen – in der Regel ein bis zwei Tage. Diese Zeit diente dazu, die Gesamtheit der Feststoffe im Tank am Boden absetzen zu lassen. Anschließend wurde nach Ablassen des Überstandswassers das gesamte abgesetzte Feststoffmaterial entnommen, in eine 10l-Edelstahlkanne überführt und zur Aufbereitung und Analytik in das Labor gebracht.

**Abbildung 2: Darstellung der verschiedenen Techniken der Probenentnahme aus Feststoffsammlern**



Quelle: Eigene Abbildung (KIT IWU), angepasst nach Nickel und Fuchs (2021)

An den Gewässerstandorten wurden zu Beginn des Monitorings Langzeit-Mischproben über einen Beprobungszeitraum von ca. 14 Tagen entnommen. Diese dienen zur Ermittlung einer Hintergrundbelastung des Gewässers. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die Beprobung an den Gewässerstandorten umgestellt. Mit den angestrebten Beprobungszeiträumen von knapp 7 Tagen wurden nun gezielt einzelne Niederschlags-/Hochwasserereignisse beprobt, ebenso wurden auf diese Weise gezielt Proben zu Trockenwetterbedingungen entnommen. Auch an den Gewässerstandorten wurden homogenisierte Mischproben, wie oben beschrieben, entnommen.

Für die Probenahme am Ablauf des Klärwerks Karlsruhe wurde der bereits bestehende automatische Probenehmer des Klärwerks genutzt. In Anlehnung an die bewährte Strategie des Kläranlagen-Monitorings (siehe Toshovski et al. 2020 bzw. Fuchs et al. 2020) wurden hier jeweils 7-Tage-Mischproben erstellt. Hierzu wurde vom Personal des Klärwerks Karlsruhe im Rahmen der regulären täglichen Probenahme zusätzliches Probenmaterial entnommen und eingefroren. Nach Entnahme aller 7 täglichen Proben wurden diese zum TZW gebracht, wo aus den Proben anhand der täglichen Zulaufwassermengen des Klärwerks eine repräsentative Wochen-Mischprobe erstellt wurde und in die Analyse einging.

**Abbildung 3: Entnahme der homogenisierten Mischproben an Feststoffsammlern**



a) Homogenisierung b) Entnahme und c)/d) Abfüllung in die Probengefäße

Quelle: Eigene Abbildung (KIT IWU)

Die Proben am Standort 7 (Alb Knielingen) wurden als Stichproben genommen. Hierbei wurden mit einem Teleskopstab + Becher einzelne Proben jeweils als Schöpfprobe aus dem fließenden Gewässer entnommen und in die Probengefäße überführt. Für die Proben am Standort Alb Klärwerk wurde entschieden Tagesmischproben zu erstellen. Dazu wurden jeweils zum Vormittag, Mittag und Nachmittag drei Proben in einem Quertransekt (nahe der Ufer sowie mittig) aus dem Gewässer entnommen. Anschließend wurden die neun entnommenen Proben zu einer Gesamprobe vermengt, homogenisiert und daraus die Probengefäße für die Analytik befüllt.

### 3.3 Datenauswertung

#### 3.3.1 Beschreibung der Datenauswertung

Den ersten Schritt in der Datenauswertung bildete die Auswertung hinsichtlich der Nachweishäufigkeit der untersuchten Stoffe. Dies wurde auf Ebene der Einzelstandorte durchgeführt und wird im Ergebnisteil aufgeteilt auf die verschiedenen Abflusskomponenten bzw. Eintragspfade (Gewässer, Regenwasser, Mischwasser, Kläranlage) besprochen. Dabei wurden die Stoffe ihrer Nachweishäufigkeit entsprechend unterschiedlich behandelt. Für Stoffe ohne Nachweis an den jeweiligen Standorten bzw. in den jeweiligen Eintragspfaden konnten keine weitergehenden Auswertungen durchgeführt werden.

Die zweite Rubrik bildeten Stoffe, die selten – d.h. in weniger als 5 % der Proben je Eintragspfad – nachgewiesen wurden. Für sie wurde in der Darstellung der Nachweishäufigkeiten die Nachweishäufigkeit insgesamt für den jeweiligen Eintragspfad wiedergegeben.

Weiterführende Auswertungen wurden für regelmäßig nachgewiesene Stoffe durchgeführt (Nachweis in mehr als 5 % der Proben je Eintragspfad). Für diese Stoffe wurden die Nachweishäufigkeiten der einzelnen Standorte ermittelt und dargestellt. Weiterhin wurden für diese Stoffe die Wertespannen der gemessenen Konzentrationen (Minimum – Maximum) der einzelnen Standorte ermittelt und gesondert dargestellt/besprochen. Dabei wurden für diese und alle weiteren Auswertungen nur tatsächliche Messwerte genutzt, Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden aus den Auswertungen bzw. Abbildungen ausgeschlossen.

Als weiterführende Auswertungen für die Gewässerstandorte wurden Abbildungen für regelmäßig nachgewiesene Stoffe mit Nachweishäufigkeiten von über 50 % erstellt. Zum Vergleich der Konzentrationen zwischen den Standorten bzw. Abflussbedingungen/Grundlast wurden Boxplots genutzt, bei denen der Median-Wert durch den Balken in der Box markiert ist und die Box die mittleren 50 % der Werte umgrenzt.

Auch für Auswertungen hinsichtlich der Saisonalität wurden Boxplots der Konzentrationen je Monat erstellt, dabei wurde über die Standorte hinweg zusammengefasst. Weiterhin wurden Abbildungen der kumulierten relativen Häufigkeiten der Einzelwerte (je Standort) genutzt, um Besonderheiten der jeweiligen Werteverteilungen darzustellen.

Auf dieselbe Art und Weise wurde auch für die Regenwasser-Standorte verfahren. Für die Mischwasserproben bzw. die Proben der Kläranlage Karlsruhe wurden nur Abbildungen der Verteilungen der Einzelwerte je Stoff erstellt, auf Abbildungen zur Saisonalität wurde hier verzichtet, da die Datenkollektive für diese beiden Eintragspfade deutlich kleiner waren und jeweils nicht alle Monate umfassten.

Für die Feststoffproben wurden ebenfalls Nachweishäufigkeiten ermittelt. Weiterhin wurden zum Vergleich der Stoffe/Standorte ebenfalls Boxplots auf Basis der tatsächlichen Messwerte erstellt. Für einen Abgleich mit den Messwerten aus den homogenisierten Mischproben wurden die Feststoffkonzentrationen der Biozide anhand der medianen AFS-Konzentrationen je Standort in Gesamtkonzentrationen in  $\mu\text{g/l}$  umgerechnet.



Hierbei ergab sich die Umrechnung in eine Gesamtkonzentration wie folgt:

$$C_{ges} = \frac{C_{fs} * AFS_{med}}{1000 * 1000}$$

mit  $C_{ges}$  = Gesamtkonzentration [ $\mu\text{g/l}$ ],  $C_{fs}$  = Konzentration im Feststoff [ $\mu\text{g/kg}$ ] und  $AFS_{med}$  = mediane AFS-Konzentration des Standorts [ $\text{mg/l}$ ].

Für weitere Auswertungen im Rahmen der Diskussion (Kapitel 5) wurden die Konzentrationswerte je Standort/Eintragspfad zu Mediankonzentrationen aggregiert. Die gewässertoxikologische Relevanz der Befunde wurde anhand eines Abgleichs mit gesetzlich festgelegten Umweltqualitätsnormen (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2008) bzw. PNECs, für Stoffe ohne ausgewiesene Umweltqualitätsnormen, durchgeführt. Hierbei wurde für die einzelnen Konzentrationswerte durch eine Gegenüberstellung mit UQN-Konzentration/PNEC ein Risikoquotient errechnet. Risikoquotienten über 1 geben dabei Überschreitungen des genutzten Qualitätsziels (UQN/PNEC) durch eine gemessene Konzentration an.

Zuletzt wurde für relevante Beispielstoffe eine exemplarische Frachtberechnung zur Gegenüberstellung der Frachten am Referenzstandort Alb Ettlingen und beprobten urbanen Einleitern mit direkter Schnittstelle zum Gewässer durchgeführt.

### 3.3.2 Verwendung statistischer Kennwerte

Die Verwendung statistischer Kennwerte im Rahmen der Auswertung und Ergebnisdarstellung dient vorrangig der Analyse aufgetretener Muster bzw. dem Vergleich zwischen Standorten oder anderen relevanten Unter-Datenkollektiven. Sie sind nicht im Sinne repräsentativer bzw. auf andere Standorte oder höhere (räumliche) Aggregationsebenen übertragbarer Kennwerte zu verstehen.

Die Minima und Maxima wurden jeweils direkt aus den Datenkollektiven ermittelt, ohne Berücksichtigung von Werten unter der Bestimmungsgrenze.

Für eine solide Abschätzung anfallender Konzentrationsniveaus, zum Beispiel zum Zweck des Vergleichs verschiedener Standorte/ Eintragspfade, sind insbesondere Zentralwerte der einzelnen Datenkollektive (Messwerte je Standort und Stoff) von Bedeutung. Hierbei bieten sich für gewöhnlich das *arithmetische Mittel* bzw. der *Median* an.

Grundsätzlich sind bei der Abschätzung der Zentralwerte mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Zum einen die Größe der Datensätze: mit im Mittel 13 Messwerten je Standort bzw. Stoff haben die zur Berechnung mittlerer Konzentrationen vorliegenden Datensätze trotz des ausgedehnten Monitorings insgesamt dennoch einen eher geringen Umfang. Dadurch fallen bei der Berechnung des arithmetischen Mittels einzelne sehr hohe/ sehr niedrige Werte umso mehr ins Gewicht.

Hinzu kommt die zu Grunde liegende Verteilung der Daten. Umweltdaten, darunter auch das Auftreten von Partikeln, chemischen Substanzen oder Organismen in der Umwelt, zeigen häufig eine log-normale Verteilung und keine Normalverteilung (Limpert et al. 2001; Dormann 2017). Die Schiefe dieser Verteilungen bedeutet ebenfalls einen starken Einfluss einzelner Werte in der Berechnung des arithmetischen Mittels. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Auswertung der Median als Zentralwert genutzt. Je nach Fragestellung wurden hier verschiedene Datenkollektive zu einem Medianwert aggregiert, bspw. je Standort oder Eintragspfad. Entsprechend ermittelte Mediane wurden in die Abbildungen eingefügt.

## 4 Ergebnisse

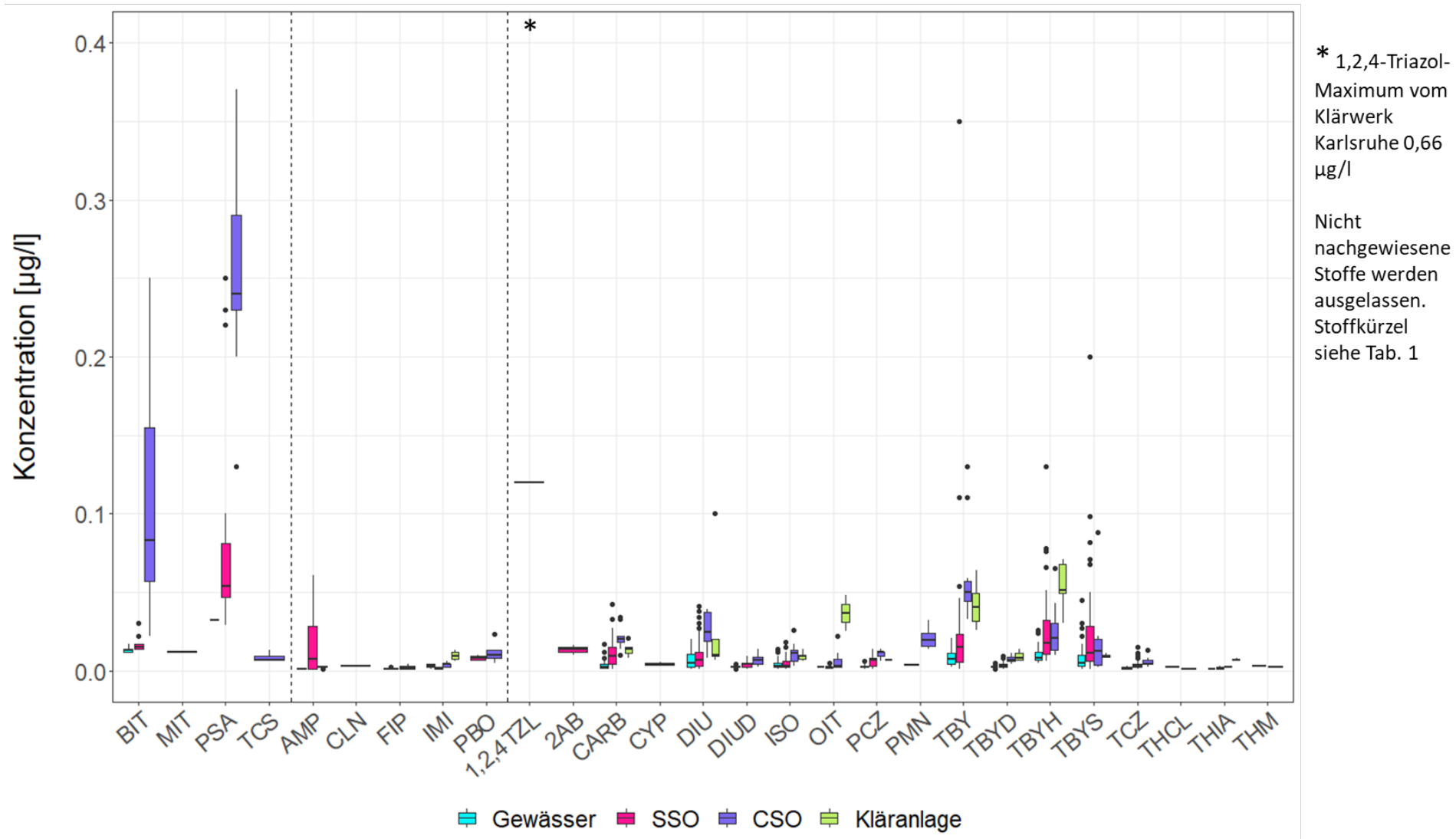
### 4.1 Allgemeine Beschreibung der Ergebnisse

Eine allgemeine Übersicht der gemessenen Biozid-Konzentrationen gruppiert für die Gewässerstandorte bzw. urbanen Eintragspfade gibt Abbildung 4. Von 42 untersuchten Bioziden konnten 27 nachgewiesen werden. Die Desinfektionsmittel wurden vorrangig am RÜB12 gemessen und zeigten dort eine weite Konzentrationsspanne. 2-Pyridinsulfonsäure wurde jedoch auch in den Regenwasserstandorten gemessen, die höchsten Konzentrationen stammen hier größtenteils vom Standort Ottostraße (sowohl Zu- als auch Ablauf).

Bei den Schädlingsbekämpfungsmitteln lagen insgesamt ebenfalls nur für bestimmte Stoffe Nachweise vor, Imidacloprid wurde als einziger in allen Eintragspfaden und dem Gewässer nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden hierbei an der Kläranlage Karlsruhe gemessen, gefolgt vom RÜB12 und den Gewässerstandorten. Die Funde im Regenwasser-Eintragspfad belaufen sich auf einzelne geringere Messwerte vom Standort Pulverhausstraße.

Bei den Schutzmitteln gab es sowohl Stoffe mit nur einzelnen Befunden, hauptsächlich vom Klärwerk Karlsruhe oder RÜB12 (bspw. 1,2,4-Triazol und Thiacloprid), als auch Stoffe, die in allen Eintragspfaden regelmäßig bis häufig nachgewiesen wurden. Dazu zählen beispielsweise Carbendazim, Diuron und Terbutryn. Im Vergleich wurden oftmals die höchsten Konzentrationen am RÜB12 (Diuron, Terbutryn/Terbutryn-Desethyl, Isoproturon, Permethrin) oder am Klärwerk Karlsruhe (2-Octyl-3-isothiazolinon, 2-Hydroxytebutylazin) gemessen. Die Konzentrationen der Gewässer- bzw. Regenwasserstandorte bewegten sich häufig etwas darunter, jedoch wurden auch an den Regenwasserstandorten teils erhöhte Konzentrationen in ähnlichen Bereichen wie am RÜB12/Klärwerk Karlsruhe gemessen (2-Hydroxyterbutylazin, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol). Die höchsten Konzentrationen des Terbutryn-Transformationsprodukts Terbutryn-Sulfoxid stammen größtenteils vom Standort Ottostraße, wo höhere Konzentrationen (Maximum 0,035 µg/l) tendenziell am Zulauf gemessen wurden (Maximum am Ablauf: 0,026 µg/l).

Abbildung 4: Übersicht über die gemessenen Biozidkonzentrationen je Eintragspfad



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

#### 4.1.1 Gewässer

Von den 42 untersuchten Stoffen wurden 25 (siehe Tabelle 13) in keiner Gewässerprobe über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, darunter sind die sechs bereits o.g. Stoffe, welche auch an den übrigen Standorten nie nachgewiesen und daher im Laufe des Vorhabens von der Analytik ausgeschlossen wurden.

**Tabelle 13: Nie nachgewiesen Biozide an den Gewässerstandorten**

Stoff	Hauptgruppe
2-Methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Methyltriclosan	Desinfektionsmittel
Triclosan <sup>1</sup>	Desinfektionsmittel
Brodifacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Bromadiolon	Schädlingsbekämpfungsmittel
Clothianidin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Deltamethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Difenacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esbiothrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esfenvalerat	Schädlingsbekämpfungsmittel
Etofenprox	Schädlingsbekämpfungsmittel
Piperonylbutoxid	Schädlingsbekämpfungsmittel
Tetramethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Transfluthrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
1,2,4-Triazol	Schutzmittel
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel
3-Phenoxybenzoesäure	Schutzmittel
Bifenthrin	Schutzmittel
Chlorfenapyr	Schutzmittel
Cypermethrin, gesamt	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel
Permethrin	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel

Stoff	Hauptgruppe
Permethrinsäure	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel
Thiacloprid	Schutzmittel
Thiamethoxam	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel

<sup>1</sup> nicht mehr als Biozidwirkstoff genehmigt

Weitere drei Stoffe wurden nur selten (< 5 % aller Proben an den Gewässerstandorten) nachgewiesen, davon mit 3,6 % 2-Pyridinsulfonsäure am häufigsten. Die Positivbefunde für 2-Pyridinsulfonsäure stammen von den Standorten Alb Ettlingen und Alb oh. Pumpwerk 13 (jeweils eine Probe) und zeigten jeweils die gleiche Konzentration von 0,032 µg/l. Acetamiprid und 2-Octyl-3-isothiazolinon wurden jeweils in nur einer Probe gefunden.

**Tabelle 14: Selten nachgewiesene Biozide an den Gewässerstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Anteil Messwerte > BG insgesamt [%]
2-Pyridinsulfonsäure	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling	3,6
Acetamiprid	Schädlingsbekämpfungsmittel	1,8
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	1,8

Weitere 14 Stoffe wurden regelmäßig (> 5 % aller Gewässerproben) nachgewiesen, sie sind in Tabelle 15 der Nachweishäufigkeit entsprechend aufgelistet. Unter diesen regelmäßig gefundenen Bioziden befinden sich hauptsächlich Stoffe aus der Hauptgruppe der Schutzmittel, aber auch einzelne Schädlingsbekämpfungsmittel und das Desinfektionsmittel 1,2-Benzisothiazolinon, welches jedoch auch Anwendungen als Schutzmittel hat (siehe Kapitel 3.1).

Die am häufigsten gefundenen Biozide mit einem Anteil von > 50 % Positivbefunden in der Summe der Gewässerproben sind allesamt Stoffe, die als Schutzmittel – insbesondere im Gebäude- und Materialschutzmittelbereich – häufig Anwendung finden (Pajens et al. 2020). Auch Imidacloprid, welches als Insektizid genutzt wird, wurde in über 50 % der Gewässerproben nachgewiesen. Als Neonikotinoid wurde es in der landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfung bis zum Verbot der Anwendung in 2020 als PSM angewendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz in Tierarzneimitteln. Der Stoff zeichnet sich durch hohe Wasserlöslichkeit und Persistenz aus. Gleiches gilt auch für Acetamiprid, Clothianidin und Thiamethoxam – von denen aber lediglich Acetamiprid in einer einzelnen Probe nachgewiesen wurde (Morrissey et al. 2015). Propiconazol wurde in insgesamt 48 % der Gewässerproben gefunden und hat ähnliche Anwendungsbereiche wie die Stoffe Carbendazim, Diuron, Isoproturon und Terbutryn.

Der Anteil der Positivbefunde der übrigen Stoffe reicht von knapp 45 % (2-Hydroxyterbutylazin) bis 9 % (Thiabendazol). Für die mit Feststoffsammlern betriebenen Gewässerstandorte (Ettlingen, oh. Pumpwerk 13 und oh. Pulverhausstraße) fällt auf, dass meist der Anteil der

Positivbefunde im Gewässerverlauf innerhalb des städtischen Gebiets von Karlsruhe rückgängig ist (bspw. Diuron oder Imidacloprid). Die einzige Ausnahme stellt 1,2-Benzisothiazolinon dar. An den zusätzlich mit Stichproben beprobten Standorten wurden die untersuchten Stoffe insgesamt seltener nachgewiesen. Vor dem Hintergrund der Abnahme der Positivbefunde im Gewässerverlauf sind die Nachweise in allen drei Stichproben des Standorts Alb Knielingen für Terbutryn bzw. Terbutryn-Sulfoxid sowie Diuron und Carbendazim hervorzuheben, auch wenn diese drei Stichproben kein ähnlich robustes Datenkollektiv wie an den systematisch mit Feststoffsammlern beprobten Standorten darstellen.

An allen drei Feststoffsammler-Standorten war der Anteil der Positivbefunde in den Regenwetterproben für 2-Hydroxyterbutylazin, Tebuconazol und 1,2-Benzisothiazolinon am höchsten, während diese Stoffe in den Langzeit-/Trockenwetterproben seltener oder nie gefunden wurden. Für viele andere Stoffe zeigte sich ein weniger klares Muster, sodass teilweise mehr Positivbefunde in den Trockenwetterproben (Carbendazim, Isoproturon) vorlagen, teilweise aber auch keine/nur geringfügige Unterschiede der Positivbefundanteile zwischen Trocken-/Regenwetter bestehen (Terbutryn, Terbutryn-Sulfoxid und Diuron). Das wird zudem teils überlagert durch Unterschiede zwischen den Standorten. So wurden die Stoffe Terbutryn/Terbutryn-Sulfoxid, Diuron, Carbendazim, Isoproturon und Imidacloprid am Standort Ettlingen in allen Langzeitproben nachgewiesen, für die Standorte Alb oh. Pumpwerk 13/oh. Pulverhausstraße jedoch seltener in den Langzeitproben im Vergleich zu den Regen-/Trockenwetterproben.

Für die regelmäßig gefundenen Stoffe sind in Tabelle 16 die Wertespanspannen der Konzentrationen (Minimum und Maximum) aufgelistet.

Während sich die Wertespanspannen der drei Gewässerstandorte Ettlingen, oh. Pumpwerk 13 und oh. Pulverhausstraße insgesamt ähneln, sind vor allem die Maximalwerte am Standort Alb Knielingen häufig deutlich geringer.

Für einige der genannten Stoffe kann ein Vergleich zu berichteten Konzentrationen aus der Literatur gezogen werden. Die gemessenen Terbutryn-Konzentrationen decken sich mit den Auswertungen der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023) und liegen im Maximum in etwa im Bereich der von Wicke et al. (2015) an der Panke in Berlin gemessenen Terbutryn-Konzentrationen. Im Vergleich mit Gewässerkonzentrationen aus dem Großraum Paris (im Median 0,001 – 0,003 µg/l, siehe Paijens et al. 2022) lagen die Konzentrationen dieses Vorhabens etwas höher. Jedoch war auch die Bestimmungsgrenze für Terbutryn mit 0,001 µg/l deutlich höher als in der genannten Studie (0,00013 µg/l). Auch die Befunde für Isoproturon ordnen sich auf ähnliche Weise ein.

Für Diuron, Carbendazim und Tebuconazol lagen die Konzentrationen der Alb in der Größenordnung von Paijens et al. 2022 (Carbendazim 0,0007 – 0,017 µg/l; Diuron 0,002 – 0,075 µg/l; Tebuconazol 0,0014 – 0,16 µg/l; 1,2-Benzisothiazolinon 0,0006 – 0,011 µg/l), für 1,2-Benzisothiazolinon etwas höher. Für Carbendazim liegt eine gute Übereinstimmung mit den baden-württembergweit erhobenen Gewässerkonzentrationen vor (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023).

Bei Wicke et al. (2015) lagen die berichteten Konzentrationen für diese vier Biozide jeweils etwas höher als im Rahmen dieses Vorhabens, die Maxima dieses Vorhabens decken sich eher mit den an der Panke gemessenen Mittelwerten. Eine Erklärung bieten die deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen in diesem Vorhaben.

**Tabelle 15: Regelmäßig nachgewiesene Biozide an den Gewässerstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Alb Ettlingen	Alb oh. PW 13	Alb oh. Pulverhausstraße	Alb Knielingen	Alb Klärwerk
		n = 16 Anteil > BG [%]	n = 17 Anteil > BG [%]	n = 19 Anteil > BG [%]	n = 3 Anteil > BG [%]	n = 1 Anteil > BG [%]
Terbutryn	Schutzmittel	100	94	90	100	100
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	94	94	90	100	100
Diuron	Schutzmittel	94	94	84	100	0
Carbendazim	Schutzmittel	88	88	79	100	0
Isoproturon	Schutzmittel	88	88	79	33	0
Imidacloprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	56	59	42	67	0
Propiconazol	Schutzmittel	56	53	47	0	0
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	50	47	47	0	0
Tebuconazol	Schutzmittel	38	29	21	33	0
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	31	29	21	0	0
Desmethyldiuron	Schutzmittel	31	24	21	0	0
Fipronil	Schädlings- bekämpfungsmittel	18,8	17,6	10,5	0	0
1,2-Benzisothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	6,2	11,8	10,5	0	0



Stoff	Hauptgruppe	Alb Ettlingen n = 16 Anteil > BG [%]	Alb oh. PW 13 n = 17 Anteil > BG [%]	Alb oh. Pulverhausstraße n = 19 Anteil > BG [%]	Alb Knielingen n = 3 Anteil > BG [%]	Alb Klärwerk n = 1 Anteil > BG [%]
Thiabendazol	Schutzmittel	12,5	5,9	10,5	0	0

**Tabelle 16: Wertspanne der regelmäßig nachgewiesenen Biozide an den Gewässerstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Alb Ettlingen Wertespanne [µg/l]	Alb oh. PW 13 Wertespanne [µg/l]	Alb oh. Pulverhausstraße Wertespanne [µg/l]	Alb Knielingen Wertespanne [µg/l]	Alb Klärwerk Wertespanne [µg/l]
Terbutryn	Schutzmittel	0,002 - 0,021 (16)*	0,003 - 0,021 (16)	0,002 - 0,017 (17)	0,003 - 0,004 (3)	0,002 (1)
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	0,002 - 0,03 (15)	0,002 - 0,045 (16)	0,001 - 0,022 (17)	0,003 - 0,003 (3)	0,002 (1)
Diuron	Schutzmittel	0,002 - 0,02 (15)	0,002 - 0,018 (16)	0,001 - 0,016 (16)	0,001 - 0,003 (3)	-
Carbendazim	Schutzmittel	0,001 - 0,017 (14)	0,001 - 0,017 (15)	0,001 - 0,006 (15)	0,001 - 0,002 (3)	-
Isoproturon	Schutzmittel	0,002 - 0,014 (14)	0,001 - 0,006 (15)	0,001 - 0,012 (15)	0,002 - 0,002 (1)	-
Imidacloprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	0,001 - 0,004 (9)	0,001 - 0,004 (10)	0,001 - 0,004 (8)	0,001 - 0,002 (2)	-
Propiconazol	Schutzmittel	0,002 - 0,006 (9)	0,001 - 0,004 (9)	0,001 - 0,006 (9)	-	-
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	0,006 - 0,024 (8)	0,007 - 0,026 (8)	0,005 - 0,014 (9)	-	-
Tebuconazol	Schutzmittel	0,001 - 0,003 (6)	0,001 - 0,003 (5)	0,001 - 0,002 (4)	0,001 - 0,001 (1)	-

Stoff	Hauptgruppe	Alb Ettlingen Wertespanne [µg/l]	Alb oh. PW 13 Wertespanne [µg/l]	Alb oh. Pulverhausstraße Wertespanne [µg/l]	Alb Knielingen Wertespanne [µg/l]	Alb Klärwerk Wertespanne [µg/l]
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	0,001 - 0,005 (5)	0,001 - 0,004 (5)	0,001 - 0,002 (4)	-	-
Desmethyldiuron	Schutzmittel	0,001 - 0,004 (5)	0,002 - 0,004 (5)	0,001 - 0,003 (4)	-	-
Fipronil	Schädlings- bekämpfungsmittel	0,001 - 0,001 (3)	0,001 - 0,001 (3)	0,001 - 0,002 (2)	-	-
1,2-Benziso-thiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,017 - 0,017 (1)	0,012 - 0,013 (2)	0,012 - 0,014 (2)	-	-
Thiabendazol	Schutzmittel	0,001 - 0,001 (2)	0,001 - 0,001 (1)	0,001 - 0,001 (2)	-	-

\*Anzahl der Messwerte jeweils in Klammern

- keine Messwerte > BG

#### 4.1.2 Regenwasser

An den Regenwasserstandorten wurden 18 Biozide nie nachgewiesen, diese sind in Tabelle 17 aufgelistet. Darunter fällt ein Großteil der Stoffe der Hauptgruppe Schädlingsbekämpfungsmittel. Ebenso Triclosan sowie das Transformationsprodukt Methyltriclosan. Beide sind als Biozid nicht mehr zugelassen, finden jedoch noch begrenzte Anwendung in pharmazeutischen/kosmetischen Produkten und sind daher hauptsächlich in (häuslichem) Abwasser zu erwarten (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023).

**Tabelle 17: Nie nachgewiesene Biozide an den Regenwasser-Standorten**

Stoff	Hauptgruppe
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Methyltriclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Triclosan <sup>1</sup>	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Brodifacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Bromadiolon	Schädlingsbekämpfungsmittel
Clothianidin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Deltamethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Difenacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esbiothrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esfenvalerat	Schädlingsbekämpfungsmittel
Etofenprox	Schädlingsbekämpfungsmittel
Fipronil	Schädlingsbekämpfungsmittel
Tetramethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Transfluthrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
3-Phenoxybenzoesäure	Schutzmittel
Bifenthrin	Schutzmittel
Chlorfenapyr	Schutzmittel
Permethrinsäure	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel

<sup>1</sup> nicht mehr als Biozidwirkstoff genehmigt

Weitere acht Biozide wurden selten, d.h. in unter 5 % aller Regenwasserproben, nachgewiesen (vgl. Tabelle 18). Zusammengenommen zeigt sich, dass nahezu alle Biozide aus den Hauptgruppen Schädlingsbekämpfungsmittel/Desinfektionsmittel selten bis nie im Rahmen dieser Untersuchung im Regenwasser nachzuweisen waren. Die vorliegenden einzelnen Konzentrationen stammen hauptsächlich vom Standort Ottostraße (auch vom Ablauf), an der

Pulverhausstraße wurde in zwei Proben Imidacloprid und in einer Probe 1,2,4-Triazol nachgewiesen.

**Tabelle 18: Selten nachgewiesene Biozide an den Regenwasserstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Anteil Messwerte > BG insgesamt [%]
Imidacloprid	Schädlingsbekämpfungsmittel	3,8
Piperonylbutoxid	Schädlingsbekämpfungsmittel	3,8
Cypermethrin, gesamt	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	3,8
1,2,4-Triazol	Schutzmittel	1,9
2-Methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	1,9
Thiacloprid	Schutzmittel	1,9
Thiamethoxam	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	1,9
Permethrin	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	1,9

Dem sind die regelmäßig nachgewiesenen Stoffe in Tabelle 19 gegenüber zu stellen, darunter sind knapp 80 % der untersuchten Stoffe aus der Hauptgruppe Schutzmittel sowie die Desinfektionsmittel/Schutzmittel 2-Pyridinsulfonsäure/ 1,2-Benzisothiazolinon und das Schädlingsbekämpfungsmittel Acetamiprid. Ein Großteil der Funde für die beiden Desinfektionsmittel geht erneut auf den Standort Ottostraße (RKB) zurück, die Acetamiprid-Funde sind stark vom Pumpwerk 13 geprägt.

Unter den aufgeführten Schutzmitteln wurden Diuron, Tebuconazol, Carbendazim, Propiconazol und Terbutryn/Terbutryn-Sulfoxid in beinahe allen Regenwasserproben nachgewiesen. Für die drei hintereinander durchflossenen Standorte Ottostraße Zulauf, Ottostraße Ablauf und Pumpwerk 13 ist für diese Stoffe insgesamt ein Rückgang der Nachweishäufigkeit zu beobachten, vor allem im Vergleich Ottostraße Ablauf und Pumpwerk 13. Dasselbe Muster zeigt sich auch bei weiteren Stoffen wie Isoproturon.

Im Vergleich der Standorte nimmt die Regenwassereinleitung Pulverhausstraße mit reinem Straßenabfluss zudem eine Sonderstellung ein. Während einige Schutzmittel auch hier fast immer nachgewiesen wurden, sind die Befunde für andere, ansonsten häufig detektierte Stoffe (z.B. 2-Hydroxyterbutylazin), selten oder blieben ganz aus. Im Gegensatz hierzu wurde an der Pulverhausstraße 2-Aminobenzimidazol in 43 % der Proben nachgewiesen, an den übrigen Standorten in keiner Probe. Als Transformationsprodukt von Carbendazim, welches auch an den übrigen Standorten häufig nachgewiesen wurde, stellt dieser Befund eine Besonderheit dar. Da die Ursachen der stofflichen Befunde der Pulverhausstraße hauptsächlich im Straßenverkehr zu suchen sind, könnte hier die antikorrosive Wirkung von 2-Aminobenzimidazol-Derivaten (vgl. Zhu et al. 2020) eine Rolle spielen.

Weiterhin fällt für manche Stoffe ein höherer Anteil von Positivbefunden des Standorts Ottostraße Ablauf gegenüber dem Zulauf auf, der v.a. für 2-Pyridinsulfonsäure und Thiabendazol

markant ist. Dies ist jedoch nicht als direkte Gegenüberstellung zu verstehen, da die Proben des Zu- und Ablaufs zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommen wurden.

Die Spanne der Konzentrationen der regelmäßig nachgewiesenen Stoffe ist für die Regenwasserstandorte in Tabelle 20 dargestellt. Für einige Stoffe (bspw. Diuron, Terbutryn und Carbendazim) ähneln sich die Wertespannen der Standorte Ottostraße Zu-/Ablauf und Pumpwerk 13 stärker, wohingegen an der Pulverhausstraße geringere Minima und Maxima gemessen wurden.

Für die gemessenen Diuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte zeigt sich im Vergleich zur Literatur eine ähnliche Spanne (Becouze-Lareure et al. 2019: 0,001 – 0,019 µg/l und Birch et al. 2011: < 0,01 – 0,055 µg/l) oder in der Literatur berichtete Wertespannen liegen höher – so bei Lamprea und Ruban (2011) (0,03 – 1,75 µg/l), Zgheib et al. (2012) (0,03 – 1,75 µg/l) oder Wicke et al. (2015) (0,02 – 0,6 µg/l). Die Konzentrationen im reinen Straßenabfluss bei Wicke et al. (2015) lagen mit im Mittel 0,06 µg/l um Faktor 10 höher als die Konzentrationen des Standorts Pulverhausstraße in diesem Vorhaben.

Ähnlich verhalten sich auch die Tebuconazol-Konzentrationen dieses Vorhabens im Vergleich zu Wicke et al. (2015) (0,01 – 0,09 µg/l), auch die Spanne der Carbendazim-Konzentrationen liegt etwas unter den berichteten Werten bei Wicke et al. (0,02 – 2,6 µg/l) und unter dem Mittelwert von 0,213 µg/l bei Gasperi et al. (2014). Neben niedrigeren Bestimmungsgrenzen dieses Vorhabens können auch Unterschiede der Einzugsgebiete ausschlaggebend sein, bei Gasperi et al. wurden bspw. Einzugsgebiete mit industrieller Nutzung oder Wohnbebauung untersucht. Der Standort Pulverhausstraße liegt mit einer Verkehrsbelastung von ca. 20.000 Kfz/Tag (Stadt Karlsruhe Stadtplanungsamt 2013) im Bereich des Straßen-Standorts bei Wicke et al. (2015) (10.000 bis 30.000 Kfz/Tag), jedoch befand sich der Standort bei Wicke et al. eher in einer Ortsrandlage während die Pulverhausstraße ein Gewerbegebiet durchquert. Für die vergleichsweise hohen Funde bei Wicke et al. (2015) wurde dort keine genaue Ursache berichtet.

Die gemessenen Isoproturon-Konzentrationen dieses Vorhabens liegen im Vergleich mit vergleichbaren Untersuchungen größtenteils niedriger – bspw. wurde eine Konzentrationsspanne von 0,02 – 0,12 µg/l bei Wicke et al. (2015), von 0,035 – 0,044 µg/l bei Birch et al. (2011) und 0,03 – 0,14 µg/l bei Zgheib et al. (2012) berichtet. Mit 0,001 µg/l konnte in diesem Vorhaben für Isoproturon eine deutlich niedrigere Bestimmungsgrenze genutzt werden.

Die Terbutryn-Konzentrationen decken sich hingegen gut mit den Untersuchungen von Wicke et al. (2015), wo mit 0,36 µg/l beinahe das gleiche Maximum gemessen wurde wie am Standort Ottostraße Ablauf. Spezifisch für den Straßenabfluss lagen die Konzentrationen jedoch auch für Terbutryn in etwa um Faktor 10 niedriger.

**Tabelle 19: Regelmäßig nachgewiesene Biozide an den Regenwasserstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Ottostraße Zulauf	Ottostraße Ablauf	Pumpwerk 13	Pulverhausstraße
		Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]
Diuron	Schutzmittel	100	100	93	100
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	100	100	100	93
Tebuconazol	Schutzmittel	100	100	79	100
Terbutryn	Schutzmittel	100	100	93	86
Carbendazim	Schutzmittel	100	100	93	79
Propiconazol	Schutzmittel	100	100	93	79
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	100	100	71	21
Isoproturon	Schutzmittel	100	93	86	0
Desmethyldiuron	Schutzmittel	100	100	71	0
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	100	100	71	0
2-Pyridinsulfonsäure	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling	30	73	36	14,3
Thiabendazol	Schutzmittel	20	67	7,1	0
1,2-Benzisothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	20	33	0	14,3
Acetamiprid	Schädlingsbekämpfungsmittel	10	13,3	36	0
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	10	27	14,3	0

Stoff	Hauptgruppe	Ottostraße Zulauf	Ottostraße Ablauf	Pumpwerk 13	Pulverhausstraße
		Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]	Anteil > BG [%]
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel	0	0	0	43

**Tabelle 20: Wertspanne der regelmäßig nachgewiesenen Biozide an den Regenwasserstandorten**

Stoff	Hauptgruppe	Ottostraße Zulauf	Ottostraße Ablauf	Pumpwerk 13	Pulverhausstraße
		Wertespanne [µg/l]	Wertespanne [µg/l]	Wertespanne [µg/l]	Wertespanne [µg/l]
Diuron	Schutzmittel	0,005 - 0,013 (10)*	0,005 - 0,041 (15)	0,003 - 0,016 (13)	0,001 - 0,005 (14)
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	0,008 - 0,2 (10)	0,009 - 0,082 (15)	0,001 - 0,037 (14)	0,001 - 0,008 (13)
Tebuconazol	Schutzmittel	0,002 - 0,011 (10)	0,002 - 0,015 (15)	0,001 - 0,006 (11)	0,001 - 0,004 (14)
Terbutryn	Schutzmittel	0,007 - 0,11 (10)	0,011 - 0,35 (15)	0,005 - 0,024 (13)	0,001 - 0,002 (12)
Carbendazim	Schutzmittel	0,007 - 0,042 (10)	0,005 - 0,021 (15)	0,003 - 0,022 (13)	0,001 - 0,002 (11)
Propiconazol	Schutzmittel	0,004 - 0,011 (10)	0,005 - 0,014 (15)	0,003 - 0,011 (13)	0,001 - 0,003 (11)
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	0,009 - 0,13 (10)	0,008 - 0,076 (15)	0,008 - 0,043 (10)	0,006 - 0,007 (3)
Isoproturon	Schutzmittel	0,001 - 0,018 (10)	0,001 - 0,015 (14)	0,001 - 0,012 (12)	-
Desmethyldiuron	Schutzmittel	0,002 - 0,006 (10)	0,001 - 0,009 (15)	0,001 - 0,007 (10)	-
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	0,002 - 0,009 (10)	0,002 - 0,008 (15)	0,001 - 0,004 (10)	-
2-Pyridinsulfonsäure	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling	0,054 - 0,25 (3)	0,029 - 0,23 (11)	0,035 - 0,064 (5)	0,034 - 0,062 (2)
Thiabendazol	Schutzmittel	0,001 - 0,003 (2)	0,001 - 0,003 (10)	0,001 - 0,001 (1)	-

<b>Stoff</b>	<b>Hauptgruppe</b>	<b>Ottostraße Zulauf</b> Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>Ottostraße Ablauf</b> Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>Pumpwerk 13</b> Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>Pulverhausstraße</b> Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]
1,2-Benz-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,014 - 0,017 (2)	0,014 - 0,03 (5)	-	0,013 - 0,015 (2)
Acetamiprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	0,001 - 0,001 (1)	0,001 - 0,001 (2)	0,001 - 0,061 (5)	-
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	0,002 - 0,002 (1)	0,002 - 0,005 (4)	0,001 - 0,001 (2)	-
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel	-	-	-	0,01 - 0,016 (6)
* Anzahl der Messwerte in Klammern - keine Messwerte > BG					



### 4.1.3 Mischwasser

Am Mischwasserstandort RÜB12 wurden 23 von 42 Bioziden regelmäßig (> als 5 % der Proben) nachgewiesen. Bei diesen Bioziden lässt sich eine grobe Zweiteilung erkennen. Dies umfasst den größten Teil der Stoffe, welcher in deutlich über 50 % der Mischwasser-Proben detektiert wurde (bspw. Imidacloprid, Carbendazim und Diuron) und dem gegenüber die Stoffe Thiacloprid, Chlothianidin und Thiamethoxam, welche nur in ein oder zwei Proben gefunden wurden (Tabelle 21).

Bemerkenswert sind die 100%-Nachweisanteile eines Großteils der Schutzmittel sowie für Imidacloprid und Permethrin. Für eine Reihe von Stoffen lagen diese Nachweisanteile höher als in vorherigen Vorhaben, wo bspw. Diuron nur in 59 % und Isoproturon nur in 48 % der Mischwasserproben nachgewiesen wurden (Fuchs et al. 2020).

Triclosan, aufgrund der Anwendung in pharmazeutischen/kosmetischen Produkten, dem Abwasserpfad zugeordnet, wurde von allen Standorten nur am RÜB 12 nachgewiesen. Das Transformationsprodukt Methyltriclosan wurde jedoch in keiner Mischwasserprobe detektiert.

Insbesondere für einige Biozide aus der Hauptgruppe der Schutzmittel kann das erhobene Datenkollektiv in eine vergleichsweise umfangreiche Datenbasis aus der Literatur eingeordnet werden. Die gemessenen Carbendazim-Konzentrationen fügen sich insgesamt gut in die Literatur ein (Launay et al. 2016; Nickel und Fuchs 2021b), wobei bei Clara et al. (2014) mit 0,18 µg/l sowie im Großraum Paris (Paijens et al. 2021) höhere Maximal-Konzentrationen festgestellt wurden. Bei Clara et al. (2014) wurde eine deutlich höhere Bestimmungsgrenze genutzt (0,05 µg/l).

Auch für Terbutryn zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit Befunden aus anderen Erhebungen (Launay et al. 2016; Nickel und Fuchs 2021b; Paijens et al. 2021).

Für Diuron wurden jedoch geringere Konzentrationen gemessen, als in vergleichbaren Untersuchungen, z.B. bei Clara et al. (2014) (0,11 – 0,22 µg/l), Gasperi et al. (2012) (0,05 – 0,47 µg/l), Launay et al. (2016) (0,06 – 0,68 µg/l) oder Paijens et al. (2021) (0,047 – 0,2 µg/l). Diese Ergebnisse dieser Untersuchungen beruhen jedoch alle auf der Nutzung höherer Bestimmungsgrenzen. Ähnlich gemischt ist das Bild für Isoproturon, wo teils ähnliche (Paijens et al. 2021), teils niedrigere (Becouze-Lareure et al. 2019), teils höhere Isoproturon-Konzentrationen aus Mischwasserüberläufen berichtet wurden (Launay et al. 2016).

Im Vergleich zur Literatur insgesamt niedriger lagen auch die gemessenen Mischwasser-Konzentrationen für Triclosan, so wurde bei Launay et al. ein Median von 0,14 µg/l bzw. bei Nickel und Fuchs (2020) eine Spanne von 0,01 – 0,049 µg/l angegeben. Beide Studien hatten in der Analytik deutlich höhere Bestimmungsgrenzen als in diesem Vorhaben.

Auch der jeweils einzelne Messwert für Thiamethoxam und Clothianidin im Rahmen dieses Vorhabens ist geringer als vergleichbare Befunde aus der Literatur, die auf Basis höherer Bestimmungsgrenzen gemessen wurden: 0,033 – 0,15 µg/l (Thiamethoxam) und 0,0049 – 0,031 µg/l (Clothianidin) (Clara et al. 2014).

**Tabelle 21: Am Mischwasserstandort RÜB12 regelmäßig nachgewiesene Biozide**

Stoff	Hauptgruppe	Anteil Werte > BG [%]	Wertespanne [µg/l]
Imidacloprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	100	0,002 - 0,006 (10)
Carbendazim	Schutzmittel	100	0,01 - 0,034 (10)
Diuron	Schutzmittel	100	0,008 - 0,039 (10)
Isoproturon	Schutzmittel	100	0,003 - 0,026 (10)*
Propiconazol	Schutzmittel	100	0,006 - 0,014 (10)
Tebuconazol	Schutzmittel	100	0,002 - 0,013 (10)
Thiabendazol	Schutzmittel	100	0,002 - 0,003 (10)
Terbutryn	Schutzmittel	100	0,033 - 0,13 (10)
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	100	0,002 - 0,088 (10)
Desmethyldiuron	Schutzmittel	100	0,002 - 0,014 (10)
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	100	0,004 - 0,011 (10)
Permethrin	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	100	0,014 - 0,032 (10)
2-Pyridinsulfonsäure	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling	90	0,13 - 0,37 (9)
Piperonylbutoxid	Schädlings- bekämpfungsmittel	90	0,005 - 0,023 (9)
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	90	0,01 - 0,065 (9)
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	80	0,002 - 0,022 (8)
1,2-Benziso-thiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	70	0,022 - 0,25 (7)
Triclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	70	0,006 - 0,013 (7)
Fipronil	Schädlings- bekämpfungsmittel	60	0,001 - 0,004 (6)
Acetamiprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	50	0,001 - 0,002 (5)
Thiacloprid	Schutzmittel	20	0,001 - 0,001 (2)
Clothianidin	Schädlings- bekämpfungsmittel	10	0,003 (1)

Stoff	Hauptgruppe	Anteil Werte > BG [%]	Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]
Thiamethoxam	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel	10	0,002 (1)

\* Anzahl Messwerte in Klammern

Ungefähr ein Drittel der untersuchten Stoffe wurde in keiner Probe nachgewiesen (Tabelle 22), darunter Substanzen aus allen drei Hauptgruppen, jedoch mit einem Schwerpunkt bei den Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Zusätzlich zu den sechs an allen Standorten nie nachgewiesenen Stoffen besteht hier für 2-Methyl-3-isothiazolinon und 5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon eine Parallele zu den Regenwasser-Standorten. Diese Stoffe, welche neben der Anwendung als Desinfektionsmittel auch weitere Anwendungsbereiche als Schutzmittel haben, wurden auch an den Regenwasserstandorten selten bzw. nie nachgewiesen. Das gleiche Grundmuster gilt auch für die nicht nachgewiesenen Schutzmittel 1,2,4-Triazol, Bifenthrin, Cypermethrin gesamt und Permethrinsäure.

**Tabelle 22: Am Mischwasserstandort RÜB12 nie nachgewiesene Biozide**

Stoff	Hauptgruppe
2-Methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Methyltriclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Brodifacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Bromadiolon	Schädlingsbekämpfungsmittel
Deltamethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Difenacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esbiothrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esfenvalerat	Schädlingsbekämpfungsmittel
Etofenprox	Schädlingsbekämpfungsmittel
Tetramethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Transfluthrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
1,2,4-Triazol	Schutzmittel
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel
3-Phenoxybenzoesäure	Schutzmittel
Bifenthrin	Schutzmittel

Stoff	Hauptgruppe
Chlorfenapyr	Schutzmittel
Cypermethrin, gesamt	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel
Permethrinsäure	Schutzmittel

#### 4.1.4 Kläranlage

In den sechs Wochenmischproben, welche am Ablauf der Kläranlage genommen wurden, wurden 30 Biozide – also 70 % des untersuchten Stoffspektrums – in keiner Probe gefunden (vgl. Tabelle 23). Darunter sind alle untersuchten Desinfektionsmittel, fast alle untersuchten Schädlingsbekämpfungsmittel und die Hälfte der Stoffe der Hauptgruppe Schutzmittel. Ein auffälliger Befund ist Triclosan, welches im Abwasser zu erwarten wäre, im Rahmen dieses Vorhabens jedoch nicht im Kläranlagenablauf nachgewiesen wurde. In einem deutschlandweiten Kläranlagenmonitoring mit 314 Ablaufproben wurde Triclosan zu 96 % nachgewiesen (Fuchs et al. 2020), sodass dieser Befund heraussticht. Dasselbe gilt für Permethrin.

Während des Monitoring-Zeitraums (ab 23.05.2022) wurde am Klärwerk Karlsruhe die 4. Reinigungsstufe (Pulveraktivkohle-Filter) testweise in Betrieb genommen. Somit wurden drei von sechs Wochenmischproben genommen, als die 4. Reinigungsstufe bereits in Betrieb war, was die fehlenden Nachweise für bspw. Triclosan erklären könnte. Auch eine reduzierte Anwendung von Triclosan, welches seit 2016 nicht mehr als Biozid zugelassen ist, könnte eine Rolle gespielt haben.

Für weitere Stoffe, die nie nachgewiesen wurden, besteht jedoch eine Übereinstimmung mit dem Kläranlagen-Monitoring: Methyltriclosan, 2-Aminobenzimidazol, Brodifacoum und Permethrinsäure.

**Tabelle 23: Am Standort Kläranlage Karlsruhe nie nachgewiesene Biozide**

Stoff	Hauptgruppe
1,2-Benzisothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
2-Methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
2-Pyridinsulfonsäure	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Antifouling
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Methyltriclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Triclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel
Acetamiprid	Schädlingsbekämpfungsmittel
Brodifacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Bromadiolon	Schädlingsbekämpfungsmittel
Clothianidin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Deltamethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel

Stoff	Hauptgruppe
Difenacoum	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esbiothrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Esfenvalerat	Schädlingsbekämpfungsmittel
Etofenprox	Schädlingsbekämpfungsmittel
Fipronil	Schädlingsbekämpfungsmittel
Piperonylbutoxid	Schädlingsbekämpfungsmittel
Tetramethrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
Transfluthrin	Schädlingsbekämpfungsmittel
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel
3-Phenoxybenzoesäure	Schutzmittel
Bifenthrin	Schutzmittel
Chlorfenapyr	Schutzmittel
Cypermethrin, gesamt	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel
Desmethyldiuron	Schutzmittel
Permethrin	Schutzmittel
Permethrinsäure	Schutzmittel
Tebuconazol	Schutzmittel
Thiacloprid	Schutzmittel
Thiamethoxam	Schädlingsbekämpfungsmittel, Schutzmittel

Dem gegenüber stehen die regelmäßig nachgewiesenen Stoffe in Tabelle 24, wovon 1,2,4-Triazol und Propiconazol jeweils in nur einer Probe gefunden wurden. Die Biozide mit höheren Nachweisanteilen werden überwiegend als Schutzmittel eingesetzt. Auch hier gibt es eine insgesamt gute Übereinstimmung mit den Positivbefunden aus dem Kläranlagenmonitoring, bspw. für Isoproturon, Terbutryn, Carbendazim und Diuron.

Die gemessene Konzentrationsspanne für Isoproturon stimmt mit den Angaben von Clara et al. (2014) überein, liegt jedoch etwas geringer als im Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020) (0,01 – 4,3 µg/l). Allerdings konnte im Rahmen dieses Vorhabens mit einer um Faktor 10 geringeren Bestimmungsgrenze für Isoproturon gemessen werden (ebenso für bspw. Terbutryn, Carbendazim, Diuron). Auch für Terbutryn, Carbendazim, Diuron und Imidacloprid lagen die gemessenen Konzentrationen niedriger als im Kläranlagenmonitoring. Neben einem potentiellen Einfluss der niedrigeren Bestimmungsgrenze auf geringere Konzentrationen am unteren Ende der Spanne im Vergleich zum Kläranlagenmonitoring, hatte möglicherweise auch die testweise

Inbetriebnahme der 4. Reinigungsstufe am Klärwerk Karlsruhe (s.o.) einen verminderten Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen.

**Tabelle 24: Am Standort Kläranlage Karlsruhe regelmäßig nachgewiesene Biozide**

Stoff	Hauptgruppe	Anteil Werte > BG [%]	Wertespanne [ $\mu\text{g/l}$ ]
Isoproturon	Schutzmittel	100	0,006 - 0,014 (6)*
Terbutryn	Schutzmittel	100	0,026 - 0,064 (6)
Carbendazim	Schutzmittel	83	0,008 - 0,021 (5)
Diuron	Schutzmittel	83	0,007 - 0,1 (5)
2-Hydroxyterbutylazin	Schutzmittel	83	0,03 - 0,071 (5)
Imidacloprid	Schädlings- bekämpfungsmittel	67	0,006 - 0,013 (4)
Terbutryn-Sulfoxid	Schutzmittel	50	0,008 - 0,011 (3)
Terbutryn-Desethyl	Schutzmittel	50	0,006 - 0,014 (3)
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	33	0,025 - 0,048 (2)
Thiabendazol	Schutzmittel	33	0,006 - 0,008 (2)
1,2,4-Triazol	Schutzmittel	16,7	0,66 (1)
Propiconazol	Schutzmittel	16,7	0,007 (1)

\* Anzahl Messwerte in Klammern

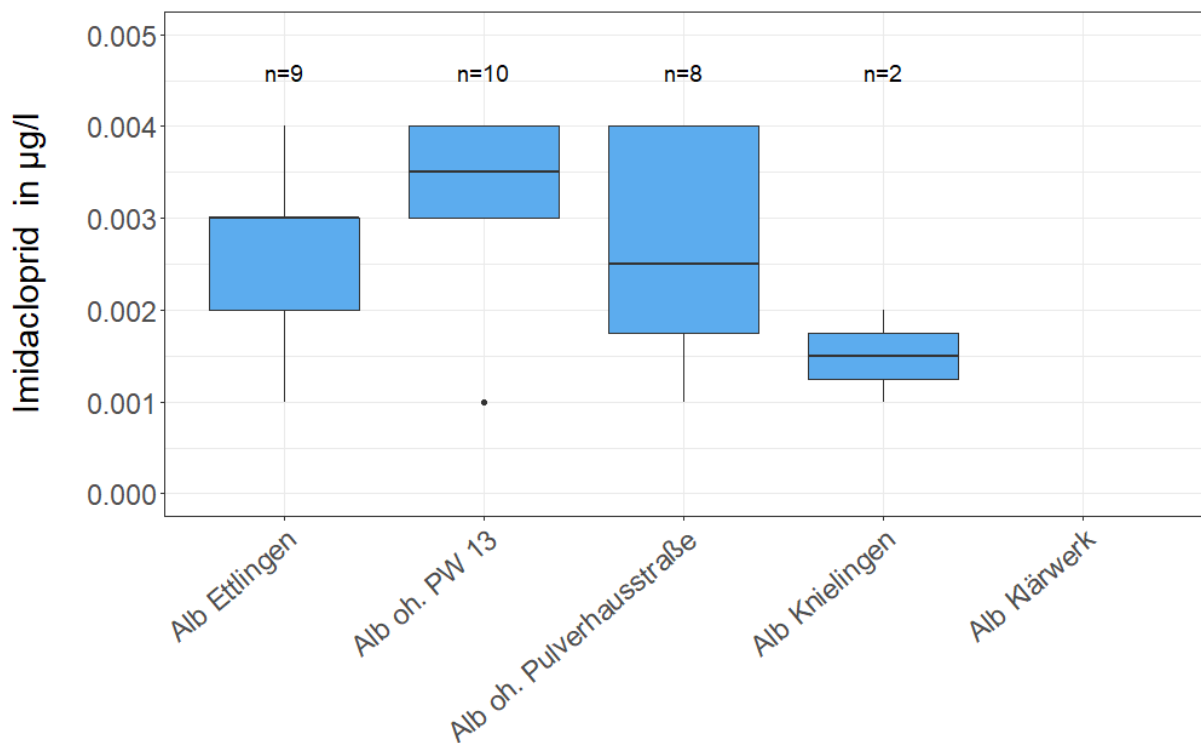
## 4.2 Standortspezifische Auswertungen

### 4.2.1 Gewässerstandorte

#### 4.2.1.1 Längsprofil

Die Imidacloprid-Konzentrationen zeigten im Gewässerverlauf keine eindeutige ab- oder zunehmende Tendenz (Abbildung 5). Markant ist der Anstieg zwischen Ettlingen und der Alb oh. Pumpwerk 13, wo die Werte zudem weniger stark streuen als weiter flussabwärts (Alb oh. Pulverhausstraße), die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Die Konzentrationen an der Alb in Knielingen lagen etwas niedriger, am Standort Alb Klärwerk konnte Imidacloprid nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 5: Imidacloprid-Konzentrationen im Gewässerverlauf



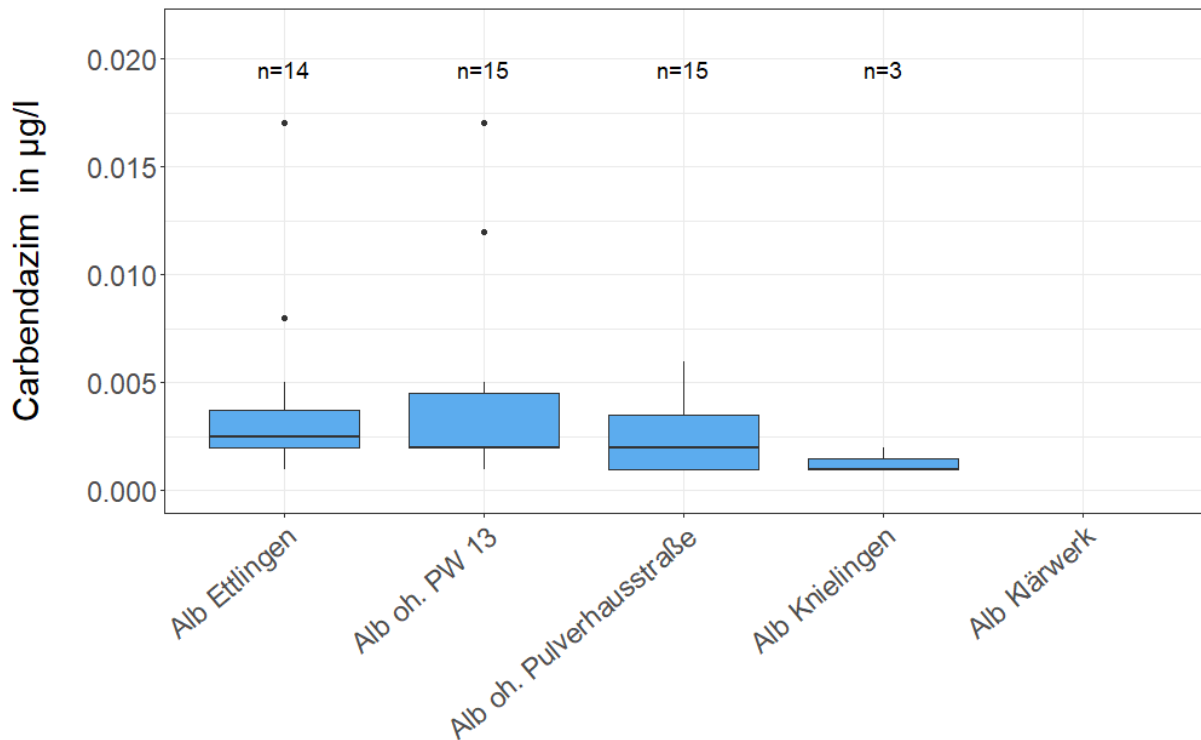
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Im Vergleich der Standorte lagen die Konzentrationen für Carbendazim insgesamt nah beieinander (vgl. Abbildung 6). Der Median in Ettlingen (markiert durch die schwarze Linie im Boxplot) lag marginal höher als an den Standorten Alb oh. Pumpwerk 13 und Alb oh. Pulverhausstraße. Die Konzentrationen der Stichproben des Standorts Knielingen waren erkennbar niedriger und an der Alb am Klärwerk wurde der Stoff nicht nachgewiesen, sodass sich ein im Gewässerverlauf leicht abnehmender Trend andeutet.

Für Diuron (Abbildung 7) und Isoproturon (Abbildung 8) ergab sich ein ähnliches Bild. Trotz größtenteils überlappender Konzentrationsbereiche deutete sich anhand der Proben der Feststoffsammler-Standorte eine geringfügige Abnahme der Konzentrationen im Gewässerverlauf an, für die aber keine statistische Signifikanz festgestellt werden konnte. Dies wird weiter verdeutlicht durch die geringeren Konzentrationen am Standort Alb Knielingen bzw.

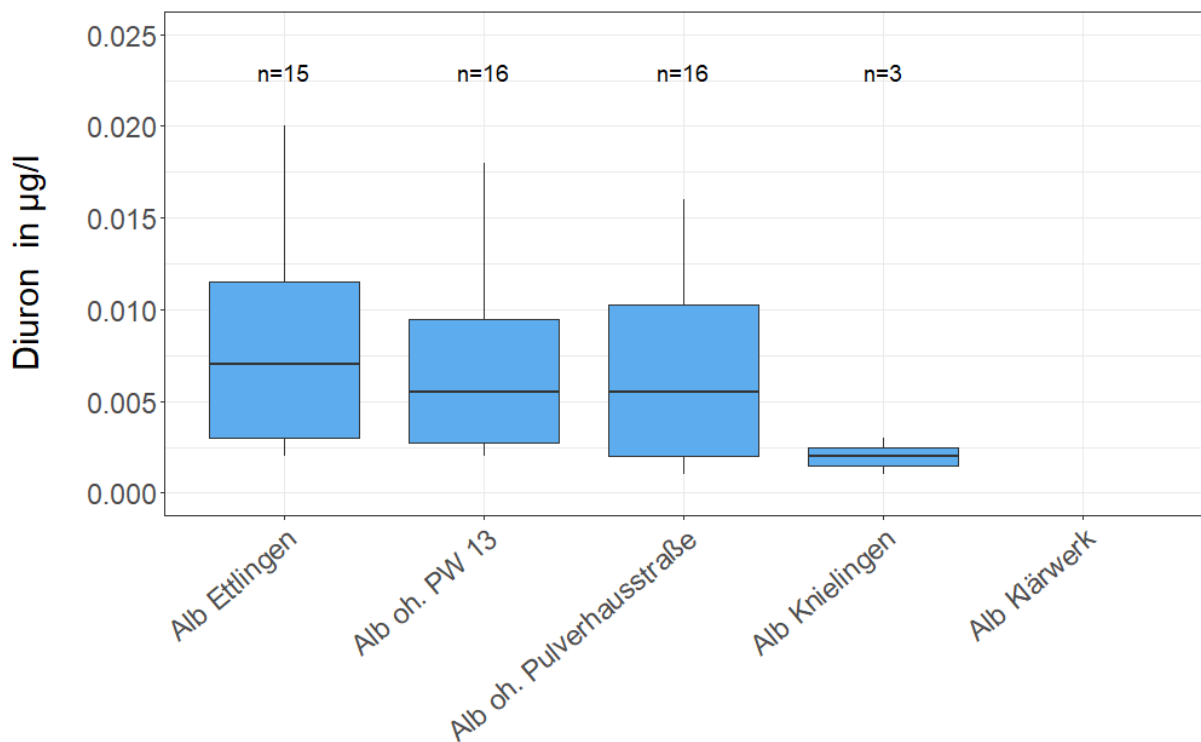
durch den ausgebliebenen Nachweis am Standort Alb Klärwerk (bzw. für Isoproturon auch am Standort Alb Knielingen).

**Abbildung 6: Carbendazim-Konzentrationen im Gewässerverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

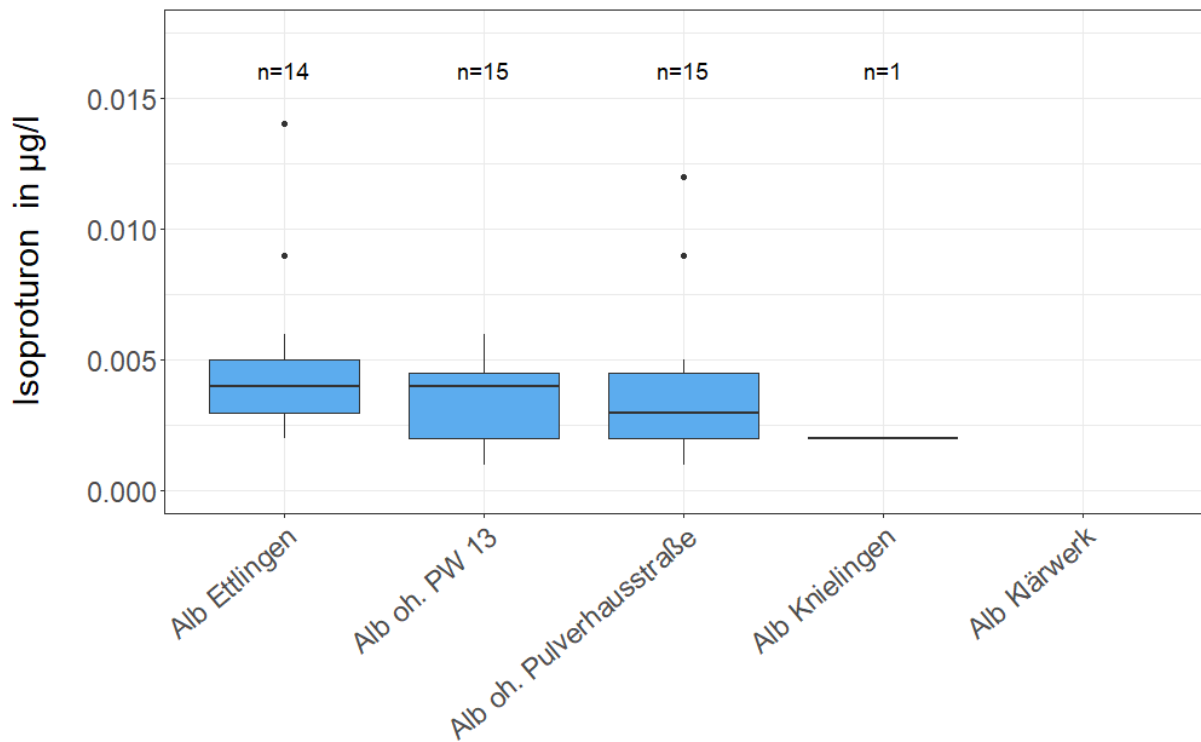
**Abbildung 7: Diuron-Konzentrationen im Gewässerverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)



**Abbildung 8: Isoproturon-Konzentrationen im Gewässerverlauf**



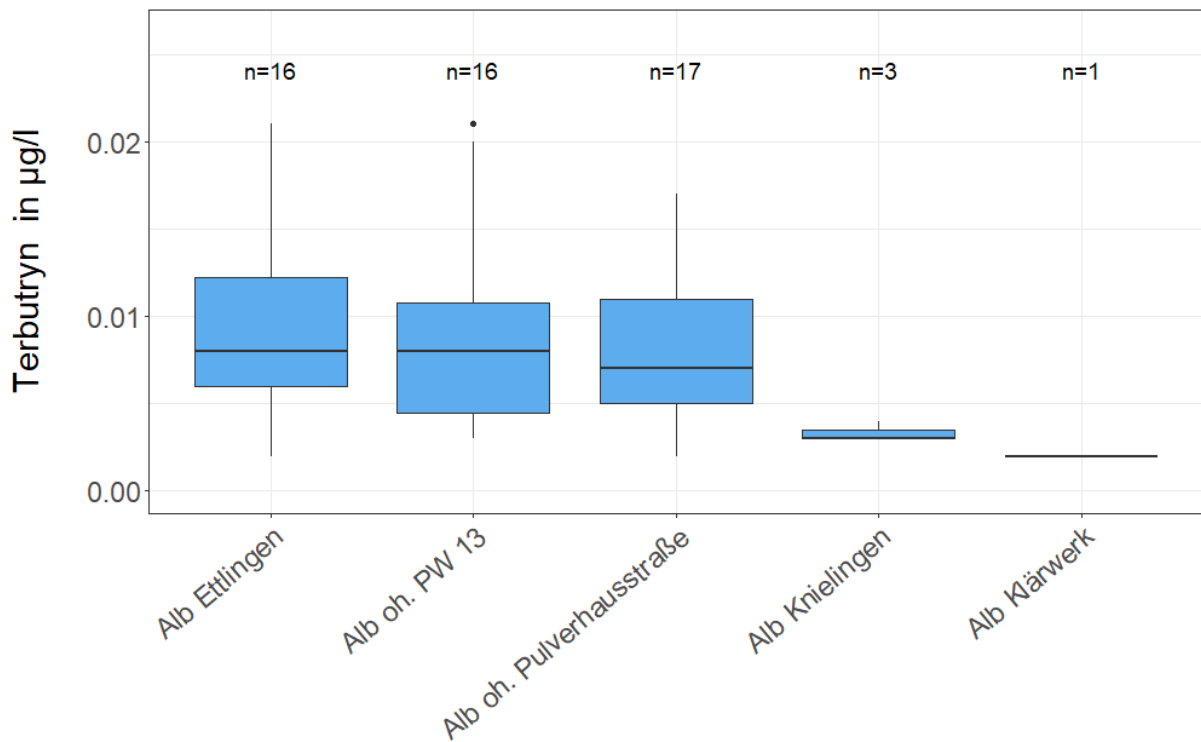
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Ein weiterer Stoff, für den sich die Gewässerkonzentrationen in dieses Muster einreihen, ist Terbutryn, dargestellt in Abbildung 9, sowie analog für das Transformationsprodukt Terbutryn-Sulfoxid (Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung 10). Für beide Analyten sind jedoch Funde in der Alb nach dem Klärwerk zu verzeichnen.

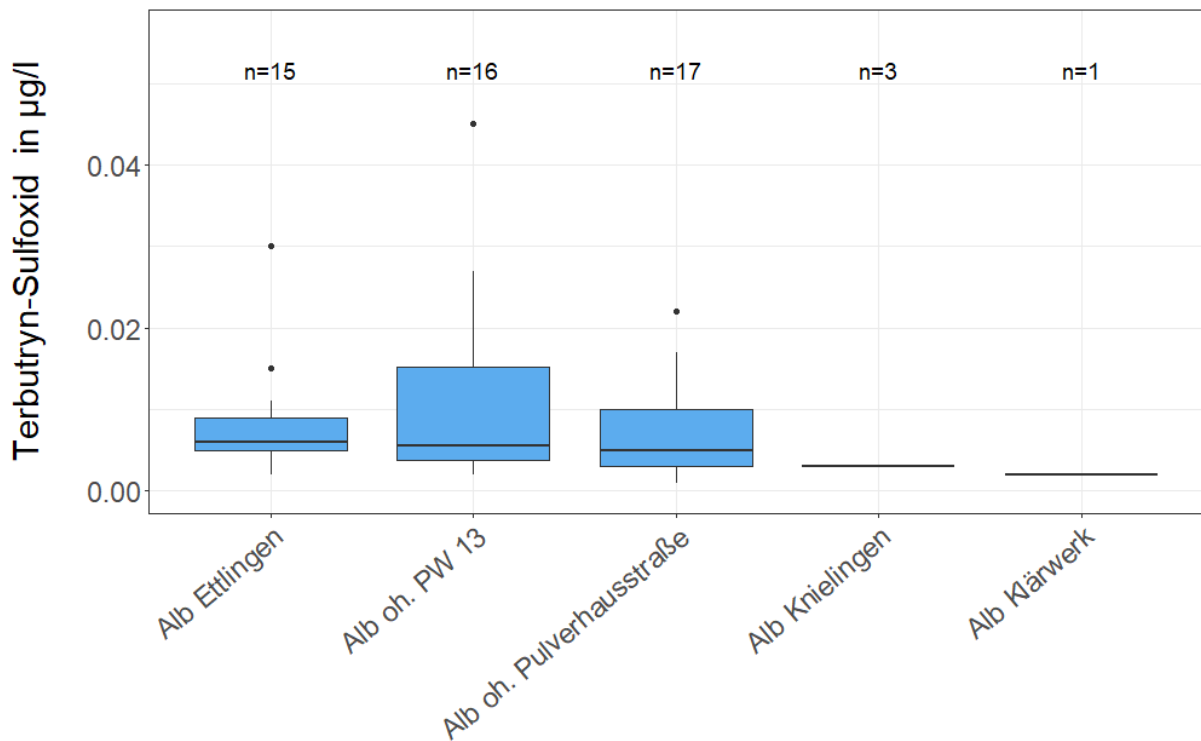
Für weitere Biozide, die aufgrund der geringeren Nachweishäufigkeiten hier nicht gesondert mit einer Abbildung dargestellt wurden, sind anhand der Konzentrationsspannen (Tabelle 16) keine oder nur geringe Unterschiede zwischen den Standorten erkennbar, wobei die deutlich geringere Maximal-Konzentration für 2-Hydroxyterbutylazin am Standort Alb oh. Pulverhausstraße die Ausnahme darstellt. Hinzu kommt, dass für diese übrigen Stoffe die Proben der Standorte Alb Knielingen/Alb Klärwerk fast ausschließlich unter der Bestimmungsgrenze lagen.

**Abbildung 9: Terbutryn-Konzentrationen im Gewässerverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 10: Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen im Gewässerverlauf**



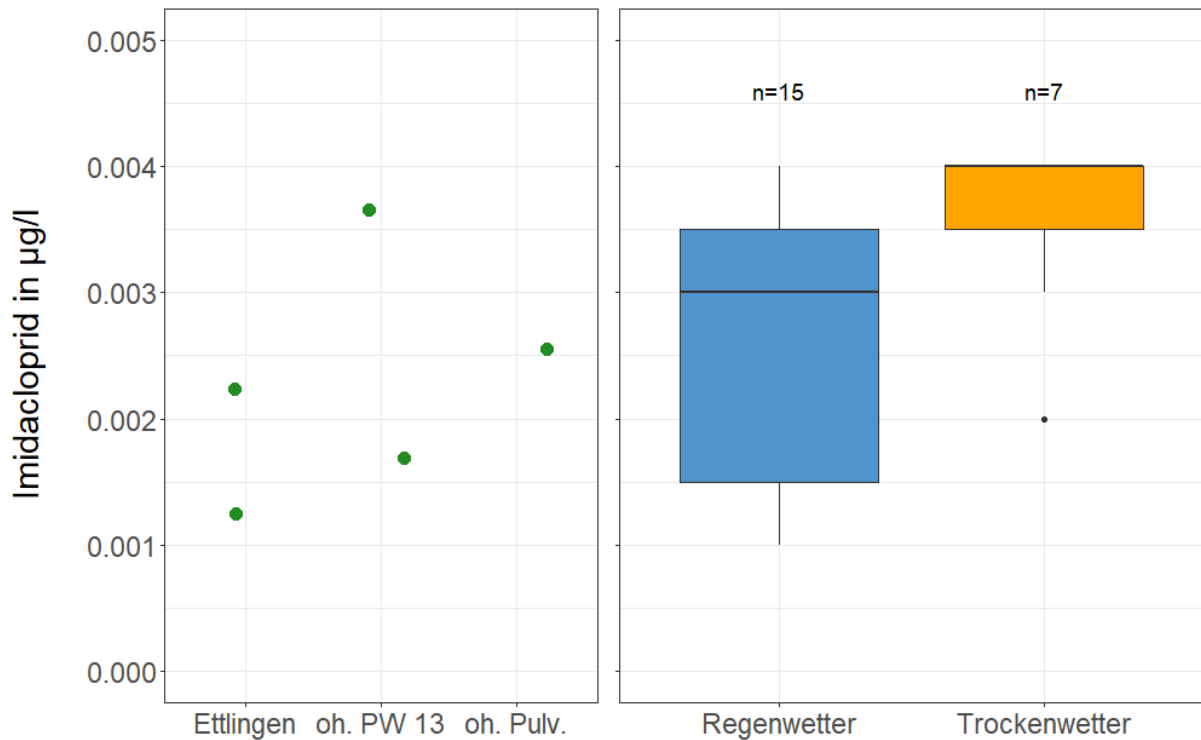
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

#### 4.2.1.2 Grundlast und Abflussbedingungen

Abbildung 11 stellt auf der linken Seite die Imidacloprid-Konzentrationen aus den Langzeitproben als Grundlast dar. Dem sind die Konzentrationen aus den spezifisch zu Regen-/Trockenwetterbedingungen genommenen Proben gegenübergestellt.

Der Wertebereich der Langzeitproben entspricht in etwa dem der Regenwetterproben, wohingegen die Trockenwetterproben insgesamt höhere Konzentrationen aufwiesen. Auch fällt die weitere Streuung der Regenwetterproben auf, bedingt durch unterschiedliche Ereignisverläufe und Verdünnungseffekte.

**Abbildung 11: Imidacloprid-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**

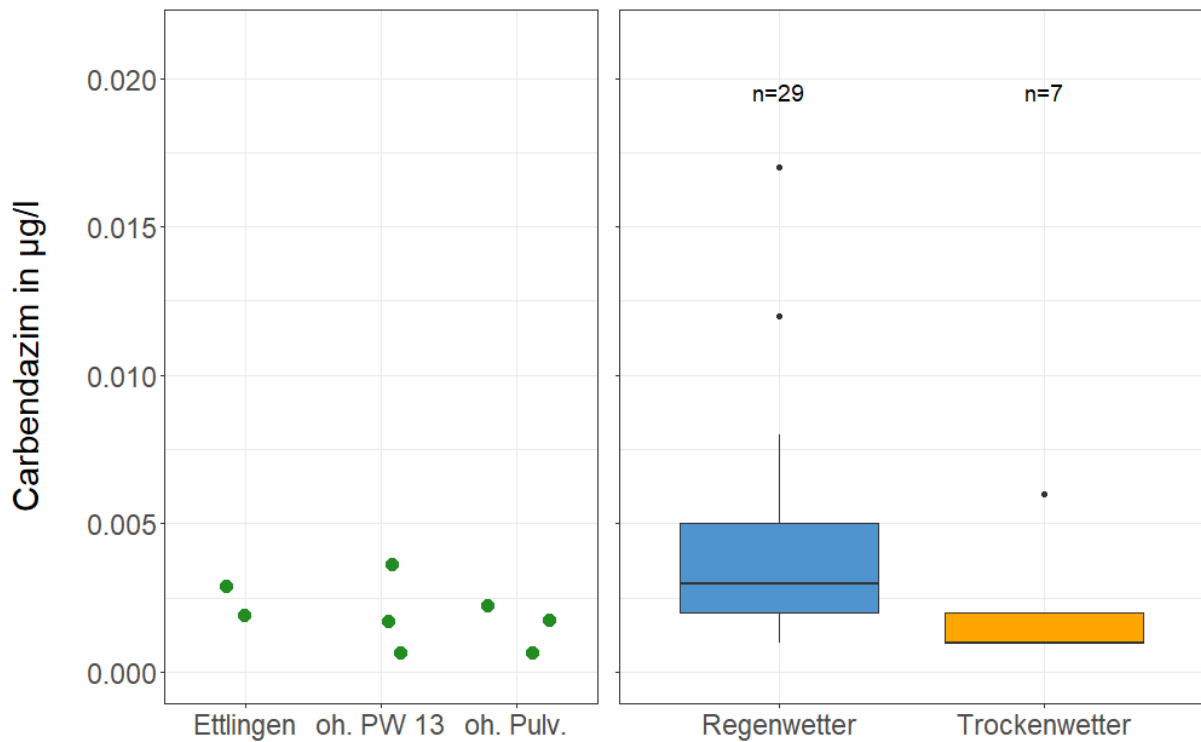


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Analog waren auch bei weiteren Stoffen, bspw. Carbendazim (Abbildung 12) und Diuron (Abbildung 13), die Regenwetterkonzentrationen stärker gestreut, während die Konzentrationen der Trockenwetterproben dichter zusammen lagen.

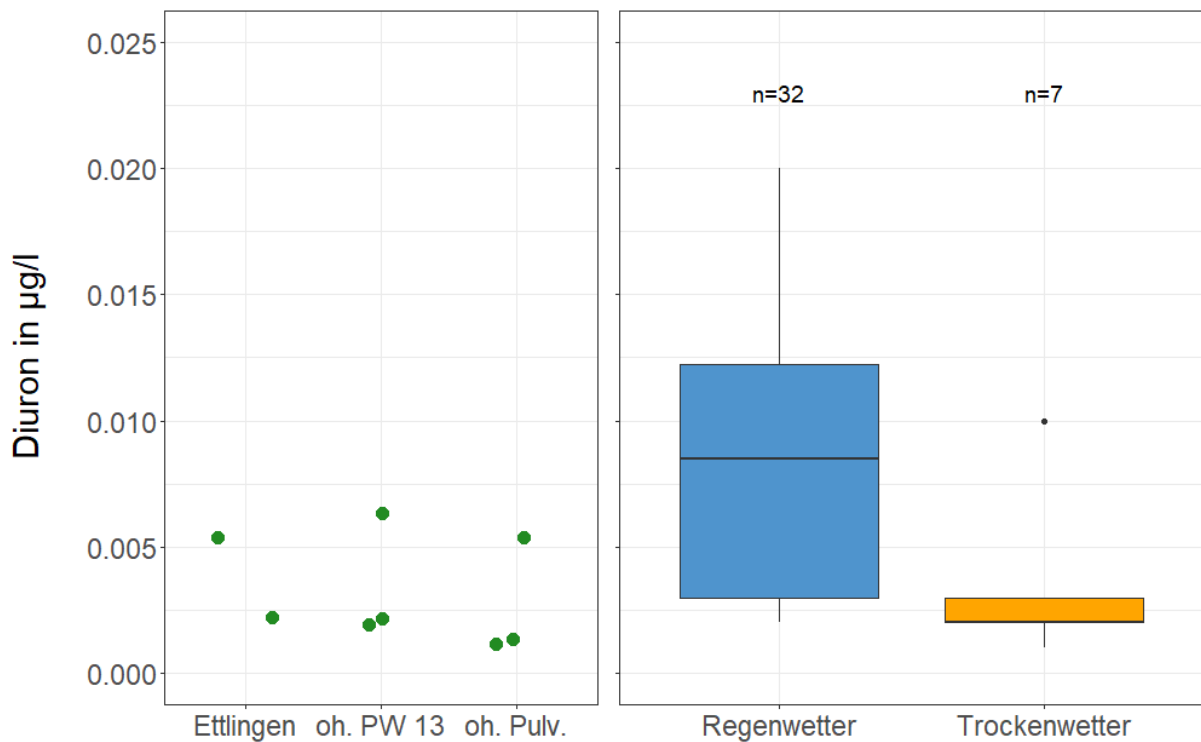
Die Grundlast-Konzentrationen lagen im Vergleich der Standorte relativ stabil, waren aber eher im unteren Bereich der Wertespanne.

**Abbildung 12: Carbazim-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 13: Diuron-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**

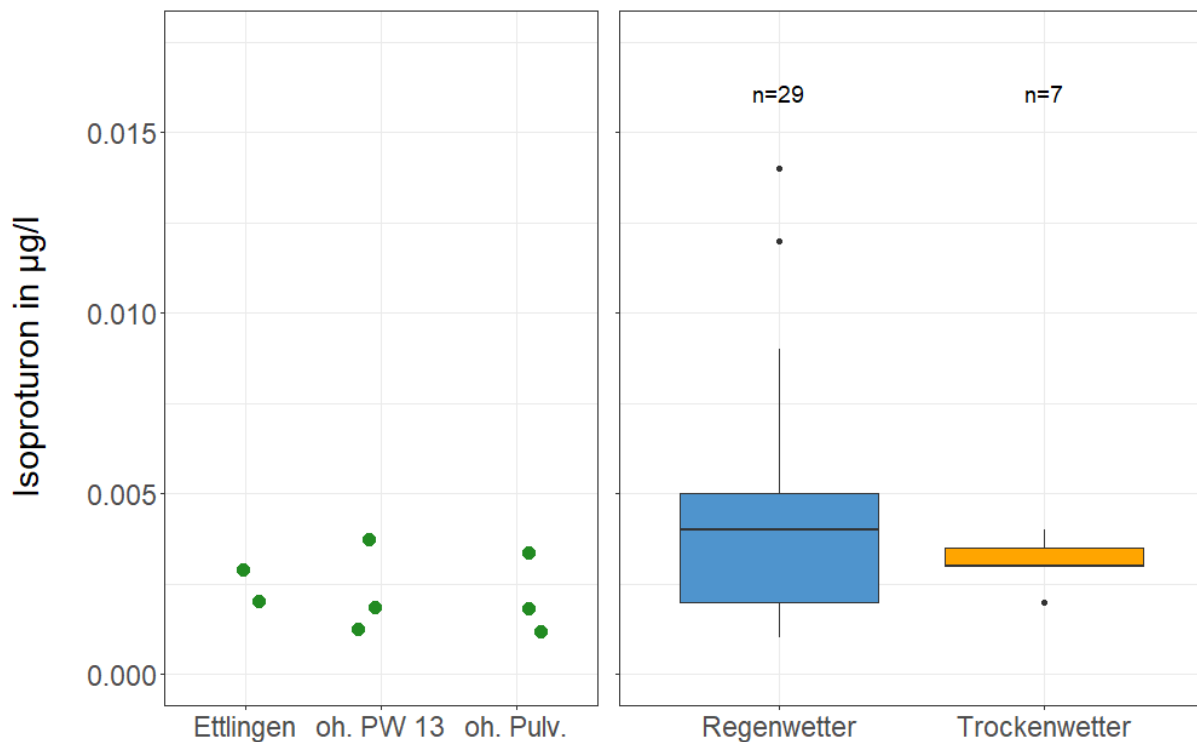


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Zugleich lagen die Regenwetterkonzentrationen für beide Stoffe insgesamt deutlich über dem Niveau der Langzeit- bzw. Trockenwetterproben, was auch durch den Vergleich der Mediane – als schwarze Linien in die Boxplots eingezeichnet – deutlich wird. Die einzeln aufgetretenen hohen Werte bei den Trockenwetterproben gehen jeweils auf unterschiedliche Standorte und Probezeitpunkte zurück, sodass diese eher als Einzelbefunde anzusehen sind.

Für Isoproturon (Abbildung 14) zeigte sich ein vergleichbares Muster. Im Unterschied zu den oben dargestellten Stoffen fiel der Unterschied zwischen den Trockenwetter- und Regenwetterproben hier jedoch weniger deutlich aus, bzw. die weite Spanne der Regenwetterkonzentrationen umfasst auch Werte, die unterhalb der Trockenwetterkonzentrationen lagen. Die Konzentrationen der Langzeitproben bewegten sich auch für Isoproturon auf geringem Niveau und zeigten wenig Abweichung zwischen den Standorten.

**Abbildung 14: Isoproturon-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**

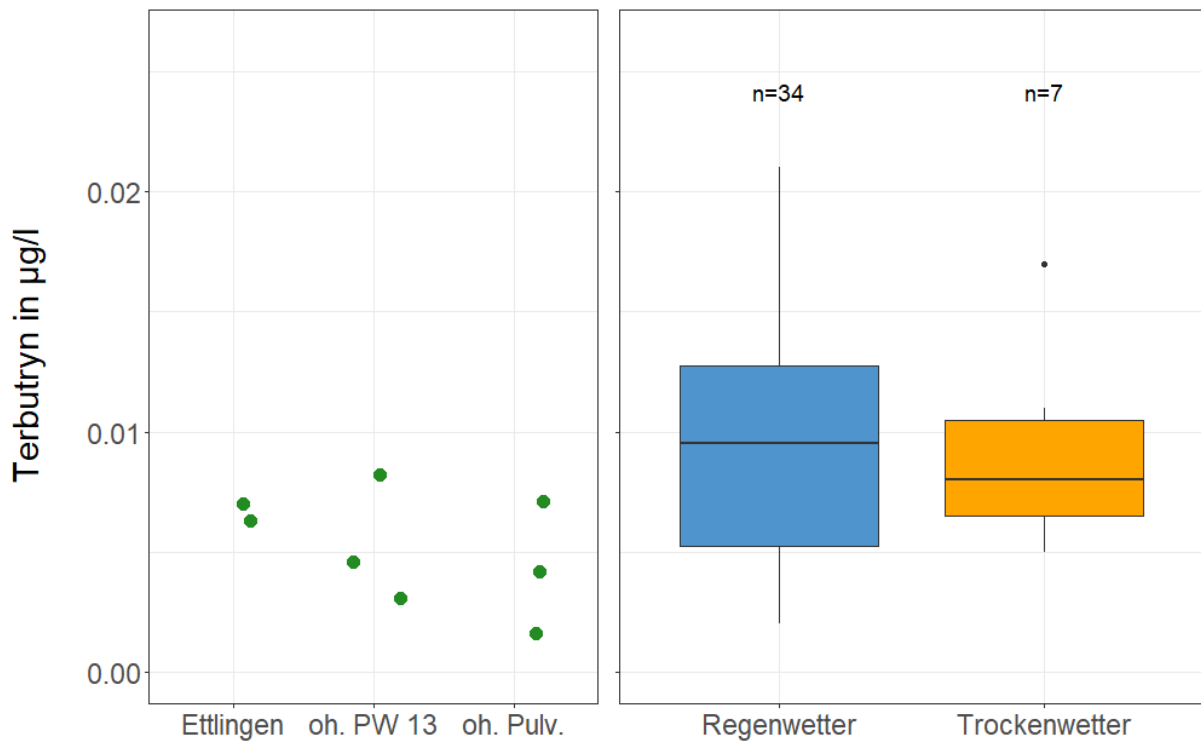


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Der Vergleich der Konzentrationen für Terbutryn bzw. Terbutryn-Sulfoxid ergibt ein diffuseres Bild (vgl. Abbildung 15 und Abbildung 16). Die Terbutryn-Konzentrationen der Langzeitproben, insbesondere an den beiden Standorten im Stadtgebiet Karlsruhes, waren etwas weiter gestreut und trotz der begrenzten Anzahl an Werten deutete sich ein leichter Rückgang im Gewässerverlauf an.

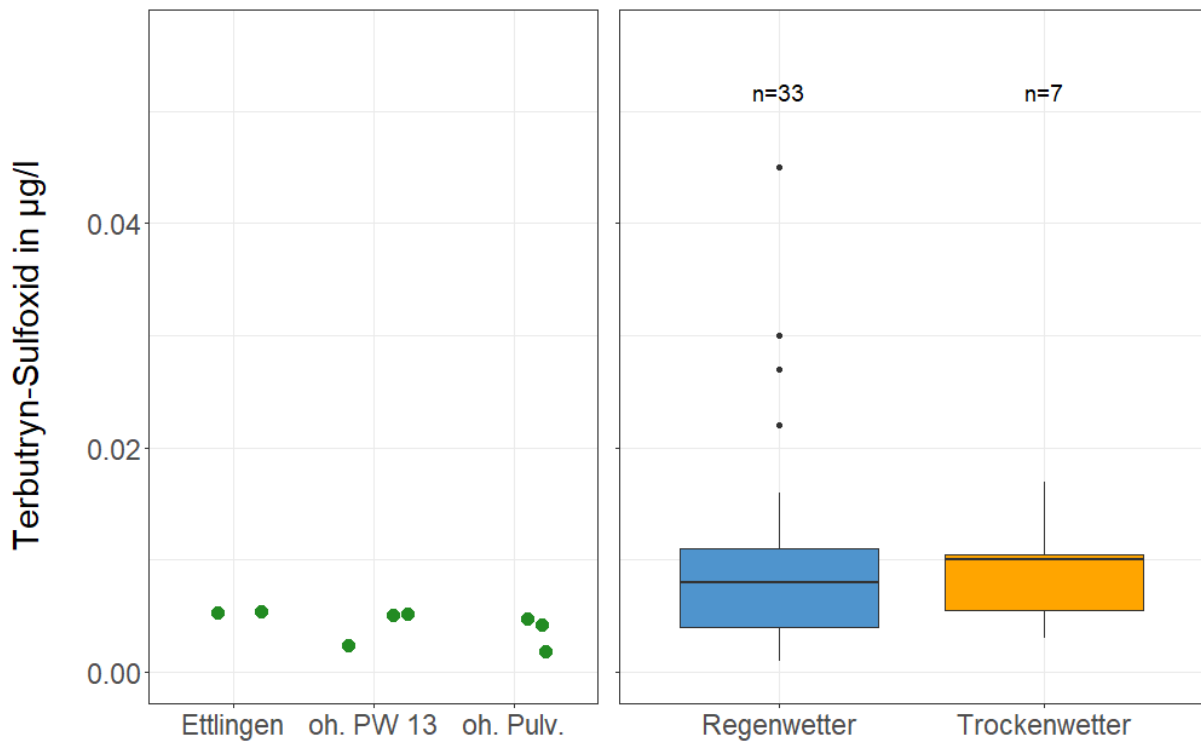
Die Regenwetterkonzentrationen hatten zwar die größte Variabilität und die höchsten Werte stammen alle aus Regenwetterproben, jedoch lagen die Werte der Trockenwetterproben in der selben Größenordnung des Großteils der Regenwetterproben. Im Fall von Terbutryn-Sulfoxid war der Trockenwetter-Median etwas höher als der Regenwettermedian.

**Abbildung 15: Terbutryn-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 16: Terbutryn-Sulfoxid-Grundlast und Konzentrationen nach Abflussbedingung**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Neben den dargestellten Stoffen wurden in den Langzeitproben auch Propiconazol und 2-Hydroxyterbutylazin nachgewiesen. Ähnlich zu anderen Substanzen gab es einen leichten Rückgang der Nachweishäufigkeit im Gewässerverlauf – von jeweils 100 % am Standort Ettlingen auf 40 % (Propiconazol) bzw. 20 % (2-Hydroxyterbutylazin) am Standort oh. Pulverhausstraße. Die Konzentrationen in diesen Langzeitproben unterschieden sich jedoch nicht zwischen den Standorten. Die übrigen hier nicht abgebildeten Stoffe wurden nicht in den Langzeitproben nachgewiesen.

Anhand der Konzentrationen aus den Langzeitproben lässt sich schlussfolgern, dass für die regelmäßig nachgewiesenen Biozide die Grundlast insgesamt wenig räumliche/zeitliche Variabilität aufwies und in Bezug auf die Wertespanne aus allen Proben eher im unteren Bereich angesiedelt war. Im Vergleich zur Grundlast traten stärker streuende (variierende) Konzentrationen vor allem bei den Schutzmitteln auf, dominiert durch die Regenwetterproben. Dies zeigt einen potentiellen Einfluss durch Eintragsquellen aus dem Siedlungsbereich, welche bei Regenwetter aktiv werden. Dieses Muster ist geprägt durch eine hohe Variabilität in Hinblick auf bspw. Dauer, Intensität und räumliche Ausdehnung der Niederschlagsereignisse, was sich auch auf die städtischen Einleitungen auswirkt.

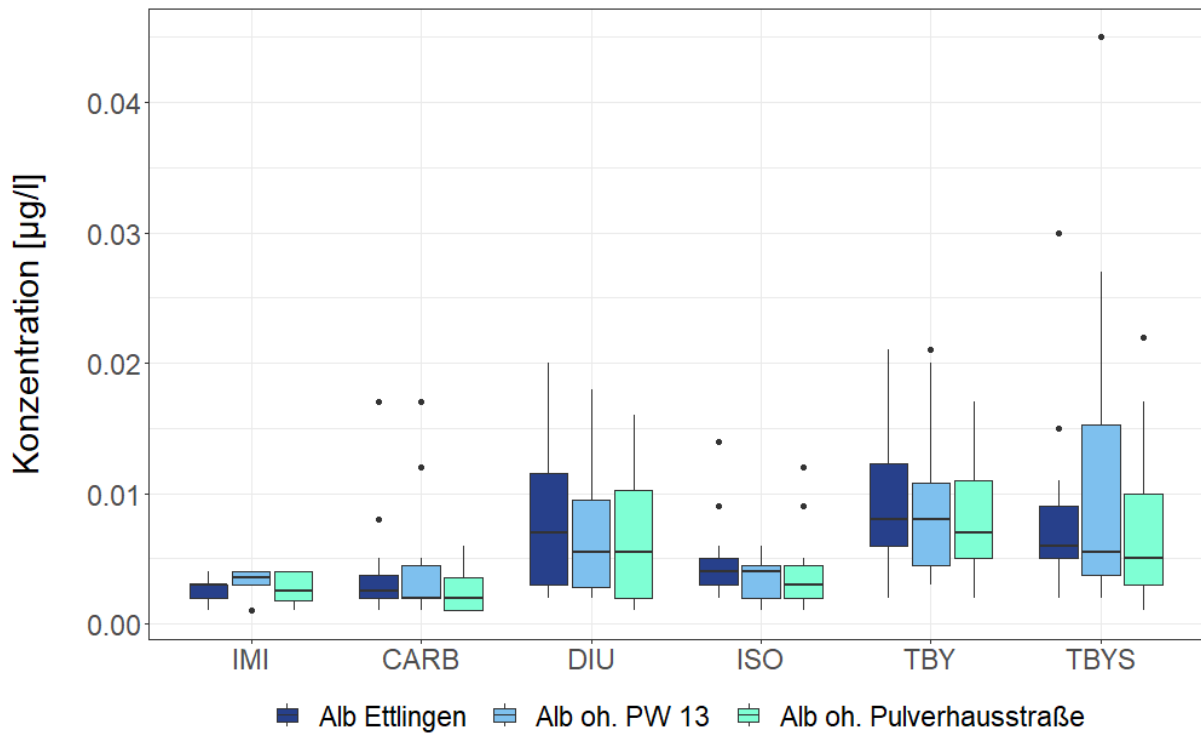
#### **4.2.1.3 Verteilung der Konzentrationen und Abgleich mit beprobten Einleitungen**

Für einige Biozide, v.a. Diuron, Terbutryn und Terbutryn-Sulfoxid (siehe Abbildung 17) zeigte sich eine große Variabilität der Konzentrationen an den Gewässerstandorten, weshalb für ausgewählte Beispiele die Einzelwerte dargestellt und u.a. in zeitlichem Zusammenhang mit den aufgetretenen Abflussbedingungen während des Beprobungszeitraums (Abgleich mit den Daten des Pegels Ettlingen) und potentiellen Einleitungen besprochen werden.

Für Diuron sind die Einzelwerte in Abbildung 18 gegen ihre kumulierte relative Häufigkeit aufgetragen. Hier zeigt sich die weite Streuung um den Median, eingezeichnet in orange. Anhand dieser Streuung ist keine stabile mittlere Lage zu erkennen. Stattdessen deutet sich eine große Dynamik der Konzentrationen vor allem für die Regenwetterproben an. Die Maxima an allen drei Standorten lagen zwischen 0,015 und 0,02 µg/l. Dabei zeichnete sich trotz der großen Dynamik ein leichter Zusammenhang mit den Maximal-Abflüssen während der Beprobungszeit, ab. Die höchsten Diuron-Konzentrationen in Ettlingen und oh. der Pulverhausstraße wurden am 14.03.2023 gemessen, geprägt durch insgesamt erhöhte Abflüsse. Andere hohe Diuron-Konzentrationen gingen auf sommerliche Starkregenereignisse zurück, wie die Probe des 29.06.2022 (in Ettlingen bzw. oh. Pumpwerk 13 jeweils 0,016 µg/l) oder vom 30.09.2022 (0,014 µg/l an der Alb oh. Pulverhausstraße), die eher von rasch auftretenden Abflussspitzen bei ansonsten geringen Abflüssen geprägt waren.

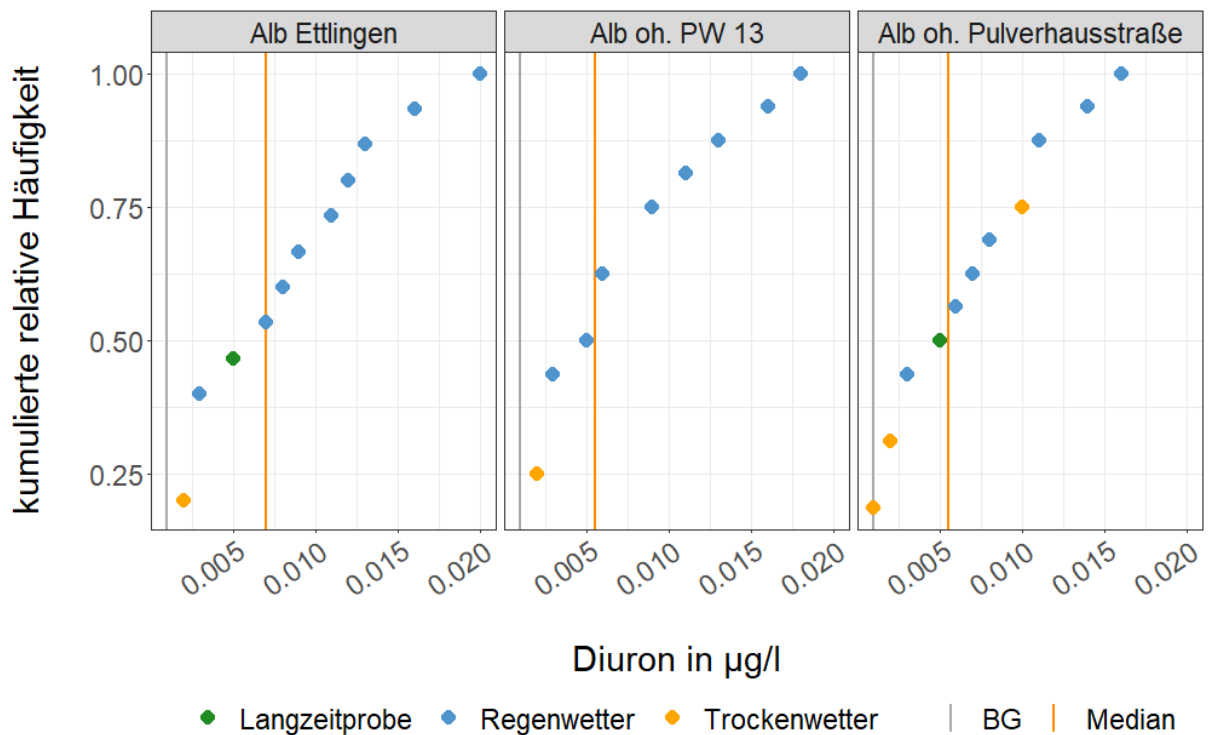
Für einige Proben mit erhöhten Konzentrationen am Standort Alb oh. Pulverhausstraße (14.03.2023, 30.09.2022, 22.11.2022) besteht eine zeitliche Überschneidung mit beprobten Ereignissen an den Standorten Pumpwerk 13/ Pulverhausstraße. Die Konzentrationen an den beprobten Ereignissen der Einleiter waren zu diesen Zeitpunkten durchschnittlich – am Pumpwerk 13 0,008 µg/l am 22.11.2022 – oder unterdurchschnittlich (0,005 µg/l am Pumpwerk 13 29.09.2022). Die Einleiterkonzentrationen waren jeweils deutlich geringer als die Gewässerkonzentrationen.

**Abbildung 17: Übersicht über die Wertespanssen häufig (> 50 %) nachgewiesener Biozide an den Gewässerstandorten**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 18: Verteilung der Diuron-Konzentrationen der Gewässerstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)



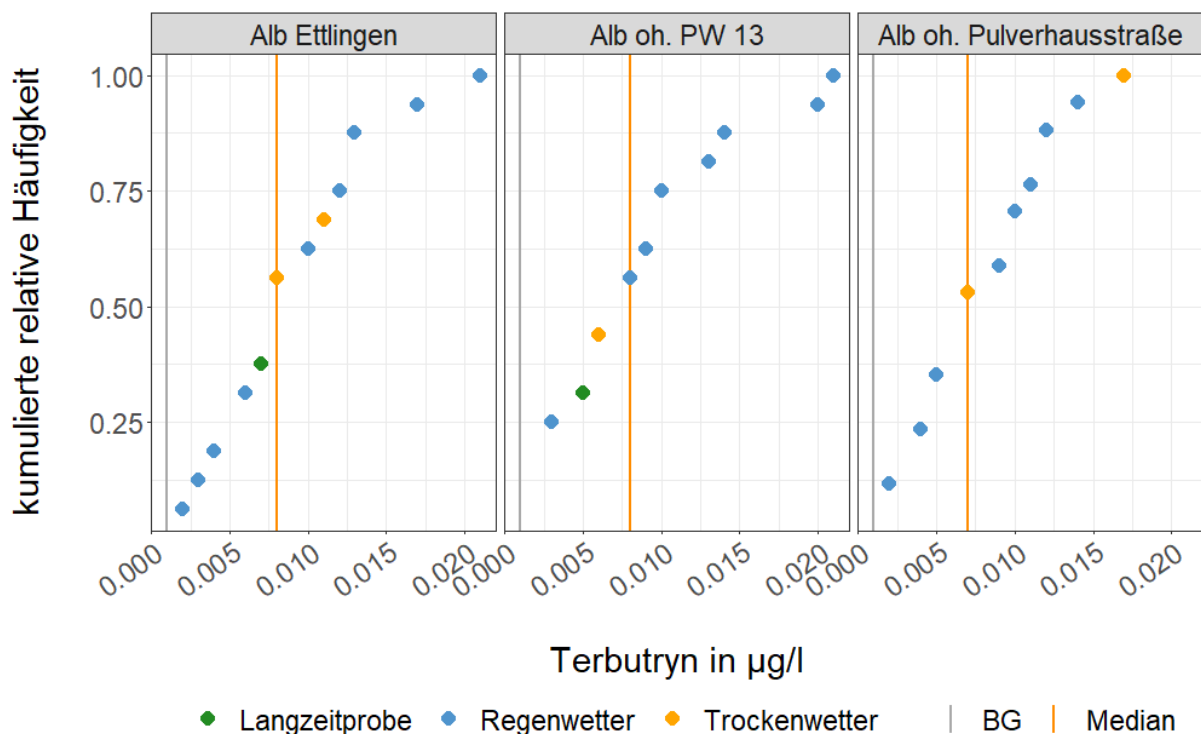
Die Konzentrationen für Terbutryn und dessen Transformationsprodukt Terbutryn-Sulfoxid an den Gewässerstandorten wiesen eine ähnlich große Dynamik auf (vgl. Abbildung 19 und Abbildung 20). An allen drei Standorten lagen Konzentrationen sowohl deutlich über als auch deutlich unter dem Median. Für Terbutryn-Sulfoxid waren zumindest die Werte im unteren Konzentrationsbereich näher um den Median gruppiert, aber auch hier trat nach oben hin eine stärkere Streuung auf.

Eine Abhängigkeit von den Abflussbedingungen im Beprobungszeitraum (Median-Abfluss/ maximaler Abfluss) zeigte sich hierbei nicht. Zudem lagen auch Trockenwetterproben nahe oder über der Mediankonzentration, das Terbutryn-Maximum am Standort Alb oh. Pulverhausstraße wurde in der Trockenwetterprobe vom 04.10.2023 gemessen.

Ein Abgleich mit beprobten Ereignissen am Pumpwerk 13 zeigte für den 29.09.2022 – im Zeitraum der Gewässerprobe des 30.09.2022 - eine erhöhte Terbutryn-Konzentration von 0,02 µg/l, welche die Konzentration des Standorts Alb oh. Pulverhausstraße (0,014 µg/l) übersteigt. Die Proben vom 22.11.2022 stellen einen weiteren Vergleichspunkt dar, hier mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0,012 µg/l Terbutryn am Pumpwerk 13, an der Alb oh. Pulverhausstraße wurde in diesem Zeitraum die gleiche Konzentration gemessen.

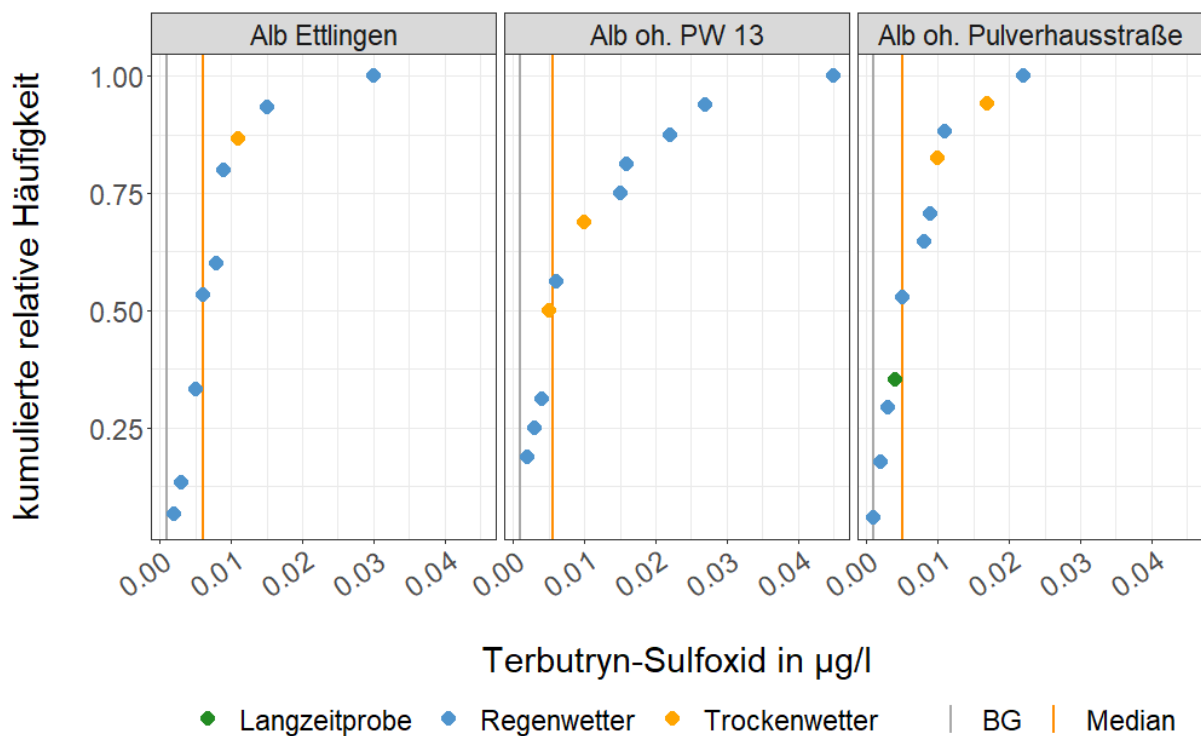
Konzentrationen der Regenwassereinleitung Pulverhausstraße (0,001 µg/l am 22.11.2022 bzw. 0,002 µg/l am 14.03.2023) lagen jeweils deutlich unter den Gewässerkonzentrationen der entsprechenden Zeiträume.

**Abbildung 19: Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen der Gewässerstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung 20: Verteilung der Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen der Gewässerstandorte



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Für die Biozide Isoproturon und Carbendazim (siehe Abbildungen in Anhang B.1) zeigten die Konzentrationen an den Gewässerstandorten weniger breite Streuungen. Insgesamt bewegten sich die meisten Konzentrationen nahe oder etwas unterhalb des Medians, der nur von einzelnen Proben deutlich überschritten wurde.

Bei Isoproturon zeichnete sich hierbei eine leichte Abhängigkeit von den maximalen Abflüssen während des Beprobungszeitraums ab. Darunter fielen sowohl Zeiträume mit insgesamt überdurchschnittlichen Abflüssen (14.03.2023), als auch Zeiträume mit im Durchschnitt geringeren Abflüssen, die aber hohe Abflussspitzen in Folge eines Ereignisses enthielten (30.09. und 29.06.2022). Das Isoproturon-Maximum von 0,014 µg/l in Ettlingen bzw. 0,012 µg/l an der Alb oh. Pulverhausstraße stammen aus der Probe vom 14.03.2023. Die erhöhten Isoproturon-Konzentrationen aller drei Standorte wurden in Regenwetterproben gemessen.

Erhöhte Carbendazim-Konzentrationen gingen häufig mit Zeiträumen geringerer Abflüsse, in die niederschlagsbedingt höhere Abflussspitzen fielen, einher. Dazu zählen die Maxima an der Alb in Ettlingen (0,017 µg/l) und Alb oh. Pumpwerk 13 (0,017 µg/l) vom 29.06.2023. Weitere Beispiele sind der 27.06.2023 (Alb oh. Pumpwerk 13: 0,012 µg/l) oder 29.08.2022 (0,008 µg/l in Ettlingen). Die Konzentrationen des Standort Alb oh. Pulverhausstraße fügen sich in dieses Muster ein, waren jedoch insgesamt etwas geringer und das Maximum von 0,006 µg/l stammt, wie bereits bei Terbutryn, aus der Trockenwetterprobe vom 04.10.2023.

Da Isoproturon am Pumpwerk 13 nicht in jeder Probe bzw. an der Pulverhausstraße in keiner Probe nachgewiesen wurde, kann nur die Probe vom 22.11.2022 (0,003 µg/l) mit der Gewässerkonzentration verglichen werden. Mit 0,005 µg/l lag diese höher als am Pumpwerk 13.

Für Carbendazim wurde am 29.09. am Pumpwerk 13 eine Konzentration von 0,008 µg/l gemessen, was dem Median des Standorts entspricht. Die Konzentration lag höher als die Gewässerkonzentrationen von 0,005 µg/l an den Standorten Alb Ettlingen und Alb oh. Pulverhausstraße zur selben Zeit.

Die Imidacloprid-Konzentrationen zeigten, wie bereits dargestellt (siehe Kapitel 4.2.1.2), insgesamt hauptsächlich eine Streuung im Rahmen der Regenwetterproben, die meist unter dem Median lagen.

Während der Großteil der Gewässerkonzentrationen für Propiconazol und 2-Hydroxyterbutylazin nur wenige Schwankungen aufwies, gab es hier einige deutliche erhöhte Konzentrationen in den Regenwetterproben. Diese stimmen überein mit den Zeitpunkten der Maxima bei anderen Stoffen, z.B. 29.06.2022, 30.09.2022 und 22.11.2022. Das Konzentrationsmaximum für Propiconazol am 22.11.2022 im Gewässer (0,006 µg/l) entspricht der zeitgleich gemessenen Konzentration von 0,006 µg/l am Pumpwerk 13.

Am 30.09.2022 wurde am Standort Alb oh. Pulverhausstraße mit 0,013 µg/l die zweithöchste 2-Hydroxyterbutylazin Konzentration gemessen, in den Zeitraum fiel ein Ereignis am Pumpwerk 13 mit einer leicht unterdurchschnittlichen Konzentration von 0,014 µg/l. An den anderen beiden Gewässerstandorten wurden am 29.06.2022 zu Regenwetterbedingungen die höchsten Konzentrationen gemessen (0,024 bzw. 0,026 µg/l). Zeitgleich konnte an der Alb oh. Pulverhausstraße keine Probe genommen werden, jedoch fiel in diesen Zeitraum ein Ereignis am Pumpwerk 13 mit der Höchstkonzentration von 0,043 µg/l (27.06.2022). Die Maximalkonzentration von 0,014 µg/l in der Alb oh. Pulverhausstraße geht auf die Trockenwetterprobe vom 04.10.2023 zurück. Es wurden zeitgleich keine Trockenwetterproben an den anderen Gewässerstandorten genommen. In den vorhandenen Trockenwetterproben der Standorte Alb Ettlingen/Alb oh. Pumpwerk 13 wurde 2-Hydroxyterbutylazin jedoch nicht nachgewiesen, sodass dieser Ausreißer womöglich einen Einzelbefund darstellt.

Insgesamt deutet die ausgeprägte Variabilität, v.a. einiger Schutzmittel bei Regenwetterbedingungen, auf einen Einfluss niederschlagsbedingter Einträge aus dem Siedlungsbereich hin. Zugleich zeigte sich insgesamt keine klare Tendenz hinsichtlich der zu Grunde liegenden Niederschlagsereignischarakteristika oder in Bezug auf die zeitgleich beprobten Einleitungen im Stadtgebiet.

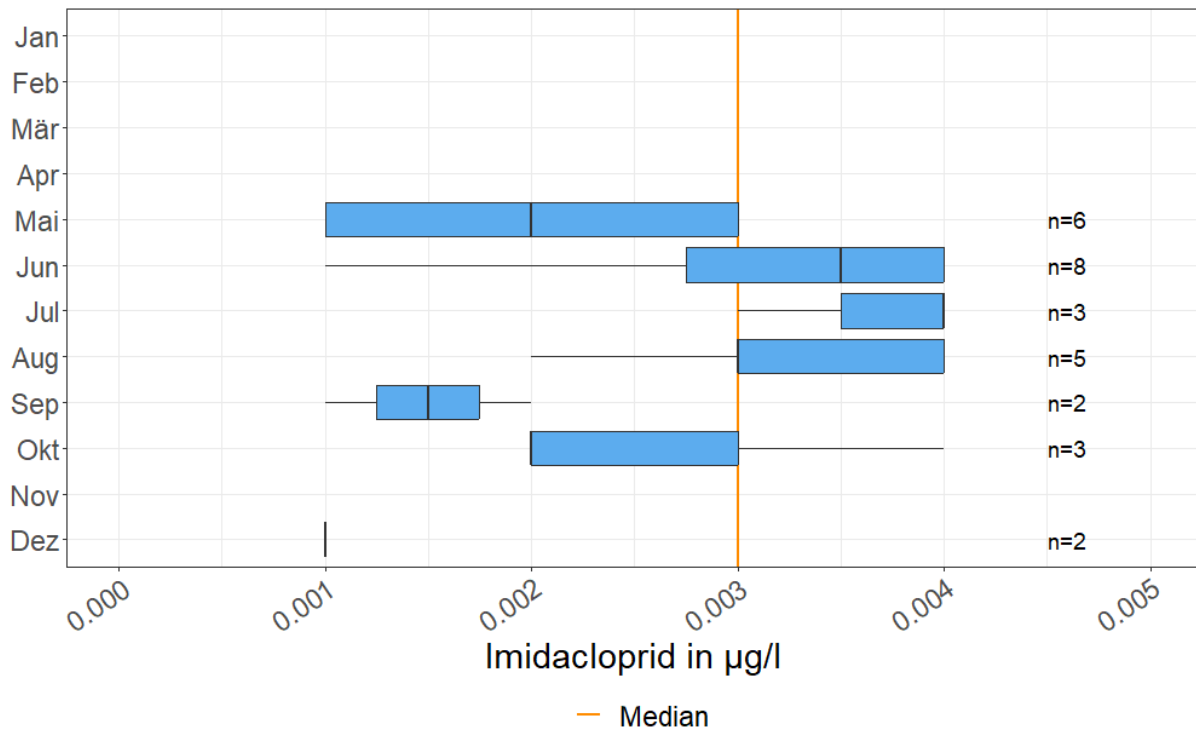
#### **4.2.1.4 Saisonalität**

Zur Untersuchung auf potentielle saisonale Dynamiken sind für ausgewählte Biozide (> 50 % Positivbefunde in den Gewässerproben) die Konzentrationen je Monat über alle Standorte hinweg zusammengefasst, zunächst am Beispiel Imidacloprid (Abbildung 21). Eine größere Anzahl an erhöhten Konzentrationen lag in den Sommermonaten Juni bis August vor, die Konzentrationen der übrigen Monate lagen meist unterhalb des Medians. Für die Monate Januar bis April sowie November konnte Imidacloprid in keiner Gewässerprobe nachgewiesen werden.

Das Muster ist vor dem Hintergrund der saisonalen Anwendung von Imidacloprid als Bekämpfungsmittel gegen Insekten, erklärbar. Die höchsten Imidacloprid-Konzentrationen dieses Monitorings wurden, in Trockenwetterproben nachgewiesen, sodass ein Eintrag über Abwasser – in diesem Fall vermutlich aus der Kläranlage Neurod oberhalb des Standorts Ettlingen im Alb tal – anzunehmen ist. Das bundesweite Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020) ergab für Imidacloprid einen regelmäßigen Nachweis in den Kläranlagenablaufproben

und einen mittleren Rückhalt in Kläranlagen von weniger als 25 %. Zudem konnte dort für die Kläranlagenabläufe ebenfalls ein Konzentrationsanstieg in der wärmeren Jahreshälfte nachgewiesen werden.

**Abbildung 21: Imidacloprid-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf**

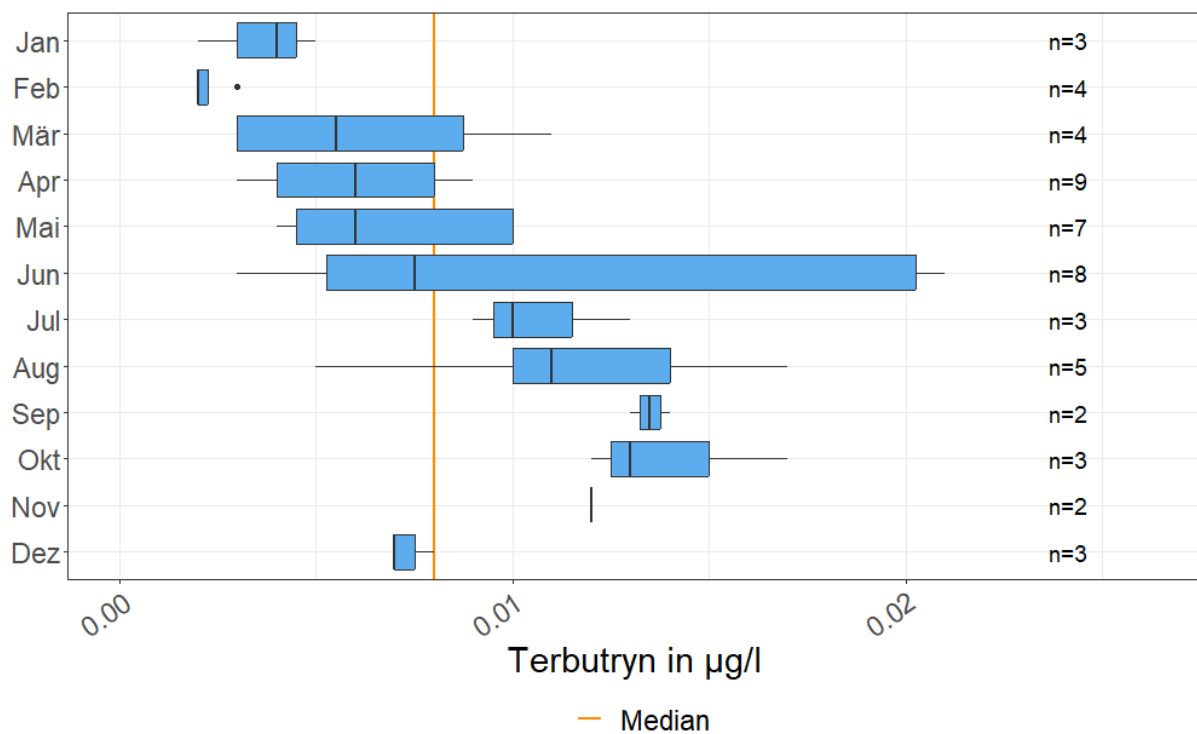


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Auch für Terbutryn (Abbildung 22) zeichnete sich in den Gewässerproben ein jahreszeitlicher Verlauf mit erhöhten Konzentrationen in den Sommer- bzw. Herbst-Monaten ab. Da die Terbutryn-Konzentrationen der Trockenwetterproben im Gewässer nicht wesentlich unterschiedlich zu den Regenwetterkonzentrationen waren, können abwasserbedingte Einträge hier einen Teil zur Erklärung beitragen. So wurde im bundesweiten Kläranlagenmonitoring für Terbutryn an den Kläranlagenabläufen eine ausgeprägte Saisonalität mit erhöhten Konzentrationen von April/Mai bis einschließlich Oktober festgestellt.

Die höchsten Gewässer-Konzentrationen der Monate Juni und August stammen hingegen aus Regenwetterproben, die hauptsächlich durch hohe Abflussspitzen gegenüber anderweitig niedrigen Abflüssen geprägt waren. Ähnliche saisonale Dynamiken für Terbutryn mit Spitzen im Sommer und Herbst konnten auch im Neckar gezeigt werden. Neben möglichen Kläranlageneinträgen sind daher Zusammenhänge mit sommerlichen (Stark-)Regenereignissen sehr wahrscheinlich. Genannt wurde zudem eine temperaturabhängig höhere Auswaschung dieses Stoffs bei der Anwendung auf Fassaden, welche in wärmeren Monaten zu erhöhten Einträgen führen könnte (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 2023). Diese grundlegende saisonale Dynamik spiegelte sich auch in den Gewässerkonzentrationen des Transformationsprodukts Terbutryn-Sulfoxid wieder, die Abbildung für dieses und weitere hier nicht dargestellte Stoffe findet sich in Anhang B.2.

**Abbildung 22: Terbutryn-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf**



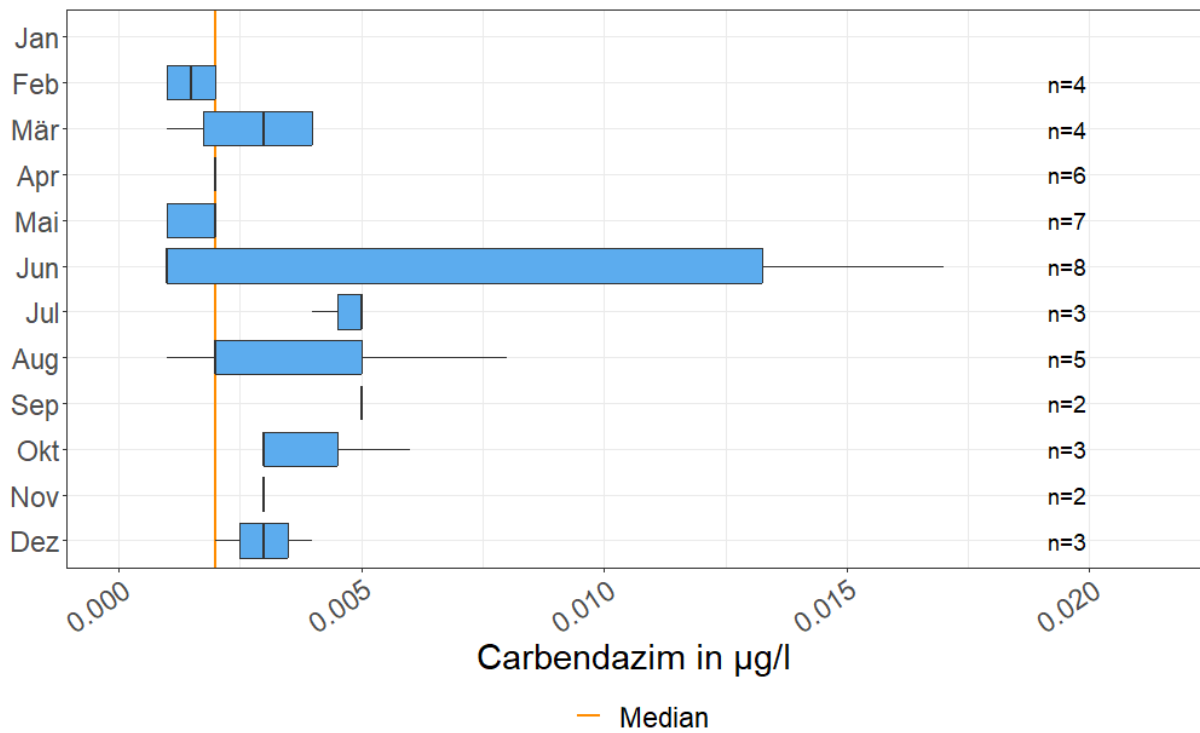
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Diuron, Isoproturon und in weniger ausgeprägter Form, auch Carbendazim, für die im Kläranlagenmonitoring saisonale Verläufe mit erhöhten Konzentration in den Sommermonaten gezeigt wurden (Fuchs et al. 2020), hatten in den Gewässerproben dieses Vorhabens ein etwas diffuseres Muster. Für alle drei Stoffe lagen die Konzentrationen in den Monaten Juni bis Oktober über der Median-Konzentration, teils auch sehr deutlich (bspw. die Carbendazim-Konzentrationen im Juni, siehe Abbildung 23).

Zugleich waren die Konzentrationen im Januar und Februar insgesamt deutlich geringer, Carbendazim wurde im Januar nicht nachgewiesen. Teile des Befunds fügen sich jedoch nicht eindeutig in dieses jahreszeitliche Muster. Neben einer Spitze im September stellten für Diuron und besonders Isoproturon hohe Konzentrationen im März einen weiteren Hochpunkt dar. Diese waren stark geprägt durch die Proben der drei Feststoffsammler-Gewässerstandorte vom 14.03.2023. Im Beprobungszeitraum dieser Probe kam auf insgesamt durchschnittliche Abflüsse niederschlagsbedingt der höchste Maximalabfluss aller im Rahmen des Vorhabens beprobten Zeiträume am Gewässer.

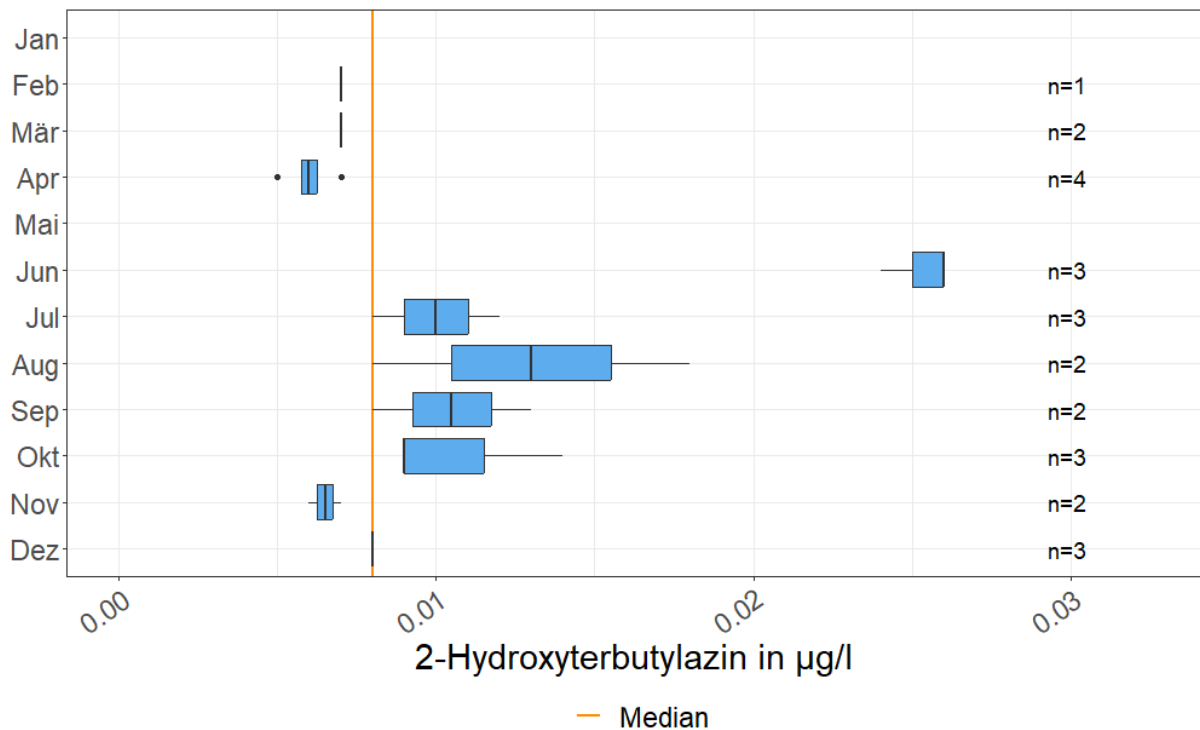
Ein weiterer Beispielstoff mit jahreszeitlichem Verlauf ist 2-Hydroxy-Terbutylazin (Abbildung 24). Zwar wurde der Stoff insgesamt nur in knapp 45 % der Gewässerproben nachgewiesen, die gemessenen Konzentrationen zeigen aber einen eindeutigen jahreszeitlichen Verlauf mit hohen Konzentrationen von Juni bis Oktober. Aufgrund der Nutzung in Beschichtungen und Baumaterialien sind hier ähnliche Effekte anzunehmen, wie bei weiteren Schutzmitteln, bspw. erhöhte Auswaschung bei höheren Temperaturen (Burkhardt et al. 2011; Burkhardt et al. 2012; Wangler et al. 2012; Paijens et al. 2020).

**Abbildung 23: Carbendazim-Konzentration der Gewässerstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 24: 2-Hydroxy-Terbutylazin-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## 4.2.2 Regenwasser

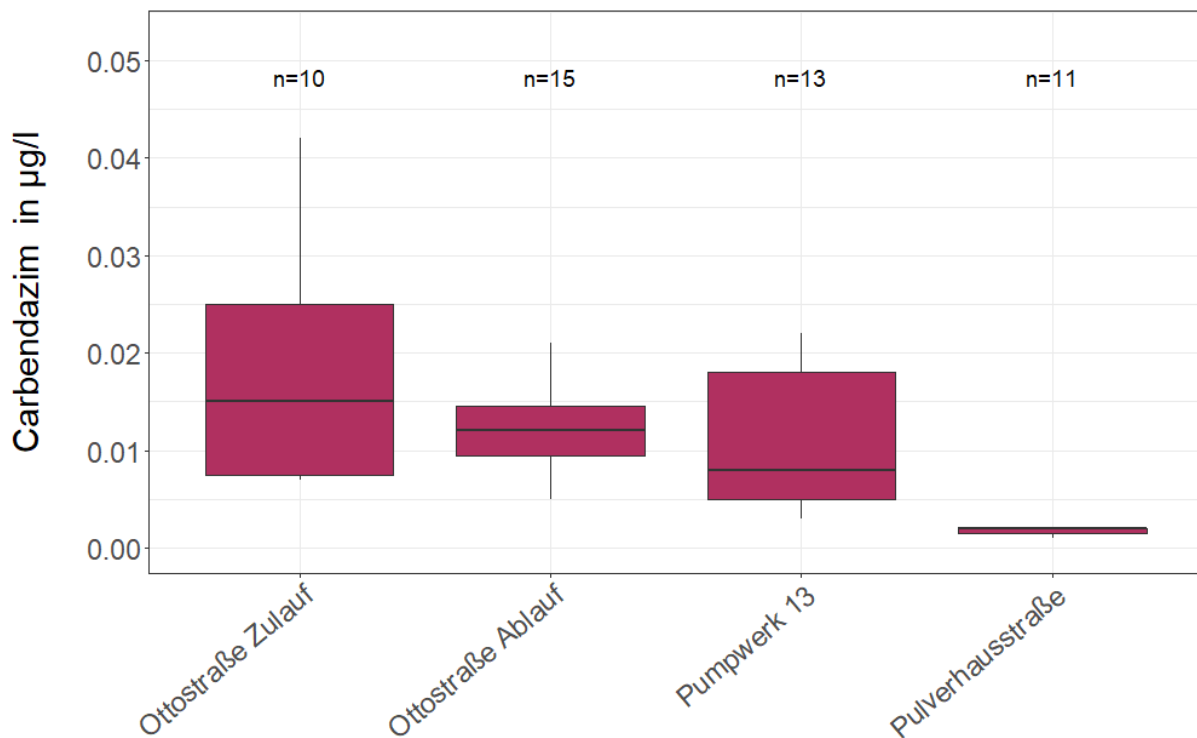
### 4.2.2.1 Vergleich der Standorte

Für die regelmäßig an den Regenwasser-Standorten nachgewiesenen Biozide (Kapitel 4.1.2) werden zunächst die untersuchten Standorte miteinander verglichen, beginnend mit Carbendazim (Abbildung 25).

Dieses zeigte eine Zweiteilung des Datenkollektivs, geprägt durch sehr geringe Konzentrationen an der Regenwassereinleitung Pulverhausstraße im Vergleich zu den übrigen drei Standorten. Im Gegensatz zur Pulverhausstraße decken diese in ihren Einzugsgebieten keine reinen Straßenabflüsse, sondern auch Bebauung/Siedlungsgebiete und gewerbliche Nutzung ab. Das könnte die höheren Konzentrationen von Carbendazim, welches im Gebäudebereich genutzt wird, erklären (Paijens et al. 2020). Eine ähnliche Dynamik ist auch für weitere Biozide aus der Hauptgruppe der Schutzmittel anzunehmen, für die entsprechende Abbildungen nachfolgend bzw. in Anhang B.3 zu finden sind.

Weiterhin zeigte sich für Carbendazim (aber auch für weitere Stoffe wie Terbutryn, vgl. Abbildung 26, und seine Transformationsprodukte sowie 2-Hydroxyterbutylazin) eine leichte Abnahme der Konzentration, im Median und teils auch in der Spanne, vom Standort Ottostraße Zulauf hin zum Pumpwerk 13. Dabei werden die Standorte nacheinander durchflossen, bevor am Pumpwerk 13 in die Alb eingeleitet wird. Es zeichnet sich ein Rückhalt durch das Becken in der Ottostraße (im Median 20%) und anschließend im Pumpwerk 13 (im Median nochmal 33 % im Vergleich zum Standort Ottostraße Ablauf) ab.

**Abbildung 25: Vergleich der Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



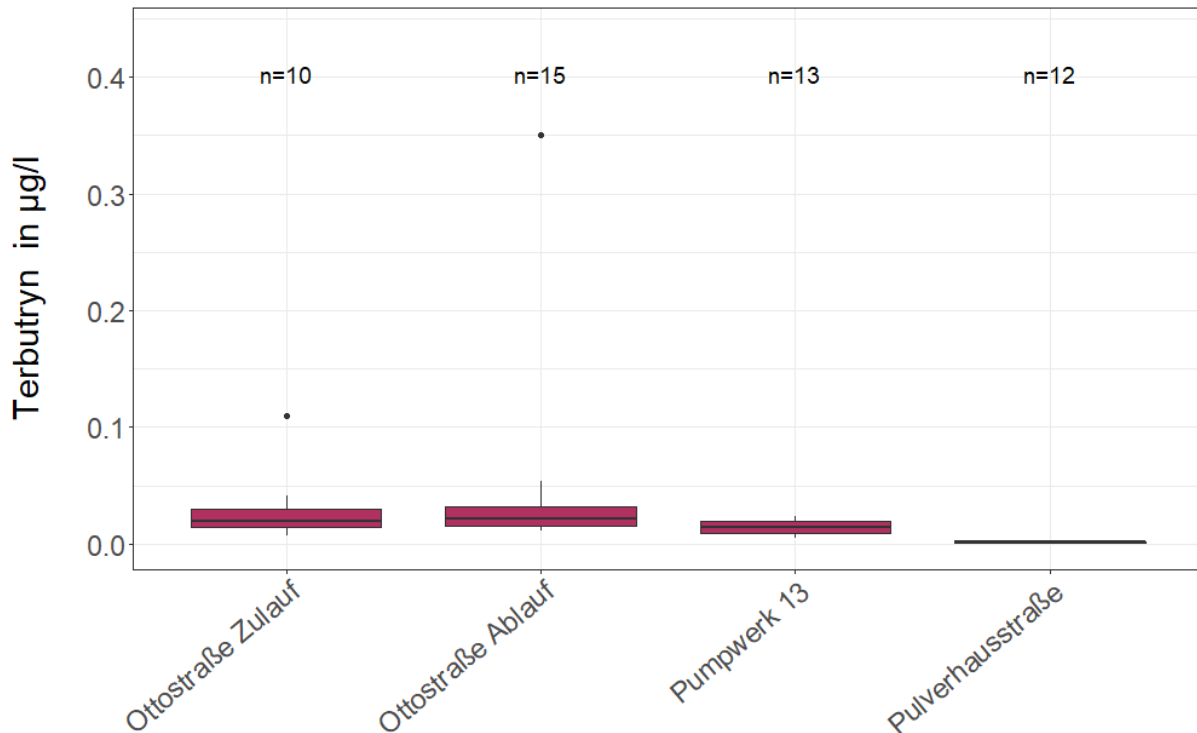
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Für Terbutryn betrug die Konzentrationsabnahme vom Zulauf der Ottostraße bis zum Pumpwerk 13 im Median 28 %, für Terbutryn-Desmethyl 33 % und für

Terbutryn-Sulfoxid 79 %.

Trotz der Differenzen bei den Medianen lagen für die meisten Biozide Überlappungen der Konzentrationsbereiche dieser drei Standorte vor.

**Abbildung 26: Vergleich der Terbutryn-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

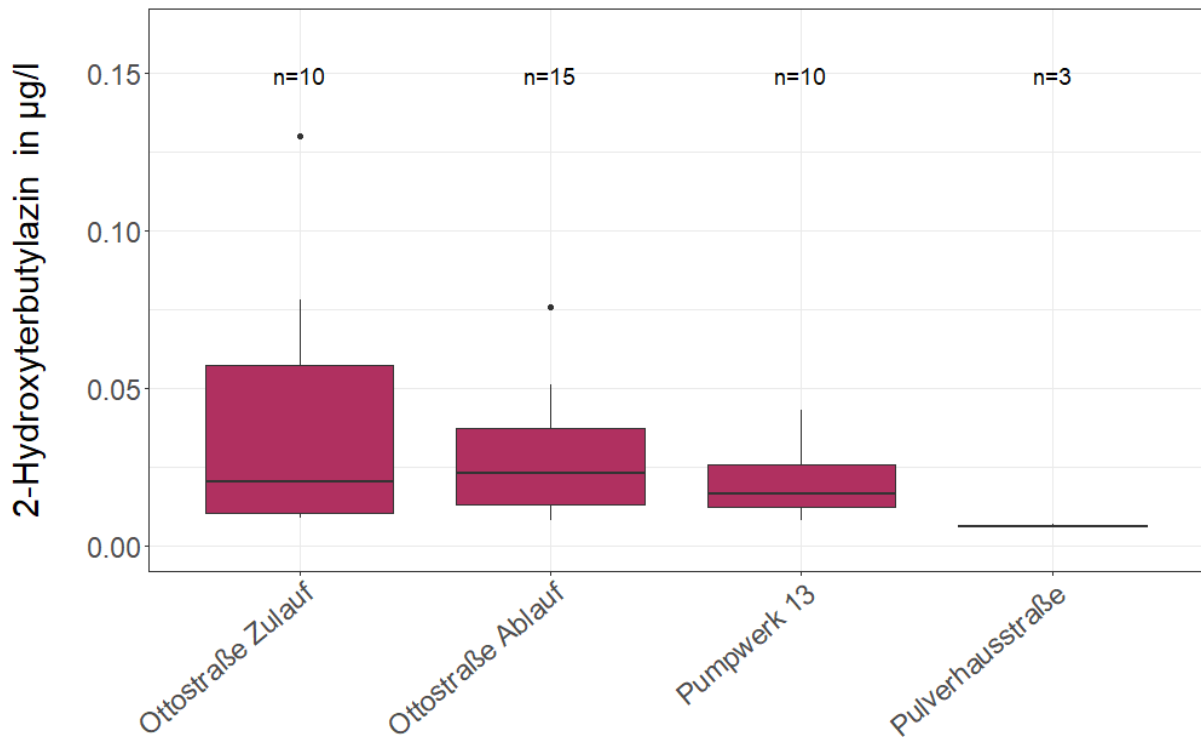
Die Proben vom Zu- und Ablauf des RKB Ottostraße wurden nicht zu den gleichen Zeitpunkten entnommen, sodass keine direkte Gegenüberstellung vorliegt. Eine Ursache oder Erklärung für die erhöhten Biozid-Konzentrationen des Standorts Ottostraße Ablauf gegenüber dem Zulauf gibt es bislang nicht, möglicherweise sind Verzerrungen durch saisonale Abhängigkeiten (siehe nachfolgendes Kapitel) aufgrund der unterschiedlichen Beprobungszeitpunkte als ursächlich anzusehen.

Nach Rogers (1996) können Stoffe anhand des  $K_{ow}$ -Wertes (zumeist angegeben als dekadischer Logarithmus  $\log K_{ow}$ ) in verschiedene Klassen der Adsorbierbarkeit unterteilt werden:  $\log K_{ow} < 2,5$  = geringes Adsorptionspotential (hydrophile Substanz),  $\log K_{ow} > 2,5$  und  $< 4,0$  = mittleres Adsorptionspotential bzw.  $\log K_{ow} > 4,0$  hohes Adsorptionspotential.

Am Beispiel der Biozide Carbendazim ( $\log K_{ow} 1,6$ ), Diuron ( $\log K_{ow} 2,85$ ), Isoproturon ( $\log K_{ow} 2,5$ ) und Terbutryn ( $\log K_{ow} 3,65$ ) ist eine geringe bis mittlere Adsorption an Partikel zu erwarten (Schoknecht et al. 2009). Entsprechend sind Regenklärbecken durch den Fokus auf der Sedimentation von Partikeln nicht für den Rückhalt überwiegend gelöst transportierter Stoffe ausgelegt.

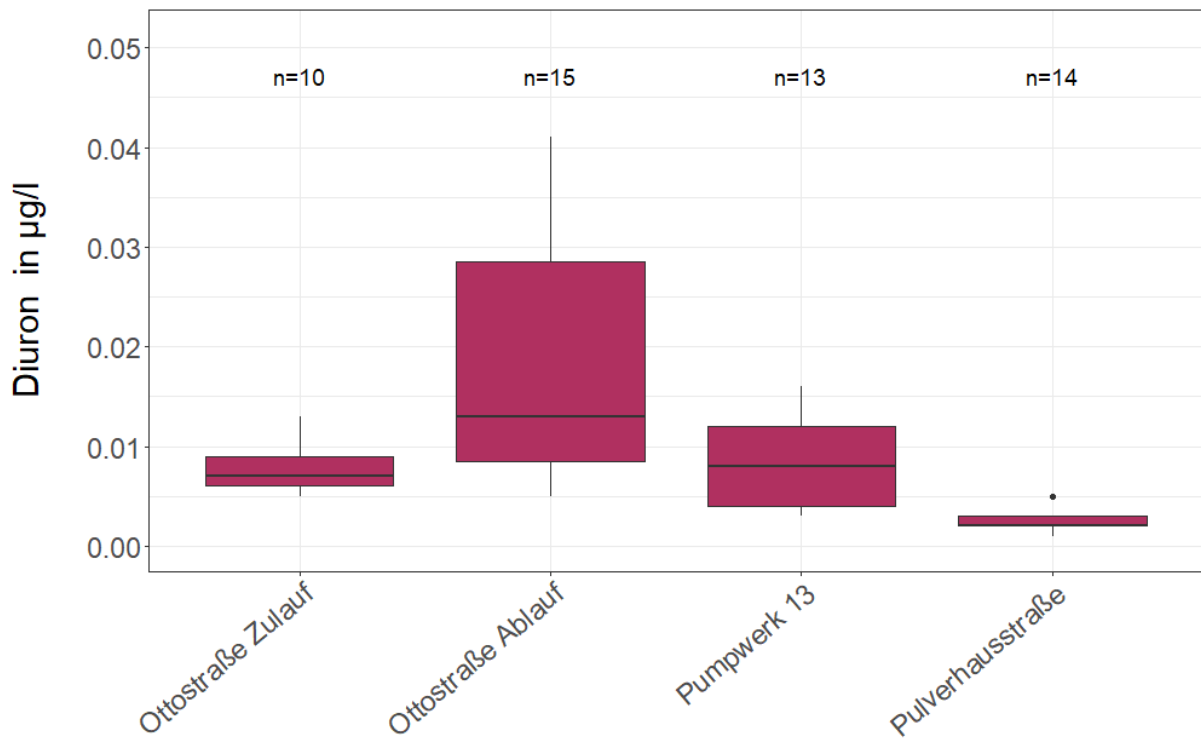


**Abbildung 27: Vergleich der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten**



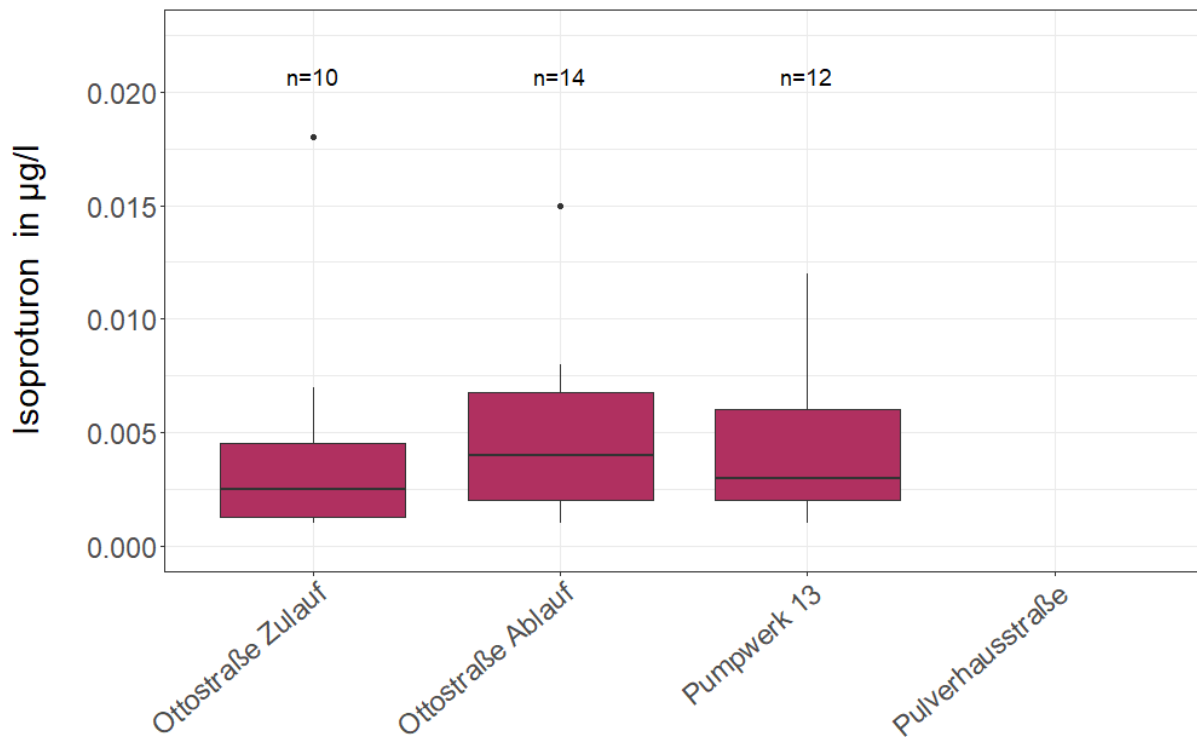
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 28: Vergleich der Diuron-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 29: Vergleich der Isoproturon-Konzentrationen an den Regenwasserstandorten**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Das Insektizid Acetamiprid wurde am Zulauf der Ottostraße in 10 % der Proben und am Ablauf in 13 % der Proben nachgewiesen, am Pumpwerk 13 jedoch in 36 % der Proben. Dies ist womöglich auf das erweiterte Einzugsgebiet dieses Standorts zurückzuführen. In der Folge traten am Pumpwerk 13 auch deutlich höhere Acetamiprid-Konzentrationen auf als an der Ottostraße.

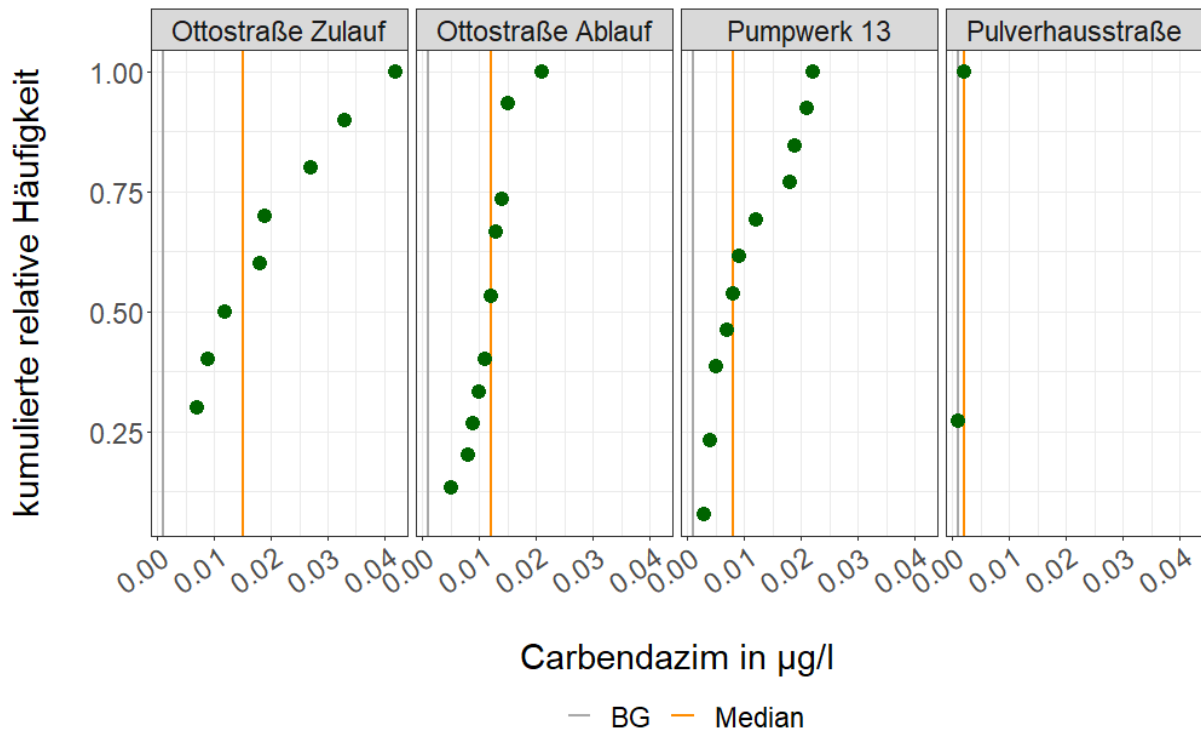
#### 4.2.2.2 Verteilungen und Saisonalität

Viele der regelmäßig an den Regenwasserstandorten nachgewiesenen Biozide zeigten eine hohe Variabilität oder einzelne Ausreißer. Die Carbendazim-Konzentrationen waren vor allem am Standort Ottostraße Zulauf weit gestreut, ein stabiler Median zeichnete sich nicht ab. Im Gegensatz hierzu lagen am Ablauf nur wenige Konzentrationen ober- und unterhalb des Medians und das Ausmaß der Streuung war deutlich geringer als am Zulauf. Auch die Carbendazim-Konzentrationen im unteren Bereich am Pumpwerk 13 wiesen eine geringe Streuung auf, einige Werte am oberen Ende wichen aber deutlich vom Median ab (Abbildung 30). Das Auftreten der erhöhten Konzentrationen am Standort Ottostraße Ablauf und Pumpwerk 13 unterlag dabei keiner Systematik in Hinblick auf die Ereignisintensität, Feststoffkonzentrationen oder Überlaufvolumen des 2. Beckens im Pumpwerk 13. Zum Teil wurden an beiden Standorten die erhöhten Konzentrationen an den gleichen Zeitpunkten gemessen (27.06.2022 und 13.09.2022).

Einen Erklärungsansatz könnte der jahreszeitliche Verlauf der Konzentrationen darstellen (vgl. Abbildung 31). Hier zeigte sich eine saisonale Tendenz, geprägt von höheren Konzentrationen in den Monaten Juni bis September. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen für die Gewässerstandorte und einer saisonalen Abhängigkeit der Carbendazim-Konzentrationen im

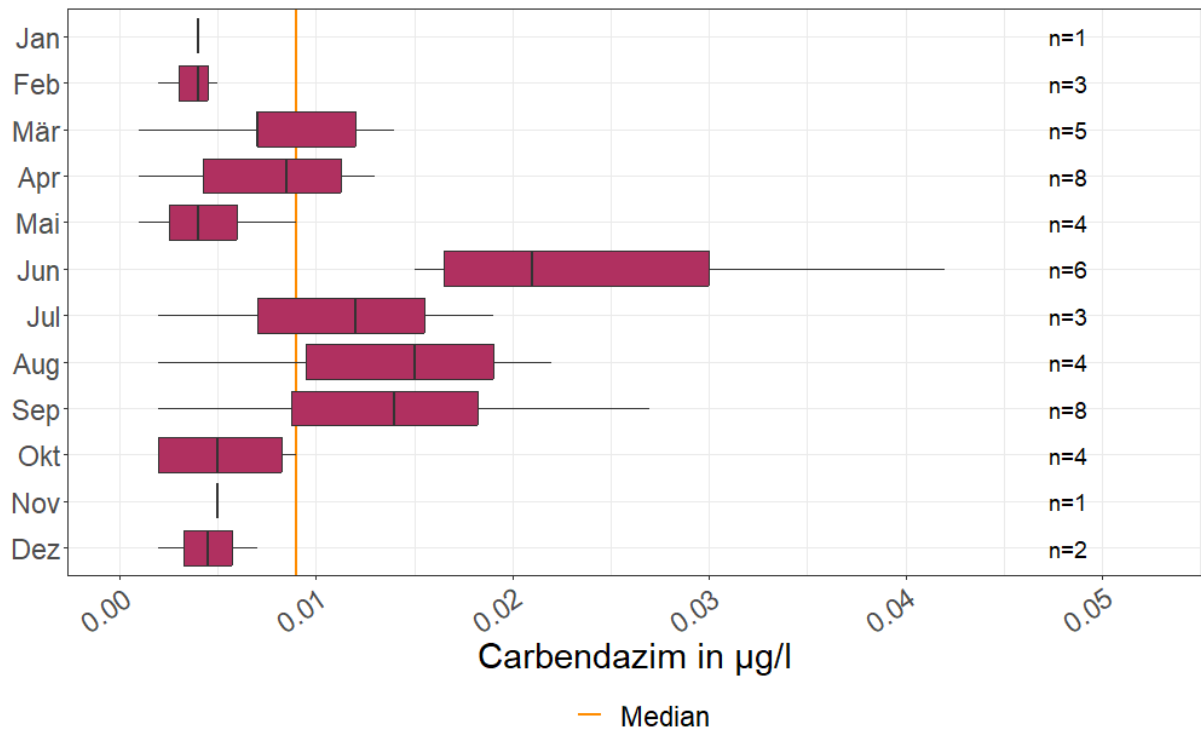
Regenwasser (Wicke et al. 2015) sowie an Kläranlagenabläufen im Rahmen des Kläranlagenmonitorings (Fuchs et al. 2020).

**Abbildung 30: Verteilung der Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

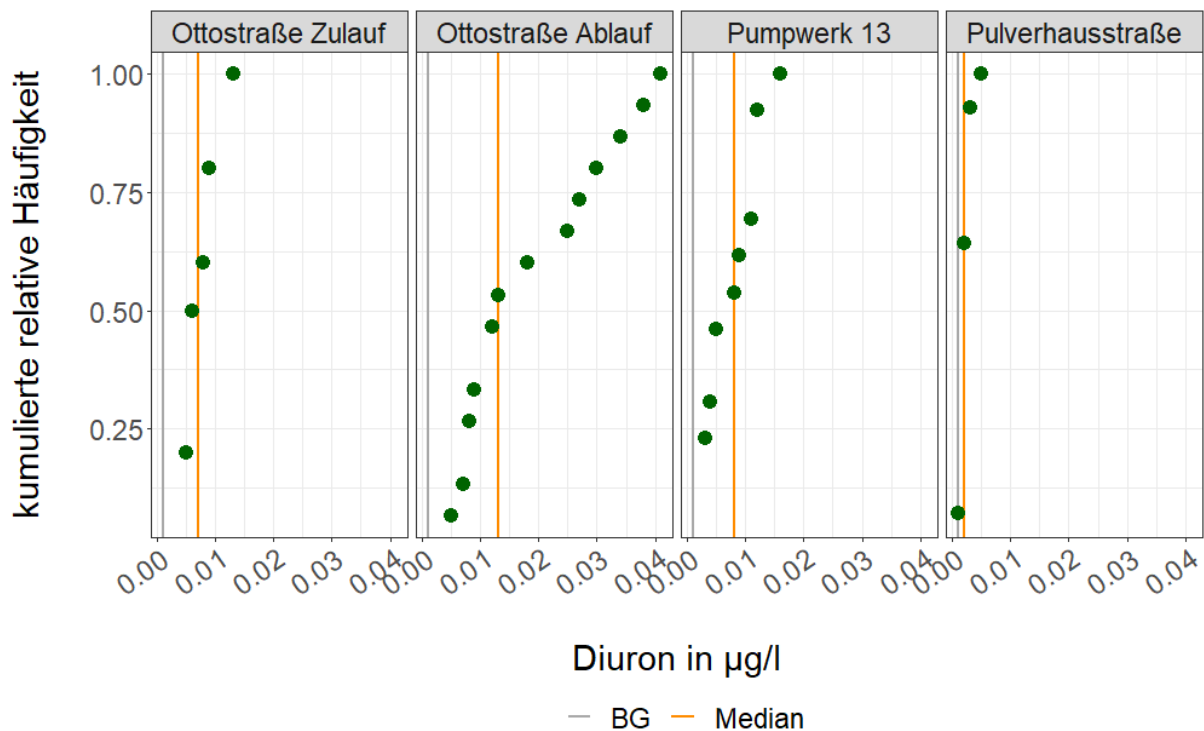
**Abbildung 31: Carbendazim-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Im Gegensatz zu Carbendazim war das Muster der Diuron-Konzentrationen am Zulauf der Ottostraße und am Pumpwerk 13 von vergleichsweise stabilen Verhältnissen geprägt, während am Ablauf der Ottostraße eine höhere Streuung bzw. eine hohe Anzahl an Konzentrationen deutlich über dem Median auftrat (Abbildung 32).

**Abbildung 32: Verteilung der Diuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

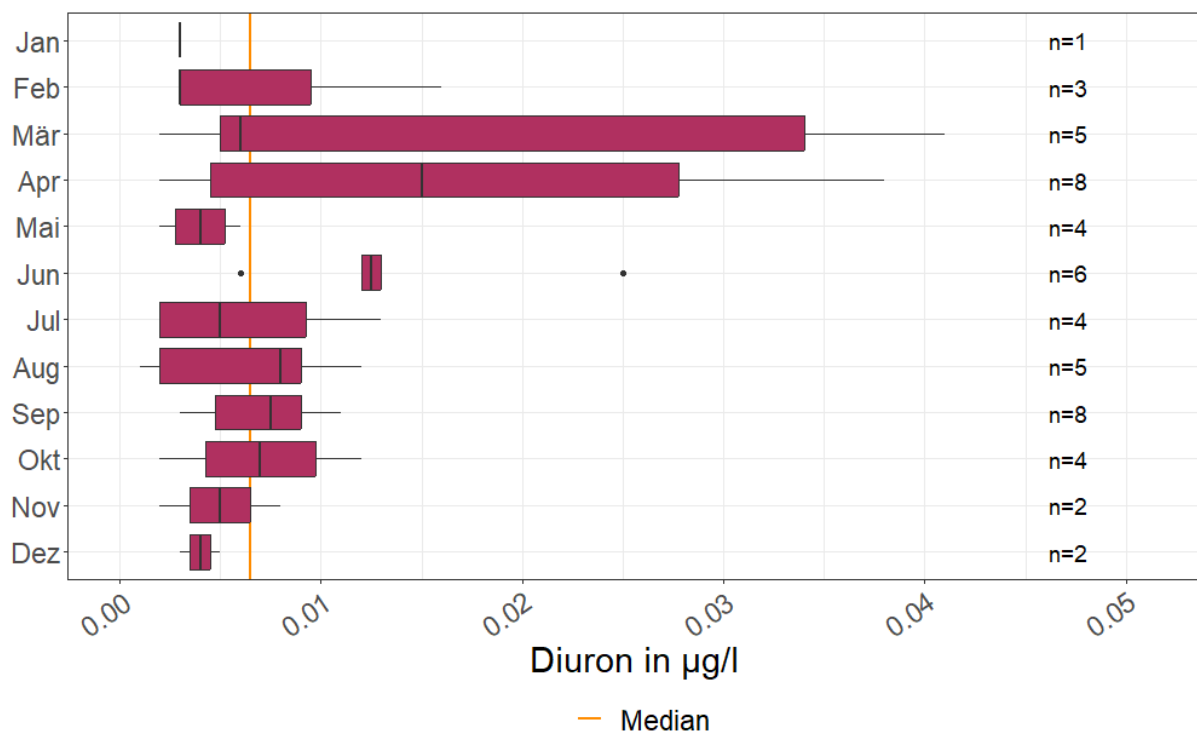
Erneut scheint mit Blick auf Abbildung 33 ein saisonaler Verlauf ausschlaggebend, da die Konzentrationen der Sommermonate und bis Oktober eher über dem Median lagen, von November bis Februar jedoch darunter.

Dabei wurden die hohen Konzentrationen am Ablauf der Ottostraße fast alle im März und April gemessen. Dieses Muster entspricht nicht einer Konzentrationszunahme im Sommer, wie er bei Carbendazim zu sehen war. Jedoch wurden zumindest für Kläranlagenabläufe zuvor ebenfalls erhöhte Konzentrationen bereits ab April berichtet (Fuchs et al. 2020).

Dieses Muster spiegelte sich in den Proben vom Zulauf der Ottostraße jedoch nicht wieder, erhöhte Konzentrationen wurden dort in den Monaten Mai bis September gemessen. Auch am Pumpwerk 13 wurden in einigen Proben aus den Sommermonaten erhöhte Konzentrationen gemessen. Das Maximum stammt jedoch vom 07.02.2022 (0,016 µg/l). Diese Probe fiel zudem durch die höchste AFS-Konzentration (225 mg/l) und das höchste aus dem zweiten Becken des Pumpwerk 13 übergelaufene Abflussvolumen auf.

Allgemein zeigten die Diuron-Konzentrationen am Pumpwerk 13 eine positive und signifikante Korrelation zum Überlaufvolumen aus dem zweiten Becken (Korrelationskoeffizient  $r = 0,82$ , p-Wert = 0,0006), sodass für das Pumpwerk 13 die Herkunft erhöhter Diuron-Konzentrationen mit den weiteren Einzugsgebiets-Anteilen zusätzlich zum Einzugsgebiet der Ottostraße verknüpft scheint.

Abbildung 33: Diuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf



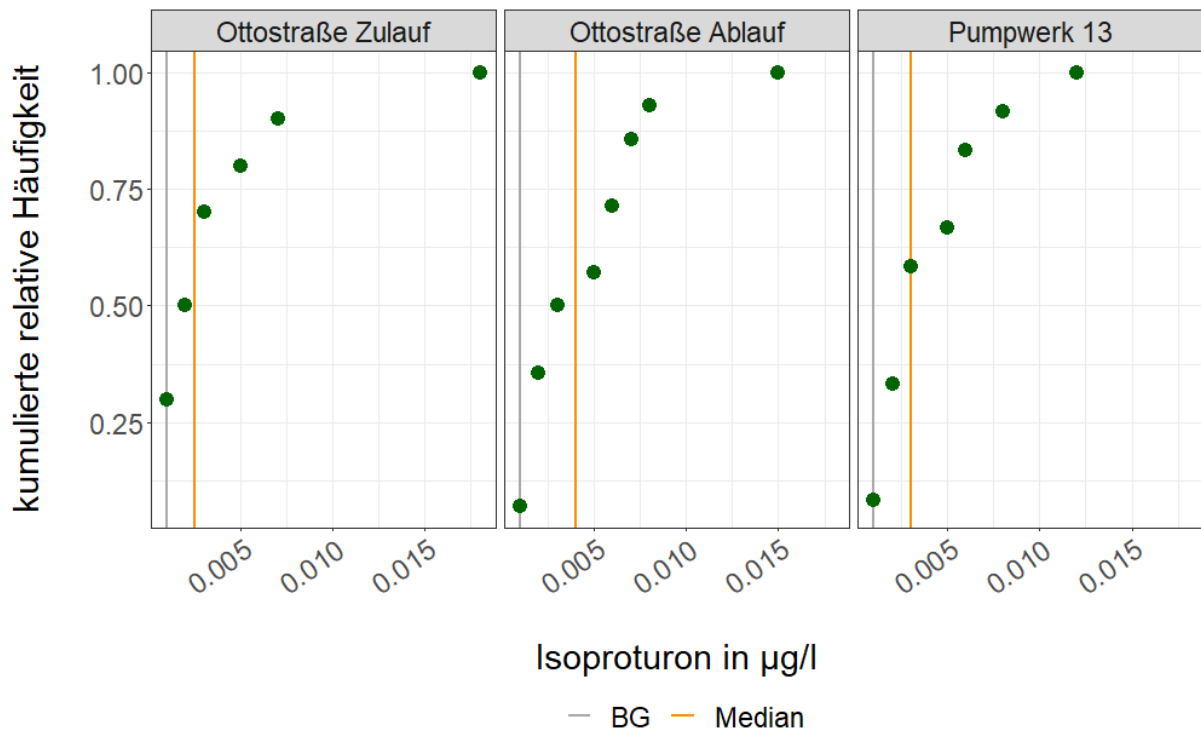
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Isoproturon wurde am Standort Pulverhausstraße nicht nachgewiesen, zeigte aber an den übrigen Regenwasserstandorten Maximal-Konzentrationen, die stark vom Median abwichen (Abbildung 34). Während die Höchstkonzentration vom Zulauf der Ottostraße aus dem Sommer stammt (15.08.2023 – 0,018 µg/l), ist das Maximum vom Ablauf der Ottostraße mit 0,015 µg/l vom 11.04.2022. Auch weitere erhöhte Konzentrationen dieses Standorts wurden im März/April gemessen, was eine Parallele zu Diuron darstellt. Zwar wurde das Isoproturon-Maximum in einer Probe mit hoher AFS-Konzentration gemessen (105 mg/l), jedoch gab es weitere Proben mit hohen AFS-Konzentrationen und eher geringen Isoproturon-Konzentrationen, sodass hier keine grundlegende Systematik angenommen werden kann.

Am Pumpwerk 13 gab es teils zeitliche Überschneidungen mit hohen Konzentrationen des Standorts Ottostraße Ablauf (11.04.2022, 25.10.2022), die höchste Konzentration mit 0,012 wurde hier jedoch wie bei Diuron am 07.02.2022 gemessen. Zudem liegt auch für die Isoproturon-Konzentrationen eine Korrelation zur Aktivität des zweiten Beckens im Pumpwerk 13 vor: mit einem p-Wert von 0,003 und einem Korrelationskoeffizienten von 0,78 korrelieren die Konzentrationen positiv mit den Überlaufvolumina des zweiten Beckens.

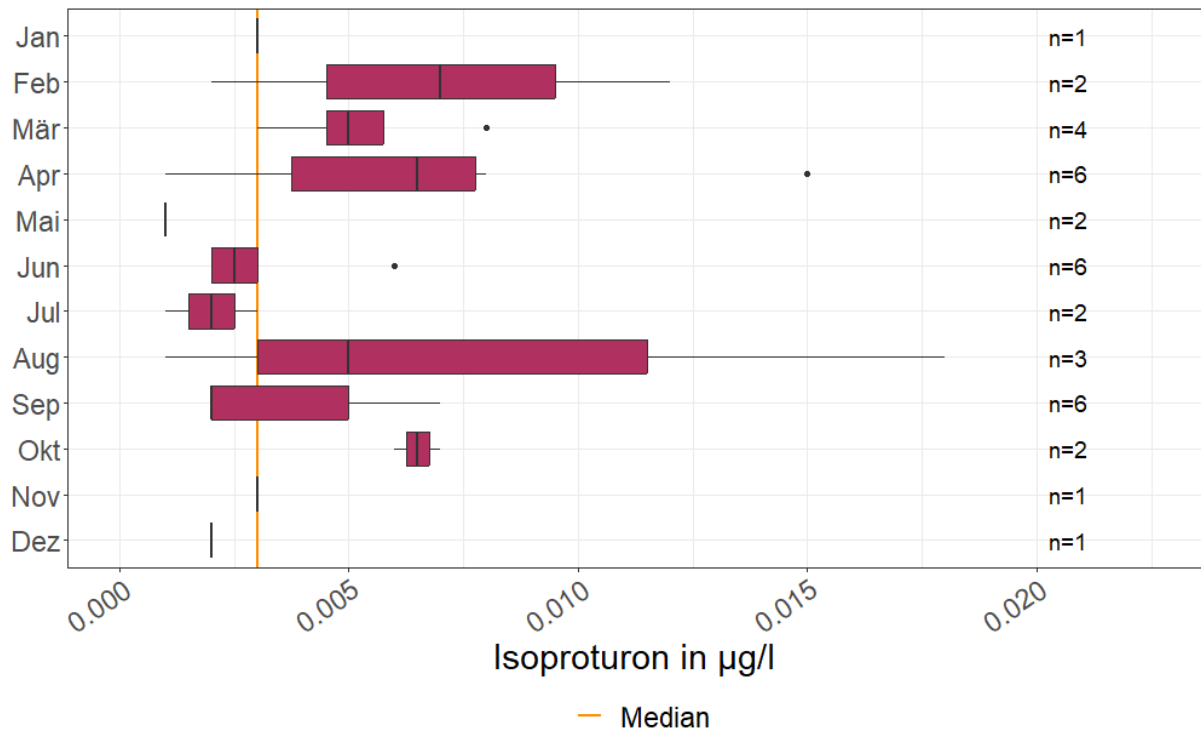
Entsprechend der diffus gestreuten Maxima für Isoproturon zeigte sich kein ähnlich schlüssiges saisonales Bild wie bei Carbendazim und Diuron (siehe Abbildung 35). Zwar lagen die Konzentrationen im November, Dezember und Januar eher niedrig bzw. die Nachweishäufigkeiten in diesen Monaten war geringer, jedoch lagen auch im Juni/Juli überwiegend niedrige Konzentrationen vor. Höhere Konzentrationen zeigten sich eher im Spätsommer sowie im März und April, zudem fällt auch das Maximum vom Pumpwerk 13 im Februar auf.

**Abbildung 34: Verteilung der Isoproturon-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

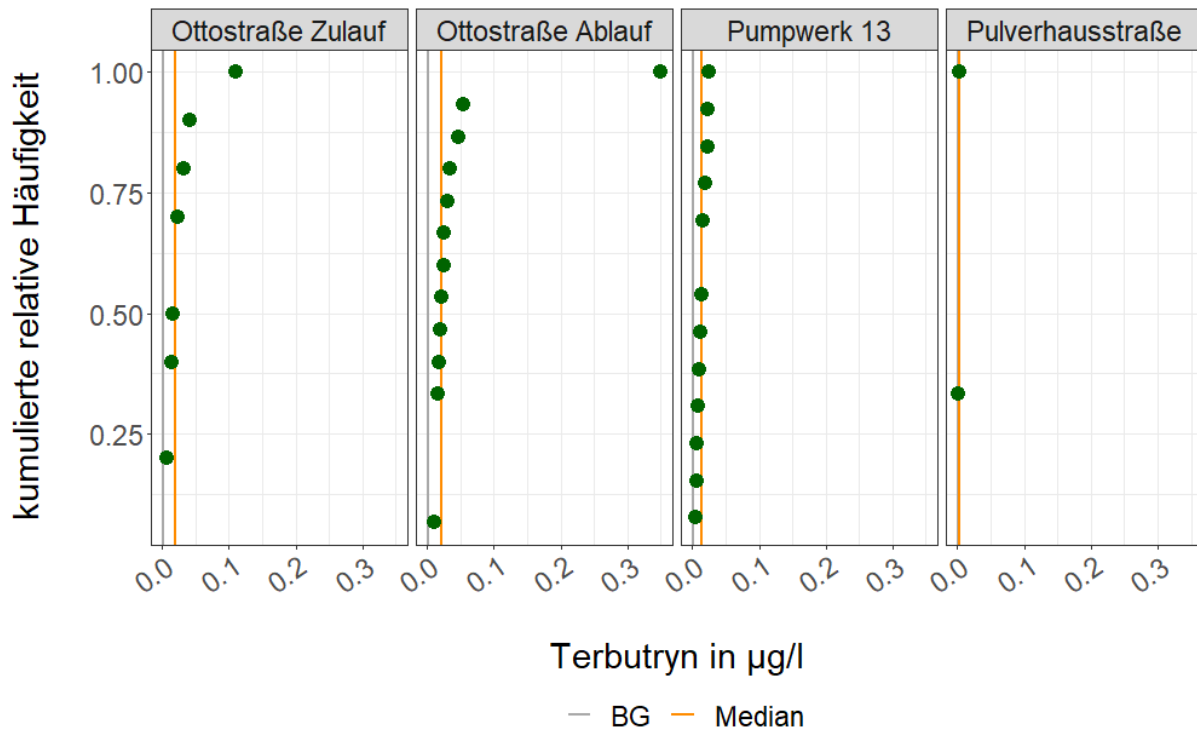
**Abbildung 35: Isoproturon-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Für Terbutryn zeigten die Konzentrationen am Standort Pumpwerk 13 nur eine geringe Spannbreite. Auch am Zu- und Ablauf des Regenklärbeckens Ottostraße lagen die Konzentrationen insgesamt auf einem stabilen Niveau, welches aber in wenigen Proben deutlich überschritten wurde (Abbildung 36).

**Abbildung 36: Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



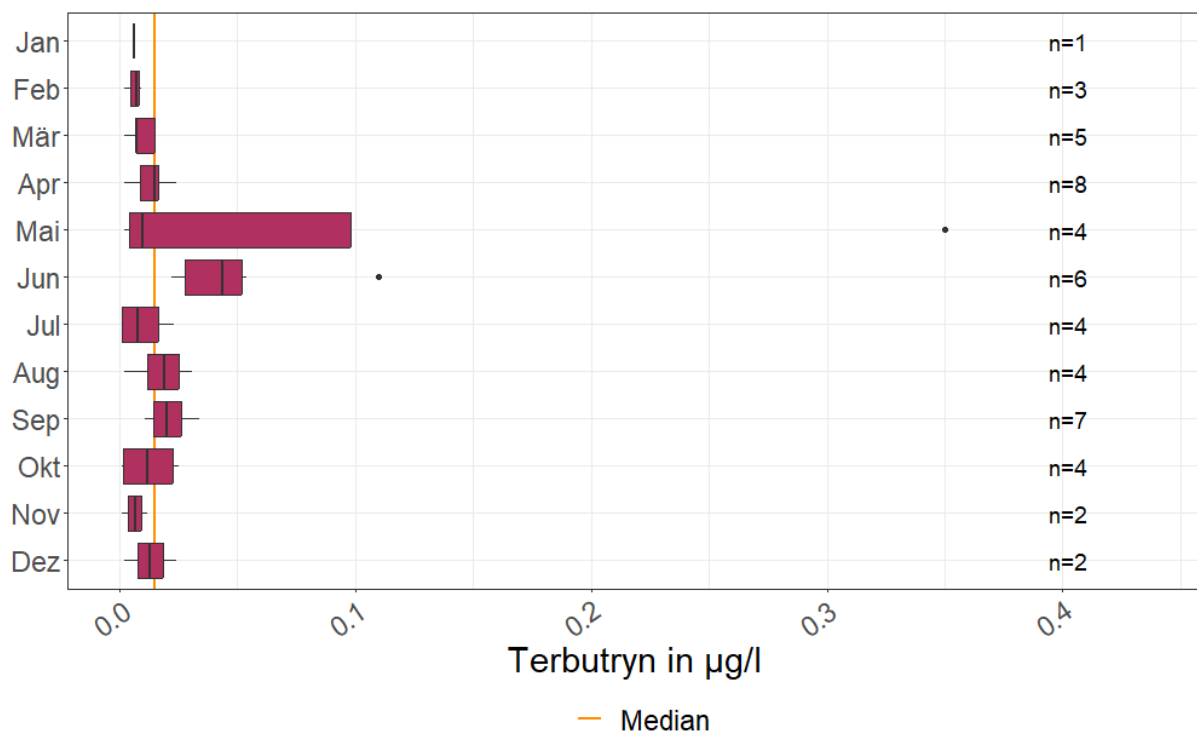
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Auffällig war am Standort Ottostraße Ablauf das Maximum von 0,35 µg/l vom 04.05.2022. Bis auf das Maximum von 0,11 µg/l vom Zulauf der Ottostraße (22.06.2023) lagen die weiteren gemessenen Konzentrationen der Regenwasserstandorte in etwa um Faktor 10 niedriger. Bei Untersuchungen in Berlin (Wicke et al. 2015) wurde ebenfalls ein Maximum von 0,36 µg/l berichtet, sodass der Wert als plausibel anzusehen ist. Die einzige Besonderheit dieses Maximums (Ottostraße Ablauf) liegt in der vergleichsweise hohen AFS-Konzentration von 82 mg/l – der AFS-Median des Standorts betrug 25 mg/l.

Darüber hinaus deutete sich auch für Terbutryn eine leichte Saisonalität an, wie in Abbildung 37 zu sehen ist. Diese war gekennzeichnet von geringeren Konzentrationen zwischen November und März und etwas erhöhten Konzentrationen über den Sommer. Neben dem Maximum am Ablauf der Ottostraße im Mai 2022 lagen an der Ottostraße, sowohl im Zu- als auch im Ablauf, die höchsten Konzentrationen im Juni vor.

Ähnliche Verläufe mit erhöhten Konzentrationen über den Sommer waren auch für die Transformationsprodukte Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid zu beobachten (siehe Anhang B.5). Insgesamt scheint hier eine Übereinstimmung mit dem saisonalen Verlauf von Terbutryn und seinen Transformationsprodukten in den Gewässerproben gegeben.

Abbildung 37: Terbutryn-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

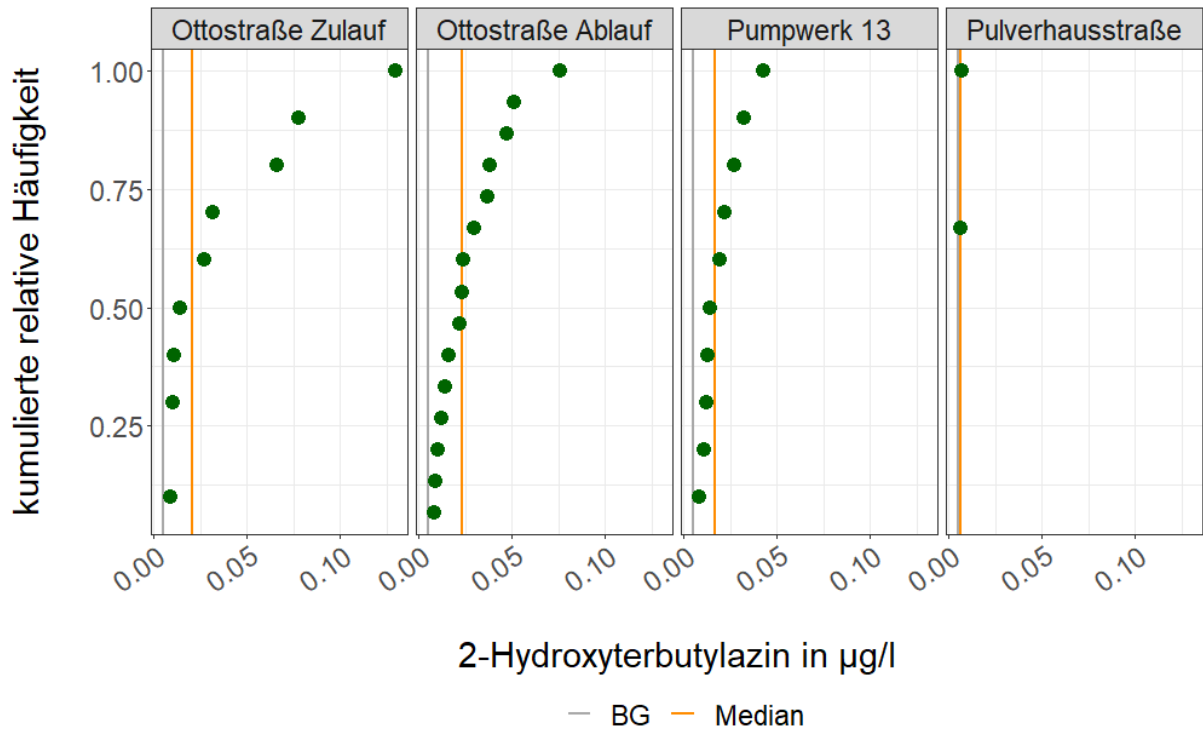
Das Materialschutzmittel-TP 2-Hydroxyterbutylazin ist ein weiteres Beispiel für eine ausgeprägte Variabilität der Konzentrationen an manchen untersuchten Standorten (Abbildung 38). Besonders für die Ottostraße, vorrangig am Zulauf aber auch am Ablauf, zeigte sich eine weite Streuung der Konzentrationen bzw. einige Konzentrationen, die weit über dem ermittelten Median lagen. Die Konzentrationen am Pumpwerk 13 waren überwiegend geprägt von geringen Schwankungen um den Median.

Erhöhte Konzentrationen überschritten sich hierbei zeitlich zwischen Ottostraße Ablauf und Pumpwerk 13, bei beiden wurde das Maximum am 27.06.2022 gemessen (Ottostraße Ablauf 0,076 µg/l, Pumpwerk 13 0,043 µg/l), weitere Beispiele sind der 29.08.2022 und 13.09.2022. Am Zulauf der Ottostraße lag das Maximum mit 0,13 µg/l noch höher, ging jedoch ebenfalls auf eine Probe aus dem Juni zurück (22.06.2023). An keinem der Standorte zeigte sich hierbei eine Abhängigkeit von den Feststoffkonzentrationen, Ereignisdauern oder Ereignisintensitäten, am Pumpwerk 13 gab es zudem auch keine Abhängigkeit von der Beckenaktivität des zweiten Beckens. Die Konzentrationen der Pulverhausstraße lagen erneut deutlich geringer und wiesen keine markanten Schwankungen auf.

Die erhöhten Konzentrationen der Regenwasserstandorte wurden alle in den Sommermonaten gemessen, woraus sich der deutliche jahreszeitliche Verlauf in Abbildung 39 ergibt. Die Konzentrationen von Oktober bis März bewegten sich jeweils deutlich unterhalb des Medians, neben einem Schwerpunkt im Juni sticht auch der August heraus. Neben den gemessenen Konzentrationen war in den Wintermonaten auch die Nachweishäufigkeit geringer, im Januar wurde 2-Hydroxyterbutylazin nicht nachgewiesen.

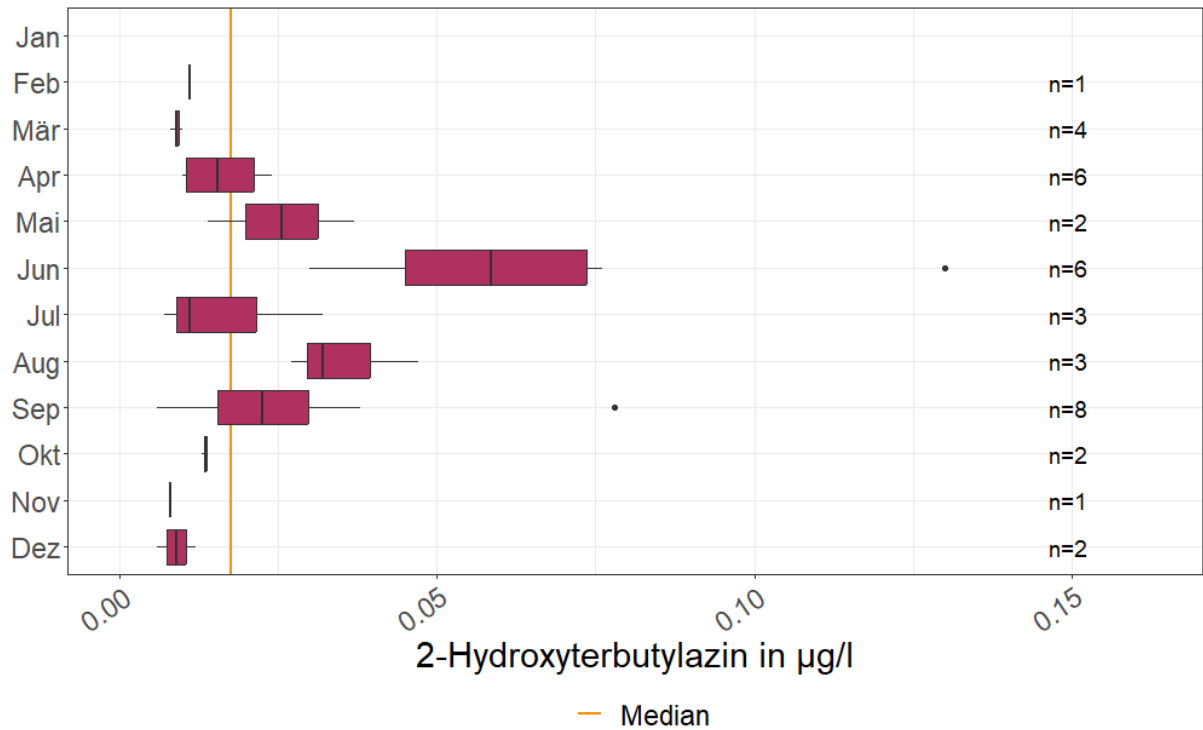


**Abbildung 38: Verteilung der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung 39: 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

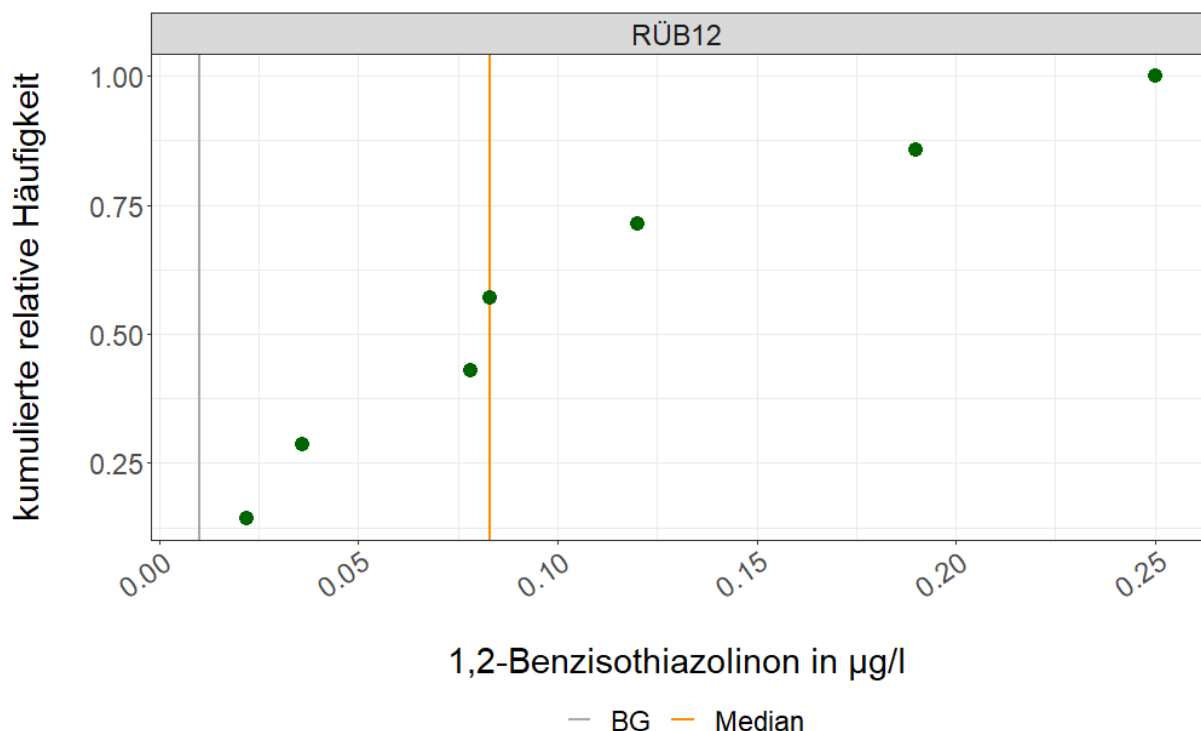
Für die Transformationsprodukte Desmethyldiuron, Terbutryn-Desethyl/Terbutryn-Sulfoxid sowie für Propiconazol und Tebuconazol sind entsprechende Abbildungen Anhang B.4 zu entnehmen. Die Konzentrationen für Propiconazol und Tebuconazol zeigten ebenfalls Streuungen, für die aber keine Systematik bspw. aufgrund der Ereignischarakteristika erkennbar war. Während die Propiconazol-Konzentrationen insgesamt diffuser verteilt waren, deutete sich bei Tebuconazol ein saisonaler Verlauf mit Maxima im (Früh-)Sommer an.

#### 4.2.3 Mischwasser

Da in den Mischwasserproben eine große Anzahl an Bioziden häufig oder immer nachgewiesen wurde, werden hier nicht alle mit einer Abbildung besprochen. Zur Ergänzung sind die übrigen Abbildungen in Anhang B.6 zu finden.

Viele der untersuchten Stoffe zeigten am Mischwasserstandort RÜB12 eine ausgeprägte Variabilität, so z.B. für 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) (Abbildung 40). Es wurden sowohl sehr niedrige Konzentrationen knapp über der BG als auch zwei sehr hohe Konzentrationen gemessen (0,25 bzw. 0,19  $\mu\text{g/l}$ ), die über dem Maximum der Mischwasseruntersuchungen des Kläranlagenmonitorings (0,12  $\mu\text{g/l}$ ) lagen (Fuchs et al. 2020). Diese wurden im April und Juni gemessen. Da das Datenkollektiv für das RÜB12 von 10 Proben nicht alle Monate abdeckte und BIT nur in 7 dieser Proben nachgewiesen wurde, kann hier nicht zweifelsfrei ein saisonaler Einfluss angenommen werden.

Abbildung 40: Verteilung der 1,2-Benzisothiazolinon-Konzentrationen am RÜB12

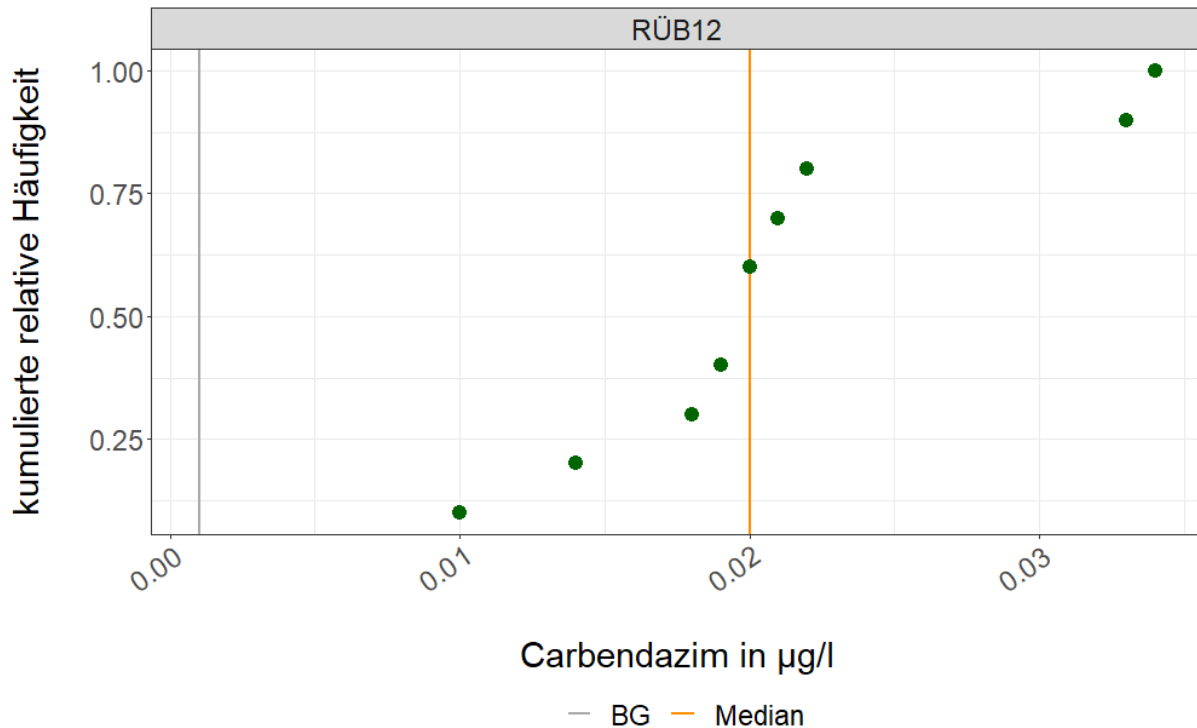


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Auch die Carbendazim-Konzentrationen (siehe Abbildung 41) zeigten eine hohe Streuung, wobei die hohen Werte vom 04.05.2022 und 27.06.2022 sich in einer Größenordnung der Maxima anderer Untersuchungen befanden (Fuchs et al. 2020; Nickel und Fuchs 2021b).

Dabei lag eine insgesamt diffuse Verteilung der Konzentrationen über die Monate vor, Abweichungen vom Median nach unten traten überwiegend im April auf, während die Maxima im Mai und Juni gemessen wurden.

**Abbildung 41: Verteilung der Carbendazim-Konzentrationen am RÜB12**

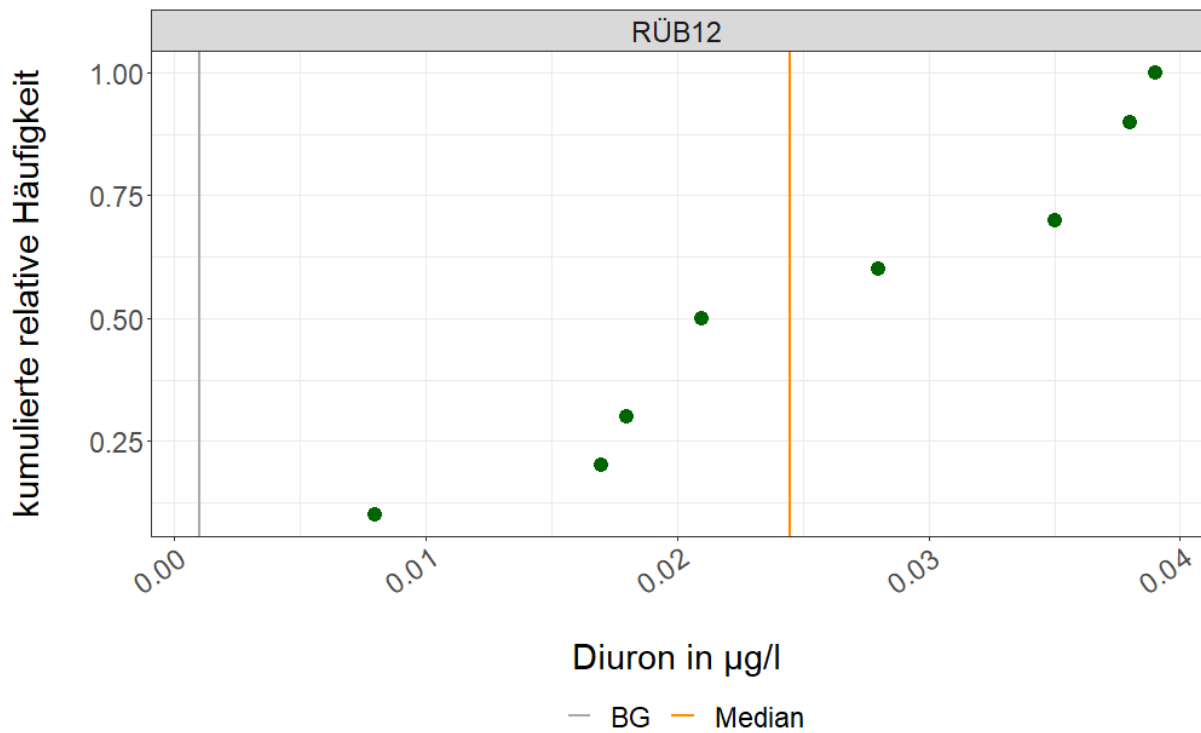


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Ein ähnliches Muster zeigte Diuron (Abbildung 42). Auch hier unterlagen die Konzentrationen insgesamt einer breiten Streuung, jedoch erneut mit erhöhten Werten aus unterschiedlichen Jahreszeiten/Monaten. Das Maximum (0,039 µg/l) wurde am 27.06.2022 gemessen, in der selben Probe wurden auch das BIT-Maximum und die zweithöchste Carbendazim-Konzentration ermittelt. Ähnlich hohe Diuron-Konzentrationen (0,038 µg/l) wurden allerdings auch am 07.02.2022 und 11.04.2022 gemessen, sodass sich bei der begrenzten Probenanzahl kein saisonaler Verlauf andeutete. Ebenso konnte kein Zusammenhang mit Feststoffkonzentrationen oder Ereignischarakteristika festgestellt werden.

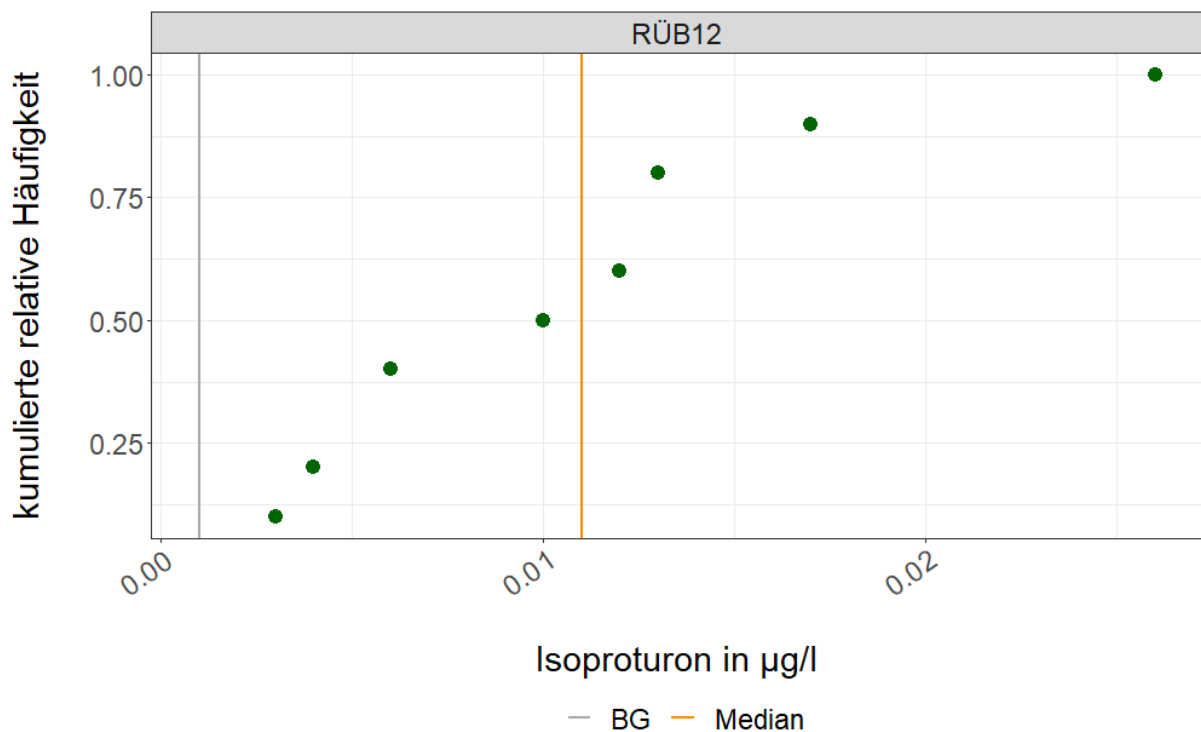
Für Isoproturon (Abbildung 43) lag eine vergleichbar große Streuung der Konzentrationen am RÜB12 vor, wie bei den zuvor besprochenen Bioziden. Jedoch gab es hier weniger zeitliche Überschneidungen mit den Maxima der anderen Stoffe. Die beiden höchsten Konzentrationen – 0,026 bzw. 0,017 µg/l – wurden im Februar gemessen, der dadurch im Vergleich zu den Proben anderer Monate deutlich heraussticht. Dieser Peak im Februar deckt sich auch nicht mit der Tendenz zu höheren Konzentrationen im Sommer, welche bei Kläranlagenabläufen berichtet wurde (vgl. Fuchs et al. 2020).

Abbildung 42: Verteilung der Diuron-Konzentrationen am RÜB12



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung 43: Verteilung der Isoproturon-Konzentrationen am RÜB12

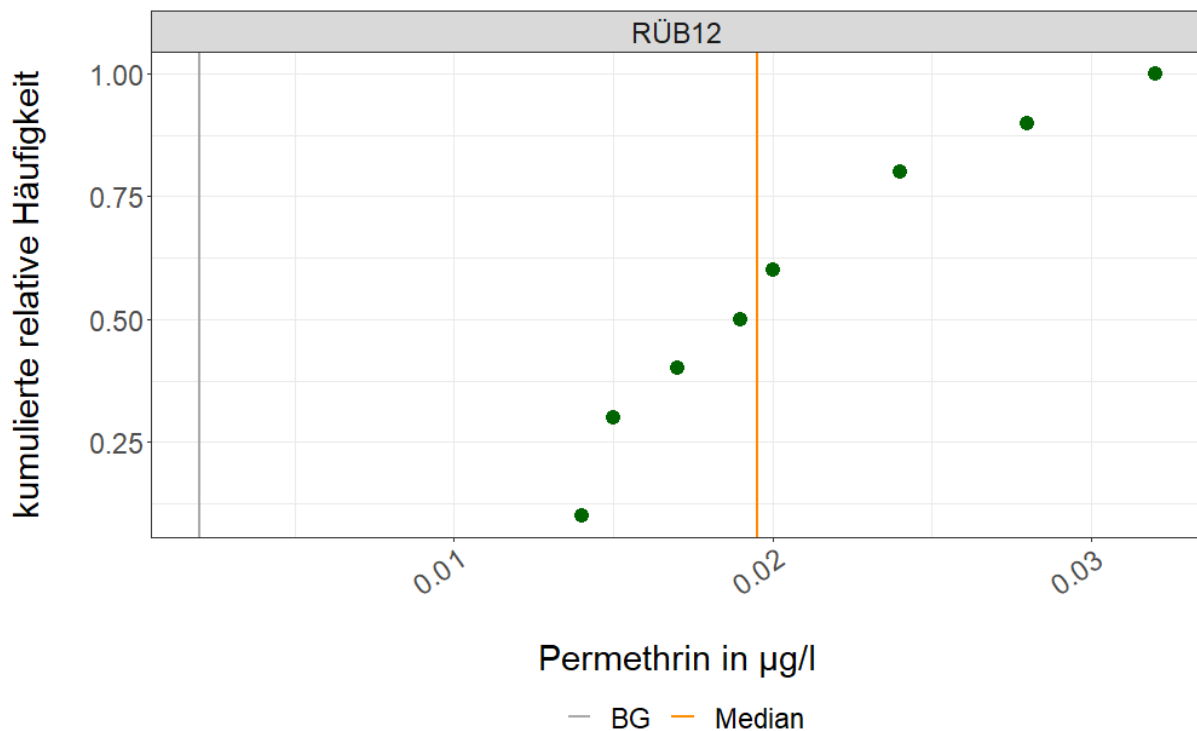


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Die Permethrin-Konzentrationen am RÜB12 zeigten ebenfalls eine starke Streuung. Dabei lagen alle Konzentrationen deutlich über der Bestimmungsgrenze, eingezeichnet als graue Linie in

Abbildung 44. Die Spanne deckte sich zudem mit den Befunden aus dem Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020). Die beiden höchsten Permethrin-Konzentrationen (0,028 bzw. 0,032 µg/L) im Rahmen dieses Vorhabens traten im April auf, die Proben der übrigen Monate ergaben ein diffuseres Bild. Als Permethrin-Quelle, das sowohl als Holzschutzmittel als auch Insektizid Anwendung findet, ist vor dem Hintergrund der fast vollständig fehlenden Nachweise in den Regenwasserproben dieses Vorhabens und der hohen Reinigungsleistung in Kläranlagen bei Fuchs et al. (2020) unbehandeltes Abwasser, welches mit entlastet wird, anzusehen.

**Abbildung 44: Verteilung der Permethrin-Konzentrationen am RÜB12**

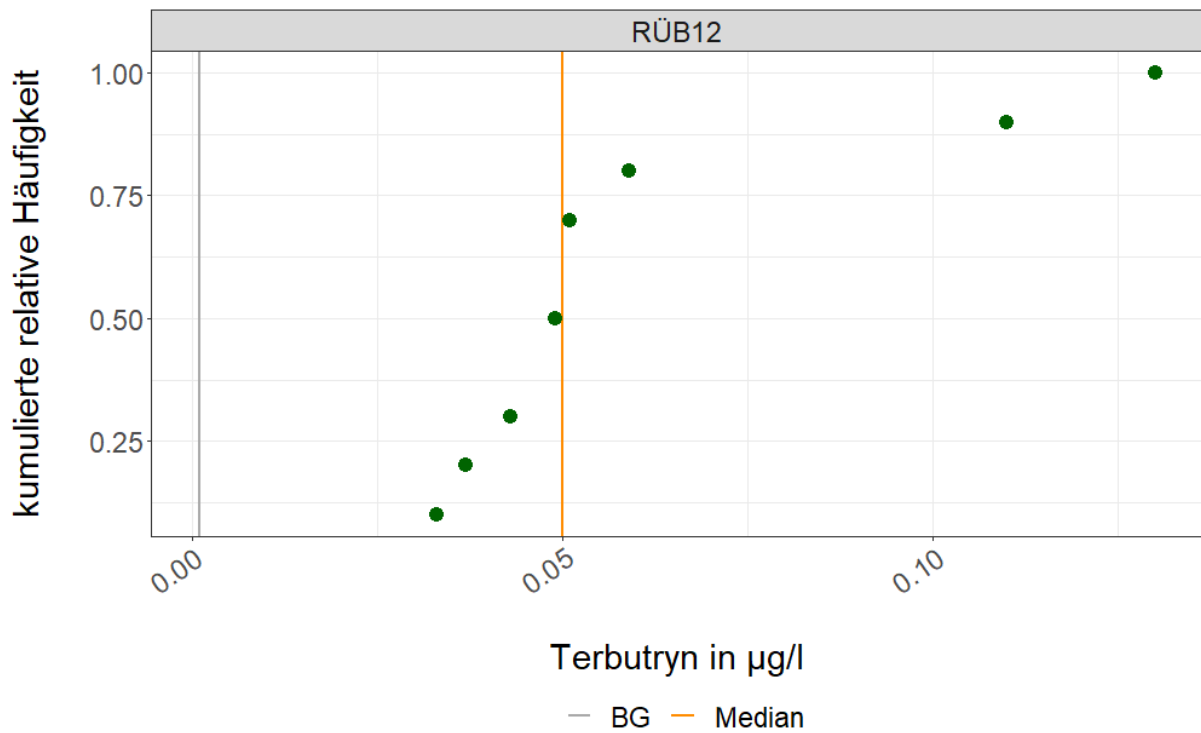


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Die Verteilung für Terbutryn zeigte, wie in Kapitel 4.1.3 besprochen, eine insgesamt gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Es fallen jedoch die beiden hohen Konzentrationen vom 27.06.2022 und 10.05.2023 auf (vgl. Abbildung 45). Die Höchstkonzentration vom 27.06.2022 stimmt hierbei zeitlich überein mit hohen Konzentrationen bzw. dem Maximum bei 1,2-Benzisothiazolinon, Carbendazim und Diuron. Obwohl in den Mischwasserproben nicht alle Monate abgedeckt waren, deutete sich bei Terbutryn ein saisonaler Verlauf an, wie er bereits in den Gewässer- und Regenwasserproben zu sehen war. Dabei lagen die Konzentrationen im Februar und März niedriger.

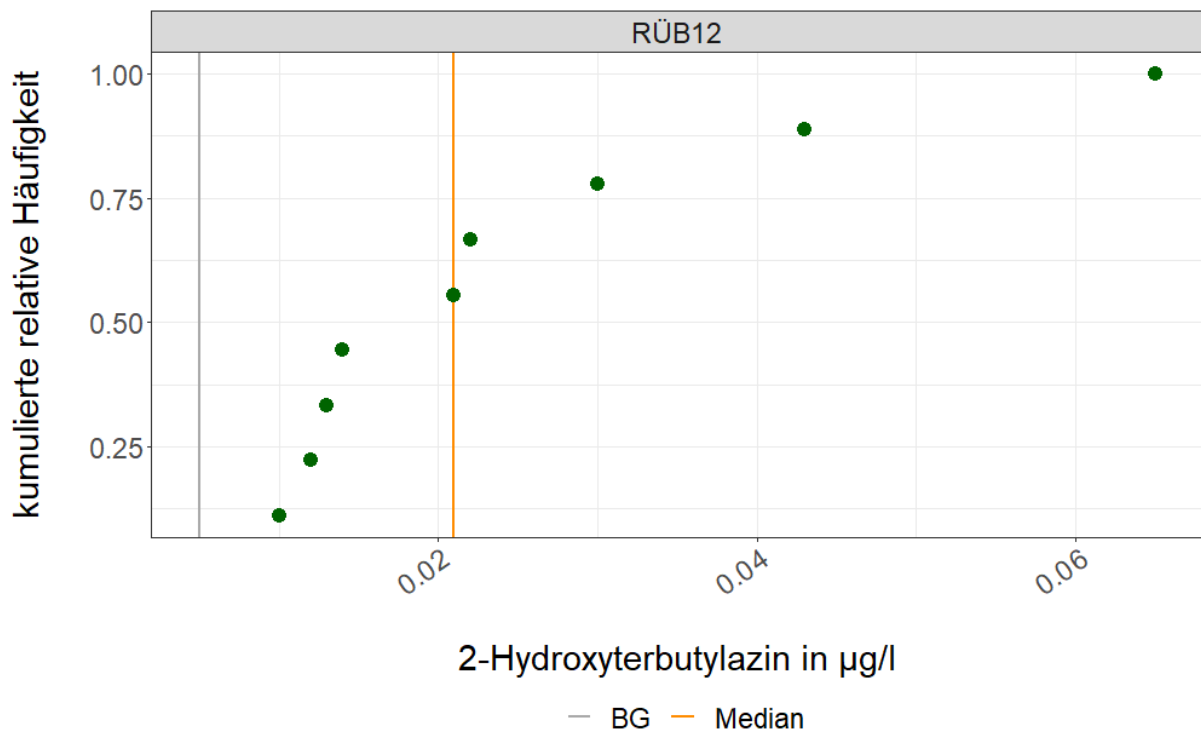
Für die Transformationsprodukte Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid ergaben sich insgesamt zwar ähnliche Streuungsmuster, die Zeitpunkte der höchsten Konzentrationen stimmten aber nicht mit denen von Terbutryn überein. Das Bild bei Terbutryn-Sulfoxid war geprägt von einem deutlichen Peak im Mai, verursacht durch das Maximum von 0,088 µg/l vom 04.05.2022, während die geringsten Konzentrationen im April und Juni gemessen wurden.

Abbildung 45: Verteilung der Terbutryn-Konzentrationen am RÜB12



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung 46: Verteilung der 2-Hydroxyterbutylazin-Konzentrationen am RÜB12



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Ähnlich wie anderen Bioziden lag auch für 2-Hydroxyterbutylazin eine erkennbare Variabilität vor, die keine stabile mittlere Lage der Konzentrationen erkennen ließ (Abbildung 46). Die höchste Konzentration mit 0,065 µg/l wurde auch für diesen Stoff am 27.06.2022 gemessen. Zudem spiegelte das Muster die Verteilung von Terbutryn wieder, mit erhöhten Konzentrationen im Mai und dem Maximum im Juni, während vor allem im Februar niedrigere Konzentrationen gemessen wurden. Die Quellen für 2-Hydroxyterbutylazin als TP des Materialschutzmittels Terbutryn sind hauptsächlich in Siedlungsgebieten zu vermuten, weshalb sich dieses Muster gut mit der saisonalen Entwicklung der Konzentrationen in den Regenwasserproben deckt.

Das Schädlingsbekämpfungsmittel Imidacloprid wurde in allen Mischwasserproben nachgewiesen und in den Konzentrationen deutete sich auch hier eine leichte Saisonalität an. Dabei wurde für diesen Stoff das Maximum mit einer Konzentration von 0,006 µg/l am 11.04.2022 gemessen.

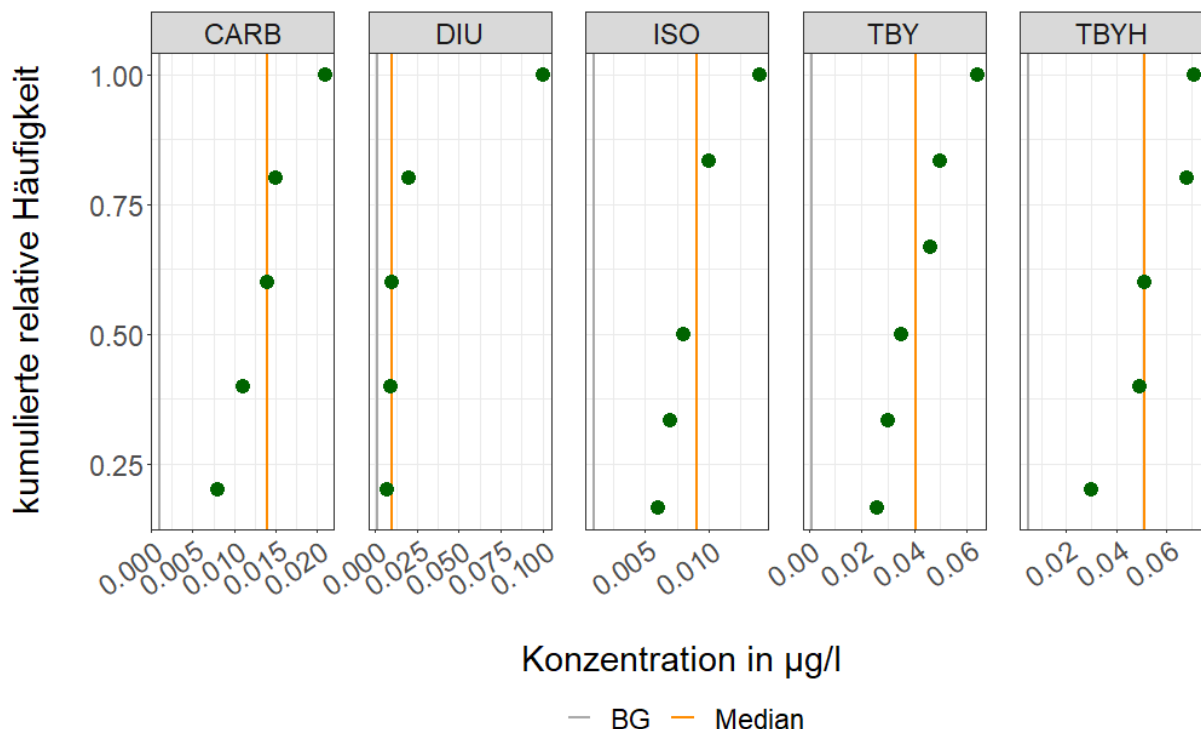
#### 4.2.4 Kläranlage

Für die am häufigsten am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe nachgewiesenen Biozide, allesamt aus der Gruppe der Schutzmittel, sind die Konzentrationsverteilungen in Abbildung 47 abgebildet. Eine entsprechende Abbildung für weitere regelmäßig nachgewiesene Stoffe ist in Anhang B.7 zu finden.

Während für Stoffe wie Carbendazim oder Isoproturon eine etwas ausgeprägtere Variabilität erkennbar war, lagen die meisten Diuron-Konzentrationen sehr dicht beieinander. Hier fällt jedoch der Maximalwert auf, der deutlich von den anderen Konzentrationen abwich. Dieser wurde in der Probe vom 30.11.2021 (Zeitraum 30.11.2021 bis 06.12.2021) gemessen. Zeitgleich wurden auch die höchsten Konzentrationen für Carbendazim, Isoproturon und Terbutryn gemessen. Das Maximum für 2-Hydroxyterbutylazin von 0,071 µg/l stammt jedoch aus dem Juni 2022 (22.06. bis 28.06.). In dieser Woche fand auch am RÜB12 ein Überlaufereignis (27.06.2022) statt, welches beprobt wurde und dort die höchste gemessene Konzentration ergab – diese lag mit 0,065 µg/l in einer ähnlichen Größenordnung wie das Maximum am Klärwerk.

Aufgrund des geringen Probenumfangs am Klärwerk Karlsruhe, der durch die Umwidmung von Klärwerksproben im Verlauf des Vorhabens begründet ist, können keine stichhaltigen Aussagen über saisonale Muster oder Abhängigkeiten von Abflussvolumina oder Trocken-/Regenwettereinflüssen getroffen werden.

**Abbildung 47: Verteilungen häufig am Klärwerk Karlsruhe nachgewiesener Biozide**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Aufgrund der begrenzten Anzahl an Messwerten (Nachweis in vier von sechs Proben) waren auch für Imidacloprid keine Muster erkennbar. Auf Basis der genommenen Proben war zudem keine zeitliche Übereinstimmung der höheren Konzentrationen mit Konzentrationsspitzen am



RÜB12 gegeben. Die Imidacloprid-Konzentrationen vom Ablauf des Klärwerks lagen jedoch höher als die Maxima am RÜB12.

### 4.3 Feststoffproben

Die Nachweishäufigkeiten der untersuchten Biozide in den Feststoffproben sind in Tabelle 25 dargestellt. Terbutryn wurde als einziger Stoff in allen Feststoffproben und an allen drei Standorten nachgewiesen. Insgesamt wurden in den Feststoffproben des Mischwasserstandorts RÜB 12 die meisten Biozide nachgewiesen (6 von 13), im Vergleich zu jeweils drei Stoffen am Zulauf der Ottostraße und dem Pumpwerk 13. Mit Ausnahme von Transfluthrin wurden am RÜB12 die nachgewiesenen Stoffe in (fast) allen Proben detektiert. Am Standort Ottostraße Zulauf wurde neben Terbutryn auch Propiconazol häufig nachgewiesen.

Die nachgewiesenen Stoffe sind meist der Hauptgruppe der Schutzmittel zu zuordnen, darüber hinaus wurden auch Vertreter der Hauptgruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel nachgewiesen (Transfluthrin, Permethrin, Cypermethrin). Carbendazim, Etofenprox, Tetramethrin und Esbiothrin wurden in keiner Feststoffprobe gefunden.

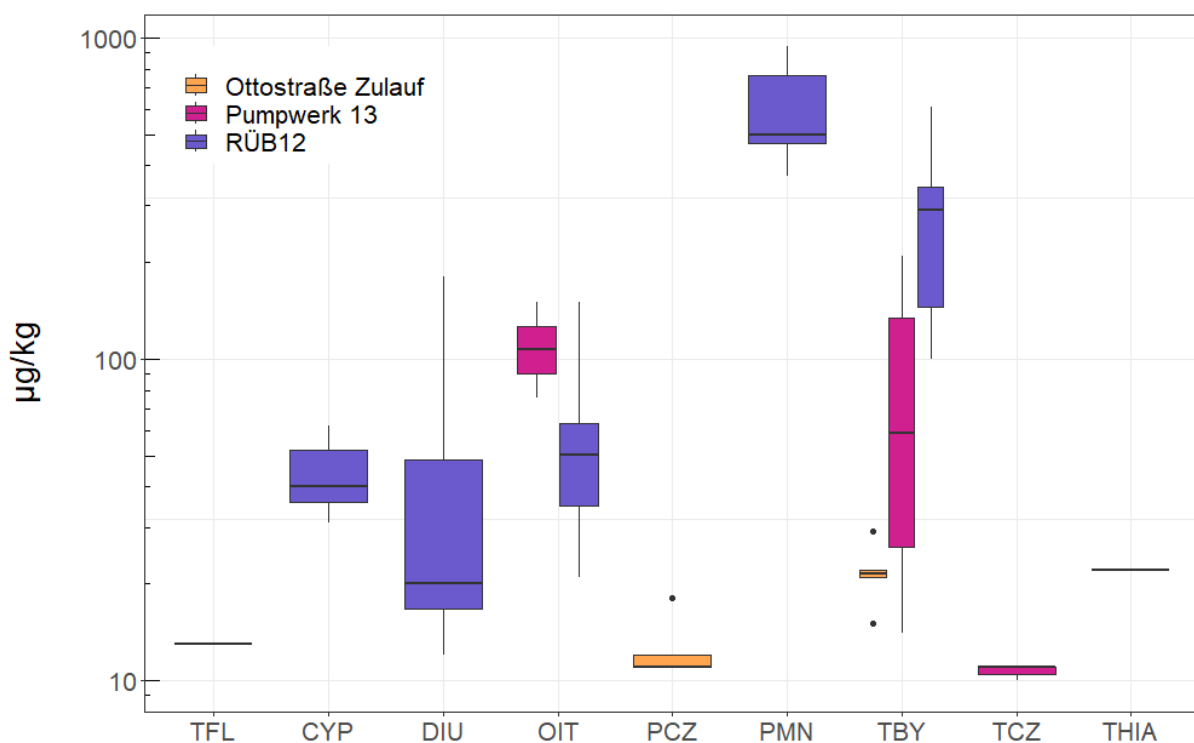
**Tabelle 25: Anteil der Feststoffproben > BG je Standort**

Stoff	Ottostraße Zulauf n = 6	PW13 n = 6	RÜB12 n = 7
Terbutryn	100	100	100
2-Octyl-3-isothiazolinon	0	33	86
Cypermethrin, gesamt	0	0	100
Permethrin	0	0	100
Diuron	0	0	86
Propiconazol	83	0	0
Tebuconazol	0	50	0
Thiabendazol	16,7	0	0
Transfluthrin	0	0	14,3
Carbendazim	0	0	0
Etofenprox	0	0	0
Tetramethrin	0	0	0
Esbiothrin	0	0	0

Abbildung 48 stellt die gemessenen Feststoffkonzentrationen für die untersuchten Stoffe dar. Direkte Vergleiche zwischen verschiedenen Standorten sind hierbei nur für 2-Octyl-3-

isothiazolinon (OIT) und Terbutryn möglich. Die OIT-Konzentrationen am Pumpwerk 13 lagen deutlich höher als am RÜB12, jedoch lagen dem nur zwei im Vergleich zu sechs Messwerten am RÜB12 zu Grunde. Für Terbutryn lagen die Feststoff-Konzentrationen aller drei Standorte weiter auseinander. Auffällig ist die vergleichsweise geringe Variabilität am Standort Ottostraße Zulauf gegenüber den anderen beiden Standorten. Die Konzentrationen am Pumpwerk 13 liegen zwischen denen der Ottostraße und des RÜB12, was entweder auf Mischwassereinflüsse oder auf das erweiterte Einzugsgebiet des Pumpwerk 13 im Vergleich zur Ottostraße hindeuten könnte. Das Schädlingsbekämpfungsmittel Transfluthrin wurde nur in einer Probe am RÜB12 nachgewiesen, die Konzentration war hierbei im Vergleich zu den übrigen Stoffen vergleichsweise niedrig. Die höchsten Konzentrationen in Feststoffproben wurden für das Pyrethroid Permethrin (mit einer maximalen Konzentration von 940 µg/kg) ermittelt.

**Abbildung 48: Feststoffkonzentrationen der untersuchten Stoffe**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

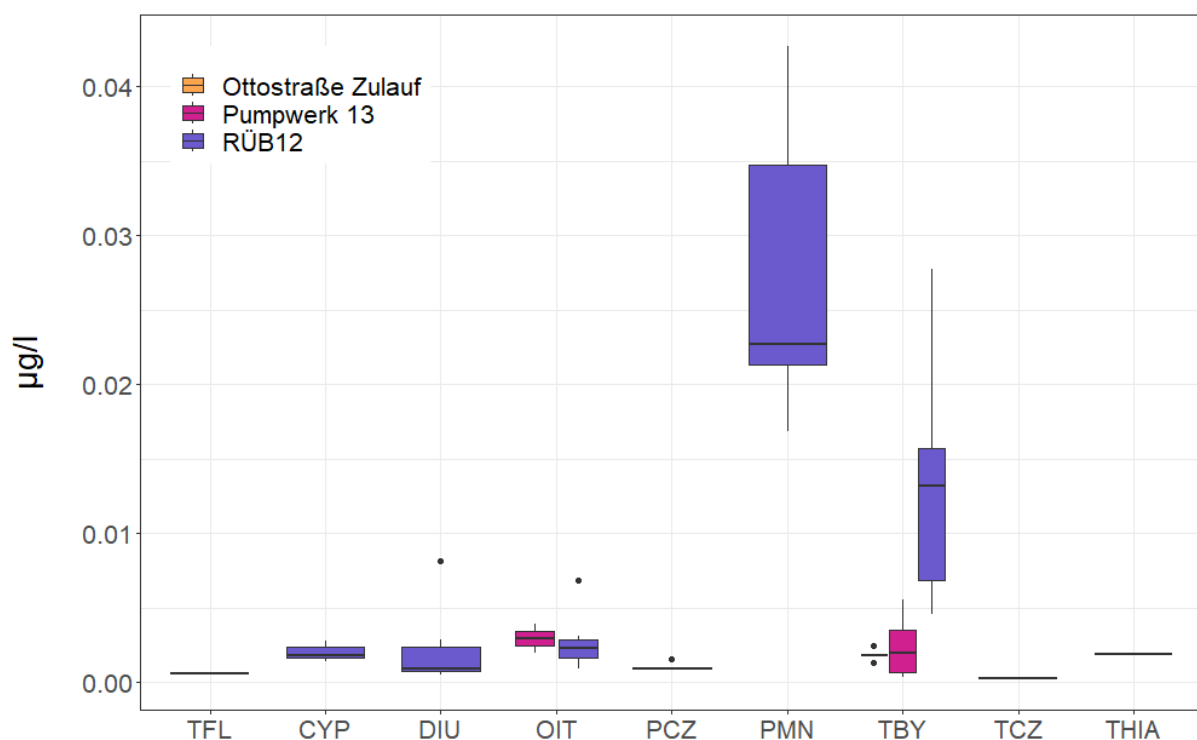
Anhand der medianen AFS-Konzentrationen der Standorte wurden die Feststoffkonzentrationen in Gesamtkonzentrationen (in µg/l) umgerechnet (siehe Kapitel 3.3.1), um eine Gegenüberstellung mit den Gesamtkonzentrationen aus den homogenisierten Mischproben zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Die resultierenden Konzentrationen bewegen sich insgesamt eher in einem niedrigen Bereich, aus dem die Konzentrationen für Permethrin und Terbutryn am RÜB12 herausstechen.

Die errechneten Diuron-Konzentrationen am RÜB12 und Propiconazol-Konzentrationen vom Zulauf der Ottostraße lagen dabei deutlich geringer als die Konzentrationen dieser Stoffe in den Gesamtproben, was auf einen vorhandenen aber gering ausgeprägten partikulären Transport hinweist. In einer Untersuchung an Mischwasser-Überläufen wurden zuvor nur geringe partikuläre Anteile für Diuron von im Median 4 % berichtet, was mit diesem Befund übereinstimmt (Pajens et al. 2021). Die errechneten Terbutryn-Konzentrationen lagen insgesamt ebenfalls deutlich niedriger als in den Gesamtproben, was sich ebenfalls mit einem berichteten partikulären Anteil von 6 % in Mischwasserüberläufen der o.g. Studie deckt.

Permethrin und OIT fügen sich nicht in dieses Muster ein. Die wenigen OIT-Messwerte aus den Feststoffproben am Pumpwerk 13 führten umgerechnet zu etwas höheren Konzentrationen im Vergleich zu den Gesamtproben. Jedoch wurde dieser Stoff auch in den Gesamtproben am Pumpwerk 13 nur selten nachgewiesen, sodass diese Gegenüberstellung mit deutlichen Unsicherheiten behaftet ist. Am RÜB12 lagen die aus den Feststoffproben umgerechneten Konzentrationen in etwa in der Spanne der Gesamtkonzentrationen, die Mediane stimmten hier überein. Dies deutet auf einen höheren Anteil des partikulären Transports für OIT hin. Zwar stützt sich auch dieser Befund auf einen begrenzten Datenumfang, jedoch wurden auch bei Paijens et al. (2021) vergleichsweise hohe partikuläre Anteile für OIT in Mischwasserproben ermittelt (bis zu 53 %). Der Median sowohl für die Gesamtproben als auch die Umrechnungen aus den Feststoffproben stimmt dabei mit dem Median von 0.027 µg/l der genannten Studie überein.

Die Permethrin-Konzentrationen der Feststoffproben lagen umgerechnet höher als die Konzentrationen der Gesamtproben, was einen Sonderfall im Vergleich zu den übrigen Stoffen darstellt. Dies ist vor dem Hintergrund der nur marginalen Wasserlöslichkeit von Permethrin zu sehen (vgl. Angaben zu den Permethrin-Eigenschaften bei Paijens et al. 2020).

Abbildung 49: Umgerechnete Gesamtkonzentrationen aus den Feststoffproben



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## 5 Diskussion

### 5.1 Relevanz einzelner Eintragspfade

Für eine Einschätzung der Relevanz der einzelnen Eintragspfade sind in Tabelle 26 zunächst die Median-Konzentrationen der regelmäßig ( $\geq 5\%$  der Proben je Eintragspfad) nachgewiesenen Stoffe den Eintragspfaden entsprechend einander gegenübergestellt. Je Eintragspfad werden nur für die Stoffe Mediane angegeben, die in  $\geq 5\%$  der Proben des Eintragspfads nachgewiesen wurden. Da aufgrund des Probenumfangs für den Standort RÜB12 und Klärwerk Karlsruhe darunter auch Stoffe fallen, die nur einer einzelnen Probe nachgewiesen wurden, wurde für diese beiden Standorte die Schwelle auf einen Nachweis in mind. zwei Proben festgesetzt. Für einige Stoffe ist hierbei kein Abgleich möglich, da sie bspw. nur im Mischwasserüberlauf nachgewiesen wurden.

Für 1,2-Benzisothiazolinon (BIT) und das TP 2-Pyridinsulfonsäure (PSA) lagen die Konzentrationen im Mischwasserüberlauf insgesamt deutlich über denen des Gewässers und der Regenwassereinleitungen, was auf einen hauptsächlichen Eintrag über ungeklärtes (häusliches) Abwasser hindeutet. Zugleich wurden diese Stoffe in den Proben des Kläranlagenablaufs nicht nachgewiesen, sodass hier eine gute Rückhalteleistung anzunehmen ist. Dies stimmt überein mit dem hohen Rückhalt beider Stoffe in Kläranlagen, die von Fuchs et al. (2020) ermittelt wurden.

Am Ablauf des Klärwerks Karlsruhe und in den Regenwasserstandorten wurden nur einzelne Schädlingsbekämpfungsmittel regelmäßig nachgewiesen. Wo ein Vergleich möglich ist, waren die Mischwasserkonzentrationen auch in dieser Stoffgruppe höher als im Gewässer. Imidacloprid wurde am Kläranlagenablauf in den höchsten Konzentrationen gemessen.

Bei der großen Gruppe der Schutzmittel lagen die Konzentrationen der Gewässerproben ebenfalls am niedrigsten. Die höheren Konzentrationen der untersuchten urbanen Eintragspfade verdeutlichen die Relevanz urbaner Einleitungen für die Situation im Gewässer. Beispiele hierfür sind 2-Hydroxyterbutylazin, welches am Klärwerk in den höchsten Konzentrationen gemessen wurde – diese waren 6-fach höher als im Gewässer – oder auch Terbutryn. Die höchsten Konzentrationen fielen dabei überwiegend im Mischwasser und an der Kläranlage an, was auf die Bedeutung von kommunalem Abwasser als Eintragsquelle auch für diese Stoffe hinweist. In einigen Fällen unterschieden sich die Gewässer- und Regenwasserkonzentrationen nicht wesentlich, bspw. Thiabendazol oder Isoproturon. In anderen Fällen ergibt sich eine höhere Relevanz des Regenwasserpfads, zusätzlich zu 2-Hydroxyterbutylazin auch für Carbendazim, Propiconazol und Terbutryn.

Im Vergleich der urbanen Eintragspfade wurden für eine Mehrheit der Schutzmittel (8 von 17 der hier dargestellten Stoffe) die höchsten Konzentrationen im Mischwasserüberlauf gemessen. In vier Fällen - neben 2-Hydroxyterbutylazin auch 2-Octyl-3-isothiazolinon, Terbutryn-Desethyl und Thiabendazol – wurden die höchsten Konzentrationen am Klärwerk gemessen.

**Tabelle 26: Mediane der am häufigsten nachgewiesenen Biozide nach Eintragspfad**

Stoff	Hauptgruppe	Gewässer	Regen-wasser	Mischwasser	Kläranlage
		Median [µg/l]	Median [µg/l]	Median [µg/l]	Median [µg/l]
1,2-Benziso-thiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel, (Antifouling)	0,013	0,015	0,083	
2-Pyridinsulfonsäure			0,054	0,24	
Triclosan				0,007	
Acetamiprid	Schädlingsbekämpfungsmittel		0,0075	0,002	
Fipronil		0,001		0,0015	
Imidacloprid		0,003		0,004	0,0095
Piperonylbutoxid				0,01	
2-Amino-benzimidazol	Schutzmittel, (Schädlingsbekämpfungsmittel)		0,014		
2-Hydroxy-terbutylazin		0,008	0,0175	0,021	0,051
2-Octyl-3-isothiazolinon			0,002	0,003	0,0365
Carbendazim		0,002	0,009	0,02	0,014
Desmethyldiuron		0,002	0,004	0,0065	
Diuron		0,005	0,0065	0,0245	0,01
Isoproturon		0,003	0,003	0,011	0,009
Permethrin				0,0195	
Propiconazol		0,002	0,007	0,0115	0,007
Tebuconazol		0,001	0,003	0,004	
Terbutryn		0,008	0,015	0,05	0,0405
Terbutryn-Desethyl		0,002	0,003	0,007	0,008
Terbutryn-Sulfoxid		0,0055	0,011	0,0125	0,009
Thiabendazol		0,001	0,001	0,002	0,007
Thiacloprid				0,001	

Leeres Feld = keine Messwerte > BG

Zur weiteren Analyse sind in Abbildung 50 für die Stoffe mit > 50 % Positivbefunden je Eintragspfad die Anteile der Einzelsubstanzen an der sich daraus ergebenden Summe der Biozidkonzentrationen dargestellt. Dazu wurden jeweils die Mediankonzentrationen je Stoff und Eintragspfad bzw. für das Gewässer berechnet und aufaddiert.

Im Gesamtvergleich fiel die höchste Konzentration auf den Mischwasserpfad, gefolgt von der Kläranlage und dem Regenwasser. Die Summe der Biozidkonzentrationen im Mischwasser lag dabei etwa zwanzigmal höher als im Gewässer. Die dominierenden Stoffe im Gewässer waren Terbutryn sowie das Transformationsprodukt Terbutryn-Sulfoxid und Diuron.

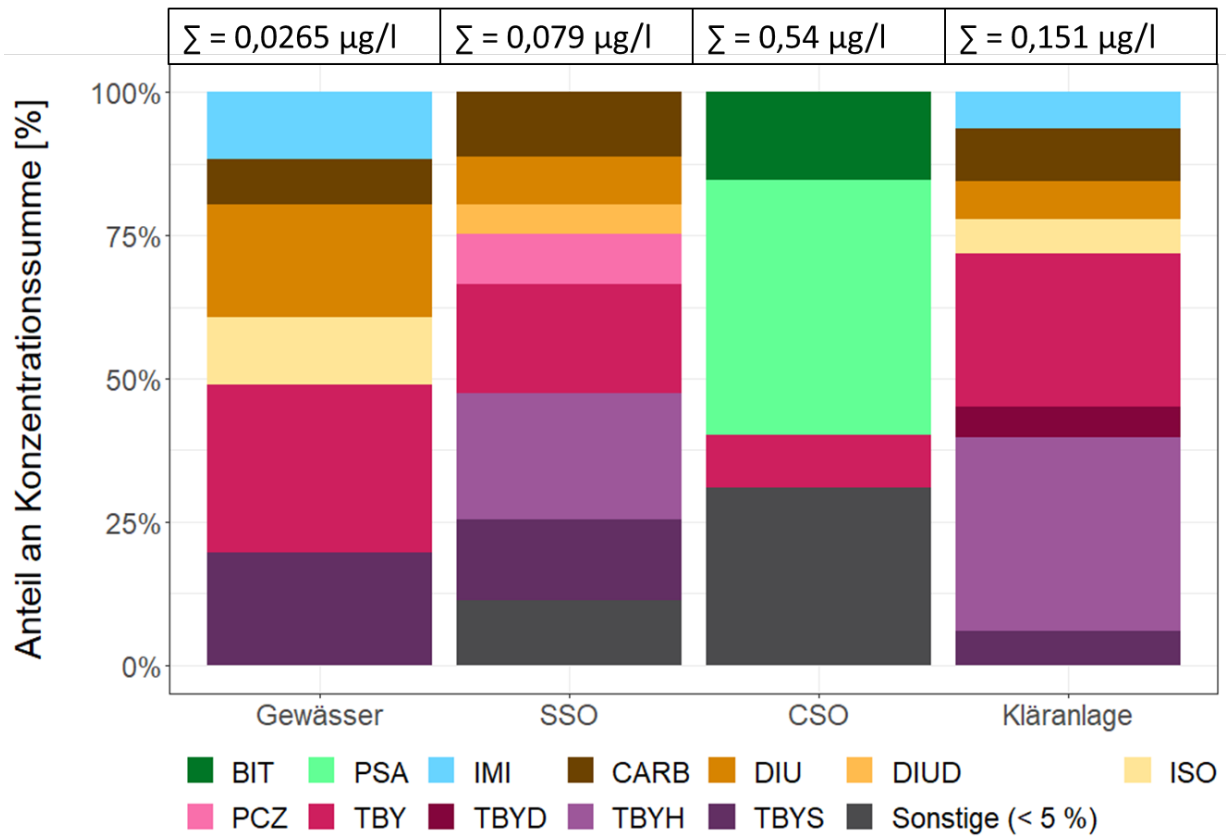
Die Konzentrationen der Regenwasserstandorte waren überwiegend geprägt von Schutzmitteln, die eine verbreitete Anwendung im urbanen Raum finden, darunter ebenfalls Terbutryn und 2-Hydroxyterbutylazin.

Dem gegenüber dominierten am Mischwasserüberlauf mit 1,2-Benzisothiazolinon und 2-Pyridinsulfonsäure zwei Desinfektionsmittel bzw. Schutzmittel, für beide Substanzen ist auf dieser Basis das unbehandelte Mischwasser als der relevanteste Eintragspfad anzunehmen. Daneben trugen im Mischwasserüberlauf auch die Terbutryn-Konzentrationen signifikant zur Summe bei.

Die Vielzahl weiterer Stoffe, die teilweise nur am RÜB12 nachgewiesen wurden (z.B. Permethrin, Piperonylbutoxid, Thiacloprid, Thiamethoxam), hatten jeweils einen geringen Anteil an der Summe der Biozidkonzentrationen. Zusammengenommen machten diese Einzelstoffe im Mischwasser jedoch in etwa 30 % aus. Dies verdeutlicht die Bedeutung dieses Eintragspfads für die Mischung an Stoffen, auch wenn die Einzelsubstanzen in insgesamt eher niedrigen Konzentrationen gemessen wurden. Es ist zu beachten, dass auch Stoffe, die nur in niedrigen Konzentrationsbereichen auftreten aufgrund von Mischungseffekten toxische Auswirkungen haben können (Carvalho et al. 2014).

Die ausschlaggebenden Stoffe am Klärwerksablauf waren 2-Hydroxyterbutylazin und Terbutryn. Neben weiteren Schutzmitteln, die im Vergleich mit den Gewässerkonzentrationen eine hohe Relevanz haben (Isoproturon, Terbutryn-Desethyl), ist jedoch insbesondere Imidacloprid hervorzuheben. Im Kläranlagenablauf wurde dieses im Vergleich zum Gewässer und dem Mischwasserüberlauf in deutlich höheren Konzentrationen gemessen. Das deutet darauf hin, dass der Anteil von 11 % für Imidacloprid an der dargestellten Summe der Biozide im Gewässer primär von abwasserbürtigen Einträgen verursacht ist. Dies stimmt auch damit überein, dass im Gewässer die höchsten Imidacloprid-Konzentrationen in den Trockenwetterproben gemessen wurden.

**Abbildung 50: Anteil der Einzelsubstanzen an der Summe der Biozidkonzentrationen je Eintragspfad**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## 5.2 Einordnung der Messwerte hinsichtlich ihrer gewässertoxikologischen Relevanz

Für einige Biozide existieren Umweltqualitätsnormen (UQN) der Europäischen Union, die entsprechend in der UQN-Richtlinie bzw. der Oberflächengewässerverordnung festgelegt wurden (Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union 2008; Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz 2016).

Dabei wird unterschieden zwischen Jahresdurchschnitts-UQN (JD-UQN) und zulässiger Höchstkonzentration (ZHK-UQN). Für diese Stoffe wurden die vorliegenden UQN-Konzentrationen für einen Abgleich mit den Ergebnissen der Beprobung von Gewässer- und Einleiterstandorten genutzt. Tabelle 27 listet die hierfür genutzten Konzentrationswerte auf.

**Tabelle 27: verwendete UQN-Konzentrationen für die Biozide<sup>7</sup>**

Stoff	JD-UQN (Fließgewässer und Seen) [ $\mu\text{g/l}$ ]	ZHK-UQN (Fließgewässer und Seen) [ $\mu\text{g/l}$ ]
Triclosan	0,02	0,2
Imidacloprid	0,002	0,1
Cypermethrin, gesamt	0,00008	0,0006
Carbendazim	0,2	0,7
Diuron	0,2	1,8
Isoproturon	0,3	1
Propiconazol	1	
Terbutryn	0,065	0,34

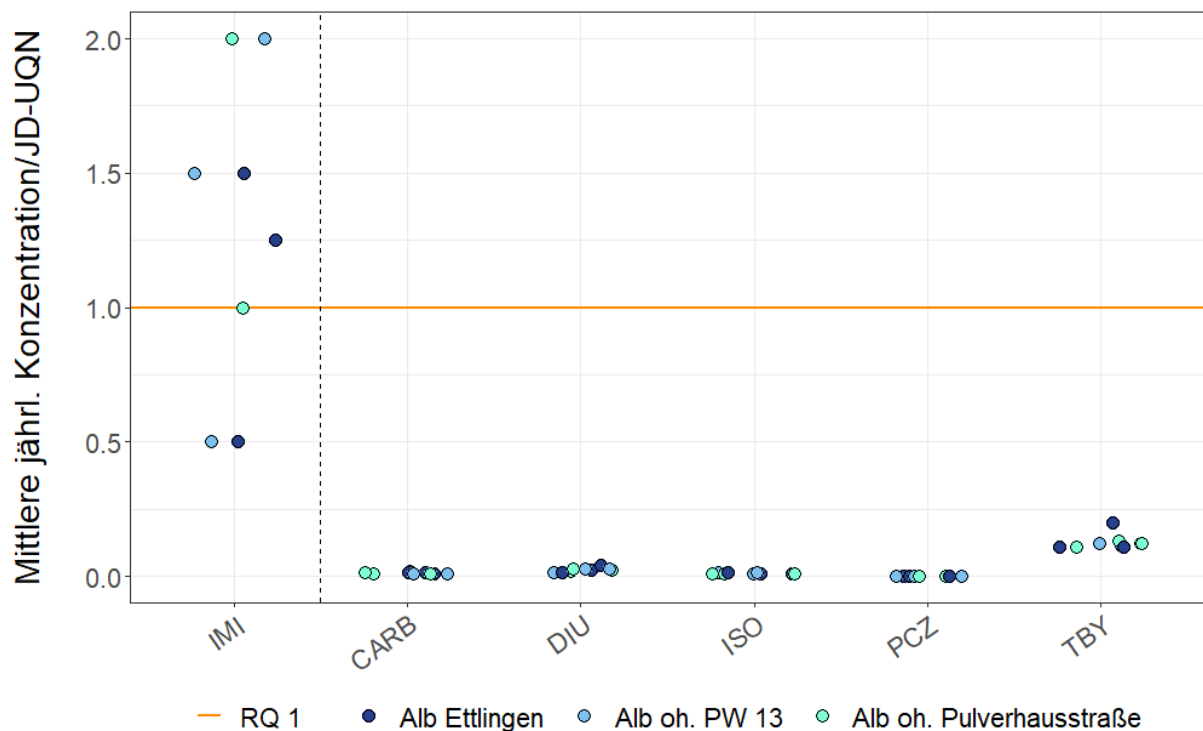
Zunächst wurden die mittleren jährlichen Konzentrationen der beprobten Jahre je Gewässerstandort der entsprechenden JD-UQN je Stoff gegenübergestellt und daraus Risikoquotienten berechnet. Dabei zeigte sich, dass es nur bei Imidacloprid Überschreitungen der Grenzwerte durch die Proben der Gewässerstandorte gab (Abbildung 51). Dabei stellt die durchgezogene orange Linie (Risikoquotient = 1) die kritische Schwelle dar. Oberhalb dieser überschreitet die mittlere jährliche Konzentration die JD-UQN.

Die Risikoquotienten  $\geq 1$  lagen hierbei für die Jahre 2022 und 2023 für alle drei Gewässerstandorte vor, das Jahr 2021 wurde nicht vollständig beprobt und die Risikoquotienten der Standorte Alb Ettlingen und Alb oh. Pumpwerk 13 lagen hier unter 1 (für die Alb oh. Pulverhausstraße gab es 2021 keine Messwerte für Imidacloprid).

<sup>7</sup> Die genutzten Konzentrationen sind jeweils den Anhängen 6 und 8 der Oberflächengewässerverordnung entnommen (Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz 2016).



**Abbildung 51: Risikoquotienten für die untersuchten Biozide durch Abgleich mit der JD-UQN an den Gewässerstandorten**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Ein Abgleich der Konzentrationen am Ablauf des Klärwerks Karlsruhe mit der JD-UQN ergab für Imidacloprid eine Überschreitung bei allen vier Messwerten. Für Terbutryn wurden zudem für vier Proben Risikoquotienten zwischen 0,5 und 0,99 ermittelt.

Anschließend wurden für die Proben der Standorte, die direkte Einleitungen in das Gewässer darstellen, Risikoquotienten berechnet. Da der zeitliche Umfang der Misch-/Regenwassereinleitungen in das Gewässer im Jahresverlauf auf Niederschlagsereignisse beschränkt ist, wurde hier zum Vergleich jeweils die ZHK-UQN genutzt.

Für die Biozide mit einer vorliegenden UQN gab es an den direkten Einleitungen keine Überschreitungen, die höchsten Risikoquotienten (0,32 und 0,38) entstanden für zwei Terbutryn-Messwerte am RÜB12 (siehe Anhang B.8).

Für eine Reihe weiterer Biozide, für die bislang keine UQN ausgewiesen ist, wurden stattdessen die für die Bewertung nach Biozidverordnung regulatorisch relevanten Schwellenwerte ‚predicted no effect concentrations‘ (PNEC) nach Umweltbundesamt (2017, 2021) herangezogen, um einen Abgleich durchzuführen (Tabelle 28).

Dabei gab es für die Gewässerproben keine Überschreitung der PNECs (siehe Anhang B.8). Auch gab es für einzelne Proben keine Risikoquotienten > 0,5, der höchste Risikoquotient von 0,17 wurde in einer Probe des Standorts Alb oh. Pulverhausstraße für Fipronil ermittelt.

**Tabelle 28: verwendete PNEC-Konzentrationen für die Biozide**

Stoff	Hauptgruppe	PNEC [ $\mu\text{g/l}$ ]
1,2-Benzisothiazolinon	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	2,6
2-Methyl-3-isothiazolinon <sup>a</sup>	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,049
5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolinon <sup>a</sup>	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,049
Methyltriclosan	Desinfektionsmittel, Schutzmittel	0,05
Fipronil	Schädlingsbekämpfungsmittel	0,012
1,2,4-Triazol	Schutzmittel	136
2-Aminobenzimidazol	Schutzmittel	0,15*
2-Octyl-3-isothiazolinon	Schutzmittel	0,16
Permethrin	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	0,00047
Permethrinsäure	Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel	15
Propiconazol	Schutzmittel	6,8
Tebuconazol	Schutzmittel	1
Thiabendazol	Schutzmittel	1,2

a) Die Stoffe werden oft als Gemisch C(M)IT/MIT in Biozidprodukten angewendet, aber auch die Einzelsubstanzen sind als Wirkstoffe genehmigt (MIT, CAS-Nr. 2682-20-4) bzw. befinden sich in der Zulassung

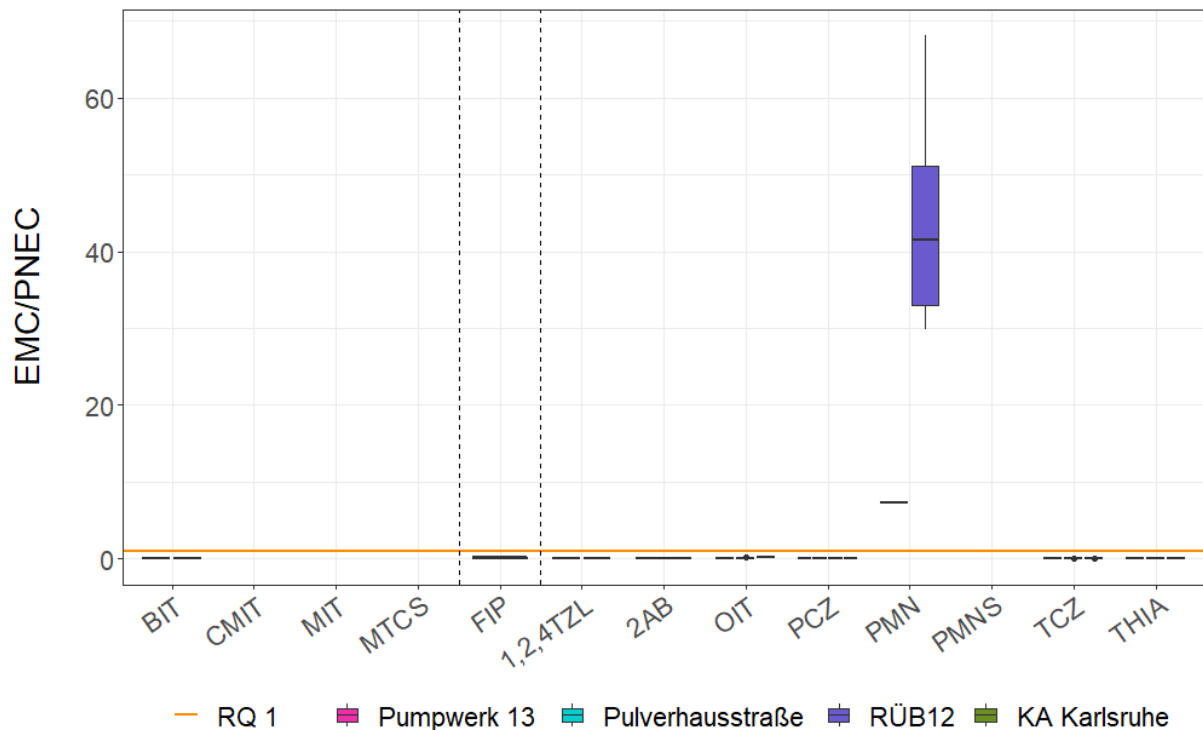
\*Für diese Stoffe wurden keine eigenen PNEC-Werte abgeleitet, da die Transformationsprodukte als gleich oder weniger toxisch im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beurteilt wurden. Aus diesem Grund wurde vorläufig die PNEC der Ausgangssubstanz in dieser Tabelle angegeben

Es waren an den Einleitungen nur für Permethrin Überschreitungen der PNEC zu verzeichnen (vgl. Abbildung 52). Am Standort Pumpwerk 13 betrifft dies nur eine einzelne Probe mit einem Risikoquotienten von 7, am RÜB 12 überschritt jedoch die Permethrin-Konzentration jeder Probe die PNEC um das 29- bis 70-fache, sodass hier eine hohe Relevanz für das aufnehmende Gewässer festzustellen ist. Dies deckt sich mit den Angaben bei Fuchs et al. (2020), wo ebenfalls eine hohe Gewässerrelevanz der Mischwassereinleitungen für Permethrin erfasst wurde. Eine Umrechnung der hohen Feststoffkonzentrationen für Permethrin am RÜB12 in  $\mu\text{g/l}$  anhand der medianen AFS-Konzentration des Standorts führt dazu, dass auch für diese Proben eine durchgängige Überschreitung der PNEC festzustellen ist.

Der Permethrin-Einzelwert am Pumpwerk 13 stammt vom 07.02.2022. Dies war die einzige Probe, in der an einem der Regenwasserstandorte Permethrin nachgewiesen wurde. In der gleichen Probe, die geprägt war von der stärksten Aktivität des zweiten Beckens im Pumpwerk 13 im Rahmen eines Niederschlagsereignisses, wurden wie zuvor besprochen auch für weitere

Stoffe die Konzentrationsmaxima des Standorts gemessen (Diuron, Isoproturon). Zusammen mit dem Einzel-Befund für Permethrin liefert das einen Hinweis auf einen möglichen Einfluss von Mischwasser in dieser Probe am Pumpwerk 13.

**Abbildung 52: Risikoquotienten für die direkten Einleitungen durch Abgleich mit PNECs**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Gemäß der Vorgehensweise aus dem Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020) können die betrachteten Stoffe in verschiedene Kategorien der Gewässerrelevanz eingeteilt werden. Der ersten Kategorie wird dabei eine geringere ökotoxikologische Relevanz für die Schnittstelle mit dem Gewässer zugeordnet, definiert durch einen medianen Risikoquotienten von  $< 0,5$ . Hierzu zählen:

- ▶ Am Pumpwerk 13: 2-Octyl-3-isothiazolinon, Carbendazim, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol, Thiabendazol und Terbutryn
- ▶ An der Pulverhausstraße: 1,2,4-Triazol, 2-Aminobenzimidazol, 1,2-Benzisothiazolinon, Imidacloprid, Carbendazim, Diuron, Propicoanzol, Tebuconazol und Terbutryn
- ▶ Am RÜB 12: 1,2-Benzisothiazolinon, 2-Octyl-3-isothiazolinon, Fipronil, Triclosan, Imidacloprid, Carbendazim, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol, Thiabendazol und Terbutryn

Die Befunde für Permethrin fallen nicht in diese Kategorie und sind als mäßig relevant (Pumpwerk 13, nur einzelne Überschreitung) bzw. eindeutig relevant (RÜB12, Überschreitung für alle Messwerte) einzustufen.

Da die Kläranlage eine kontinuierliche Einleitung darstellt, sind die Abgleiche mit der JD-UQN zur Bewertung der Relevanz heranzuziehen. Darauf basierend sind am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe die meisten Stoffe als nicht relevant einzustufen. Für Imidacloprid zeigt der Befund jedoch eine eindeutige Relevanz, bedingt durch einen  $RQ > 1$  bei allen vier Messwerten.

Derzeit werden für manche Biozide neue UQN erarbeitet. Dies kann dazu führen, dass sich zukünftig für manche Stoffe ein anderes Bild oder eine andere Bewertung der Relevanz ergibt.

### 5.3 Einordnung der Ergebnisse in den Gesamtkontext der urbanen Einleitungen in Karlsruhe

Für eine Frachtabschätzung ausgewählter Stoffe, die in Kapitel 5.1 als relevant für das Gewässer ermittelt wurden, und die in Kapitel 5.1. berechnete Summe der Konzentrationen der relevantesten Biozide ist die Datengrundlage in Tabelle 29 dargestellt.

Es wurden für die Einzelstoffe jeweils die Mediankonzentrationen der dargestellten Standorte genutzt, außerdem die Konzentrationssummen nach Eintragspfad aus Kapitel 5.1. Für den Referenzstandort Alb Ettlingen wurden die Mediankonzentrationen sowie die Summe der Konzentrationen der relevantesten Stoffe aus den Langzeitproben verwendet. Die Ermittlung der Abflussvolumina für die Alb in Ettlingen und die Summe der 65 Einleitungen im Stadtgebiet Karlsruhe ist in Kapitel 2 beschrieben, für die Einzelstandorte Pumpwerk 13 und Pulverhausstraße wurde auf Basis der angeschlossenen versiegelten Fläche dieser Einleitungen, des Jahresniederschlags und eines Abflussbeiwerts von 0,6 auf gleiche Art verfahren. Für das RÜB12 wurden die auf Basis der Messwerte des Beckens zur Verfügung gestellten Überlaufvolumina für die Jahre 2019 bis 2022 gemittelt.

**Tabelle 29: Datengrundlage für eine Frachtabschätzung**

Standort	Abflussvolumen [m³/a]	Summe der Biozide [µg/l]	TBY [µg/l]	CARB [µg/l]	DIU [µg/l]	IMI [µg/l]
Alb Ettlingen	56 692 271	0,022	0,0065	0,0025	0,0035	0,002
Pumpwerk 13	229 033	0,079	0,014	0,008	0,008	-
Pulverhausstraße	8 026	0,079	0,002	0,002	0,002	0,0015
RÜB12	1 196 665	0,54	0,05	0,02	0,0245	0,004
∑ 65 Einleitungen	1 787 964	0,079	0,015	0,009	0,0065	-

Die Ergebnisse dieser exemplarischen Frachtabschätzung sind in Tabelle 30 dargestellt. Für die Summe der relevantesten Biozide wurde für die Alb in Ettlingen eine Fracht von 1 247 g/a ermittelt. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse für die Standorte Pumpwerk 13 und Pulverhausstraße sehr gering. Das gleiche Verhältnis gilt auch für die dargestellten Einzelstoffe Terbutryn, Carbendazim, Diuron und Imidacloprid.

Im Vergleich zum Standort Alb Ettlingen ist die berechnete Fracht für das RÜB12 für die Summe der Biozide etwa halb so hoch. Für die dargestellten Einzelsubstanzen sind die Frachten niedriger als an der Alb in Ettlingen und belaufen sich mit Ausnahme von Imidacloprid auf 15 –

17 % der für Ettlingen berechneten Frachten. Das RÜB12 als Einzelstandort hat im Vergleich zum Gewässer und den übrigen Einleitungen somit eine hohe Relevanz. Allerdings liegt die Einleitung in die Alb gemeinsam mit dem Sammelkanal der Kläranlage Karlsruhe erst kurz vor Ende der Fließstrecke bzw. Einmündung in den Rhein und ist somit für die chemische Gewässergüte innerhalb des Stadtgebiets von Karlsruhe nicht ausschlaggebend.

**Tabelle 30: Ergebnisse der Frachtberechnung für Beispielstoffe**

Standort	Summe der Biozide [g/a]	TBY [g/a]	CARB [g/a]	DIU [g/a]	IMI [g/a]
Alb Ettlingen	1 247	368	142	198	113
Pumpwerk 13	18	3,2	1,8	1,8	-*
Pulverhausstraße	0,63	0,02	0,02	0,02	0,01
RÜB12	646	60	24	29	4,8
∑ 65 Einleitungen	141	27	16	11,6	-

\* keine Berechnung für Imidacloprid für die Regenwasserstandorte, da der Stoff nur in zwei Proben der Pulverhausstraße nachgewiesen wurde

Die Gesamtheit der 65 Einleiter liefert in der Berechnung eine Fracht für die Summe der Biozide, die deutlich unter der der Alb in Ettlingen liegt, ebenso auch für die dargestellten Einzelsubstanzen. Die Ergebnisse der Summe der Einleitungen für die Summe der Biozide als auch für die Einzelsubstanzen liegen dennoch weit über denen der separat untersuchten Einleitungen Pumpwerk 13 und Pulverhausstraße.

Dies deutet darauf hin, dass für die Gewässerbelastung in Karlsruhe weniger einzelne Einleitstellen separat relevant sind, sondern der Effekt der Einleitungen in der Summe maßgeblich ist. Dies deckt sich damit, dass im Vergleich der Gewässerstandorte für die hier abgebildeten Biozide aus der Gruppe der Schutzmittel wenige Unterschiede oder teils leicht abnehmende Tendenzen zwischen der Alb in Ettlingen und der Alb innerhalb Karlsruhes zu beobachten waren.

Die auf dieser Fließstrecke gelegenen Einleitungen, darunter das untersuchte Pumpwerk 13, scheinen auf dieser Basis insgesamt keinen bedeutenden Einfluss auf die Gewässerkonzentrationen der untersuchten Biozide zu haben.

Insgesamt lagen an der Alb in Ettlingen für viele Stoffe bereits ähnlich hohe oder höhere Gewässerkonzentrationen vor, als im Verlauf des Gewässers im Stadtgebiet Karlsruhe. Es sind daher bereits oberhalb dieses Standorts (urbane) Eintragsquellen als Ursache der gemessenen Konzentrationen anzunehmen. Besonderes Augenmerk gilt hierbei der Kläranlage Neurod, welche oberhalb von Ettlingen im Albatal liegt. Sowohl im Rahmen dieses Vorhabens, als auch im deutschlandweiten Kläranlagenmonitoring (Fuchs et al. 2020), konnten Biozidkonzentrationen (bspw. Carbendazim, Isoproturon, Terbutryn) an Kläranlagenabläufen in ähnlichen

Größenordnungen wie an den untersuchten Mischwasserüberläufen gezeigt werden, sodass die Kläranlage Neurod als eine relevante Quelle für diverse Biozide oberhalb des Standorts Alb Ettlingen angenommen werden kann.

Neben den besprochenen Schutzmitteln wurden auch für das Schädlingsbekämpfungsmittel Imidacloprid in den Gewässerproben relevante Konzentrationen gemessen. Zwar wurde Imidacloprid auch im Mischwasserüberlauf RÜB12 regelmäßig nachgewiesen, die höchsten Konzentrationen wurden jedoch am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe gemessen. Das stimmt überein mit den Befunden bei Fuchs et al. (2020), wo Imidacloprid teils in noch höheren Konzentrationen in Kläranlagenabläufen gemessen wurde.

Da erhöhte Imidacloprid-Konzentrationen an der Alb hauptsächlich in den Trockenwetterproben gemessen wurde, stellt der Befund für Imidacloprid einen weiteren Hinweis auf abwasserbedingte Einträge aus der Kläranlage Neurod oberhalb von Ettlingen dar.

## 6 Fazit und Ausblick

Durch die Entnahme von 125 homogenisierten Mischproben und 19 Feststoffproben im Laufe des Vorhabens ist es gelungen, einen vergleichsweise umfangreichen Datenbestand zu Biozidkonzentrationen im Gewässer Alb sowie in Regenwassereinleitungen und Mischwasserentlastungen im Stadtgebiet Karlsruhe zu erzeugen.

Einige der untersuchten Biozide konnten im Gewässer und den urbanen Einleitungen nicht oder nur selten (weniger als 5 % der Proben) oberhalb der BG nachgewiesen werden. Neun Stoffe – darunter 5 Schädlingsbekämpfungsmittel - wurden in keiner Probe nachgewiesen. Hier wäre zu prüfen, ob gegebenenfalls für bestimmte Stoffe, z.B. Pyrethroide und Rodentizide, sensitivere Messmethoden die Ergebnisse aus diesem Vorhaben bestätigen können. Für Stoffe aus der Hautgruppe der Schutzmittel, die in allen Abflusskomponenten häufig nachgewiesen wurden, konnten Datenkollektive erzeugt werden, die weitergehende Analysen, bspw. zu saisonale Mustern und zu Haupteintragspfaden ermöglichen. Saisonale Muster konnten, in Übereinstimmung mit Fuchs et al. (2020), für die Konzentrationen einiger Stoffe gezeigt werden, was bei zukünftigen Vorhaben eine Berücksichtigung in der Probenahme finden sollte. Die erhobenen Datensätze finden darüber hinaus Anwendung in der Aktualisierung und Weiterentwicklung der Modellierung von Spurenstoffeinträgen über urbane Eintragspfade mit dem Modellsystem MoRE (Modelling of Regionalized Emissions) (Fuchs et al. 2017).

Die Messdaten dieses Vorhabens zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Befunden vergleichbarer Studien. Die für einige Stoffe höheren oder geringeren Konzentrationen sind teils durch die niedrigeren Bestimmungsgrenzen der in diesem Vorhaben genutzten Analytik begründbar. Teilweise sind sie auch auf Unterschiede zwischen den untersuchten Einzugsgebieten zurückzuführen.

Das Untersuchungsgebiet hat die Eigenschaft, dass auch oberhalb des „Referenz“-standorts Alb Ettlingen urbane Einleitstellen liegen. Diese umfassen die Kläranlage Neurod mit einer Nominalbelastung von 65.700 EW (im Jahr 2020) und 23 Regenüberläufe/Regenüberlaufbecken mit einem Volumen von zusammengefasst 19.673 m<sup>3</sup>. Die Gewässerproben der Alb in Ettlingen zeigten teils höhere Biozid-Konzentrationen und Nachweishäufigkeiten als im Stadtgebiet von Karlsruhe. Dies ist ein Hinweis darauf, dass gewässerökologische Defizite der Alb im Stadtgebiet weniger durch eine zunehmende stoffliche Belastung mit Bioziden als durch hydromorphologische Defizite verursacht sind.

Einen quantitativen Hinweis auf die Relevanz kläranlagenbedingter Einträge liefern die Ergebnisse für das Schädlingsbekämpfungsmittel Imidacloprid. Imidacloprid wurde im Ablauf der Kläranlage Karlsruhe in hohen, mit den Ergebnissen des deutschlandweiten Kläranlagenmonitorings vergleichbaren Konzentrationen gemessen (Fuchs et al. 2020). In der Alb wurden die höchsten Imidacloprid-Konzentrationen während Trockenwetterperioden gemessen, was die Bedeutung einer kontinuierlichen Quelle (kommunales Abwasser) unterstreicht.

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen aber auch die Relevanz diskontinuierlicher, regenwasserbedingter Einträge. Dies gilt insbesondere für die Biozide aus der Gruppe der Schutzmittel. Erhöhte Konzentrationen im Gewässer bei Regenwetterbedingungen ebenso wie das insgesamt bzw. für Einzelstoffe höhere Konzentrationsniveau der untersuchten Regenwassereinleitungen im Vergleich zu den Gewässerproben unterstreichen die Bedeutung

der Einleitungen aus der Stadtentwässerung. Eine Abschätzung der Biozid-Einträge über alle Einleitungen im Stadtgebiet von Karlsruhe ergibt eine rechnerische Biozidfracht, die deutlich unter dem Niveau der Alb in Ettlingen liegt. Die Fracht für die Summe der Einleitungen ist deutlich höher als die der gezielt untersuchten Regenwasserstandorte, was letztlich die Bedeutung der Vielzahl von Schnittstellen des Gewässers mit der Entwässerung im Stadtgebiet von Karlsruhe wiedergibt.

Die Auswertungen zum Mischwasserüberlauf (RÜB12) ergaben eine hohe Relevanz von mischwasserbedingten Einträgen für Biozide. In der Gesamtheit und für diverse Einzelsubstanzen wurden in diesem Vorhaben die höchsten Konzentrationen im Mischwasserüberlauf gemessen. Darunter fallen sowohl Stoffe mit Quellen im Regenwasserabfluss (insbesondere Schutzmittel) als auch primär mit dem Schmutzwasser transportierte Stoffe wie Triclosan. Die Bedeutung der Mischwasserentlastung zeigte sich auch anhand der Überschreitung der PNEC für Permethrin, die mit der Bewertung der Relevanz bei Fuchs et al. (2020) übereinstimmt. Durch die besondere Situation der Mischwasserbehandlung in Karlsruhe, die dazu führt, dass ~ 85 % der Mischwasser-Abflüsse bis zur Kläranlage transportiert und erst dort entlastet werden, ergibt sich ein besonders hohes Abflussvolumen. Das RÜB12 ist daher die relevanteste Emissionsstelle im Gesamtsystem.

Die Analyse einer begrenzten Anzahl von Feststoffproben der urbanen Einleiter ergab mit Ausnahme von Permethrin, 2-Octyl-3-isothiazolinon und Transfluthrin, das nur in den Feststoffproben nachgewiesen wurde, eine untergeordnete Rolle des partikulären Transports für die analysierte Unterauswahl der Biozide. Daher besteht für im Regenwasser transportierte Biozide in Bezug auf den Gewässerschutz ein Handlungsbedarf, der über eine Regenwasserbehandlung mit Sedimentationsbecken hinausgeht. Dies betrifft sowohl Einleitungen aus dem Trenn-, als auch aus dem Mischsystem.

Die Einzelbefunde (weniger als 5 % der Proben) für einige Biozide stellen auch nach Beendigung des Monitorings eine Kenntnislücke dar. Eine eindeutige Analyse der Quellen und Transportwege für diese Stoffe konnte im Rahmen dieses Vorhabens nicht geleistet werden, was einen Ansatzpunkt für zukünftige Forschungen bietet.

Die Untersuchung ökologischer/toxikologischer Effekte der eingeleiteten Biozide in den aufnehmenden Gewässern, sowohl durch Einzelsubstanzen als auch durch Mischungseffekte, war nicht Teil dieses Vorhabens.

Diese Fragen besitzen aber eine hohe Relevanz, nicht zuletzt vor dem Hintergrund zunehmender Extremsituationen. Kontinuierliche Einleitungen von Bioziden über die Einleitung von Kläranlagenabläufen könnten in Niedrigwasserperioden zu akut toxischen Konzentrationen in den Gewässern führen. Eine weitere Vertiefung von Emissionsuntersuchungen sollte daher ebenso wie ökotoxikologische Fragen Gegenstand weiterer Vorhaben sein.

Die Befunde des Monitorings unterstreichen die Bedeutung des Priorisierungskonzepts mit vorgeschlagenen Stofflisten des UBA. Weiterhin zeigen die Nachweise einer Reihe von Transformationsprodukten und die Ergebnisse für Permethrin und Imidacloprid die Relevanz einer Weiterentwicklung bestehender Regulierungen im Sinne des Gewässerschutzes.



## 7 Literatur

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 outlet of two contrasted urban catchments. In: *Science of The Total Environment* 651, S. 1810–1818. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.042.

Birch, H.; Mikkelsen, P. S.; Jensen, J. K.; Lützhøft Holten, H.-C. (2011): Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark. In: *Water Sci Technol* 64 (2), S. 485–493. DOI: 10.2166/wst.2011.687.

Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer. OGewV. Online verfügbar unter [https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv\\_2016/BJNR137310016.html](https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/BJNR137310016.html).

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Bester, K.; Carmeliet, J.; Boller, M.; Wangler, T. (2012): Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. In: *Environmental science & technology* (46), S. 5497–5503. DOI: 10.1021/es2040009.

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Schmid, P.; Hean, S.; Lamani, X. et al. (2011): Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. In: *Water Sci Technol* 63 (9), S. 1974–1982. DOI: 10.2166/wst.2011.128.

Büro für Gewässerökologie (2020): Die Alb im Stadtgebiet von Karlsruhe. Bewertung des ökologischen Zustands. unveröffentlicht. Hg. v. Tiefbauamt der Stadt Karlsruhe.

Carvalho, Raquel N.; Arukwe, Augustine; Ait-Aissa, Selim; Bado-Nilles, Anne; Balzamo, Stefania; Baun, Anders et al. (2014): Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: how safe are they? In: *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology* 141 (1), S. 218–233. DOI: 10.1093/toxsci/kfu118.

Clara, Manfred; Ertl, Thomas; Giselbrecht, Gerhard; Gruber, Günter; Hofer, Thomas Franz; Humer, Franko et al. (2014): SCHTURM - Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen (Endbericht). Online verfügbar unter <https://graz.pure.elsevier.com/en/publications/schturm-spurenstoffemissionen-aus-siedlungsgebieten-und-von-verke>.

Dormann, C. (2017): *Parametrische Statistik. Verteilungen, maximum likelihood und GLM in R*. 2. Aufl. (Statistik und ihre Anwendungen).

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2008): Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, UQN Richtlinie. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 348/84). Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A32008L0105>.

Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union (2012): Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten, Biozid-Verordnung. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 167/1). Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A32012R0528>.

Fuchs, Stephan; Kaiser, Maria; Kiemle, Lisa; Kittlaus, Steffen; Rothvoß, Shari; Toshovski, Snezhina et al. (2017): Modeling of Regionalized Emissions (MoRE) into Water Bodies: An Open-Source River Basin Management System. In: *Water* 9 (4), S. 239. DOI: 10.3390/w9040239.

Fuchs, Stephan; Toshovski, Snezhina; Kaiser, Maria (2020): Belastung der Umwelt mit Bioziden realistischer erfassen - Schwerpunkt Einträge über Kläranlagen. Hg. v. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/belastung-der-umwelt-bioziden-realistischer>.

Gasperi, J.; Sebastian, C.; Ruban, V.; Delamain, M.; Percot, S.; Wiest, L. et al. (2014): Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. In: *Environ Sci Pollut Res* 21 (8), S. 5267–5281. DOI: 10.1007/s11356-013-2396-0.

Gasperi, Johnny; Zgheib, Sally; Cladière, Mathieu; Rocher, Vincent; Moilleron, Régis; Chebbo, Ghassan (2012): Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. In: *Water Research* 46 (20), S. 6693–6703. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.041.

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) (2023): Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Untersuchung von Fließgewässern 2013 - 2021. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW). Online verfügbar unter <https://pd.lubw.de/10504>.

Launay, Marie A.; Dittmer, Ulrich; Steinmetz, Heidrun (2016): Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. In: *Water Research* 104, S. 82–92. DOI: 10.1016/j.watres.2016.07.068.

Limpert, E.; Stahel, W. A.; Abbt, M. (2001): Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues: On the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can provide deeper insight into variability and probability—normal or log-normal: That is the question. In: *BioScience* 51 (5), S. 341–352. DOI: 10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2.

Morrissey, Christy A.; Mineau, Pierre; Devries, James H.; Sanchez-Bayo, Francisco; Liess, Matthias; Cavallaro, Michael C.; Liber, Karsten (2015): Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. In: *Environment International* 74, S. 291–303. DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.024.

Nickel, Jan Philip; Fuchs, Stephan (2021a): Large-Volume Samplers for Efficient Composite Sampling and Particle Characterization in Sewer Systems. In: *Water* 13 (20), S. 2831. DOI: 10.3390/w13202831.

Nickel, Jan Philip; Fuchs, Stephan (2021b): Qualitative Untersuchung von Mischwasserentlastungen in Bayern. Schlussbericht. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Online verfügbar unter <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000137305/126128618>.

Nickel, Jan Philip; Sacher, Frank; Fuchs, Stephan (2021): Up-to-date monitoring data of wastewater and stormwater quality in Germany. In: *Water research* 202, S. 117452. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117452.

Paijens, Claudia; Bressy, Adèle; Frère, Bertrand; Moilleron, Régis (2020): Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. In: *Environ Sci Pollut Res* 27 (4), S. 3768–3791. DOI: 10.1007/s11356-019-06608-7.

Paijens, Claudia; Bressy, Adèle; Frère, Bertrand; Tedoldi, Damien; Mailler, Romain; Rocher, Vincent et al. (2021): Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale. In: *Journal of Hazardous Materials* 402, S. 123765. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123765.

Paijens, Claudia; Tedoldi, Damien; Frère, Bertrand; Mailler, Romain; Rocher, Vincent; Moilleron, Régis; Bressy, Adèle (2022): Biocidal substances in the Seine River: contribution from urban sources in the Paris megacity. In: *Environmental Science: Water Research & Technology* 8 (10), S. 2358–2372. DOI: 10.1039/D2EW00253A.

Rat der Europäischen Gemeinschaften (1991): Richtlinie des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser, UWWTD. In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften (L 135/40). Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A31991L0271>.

Rogers, H. R. (1996): Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. In: *Science of The Total Environment* 185 (1-3), S. 3–26. DOI: 10.1016/0048-9697(96)05039-5.

Schoknecht, Ute; Gruycheva, Jana; Mathies, Helena; Bergmann, Hannelore; Burkhardt, Michael (2009): Leaching of biocides used in façade coatings under laboratory test conditions. In: *Environmental science & technology* 43 (24), S. 9321–9328. DOI: 10.1021/es9019832.

Stadt Karlsruhe Stadtplanungsamt (2013): Verkehrsentwicklungsplan Karlsruhe. Zustandsanalyse Juni 2009. Hg. v. Stadt Karlsruhe. Online verfügbar unter [Statistisches Bundesamt \(Destatis\) \(2023\): Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung - Strukturdaten zur Wasserwirtschaft - 2019. Hg. v. Statistisches Bundesamt \(Destatis\).](https://www.karlsruhe.de/securedl/sdl-eyJ0eXAiOiJKV1QiLCJhbGciOiJIUzI1NiJ9.eyJpYXQiOiJlE3MTg5NzY2NzcsImV4cCI6MzMyMTc2MjY0NTYsInVzZXIiOiJAsImdyb3VwcyI6WzAsLTdLCJmaWxlIjoizmlsZWFKbWluL3VzZXJfdXBsb2FkLzA1X01vYmlsaXRhZXRfU3RhZHRiaWxkLzA1MV9Nb2JpbG10YWV0LzhfVmVya2VocnNwbGFudW5nX0t0bnplcHRIL1ZlcmtlaHJzZW50d2lja2x1bmdzcGxhbi9WZXJrZWhtc2VudHdpY2tsdW5nc3BsYW5fS2FybnNydWhlX1RlaWxfMV9adXN0YW5kc2FuYXVw5c2UucGRmliwicGFnZSI6MzE0MH0.f0bEKyWwHgR4G-ZbU_S6Ar5iVbBJD6YTskD50xYrWHI/Verkehrsentwicklungsplan_Karlsruhe_Teil_1_Zustandsanalyse.pdf</a>.</p></div><div data-bbox=)

Toshovski, Snezhina; Kaiser, Maria; Fuchs, Stephan; Sacher, Frank; Thoma, Astrid; Kümmel, Veronika; Lambert, Benedikt (2020): Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen: Ein deutschlandweit harmonisiertes Vorgehen. Hg. v. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020\\_09\\_25\\_texte\\_173-2020\\_prioritaere\\_stoffe\\_in\\_kommunalen\\_klaeranlagen.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2020_09_25_texte_173-2020_prioritaere_stoffe_in_kommunalen_klaeranlagen.pdf).

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

Umweltbundesamt (2021): Empfehlungslisten für die Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide. Aktualisierung der Stofflisten des Berichts UBA-TEXTE 15/2017. Hg. v. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/addendum\\_priolisten\\_final\\_0.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/addendum_priolisten_final_0.pdf).

Wangler, T. P.; Zuleeg, S.; Vonbank, R.; Bester, K.; Boller, M.; Carmeliet, J.; Burkhardt, M. (2012): Laboratory scale studies of biocide leaching from façade coatings. In: *Building and Environment* 54, S. 168–173. DOI: 10.1016/j.buildenv.2012.02.021.

Wicke, Daniel; Matzinger, Andreas; Rouault, Pascale (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. Unter Mitarbeit von Daniel Wicke, Andreas Matzinger und Pascale Rouault. Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Online verfügbar unter <https://www.kompetenz-wasser.de/de/forschung/publikationen/801>.

Zgheib, Sally; Moilleron, Régis; Chebbo, Ghassan (2012): Priority pollutants in urban stormwater: part 1 - case of separate storm sewers. In: *Water research* 46 (20), S. 6683–6692. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.012.

Zhu, Hailin; Chen, Xiaojie; Li, Xiaofen; Wang, Jingbao; Hu, Zhiyong; Ma, Xuemei (2020): 2-aminobenzimidazole derivative with surface activity as corrosion inhibitor of carbon steel in HCl: Experimental and theoretical study. In: *Journal of Molecular Liquids* 297, S. 111720. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111720.

Zimmermann, Th; Schmidt, G. (2019): HWS Alb. Wiederherstellung des 100-jährlichen Hochwasserschutzes an der Alb für die Städte Ettlingen und Karlsruhe. Hg. v. Stadt Karlsruhe und Stadt Ettlingen. Karlsruhe. Online verfügbar unter <https://web1.karlsruhe.de/ris/oparl/bodies/0001/downloadfiles/00609128.pdf>.

## A Anhänge Monitoring

### A.1 Beispielfotos der Probenahmestandorte

#### A.1.1 Pumpwerk 13

Abbildung A 1: Feststoffsammler am Pumpwerk 13

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

#### A.1.2 Alb oh. Pulverhausstraße

Abbildung A 2: Feststoffsammler an der Alb oh. Pulverhausstraße

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung A 3: Lage des Feststoffsammlers an der Alb oh. Pulverhausstraße**

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

### A.1.3 Regenwassereinleitung Pulverhausstraße

Abbildung A 4: Probenehmer an der Pulverhausstraße

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung A 5:           Ansaugstelle an der Pulverhausstraße**

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)



#### A.1.4 RÜB12

Abbildung A 6: Feststoffsammler am RÜB12

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung A 7: Ablaufgerinne des RÜB12**

---



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung A 8:           Ansaugstelle am RÜB12**

---

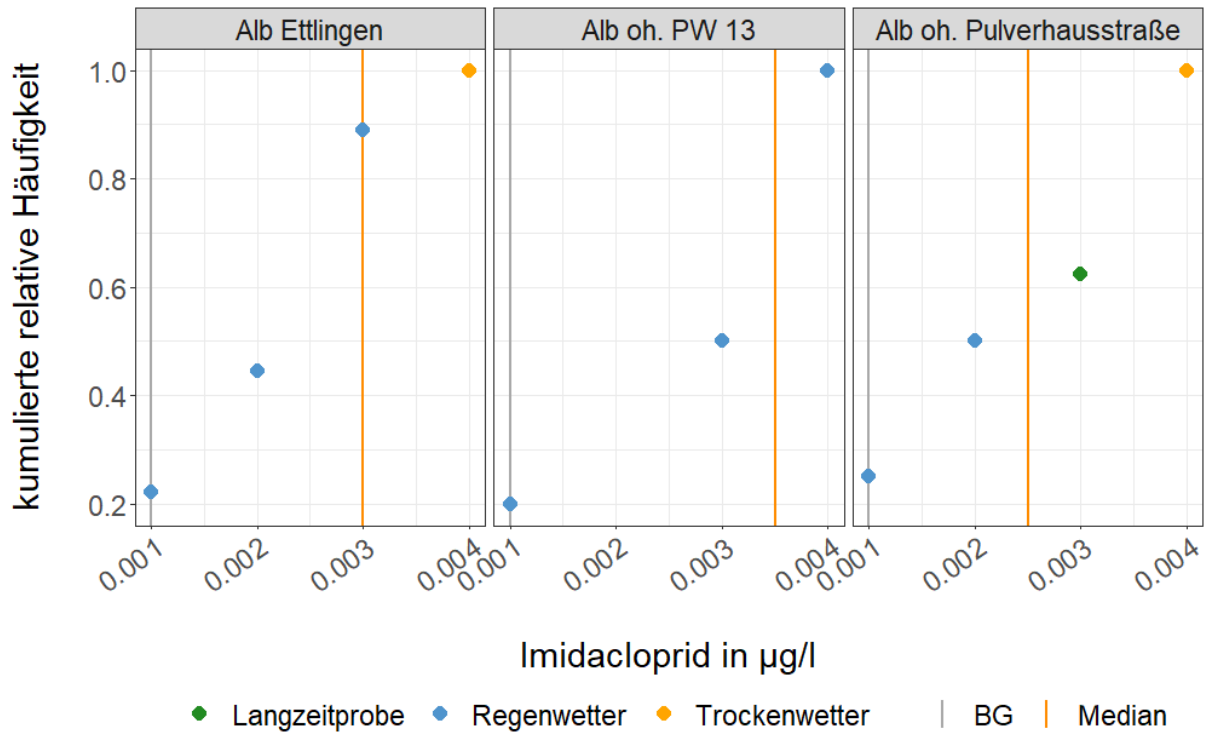


Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## B Anhänge Ergebnisse

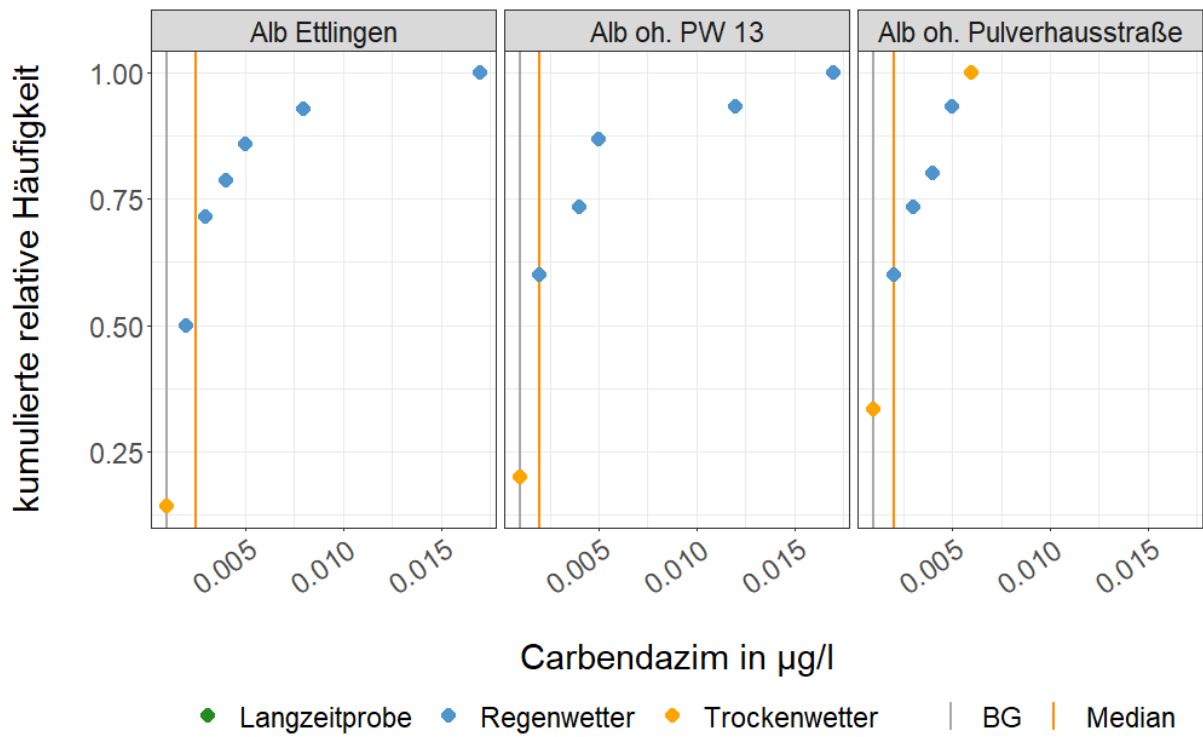
### B.1 Verteilungen der Biozidkonzentrationen in den Gewässerproben

Abbildung B 1: Verteilung der Imidacloprid-Konzentrationen der Gewässerstandorte



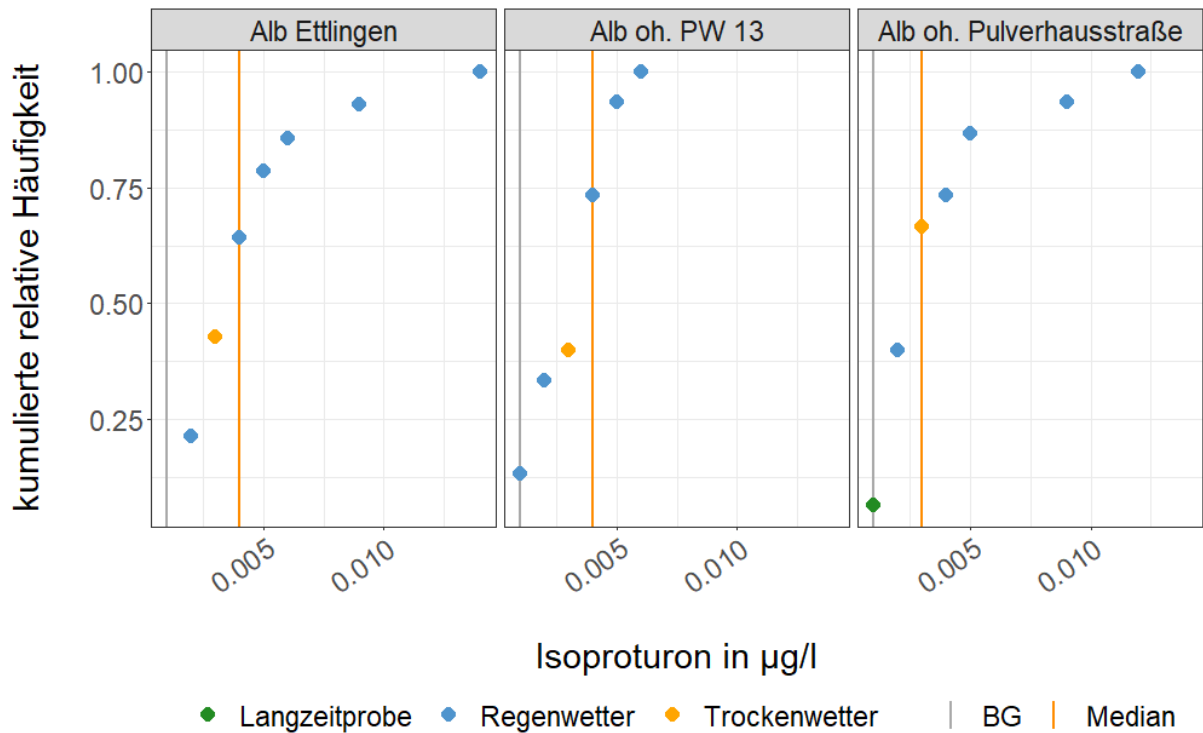
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 2: Verteilung der Carbendazim-Konzentrationen der Gewässerstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

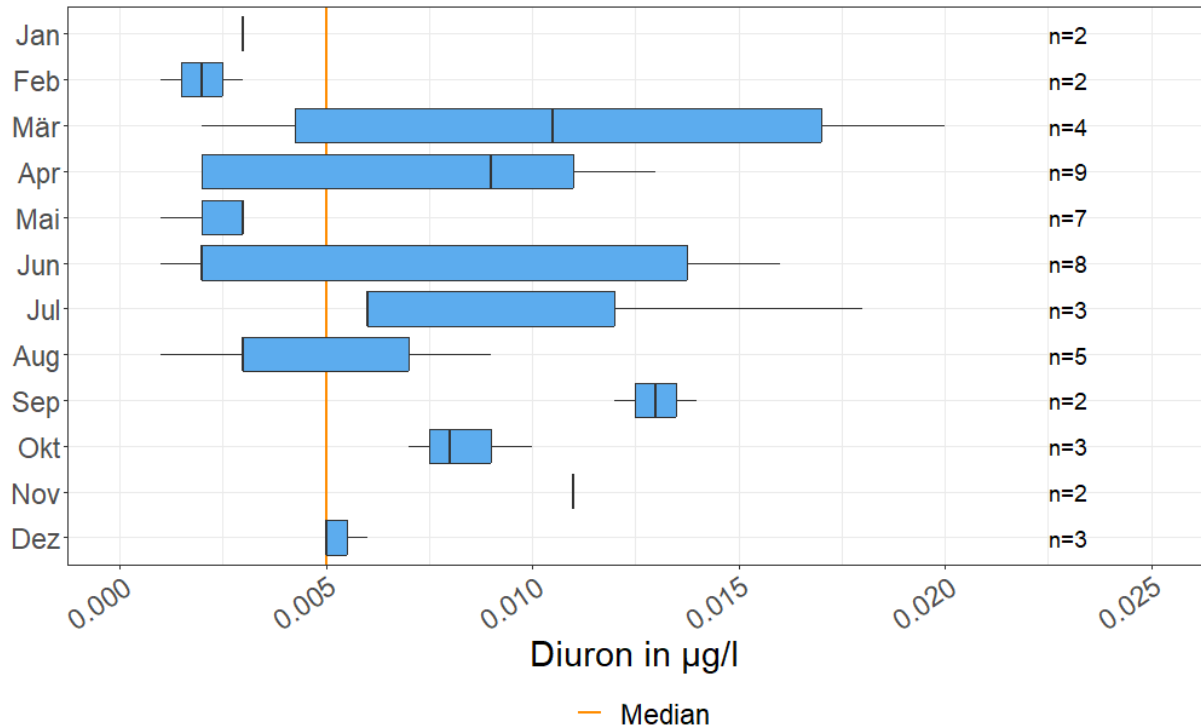
**Abbildung B 3: Verteilung der Isoproturon-Konzentrationen der Gewässerstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

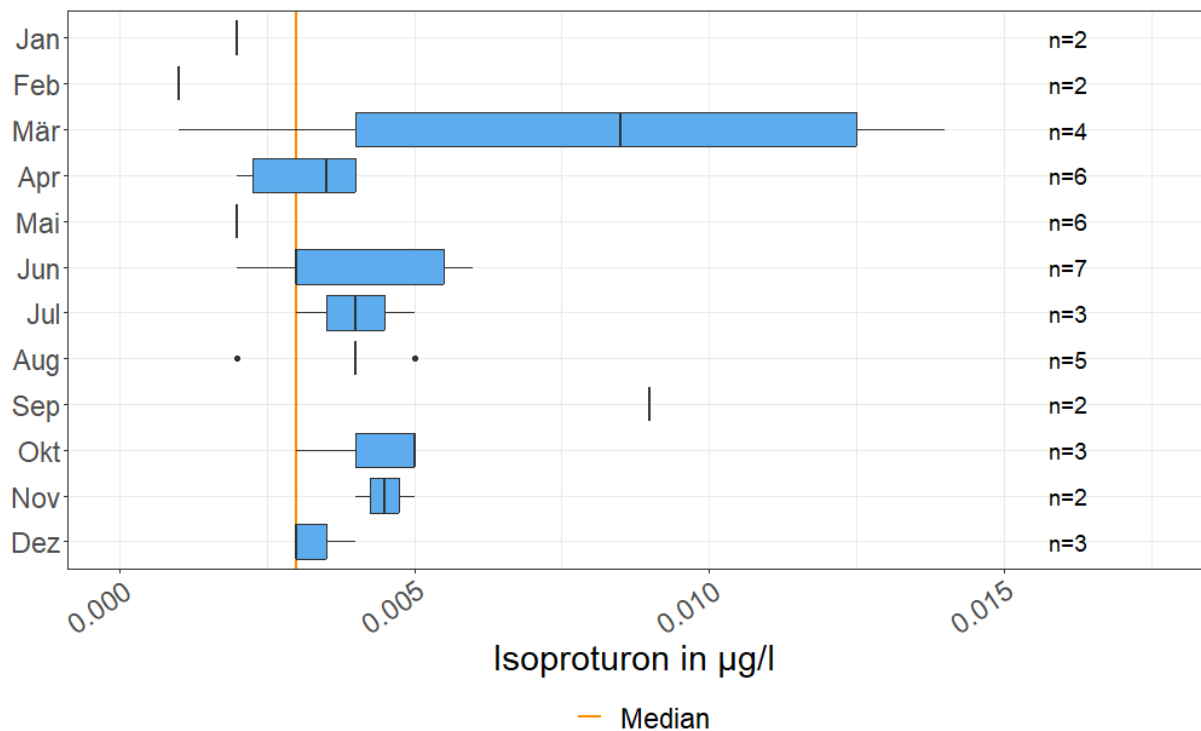
## B.2 Saisonalität der Biozidkonzentrationen in den Gewässerproben

Abbildung B 4: Diuron-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

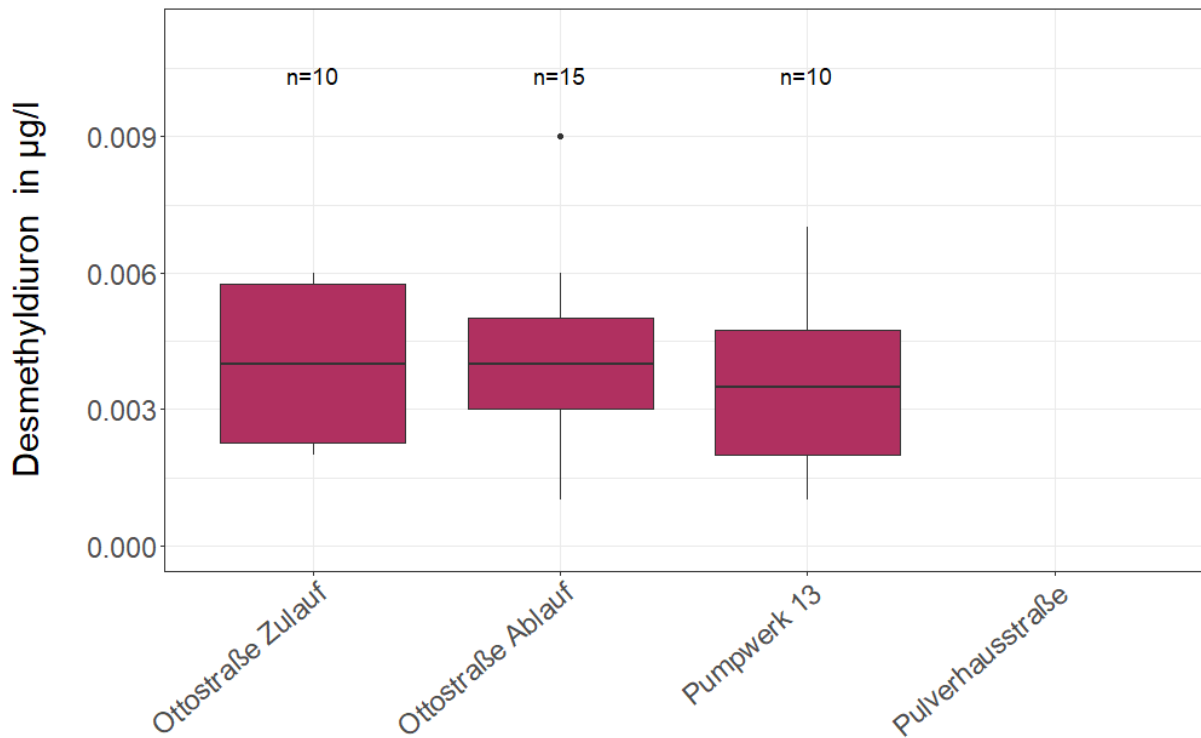
Abbildung B 5: Isoproturon-Konzentrationen der Gewässerstandorte im Jahresverlauf



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

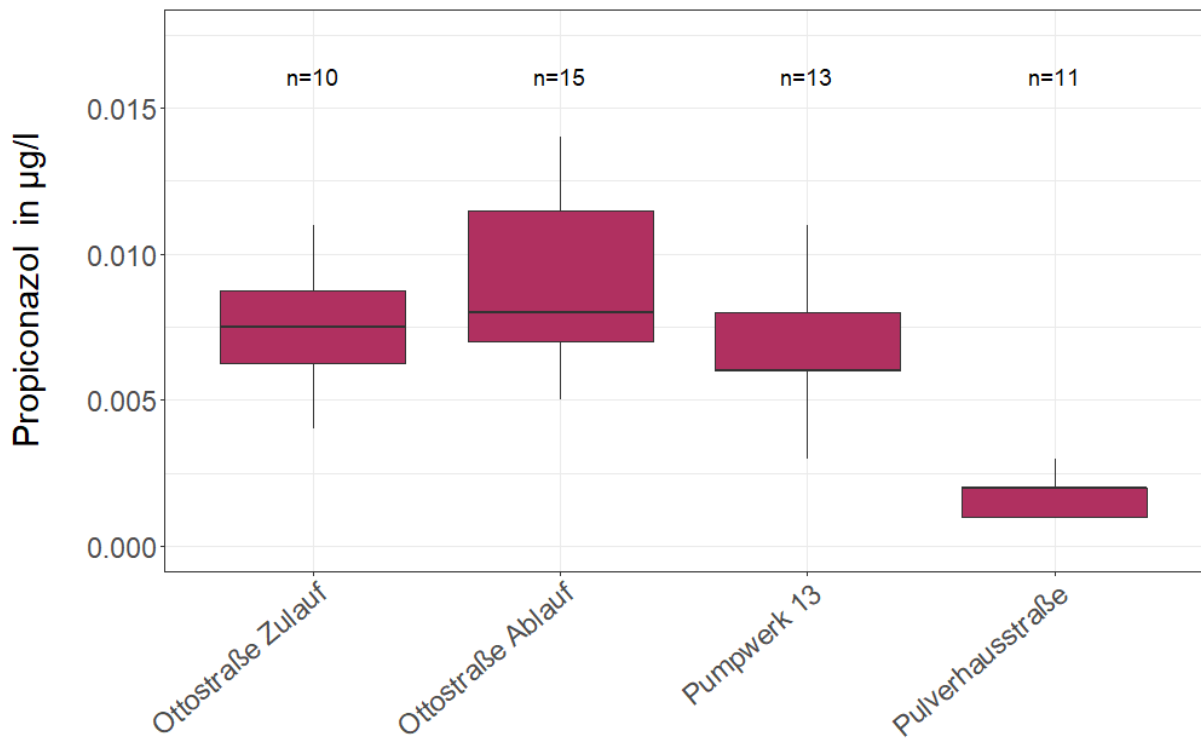
### B.3 Regenwasserkonzentrationen im Standort-Vergleich

Abbildung B 6: Vergleich der Desmethyldiuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte



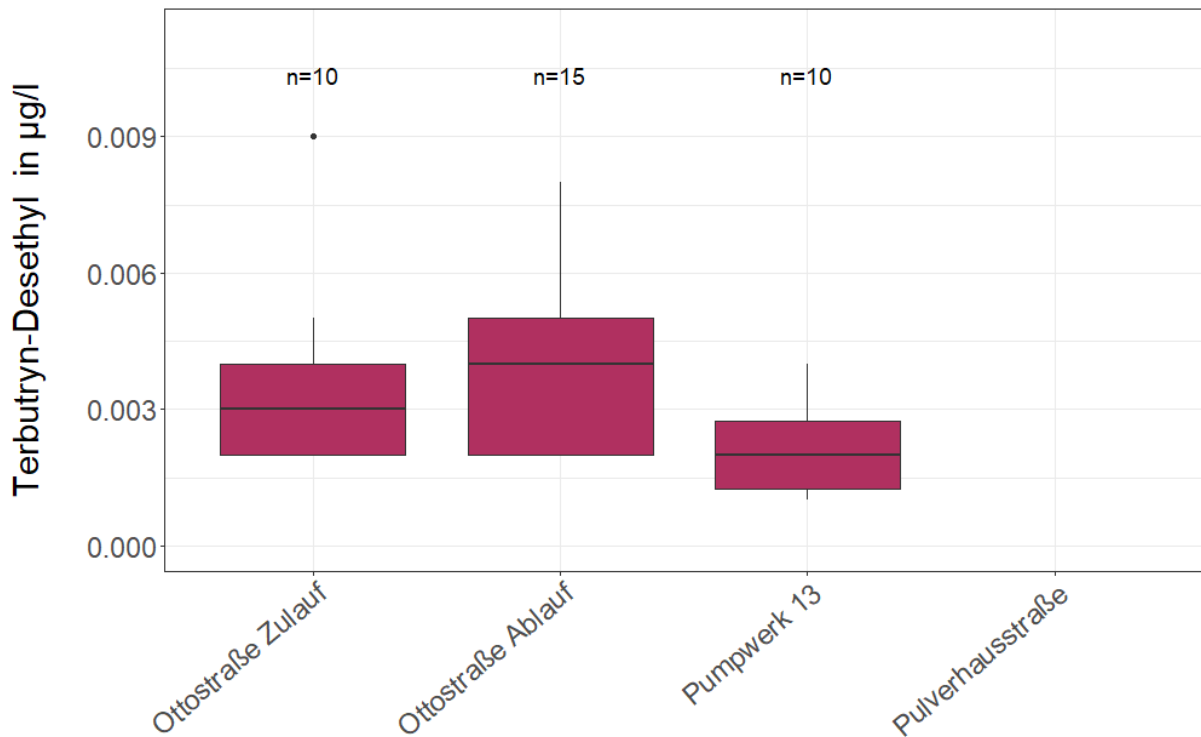
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung B 7: Vergleich der Propiconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte



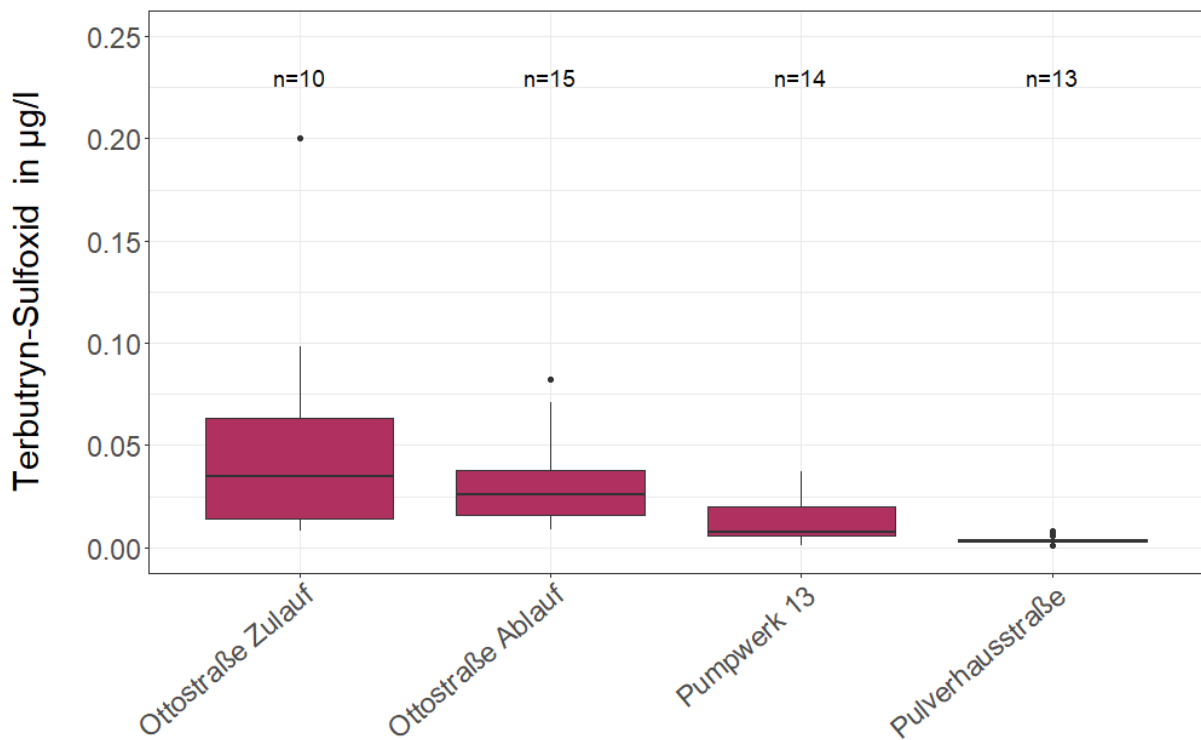
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 8: Vergleich der Terbutryn-Desethyl-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

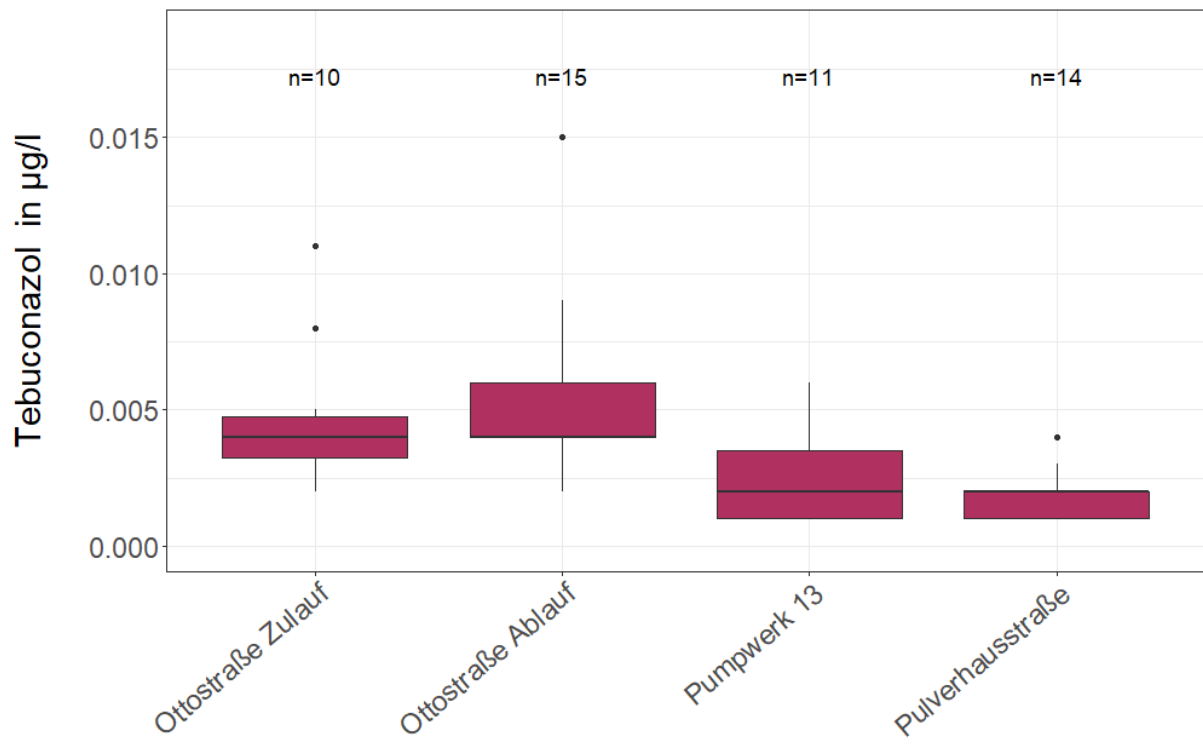
**Abbildung B 9: Vergleich der Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)



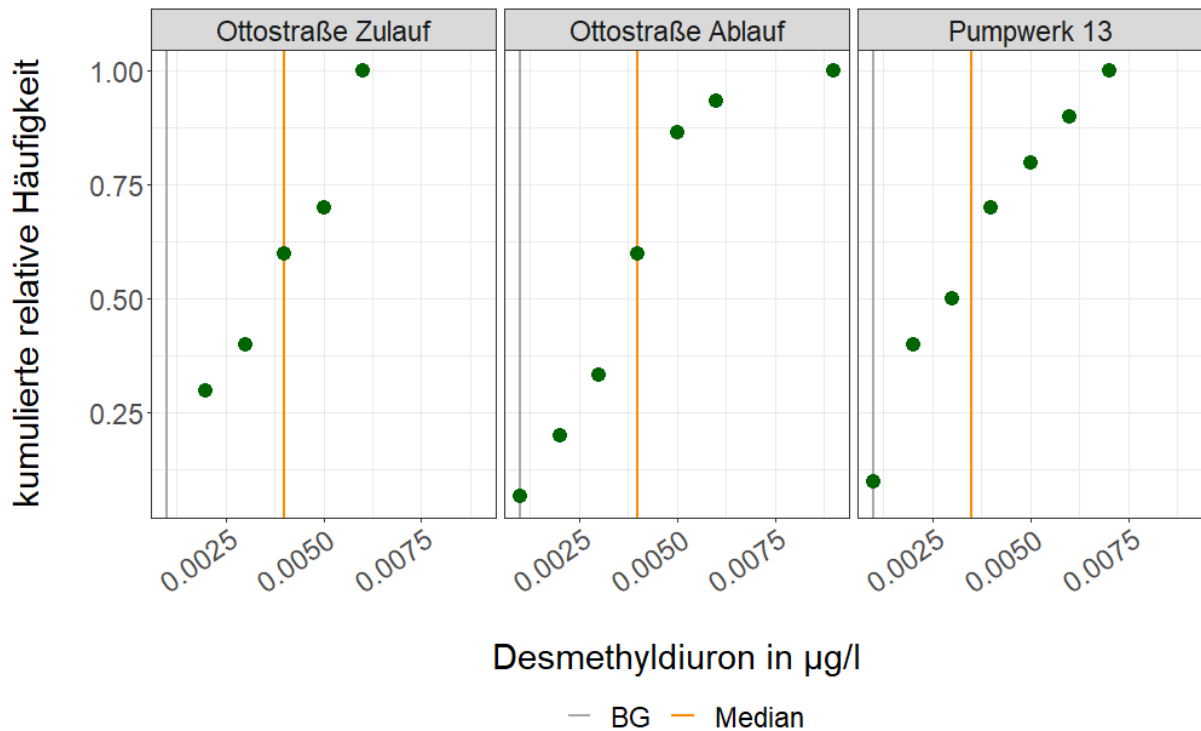
**Abbildung B 10: Vergleich der Tebuconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

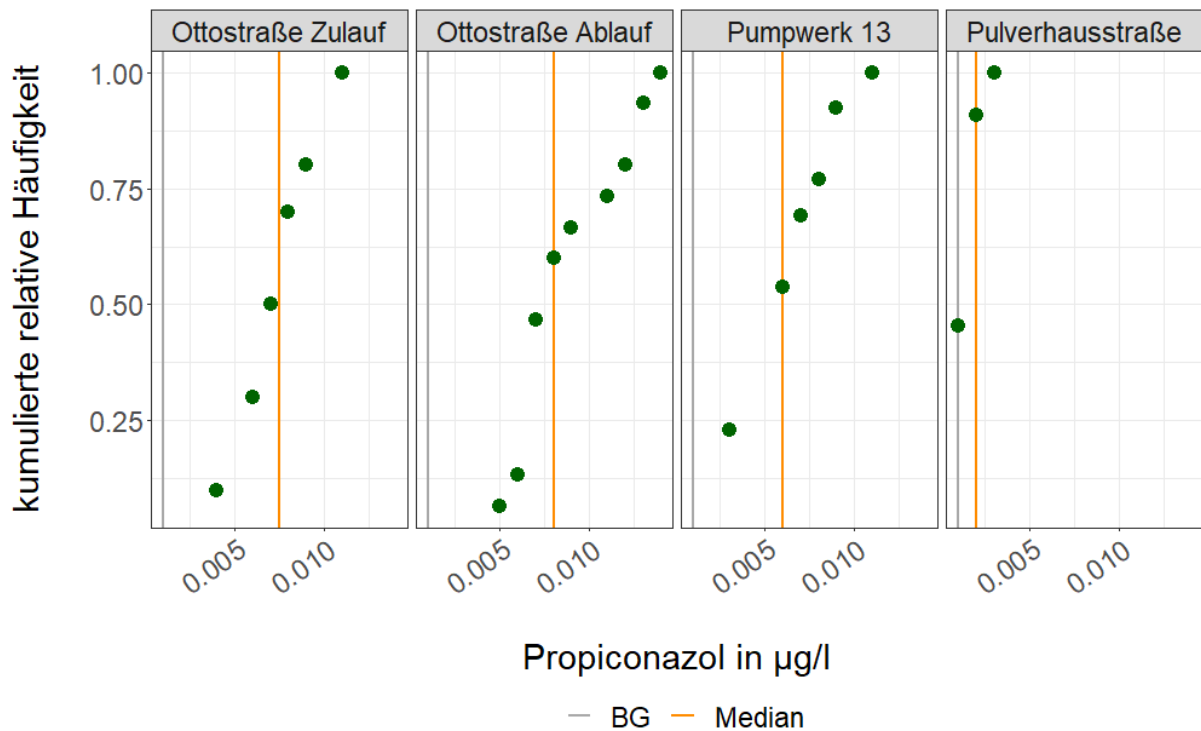
## B.4 Verteilungen der Biozidkonzentrationen in den Regenwasserproben

Abbildung B 11: Verteilung der Desmethyldiuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte



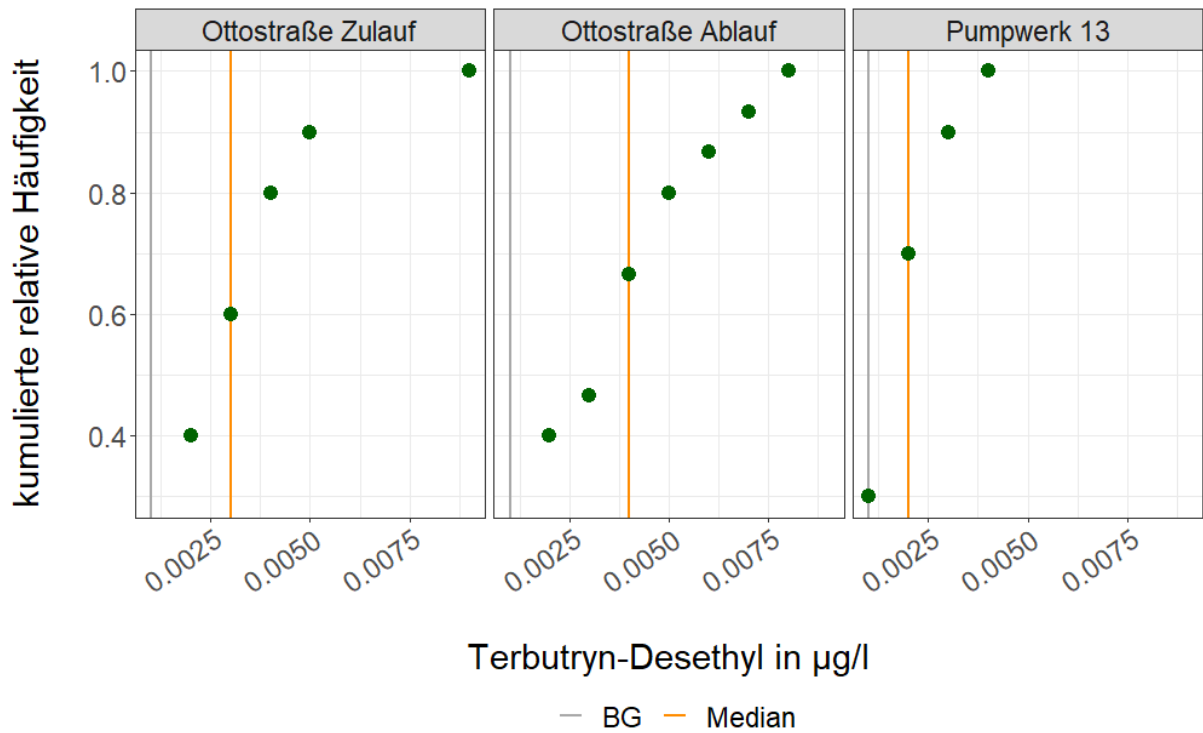
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung B 12: Verteilung der Propiconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte



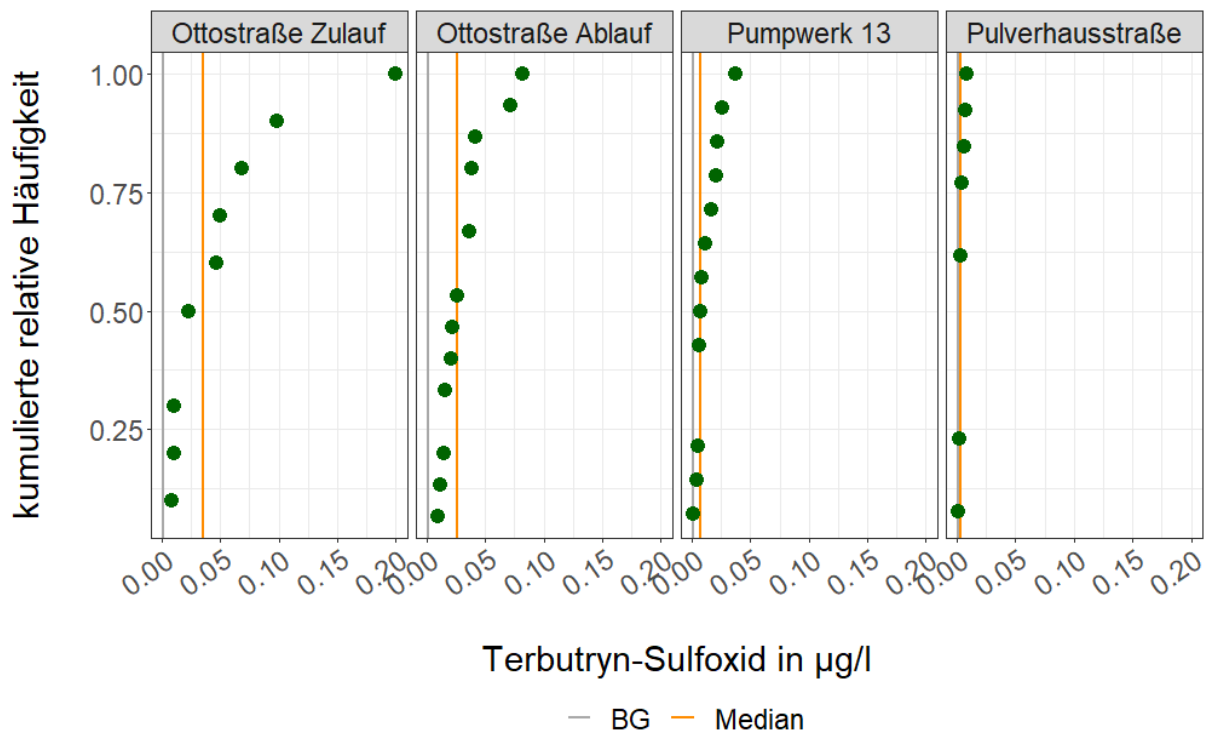
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 13: Verteilung der Terbutryn-Desethyl-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



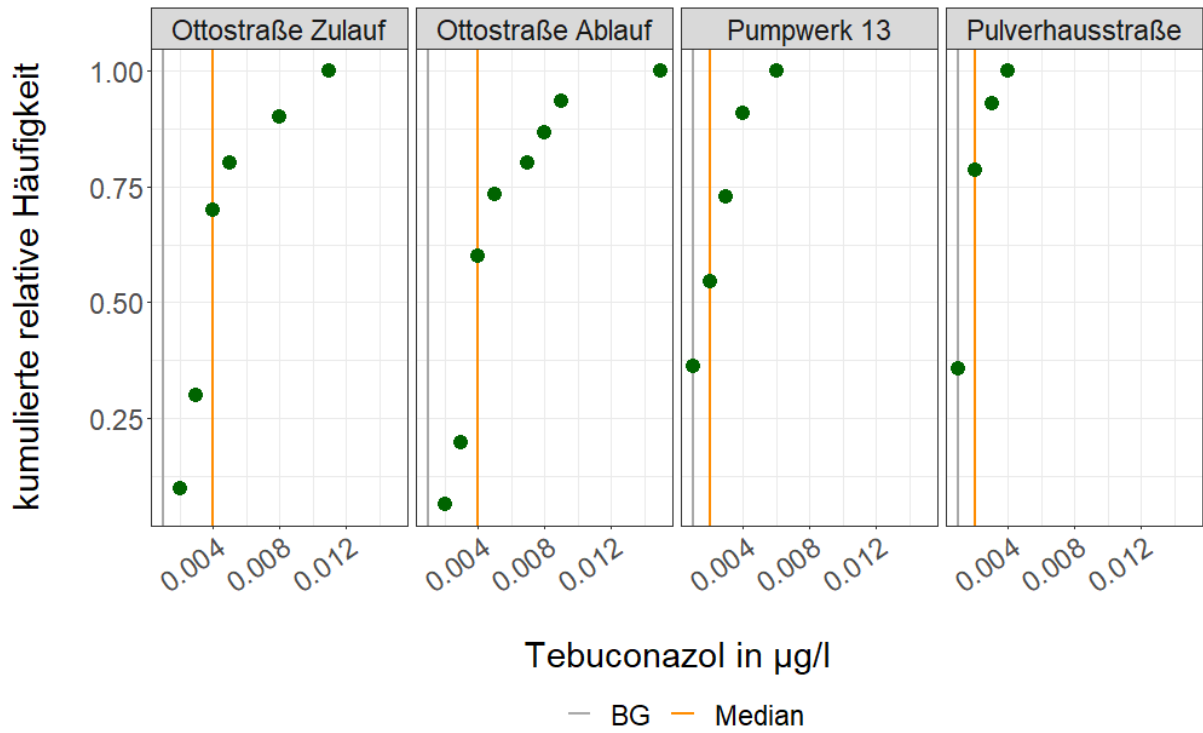
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 14: Verteilung der Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen der Regenwasserstandorte**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

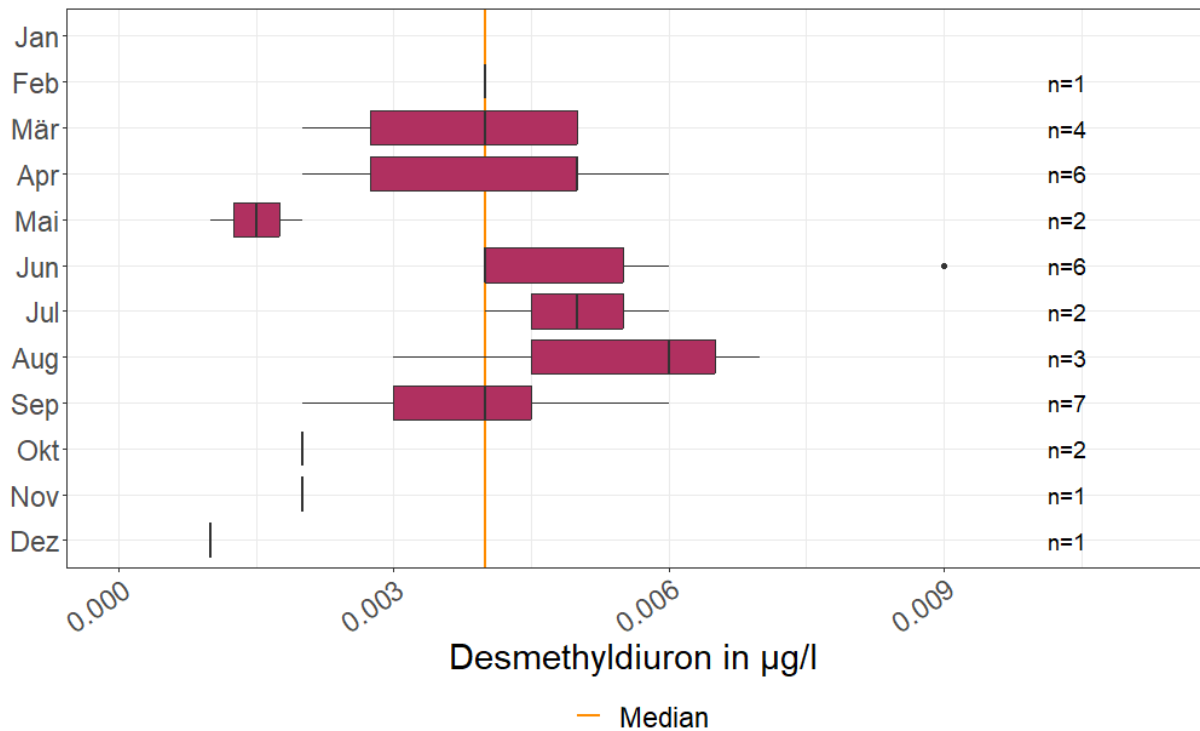
Abbildung B 15: Verteilung der Tebuconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

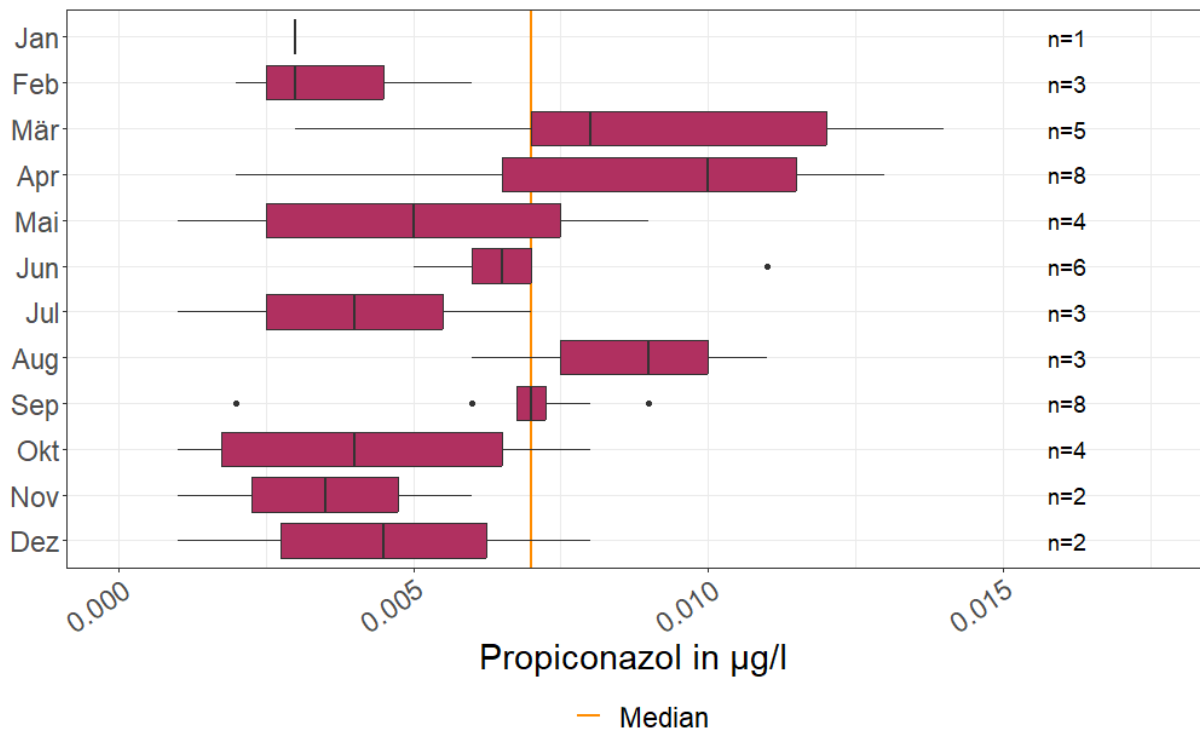
## B.5 Saisonalität der Biozidkonzentrationen in den Regenwasserproben

**Abbildung B 16:** Desmethyldiuron-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf



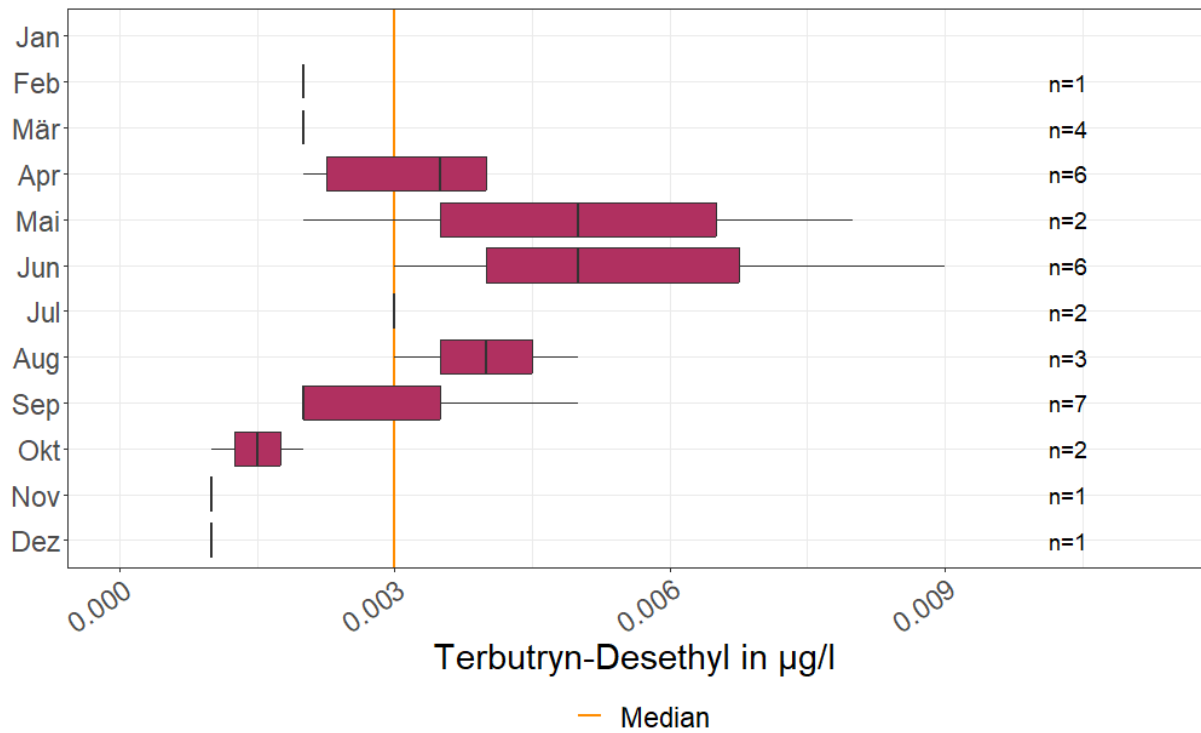
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 17:** Propiconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf



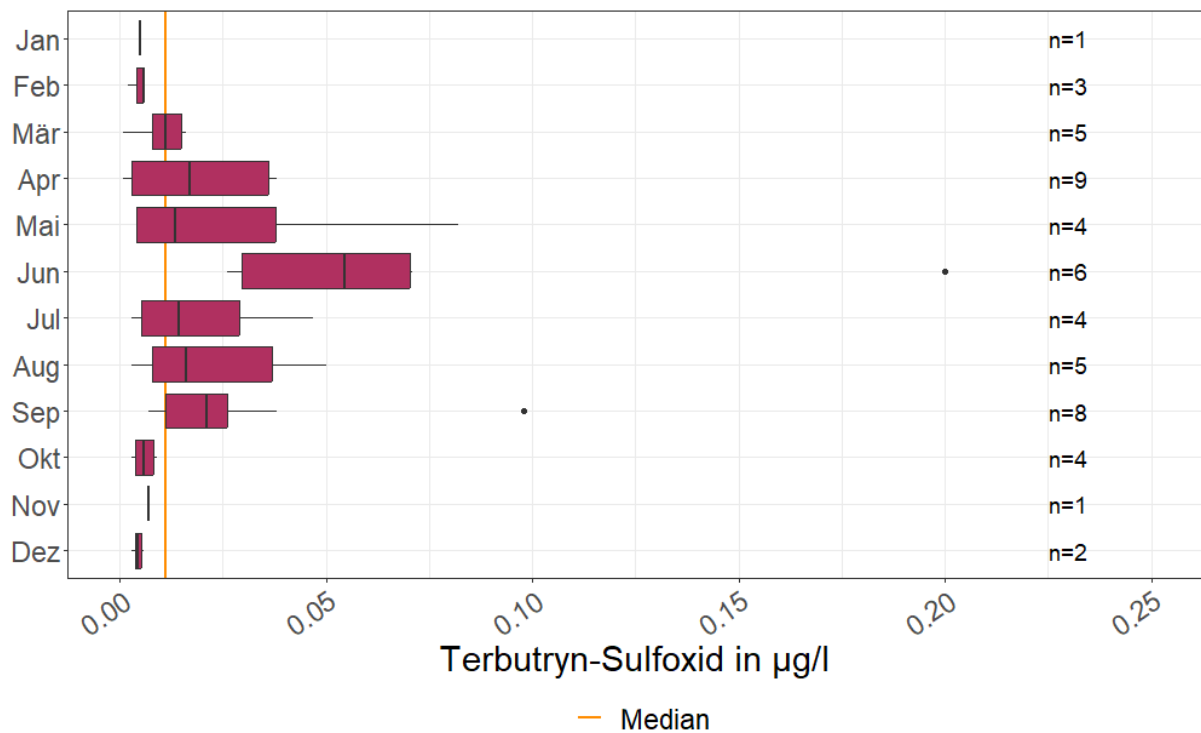
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 18: Terbutryn-Desethyl-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf**



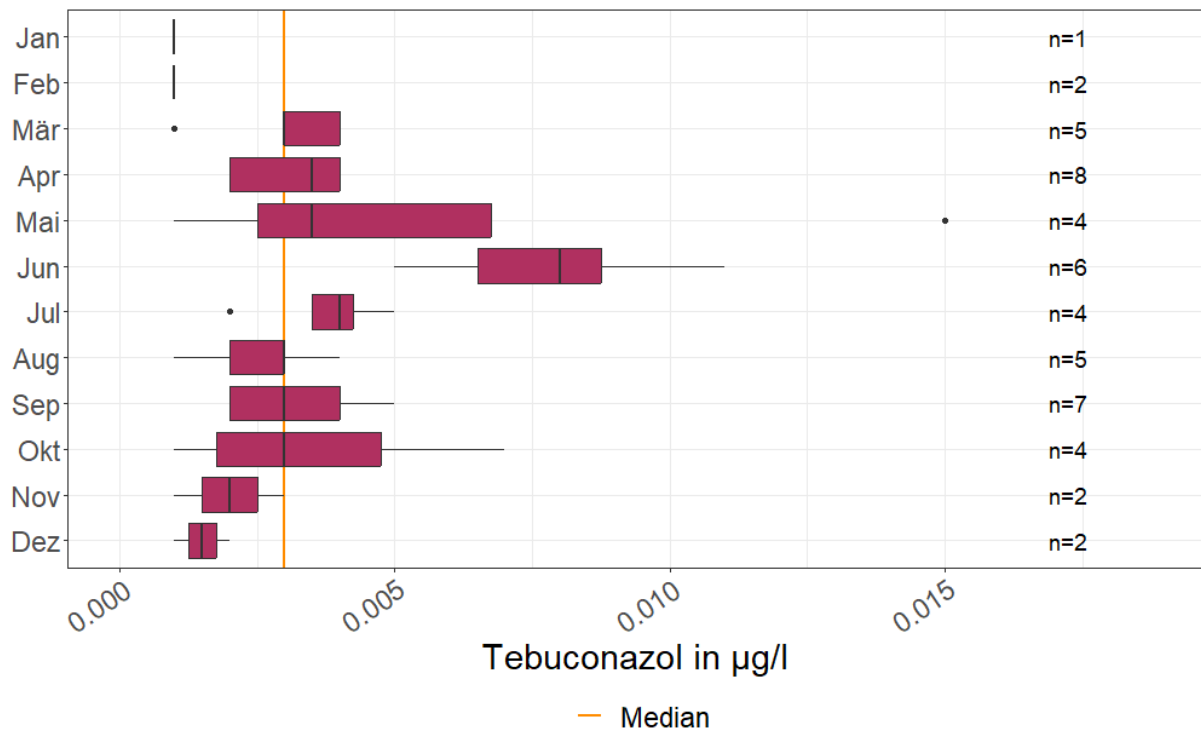
Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

**Abbildung B 19: Terbutryn-Sulfoxid-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

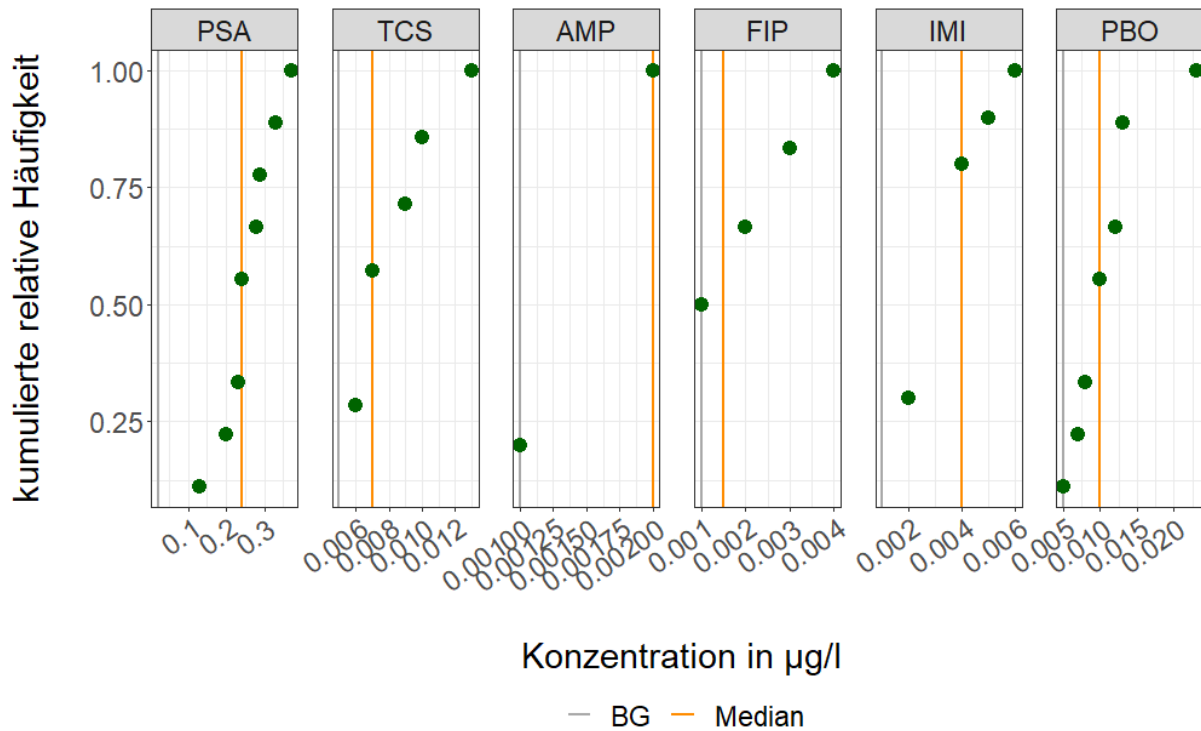
**Abbildung B 20: Tebuconazol-Konzentrationen der Regenwasserstandorte im Jahresverlauf**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## B.6 Verteilungen der Biozid-Konzentrationen im Mischwasserüberlauf

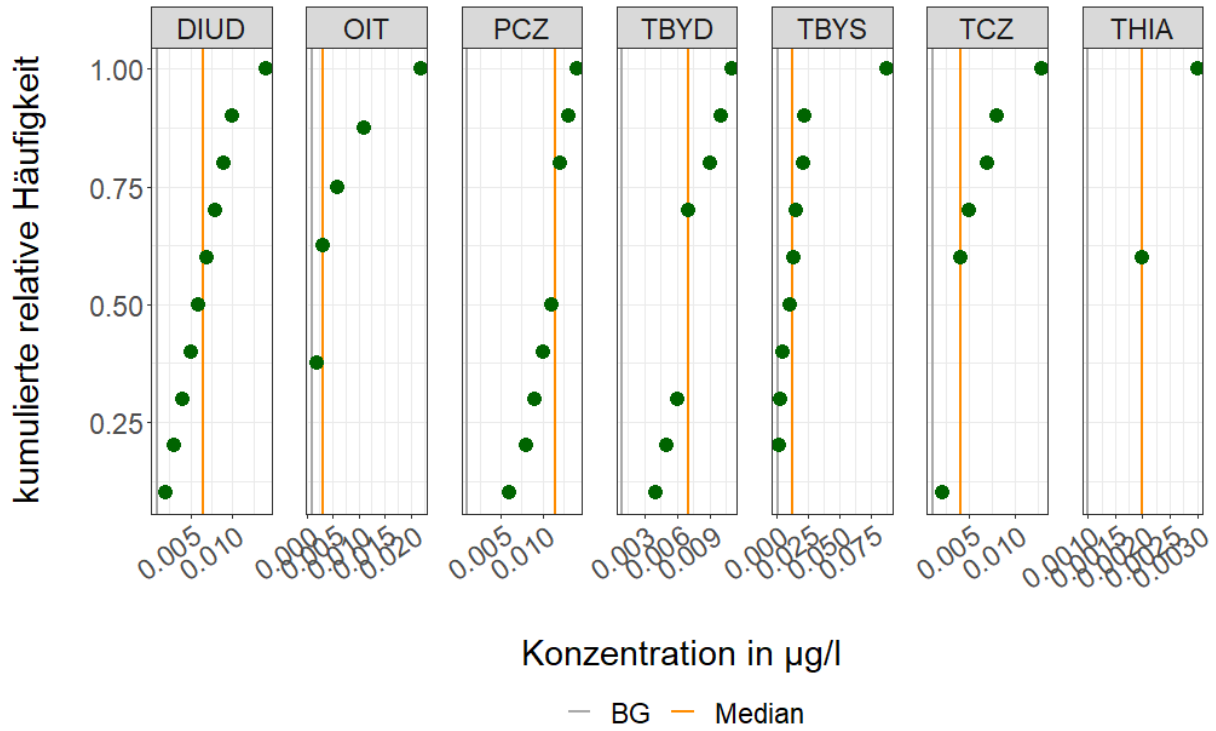
Abbildung B 21: Verteilung der Konzentrationen von 2-Pyridinsulfonsäure, Triclosan, Acetamidrid, Fipronil, Imidacloprid und Piperonylbutoxid am RÜB12



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)



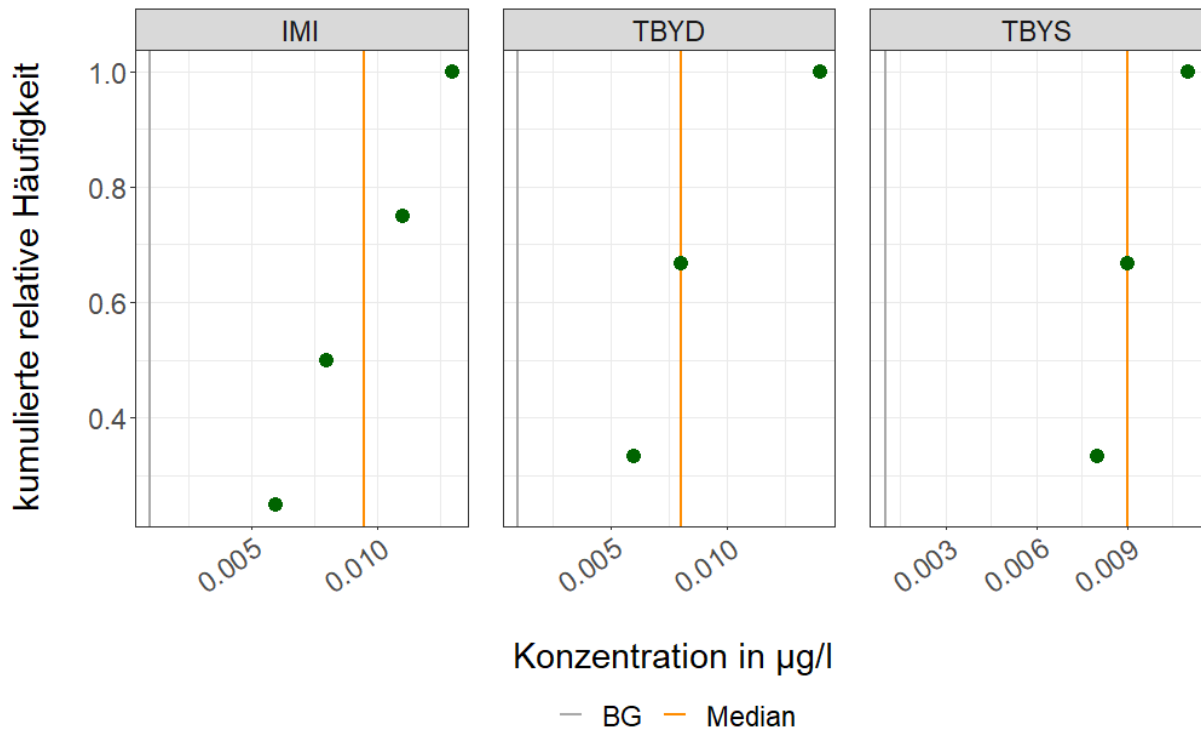
**Abbildung B 22. Verteilung der Konzentrationen von Desmethyldiuron, 2-Octyl-3-isothiazolinon, Propiconazol, Terbutryn-Desethyl, Terbutryn-Sulfoxid, Tebuconazol und Thiacloprid am RÜB12**



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

## B.7 Verteilungen der Biozid-Konzentrationen am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe

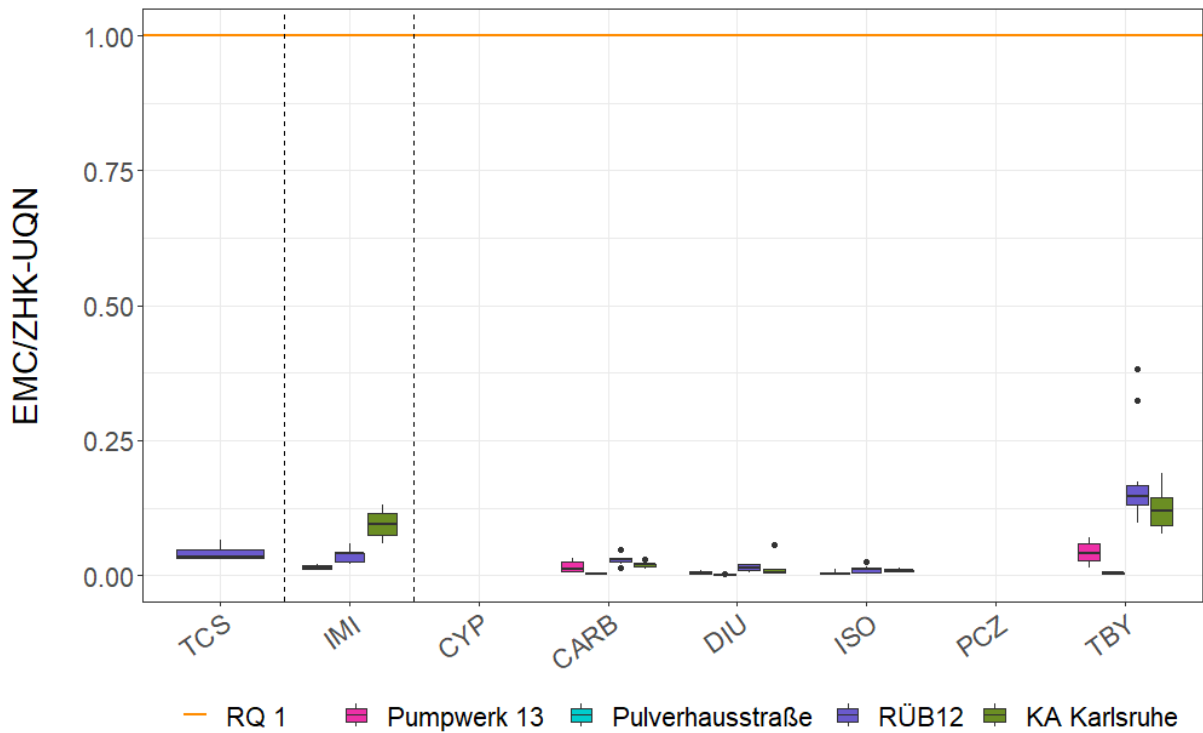
Abbildung B 23: Verteilung der Konzentrationen von Imidacloprid, Terbutryn-Desethyl und Terbutryn-Sulfoxid am Ablauf der Kläranlage Karlsruhe



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

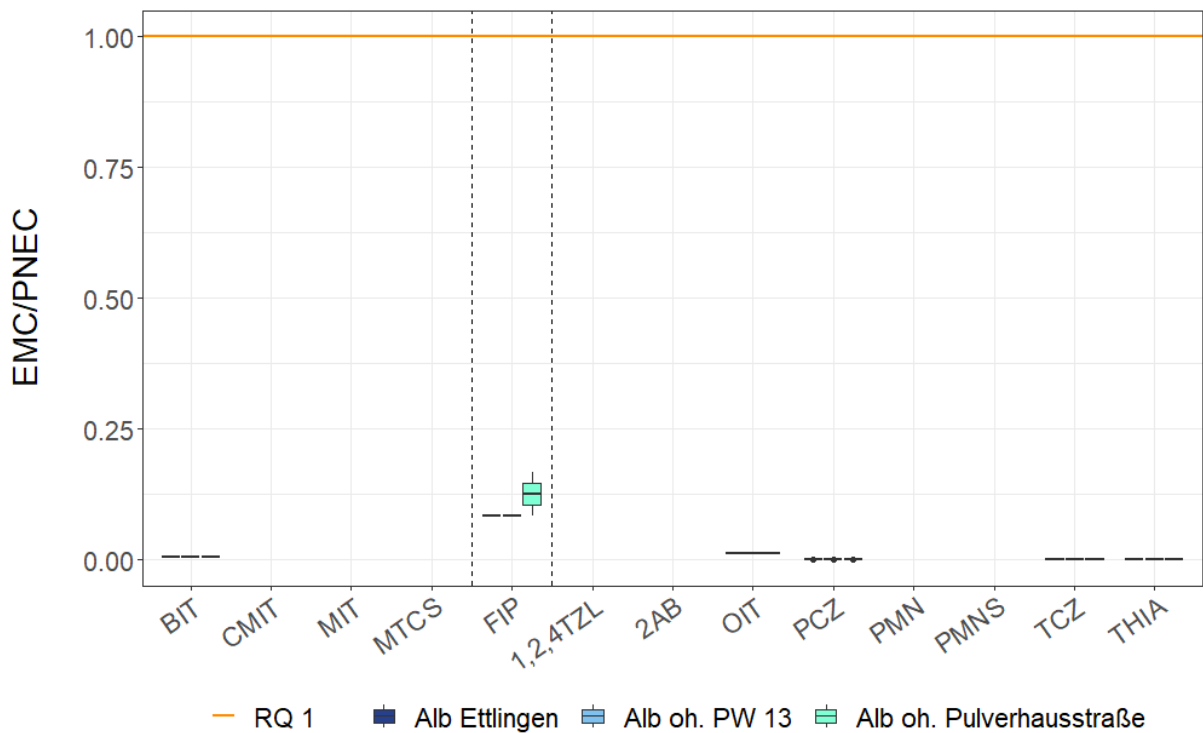
## B.8 Abgleich mit UQN/PNECs

Abbildung B 24: Risikoquotienten für die untersuchten Biozide durch Abgleich mit der ZHK-UQN an den direkten Einleitungen



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)

Abbildung B 25: Risikoquotienten für die Gewässerstandorte durch Abgleich mit PNECs



Quelle: eigene Abbildung (KIT IWU)