

TEXTE

105/2025

Abschlussbericht

Einträge von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer

von:

Andreas Wittmann, Dr. Liza-Marie Beckers, Dr. Andreas Schüttler, Joscha Stiedl, Björn Jacobs, Sandro Castronovo, Manoj Schulz, Iris Tuchscherer, Dr. Sebastian Buchinger, Dr. Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 105/2025

REFOPLAN des Bundesministeriums Umwelt, Naturschutz,
nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3720 24 301 0

FB001779

Abschlussbericht

Einträge von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer

von

Andreas Wittmann, Dr. Liza-Marie Beckers, Dr. Andreas
Schüttler, Joscha Stiedl, Björn Jacobs, Sandro Castronovo,
Manoj Schulz, Iris Tuchscherer, Dr. Sebastian Buchinger, Dr.
Arne Wick

Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz

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
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

Abschlussdatum:

September 2024

Redaktion:

Fachgebiet III 2.6
Dr. Andrea Roskosch

DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-7855>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, September 2025

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen*Autoren

Kurzbeschreibung: Eintragspfade von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer

Ziel des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens (FuE) war es, die Einleitungen organischer Mikroverunreinigungen, anorganischer Schadstoffe, pathogener Keime und von Antibiotikaresistenzen in Oberflächengewässer über die Pfade Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal besser zu verstehen. Anhand dieser Untersuchungen wurde die Relevanz der unterschiedlichen Eintragspfade für die Stoff- und Resistenzeinträge abgeschätzt. Dafür wurde neben der Erhebung des wissenschaftlichen Kenntnisstandes, ein Monitoringkonzept für (ereignisbezogene) Probenahmen entwickelt und in drei Untersuchungsregionen exemplarisch angewendet. Über die Betrachtungen verschiedener Eintragspfade und Regionen wurden sowohl ubiquitäre als auch eintragspfadspezifische stoffliche und mikrobielle Belastungen identifiziert. Eine erste Einschätzung der Relevanz der Eintragspfade erfolgte über Frachtabeschätzungen sowie einer Risikobewertung der Antibiotikakonzentrationen hinsichtlich der Selektion resistenter Bakterien.

Aufgrund des breiten chemischen Analysespektrums sowie des Einsatzes molekularbiologischer Verfahren konnten die Umweltproben umfassend charakterisiert werden. So wurden wichtige Daten zum Eintrag neuartiger organischer Mikroverunreinigungen sowie pathogener Keime inklusive antibiotikaresistenter Bakterien und Gene über die verschiedenen urbanen Eintragspfade generiert. Anhand des chemischen und bakteriellen Profils konnten die Eintragspfade klar voneinander unterschieden werden. Dabei spielten regionale Unterschiede der untersuchten Modellregionen eine untergeordnete Rolle. Die Kläranlagenabläufe stellten hinsichtlich der Konzentrationen und der abgeschätzten Jahresfrachten den Haupteintragspfad, vor allem für mäßig bis schwer abbaubare organische Mikroverunreinigungen, dar. Die Mischwasserentlastungen waren für den Eintrag partikelgebundener und leicht abbaubarer organischer und anorganischer Stoffe sowie pathogener Keime und Resistenzgene bedeutsam. Trotz der Betrachtung nur einer Mischwasserentlastung pro Region waren deren Jahresfrachten für einzelne partikelgebundene und leicht abbaubare Mikroverunreinigungen und die meisten pathogenen Keime und Resistenzgene ähnlich hoch oder höher als die der jeweiligen Kläranlagenabläufe. Die Konzentrationen einiger untersuchter Antibiotika in Kläranlagenabläufen und Mischwasserentlastungen deuteten auf das Risiko eines erhöhten Selektionsdrucks für antibiotikaresistente Stämme hin.

Für die beprobten Regenwasserkanäle im Trennsystem wurden trotz der deutlich geringeren Durchflussmengen im Vergleich zu den anderen Eintragspfaden die höchsten Jahresfrachten der ökotoxikologisch relevanten Substanz N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenyldiamin-chinon (6PPD-Chinon) berechnet. 6PPD-Chinon ist ein Oxidationsprodukt des, u. a. in Autoreifen enthaltenen, 6PPD. Aufgrund von Fehlschlüssen stellten Regenwasserkanäle ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Eintragspfad für pathogene Keime, u. a. antibiotikaresistente Bakterien, dar.

Angesichts des geplanten Ausbaus kommunaler Kläranlagen mit einer sogenannten vierten Reinigungsstufe und der damit verbundenen, erhöhten Reinigungsleistung, sowie der klimawandelbedingten erhöhten Intensität und Häufigkeit von Niederschlagsereignissen, ist zu erwarten, dass die Relevanz niederschlagssensitiver Eintragspfade – vor allem von Mischwasserentlastungen – für den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen und von Pathogenen zunehmen wird. Die Ergebnisse dieses Vorhabens verbessern die Datenlage zu urbanen Stoff- und Resistenzeinträgen in Gewässer und stehen zur Integration in Stoffeintragsmodelle, z. B. MoRE, zur Verfügung. Zukünftig sind weitere Probenahmekampagnen, die zusätzliche Untersuchungsregionen mit Trennsystem einbeziehen, notwendig, um zu prüfen, inwieweit die Ergebnisse des Vorhabens in die Fläche übertragbar und generalisierbar sind. Dafür bedarf es insbesondere auch einer großflächigen und eine kontinuierliche Erfassung der über Regenwasserkanäle und Mischwasserentlastungen abgeschlagenen Wassermengen.

Abstract: Entry pathways of micropollutants and antibiotic resistance into surface waters

The aim of this project was to gain a better understanding of discharges of organic micropollutants, metal(loid)s, pathogens and antibiotic resistant bacteria and genes into surface waters via wastewater treatment plant (WWTPs) effluents, combined sewer overflows (CSOs) and storm sewer overflows (SSOs). In addition to data obtained from a literature study and a survey, a monitoring concept was developed. The monitoring concept was applied at three WWTPs, CSOs and SSOs in three different regions. The monitoring identified both ubiquitous and pathway-specific pollutants and microbial contaminations. An initial assessment of the relevance of the different entry pathways was carried out using load estimates and a risk assessment of the antibiotic concentrations with regard to a potential selection of antibiotic resistant bacteria.

The wide-scope chemical analyses combined with molecular biological methods allowed for a comprehensive characterisation of the environmental samples and revealed important information on the input of novel organic micropollutants and pathogens, including antibiotic resistant bacteria and genes. Based on the chemical and bacterial profile, it was possible to clearly differentiate between the entry pathways. Regional differences played a minor role. In terms of concentrations and estimated annual loads, WWTP effluents represented the main entry pathway, particularly for organic micropollutants that are moderately to poorly degradable. The CSOs played an important role for the input of particle-bound and easily degradable organic micropollutants and metal(loid)s as well as pathogens and resistance genes. Despite the consideration of only one CSO per region, the annual loads were similar to or even higher than those of the respective WWTP effluent for some particle-bound and easily degradable micropollutants and most pathogens and resistance genes. The concentrations of some of the investigated antibiotics in WWTP effluents and CSOs indicated a risk of increased selection pressure for antibiotic resistant strains.

Despite their lower flow rates, SSOs in the separate sewer system were identified as the main entry pathway for the ecotoxicologically relevant substance of N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine quinone (6PPD-quinone). 6PPD-quinone is an ozonation product of 6PPD, which is found in car tyres among others. Due to faulty connections, SSOs also represented a non-negligible entry pathway for pathogens, including antibiotic resistant bacteria.

In view of the planned upgrade of municipal WWTPs by advanced treatment technologies and the associated increased removal efficiency alongside with the increased intensity and frequency of precipitation events due to climate change, the relevance of precipitation-sensitive entry pathways – especially CSOs – is expected to increase with regards to the emission of micropollutants and pathogens. The data from this project improves the database on urban pollutant and resistance emissions into water bodies and is available for integration into substance emission models, such as MoRE. Future sampling campaigns covering additional study regions with separate sewer systems are necessary to assess the extent to which the results of this project can be transferred and generalised. This particularly also requires large-scale and continuous monitoring of discharge volumes of SSOs and CSOs.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	11
Tabellenverzeichnis.....	13
Abkürzungsverzeichnis.....	15
Zusammenfassung	18
Summary	26
1 Einleitung.....	33
2 Zielstellungen	34
3 Kenntnisstand.....	35
3.1 Abwasserbehandlung in Deutschland.....	35
3.1.1 Anschlussgrad	35
3.1.2 Kanalnetz	36
3.1.3 Abwassermengen	37
3.2 Einträge organischer Mikroverunreinigungen und Resistenzen	38
3.2.1 Relevanz verschiedener Eintragspfade.....	38
3.2.2 Landnutzungsbedingte und witterungsbedingte Einflussfaktoren.....	40
4 Probenahme und Monitoringstrategie	42
4.1 Auswahl der Untersuchungsregionen	42
4.1.1 Untersuchte Kläranlagen	44
4.1.2 Mischwasserentlastungen	44
4.1.3 Regenwasserkanal	47
4.2 Monitoringkonzept	48
4.2.1 Literaturstudie und Expertengespräche	48
4.2.2 Probenahmen in Kläranlagenabläufen	49
4.2.3 Ereignisbezogene Probenahmen an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen	50
4.2.3.1 Vergleich der Probenahmegeräte.....	50
4.2.4 Probenahmezeitpunkte	55
5 Analytische Methoden	56
5.1 Chemische Analytik	56
5.1.1 Substanzauswahl	56
5.1.2 Probenvorbereitung und Analysemethoden	63
5.1.2.1 Gesamt organischer Kohlenstoff und gelöster organischer Kohlenstoff.....	64
5.1.2.2 Metalle und Metalloide	64
5.1.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	64
5.1.2.4 Antibiotika Analytik	64
5.1.2.5 Multimethode für organischen Mikroverunreinigungen.....	65

5.2	Molekular- und mikrobiologische Untersuchungen.....	66
5.2.1	Filtrierung und DNA Extraktion.....	67
5.2.1.2	DNA Extraktion	67
5.2.1.3	DNA Konzentrationsmessung	67
5.2.2	Gesamtbelastung und Resistenzgenanalyse.....	67
5.2.3	16S-Sequenzierung	68
5.2.4	Bioinformatische Auswertung	68
5.2.5	Mikrobiologische Untersuchungen.....	68
5.2.5.1	Kultivierung auf Selektivagar	68
5.2.5.2	Herstellung von Reinkulturen	68
5.2.5.3	Antibiogramme.....	69
6	Identifizierung ubiquitärer und eintragspfadspezifischer Belastungen	70
6.1	Charakterisierung der Eintragspfade anhand von Begleitparametern	70
6.2	Dauer und Mischungsverhältnisse der Ereignisproben	74
6.3	Identifizierung ubiquitärer, eintragspfadspezifischer und regionaler Belastungen mit organischen Mikroverunreinigungen und Metall(oid)en	76
6.3.1	Konzentrationen ubiquitärer Metall(oid)e in urbanen Eintragspfaden.....	77
6.3.2	Konzentrationen ubiquitärer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in urbanen Eintragspfaden	79
6.3.3	Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in urbanen Eintragspfaden.....	80
6.3.4	Konzentrationen ubiquitärer gelöster organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden.....	85
6.3.5	Konzentrationen ubiquitärer partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden	97
6.4	Einflussfaktoren auf die chemischen Belastungen in urbanen Eintragspfaden	98
6.4.1	Eintragspfadspezifische chemische Profile.....	98
6.4.2	Jahreszeitliche Einflüsse	100
6.4.3	Niederschlagsbedingte Einflüsse auf Stoffkonzentrationen.....	101
6.4.3.1	Mischwasserentlastung.....	101
6.4.3.2	Regenwasserkanal	102
6.5	Identifikation neuartiger organischer Mikroverunreinigungen in regeninduzierten Einträgen	103
6.6	Identifizierung ubiquitärer und eintragspfadspezifischer bakterielle Belastungen in urbanen Eintragspfaden	106
6.6.1	Antibiotikaresistenz Gene.....	107
6.6.2	Bakterielle Gemeinschaften	109
6.6.2.1	Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften in Umweltproben.....	109
6.6.2.2	Klinisch relevante Gattungen und Arten in urbanen Eintragspfaden.....	113
6.6.3	Antibiotikaresistente Bakterien.....	115

6.6.4	Niederschlagsbedingte Einflüsse auf bakterielle Belastungen in Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal	118
7	Relevanz verschiedener Eintragspfade	120
7.1	Standortspezifische mittlere Konzentrationen	120
7.1.1	Standortspezifische mittlere Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen und von Metall(oid)en	120
7.1.1.1	SMCs gelöster organischer Mikroverunreinigungen und Metall(oid)e	120
7.1.1.2	SMCs partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen.....	122
7.1.1.3	Einordnung der SMCs in Daten des Stoffeintragsmodells MoRE	123
7.1.2	Standortspezifische mittlere Konzentrationen ausgewählter Bakterien und Antibiotikaresistenzgene	125
7.2	Frachtberechnungen	126
7.2.1	Berechnung und Limitationen der Jahresfrachten	126
7.2.2	Jahresfrachten Metalle	127
7.2.3	Jahresfrachten PAKs	128
7.2.4	Jahresfrachten organischer Mikroverunreinigungen	129
7.2.5	Jahresfrachten ausgewählter Bakterien und Resistenzgene	131
7.3	Risikobewertung der Antibiotikaexposition in verschiedenen Eintragspfaden	133
8	Fazit und Ausblick.....	135
8.1	Methodisches Fazit	136
8.2	Ausblick und Praxisbezug	137
9	Danksagung.....	138
10	Quellenverzeichnis	139
A	Literaturstudie.....	146
B	Chemische Analytik	148
B.1	Chemische Analytik Makrolidantibiotika	148
B.2	Entwicklung einer SPE Methode zur Antibiotikabestimmung.....	149
B.3	LC-MS/MS Methode zur Bestimmung von Antibiotika	153
B.4	MS Parameter 6PPD-Chinon und QAVs	157
C	Resistenzgenanalyse mittels ddPCR	158
D	Ergebnisse des Umweltmonitorings.....	159
D.1	Charakterisierung der Kläranlagenablauf- und Ereignisproben	159
D.2	Statistische Kennwerte und Datenanalyse chemischer Belastungen	164
D.2.1	Konzentrationen von Metall(oid)en in urbanen Eintragspfaden.....	164
D.2.2	Konzentrationen von PAKs in urbanen Eintragspfaden.....	169
D.2.3	Konzentrationen von Antibiotika in urbanen Eintragspfaden	172
D.2.3.1	Antibiotika in Kläranlagenabläufen	172

D.2.3.2	Antibiotika in Mischwasserentlastungen	175
D.2.3.3	Antibiotika in Regenwasserkanälen	178
D.2.4	Konzentrationen gelöster organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden.....	182
D.2.5	Konzentrationen partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden.....	190
E	Einflussfaktoren auf chemische Profile in Umweltproben.....	201
E.1	Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse	201
E.2	Ergebnisse der Korrelationsanalysen in Regenwasserkanälen	202
E.3	Heatmap jahreszeitliche Verläufe	203
F	Molekular- und mikrobiologische Analysen	204
F.1	Bakterielle Gemeinschaften	204
F.2	Vorkommen WHO-priorisierter Gattungen	207
F.3	Antibiotikaresistente Bakterien	208
F.4	Antibiogramme	211
G	Frachtberechnungen	214
G.1	Standortspezifische Konzentrationen (SMCs) für Mikroverunreinigungen und Metalle	214
G.2	Jahresfrachten für Metalle und organische Mikroverunreinigungen	226
G.3	Jahresfrachten und SMCs für priorisierte Gattungen, Arten und Resistenzgene	235

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Anschlussgrad an zentrale Abwasserbehandlungsanlagen in Deutschland	36
Abbildung 2:	Kanalnetz in Deutschland	37
Abbildung 3:	Anteile an der Jahresabwassermenge in Deutschland	38
Abbildung 4:	Mischwasserentlastung Region 1	46
Abbildung 5:	Mischwasserentlastung Region 2	46
Abbildung 6:	Mischwasserentlastung Region 3	47
Abbildung 7:	Regenwasserkanal Region 3	48
Abbildung 8:	Auswertung der Literaturstudie hinsichtlich des Monitoringkonzepts	49
Abbildung 9:	Zur Verfügung stehende Probenahmegeräte	51
Abbildung 10:	Installierte Keilsensoren für die Durchflussmessung	53
Abbildung 11:	Aufbau der Probenahmetechnik für ereignisbezogene Probenahmen	54
Abbildung 12:	Schema der chemischen Untersuchungen der Umweltproben	64
Abbildung 13:	Methodische Abläufe der molekular- und mikrobiologischen Untersuchungen	67
Abbildung 14:	Durchfluss während der beprobten Abschlagsereignisse bzw. eines Probenahmetages am Kläranlagenablauf	72
Abbildung 15:	Elektrische Leitfähigkeit in Umweltproben	72
Abbildung 16:	Konzentration des Gesamtkohlenstoffs in Umweltproben	73
Abbildung 17:	Konzentrationen des gelösten Kohlenstoffs in Umweltproben	73
Abbildung 18:	Dauer der Abschlagsereignisse an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen	74
Abbildung 19:	Anteile des Niederschlagswassers in Proben der Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Regionen	76
Abbildung 20:	Konzentrationen von Metall(oid)en in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden	77
Abbildung 21:	Literatureinordnung der Gesamtkonzentrationen von Metall(oid)en in Ereignisproben aufgeschlüsselt nach Regionen	78
Abbildung 22:	Konzentrationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in Ereignisproben aufgeschlüsselt nach Region	80
Abbildung 23:	Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad	81
Abbildung 24:	Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Regionen	82
Abbildung 25:	Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Regionen	83
Abbildung 26:	Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Feststoffproben aus Kläranlagenabläufen, Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen	84

Abbildung 27:	Konzentrationen ubiquitärer organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad	87
Abbildung 28:	Konzentrationen ubiquitärer Arzneimittel in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region	89
Abbildung 29:	Konzentrationen ubiquitärer Pestizide (Biozide + PSM) in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region	90
Abbildung 30:	Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region	91
Abbildung 31:	Konzentrationen ubiquitärer Arzneimittel in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region	92
Abbildung 32:	Konzentrationen ubiquitärer Pestizide (Biozide + PSM) in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region	93
Abbildung 33:	Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region	94
Abbildung 34:	Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Regenwasserkanälen aufgeschlüsselt nach Region	96
Abbildung 35:	Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen in Feststoffproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden	98
Abbildung 36:	Hauptkomponentenanalyse der Umweltproben basierend auf Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen	100
Abbildung 37:	Korrelationsanalysen mit Parametern in Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 – Organische Mikroverunreinigungen	102
Abbildung 38:	Abundanzen (Kopien/mL) des KPC-Gens in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region	108
Abbildung 39:	Abundanzen (Kopien/mL) des <i>vanA</i> Gens in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region	109
Abbildung 40:	Gesamtzellzahl basierend auf 16S Sequenzierung in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden und Regionen	110
Abbildung 41:	Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse basierend auf den Daten der 16S-Sequenzierung der Umweltproben.....	111
Abbildung 42:	Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften in Umweltproben	112
Abbildung 43:	Zusammensetzung potenziell pathogener Bakterien in Umweltproben	113
Abbildung 44:	Abundanz (robust centered log ratio transformiert) klinisch relevanter Arten in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region	114
Abbildung 45:	Abundanz (Kopien/mL) klinisch relevanter Arten in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region	115
Abbildung 46:	Ergebnisse der Antibiogramme mit <i>E.coli</i> Kolonien	117
Abbildung 47:	Multiresistenzen in <i>E.coli</i> Kolonien	118

Abbildung 48:	Korrelationsanalysen mit Parametern in Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 – Bakterielle Belastungen.....	119
Abbildung 49:	Verhältnis standortspezifischer mittlerer Konzentrationen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen	121
Abbildung 50:	Verhältnis partikelgebundener standortspezifischer mittlerer Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen	123
Abbildung 51:	Standortspezifische mittlere Konzentrationen häufig detektierter Gattungen, Arten und untersuchter Resistenzgene.....	125
Abbildung 52:	Jahresfrachten von Metall(oid)en aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1.....	128
Abbildung 53:	Jahresfrachten von PAKs aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1.....	129
Abbildung 54:	Jahresfrachten ubiquitärer, gelöster organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1	130
Abbildung 55:	Jahresfrachten ubiquitärer, partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1	131
Abbildung 56:	Jahresfrachten häufig detektierter Gattungen, Arten und untersuchter Resistenzgene.....	132
Abbildung 57:	Risikoquotienten für Resistenzselektion in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Charakterisierung der ausgewählten Untersuchungsregionen.....	43
Tabelle 2:	Kenndaten untersuchter Kläranlagen	44
Tabelle 3:	Kenndaten der ausgewählten Mischwasserentlastungen	45
Tabelle 4:	Kenndaten der ausgewählten Regenwasserkanäle.....	47
Tabelle 5:	Vorteile und Nachteile der zur Verfügung stehenden Probenahmegeräte	52
Tabelle 6:	Zeitproportionales Probenahmeprogramm an Mischwasserentlastungen.....	54
Tabelle 7:	Zeitproportionales Probenahmeprogramm an Regenwasserkanälen.....	55
Tabelle 8:	Substanzauswahl für die chemischen Untersuchungen.....	57
Tabelle 9:	Probenanzahl pro Eintragspfad und Region.....	70
Tabelle 10:	Medianwerte der Begleitparameter	71
Tabelle 11:	Neuartige organische Mikroverunreinigungen mit hohen Intensitäten in Ereignisproben	104
Tabelle 12:	Probenanzahl für Analyse des KPC-Gens.....	107

Tabelle 13:	Probenanzahl für Analyse des <i>vanA</i> Gens	107
Tabelle 14:	Probenanzahl der 16S-Sequenzierung	109
Tabelle 15:	Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen in MoRE und dem Eintragspfadprojekt.....	124
Tabelle 16:	Abflussvolumen [m ³ , 2023] zur Berechnung der Jahresfrachten (V _j)	127

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AR	Antibiotikaresistenz
ARB	Antibiotikaresistente Bakterien
ARG	Antibiotikaresistente Gene
ATMAC	Alkyltrimethylverbindungen
ATMAC-C18_1	ATMAC-C18 mit einer Doppelbindung
BaA	Benzo(a)anthracen
BaP	Benzo(a)pyren
BAC	Benzalkoniumchlorid
BbF	Benzo(b)fluoranthren
BIT	1,2-Benzisothiazol-3-on
BghiP	Benzo(ghi)perylen
BG	Bestimmungsgrenze
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin
CBZ-10-OH	10,11-Dihydro-10-hydroxycarbamazepin
CDZ	Carbendazim
Chr	Chrysen
DDAC-C10	Didecyldimethylammoniumchlorid
DF	Detektionsfrequenz
DIU	Diuron
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
EG	Europäische Gemeinschaft
ESA	Ethansulfonsäure
EU	Europäische Union
EZG	Einzugsgebiet

Abkürzung	Erläuterung
FL	Fluoren
Flou	Fluoranthren
IMD	Imidacloprid
IPBC	3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate
ISO	Isoproturon
KA	Kläranlage
LC	Flüssigkeitschromatographie
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
MV	Mikroverunreinigungen
MWE	Mischwasserentlastung
NAP	Naphthalen
OIT	2-n-Octyl-4-isothiazol-3-on
OA	Oxalsäure
PAKs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PC	Hauptkomponente
PHE	Phenanthren
PPC	Propiconazol
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Pyr	Pyren
POrgs	Phosphororganische Flammschutzmittel
QAVs	Quartäre Ammoniumverbindungen
QToF-MS	Quadropol Flugzeitmassenspektrometrie
RÜB	Regenüberlaufbecken

Abkürzung	Erläuterung
RWK	Regenwasserkanal
SPE	Festphasenextraktion
TBY	Terbutryn
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Trichlorethylphosphat
TDCPP	Tris(1,3-dichlor-isopropyl)phosphat
TEP	Triethylphosphat
TIBP	Tri-iso-butylphosphat
TnBP	Tri-n-butylphosphat
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TPP	Triphenylphosphat
TPPO	Triphenylphosphanoxid
WHO	Weltgesundheitsorganisation, <i>engl. World Health Organization</i>
WWRL	Wasserrahmenrichtlinie

Zusammenfassung

Hintergrund

Oberflächengewässer sind ein essentieller Bestandteil des Ökosystems. Deren Belastung mit organischen Mikroverunreinigungen, anorganischen Schadstoffen und Pathogenen kann sowohl das gesamte Ökosystem als auch die menschliche Gesundheit, beispielsweise über die Trinkwassergewinnung oder landwirtschaftliche Bewässerung, beeinträchtigen. Insbesondere mikrobielle Resistenzen stellen ein wachsendes Gesundheitsproblem dar. Urbane Siedlungsräume sind eine bedeutende Emissionsquelle für eine Vielzahl von Stoffen und Pathogenen. Diese gelangen über kommunale und industrielle Kläranlagen sowie andere urbane Punktquellen, wie Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle, in die Gewässer. Im Falle einer Trennkanalisation werden Niederschlagswasser und Schmutzwasser in separaten Kanälen abgeleitet. So werden das Kanalnetz und die Kläranlagen entlastet und Abschlüsse von ungereinigtem Abwasser vermieden. Oftmals wird das als vergleichsweise gering belastet geltende Niederschlagswasser ohne weitere Behandlung in die Gewässer eingeleitet. In Siedlungsgebieten mit Mischwasserkanalisation wird hingegen Niederschlagswasser zusammen mit Schmutzwasser in die Kläranlagen geleitet. Bei höheren Niederschlagswassermengen, z. B. während Starkregenereignissen, kann es dadurch zu einer Überlastung der Kläranlagen kommen. In diesem Fall wird das mit Niederschlagswasser verdünnte Schmutzwasser ohne weitere Behandlung direkt über Mischwasserentlastungen in die Oberflächengewässer abgeschlagen. Mit dem Klimawandel und der damit zunehmenden Häufigkeit und Intensität von Starkniederschlägen können besonders diese niederschlagsbedingten Einleitungen an Bedeutung gewinnen.

Aus regulatorischer und wissenschaftlicher Sicht steht seit einigen Jahrzehnten die kommunale Abwasserbehandlung mit den damit zusammenhängenden Emissionen im Fokus. Mit der Novellierung der Europäischen Kommunalabwasserrichtlinie (91/271/EWG) ist unter anderem eine Reduzierung des Eintrags organischer Mikroverunreinigungen durch eine erweiterte Abwasserbehandlung (4. Reinigungsstufe) vorgesehen. Zudem sollen Regenwassereinleitungen besser erfasst werden. Trotz ihrer hohen gesundheitlichen Relevanz gibt es bislang keine gesetzlichen Regelungen zur Überwachung des Eintrags von antibiotikaresistenten Bakterien und entsprechender Gene in die Oberflächengewässer. Generell bestehen noch große Datenlücken zum Eintrag mikrobieller Resistenzen, aber auch „neuartiger“ organischer Mikroverunreinigungen, vor allem über Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle. Diese Datenlücken erschweren großflächige Frachtabätzungen, die Anpassung der Abwasserbehandlung und des Abwassermanagements sowie die Etablierung zielgerichteter und praxisorientierter Monitoringstrategien.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel des FuE-Vorhabens, die Einleitungen organischer Mikroverunreinigungen, anorganischer Schadstoffe, pathogener Keime und von Antibiotikaresistenzen in Oberflächengewässer über die Pfade Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal zu untersuchen. Anhand dieser Untersuchungen wurde die Relevanz der unterschiedlichen Eintragspfade für die Stoff- und Resistenzeinträge abgeschätzt. Dafür wurde neben der Erhebung des wissenschaftlichen Kenntnisstandes ein Monitoringkonzept für (ereignisbezogene) Probenahmen entwickelt. Über die Betrachtungen verschiedener Eintragspfade und Regionen wurden sowohl ubiquitäre als auch eintragspfadspezifische stoffliche und mikrobielle Belastungen identifiziert. Eine erste Einschätzung der Relevanz der Eintragspfade erfolgte über Frachtabätzungen sowie mittels einer Risikobewertung der Antibiotikakonzentrationen hinsichtlich eines potenziellen Selektionsdrucks für antibiotikaresistente Stämme.

Probenahmen

Die Probenahmen wurden in drei Regionen durchgeführt, wobei eine Region als Modellstandort zur Entwicklung des Monitoringkonzepts diente. Die drei Regionen unterschieden sich vor allem hinsichtlich der Einwohnerzahl und der Landnutzung. Unter Berücksichtigung der schnellen Erreichbarkeit für ereignisbezogene Probenahmen wurden die Untersuchungen schließlich in einer kleinen Mittelstadt (Region 2) und zwei Großstädten (Region 1 und Region 3) durchgeführt.

Die Kläranlagen der drei Regionen verfügten über eine konventionelle biologische Belebtschlammbehandlung mit Nitrifikation und Denitrifikation, wobei der Ablauf der Kläranlage in Region 2 vor dem Abschlag zusätzlich über einen Schnellsandfilter floss. Während der jeweils mehrtägigen Probenahmen an den Kläranlagenabläufen wurden täglich 24-Stundenmischproben aus den automatischen Probenahmegeräten der Kläranlagenbetreiber genommen. Diese Tagesmischproben wurden anschließend ins Labor der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) zur weiteren Verarbeitung gebracht. Aliquote der Tagesmischproben wurden am Ende jeder Probenahmewoche durchflussproportional zu einer 5-Tagesmischprobe gemischt.

Bei der Auswahl der Probenahmestellen für die Mischwasserentlastungen wurden vor allem die Größe, Informationen zur Abschlagshäufigkeit, Repräsentativität des Abwasserstroms für das gesamte EZG und auch die allgemeine Infrastruktur (z. B. Stromanbindung und Arbeitssicherheit) berücksichtigt. Insgesamt wurden zwei Regenüberlaufbecken und ein Stauraumkanal mit untenliegender Entlastung untersucht. In der Auswahl der Regenwasserkanäle wurden möglichst gemischte Einzugsgebiete, die viele potenzielle Schadstoffquellen umfassen, priorisiert. Des Weiteren wurde nach den genehmigten Einleitmengen sortiert, um Probenahmestandorte mit regelmäßigen Abschlägen zu selektieren. Die Regenwasserkanäle in Region 1 und Region 3 entwässern das Niederschlagswasser ohne zusätzliche Behandlung. In Region 2 befand sich die Probenahmestelle an einem Regenwasserkanal mit einem Regenklärbecken im Dauerstau. Das vorgeschaltete Regenrückhaltebecken mit Sand- und Ölfang dient der zusätzlichen Reinigung des Niederschlagswassers vor Einleitung in den Vorfluter. Die Einzugsgebiete der Regenwasserkanäle 1 und 2 umfassen diverser genutzte und größere Gebiete als der Regenwasserkanal 3. Dieser entwässert ein Wohngebiet und liegt direkt unterhalb einer Straße. Keine der untersuchten Mischwasserentlastungen oder Regenwasserkanäle verfügte über Durchflussmessungen durch die zuständigen Betriebe, daher wurden für die Monitoringperiode jeweils mobile Durchflussmessgeräte der BfG installiert und betrieben.

Basierend auf einer Literaturrecherche und dem an der BfG verfügbaren Equipment wurden die ereignisbezogenen Probenahmen an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen mittels mobiler Probenahmegeräte durchgeführt. Je nach Eintragspfad wurden die zeitproportionalen Probenahmeprogramme angepasst, um die zu erwartenden Ereignisdauern abzudecken. Nach Rücktransport ins Labor wurden entsprechende Volumen aus den im Probenahmer befindlichen 24 Einzelflaschen durchflussproportional zu einer Ereignisprobe gemischt. Diese wurde anschließend für die chemischen, molekular- und mikrobiologischen Analysen vorbereitet. Die Hauptphase des Monitorings in Region 1 dauerte von Oktober 2022 bis Dezember 2023. Der Probenahmezeitraum in Region 2 lief von Mitte April bis Ende August 2023 und in Region 3 von Mitte September bis Mitte Dezember 2023. Insgesamt wurden 25 Kläranlagenablaufproben und 58 Ereignisproben ($n_{MWE} = 25$; $n_{RWK} = 35$) genommen und untersucht.

Analytische Methoden

Das Substanzspektrum der chemischen Analytik umfasste 12 Metall(oid)e, 16 polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAKs) und 87 organische Mikroverunreinigungen. Die Auswahl der Substanzen basierte auf Literaturrecherchen und berücksichtigte die Repräsentativität der Substanzen für verschiedene Eintragspfade und Quellen bzw. Anwendungsbereiche, die Verbindung zu Antibiotikaresistenzen und regulatorische Relevanz, sowie eine Überschneidung zu parallellaufenden FuE-Vorhaben. Hinsichtlich der organischen Mikroverunreinigungen wurden unter anderem Arzneimittel,

insbesondere Antibiotika, Pflanzenschutzmittel, Biozide, phosphororganische Flammschutzmittel und Industriechemikalien untersucht. In der Feststoffphase wurden zusätzlich einige quartäre Ammoniumverbindungen (QAVs) und der in oftmals in Reifenabrieb enthaltene Stoff N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenyldiamin-chinon (6PPD-Chinon) bestimmt. Die PAKs wurden in der Gesamtmischprobe, Metall(oid)e in der Gesamtmischprobe und in der wässrigen Phase, sowie die Begleitparameter Gesamt- und gelöster organischer Kohlenstoff (TOC und DOC) nach standardisierten DIN-Verfahren untersucht. Die organischen Mikroverunreinigungen wurden jeweils in der wässrigen Phase als auch in der Schwebstoffphase analysiert. Für die Analyse der Antibiotika in wässrigen Proben wurde zur Anreicherung und Aufreinigung eine Methode für die Festphasenextraktion (SPE) entwickelt. Für Antibiotika in Schwebstoffproben wurde die entwickelte SPE-Methode mit einer vorgeschalteten beschleunigten Lösemittelextraktion (PLE) kombiniert, welche für die Bestimmung von Tetracyclinen und Fluorchinolonen optimiert wurde. Die Extrakte der wässrigen Proben und Schwebstoffproben wurden anschließend mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt an Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) analysiert. Zur Quantifizierung aller anderen organischen Mikroverunreinigungen, z. B. Pflanzenschutzmittel, Flammschutzmittel und Biozide wurde eine bestehende Multi-Target-Methode (Hermes et al., 2018) mittels LC-MS/MS verwendet. Dabei wurden sowohl gelöste als auch partikelgebundene Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen bestimmt. Schwebstoffe wurden dazu durch Filtration gewonnen und mit PLE (Boulard et al., 2020) extrahiert. Für ausgewählte Umweltproben (wässrige Phase) der Region 1 wurde zusätzlich ein Non-Target Screening durchgeführt, um weitere organische Mikroverunreinigungen zu identifizieren, die nicht in der Target-Methode enthalten waren.

Mit Hilfe der molekular- und mikrobiologischen Untersuchungen wurde die Zusammensetzung der bakteriellen Gemeinschaften in den einzelnen Eintragspfaden charakterisiert sowie die Konzentrationen antibiotikaresistenter Bakterien und von Resistenzgenen bestimmt. Die Gesamtzellzahl und die Konzentration der Resistenzgene *vanA* und KPC in den Umweltproben wurden mittels Tröpfchen-Digital-Polymerase-Kettenreaktion (ddPCR) bestimmt. Die 16S-Sequenzierung ermöglichte über den Abgleich mit der SILVA Datenbank die Identifizierung bakterieller Arten und Gemeinschaften. Zum Nachweis von antibiotikaresistenten Bakterien wurden die Proben auf Selektivagar kultiviert, von denen einzelne Kolonien konserviert und als Reinkulturen zur Kultivierung angesetzt wurden. Nach einer Identifizierung der Kolonie auf Spezieslevel mittels 16S-Sequenzierung ermöglichten Antibiotigramme die Spezifizierung und Bestätigung von Antibiotikaresistenzen in den isolierten Kulturen. Einzelne Kolonien der Arten *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli* und *Klebsiella pneumoniae* wurden für ein Multiresistenzscreening ausgewählt.

Monitoringergebnisse

Eine erste Einordnung der verschiedenen Eintragspfade in den drei Regionen erfolgte anhand der Abflusskennwerte und Begleitparameter. Während die Durchflüsse in den Regenwasserkanälen erwartungsgemäß stets am geringsten waren, überstieg der Medianwert des Durchflusses pro Ereignis an der Mischwasserentlastung der Region 2 den durchschnittlichen Tagesabfluss der entsprechenden Kläranlage. Der Durchfluss der Mischwasserentlastung in Region 1 entsprach im Median etwa 50 % des Tagesabflusses der Kläranlage. In Region 3 wurden während des Beobachtungszeitraums nur kleinere Abschlagsereignisse erfasst, die im Median etwa 4 % eines Tagesabflusses der zugehörigen Kläranlage entsprachen. Hinsichtlich der Feststoffkonzentrationen unterschied sich vor allem die Kläranlage der Region 2 von allen anderen Regionen. Während die Feststoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlagen in Region 1 und 3 im Bereich von 6 mg/L bis 11 mg/L lagen, waren die Konzentrationen im Kläranlagenablauf in Region 2 aufgrund der nachgeschalteten Sandfiltration deutlich niedriger (4 mg/L). Organischer Kohlenstoff lag hier nur gelöst vor. Insgesamt waren die Feststoffgehalte in den Ereignisproben (Median_{RWK} = 46 mg/L, Median_{MWE} = 119 mg/L) deutlich höher als in denen der Kläranlagenabläufe, wobei es große Unterschiede zwischen den Regionen und den Ereignissen gab. Die

berechneten Mischungsverhältnisse von Abwasser und Niederschlagswasser zeigten, dass der Anteil des Niederschlagswassers in der Mischwasserentlastung standortspezifisch war. In der Region 1 war dieser Anteil deutlich niedriger (Median = 75 %) als in den Regionen 2 (Median = 100 %) und 3 (Median = 97 %).

Ubiquitäre und eintragungspfadspezifische stoffliche Belastungen

Für alle in den Umweltproben analysierten organischen Mikroverunreinigungen und Metall(oid)en wurden statistische Kennwerte ermittelt. Bei einer Detektionsfrequenz über 50 % wurde die Substanz im untersuchten Kontext als „ubiquitär“ definiert. In der wässrigen Phase bzw. Gesamtmischprobe wurden insgesamt 27 Substanzen (6 Metall(oid)e, 21 organische Mikroverunreinigungen) als ubiquitäre Stoffe über alle drei Eintragungspfade identifiziert. Bei einer eintragungspfadspezifischen Betrachtung über die drei Regionen stieg diese Zahl vor allem für organische Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen und Mischwasserentlastungen auf 48 bzw. 42.

Generell waren die Belastungen mit Metall(oid)en in Ereignisproben der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle höher (etwa eine Größenordnung) als in den Proben der Kläranlagenabläufe. Hervorzuheben sind hier deutlich höhere Konzentrationen von Aluminium, Zink, Kupfer und Nickel. Zudem wurden Chrom und Blei ausschließlich in den Ereignisproben nachgewiesen. Die hohen Konzentrationen in den Gesamtmischproben sind vor allem auf hohe Konzentrationen partikelgebundener Metall(oid)e zurückzuführen. Abläufe von Straßen, Dächern bzw. Dachrinnen und Bauwerken stellen hier wichtige urbane Quellen dar.

In den untersuchten Kläranlagenabläufen wurden keine PAK Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Es wurden mehr PAK-Vertreter in den Proben der Mischwasserentlastung nachgewiesen als in den Proben der Regenwasserkanäle. Dies galt mit Ausnahme von Benzo(b)fluoranthen vor allem für hochkondensierte PAKs, die überwiegend partikelgebunden vorliegen.

Hinsichtlich der organischen Mikroverunreinigungen inkl. Antibiotika wurden deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen den Eintragungspfaden für die Arzneimittel Diclofenac und Lidocain, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, Koffein und den Süßstoff Saccharin sowie für Makrolide, β -Lactame, Sulfonamide und Trimethoprim beobachtet. Hierbei lagen deutlich höhere Konzentrationen von mäßig bis schlecht abbaubaren Mikroverunreinigungen, z. B. Lidocain, Benzotriazol, Makrolide und Trimethoprim, in den Proben der Kläranlagenabläufe im Vergleich zu Regenwasserkanälen (Median Faktor 125) oder Mischwasserentlastungen (Median Faktor 6) vor. Diese werden in Kläranlagen in vergleichsweise geringem Umfang durch Abbau und Sorption eliminiert. Im Gegensatz dazu lagen in den Proben der Mischwasserentlastungen deutlich höhere Konzentrationen von Stoffen, z. B. Koffein (Faktor 354), Saccharin (Faktor 18) oder Antibiotika aus der Gruppe der β -lactame, vor, die in der biologischen Abwasserbehandlung leicht abbaubar sind. β -Lactame wurden dabei ausschließlich in Mischwasserentlastungen detektiert, was darauf zurückzuführen ist, dass diese Stoffe in der Umwelt rasch hydrolysiert und in Kläranlagen sehr effizient entfernt werden. Regenwasserkanäle wiesen die höchsten Mediankonzentrationen bestimmter Pestizide, z. B. Mecoprop und Metalochlor, im Vergleich zu den anderen Eintragungspfaden auf. Dies lässt auf ihren Eintrag durch Abspülung von urbanen Oberflächen bzw. von landwirtschaftlichen Flächen oder Gärten schließen.

In den Feststoffproben wurden 33, 37 bzw. 29 der in dieser Matrix analysierten 81 organischen Mikroverunreinigungen in mehr als 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe, Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanäle detektiert. Für partikelgebundene Mikroverunreinigungen wurden die höchsten Detektionsfrequenzen und Konzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen gefunden. Das Auftreten und die Konzentration waren substanzspezifisch abhängig von Emissionsquellen und Sorptionsverhalten und spiegelten überwiegend die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der gelösten Phase wider. Hervorzuheben sind die Befunde sorptionsaffiner Antibiotika. In Feststoffproben aller Eintragungspfade wurden Vertreter der Tetracycline (Doxycyclin und Tetracyclin) und Fluorchinolone (Ciprofloxacin) in Konzentrationen bis zu 2,5 $\mu\text{g/g}$ (Tetracyclin, Mischwasserentlastung Region 1) und

3,0 µg/g (Ciprofloxacin, Mischwasserentlastung Region 1) detektiert. Die Feststoffproben wurden zusätzlich auf QAVs und 6PPD-Chinon analysiert. QAVs wurden in allen Eintragspfaden detektiert mit deutlich höheren Konzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen. Diese überstiegen die Konzentrationen in den Regenwasserkanälen für die einzelnen QAVs um den Faktor 10 – 90 und in den Kläranlagenabläufen um den Faktor 60 – 400. Das ökotoxikologisch relevante 6PPD-Chinon wurde in Mischwasserentlastungen und in Regenwasserkanälen in Mediankonzentrationen von 320 ng/g bzw. 1091 ng/g nachgewiesen. 6PPD-Chinon wurde bereits in vorausgegangenen Studien durch Straßenabspülungen nach Regenereignissen in erhöhten Konzentrationen in Oberflächengewässern detektiert.

Neben Einzelbetrachtungen der verschiedenen Mikroverunreinigungen in den Eintragspfaden und Regionen wurde eine generelle Betrachtung der chemischen Profile anhand einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt. Dadurch konnten die Eintragspfade grundsätzlich unterschieden werden. Ereignisproben wurden deutlich von Kläranlagenablaufproben getrennt. Die Trennung von Proben der Mischwasserentlastungen von denen der Regenwasserkanäle hing stark vom Niederschlagswasseranteil der Mischwasserentlastungsproben ab. Hier konnte vor allem die Mischwasserentlastung der Region 1 aufgrund ihres relativ niedrigen Niederschlagswasseranteils von den übrigen Ereignisproben unterschieden werden. Jahreszeitliche Einflüsse auf die Stoffkonzentrationen in den Eintragspfaden wurden aufgrund der längsten Monitoringperiode in Region 1 untersucht. Die beobachteten Schwankungen der Arzneimittelkonzentrationen im Kläranlagenablauf wurde vor allem auf witterungsabhängige Reinigungsleistung zurückgeführt. Erhöhte Pestizidkonzentrationen insbesondere in den Frühjahr- und Sommermonaten fielen mit der Hauptapplikationszeit dieser Substanzen zusammen. Zusätzlich wurden für Region 1 auch Korrelationsanalysen durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen Stoffkonzentrationen und Ereignisparametern wie Durchfluss- und Niederschlagskennwerten zu untersuchen. Grundsätzlich waren die Konzentrationen abwasserbürtiger Mikroverunreinigungen, TOC und DOC in der Mischwasserentlastung signifikant negativ mit den Niederschlagsgrößen und den Durchflusswerten am Ereignistag und während des Ereignisses korreliert. Dies zeigt die zunehmende Verdünnung des Schmutzwasseranteils mit steigendem Niederschlagswasseranteil an. Ausnahmen bildeten das Biozid Diuron und das u.a. in Holzschutzmitteln verwendete Tebuconazol, deren Konzentration positiv mit Durchflusskennwerten korreliert war. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Stoffkonzentrationen mit abflussreichen Ereignissen steigen können und dem Eintrag über Oberflächenabfluss eine bedeutende Rolle zukommt. Weniger klare Zusammenhänge konnten in dem Regenwasserkanal identifiziert werden. Hier wurden vor allem signifikante Korrelationen zwischen TOC- und DOC- Konzentrationen und den Niederschlagsmengen in den Tagen vor den beprobten Ereignissen beobachtet. Dies ließ sich auf Auswaschungseffekte im Einzugsgebiet des Regenwasserkanals zurückführen. Um robustere Aussagen zu treffen und die Eintragsprozesse besser zu verstehen, sind jedoch längere Datenreihen notwendig. Aufgrund dessen wurden keine Korrelationsanalysen für die Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle in Region 2 und 3 durchgeführt.

Um weitere neuartige organische Mikroverunreinigungen zu erfassen, die vor allem über Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle eingetragen werden und nicht in den verwendeten Target-Methoden enthalten waren, wurden die Proben (wässrige Phase) aus Region 1 zusätzlich mittels eines Non-Target Screenings untersucht. Insgesamt wurden 50 zusätzliche Mikroverunreinigungen identifiziert, die in den Proben der Mischwasserentlastung und/oder des Regenwasserkanals in Intensitäten von mindestens 20 % über denen in Proben des Kläranlagenablaufs vorlagen. Die identifizierten Mikroverunreinigungen gehörten vor allem zur Gruppe der Industriechemikalien, darunter insbesondere Stoffe aus Reifenabrieb wie 1,3-Diphenylguanidin, Benzothiazole, Hexamethoxymethylmelamin, 1,3-Dicyclohexylurea und N-N-Dicyclohexylmethylamin. Diese Industriechemikalien und deren Transformationsprodukte sollten in den quantitativen Analysen zukünftiger Monitoringstudien verstärkt berücksichtigt werden.

Ubiquitäre und eintragungspfadspezifische bakterielle Belastungen

Die Bakterienkonzentrationen der verschiedenen Eintragungspfade unterschieden sich deutlich. Generell war die Gesamtkonzentration der Bakterien in den Proben der Mischwasserentlastungen um 1-2 Größenordnungen höher als in denen der Kläranlagenabläufe und der Regenwasserkanäle. Basierend auf den 16S-Sequenzierungen wurden die bakterielle Gemeinschaft umfassend charakterisiert. Dabei wurden 1299 verschiedene Spezies erfasst. Das Ergebnis einer PCA zeigte eine klare Trennung der Eintragungspfade aufgrund der Zusammensetzung der bakteriellen Gemeinschaft. Hierbei konnten keine deutlichen regionalen Unterschiede zwischen den drei beprobten Regionen beobachtet werden. Untersuchungen einzelner Arten mit pathogenem Potenzial zeigten einen hohen Anteil von bis zu 25 % des neuartigen Erregers *Arcobacter cryaerophilus* sowie eines Vertreters der klinisch bedeutsamen Spezies *Acinetobacter*, nämlich *Acinetobacter johnsonii*, in der bakteriellen Gemeinschaft - insbesondere in Mischwasserproben. Eine Analyse von WHO-priorisierten Taxa zeigte, dass insbesondere die Gattungen *Citrobacter spp.*, *Enterobacter spp.*, und *Klebsiella spp.* häufig vorkamen, wobei die höchsten Konzentrationen in Mischwasserproben gefunden wurden. Die am häufigsten nachgewiesenen priorisierten Arten waren *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli* und *Klebsiella pneumoniae*. Auch für diese wurden die höchsten Konzentrationen regionübergreifend in den Mischwasserproben gefunden.

Selektive Resistenzuntersuchungen (Antibiogramme) wurden für Klone der Arten *E. coli*, *K. pneumoniae* und *E. faecium* durchgeführt. Insgesamt zeigte sich bei dieser eher qualitativen Analyse ein ähnliches Auftreten von Antibiotikaresistenzen bei Kläranlagenablauf- und Mischwasserproben, die stärker ausgeprägt waren als in Regenwasserproben. Dies legt nahe, dass weniger die Kläranlagen für die Ausbildung multiresistenter Keime verantwortlich sind, sondern, dass solche Keime bereits über das Rohabwasser in die Kläranlagen gelangen. Um diese Annahme zu erhärten, sind zukünftig entsprechende Untersuchungen mit einer deutlich höheren Probenanzahl notwendig.

Einige Kolonien von *E. coli* und *K. pneumoniae* wiesen Resistenzen gegenüber Reserveantibiotika wie Aztreonam und Ceftaroline-fosamil auf. *E. coli* und *K. pneumoniae*, die resistent gegen Cephalosporine der 3. Generation sind, gehören zu den Top-WHO-Prioritäten antibiotikaresistenter Bakterien. Zudem wurden für *E. coli* und *E. faecium* häufig Multiresistenzen nachgewiesen. Die Analyse der Resistenzgene mittels ddPCR ergab deutliche Unterschiede in der Anzahl der Gene zwischen den verschiedenen Eintragungspfaden. Hohe Konzentrationen des KPC-Genes wurden vor allem in Mischwasserproben gefunden. Eine Ausnahme bildete Region 3, in der die Konzentrationen im Kläranlagenablauf die der Mischwasserproben überstiegen. Generell zeigte das *vanA*-Gen ein ähnliches Belastungsmuster. Allerdings waren die Konzentrationen niedriger und die Streuung innerhalb der Eintragungspfade höher.

Frachtberechnungen

Zur Bewertung der Relevanz der untersuchten Eintragungspfade über längere Zeiträume wurden die Jahresfrachten von Mikroverunreinigungen, Metall(oid)en, Bakterien und Resistenzgenen berechnet und verglichen. Aufgrund der kürzeren Probenahmezeiträume in Region 2 und 3 mussten die Ergebnisse auf ein Jahr extrapoliert werden, sodass für diese Regionen berechneten Frachten unter Vorbehalt zu betrachten sind. Grundsätzlich wurden für die Kläranlagen die höchsten Jahresfrachten für die meisten mäßig bis schwer abbaubaren organischen Mikroverunreinigungen berechnet. Für einige gut abbaubare Substanzen, wie Koffein, oder partikelgebundene Mikroverunreinigungen und einige Metall(oid)e hingegen überstiegen die berechneten Jahresfrachten der Mischwasserentlastungen teilweise die der jeweiligen Kläranlagenabläufe. Die Frachten der untersuchten Regenwasserkanäle waren hingegen, aufgrund der vergleichsweise geringen Durchflüsse, für die meisten Mikroverunreinigungen weniger relevant. Eine Ausnahme stellte 6PPD-Chinon dar, dessen über die Regenwasserkanäle transportierten Frachten höher waren als die Frachten, welche über die Kläranlagenabläufe eingeleitet wurden. Aufgrund der höheren Durchflussvolumen und Feststoffkonzentrationen überstieg die 6PPD-Chinon-Fracht in der Mischwasserentlastung die des Regenwasserkanals in Region 1 wiederum um das 10-fache. Die ausgewählten Bakterien sowie die Resistenzgene wiesen in den Mischwasserentlastungen deutlich höhere

standortspezifische, mittlere Konzentrationen und Jahresfrachten als in den Kläranlagenabläufen oder den Regenwasserkanälen auf.

Zu beachten ist, dass in diesem Projekt pro Region nur eine Mischwasserentlastung und ein Regenwasserkanal beprobt, analysiert und mit der entsprechenden Kläranlage verglichen werden konnte. Folglich ist bei diesen ersten Frachtberechnungen von einer deutlichen Unterschätzung der ereignisbasierten Frachten auszugehen. Aufgrund der ähnlichen bzw. teils höheren Frachten für manche Stoffe und Pathogene liegt die Vermutung nahe, dass eine großflächige Erfassung aller Einleitstellen in einer Region die Relevanz der niederschlagsinduzierten Eintragspfade gegenüber dem Kläranlagenablauf für den Stoff-, Pathogen- und Resistenzeintrag weiter herausheben würde.

Risikoabschätzung der Antibiotikabefunde

Zur Einordnung der Antibiotikakonzentrationen in den verschiedenen Eintragspfaden hinsichtlich ihrer Relevanz für die Resistenzbildung wurde eine Risikoabschätzung durchgeführt. Dazu wurde der Risikoquotient aus der gemessenen Konzentration und der jeweiligen aus der Literatur entnommenen abgeschätzten Nicht-Effekt-Konzentration (*engl. predicted no effect concentration*, PNEC) für die Resistenzselektion berechnet. Für einige Antibiotika wie Cefuroxim, Trimethoprim, Enrofloxacin, Metronidazol oder Ciprofloxacin wurde der Risikoschwellenwert in einzelnen Kläranlagenablauf- und Mischwasserentlastungsproben überschritten. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die ermittelten Risikoquotienten eine erste Einschätzung des Risikos einer Resistenzbildung in den Eintragspfaden, z. B. in Regenüberlaufbecken, sind. Zudem wurde die Verdünnung im Vorfluter hier nicht berücksichtigt.

Fazit und Ausblick

Das Vorhaben lieferte eine umfassende chemische und molekularbiologische Charakterisierung der urbanen Eintragspfade Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal in drei Untersuchungsregionen. Dabei unterstützen vor allem Erkenntnisse zum Eintragsverhalten ubiquitärer, aber auch eintragspfadspezifischer Stoffe und potenziell pathogener und antibiotikaresistenter Bakterien die Auswahl geeigneter Indikatoren zukünftiger Forschungs- und Monitoringvorhaben. Neben Informationen und Monitoringempfehlungen zu neuartigen organischen Mikroverunreinigungen wie 6PPD-Chinon und verschiedenen Antibiotika, erweiterte das Vorhaben die Datengrundlage für Stoffe von regulatorischem Interesse, für z. B. die Oberflächengewässerverordnung, die Beobachtungsliste zur EU-Wasserrahmenrichtlinie und die novellierte EU-Kommunalabwasserrichtlinie.

Das entwickelte Monitoringkonzept mit mobilen Probenehmern, ließ sich in allen drei Untersuchungsregionen anwenden und kann grundsätzlich auch auf andere Regionen übertragen werden. Zukünftig sollten auch Gebiete mit einem höheren Trennsystemanteil untersucht werden (z. B. in Ost- und Norddeutschland). Hinsichtlich der (ereignisbezogenen) Probenahme von Schwebstoffen bestehen generell noch größere technische Herausforderungen, um eine für die Analytik ausreichende Feststoffmenge zu gewinnen und eine isokinetische Probenahme zu ermöglichen. Große Feststoffmengen können zwar mittels automatischer Probenahmegeräte mit großen Fassungsvermögen und leistungsstarken Pumpen, wie u. a. parallellaufenden UBA-Vorhaben eingesetzt, gewonnen werden. Dies schränkt jedoch die Mobilität der Geräte erheblich ein und erfordert eine Stromversorgung. Eine essentielle Voraussetzung für eine erfolgreiche ereignisbezogene, durchfluss- oder mengenproportionale Probenahme ist eine störungsfreie Durchflussmessung. Zudem würde eine kontinuierliche Erfassung von Durchflussvolumen an möglichst vielen Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen großflächige Abschätzung von Stoff- und Resistenzfrachten über ereignisbezogene Eintragspfade verbessern.

Aufgrund des Arbeitsaufwandes und der zeitkritischen Durchführung klassischer mikrobiologischer Untersuchungen wurde der Schwerpunkt auf molekularbiologische Untersuchungsmethoden gelegt. Die molekularbiologischen Methoden erlauben eine Hochdurchsatzanalyse auf Antibiotikaresistenzgene und die Bestimmung der Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften. Hinsichtlich der Aktivität von Antibiotikaresistenzen sind die Ergebnisse der verwendeten molekularbiologischen Methode jedoch in

ihrer Aussagekraft limitiert. Hier sind klassische mikrobiologische Verfahren inkl. der Durchführung von Antibiotogrammen für die Phänotypisierung unerlässlich. Perspektivisch sind Hochdurchsatzverfahren zur Phänotypisierung (z. B. durch Mikrofluidik) mit anschließender molekularbiologischer Charakterisierung vorstellbar.

Die bedeutende Rolle von Mischwasserentlastungen für den Eintrag einzelner Schadstoffgruppen, wie den leicht abbaubaren oder partikelgebundenen Mikroverunreinigungen, Metall(oid)en, sowie für Bakterien und Resistenzgene wurde anhand von Frachtberechnungen deutlich. Angesichts des geplanten Ausbaus kommunaler Kläranlagen und der damit verbundenen erhöhten Reinigungsleistung, sowie der klimawandelbedingt erhöhten Intensität und Häufigkeit von Niederschlagsereignissen in vielen Regionen ist zu erwarten, dass die Relevanz niederschlagssensitiver Eintragspfade – vor allem von Mischwasserentlastungen – für den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen und Pathogenen zukünftig zunehmen wird. Mithilfe von Stoffeintrags-, Stofftransport- bzw. Gewässergütemodellen können unter Berücksichtigung von Klimaszenarien auch zukünftige Änderungen der Einträge und deren Auswirkungen auf die Gewässerqualität untersucht werden. Die Daten dieses Vorhabens stehen für die Integration in das Stoffeintragsmodell MoRE zur Verfügung.

Summary

Background

Surface waters are an essential component of the ecosystem. The pollution of water bodies with a variety of organic micropollutants, inorganic pollutants and pathogens can affect both the entire ecosystem as well as human health, e.g. through drinking water abstraction or use for agricultural irrigation. Microbial resistance in particular is a growing health problem. Urban settlements are an important source of emissions of various pollutants and pathogens. These pollutants are introduced into water bodies via municipal and industrial wastewater treatment plants (WWTPs), as well as other urban point sources such as combined sewer overflows (CSOs) and storm sewer overflows (SSOs). In the case of a separate sewer system, storm water and wastewater are diverted into separate channels. This reduces the load on the sewer network and WWTPs and prevents discharges of untreated wastewater. Storm water, which is considered to be comparatively less contaminated, is often discharged into surface waters without further treatment. In areas with a combined sewer system, storm water is transported to WWTPs. During heavy rainfall events, the capacity of WWTPs may be exceeded. In these cases, wastewater diluted by storm water is discharged directly into surface waters via CSOs without prior treatment. With climate change and the expected increase in frequency and intensity of heavy rainfall events, precipitation-related discharges may gain in importance.

From a regulatory and scientific perspective, municipal wastewater treatment and the associated emissions have been in the focus for several decades. The amendment of the European Union's Urban Wastewater Directive (91/271/EEC) provides for a reduction in the input of organic micropollutants by extended wastewater treatment. In addition, the directive requires storm water discharges to be (better) recorded. Despite their high relevance to human health, there are no legal provisions for monitoring antibiotic resistance entities. In general, there are still major data gaps on both the emissions of antibiotic resistances and "novel" organic micropollutants, especially via CSOs and SSOs. These data gaps impede (large-scale) load assessments, the adjustment of wastewater treatment and wastewater management, as well as the establishment of targeted and practice-oriented monitoring strategies.

The aim of this project was to gain a better understanding of the discharge of organic micropollutants, inorganic pollutants, pathogens and antibiotic resistance into surface waters via WWTPs, CSOs and SSOs. In addition to data obtained from a literature study and a survey, a monitoring concept was developed. Monitoring activities at three WWTPs, CSOs and SSOs in three different regions identified ubiquitous and pathway-specific pollutants and microbial contaminations. An initial assessment of the relevance of the entry pathways was carried out using load estimates and a risk assessment of the antibiotic concentrations with regard to potential selection pressure.

Monitoring

The sampling campaigns were carried out in three regions, with one region serving as a model site for the development of the monitoring concept. The three regions differed primarily in terms of population and land use. Given the need for quick accessibility to allow for event-based sampling, the investigations were carried out in one small medium-sized town (region 2) and two cities (region 1 and region 3) within two hours driving distance.

The WWTPs in the three regions employed conventional biological activated sludge treatment with nitrification and denitrification. The WWTP in region 2 used sand filtration as an additional treatment step before discharge. During the five-day sampling campaigns at the effluents of the WWTPs, 24-hour composite samples were taken daily from the automatic sampling devices of the WWTP operators. These daily composite samples were then taken to the laboratory of the Federal Institute of Hydrology (BfG) for further processing. Aliquots of the daily composite samples were mixed flow-proportionally at the end of each sampling week to form a five-day composite sample.

Selection criteria for CSOs included its capacity, information on the frequency of discharge, representativeness of the wastewater flow for the whole catchment and also general infrastructure (e.g. power connection and occupational safety). Two storm water overflow basins and one storage sewer with a bottom discharge were selected for event-based sampling. In case of the SSOs, priority was given to catchment areas with mixed land-use in order to incorporate multiple potential pollutant sources. Furthermore, SSOs were sorted according to their permitted discharge volumes in order to select suitable sampling locations with regular discharges. The SSOs in region 1 and region 3 drain storm water without prior treatment. In region 2, the sampling point was located at an SSO with a storm water basin in permanent storage. The upstream rainwater retention basin equipped with a sand and oil trap is used for additional treatment of the storm water before it reaches into the receiving surface water body. The catchment areas of SSOs 1 and 2 cover more diverse and larger areas than SSO3. SSO3 drains a residential area and is located directly below a road. None of the CSOs or SSOs has flow measurements pre-installed by the operators. Consequently, mobile flow meters were installed and operated for the monitoring period.

Based on a literature review and the equipment available at BfG, event-based sampling was carried out at the CSOs and SSOs using mobile sampling devices. Depending on the entry pathway, the time-proportional sampling programs were adjusted to cover the expected event durations. After transportation back to the laboratory, aliquots from the 24 individual bottles were mixed flow-proportionally to form one composite event sample. The sample was immediately prepared for chemical, molecular and microbiological analyses. The key phase of the monitoring period lasted from October 2022 to December 2023 in region 1. The monitoring period in region 2 lasted from mid-April to the end of August 2023, and in region 3 from mid-September to mid-December 2023. A total of 25 WTTP samples and 58 event samples ($n_{MWE} = 25$; $n_{RWK} = 35$) were collected and analysed.

Analytical methods

The substance spectrum of the chemical analysis covered 12 metal(loid)s, 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 87 organic micropollutants. The selection of substances was based on a literature study. Further aspects considered included the representativeness of the substances for different entry pathways and sources or areas of application, the connection to antibiotic resistance and regulatory interests as well as an overlap with parallel research projects. Among the organic micropollutants investigated were pharmaceuticals, in particular antibiotics, plant protection products, biocides, flame retardants and industrial chemicals. For suspended matter samples, selected quaternary ammonium compounds (QACs) and the tyre abrasion substance 6PPD-quinone were also analysed. PAHs in the total mixed sample, metal(loid)s in the whole phase and in the aqueous phase, and the accompanying parameters, i.e., total and dissolved organic carbon (TOC und DOC), were analysed in accordance with standardised DIN methods. The organic micropollutants were analysed both in the aqueous phase and in the suspended matter phase. For the analysis of antibiotics, a solid phase extraction (SPE) method was developed for the enrichment of aqueous samples. For antibiotics in suspended matter samples, the developed SPE method was combined with a pressurised liquid extraction, which was optimised for determining of tetracyclines and fluoroquinolones. The extracts of the aqueous and suspended solids samples were then analyzed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). An existing multi-target method (Hermes et al., 2018) using LC-MS/MS was applied to quantify all other organic micropollutants, e.g. plant protection products, biocides, flame retardants, industrial chemicals and other pharmaceuticals. Both dissolved and particle-bound concentrations of organic micropollutants were determined. Suspended solids were obtained by filtration and extracted using pressurised liquid extraction (Boulard et al., 2020). Additional non-target screening was performed for selected environmental samples (aqueous phase) of region 1 to identify further pathway-specific pollutants that were not included in the target method.

Molecular and microbiological methods were used to characterise the composition of the bacterial communities in the individual entry pathways and to determine the concentrations of antibiotic resistant bacteria and resistance genes. The total cell count and the concentration of the resistance genes *vanA* and KPC were determined in the environmental samples using droplet digital polymerase chain reaction (ddPCR). The 16S sequencing enabled the identification of bacterial species and communities by annotation with the SILVA database. In order to detect antibiotic resistant bacteria, selected samples were cultivated on selective agar, from which individual colonies were preserved and prepared as pure cultures for cultivation. After identification of the colonies at species level using 16S sequencing, antibiograms were produced to specify and confirm antibiotic resistance in the isolated cultures. Individual colonies of the species *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* were selected for multi-resistance screening.

Results of the monitoring at urban entry pathways

A first characterisation of the different entry pathways in the three regions was made on the basis of discharge characteristics and basic water quality parameters. As expected, the SSOs always recorded the lowest discharge volumes. The median value of the discharge volume per event at the CSO in region 2 exceeded the average daily discharge of the associated WWTP. The median discharge volume of the CSO in region 1 corresponded to about 50% of the daily discharge of the WWTP. In region 3, only smaller discharge events were recorded at the CSO during the monitoring period, which accounted for a median of around 4% of the daily discharge of the associated WWTP. In terms of suspended matter concentrations, the WWTP in region 2 differed particularly from all other regions. While the concentrations of particulate matter in the effluent of WTTTPs in regions 1 and 3 ranged from 6 mg/L to 11 mg/L, the concentrations in the effluent in region 2 were lower (4 mg/L) due to the additional sand filtration. Organic carbon was only present in dissolved form. Overall, the concentrations of particulate matter in the event samples (median_{RWK} = 46 mg/L, median_{MWE} = 119 mg/L) were considerably higher than in the effluent samples, with considerable differences between regions and events. The calculated mixing ratios of wastewater and rainwater showed that the proportion of rainwater in the CSO samples was site-specific. In region 1, this proportion was considerably lower (median = 75%) than in regions 2 (median = 100%) and 3 (median = 97%).

Ubiquitous and pathway-specific pollutants

Statistical parameters were determined for all organic micropollutants and metal(loid)s analysed in the environmental samples. If the detection frequency exceeded 50%, substances were defined as "ubiquitous". In total, 27 substances (6 metal(loid)s, 21 organic micropollutants) were identified as ubiquitous substances across all three entry pathways. When examining specific entry pathways across the three regions, this number increased, particularly for organic micropollutants in the effluents of WTTTPs (n = 48) and CSOs (n = 42).

Generally, the metal(loid) contamination was higher (by about one order of magnitude) in the event samples from the CSOs and SSOs than in the WWTP effluent samples. Notably higher concentrations of aluminum, zinc, copper, and nickel were observed. Moreover, chromium and lead were exclusively detected in the event samples. The high concentrations of metal(oid)s in the whole phase of the event samples can be attributed to high concentrations in the solid phase. Here, runoff from streets, roofs, gutters and buildings are among the most important urban sources.

No PAH concentrations above the limit of quantification were found in the WTTTP effluent samples. The samples of the CSO exhibited higher concentrations and more PAH representatives than in the SSO samples. With the exception of benzo(b)fluoranthene, this was particularly true for highly condensed PAHs, which are predominantly particle-bound.

When it comes to dissolved organic micropollutants, including antibiotics, considerable concentration differences were observed between the entry pathways for the pharmaceuticals, diclofenac and lidocaine,

the corrosion inhibitor benzotriazole, caffeine, and the sweetener saccharin, as well as for macrolides, β -lactams, sulfonamides, and trimethoprim. Higher concentrations of moderately to poorly degradable micropollutants, such as lidocaine, benzotriazole, macrolides and trimethoprim, were found in the WTP effluent samples as compared to the SSOs (median factor 125) and CSOs (median factor 6). These micropollutants are eliminated in WTPs to a relatively low extent through degradation and sorption. In contrast, higher concentrations of micropollutants such as caffeine (factor 354), saccharin (factor 18), or antibiotics from the β -lactam group were present in the CSO samples. These micropollutants are easily degradable in biological wastewater treatment. β -Lactams were exclusively detected in CSOs. This can be attributed to the rapid hydrolysis of these substances in the environment, leading to very efficient removal in WTPs. In comparison to the other entry pathways studied, SSOs showed the highest median concentrations of certain pesticides such as mecoprop and metolachlor. This suggests entry via runoff from urban surfaces or from agricultural fields or gardens.

For particle-bound micropollutants, 33, 37, and 29 of the 81 organic micropollutants analysed were detected in more than 50% of the WTP effluent, CSO and SSO samples, respectively. The highest detection frequencies and concentrations of particle-bound micropollutants were found in the CSO samples. Both the occurrence and concentrations were substance-specific, depending on emission sources and sorption behaviour, and predominantly reflected the findings of the dissolved organic micropollutants. Of particular note are the findings for certain antibiotics. In the particulate matter samples from all entry pathways, representatives of tetracyclines (doxycycline and tetracycline) and fluoroquinolones (ciprofloxacin) were found in concentrations of up to 2.5 $\mu\text{g/g}$ (tetracycline, CSO region 1) and 3.0 $\mu\text{g/g}$ (ciprofloxacin, CSO region 1). The particulate matter samples were also analysed for QACs and 6PPD-quinone. QACs were detected in all entry pathways with the highest concentrations in the samples from the CSOs. These concentrations exceeded those in SSOs for the individual QACs by factors of 10–90 and those in WTP effluent samples by factors of 60–400. The ecotoxicologically relevant 6PPD-quinone was detected in CSO and SSO samples at median concentrations of 320 ng/g and 1091 ng/g, respectively. In previous studies, 6PPD-quinone was detected in elevated concentrations in surface waters due to street runoff after rainfall events.

In addition to the individual evaluation of the organic micropollutants in the different entry pathways and regions, a general analysis of the chemical profiles was performed by principal component analysis (PCA). This allowed for the clear differentiation of the investigated entry pathways. Event samples were clearly separated from WTP effluent samples. The separation of CSO from SSO samples depended on the storm water proportion in the CSOs samples. In particular, the CSO in region 1 could be distinguished from the other event samples due to its relatively low storm water proportion. Seasonal influences on micropollutant concentrations in the entry pathways were investigated in region 1 since this was the region with the longest monitoring period. The observed fluctuations in pharmaceutical concentrations in WTP effluents were primarily attributed to weather-dependent treatment performance. Elevated pesticide concentrations, particularly in the spring and summer months, coincided with the main application period for these substances. Additionally, correlation analyses were conducted for region 1 to examine the relationship between micropollutant concentrations and event parameters such as flow and precipitation data. In general, concentrations of wastewater-borne micropollutants, TOC and DOC in CSO samples were significantly negatively correlated with rainfall and discharge rates on the day of the event and during the event. This is shown by the increasing dilution of sewage with increasing storm water input. Exceptions included the biocides diuron and tebuconazole, which are -among others - used in wood preservatives. Their concentrations were positively correlated with discharge. The results suggest that biocide concentrations may increase with high-discharge events and that surface runoff plays an important role in their emissions. Observations regarding the SSO were less pronounced. Here, significant correlations were primarily observed between TOC and DOC concentrations and the precipitation amounts in the days preceding the sampled events. This could be attributed to washout effects in the catchment area of the SSO. However, more robust conclusions and a better understanding of the emission

processes would require longer data series. Therefore, no correlation analyses were conducted for CSOs and SSOs in regions 2 and 3.

In order to capture further novel organic micropollutants, particularly those entering through CSOs and SSOs, non-target screening was applied to the samples (dissolved phase) from region 1. A total of 50 additional micropollutants, not included in the target screening methods, were identified. These 50 micropollutants were present in the CSO and/or SSO samples at intensities which were at least 20% higher than in the WWTP effluent samples. The majority of micropollutants identified belonged to the group of industrial chemicals, including substances from tyre abrasion such as 1,3-diphenylguanidine, benzothiazoles, hexamethoxymethylmelamine, 1,3-dicyclohexylurea, and N-N-dicyclohexylmethylamine. These industrial chemicals and their transformation products should be prioritised in future quantitative monitoring studies.

Ubiquitous pathway-specific bacterial contamination

Bacterial concentrations across different entry pathways differed considerably. Generally, the total bacterial concentrations in the samples from CSOs were 1–2 orders of magnitude higher than those from the WWTP effluents and SSOs. Based on 16S sequencing, the bacterial community was comprehensively characterised capturing 1,299 different species. The results of a PCA showed a clear separation of entry pathways based on the composition of the bacterial communities. No distinct regional differences were observed among the three sampling regions. Investigations of individual species with pathogenic potential revealed a high proportion of up to 25% of the novel pathogen *Arcobacter cryaerophilus* as well as a representative of the clinically relevant species *Acinetobacter johnsonii* in the bacterial community—particularly in CSO samples. An analysis of WHO-prioritised taxa showed that the genera *Citrobacter spp.*, *Enterobacter spp.*, and *Klebsiella spp.* were frequently detected with the highest concentrations found in the CSO samples. The most frequently detected prioritised species were *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli*, and *Klebsiella pneumoniae*. The highest concentrations of these species were also found in the CSO samples across regions.

Selective resistance testing (antibiograms) was conducted on clones of the species *E. coli*, *K. pneumoniae*, and *E. faecium*. Overall, the qualitative analysis revealed similar occurrences of antibiotic resistance in WWTP and CSO samples, which were more pronounced than in SSO samples. This suggests that WWTPs are less responsible for the formation of multi-resistant strains. Rather, such strains may already enter the WWTPs via raw wastewater. In order to confirm this assumption, future investigations with a considerably larger sample size are required. Some colonies of *E. coli* and *K. pneumoniae* showed resistance to reserve antibiotics such as aztreonam and ceftaroline-fosamil. *E. coli* and *K. pneumoniae* resistant to third-generation cephalosporins are among the WHO's top priorities with regards to antibiotic resistant bacteria. In addition, multi-resistance was often detected for *E. coli* and *E. faecium*. The analysis of resistance genes using ddPCR revealed large differences in the number of genes between the three entry pathways. High concentrations of the KPC gene were primarily found in CSO samples. An exception was region 3, where the concentrations in the WWTP effluent exceeded those in the CSO samples. In general, the *vanA* gene showed a similar occurrence pattern. However, it exhibited lower concentrations and greater variance among samples of the same entry pathway.

Load estimates

To assess the relevance of the investigated entry pathways over extended periods, the annual loads of micropollutants, metal(loid)s, bacteria, and resistance genes were calculated and compared. Due to the short sampling periods in regions 2 and 3, results had to be extrapolated to one year. Consequently, the results for these regions should be interpreted with caution. However, for some easily degradable micropollutants, such as caffeine, and for particle-bound micropollutants and metals, the annual loads from the CSOs sometimes exceeded those from the WWTP effluents. Due to the comparatively low discharge volumes, the SSOs were less relevant in terms of loads for most micropollutants. An exception

was 6PPD-quinone, for which the loads transported via SSOs were higher than those via WWTP effluents. Due to higher flow volumes and particle concentrations, the 6PPD-quinone load in the CSO in region 1 exceeded that of the SSO by a factor of 10. The selected bacteria and resistance genes showed considerably higher site-specific, average concentrations and annual loads in the CSOs when compared to WWTP effluents or SSOs.

It should be noted that in this project, only one CSO and SSO per region was sampled, analyzed, and compared with the corresponding WWTP. Therefore, these first load calculations likely underestimate the event-based loads in a region. The similar or sometimes higher loads for some pollutants and pathogens suggest that a large-scale assessment of all discharge points in a region would likely further highlight the increased relevance of precipitation-sensitive entry pathways, particularly CSOs, as compared to WWTP effluents for the input of chemical pollutants, pathogens, and resistance genes.

Risk Assessment

In order to evaluate the relevance of the measured antibiotic concentrations in the different entry pathways for resistance development, a risk assessment was performed. A risk quotient was calculated by dividing the measured concentration by the respective predicted no effect concentration (PNEC) for resistance selection. For some antibiotics such as cefuroxime, trimethoprim, enrofloxacin, metronidazole and ciprofloxacin, the risk threshold was exceeded in some WWTP effluent and CSO samples. However, these calculations merely provide an initial assessment of the risk of resistance development in the entry pathways such as CSO basins. Dilution in the receiving water body was not considered here.

Conclusion and Outlook

This project provided a comprehensive chemical and molecular biological characterisation of the investigated urban entry pathways, WWTP effluents, CSOs and SSOs, in three study regions. The findings, especially those related to the entry behaviour of ubiquitous substances and pathogenic and resistant bacteria, contribute to the selection of appropriate indicators for future research and monitoring efforts. In addition to providing information and monitoring recommendations for novel organic micropollutants such as 6PPD-quinone and various antibiotics, this project expanded the database for substances of regulatory interest, e.g. the EU Water Framework Directive, the EU Watch List and the amended EU Urban Wastewater Directive.

The monitoring concept developed with mobile samplers was applicable in all three study regions and can be transferred to other regions. Future studies should focus on areas with a higher proportion of separated sewer systems (e.g. in eastern and northern Germany). The (event-related) sampling of suspended matter still faces some technical challenges in order to obtain a sufficient amount of suspended matter for analysis and to enable isokinetic sampling. Larger quantities of suspended matter can be obtained by using automatic sampling devices with large capacities and powerful pumps, such as those used in parallel UBA projects. However, these devices are restricted with regard to mobility and access to power supply. A key requirement for successful event-based, flow-proportional sampling is a reliable and undisturbed flow measurement. Furthermore, existing flow data and information on overflow events at a large number of CSOs and SSOs as possible would strongly support the large-scale estimation of pollutant and resistance loads.

Due to the labor-intensive and time-sensitive nature of classical microbiological investigations, the focus was on molecular biological methods. These techniques allow for high-throughput analysis of antibiotic resistance genes and comprehensive characterisation of bacterial communities. However, with regard to the activity of antibiotic resistance, the results of the molecular biological methods are subject to limitations. Here, classical microbiological methods, including antibiograms, are essential for phenotyping. A potential future workflow would involve high-throughput methods for phenotyping, e.g. microfluidics, with subsequent molecular biological characterisation.

The importance of CSOs for the entry of specific pollutant groups, such as readily degradable or particle-bound micropollutants, metal(loid)s, as well as bacteria and resistance genes, was highlighted through load estimations. In view of the planned upgrade of municipal WWTPs with advanced treatment technologies and the associated increased treatment capacity alongside with the increased intensity and frequency of precipitation events due to climate change, the relevance of precipitation-sensitive entry paths - especially from CSOs - for the emission of organic micropollutants and pathogens is set to increase in the future. By means of emission, transport and water quality models, future changes in inputs and their effects on water quality can be investigated. The data of this study is available for integration into the MoRE model.

1 Einleitung

Oberflächengewässer sind mit einer Vielzahl organischer Mikroverunreinigungen und anorganischer Schadstoffe aus der Gruppe der Metalle und Metalloide belastet, welche sowohl die menschliche Gesundheit, z. B. über belastetes Trinkwasser aus Uferfiltraten oder in Badegewässern, als auch die Gesundheit der Ökosysteme beeinträchtigen können (Richardson & Ternes, 2018). Eine wichtige Emissionsquelle stellen dabei urbane Siedlungsräume dar. Über Einleitungen kommunaler und industrieller Kläranlagen, aber auch über andere Punktquellen wie Regenwasserkanäle und Mischwasserentlastungen, können Mikroverunreinigungen, Metalle aber auch Pathogene in Oberflächengewässer gelangen. In Anbetracht von Klimaprojektionen und der damit verbundenen Annahme von Starkniederschlägen (IPCC, 2023) können insbesondere regeninduzierte Einleitungen zukünftig an Bedeutung gewinnen.

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL, 2000/60/EG) fordert, dass Daten über die Art und das Ausmaß chemischer Belastungen auf die Oberflächenwasserkörper erhoben werden. Die EG-Richtlinie zur Behandlung von kommunalem Abwasser (Kommunalabwasserrichtlinie, 91/271/EWG) umfasst die Anforderungen für das Sammeln und Reinigen von Abwasser aus Siedlungsgebieten mit einem Abwasseranfall von (derzeit) mehr als 2.000 Einwohnerwerten, um den Eintrag unbehandelten Abwassers in die Umwelt zu minimieren. Am 06. November 2024 wurde die novellierte Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024/3019) durch den der EU-Ministerrat verabschiedet, welche nun auch das Monitoring ausgewählter organische Mikroverunreinigungen beinhaltet. Ziel ist es, die Konzentrationen dieser Mikroverunreinigungen im Rahmen der erweiterten Abwasserbehandlung von Kläranlagenzulauf zum Kläranlagenablauf um 80 % zu reduzieren. Zudem sollen Einleitungen aus Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen zukünftig überwacht werden. Um den Wissensstand zur Herkunft von Antibiotikaresistenzen zu verbessern und zukünftig entsprechend handeln zu können soll ein Monitoring von Antibiotikaresistenzen im kommunalen Abwasser vorangetrieben werden. Neben Mikroverunreinigungen, Metall(oid)en und pathogenen Keimen stellen Antibiotikaresistenzen eine stetig an Relevanz gewinnende und von der Weltgesundheitsorganisation (*engl. World Health Organization, WHO*) als Hauptgefährdungspotential der Menschheit eingestufte Herausforderung dar. Antibiotikaresistenzen sorgen für eine geringere Wirksamkeit von Antibiotika bei der Behandlung von Krankheiten. Eingriffe, die zur Routine geworden sind, Infektionen, die als einfach zu behandeln gelten, und einige gewöhnliche Erkrankungen könnten zukünftig wieder lebensbedrohend werden (The Global Risks Report, 2020). Jedoch gibt es bislang weder auf nationaler noch auf internationaler Ebene gesetzliche Regelungen zur Überwachung des Resistenzeintrags in die Oberflächengewässer. Gleiches gilt für die Trinkwasserbehandlung, für die Wasserwiederverwendung oder die Überwachung von Badegewässern.

Besonders für „neuartige“ organische Mikroverunreinigungen und antibiotikaresistente Bakterien und Gene bestehen derzeit noch große Datenlücken bezüglich der Relevanz von Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen für die Einträge in Oberflächengewässer. Diese Datenlücken und die hohe Variabilität der Stoff- und Resistenzeinträge an und zwischen Standorten erschweren (großflächige) Frachtabschätzungen, die Anpassung der Abwasserbehandlung und des Abwassermanagements sowie die Etablierung zielgerichteter und praxisorientierter Monitoringstrategien. Für die Ermittlung des Handlungsbedarfs und um letztlich die richtigen (technischen) *end-of-pipe* Maßnahmen zum Schutz der Oberflächen- und Badegewässer und der Trinkwassergewinnung zu treffen, werden deshalb geeignete mikrobiologische und chemische Indikatoren, ereignisbezogene Beprobungsstrategien und Monitoringkampagnen in verschiedenen Regionen benötigt.

2 Zielstellungen

Vor diesem Hintergrund ergaben sich folgende Ziele für dieses Vorhaben. Der Bericht ist entsprechend dieser Ziele gegliedert.

1. Zusammenstellung des derzeitigen Kenntnisstands zur Abwasserbehandlung und zu Einträgen organischer Mikroverunreinigungen und Resistenzen über urbane Eintragspfade
2. Entwicklung eines Monitoringkonzepts zur (ereignisbezogenen) Probenahme an verschiedenen Eintragspfaden
3. Erfassung der Belastungen verschiedener Eintragspfade mit organischen Mikroverunreinigungen und antibiotikaresistenten Bakterien und Genen
4. Identifizierung ubiquitärer und eintragspfadspezifischer Einträge organischer Mikroverunreinigungen und bakterieller Belastungen sowie der Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften
5. Abschätzung der Relevanz und Risikobewertung der Eintragspfade hinsichtlich des Stoff- und Resistenzeintrags

3 Kenntnisstand

Im Folgenden werden der Sachstand der Abwasserbehandlung in Deutschland sowie Erkenntnisse zu Einträgen organischer Mikroverunreinigungen, anorganischer Schadstoffe und Resistenzen in Oberflächengewässer über urbane Eintragspfade kurz zusammengefasst. Die Recherchen erfolgten Anfang des Jahres 2021 und stützen sich auf eine Literaturrecherche (Tabelle A 1) sowie eine Umfrage in den Bundesländern. In der Umfrage wurde der Kenntnisstand, z. B. über Routinemonitoringprogramme oder Pilotstudien, zum Eintrag von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer erfragt. Die Datenlage variierte stark zwischen den Bundesländern, wobei in jedem der elf an der Umfrage teilnehmenden Bundesländer mindestens eine Fallstudie zum Eintrag organischer Mikroverunreinigungen über Kläranlagenabläufe, Mischwasserentlastungen und/oder Regenwasserkanäle vorlag. Die meisten Daten lagen zum Eintrag über Kläranlagenabläufe vor. Die bestehende Datenlücke hinsichtlich der Relevanz von Regenwasserkanälen wurde jedoch teilweise erkannt, sodass in den letzten Jahren vermehrt Studien zu diesem Eintragspfad initiiert wurden. In nur zwei Bundesländern lagen Studien vor, die Einträge von Mikroverunreinigungen und Antibiotikaresistenzen gemeinsam betrachteten. Die Ergebnisse der Umfrage unterstreichen die Bedeutung dieses REFOPLAN-Vorhabens.

3.1 Abwasserbehandlung in Deutschland

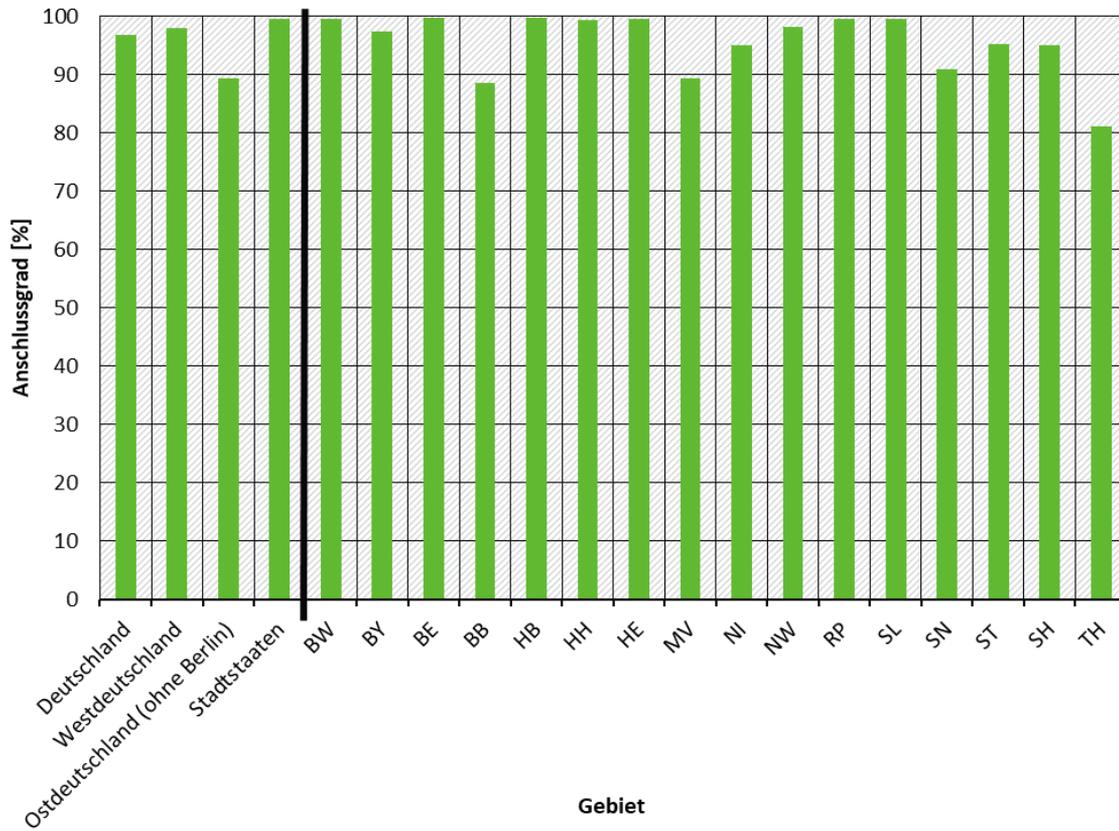
In Deutschland wird ein Großteil des kommunalen und industriellen Abwassers in zentralen oder dezentralen Abwasserbehandlungsanlagen behandelt, bevor es in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Niederschlagswasser urbaner Gebiete wird entweder getrennt vom Schmutzwasser über Regenwasserkanäle in Oberflächengewässer eingeleitet (Trennkanalisation) oder zusammen mit Haushalts- und Industrieabwasser über die Mischwasserkanalisation in Kläranlagen geleitet, wo es zusammen mit dem Abwasser behandelt und dann erst in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Höhere Niederschläge führen zu hohen Abwassermengen in der Kanalisation. Um die Kläranlagen in einem solchen Falle zu entlasten, wird an bestimmten Stellen Mischwasser aus der Kanalisation direkt in die Oberflächengewässer abgeschlagen. Basierend auf Angaben des Statistischen Bundesamtes wurden folgende Informationen zum Stand der Abwasserbehandlung in Deutschland zusammengefasst.

3.1.1 Anschlussgrad

Der Anschlussgrad an die zentrale Abwasserbehandlung ist je nach Bundesland bzw. Region in Abbildung 1 dargestellt. In Deutschland sind rund 97 % der Einwohner an zentrale Abwasserbehandlungsanlagen und ca. 3 % an dezentrale Abwasserbehandlungsanlagen angeschlossen (Stand 2019). Diese Werte variieren je nach Bundesland, wobei der Anschlussgrad an zentrale Abwasserbehandlungsanlagen in den ostdeutschen Bundesländern niedriger ist (z. B. Thüringen 81,1 %) als in Stadtstaaten (z. B. Berlin 99,8 %) und westdeutschen Bundesländern (z. B. Rheinland-Pfalz 99,5 %). In Gemeinden ohne öffentliche Kanalisation sind 75,4 % der Einwohner an Kleinkläranlagen und 17,7 % an abflusslose Gruben angeschlossen (Statistisches Bundesamt, 2023).

Abbildung 1: Anschlussgrad an zentrale Abwasserbehandlungsanlagen in Deutschland

Daten von 2019



Quelle: Statistisches Bundesamt, 2023

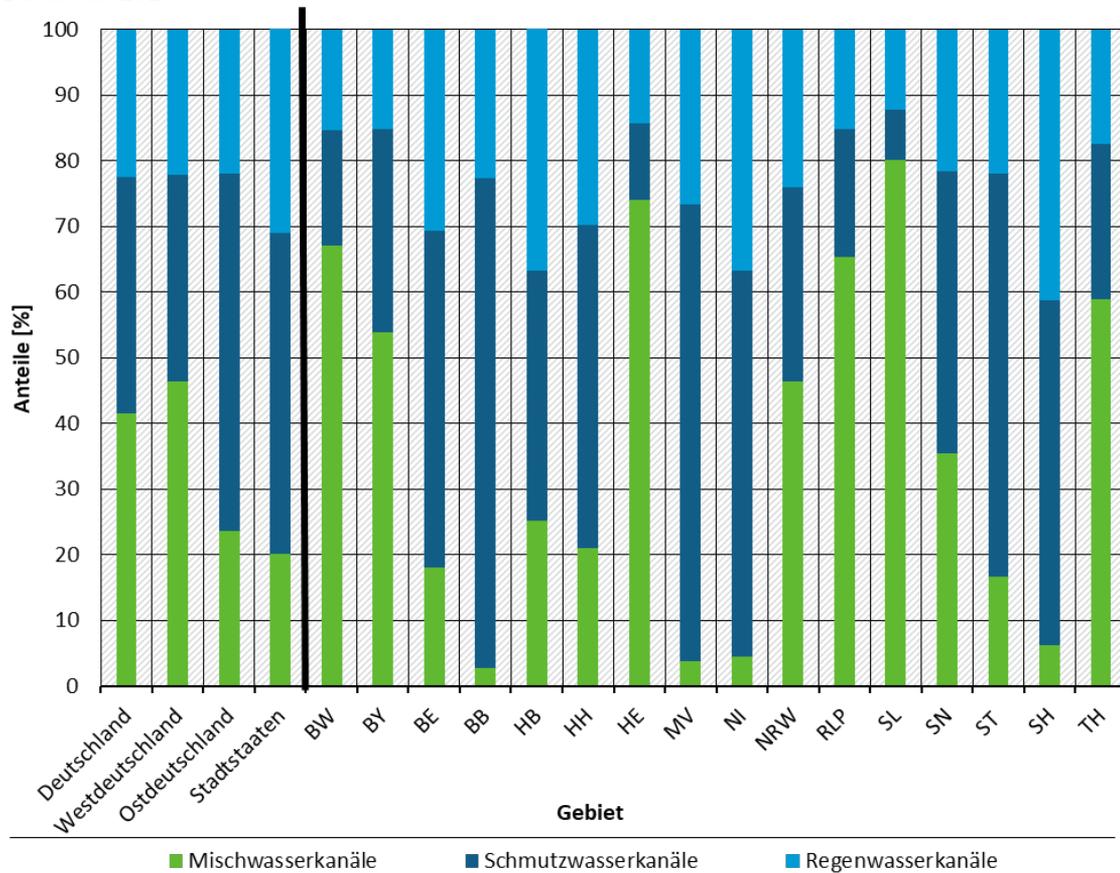
Quelle: eigene Darstellung der Daten des Statistischen Bundesamtes, BfG

3.1.2 Kanalnetz

Das Kanalnetz ist in drei Kanalarten unterteilt 1) Mischwasserkanäle, 2) Schmutzwasserkanäle und 3) Regenwasserkanäle. Letztere werden ausschließlich für Niederschlagswasser genutzt. Ein hoher Anteil von Schmutzwasser- und Niederschlagswasserkanälen in einer Region deutet auf eine getrennte Einleitung und Behandlung von Schmutz- und Niederschlagswasser hin (Trennsystem). Abbildung 2 zeigt den prozentualen Anteil der Misch-, Schmutz- und Regenwasserkanäle in Bezug auf die Gesamtlänge des Kanalnetzes in verschiedenen Regionen Deutschlands und den Bundesländern. In west- und süddeutschen Bundesländern besteht das Kanalnetz zu einem überwiegenden Anteil aus Mischwasserkanälen. In den Bundesländern Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen und Schleswig-Holstein liegt der Anteil von Mischwasserkanälen nur zwischen 3 - 6 % (Statistisches Bundesamt, 2023).

Abbildung 2: Kanalnetz in Deutschland

Daten von 2016



Quelle: Statistisches Bundesamt, 2023

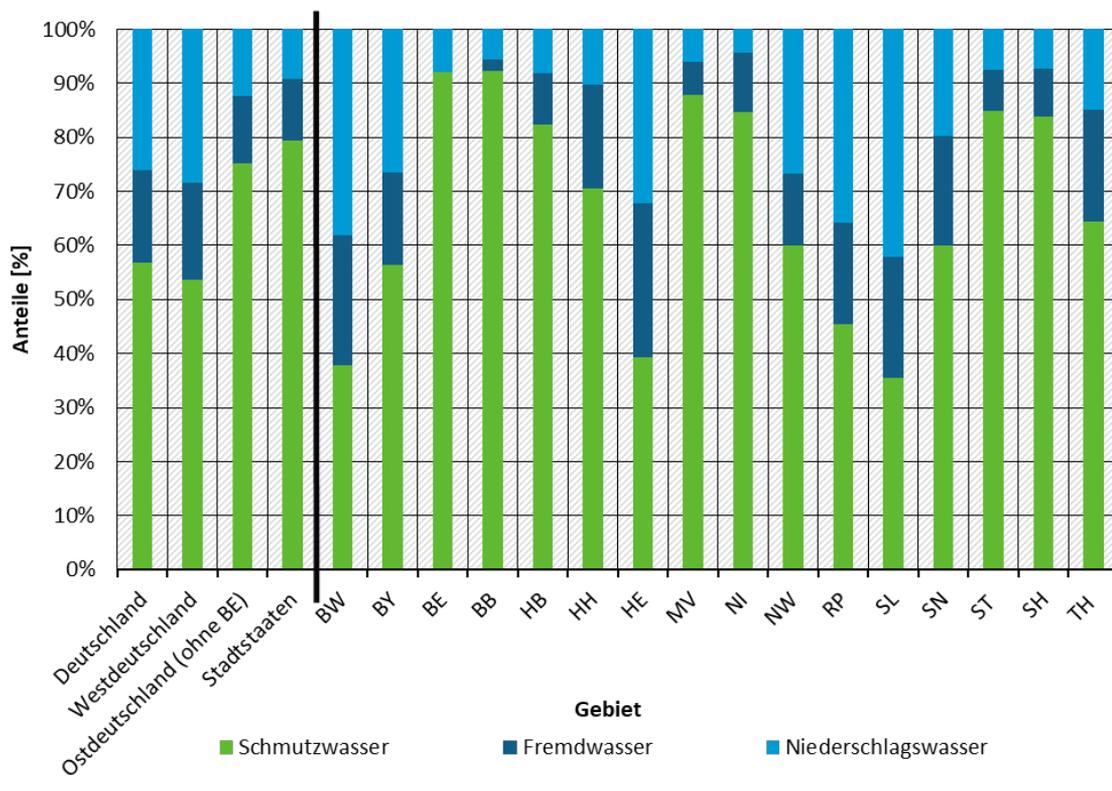
Quelle: eigene Darstellung der Daten des Statistischen Bundesamtes, BfG

3.1.3 Abwassermengen

Die Mengen des behandelten Abwassers setzen sich aus behandeltem Schmutzwasser, Niederschlagswasser und Fremdwasser (z. B. durch Undichtigkeiten eingedrungenes Grund- und Sickerwasser im Kanalsystem (Bosseler et al., 2015)) zusammen. Im Jahr 2019 betrug die Jahresabwassermenge in Deutschland 9 Milliarden m³, die sich zu 57 % aus häuslichem und betrieblichem Schmutzwasser, 26 % Niederschlagswasser und 17 % Fremdwasser zusammensetzen. Die Anteile variieren je nach Bundesland (Abbildung 3). Der Schmutzwasseranteil überwiegt deutlich in den Stadtstaaten und den ostdeutschen und norddeutschen Bundesländern. Während der Anteil des Niederschlagswassers und Fremdwassers in der behandelten Jahresabwassermenge in west- und süddeutschen Bundesländern ähnlich hoch ist wie der Anteil des Schmutzwassers (Abbildung 3). Die Jahresabwassermenge in Rheinland-Pfalz betrug im Jahr 2019 497 Mio. m³. 226 Mio. m³ entfielen dabei auf Schmutzwasser und 178. Mio. m³ auf Niederschlagswasser (Statistisches Bundesamt, 2022).

Abbildung 3: Anteile an der Jahresabwassermenge in Deutschland

Daten von 2019



Quelle: Statistisches Bundesamt, 2022

Quelle: eigene Darstellung der Daten des Statistischen Bundesamtes, BfG

3.2 Einträge organischer Mikroverunreinigungen und Resistenzen

In den folgenden Kapiteln werden grundsätzliche Dynamiken und Einflussfaktoren auf den Eintrag von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer über urbane Punktquellen zusammengefasst.

3.2.1 Relevanz verschiedener Eintragspfade

Einen wichtigen Eintragspfad für organische Mikroverunreinigungen stellen die Abläufe kommunaler Kläranlagen dar. Während viele klassische, hauptsächlich partikelgebundene Schadstoffe wie z. B. Metalle und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), sowie leicht abbaubare Mikroverunreinigungen in Kläranlagen zu einem Großteil über den Klärschlamm ausgetragen oder durch Transformation „entfernt“ werden können, gelangen viele der vergleichsweise polaren und persistenten organischen Mikroverunreinigungen kontinuierlich über die Abläufe der Kläranlagen in die Oberflächengewässer. Im Falle von stärkeren Regenereignissen kann es zu einer Überlastung des Kanalsystems kommen (z. B. Erreichung der Kapazitätsgrenzen der Pumpwerke und Stauraumkanäle), sodass durch den Regen verdünntes Schmutzwasser ohne weitere Behandlung direkt in die Gewässer abgeschlagen wird. Dieses Mischwasser enthält somit auch erhöhte Konzentrationen der partikelgebundenen und leicht abbaubaren Substanzen, die unter Normalbedingungen durch die Kläranlagen weitestgehend zurückgehalten oder abgebaut werden. Hinzu kommen Substanzen die von den Oberflächen in die Kanalisation gespült werden. Diese Substanzen können somit auch über

Regenwasserkanäle im Trennsystem in Oberflächengewässer eingeleitet werden (Gasperi et al., 2012; Launay et al., 2016; Phillips et al., 2012; Wicke et al., 2017). Anhand des Vergleichs von Stoffkonzentrationen und -frachten konnten einige organische Mikroverunreinigungen bereits in abwasserbürtige bzw. regenwasserbürtige, d.h. über Oberflächenabfluss im urbanen Raum eingetragene, Stoffe unterteilt werden (Beckers et al., 2018; Gasperi et al., 2012; Launay et al., 2016).

Die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen erfolgt häufig über die Landwirtschaft, Krankenhausabwässer, kommunale Kläranlagen und assoziierte Umweltbereiche, wobei die Rolle der natürlichen Umweltmikrobiome bei der Zunahme der Resistenzen bzw. die Rolle der aquatischen Umwelt bei der Resistenz-Evolution noch nicht ausreichend geklärt ist (Allen et al. 2010, Davies & Davies 2010, Stange et al. 2019, Voigt et al. 2020).

Weitere Ergebnisse aus der Literaturstudie hinsichtlich der Relevanz unterschiedlicher Eintragspfade für verschiedene Mikroverunreinigungen und Resistenzen sind in der nachstehenden TextBox zusammengefasst.

Beiträge verschiedener Eintragspfade zum Stoff- und Resistenzeintrag

Mischwasserentlastung (MWE)

- ▶ Höhere Konzentrationen partikelgebundener Mikroverunreinigungen (PAKs und APnEOs) und Metalle in MWE als in Regenwasserabfluss und Abwasser → Hinweise auf Remobilisierung im Kanalnetz (Gasperi et al. 2012)
- ▶ MWE wichtiger Eintragspfad für in der Abwasserbehandlung gut abbaubarer Stoffe (Phillips et al., 2012)
- ▶ 90 % der emittierten Frachten von Herbiziden und PAKs in MWE über Regenwasserabfluss eingetragen (Launay et al., 2016)
- ▶ Ähnliche Konzentrationen hydrophiler Substanzen wie Pflanzenschutzmittel in MWE und RWK → Regenwasserabfluss wichtiger Eintragspfad; Remobilisierung im Kanalnetz weniger wichtig (Gasperi et al., 2012)
- ▶ MWE wichtiger Eintragspfad für Resistenzen (Exner et al., 2020)

Regenwasserkanal (RWK)

- ▶ Relevante Mikroverunreinigungen in RWK: Phthalate (DEHP, DIDP+DINP), Organophosphate (TBEP, TCPP), Pestizide (Carbendazim, Mecoprop, Diuron, Terbutryn), PAKs (Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[ghi]perylen, Benzo[a]pyren), Metall(oid)e (Zink, Kupfer, Blei, Cadmium), Benzothiazole, Benzotriazol und Nikotin (Wicke et al., 2017)
- ▶ Durch Fehlanlüsse können sowohl abwasserbürtige Mikroverunreinigungen, z. B. Arzneimittel (Beckers et al., 2018), als auch Resistenzen eingetragen werden (Exner et al., 2020)

Kläranlagenablauf

- ▶ Kürzere Verweilzeiten durch erhöhten Abfluss während Regenereignissen und somit erhöhte Konzentrationen gut abbaubarer Stoffe im Kläranlagenablauf (Phillips et al., 2012)
- ▶ Abwasser Hauptquelle für volatile organische Spurenstoffe (Gasperi et al. 2012)

- ▶ Kommunale Kläranlagen emittieren eine große Bandbreite antibiotikaresistenter Bakterien und Gene sowie von Antibiotikarückständen (Exner et al., 2020)
- ▶ Einträge pathogener Keime und Resistenzen abhängig von Reinigungsleistung verschiedener Kläranlagen (Exner et al., 2020)

Remobilisierung im Kanalnetz

- ▶ Erosion und Remobilisierung im Kanalnetz während Starkregenereignissen spielen eine wichtige Rolle für einige Mikroverunreinigungen, die hauptsächlich partikelgebunden vorliegen (Gasperi et al., 2012; Launay et al., 2016; Phillips et al., 2012)
- ▶ 10-65 % der gemessenen Carbamazepin Konzentrationen im MWE durch Remobilisierung im Kanalnetz (Launay et al., 2016)

Eintrag über Partikel

- ▶ Wichtiges Transportvehikel für Schadstoffe (Zgheib et al., 2012)
- ▶ Partikel* in Regenwasser höher belastet als Sedimente und Partikel im Fluss (Zgheib et al., 2012)

* Partikel >0.7 µm wurden untersucht

PAKs =Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

APnEOs = Alkylphenoethoxylate

3.2.2 Landnutzungsbedingte und witterungsbedingte Einflussfaktoren

Für die Feststellung landnutzungsbedingter Einflussfaktoren auf den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen ist die Untersuchung und der Vergleich verschiedener Siedlungsgebiete (Wicke et al., 2017; Zgheib et al., 2012) bzw. die Untersuchung verschiedener Quellen und Eintragspfade innerhalb eines Flusseinzugsgebiets notwendig (Wittmer et al., 2010). Wittmer et al. (2010) konnten durch ein umfassendes Monitoring in einem Einzugsgebiet (EZG) mit gemischter Landnutzung und der Erstellung von Konzentrations-Abfluss-Beziehungen die Eintragsdynamiken und -quellen von Bioziden sowie landwirtschaftlich eingesetzten Pestiziden entschlüsseln. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden TextBox zusammengefasst.

Im Rahmen des Projektes „OgRe“ (Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins; Wicke et al., 2017) wurde das Ausmaß der Belastung durch den Regenwasserablauf der Regenwasserkanäle unterschiedlicher Einzugsgebietstypen (Altbau, Neubau, Gewerbe, Einfamilienhäuser, Straßenablauf) für Berlin untersucht (Wicke et al., 2017). Dabei bestanden bei einem Großteil der detektierten Mikroverunreinigungen deutliche Unterschiede zwischen den Konzentrationen der EZGs.

Weitere Ergebnisse zu anthropogenen, landnutzungsbedingten Einflussfaktoren auf Konzentrationen von Mikroverunreinigungen sind in der TextBox zusammengefasst.

Landnutzungsbedingte Einflussfaktoren

- ▶ Urbane Anwendung von Bioziden wichtige Eintragsquelle übers ganze Jahr auch während Trockenwetterperioden (Phillips & Bode, 2004; Wittmer et al., 2010)
- ▶ Saisonal begrenzte Peaks landwirtschaftlicher Pestizide nach Regenereignissen und durch unsachgemäße Entsorgung ins Kanalnetz (Beckers et al., 2018; Phillips et al., 2004; Wittmer et al., 2010)
- ▶ Zufällige Belastungsspitzen durch unsachgemäße Anwendung und Entsorgung von Bioziden (Beckers et al., 2018; Wittmer et al., 2010)
- ▶ Starke Abhängigkeit der Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen von der Stadtstruktur (Wicke et al., 2021; Wicke et al., 2017):
 - Positive Korrelation zwischen DEHP Konzentrationen und Verkehrsdichte; PAKs dominierend in Gebieten mit hoher Straßendichte
 - Flammschutzmittel erhöht in Gewerbegebieten
 - Pestizide erhöht in Gebieten mit Einfamilienhäusern
- ▶ Krankenhäuser und Schlachtbetriebe sind besondere relevante Quelle für Resistenzen, teils auch für Resistenzen gegen Reserveantibiotika (Exner et al., 2020)

Die Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen in Regenwasserabflüssen können in Abhängigkeit von der Intensität, Dauer und Menge des Regenereignisses sowie von den Witterungsbedingungen vor dem Regenereignis stark variieren. In urbanen Regionen können kurze Regenfälle zu erhöhten Stoffkonzentrationen führen (Krein et al., 2013). Insbesondere in kleinen EZGs mit angeschlossener versiegelter Fläche wurden sogenannte *first flush* Effekte beobachtet. Der *first flush* repräsentiert unmittelbaren Oberflächenabfluss und führt in der Regel zu kurzen aber hohen Spitzen der Schadstoffkonzentration (Wicke et al., 2017). Durch (lang) anhaltenden Niederschlag können sich wiederum ereignisbezogene Stoffkonzentrationen durch kontinuierliche Auswaschung in diesen Gebieten verringern (Krein et al., 2013).

Der Eintrag organischer Mikroverunreinigungen kann auch saisonalen Schwankungen unterliegen. Dies gilt nicht nur für landwirtschaftlich eingesetzte Pestizide, sondern konnte auch für einige Arzneimittelrückstände nachgewiesen werden. Hier können ein saisonal variierendes Konsumverhalten sowie eine saisonal unterschiedliche Reinigungsleistung der Kläranlagen eine Rolle spielen (Bijlsma et al., 2021; Vieno et al., 2005).

4 Probenahme und Monitoringstrategie

4.1 Auswahl der Untersuchungsregionen

Das Monitoring zum Eintrag von Mikroverunreinigungen und Resistenzen über Kläranlagen, Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen wurde in drei Regionen durchgeführt, wobei Region 1 als Modellstandort zur Entwicklung der Strategie zur Probenahme, Probenaufbereitung, Analytik und Auswertung diente.

Die Standortauswahl zur Beprobung der verschiedenen Eintragspfade erfolgte anhand von Informationen zu Einleitstellen, insbesondere genehmigte Einleitmengen, sowie Zugänglichkeit, Arbeitssicherheit, Sicherungsmöglichkeiten der Probenahmegeräte und möglichst vorhandener Stromversorgung. Für die Auswahl der Regenwasserkanäle war zusätzlich die Einzugsgebietsgröße und der Versiegelungsgrad im jeweiligen Einzugsgebiet entscheidend. Diese Informationen wurden von den kooperierenden Stadtentwässerungen und Kläranlagenbetreibenden bereitgestellt.

Für die Auswahl der zwei Regionen, in die die Monitoringstrategie aus Region 1 übertragen wurde, wurden weitere Kriterien angesetzt. Diese sind in der Textbox zusammengefasst.

Kriterien zur Auswahl weiterer Modellregionen

► Siedlungsraum

Der Siedlungsraum bzw. das Einzugsgebiet der Kläranlage, RWK und MWE sollte sich von Region 1 hinsichtlich Größe (Einwohner und Einwohnergleichwerte) sowie Landnutzung (z. B. spezifische industrielle und gewerbliche Einleiter) unterscheiden.

► Geografische Nähe

Zur Gewährleistung der zeitnahen Probenahme und Wartung der Probenahmegeräte sollten die Standorte innerhalb von 2 Fahrtstunden erreichbar sein.

► Kanalsystem

Zur Beprobung eines Regenwasserkanals muss ein Teil der Region über ein Trennsystem angeschlossen sein.

Die für das Monitoring ausgewählten drei Regionen sind in Tabelle 1 charakterisiert. Region 2 stellt dabei die Stadt mit der geringsten Einwohnerzahl, der kleinsten Siedlungsfläche und der größten landwirtschaftlichen Fläche dar. Region 3 zeichnet sich durch die höchste Einwohnerzahl und den geringsten Anteil der Bevölkerung über 65 Jahre und der größten Siedlungsfläche aus. Modellregion 1 stellt für viele Parameter das Mittelfeld der beprobten Regionen dar.

Tabelle 1: Charakterisierung der ausgewählten Untersuchungsregionen

Parameter	Region 1 (Modellregion)	Region 2	Region 3
Fläche [km ²]	105	83,9	97,7
Einwohnerzahl	115.098 (Stand 31.12.2022)	43.388 (Stand 31.12.2022)	219.416 (Stand 31.12.2022)
Demografie – Bevölkerungsanteil über 65 Jahre [%]	22	23 (Angabe für Kreis)	18
Landnutzung – Siedlungsfläche [km ²]	27,5 (26,1 %)	13,5 (16,1 %)	30,3 (31 %)
Landnutzung – Verkehrsfläche [km ²]	11,3 (10,8 %)	6,5 (7,7 %)	13,7 (14 %)
Landnutzung – landwirtschaftlich [km ²]	23,7 (22,6 %)	42 (50,1 %)	40,7 (41,7 %)
Landnutzung – Industriell/gewerblich [km ²]	5,4 (5,1 %)	3,7 (4,4 %)	6,5 (6,7 %)
Landnutzung – Waldgebiete [km ²]	33,2 (31,6 %)	14 (16,5 %)	2,7 (2,8 %)
Gewässerfläche [km ²]	5,7 (5,4 %)	2,8 (3,4 %)	3,6 (3,7 %)
Abwasseranteil im Trennsystem [%]	20	26	10
Abwasseranteil im Mischsystem [%]	80	74	80
Kläranlagentyp	Biologisch	Biologisch, Sandfiltration	Biologisch

Quellen: Demografieportal (o.J.). IT.NRW.Düsseldorf (2023), Stadt Koblenz (2023)

4.1.1 Untersuchte Kläranlagen

Tabelle 2 fasst die Kenndaten der Kläranlagen der untersuchten Regionen zusammen. Die Kläranlage der Region 1 ist in zwei Anlagen unterteilt. Anlage 1 ist eine ältere Anlage, die etwa ein Drittel des Abwasserstroms behandelt. Nach Angaben der Kläranlagenbetreibenden ist die Phosphatelimination in Anlage 1 höher als in Anlage 2, wobei Anlage 2 eine höhere Effektivität hinsichtlich der Nitratelimination aufweist. Am Ablauf der Nachklärbecken der beiden Anlagen ist jeweils ein automatischer, mengenproportionaler Probennehmer im Einsatz. Zur Bearbeitung der Aufgaben in diesem Vorhaben wurden Proben an den Abläufen der Anlage 1 und 2 genommen und mengenproportional gemischt.

Die Kläranlage in Region 2 verfügt über eine Sandfiltereinheit, durch welche der Kläranlagenablauf vor Einleitung noch einmal prozessiert wird um Schwebstoffe und Fällungsprodukte zu entfernen.

Auf dem Gelände der Kläranlage der Region 3 wird seit Frühjahr 2023 eine Pilotanlage zur 4. Reinigungsstufe (Ozonung und Aktivkohle) betrieben. Die automatischen Probennehmergeräte auf der Kläranlage der Region 3 führten zeitproportionale Probenahmen durch. Dies stellt einen anderen Probenahmemodus als auf den anderen untersuchten Kläranlagen dar. Jedoch wurden nach den Untersuchungen von Toshovski (2020) zwischen zeit- und mengen- bzw. durchflussproportionalen Probenahmen keine relevanten Abweichungen bezüglich der gemessenen Konzentrationen im Kläranlagenablauf beobachtet.

Tabelle 2: Kenndaten untersuchter Kläranlagen

Parameter	Kläranlage Region 1	Kläranlage Region 2	Kläranlage Region 3
Ausbaugröße (Einwohnergleichwerte)	320.000	86.000	400.000
Reinigungsstufe	Biologisch	Biologisch Sandfiltration	Biologisch Pilotanlage mit Ozonung und Aktivkohle
Trockenwetterzufluss [m³/h]	1.000 - 1.300	740	1.790
Regenwetterzufluss [m³/h]	2.500 - 3.300	1.660	2.710
Hydraulische Verweilzeit [h]	7 - 13 (Anlage 1) 13 - 25 (Anlage 2)	33	12
Schlammalter [Tage]	11 Tage (mittleres Schlammalter, 2024)	28 Tage (2024)	10 Tage (2024)
Probenahmemodus	mengenproportional	mengenproportional	zeitproportional

Quelle: persönliche Kommunikation mit Betriebsleitungen

4.1.2 Mischwasserentlastungen

Die ausgewählten Mischwasserentlastungen in Regionen 1 und 2 waren der jeweiligen Kläranlage direkt vorgeschaltet und erhielten somit anteilig den Abwasserzufluss des gesamten Einzugsgebiets. Mischwasserentlastung 1 ist ein Regenüberlaufbecken (RÜB) (Abbildung 4). Ist die maximale

Förderleistung der Schneckenpumpen im Zulauf der Kläranlage in Region 1 erreicht, staut sich das Wasser im RÜB der Region 1. Wird die Kapazität des Beckens überstiegen, wird unbehandeltes Mischwasser in den Vorfluter abgeschlagen. Die Füllstandshöhe (1,95 m) wird mittels Ultraschallmessung von der Stadtentwässerung erfasst.

Die Mischwasserentlastung in Region 2 ist ebenfalls ein RÜB (Abbildung 5), welches im Regenfall aktiv über Schneckenhebwerke befüllt wird. Bei Erreichung des Fassungsvermögens wird das unbehandelte Mischwasser in den Vorfluter abgeschlagen.

Die Mischwasserentlastung in Region 3 (Abbildung 6) wurde aufgrund ihrer Zugänglichkeit sowie der Häufigkeit und Intensität der Abschlüge basierend auf den Erfahrungen der Stadtentwässerung ausgewählt. Anders als für die Regionen 1 und 2, die der jeweiligen Kläranlage vorgeschaltet sind und somit Abwasser aus dem gesamten EZG erhalten können, ist in Region 3 nur ein begrenztes urbanes Einzugsgebiet (219,85 ha), an untersuchte Mischwasserentlastung angeschlossen. Von den 219,85 ha Einzugsgebiet sind 102 ha befestigt. Die Kenndaten der Mischwasserentlastungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Keine der ausgewählten Mischwasserentlastungen verfügte zu Beginn des Vorhabens über eine Durchflussmessung durch die jeweilige Stadtentwässerung.

Tabelle 3: Kenndaten der ausgewählten Mischwasserentlastungen

Parameter	MWE Region 1	MWE Region 2	MWE Region 3
Typ	Regenüberlaufbecken	Regenüberlaufbecken	Stauraumkanal mit untenliegender Entlastung
Fassungsvermögen [m ³]	15.767	4.572	11.642

Abbildung 4: Mischwasserentlastung Region 1

Mischwasserentlastung in Region 1 bei aktivem Abschlag. Entlastungskanal in den Vorfluter (links). Gefülltes Regenüberlaufbecken (rechts).



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 5: Mischwasserentlastung Region 2

Ein ehemaliges Nachklärbecken wird als Regenüberlaufbecken verwendet (links). Die NIVUS Durchflussmesssensor wurde im Entlastungsrohr installiert (rechts).



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 6: Mischwasserentlastung Region 3

Ende des Entlastungsrohr der Mischwasserentlastung in Region 3 (links). Entlastungsrohr der Mischwasserentlastung mit installiertem Ansaugschlauch des automatischen Probenahmegerät (rechts).



Quelle: eigene Darstellung, BfG

4.1.3 Regenwasserkanal

Es wurden Regenwasserkanäle favorisiert, die in einem Gebiet mit gemischter Landnutzung liegen, um eine möglichst vielfältige und heterogene Anzahl von potenziellen Schadstoffquellen zu erfassen. Gebiete mit ausschließlich gewerblicher Flächennutzung wurden daher ausgeschlossen. Die verbliebenen Regenwasserkanäle wurden anhand ihrer genehmigten Einleitmengen sortiert, um die Kanäle, die einen bedeutenden Anteil an Regenwassereinleitungen darstellen, zu identifizieren. Region 3 verfügte über einen sehr geringen Anteil an durch das Trennsystem entwässertes Gebiet, sodass sich hier die Auswahl des Regenwasserkanals vor allem auf die Zugänglichkeit bezog. Die wichtigsten Daten der Regenwasserkanäle und dem zugehörigen Einzugsgebiet sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das Einzugsgebiet des Regenwasserkanals in Region 1 umfasst sowohl Wohngebiete (Mehr- und Einfamilienhäuser) also auch gewerblich genutzte Flächen und eine Bundesstraße. Der Stadtteil, in dem sich der Regenwasserkanal 1 befindet, ist zudem der bevölkerungsreichste Stadtteil der Region 1.

Tabelle 4: Kenndaten der ausgewählten Regenwasserkanäle

Parameter	RWK Region 1	RWK Region 2	RWK Region 3
Genehmigte max. Einleitmenge [l/s]	2.936	970 (gedrosselt)	110
EZG Fläche [ha]	37,11	272,77	5,21
davon befestigt [ha]	21,32	132,98	2,75
davon unbefestigt [ha]	15,79	139,79	2,46
Durchmesser Rohr an Probenahmestelle [m]	1,01	0,90	0,40

Quelle: persönliche Kommunikation Stadtentwässerungen bzw. Wirtschaftsbetriebe

In Region 2 wird das Niederschlagswasser vor Einleitung in Gewässer durch mechanische Reinigung (Sandfänge) und Klärteiche behandelt. Dem Ablauf vom Regenwasserkanal 2 ist ein Regenklärbecken mit Dauerstau (Fassungsvermögen 860 m³) und ein Regenrückhaltebecken (Fassungsvermögen 10.650 m³) vorgeschaltet. Die Probenahme wurde am Ablauf des Beckens durchgeführt (Abbildung 11).

Die Probenahmen am Regenwasserkanal 3 fanden an einer stark befahrenen Straße statt. Zum Schutz des Signalkabels und des Probenschlauchs wurde eine Kabelbrücke installiert (Abbildung 7). Während der Probenahme wurde die Probenahmestelle durch Warnkegel abgesichert.

Abbildung 7: Regenwasserkanal Region 3

Blick in den Regenwasserkanal (links). Probenahmegerät und Kabelbrücke an Regenwasserkanal (rechts).



Quelle: eigene Fotos, BfG

4.2 Monitoringkonzept

4.2.1 Literaturstudie und Expertengespräche

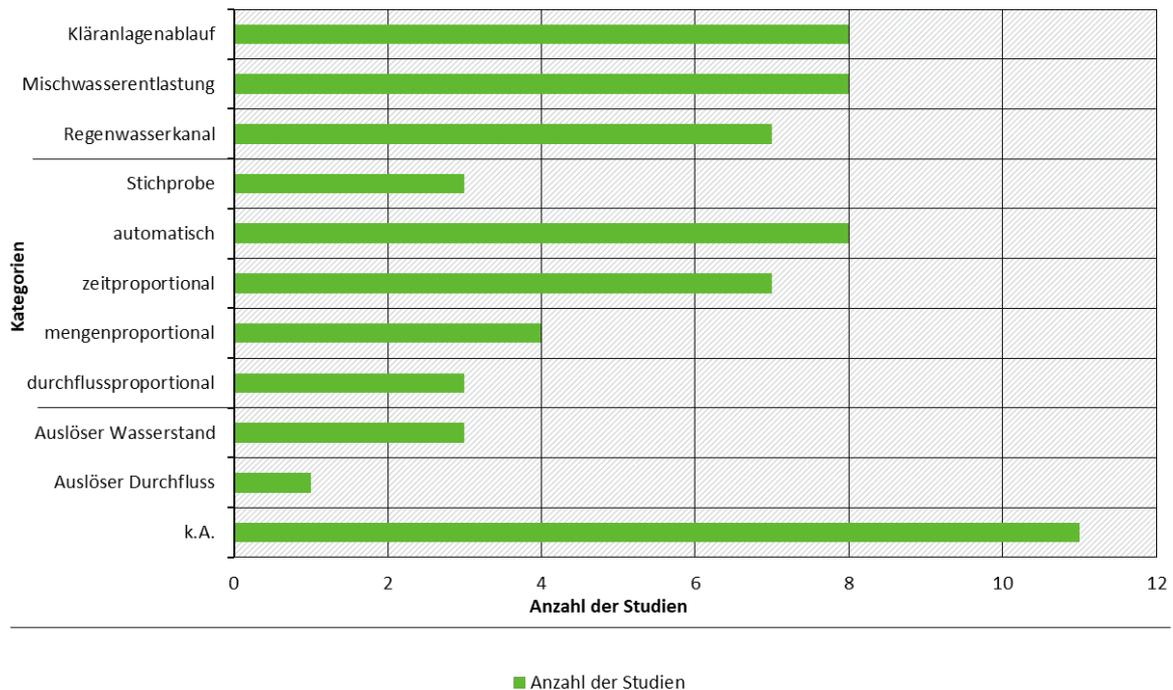
Zur Entwicklung eines Monitoringkonzepts an den Eintragspfaden Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal wurden 15 wissenschaftliche Studien hinsichtlich ihrer Monitoringkonzepte für organischen Mikroverunreinigungen und/oder Resistenzen ausgewertet (Tabelle A 1). In Abbildung 8 ist dargestellt, wie häufig verschiedene Eintragspfade untersucht wurden und wie häufig verschiedene Probenahmemodi sowie welcher Parameter als Auslöser für die ereignisbezogene Probenahme verwendet wurde. Einige Studien entnahmen Proben von mehr als einem Eintragspfad um den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen, anorganischen Schadstoffen oder (antibiotikaresistenter) Bakterien der verschiedenen Pfade ins Verhältnis zu setzen. In sieben Studien wurde eine automatische, zeitproportionale Probenahme durchgeführt. Dieser Probenahmemodus ist zur Erfassung von zeitlich aufgelösten Eintragsdynamiken geeignet. Im Falle der Erstellung von Mischproben sollten Proben jedoch mengenproportional genommen werden, um Einzelproben entsprechend des stark schwankenden Durchflusses korrekt zu gewichtigen und somit repräsentative, mittlere

Stoffkonzentrationen pro Ereignis zu ermitteln (Ort et al., 2010). Die mengenproportionale Probenahme gewichtet Teilproben je nach Durchfluss, indem das Probenahmeintervall bei höheren Durchflüssen ebenfalls erhöht wird. Diese erfordern allerdings speziell ausgestattete Probenahmegeräte. Alternativ kann aus den zeitproportionalen Proben unter Berücksichtigung von Durchflusswerten im Labor eine durchflussproportionale Mischprobe hergestellt werden (Wicke et al., 2017). In den bisher ausgewerteten Studien wurde in den meisten Fällen keine Angabe zu dem verwendeten Auslösemechanismus der automatischen Probenahme gemacht.

Zusätzlich zu den Erkenntnissen der Literaturstudie wurden im Rahmen von Kleingruppengesprächen im Juni 2021 Probenahmetechniken mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und dem UBA diskutiert. Im parallellaufenden UBA-Vorhaben am KIT (FKZ 3719 21 202 0) wurden Feststoffsammler eingesetzt, welche im Ereignisfall mengenproportionale Mischproben von bis zu 1000 L generieren können. Für die ereignisbezogene Probenahme an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanals werden die Probenehmer über Durchflussmessgeräte gesteuert.

Abbildung 8: Auswertung der Literaturstudie hinsichtlich des Monitoringkonzepts

Auswertung 15 wissenschaftlicher Studien und Berichten zu Standorten, Methodik und Auslösemechanismen der Probenahme



Quelle: eigene Darstellung, BfG

4.2.2 Probenahmen in Kläranlagenabläufen

Die Probenahme am Kläranlagenablauf zur Untersuchung organischer Mikroverunreinigungen wurden in Anlehnung an das Forschungsprojekt „Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer“ (Lambert et al., 2014) durchgeführt. Dabei wurden über fünf aufeinanderfolgende Tage (Wochenenden aus Gründen der Zugänglichkeit ausgeschlossen) 24 - Stundenmischproben von den automatischen Probenahmegeräten an den Abläufen der Kläranlagen genommen. Die Probenahmegeräte waren mit einer aktiven Kühlung ausgestattet, sodass die Proben bis zur Abholung bei 4°C gelagert wurden. Mindestens zwei Liter einer 24-Stundenmischprobe wurden täglich abgeholt und in die Labore der BfG zur weiteren Bearbeitung gebracht. Für die chemische Analytik organischer Mikroverunreinigungen, von Metall(oid)en sowie gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) sowie für molekular- und mikrobiologische

Untersuchungen wurden Aliquote jeder 24-Stundenmischprobe sofort nach Eingang im Labor bearbeitet, um Veränderungen der Probe vorzubeugen. Die nicht bearbeitete Rückstellprobe wurde bis zur Beendigung der 5-Tagesprobenahme eingefroren. Anschließend wurden die 24 - Stundenmischproben, getrennt nach Trocken- und Regenwetter, zu einer 5-Tagesmischprobe von 8-10 L zusammengeführt. Da in der wöchentlichen Mischprobe nur Trockenwetterproben zusammengeführt wurden, handelt es sich um Trockenwettermischproben. Die 24 - Stundenmischproben wurden nach den entsprechenden täglichen Abflüssen anteilig gemischt. Die 5-Tagesmischprobe wurde für die Gewinnung von Schwebstoffen und für die PAK Analytik genutzt. Zudem wurden die täglich bearbeiteten Aliquote für Metall-, DOC- und TOC-Analytik zu einer 5-Tagesmischprobe vereinigt. Im Falle eines Regenwettertages während der fünftägigen Probenahme wurde diese Probe gesondert analysiert und nicht in die 5-Tagesmischprobe integriert.

An der Kläranlage der Region 1 wurde die 5-Tagesprobenahme über die Zeit des Vorhabens viermal wiederholt um verschiedene Jahreszeiten abzudecken und die Repräsentativität zu erhöhen.

4.2.3 Ereignisbezogene Probenahmen an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen

Die Proben für die chemische und biologische Analytik aus Regenwasserkanälen und Mischwasserentlastungen wurden mittels mobiler, automatischer Probenahmegeräte genommen. Die an der BfG verfügbaren Geräte können zeitproportional Proben ziehen, die in bis zu 24 Einzelflaschen gesammelt werden. Zudem wurde ein Prototyp (Fassprobenahmegerät) zur Entnahme großvolumiger Mischproben (max. 240 L) entwickelt. Große Probevolumen werden vor allem zur Gewinnung einer für die chemische Analytik ausreichenden Feststoffmenge benötigt. Die Eignung dieses Probenahmegerätes wurde an der Mischwasserentlastung in Region 1 überprüft, da eine dauerhafte Stromversorgung nur hier möglich war.

Im Folgenden werden die Probenahmegeräte vorgestellt sowie die Konzepte der ereignisbezogenen Probenahme an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen erläutert.

4.2.3.1 Vergleich der Probenahmegeräte

Der BfG standen in diesem Vorhaben Probenahmegeräte der Firma MAXX zur Verfügung (Abbildung 9). Beide Modelle wurden während der Vortests gleichzeitig an der Mischwasserentlastung 1 verwendet. Nach Abschluss der Testphase wurde die grundsätzliche Eignung des Fassprobennehmers für weitere Standorte evaluiert.

4.2.3.1.1 24-Flaschenprobenahmegerät

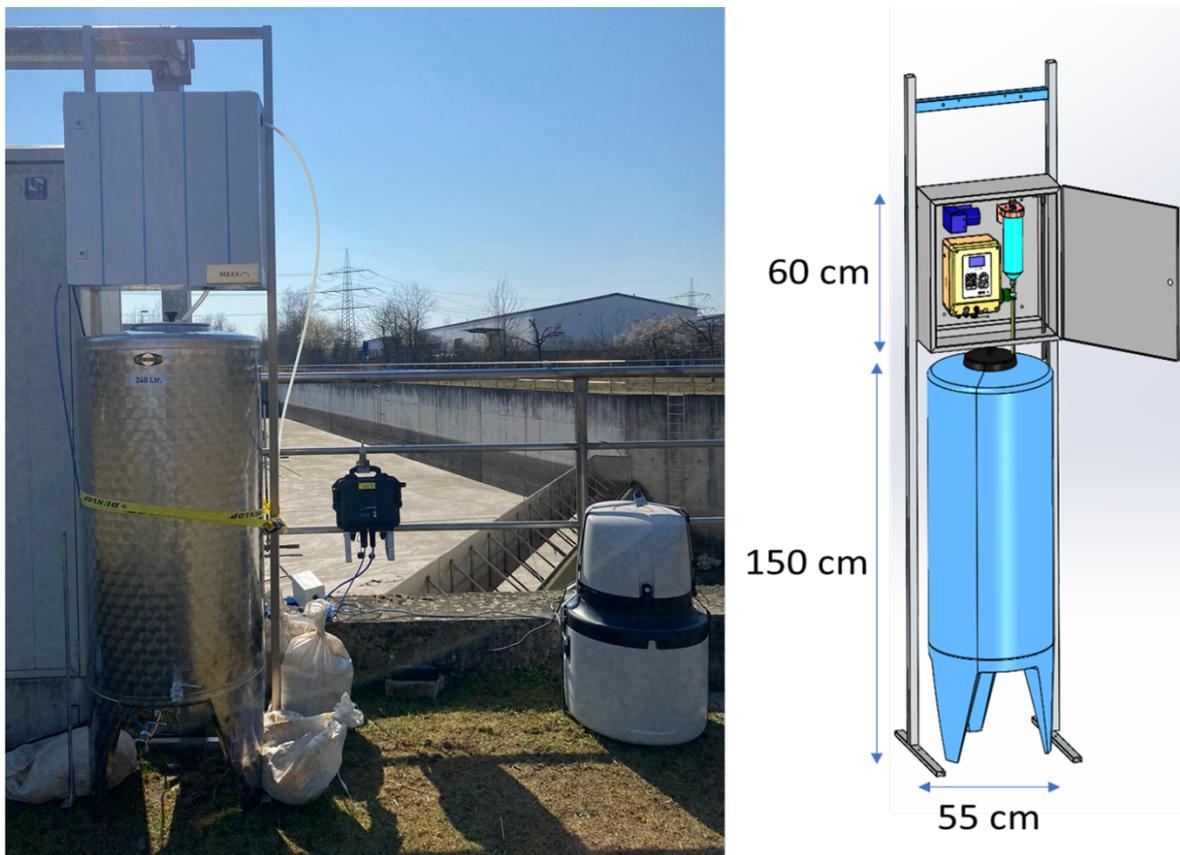
Das Modell P6 L (MAXX GmbH) kann mit bis zu 24 Einzelflaschen bestückt werden. Diese Gefäße bestehen aus Glas und haben ein Volumen von jeweils 350 mL. Daraus ergibt sich ein Gesamtvolumen des Probennehmers von 8,4 L. Aus Transportgründen konnten die Flaschen jedoch nur mit je 300 mL gefüllt werden, sodass sich ein Gesamtvolumen von 7,2 L ergab. Der Probennehmer wurde umgerüstet, um anstelle eines PVC-Schlauches einen PTFE-Schlauch verwenden zu können. PTFE ist chemisch inert und verringert so die Kontamination der Probe. Die Proben wurden nach einer initialen Auslösung des Durchflussmessgerätes zu Beginn eines Ereignisses zeitproportional genommen und im Labor anschließend basierend auf den Durchflussdaten gewichtet zu einer mengenproportionalen Mischprobe vereinigt. Der systematische Fehler dieses Vorgehens ist ähnlich wie bei der direkten mengenproportionalen bzw. durchflussproportionalen Probenahme im Feld, hat aber den Vorteil, dass nachträglich Fehler durch kurzzeitige Messausfälle der Durchflussmessung kompensiert werden können (Wicke et al., 2021).

4.2.3.1.2 Fassprobenahmegerät

Basierend auf dem Konzept des Feststoffsammlers des KIT („Qualitative Untersuchung von Mischwasserentlastungen in Bayern“; Nickel & Fuchs, 2020) wurde in Zusammenarbeit zwischen der Firma MAXX und der BfG ein Fassprobenahmegerät als Sonderanfertigung entworfen. Diesem Fassprobennehmer diente die Steuereinheit des Modells TP 5 W als Grundlage, welches in einen Schrank aus Glasfaser verstärktem Kunststoff mit den Maßen H 600 mm x B 600 mm x T 200 mm eingebaut ist. Dieser Schrank wurde an einem, in der Höhe verstellbaren, Gestell befestigt und konnte daher in Kombination mit unterschiedlich hohen Probenbehältern verwendet werden. In diesem Vorhaben wurde ein 240L-Metallfass aus der Lebensmitteltechnik verwendet. Die Sonderanfertigung besaß eine leistungstärkere Pumpe als ein Standardmodell, um Saughöhen bis 8 m realisieren zu können. Diese Höhenunterschiede müssen häufig bei Probenahme an Kanalschächten überwunden werden. Zum Dosieren der Teilproben wurde bei beiden Probennehmern ein Vakuumsystem verwendet, welches mehrere Vorteile gegenüber einer Peristaltikpumpe bietet. So kann das Probevolumen genauer abgemessen werden, es gibt weniger Verschleiß und das Freiblasen des Schlauches vor und nach der jeweiligen Probenahme kann schneller ablaufen. Aufgrund der Größe der Dosiergefäße konnten die Teilproben beim P6 L maximal 350 mL umfassen, bei der Sonderanfertigung waren es 1000 mL

Abbildung 9: Zur Verfügung stehende Probenahmegeräte

Fassprobenahmegerät und 24-Flaschenprobenahmegerät aufgebaut an der Mischwasserentlastung in Region 1 (links). Schematische Zeichnung des Fassprobenahmegeräts (rechts).



Quelle: Foto (BfG), schematische Zeichnung (MAXX GmbH)

Die Vor- und Nachteile der beiden Probenahmegeräte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Während das Fassprobenahmegerät den grundsätzlichen Vorteil der Gewinnung großer Probenahmevolumen bot, die besonders die Analytik von partikelgebundenen Mikroverunreinigungen begünstigte, und die nachträgliche Erstellung einer mengenproportionalen Mischprobe im Labor wegfiel, war das System sehr

anfällig bezüglich der Messauffälle des Durchflussmessgerätes. Diese Ausfälle konnten auf starke Verwirbelungen, die durch das hohe Gefälle an der Abschlagskante entstanden und die Ultraschallmessung störten, zurückgeführt werden. Auch nach einer Verlegung des Sensors an eine von der Abschlagskante entferntere Stelle konnten die Messausfälle besonders bei hohen Fließgeschwindigkeiten nicht vollständig behoben werden. Zudem war die Reinigung des Fasses sehr aufwendig und erforderte einen Wasseranschluss vor Ort. Die Glasflaschen des 24-Flaschenprobenahmeegeräts wurden im Vergleich dazu nach jeder Probenahme in einer Spülmaschine und mit organischen Lösemitteln gespült und bei 500°C ausgeheizt. Diese Reinigung war für das Fass nicht möglich. Aufgrund dieser technischen Nachteile und der geringeren Mobilität wurde entschieden, die ereignisbezogenen Probenahmen mit den 24-Flaschenprobenahmeegeräten durchzuführen.

Tabelle 5: Vorteile und Nachteile der zur Verfügung stehenden Probenahmeegeräte

Probenahmeegerät	Vorteile	Nachteile
24-Flaschen-probenahmeegerät	<p>Portabel und mobil</p> <p>Akkubetrieb möglich</p> <p>Gewinnung diskreter Einzelproben zur Erfassung von Schadstoffdynamiken und Maximalkonzentrationen innerhalb eines Ereignisses</p>	<p>Geringeres Gesamtvolumen</p> <p>Geringes Probenvolumen bei sehr kurzen Ereignissen</p>
Fassprobenahmeegerät	<p>Gewinnung größerer Probenvolumen auch bei kleineren Ereignissen möglich</p> <p>Keine nachträgliche Erstellung mengenproportionaler Mischproben im Labor notwendig</p>	<p>Größerer Aufwand bei Transport und Installation</p> <p>Stromversorgung notwendig (kein Akkubetrieb)</p> <p>Fehlerhafte Erstellung der Mischprobe durch Messauffälle der Durchflussmessung</p> <p>Keine Probenahme diskrete Einzelproben möglich</p> <p>Erschwerte Reinigung des Fasses zwischen Probenahmen</p>

4.2.3.2 Durchführung ereignisbezogener Probenahmen

An den Regenwasserkanälen und an den Mischwasserentlastungen kam der in Kapitel 4.2.3.1 erwähnte 24-Flaschenprobenahmeegerät der Firma MAXX zum Einsatz. In Kombination mit zeitlich hochaufgelösten Durchflussdaten aus mobilen Durchflussmessgeräten (NivuFlow Mobile 750, NIVUS GmbH), konnten anschließend im Labor mengenproportionale Ereignismischproben erzeugt werden. Der Durchfluss wurde über die Messung des Wasserstands (Drucksonde) und der Fließgeschwindigkeit (Ultraschallsensor) - beides integriert in einem Keilsensor - ermittelt (Abbildung 10). Das Durchflussmessgerät löste zudem die Probenahme nach Erreichung eines für jede Messstelle individuell festgelegten Schwellenwerts über einen Impuls aus. Bei Erhalt des Impulses startete das

Probenahmegerät ein zeitproportionales Programm und nahm die erste Teilprobe. Die Projektmitarbeitenden wurden per SMS, die bei Beginn der Probenahme über das Probenahmegerät versendet wurde, über das Ereignis informiert. Nach Ende des Abschlagsereignisses wurden die Einzelflaschen aus dem Probenahmegerät gekühlt ins Labor transportiert, zu einer durchflussproportionalen Ereignismischprobe vereinigt und für die einzelnen chemischen und molekular- und mikrobiologischen Analysen aliquotiert.

Abbildung 10: Installierte Keilsensoren für die Durchflussmessung

Keilsensor im Regenwasserkanal der Region 1 (links). Sensor im Entlastungskanal der Mischwasserentlastung der Region 1 (rechts). Die Sandsäcke dienten der Anstauung während der Kalibration des Sensors.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Der Gesamtaufbau der Probenahmetechnik für die ereignisbezogene Probenahme ist in Abbildung 11 exemplarisch für den Regenwasserkanal 2 dargestellt. Die Öffnung der Probenahmeschläuche wurde durch Siebkörbe vor Vorstopfung durch grobe Verschmutzungen geschützt.

Abbildung 11: Aufbau der Probenahmetechnik für ereignisbezogene Probenahmen

Komponenten der ereignisbezogenen Probenahme exemplarisch dargestellt am Regenwasserkanal (Region 2)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Basierend auf der an der Mischwasserentlastung und dem Regenwasserkanal in Region 1 beobachteten Ereignisdauer und Dynamik wurden zeitproportionale Probenahmeprogramme entwickelt. Die Ereignisse an der Mischwasserentlastung dauerten in der Regel zwei bis zehn Stunden, dabei wurden die höchsten Abflüsse, bis auf wenige Ausnahmen, in den ersten Stunden des Abschlagsereignisses verzeichnet. Aufgrund dieser Dynamik wurden vier miteinander verkettete Programme definiert, die nacheinander durchgeführt wurden (Tabelle 6). Mit Dauer des Ereignisses wurde das Probenahmeintervall länger. Insgesamt hatte das Probenahmeprogramm für die Mischwasserentlastungen eine Dauer von ca. 13 Stunden. Die Ereignisse in den Regenwasserkanälen waren deutlich kürzer, sodass nur ein zeitproportionales Programm mit kurzen Probenahmeintervallen durchgeführt wurde (Tabelle 7). Die Gesamtdauer des Programms betrug ca. 2,4 Stunden.

Tabelle 6: Zeitproportionales Probenahmeprogramm an Mischwasserentlastungen

Einstellungen des zeitproportionalen Programms an den automatischen Probenahmegeräten an Mischwasserentlastungen. Die vier Programme wurden nacheinander durchgeführt.

Parameter	Programm 1	Programm 2	Programm 3	Programm 4
Intervall [min]	3	5	10	15
Fülldauer [min]	18	30	60	90
Proben pro Flasche	6	6	6	6
Flaschenzuordnung	Flasche 1 bis Flasche 11	Flasche 12 bis Flasche 19	Flasche 20 bis Flasche 23	Flasche 24

Tabelle 7: Zeitproportionales Probenahmeprogramm an Regenwasserkanälen

Einstellungen des zeitproportionalen Programms an den automatischen Probenahmegeräten an Regenwasserkanälen.

Parameter	Programm 1
Intervall [min]	2
Fülldauer [min]	6
Proben pro Flasche	3
Flaschenzuordnung	1-24

4.2.4 Probenahmezeitpunkte

Neben den durchgängigen Probenahmen in der Region 1 wurden zwei weitere Modellregionen ausgewählt, in die das Monitoringkonzept übertragen wurde. Aufgrund der technischen und personellen Kapazitäten wurden die zusätzlichen Modellregionen nacheinander beprobt. Die Hauptphase des Monitorings in Region 1 dauerte von Oktober 2022 bis Dezember 2023. In diesem Zeitraum wurden vom 09.08. - 15.08.2022, 24.02 - 02.03.2023, 14.06. - 20.06.2023 und 08.10. – 12.10.2023 Probenahmen am Kläranlagenablauf durchgeführt. Die erste Probenahmewoche diente dabei hauptsächlich Voruntersuchungen. Der Probenahmezeitraum in Region 2 lief von Mitte April bis Ende August 2023 mit einer Probenahmewoche am Kläranlagenablauf vom 14.06. – 20.06.2023. In Region 3 fanden die Probenahmen von Mitte September bis Mitte Dezember 2023 und die Kläranlagenbeprobung in der Woche vom 08.10. – 12.10.2023 statt.

5 Analytische Methoden

5.1 Chemische Analytik

5.1.1 Substanzauswahl

Für die chemische Analytik wurden organische Mikroverunreinigungen ausgewählt, die mit der Bildung von antibiotikaresistenten Bakterien in Verbindung gebracht werden, sowie Mikroverunreinigungen und anorganische Schadstoffe, welche das Eintragungsgeschehen über unterschiedliche Emissionsquellen beschreiben. Die Auswahl basierte dabei auf Erkenntnissen der Literaturstudie, themenverwandten UBA-Vorhaben und regulatorischen Anforderungen und wurde in Rücksprache mit dem UBA abgestimmt. Die Auswahlkriterien sind in der Textbox zusammengefasst und im Folgenden näher erläutert. In Tabelle 8 sind den ausgewählten Mikroverunreinigungen und Metall(oid)en die entsprechenden Auswahlkriterien zugeordnet.

Auswahlkriterien

- ▶ Kriterium I: Stellvertretersubstanz für unterschiedliche Quellen und Anwendungsbereiche
- ▶ Kriterium II: Stellvertretersubstanzen für Abwasserbehandlung
- ▶ Kriterium III: Substanzen, die mit Antibiotikaresistenzen in Verbindung gebracht werden
- ▶ Kriterium IV: Regulatorische Priorisierung von Substanzen
- ▶ Kriterium V: Überschneidung mit parallellaufenden UBA-Vorhaben

Durch eine Literaturstudie wurden zunächst Stellvertretersubstanzen identifiziert, welche verschiedene Quellen zuverlässig und möglichst eindeutig widerspiegeln. Als Quellen wurden kommunales Abwasser (Kriterium Ia) sowie urbaner (Kriterium Ib) und landwirtschaftlicher (Kriterium Ic) Oberflächenabfluss unterschieden. Die Auswahl sollte dabei Substanzen aus verschiedenen Anwendungsbereichen abdecken. Es wurden daher u.a. Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel (PSM), Biozide, Lebensmittelinhaltsstoffe und Industriechemikalien mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten berücksichtigt. In der Gruppe der Arzneimittel wurden Substanzen ausgewählt, die möglichst kontinuierlich über den Verlauf eines Jahres eingenommen werden und hohe Verbrauchsmengen aufweisen (z. B. Carbamazepin, Diclofenac). In die Auswahl wurde auch N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylendiamin-chinon (6PPD-Chinon) aufgenommen, welches von Tian et al. (2021) als hoch toxische Substanz gegenüber Silberlachsen identifiziert wurde. 6PPD-Chinon ist das Oxidationsprodukt des Antioxidationsmittels N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylendiamin (6PPD). Der in Autoreifen verwendete Stoff kann über Oberflächenabfluss während Regenereignissen in Gewässer gelangen (Johannessen et al., 2021). Jedoch liegen zu diesem Stoff bisher wenige Umweltdaten und Informationen zur Relevanz der verschiedenen Eintragungspfade vor.

Weiterhin wurden organische Mikroverunreinigungen ausgewählt, die Einträge von unbehandeltem (Kriterium IIa) oder behandeltem (Kriterium IIb) Abwasser anzeigen. Dabei wurden für behandeltes Abwasser Mikroverunreinigungen ausgewählt, die nicht bzw. nur geringfügig während der Abwasserbehandlung durch Abbau oder Sorption entfernt werden. Des Weiteren wurden leicht abbaubare Mikroverunreinigungen sowie einige Ausgangsstoffe und deren zugehörige Transformationsprodukte ausgewählt, z. B. Valsartan und Valsartansäure oder Gabapentin und Gabapentin-lactam, um Auswirkungen des unterschiedlichen Grades der Abwasserbehandlung über die verschiedenen Eintragungspfade auf den Stoffeintrag zu untersuchen.

Um die Verbindung zu Antibiotikaresistenzen in diesem Projekt herstellen zu können, wurden verschiedene Antibiotika in die Auswahl aufgenommen (Kriterium III).

Des Weiteren wurden organische Mikroverunreinigungen mit regulatorischer Relevanz einbezogen (Kriterium IV). Dabei wurden die Substanzlisten der EU-WRRL (2000/60/EG) sowie der Umweltqualitätsnormen-Richtlinie (UQN-RL, 2013/39/EU) berücksichtigt, deren 45 prioritäre Stoffe neben 67 flussgebietspezifischen Stoffen in die Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016) übernommen wurden. Des Weiteren wurden Stoffe der EU Beobachtungsliste (EU Watch List; Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission) sowie Antibiotika unter der AWaRe-Liste berücksichtigt (WHO, 2019).

Um die Möglichkeit eines Datenaustauschs und -vergleichs zu gewährleisten, wurde eine gewisse Überschneidung in der Substanzauswahl zu abgeschlossenen und parallellaufenden Vorhaben des KIT angestrebt. Daher wurden Substanzen, welche häufig im Rahmen der abgeschlossenen Projekte „Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen“ (Toshovski et al., 2020) und „Qualitative Untersuchung von Mischwasserentlastungen in Bayern“ (Nickel & Fuchs, 2020) detektiert wurden bzw. in aktuellen Projekten („Weiterentwicklung der deutschlandweiten Bilanzierung der Einträge von Spurenstoffen und Bewertung von Reduzierungsmaßnahmen“, FKZ 3719212020 und „Einträge von Bioziden in Gewässer über Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen und die Auswirkungen auf die Gewässerqualität“, FKZ 3721634020) untersucht werden, hinzugefügt (Kriterium V).

Tabelle 8: Substanzauswahl für die chemischen Untersuchungen

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
1,2-Benzisothiazol-3-on (BIT)	2634-33-5	Mikrobiozides/ fungizides Konservierungsmittel – bzw. Desinfektionsmittel (Biozid)	Ia/Ib, V	
16EPA-PAK		Produkte aus Verbrennungsprozessen	III, IV, V	Phenantren OGewV (Anlage 6); OGewV (Anlage 8); hohe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020 und Nickel & Fuchs, 2020)
2-n-Octyl-4-isothiazol-3-on (OIT)	26530-20-1	Mikrobiozides/ fungizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ia/Ib, V	
3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat (IPBC)	55406-53-6	Fungizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ib	
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylendiamin-chinon (6PPD-Chinon)	2754428-18-5	Oxidationsprodukt des Antioxidationsmittels 6PPD (Reifenabrieb, Industriechemikalie)	Ib	aktuelle Forschung, fischtoxisch (insb. für bestimmte Salmonidenarten)

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
Acesulfam	55589-62-3	Süßstoff (Lebensmittelinhaltsstoff)	Ia, V	
Acetamidrid	135410-20-7	Insektizid (Biozid, PSM)	IV, V	Watch List (Revision 2015 und 2018)
Amoxicillin	26787-78-0	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III, IV, V	Watch List (Revision 2018 und 2020)
Ampicillin	69-53-4	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Atrazin	1912-24-9	Herbizid (PSM-Altlast); möglicherweise Grundwassereintrag	Ic, IV, V	OGewV (Anlage 8); geringe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020)
Benzotriazol	95-16-9	Korrosionsschutzmittel (Industriechemikalie)	Ia, IIb	hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
1-Hydroxybenzotriazol (Benzotriazol-1-OH)	2592-95-2	Korrosionsschutzmittel TP (Industriechemikalie)	Ia	
4-Hydroxybenzotriazol (Benzotriazol-4-OH)	26725-51-9	Korrosionsschutzmittel TP (Industriechemikalie)	Ia	
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker (Arzneimittel H)	Ia	
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum (Arzneimittel H)	Ia, IIb, V	Hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH)	35079-97-1	Arzneimittel TP	Ia	
10,11-Dihydro-10-hydroxycarbamazepin (CBZ-10-OH)	29331-92-8	Arzneimittel TP	Ia	
Carbendazim	10605-21-7	Fungizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ia/IIb, IV, V	OGewV (Anlage 6); hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
Cefazolin	25953-19-9	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Cefixim	125110-14-7	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Cefoperazon	113826-44-1	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Cefpodoxim	80210-62-4	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Cefuroxim	55268-75-2	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Chlortetracyclin	64-72-2	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Ciprofloxacin	85721-33-1	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III, IV, V	Watch List (Revision 2018 und 2020)
Clarithromycin	81103-11-9	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III, IV, V	Watch List (Revision 2015 und 2018)
Clindamycin	18323-44-9	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III, IV	Watch List (Revision 2022)
Diclofenac	15307-79-6	Nichtsteroidales Antirheumatikum (Arzneimittel)	Ia, IIb, V	hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
Dicloxacillin	13412-64-1	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Diuron	330-54-1	Herbizides, algizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ib, IV, V	OGewV (Anlage 8); hohe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020)
Doxycyclin	24390-14-5	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Epoxiconazol	133855-98-8	Fungizid (PSM-Altlast)	Ib, IV	OGewV (Anlage 6)
Erythromycin	114-07-8	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III, IV, V	Watch List (Revision 2015 und 2018)
Fenpropimorph	67564-91-4	Fungizid (PSM-Altlast)	Ib, IV	OGewV (Anlage 6)

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
<p><i>Flammschutzmittel, phosphororganisch:</i> Tri-n-butylphosphat (TnBP), Tri-iso-butylphosphat (TiBP); Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCPP); Triethylphosphat (TEP); Triphenylphosphat (TPP); Triphenylphosphanoxid (TPPO); Trichlorethylphosphat (TCPP); Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)</p>		Flammschutzmittel, Weichmacher (Industriechemikalien)	la/lb	
Furosemid	54-31-9	Schleifendiuretikum (Arzneimittel H/V)	la	
Gabapentin	60142-96-3	Antiepileptikum (Arzneimittel H)	la, V	
Gabapentin-lactam	64744-50-9	Arzneimittel TP	la	
Ibuprofen	15687-27-1	Nichtsteroidales Antirheumatikum (Arzneimittel H)	la, IIa, V	
Imazalil	35554-44-0	Fungizid (PSM)	Ic, IV	Watch List (Revision 2020 und 2022)
Imidacloprid	138261-41-3	Insektizid (Biozid, Arzneimittel V)	la/Ic, IV, V	OGewV (Anlage 6)
Isoproturon	34123-59-6	Herbizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ib, IV, V	OGewV (Anlage 8); geringe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020)
Koffein	58-08-2	Lebensmittelinhaltsstoff	la, IIa	
Lamotrigin	84057-84-1	Antiepileptikum (Arzneimittel H)	la, IIb	
Lidocain	137-58-6	Lokalanästhetikum (Arzneimittel H/V)	la, IIb	
Mecoprop	93-65-2	Herbizid (PSM)	Ib/Ic	OGewV (Anlage 6); auf Rasenflächen

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
				angewendet; hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
<i>Metall(oid)e:</i> Al, As, Pb*, Cd*, Cr, Fe, Cu, Mn, Ni*, Se, Ag, Zn		Industrie, Bauwerke, Verkehr, geogene Quellen, Bergbau	III, IV, V	Teils <u>OGewV</u> (Anlage 6); *OGewV (Anlage 8); Verdacht auf Resistenzbildung; hohe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020 und Nickel & Fuchs, 2020)
Metamitron	41394-05-2	Herbizid (PSM)	Ic	
Metazachlor	67129-08-2	Herbizid (PSM)	Ic, IV	OGewV (Anlage 6)
Metazachlor - Ethansulfonsäure (ESA)	172960-62-2	Herbizid TP	Ic	
Metolachlor	51218-45-2	Herbizid (PSM)	Ic, IV, V	OGewV (Anlage 6); geringe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
Metolachlor ESA	947601-84-6	Herbizid TP	Ic	
Metolachlor - Oxalsäure (OA)	152019-73-3	Herbizid TP	Ic	
Metoprolol	56392-17-7	Betablocker (Arzneimittel H)	Ia, V	hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
Metronidazol	443-48-1	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Moxifloxacin	186826-86-8	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	21312-10-7	Arzneimittel TP	Ia	

Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
Naproxen	22204-53-1	nichtsteroidales Antirheumatikum (Arzneimittel H)	Ia, IIa	
Ofloxacin	82419-36-1	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III, IV	Watch List (Revision 2022)
Oxacillin	7240-38-2	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Oxypurinol	2465-59-0	Arzneimittel TP	Ia, V	
Oxytetracyclin	2058-46-0	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Penicillin V	132-98-9	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Propiconazol	60207-90-1	Fungizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ib, IV, V	OGewV (Anlage 6)
<i>Quartäre Ammoniumverbindungen (QAVs):</i> Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC-C10); Benzalkoniumchlorid (BAC-C10 und BAC-C14); Alkyltrimethylverbindungen (ATMAC-C16 und ATMAC-C18)		Konservierungsmittel, Desinfektionsmittel (Biozid)	Ia, III	
Saccharin	81-07-2	Süßstoff (Lebensmittelinhaltsstoff)	Ia, IIa	
Sucralose	56038-13-2	Süßstoff (Lebensmittelinhaltsstoff)	Ia, IIb	
Sulfamethoxazol	723-46-6	Antibiotikum (Arzneimittel (H/V)	IIa, III, V	Watch List (Revision 2020 und 2022)
Sulfapyridin	144-83-2	Antibiotikum (Arzneimittel H)	III	
Tebuconazol	107534-96-3	Fungizid (PSM), Fungizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ib/c, IV, V	Watch List (Revision 2020 und 2022)
Terbuthylazin	1219798-52-3	Herbizid (PSM)	Ic, IV, V	OGewV (Anlage 6); hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)

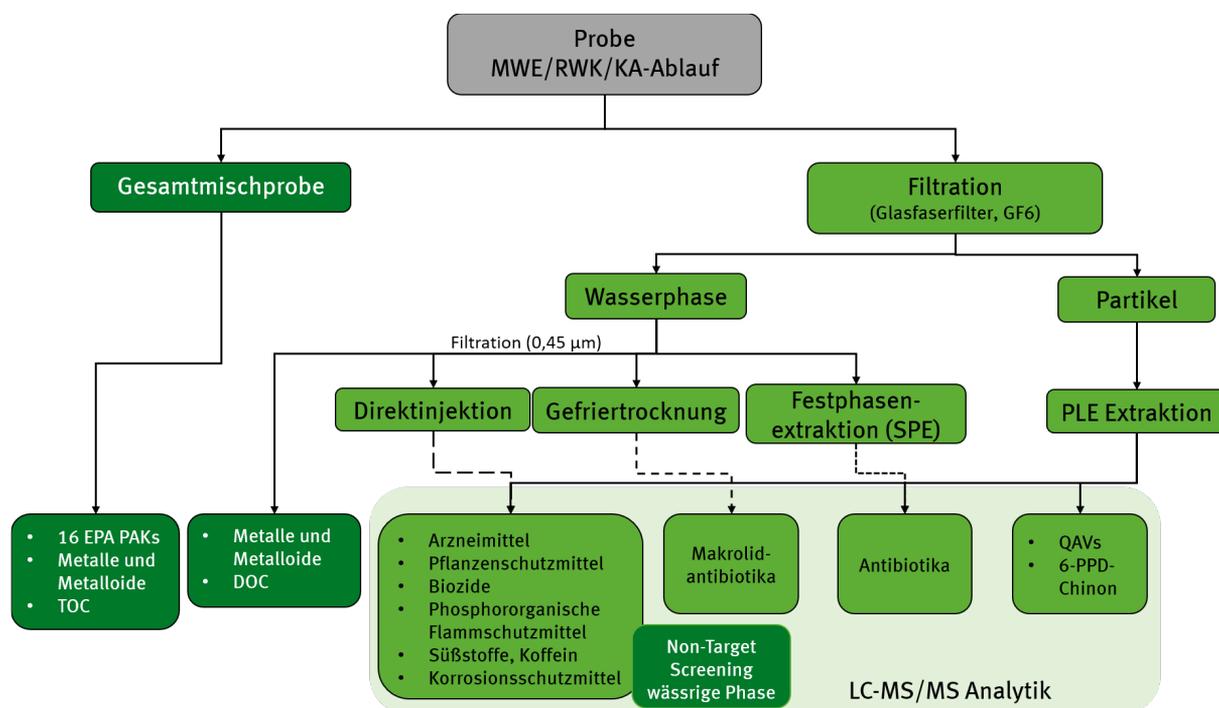
Substanz	CAS	Anwendungsbereich (Gruppe)	Zuordnung zu Kriterien	Weitere Infos
Terbutryn	886-50-0	Herbizid (PSM), Algizides Konservierungsmittel (Biozid)	Ia/Ib, IV, V	OGewV (Anlage 8); hohe Positivbefunde (Toshovski et al., 2020 und Nickel & Fuchs, 2020)
Tetraconazol	112281-77-3	Fungizid (PSM)	Ic, IV	Watch List (Revision 2020 und 2022)
Tetracyclin	64-75-5	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	III	
Thiabendazol	148-79-8	Fungizid (PSM), Fungizides Konservierungsmittel (Biozid), Anthelminthikum (Arzneimittel V)	Ic; V	
Triclocarban	101-20-2	Bakterizid (Inhaltsstoff von Körperpflegeprodukten/Kosmetik)	Ia	
Triclosan	3380-34-5	Bakterizid (Inhaltsstoff von Körperpflegeprodukten/Kosmetik)	Ia, IV, V	OGewV (Anlage 6); hohe Positivbefunde (Nickel & Fuchs, 2020)
Trimethoprim	738-70-5	Antibiotikum (Arzneimittel H/V)	Ia, III, V	Watch List (Revision 2020 und 2022)
3-Desmethyl-trimethoprim (Trimethoprim-3-DM)	27653-69-6	Antibiotikum TP	Ia	
Valsartan	137862-53-4	Antihypertensivum (Arzneimittel H)	Ia, IIa	
Valsartansäure	164265-78-5	Arzneimittel TP	Ia	

Arzneimittel H = Humanarzneimittel, Arzneimittel V = Veterinärarzneimittel

5.1.2 Probenvorbereitung und Analysemethoden

Eine Übersicht der chemischen Analysen ist in Abbildung 12 dargestellt. Die einzelnen Analysemethoden werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Abbildung 12: Schema der chemischen Untersuchungen der Umweltproben



Quelle: eigene Darstellung, BfG

5.1.2.1 Gesamt organischer Kohlenstoff und gelöster organischer Kohlenstoff

Gesamt organischer Kohlenstoff (TOC) und gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) wurden nach DIN EN 1484-H3: 2019-04 von einem externen Labor analysiert. Für die Analyse von DOC wurden 30 mL je Probe über einen Spritzvorsatzfilter (0,45 µm) gefiltert. DOC- und TOC-Proben wurden mit 150 µl HCL (30 %) angesäuert und bis zur Analyse eingefroren.

5.1.2.2 Metalle und Metalloide

Zwölf Metalle und Metalloide wurden sowohl in der gelösten Phase als auch in der Gesamtfraction durch ein externes Labor nach DIN EN ISO 17294-2-E29:2017-01 bzw. nach DIN EN ISO 11885-E22:2009-09 (Aluminium, Eisen, Mangan) analysiert. Der Aufschluss erfolgte nach DIN EN ISO 15587-2-A23:2002-07. Für die Analyse der gelösten Phase wurden 50 mL Probe über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) gefiltert. Die Proben (gelöste Phase und Gesamtfraction, je 50 mL) wurden mit 1 mL HNO₃ (65 %) angesäuert.

5.1.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Sechzehn polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs; 16-EPA PAKs) wurden nach DIN 38407-F39:2011-09 von einem externen Labor in der Gesamtmischprobe analysiert. Für die Analyse wurde je 1 L Gesamtmischprobe zur Verfügung gestellt.

5.1.2.4 Antibiotika Analytik

5.1.2.4.1 Antibiotika in der wässrigen Phase

Neben der gesonderten Probenvorbereitung über Gefriertrocknung und Analytik für vier Makrolide (Anhang B.1), wurde zur Bestimmung von 26 zusätzlichen Antibiotika eine SPE-LC-MS/MS Methode entwickelt und mit umweltrelevanten Konzentrationen validiert (Anhang B.2). Die Anreicherung und Aufreinigung mittels Festphasenextraktion ist ein geeignetes Mittel um einerseits größere Probenvolumen analysieren zu können und damit die Bestimmungsgrenzen zu senken, andererseits um die Proben (durch

Einfrieren auf der SPE-Säule) zu konservieren. Die Methode wurde basierend auf den Veröffentlichungen von Gros et al. (2013) im Labor der BfG etabliert.

Wässrige Proben wurden direkt nach der Probenahme über Glasfaserfilter (GF6 Borosilikatglas, Whatman) filtriert und mittels Robotiksystem (Freestyle, LC-Tech, Obertraufkirchen) auf konditionierte (6 mL Methanol und Milli-Q) SPE-Säulen (OASIS HLB, 6 mL, 200 mg) gezogen. Danach wurden die SPE Säulen 10 mL Milli-Q gewaschen (Abbildung A 3). Wenn möglich, wurden 170 mL Probevolumen bei natürlichem pH-Wert und bei pH-Wert = 2,5 (angesäuert mit HCl) auf SPE Säulen gezogen. LC-MS/MS Proben wurden in Batches hergestellt. Entweder wurden die Säulen sofort nach der SPE mit 4 x 2,5 mL Methanol eluiert, oder die getrockneten SPE-Säulen wurden eingefroren bis eine geeignete Anzahl zur roboterunterstützten Elution angesammelt war. Die Eluate wurden unter Stickstoff eingengt, mit 900 µl Milli-Q und 100 µl Methanol aufgefüllt und nach Durchmischung mittels Vortex in 1,5 mL Braunglasvials überführt. Die Proben wurden mittels LC-MS/MS (Triple Quad 6500+, Sciex) (Anhang B.3) analysiert und anschließend bei - 20°C gelagert.

5.1.2.4.2 Antibiotika in der Feststoffphase

Zur Bestimmung von Antibiotika in der Feststoffphase wurde eine analytische Methode auf der Basis von Hijosa-Valsero et al. (2011) entwickelt. Besonderer Wert wurde auf die Optimierung der Methode für die Extraktion und Bestimmung von Tetracyclinen und Fluorchinolonen gelegt. Die Feststoffproben wurden mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (Pressurized Liquid Extraction, PLE) extrahiert, mit SPE aufgereinigt und mittels LC-MS/MS bestimmt. Bis zu 0,5 g gefriergetrocknete Feststoffe (bzw. Glasfaserfilter siehe 5.1.2.5.2) wurden auf eine Sandschicht in 22 mL Extraktionszellen eingewogen und mit einem internen Standardmix dotiert. Nach dem Auffüllen und Mischen mit gereinigtem Sand, wurden die Proben mit Sand bedeckt, die Zellen wurden verschlossen und extrahiert. Die Extraktion bestand aus drei Schritten bei Raumtemperatur, im ersten Extraktionsschritt mit einem Lösemittelgemisch aus 50 % Methanol und 50 % Reinstwasser. Im zweiten und dritten Extraktionsschritt wurde das Reinstwasser durch Zitronensäure (0,2 M, mit NaOH auf pH = 4,7) angesäuert. Das gewonnene Extrakt wurde auf 80 mL verdünnt und mittels SPE so aufgereinigt, wie dies auch für die Wasserphase durchgeführt wurde. Die Eluate wurden unter Stickstoff eingengt, mit 900 µL Milli-Q und 100 µl Methanol aufgefüllt und in 1,5 mL Braunglasvials überführt. Die Proben wurden mittels LC-MS/MS (Triple Quad 6500+, Sciex) analysiert und anschließend bei - 20 °C gelagert.

5.1.2.5 Multimethode für organischen Mikroverunreinigungen

Alle weiteren organischen Mikroverunreinigungen (Pflanzenschutzmittel, Biozide, Arzneimittel, Lebensmittelinhaltsstoff, Korrosionsschutzmittel, phosphororganische Flammschutzmittel) wurden mittels der Multi-Target-Methode nach Hermes et al. (2018) quantifiziert. Dies umfasste zudem auch die Antibiotika Sulfamethoxazol, Trimethoprim, N-Acetyl-Sulfamethoxazol und Trimethoprim-3-DM. 6PPD-Chinon und QAVs wurden nur in den Feststoffproben analysiert.

5.1.2.5.1 Probenvorbereitung gelöste organische Mikroverunreinigungen

Für die Analyse gelöster organischer Mikroverunreinigungen wird eine Direktinjektion durchgeführt. Dazu wurden 10 mL der Umweltprobe über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) gefiltert. 960 µl je Probe wurden mit insgesamt 40 µl eines isopenmarkierten internen Standardmixes dotiert. Die Direktinjektion hat den Vorteil, dass die Manipulation der Probe sehr gering ist und somit ein Verlust von Analyten vermieden wird.

5.1.2.5.2 Probenvorbereitung für partikelgebundene organische Mikroverunreinigungen

Für die Analyse partikelgebundener Mikroverunreinigungen wurde die Gesamtmischprobe über einen Glasfaserfilter (GF6 Borosilikatglas, Whatman) gezogen. Dabei wurde ein variables Volumen bis zur Sättigung des Filters gefiltert (Hijosa-Valsero et al., 2011). Die Partikel wurden auf vorher getrockneten und gegengewogenen Glasfaserfiltern abgetrennt und gefriergetrocknet. Nach der Gefrierdrying

erfolgte eine erneute Wiegung der Filter um das Feststoffgewicht zu bestimmen. Aus den Feststoffgewichten wurde, zusammen mit dem abfiltrierten Volumen, die Feststoffkonzentration der jeweiligen Proben berechnet. Gefriergetrocknete Feststoffe wurden bei – 20°C gelagert und am Tag der Extraktion mit isotoopenmarkierten internen Standardmix dotiert und anschließend in die Extraktionszelle verbracht. Die partikelgebundenen Mikroverunreinigungen wurden mittels PLE extrahiert. Die Extraktionsmethode basierte auf einer in der BfG entwickelten Methode (Boulard et al. 2020). Die Extraktion bestand aus drei Schritten mit einem Lösemittelgemisch aus Methanol und Reinstwasser. Im zweiten und dritten Extraktionsschritt wurde das Extraktionslösemittelgemisch dabei mit Ameisensäure angesäuert. Ein Aliquot des Extrakts (~30 mL) von 10 mL oder 3 mL (für QAVs) wurde unter Stickstoff bis zur Trockene eingeeengt und durch einen Lösemittelaustausch aufgereinigt. Nach Zugabe von 100 µl Milli-Q Wasser 900 µl Acetonitril erfolgte eine Zentrifugation. 100 µl des Überstandes wurden mit 900 µl Milli-Q Wasser verdünnt und mittels LC-MS/MS analysiert.

5.1.2.5.3 LC-MS/MS Analytik

Die polaren, organischen Mikroverunreinigungen wurden basierend auf der an der BfG entwickelten Multi-Target-Methode von Hermes et al. (2018) mittels LC-MS/MS (Triple Quad 6500+, Sciex) analysiert. Zur Erweiterung des Substanzspektrums wurden sechs, zu den Bioziden zählenden, QAVs und der Reifeninhaltsstoff 6PPD-Chinon in die LC-MS/MS Methode aufgenommen.

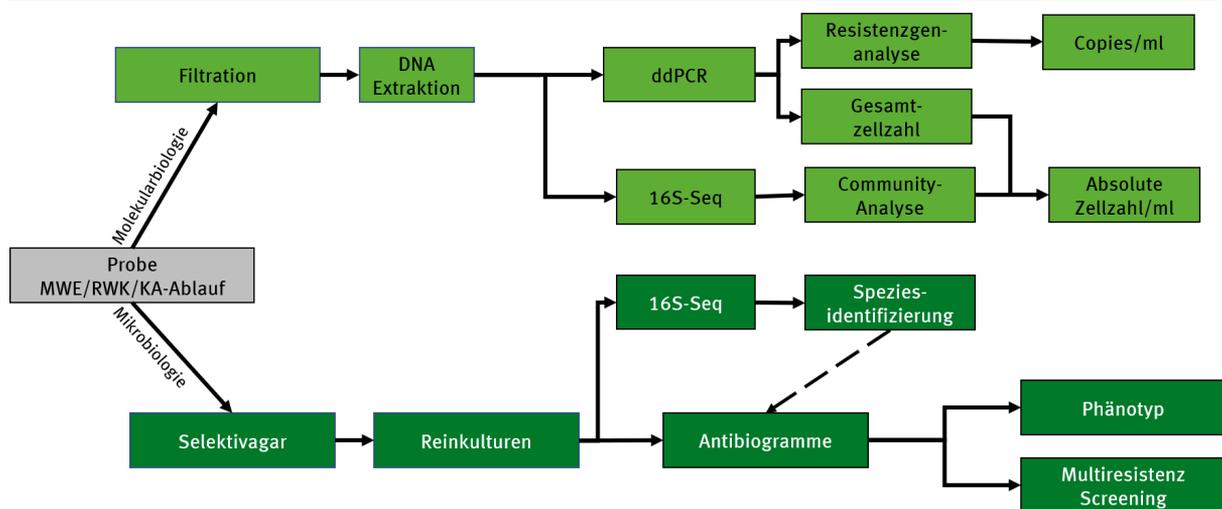
5.1.2.5.4 Non-Target Screening ausgewählter Umweltproben

Die Umweltproben (wässrige Phase) der Region 1 wurden zusätzlich mittels qualitativem Non-Target Screening untersucht. Dazu wurden 990 µl jeder gefilterten Probe mit 10 µl eines isotoopenmarkierten internen Standardmixes versetzt. Die Proben wurden mittels LC gekoppelt an ein Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer (QToF-MS) analysiert. Details zu der Methode sind in der Studie von Nürnberg et al. (2015) veröffentlicht. Die Daten wurden mittels eines R-basierten Workflows (ntworkflow v 0.2.2, Jewell et al. (2023) und Köppe et al. (2020)) ausgewertet. Über einen Abgleich mit einer Spektrenbibliothek konnten einige Features bereits bekannten Substanzen zugeordnet werden (Jewell et al., 2020).

5.2 Molekular- und mikrobiologische Untersuchungen

Die molekular- und mikrobiologischen Untersuchungen zielten darauf ab, die mikrobiellen Gemeinschaften zu charakterisieren, sowie Bakterien und Gene zu identifizieren, die auf den Eintrag von Pathogenen und Antibiotikaresistenzen hinweisen. In den molekularbiologischen Untersuchungen wurden dabei die bakteriellen Gemeinschaften auf Arten und Gene untersucht, die bekannt sind Antibiotikaresistenzen zu tragen bzw. zu vermitteln. In mikrobiologischen Untersuchungen wurden die Proben zusätzlich auf spezifische Resistenzen sowie insbesondere auf Multiresistenzen phänotypisch untersucht. Die methodischen Abläufe sind in Abbildung 13 zusammengefasst und werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

Abbildung 13: Methodische Abläufe der molekular- und mikrobiologischen Untersuchungen



Quelle: eigene Darstellung, BfG

5.2.1 Filtrierung und DNA Extraktion

5.2.1.1 Membranfiltration

Die Proben für molekular- und mikrobiologische Arbeiten wurden bei Ankunft im Labor unter Keimausschluss in eine sterile Flasche überführt. 200 mL je Kläranlagenablaufprobe und je Regenwasserkanalprobe, sowie 50 mL je Probe aus Mischwasserentlastungen wurden jeweils durchmischt und unter sterilen Bedingungen (Cleanbench) im Triplikат über Membranfilter (0,45 µm, Whatman) filtriert. Die Filter wurden mittels Pinzette in „Bead Tubes“ (PowerWater Kit, QUIAGEN) überführt und bis zur DNA Extraktion bei – 25°C gelagert.

5.2.1.2 DNA Extraktion

Das Tube mit der Probe auf Membranfilter (Kapitel 5.2.1.1) wurde nach den Anweisungen des DNA Extraktionskits (DNeasy Power Water Kit; QUIAGEN) behandelt. Zuerst wurde die DNA durch horizontales Vortexen mit Zugabe von Lysepuffer aus den Bakterien freigesetzt. Anschließend erfolgte eine Entfernung von möglichen Kontaminationen, die die weitere Prozessierung der DNA behindern könnten (Inhibitor Removal). Die genomische DNA wurde auf einer MB Spin Column gebunden und nach weiteren Waschschrіten eluiert. Durch eine Präparation stehen etwa 100 µl DNA Lösung für weitere Arbeitsschritte zur Verfügung. Die Konzentration und Reinheit der extrahierten DNA wurde photometrisch bestimmt. Zur Speziesidentifikation von Reinkulturen wurde die DNA nach Anweisungen des Extraktionskits (Blood and Tissue Kit, QUIAGEN) für grampositive und gramnegative Bakterien extrahiert.

5.2.1.3 DNA Konzentrationsmessung

Um eine DNA Kalibration zu erzeugen wurden die einzelnen Standards (190 µl Arbeitslösung und 10 µl Standard-Level-Lösung) bei Raumtemperatur gemischt und im Nanophotometer (IMPLEN P330, Deutschland) gemessen. Danach wurden die individuellen Proben (199 µl Arbeitslösung + 1 µl DNA Lösung aus Power Water Kit) gemessen. Im Photometer wurde nach der Messung der Probenblindwert abgezogen.

5.2.2 Gesamtbelastung und Resistenzgenanalyse

Die Gesamtbakterienzahlen in den Proben wurden kontinuierlich mittels Tröpfchen-Digital-Polymerase-Kettenreaktion (ddPCR) nach Fiskal et al. (2023) bestimmt. Zum spezifischen Nachweis bakterieller DNA

wurden dazu die Primer Bac908F_mod (5'-AACTCAAAGAATTGACGGG-3') und Bac1075R (5'-CACGAGCTGACGACARCC-3') (biomers, Ulm, Deutschland) verwendet. 22 µl des Mastermixes für PCR Reaktionen wurde aus 10 µl QX 200 ddPCR EvaGreenSmx (Bio-Rad, Hercules, CA), 8 µl Wasser, je 1 µl Primer (250 nM) und 2 µl DNA hergestellt. 20 µl des Mixes wurden zur Generierung der Töpfchen verwendet (Bio-Rad QX200 Droplet Generator, Bio-Rad, Hercules, CA). Weitere Details zu Verdünnungsschritten, dem Temperaturprofil und der Qualitätskontrolle sind in Fiskal et al. (2023) ausgeführt. Die Tröpfchen wurden nach der PCR mit dem Bio-Rad QX200 Droplet Reader ausgelesen.

Die Anzahl der Resistenzgene KPC (blaKPC-3) und *vanA* wurde ebenfalls mittels ddPCR bestimmt. Details zu den verwendeten Primern und dem angepassten Temperaturprofil sind in Anhang C beschrieben.

5.2.3 16S-Sequenzierung

Die bakteriellen Gemeinschaften in den Proben sowie die isolierten Einzelkolonien aus den mikrobiologischen Untersuchungen wurden mit Hilfe der 16S Sequenzierung (PacBio Sequel IIE; SMRT Link v 11.0) charakterisiert. Die Amplifizierung des vollen 16S Genes erfolgte nach Anleitung von PacBio (PacBio, 2022), wobei ein KAPA HiFi HotStart ReadyMix PCR Kit (KAPA Biosystems, USA) verwendet wurde. Mit Hilfe von spezifischen Barcodes wurden bis zu 24 Proben gemeinsam in einem Sequenzierlauf zusammengefasst.

5.2.4 Bioinformatische Auswertung

Die Prozessierung der Daten erfolgte in R (v 4.4.0). Die Primersequenzen wurden detektiert und entfernt. Sequenzen mit schlechten Qualitätsindizes wurden herausgefiltert. Nach einer Fehlerkorrektur mit dada2 (Callahan et al., 2016) wurden die Sequenzen taxonomisch bestimmt. Als Datenbank zur Annotation der Amplicon Sequence Variants (ASVs) diente die SILVA Datenbank (v 138.1; Yarza et al., 2014). Zur Auswertung und Visualisierung wurden die R-Pakete phyloseq (v 1.47.0, McMurdie & Holmes, 2013) und microViz (v 0.12.1, Barnett et al., 2021) verwendet und zur Erstellung von Barplots microshades (v 1.11, Dahl et al., 2024). Pathogene Arten wurden unter Verwendung einer Pathogen-Datenbank von Yang et al. (2023) identifiziert.

5.2.5 Mikrobiologische Untersuchungen

5.2.5.1 Kultivierung auf Selektivagar

Die Umweltproben wurden stichprobenartig qualitativ auf resistente und insbesondere auf multiresistente Bakterien untersucht. Zunächst wurden mit Hilfe von selektiven Agarplatten (Mast Diagnostika, Reinfeld, Deutschland) Isolate mit spezifischen Resistenzen (*K. pneumoniae*-Carbapenemasen – KPC; Extended-Spectrum-Betalaktamasen -ESBL, Carbapenemase – mSuperCarba, Vancomycin-resistente Enterokokken - VRE) gewonnen. Dafür wurden die Proben mit einem Drigalskispatel unter sterilen Bedingungen (Cleanbench) auf ESBL, KPC, mSCARBA und VRE Chromagar ausgestrichen und bei 41°C für 24-48 Stunden inkubiert. Aufgebrachte Probenvolumen und Probenverdünnungen finden sich im Anhang (Tabelle A 62). Nach optischer Auswahl wurden die Einzelkulturen in 7 mL oder 9 mL Peptonwasser (abhängig von der Reagenzglasgröße) als Übernachtskulturen angesetzt und bei 41 °C und 120 rpm für 24 Stunden inkubiert. Zur Kryokonservierung werden 200 µl Glycerin mit 600 µl Übernachtskultur im Kryoröhrchen gemischt und bei -80 °C gelagert.

5.2.5.2 Herstellung von Reinkulturen

Um Reinkulturen herzustellen, wurden Kulturen unter sterilen Bedingungen mittels 3-Ösen-Ausstrich auf der Agarplatte fraktioniert und bei 41 °C für 24-48 Stunden inkubiert. Reinkulturen wurden mittels Spatel abgenommen und kryokonserviert (5.2.5.1).

5.2.5.3 Antibiogramme

Zur Spezifizierung und Bestätigung von Antibiotikaresistenzen in selektierten Einzelkulturen wurden Antibiogramme erstellt. Dabei wird geprüft, ob ein Bakterium in seinem Wachstum durch ein Antibiotikum gehemmt wurde. Nach photometrischer Überprüfung der hergestellten Übernachtskulturen (5.2.5.1) wurden 200 µL auf einer Agarplatte ausplattiert. Innerhalb von 15 min wurden speziell für Antibiogramme angefertigte Antibiotikaplättchen in regelmäßigen Abständen auf die Agarplatte gelegt. Innerhalb von 15 min nach dem Auflegen der Antibiotika wurden die Platten für 18 +/- 2 h bei 35 +/- 1 °C inkubiert. Die entstandenen Hemmhöfe um die aufgelegten Antibiotikaplättchen wurden ausgemessen und mit den durch EUCAST spezifizierten Vorgaben (EUCAST, 2024) verglichen.

6 Identifizierung ubiquitärer und eintragspfadspezifischer Belastungen

Die Probenahmezeiträume zur Charakterisierung der Eintragspfade Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal sind in Kapitel 4.2.4 zusammengefasst. In Region 1 wurden am Kläranlagenablauf insgesamt vier Probenahmekampagnen durchgeführt und umfassten jeweils fünf Tage. Dabei diente die erste Kampagne vor allem Voruntersuchungen. Dabei wurden nicht alle chemischen Parameter untersucht, sodass diese Proben nicht in die Ergebnisse der folgenden Kapitel einfließen. Je nach Parameter wurden entweder fünf einzelne 24-h-Mischproben oder die 5-Tagesmischprobe untersucht. An den Kläranlagenabläufen in den beiden anderen Regionen wurde jeweils eine Probenahmekampagne á fünf Tage durchgeführt. Die Anzahl der genommen Proben pro Eintragspfad und Region ist in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Probenanzahl pro Eintragspfad und Region

*Auf dem Gelände der Kläranlage in Region 3 wurden zusätzlich zu den Ablaufproben noch je zwei Proben nach der Ozonung und der Behandlung mit Aktivkohle genommen.

Eintragspfad	Region 1	Region 2	Region 3
Mischwasserentlastung	16	3	6
Regenwasserkanal	19	10	4
Kläranlagenablauf	15	5	5*

6.1 Charakterisierung der Eintragspfade anhand von Begleitparametern

Durchflussdaten des jeweiligen Probenahmetages (24-Stunden) am Kläranlagenablauf wurden von den Abwasserbetrieben zur Verfügung gestellt. Diese sind den, auf eigenen Durchflussmessungen basierenden, Ereignisproben gegenübergestellt (Abbildung 14). Die Begleitparameter elektrische Leitfähigkeit, DOC und TOC wurden nach Probeneingang im Labor analysiert (Tabelle A 9, Tabelle S1 (Beckers, et al. 2025)). Die Spannbreiten der Messergebnisse dieser Parameter sind in Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt, die Mediane sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Dabei wurden Unterschiede in nahezu allen Parametern und Regionen deutlich. So überstieg der Medianwert des Durchflusses an der Mischwasserentlastung in Region 2 den des Median-Tagesabflusses der entsprechenden Kläranlage. Dabei waren jedoch die Leitfähigkeit sowie TOC und DOC Konzentrationen denen des Regenwasserkanals sehr ähnlich, was einen hohen Niederschlagswasseranteil im untersuchten Mischwasser anzeigt. Diese lagen auch deutlich unter dem Medianwert der Leitfähigkeit für Mischwasserentlastungen (LF = 224 $\mu\text{S}/\text{cm}$) nach Launay et al. (2016) und entsprachen eher dem Literatur- und Beobachtungswert des Niederschlagswassers (LF = 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. Tabelle 10). Die höchsten Werte der Leitfähigkeit in den Ereignisproben wurden für die Mischwasserentlastung in Region 1 bestimmt. Die Leitfähigkeitswerte wurden für die Berechnung der Mischungsverhältnisse zwischen Abwasser und Niederschlagswasser in den Proben der Mischwasserentlastungen genutzt (Kapitel 6.2).

Aufgrund des teils geringen Probenvolumens einiger Ereignisproben und teils auch sehr geringen Feststoffeinträgen, konnten die Feststoffgehalte nicht für alle Proben bestimmt werden. Median- oder Mittelwertkonzentrationen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Wie erwartet waren die Feststoffgehalte in Kläranlagenabläufen am niedrigsten. Die höchste Mediankonzentration wurde für die

Mischwasserentlastung 1 detektiert (122 mg/L). Die Feststoffgehalte in den Regenwasserkanälen lagen im Median zwischen 29 bis 86 mg/L, wobei der Wert 86 mg/L nur auf einer Probe der Region 3 basiert.

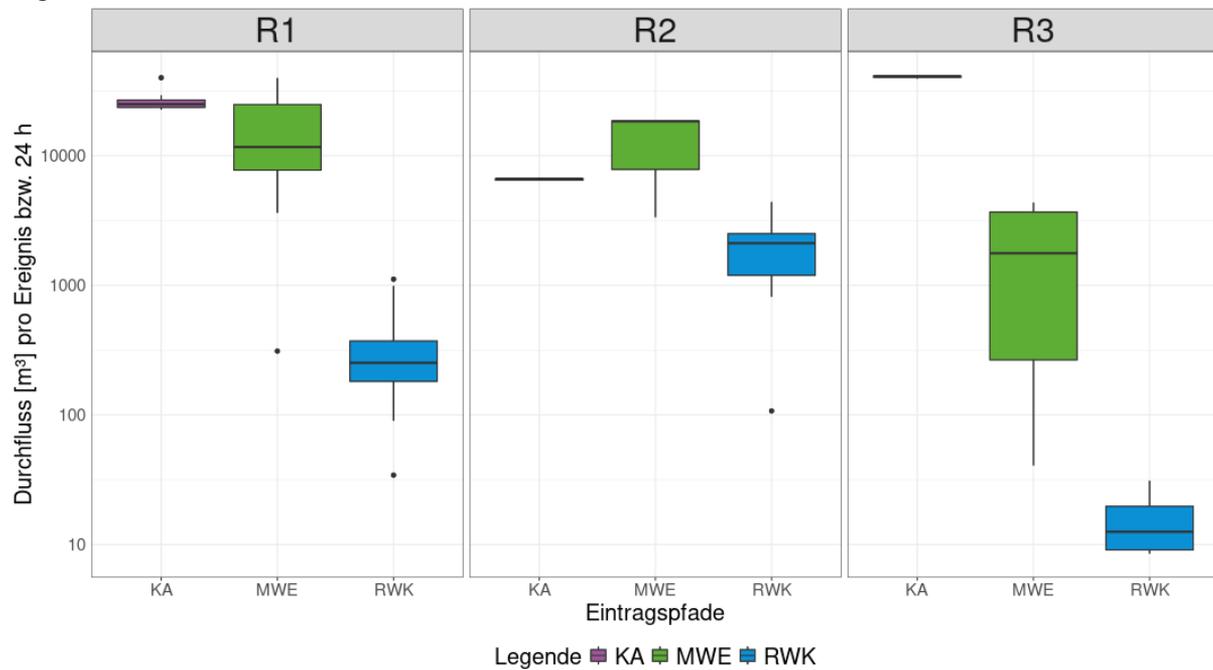
Tabelle 10: Medianwerte der Begleitparameter

Mit ¹ markierte Werte zeigen, dass hier nur ein Wert vorliegt. TOC und DOC wurden nur in der 5-Tagesmischprobe des jeweiligen Kläranlagenablauf analysiert. ²Hier wurde der Mittelwert angegeben, da nur zwei Proben für Feststoffmessungen vorlagen.

Parameter	Durchfluss [m ³] Median	Leitfähigkeit [µS/cm] Median	TOC [mg/L] Median	DOC [mg/L] Median	Feststoffgehalt [mg/L] Median
KA 1	23.832	1.404	16	12	11
KA 2	6.589	1.036	20 ¹	20 ¹	4 ¹
KA 3	41.000	1.633	14 ¹	12 ¹	10 ¹
MWE 1	11.903	335	32	14	122
MWE 2	18.416	95	9	7	36 ¹
MWE 3	1.886	209	20	8	67 ¹
RWK 1	252	52	9	8	29
RWK 2	2.113	94	8	6	46
RWK 3	13	150	21	13	86 ²

Abbildung 14: Durchfluss während der beprobten Abschlagsereignisse bzw. eines Probenahmetages am Kläranlagenablauf

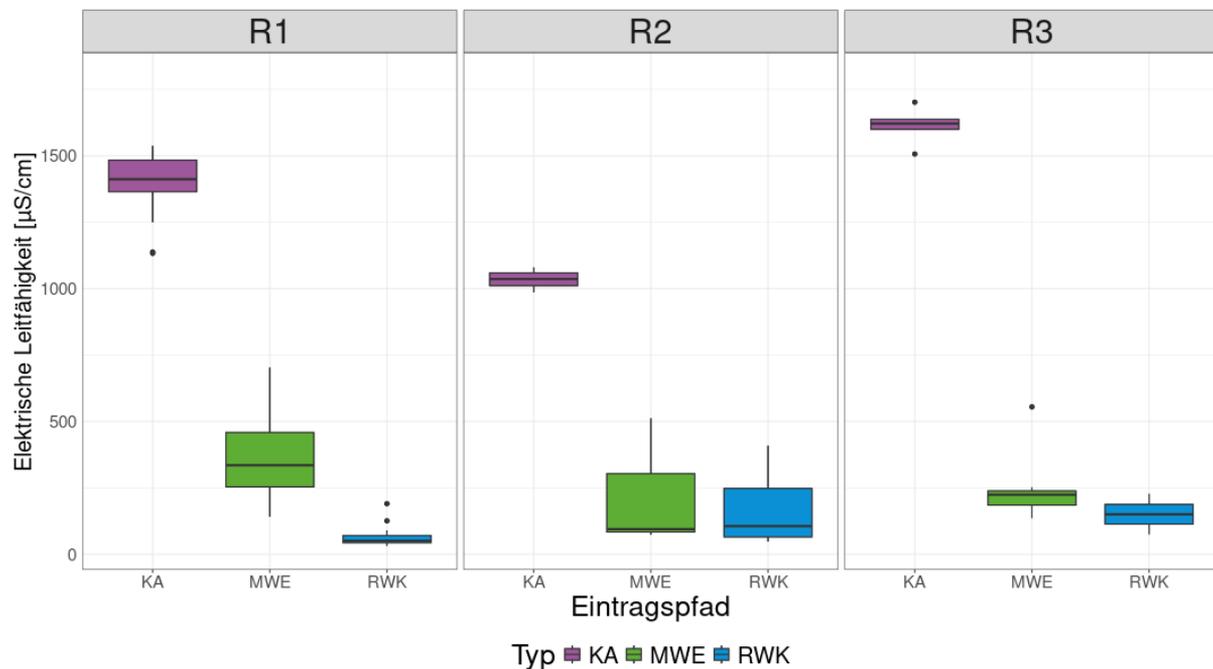
R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 15: Elektrische Leitfähigkeit in Umweltproben

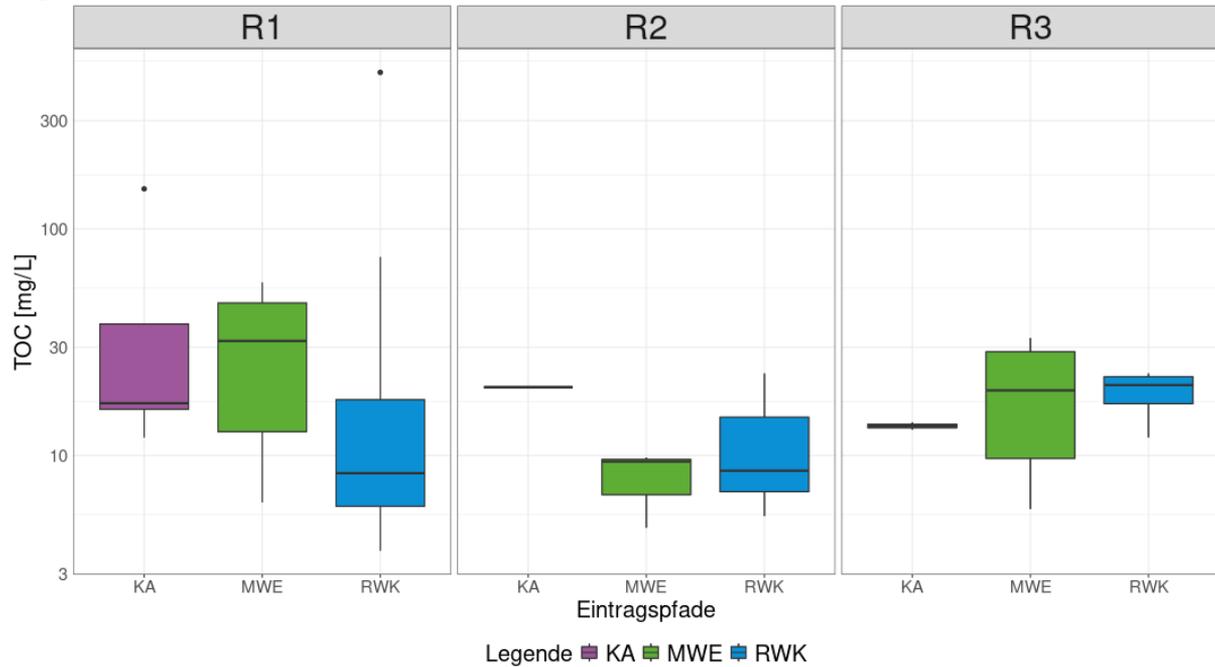
R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 16: Konzentration des Gesamtkohlenstoffs in Umweltproben

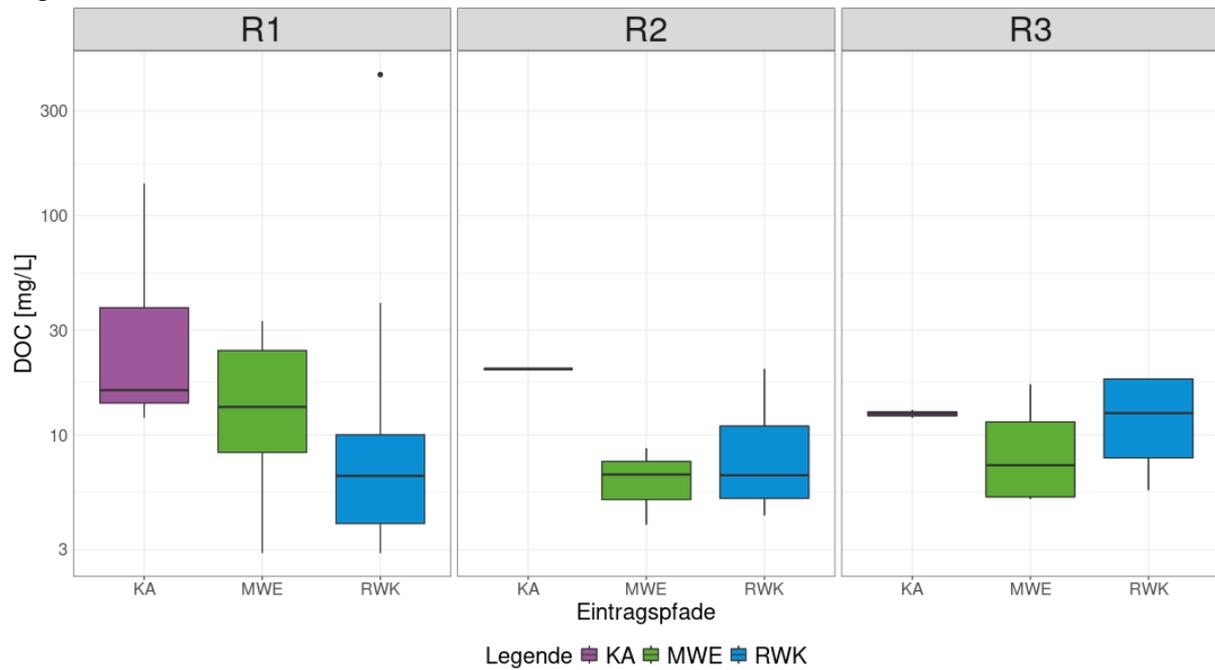
R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 17: Konzentrationen des gelösten Kohlenstoffs in Umweltproben

R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



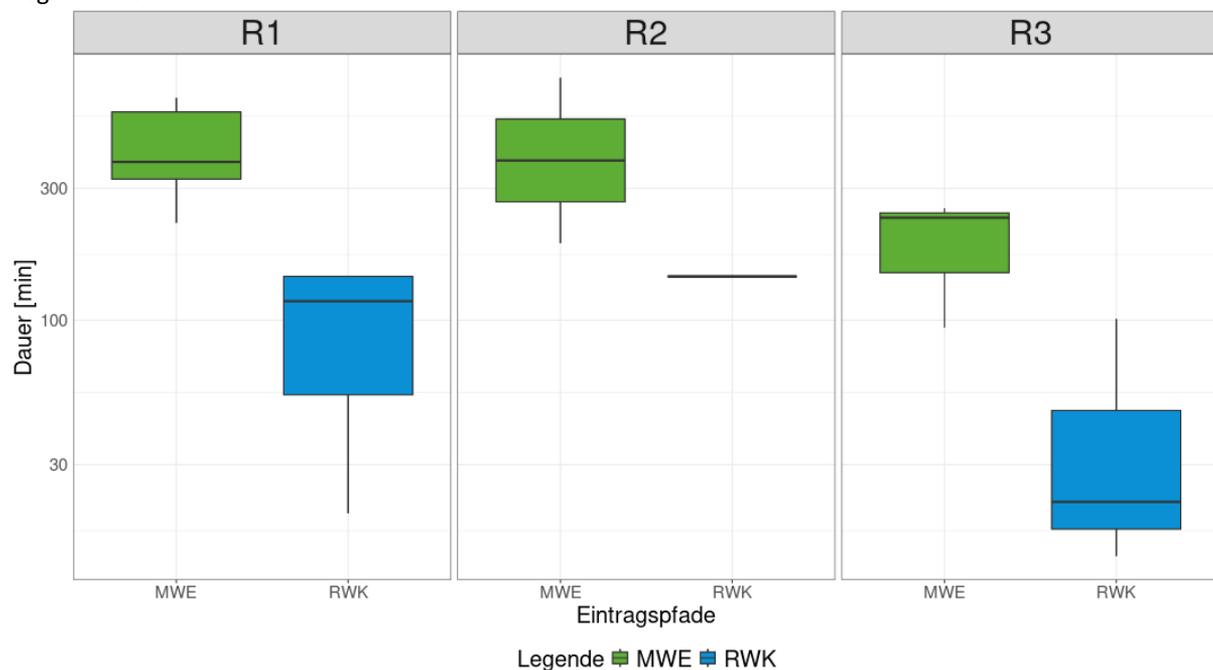
Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.2 Dauer und Mischungsverhältnisse der Ereignisproben

Die Dauer der Ereignisse in Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen ist in Abbildung 18 dargestellt. Die maximale Dauer war durch das Probenahmeprogramm begrenzt. Die Probenahmeprogramme wurden anhand der Durchflussdynamiken während Ereignissen vor der eigentlichen Monitoringperiode bestimmt. Für die Regenwasserkanäle betrug diese 144 min, für die Mischwasserentlastung 768 min. Da am Regenwasserkanal der Region 2 während des Untersuchungszeitraums stetig Wasser aus dem Regenklärbecken abfloss, wurde hier die maximale Dauer ausgereizt. Während der anschließenden Herstellung der durchflussproportionalen Mischprobe im Labor hatten Proben am Ende dieser Probenahmen aufgrund des abfallenden Durchflussvolumen aber keinen erheblichen Einfluss. Die Ereignisse in Region 3 waren sowohl für die Mischwasserentlastung als auch für den Regenwasserkanal im Vergleich zu den anderen Regionen kürzer. Im Falle des Regenwasserkanals lag dies an dem vergleichsweise kleinen EZG. Die Probennahme in Region 3 fand im Herbst statt, sodass mögliche große Starkregenereignisse in den Sommermonaten nicht erfasst wurden. Die Abflüsse der Mischwasserentlastungen hängen des Weiteren stark von der Auslegung der Bauwerke und jeweiligen Prozesssteuerung im Kanalsystem ab.

Abbildung 18: Dauer der Abschlagsereignisse an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen

R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Die Mischungsverhältnisse von Abwasser und Niederschlagswasser in den Proben der Mischwasserentlastung wurde nach Launay et al. (2016) basierend auf den Werten der elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Dazu wurden Jahresdurchschnittswerte des jeweiligen Kläranlagenzulaufs verwendet, die durch die Betreiber bereitgestellt wurden ($LF_{R1} = 1200 \mu\text{S}/\text{cm}$, $LF_{R2} = 1145 \mu\text{S}/\text{cm}$, $LF_{R3} = 1605 \mu\text{S}/\text{cm}$). Zudem wurde geprüft inwiefern Mischungsverhältnisse anhand von Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen in den analysierten Proben abgeleitet werden können (TextBox). Da diese nur im Kläranlagenablauf untersucht wurden und Einleitungen kommunalen Abwassers in zwei der drei Regenwasserkanäle durch Fehlanschlüsse nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden folgende Auswahlkriterien angesetzt:

- ▶ Konstanter Eintrag über Abwasser (berechnet auf relativer Standardabweichung im Kläranlagenablauf)
- ▶ Detektion in allen Proben der Mischwasserentlastungen und der Kläranlagenabläufe
- ▶ Kein erheblicher Abbau (< 30 %) während der Abwasserbehandlung, da zur Berechnung gereinigtes Abwasser genutzt wurde. Diese Informationen wurden Margot et al. (2015) und Rúa-Gómez & Püttmann (2012) entnommen.
- ▶ Geringe Konzentrationen in den Proben der Regenwasserkanäle

Anhand der Kriterien wurden Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Lidocain und Sucralose ausgewählt. Für die Berechnung wurde jeweils der Median der Leitfähigkeit bzw. der Konzentration der Mikroverunreinigung in den Proben des Kläranlagenablaufs und des Regenwasserkanals genommen sowie der Wert der einzelnen Proben der Mischwasserentlastungen. Aufgrund der Fehlanschlüsse in den Trennsystemen in Region 1 und 2 wurden abwasserbürtige Mikroverunreinigungen in geringen Konzentrationen in den Regenwasserkanälen nachgewiesen. Die berechneten Niederschlagswasseranteile basierend auf Leitfähigkeit sind in Abbildung 19 dargestellt. Dabei war der Anteil des Niederschlagswassers in den Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 (Median = 75 %) deutlich niedriger als in Region 2 (Median = 100 %) und Region 3 (Median = 97 %). Die Abweichung zwischen den Anteilen an Niederschlagswasser in den Mischwasserentlastungen lässt sich vor allem durch den unterschiedlichen Aufbau und die unterschiedliche Prozesssteuerung der Anlagen in den einzelnen Regionen erklären. Diese Ergebnisse wurden generell auch durch die Berechnung mittels Stoffkonzentrationen bestätigt (Abbildung A 5 und Tabelle A 10). Dabei wurde die größte Übereinstimmung (Median und Variabilität) der berechneten Anteile und der gemessenen Konzentrationen für Carbamazepin, Sucralose und Lidocain beobachtet. In Region 2 wurden für eine Probe deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen basierend auf Leitfähigkeit und auf Mikroverunreinigungen beobachtet. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass eine Abschätzung der Mischungsverhältnisse basierend auf Stoffkonzentrationen persistenter, abwasserbürtiger Mikroverunreinigungen möglich ist.

Berechnung der Mischungsverhältnisse in Proben der Mischwasserentlastung

Gleichungssystem 1 (Leitfähigkeit)

$$x_{AW} * EC_{AW} + x_{NW} * EC_{NW} = EC_{MWE}$$

$$x_{AW} + x_{NW} = 1$$

Gleichungssystem 2 (Stoffkonzentration)

$$x_{AW} * C_{AW} + x_{NW} * C_{NW} = C_{MWE}$$

$$x_{AW} + x_{NW} = 1$$

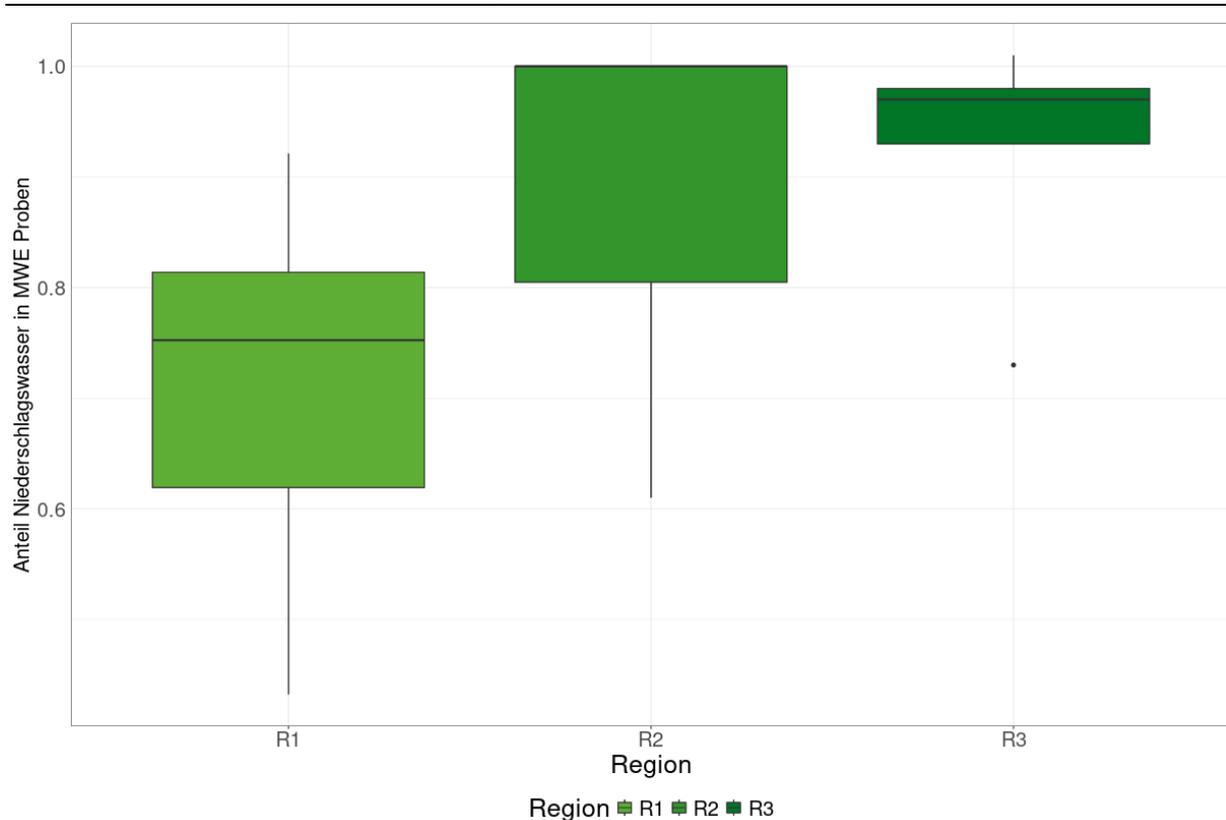
x_{AW} = Anteil des Abwassers

x_{NW} = Anteil des Niederschlagswassers

EC_{AW}/C_{AW} = elektrische Leitfähigkeit / Stoffkonzentration im Abwasser

EC_{NW}/C_{NW} = elektrische Leitfähigkeit / Stoffkonzentration im Niederschlagswasser

Abbildung 19: Anteile des Niederschlagswassers in Proben der Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Regionen



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.3 Identifizierung ubiquitärer, eintragspfadspezifischer und regionaler Belastungen mit organischen Mikroverunreinigungen und Metall(oid)en

Kapitel 6.3 gibt eine Übersicht über die in den Umweltproben detektierten Metall(oid)e und organischen Mikroverunreinigungen. Für ubiquitär detektierte Stoffe, d.h. Stoffe, die in mehr als 50 % der Proben des jeweiligen Eintragspfades über der entsprechenden Bestimmungsgrenze detektiert wurden, wurden die Konzentrationen der Eintragspfade und Regionen in Boxplots gegenübergestellt, um mögliche eintragspfadspezifische bzw. regionale Belastungsmuster herauszuarbeiten. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden für diese Darstellungen mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze ersetzt. Zur Einordnung der im Projekt ermittelten Konzentrationen wurden diese mit Konzentrationsdaten aus umfangreichen Studien zu organischen Mikroverunreinigungen (Finckh et al., 2022), PAKs und Metall(oid)en (Toshovski et al., 2020) in Kläranlagenabläufen sowie in Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen (Mutzner et al., 2023) verglichen.

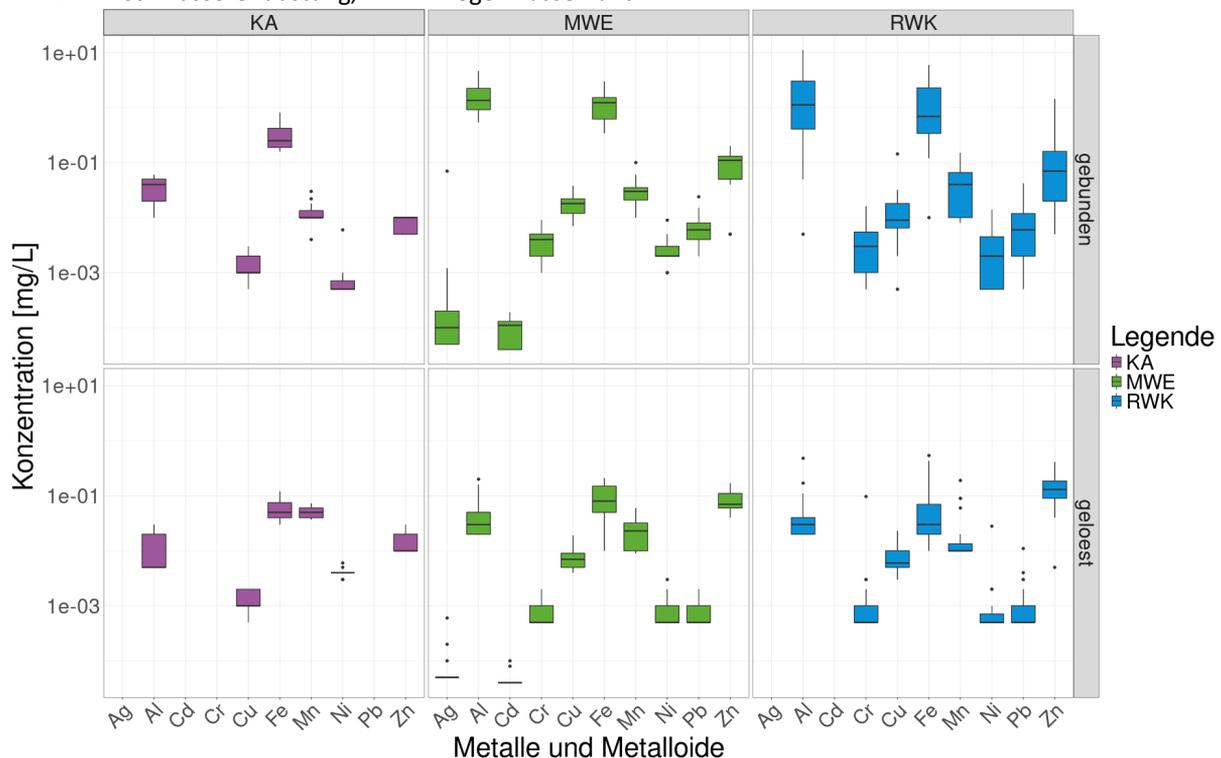
In Anhang D.2 sind die statistischen Kennwerte der in den Umweltproben analysierten organischen Mikroverunreinigungen sowie von Metall(oid)en beschrieben. Dabei wurden die Stoffe nach Detektionsfrequenzen in drei Kategorien sortiert; I) Stoffe, die in keiner Probe oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert wurden, II) Stoffe, die zwischen 5 und 50 % der Proben detektiert wurden und III) Stoffe, die in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden. Die vollständige Ergebnistabellen der Konzentrationen pro Probe (Tabelle S2) sowie Detektionsfrequenzen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region (Tabelle S3) sind auf zenodo veröffentlicht (Beckers et al., 2025).

6.3.1 Konzentrationen ubiquitärer Metall(oid)e in urbanen Eintragspfaden

Die statistischen Kennwerte aller Metall(oid)e sind für jeden Eintragspfad in Anhang D.2.1 dargestellt. Sechs der zwölf untersuchten Metall(oid)e, nämlich Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel und Zink, wurden in allen Eintragspfaden mit einer Detektionsfrequenz von mehr als 50 % detektiert. Selen wurde lediglich in einer Probe eines Regenwasserkanals bestimmt (Tabelle A 17). Ebenso wurde Arsen nur in wenigen Proben detektiert. Die Konzentrationen ubiquitärer Metall(oid)e wurden in den verschiedenen Eintragspfaden gegenübergestellt. Abbildung 20 fasst die Konzentrationen partikelgebundener und gelöster Metall(oid)e in den Umweltproben, aufgeschlüsselt nach Eintragspfad, zusammen. Generell wurden höhere Konzentrationen und eine größere Anzahl verschiedener Metall(oid)e in der Feststoffphase als in der gelösten Phase detektiert. Zudem war die Belastung in Ereignisproben der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle höher und diverser als in den Proben der Kläranlagenabläufe. Hervorzuheben sind hier Aluminium, Zink, Kupfer und partikelgebundenes Nickel, deren Konzentration eine Größenordnung höher war als in den Proben der Kläranlagenabläufe. Des Weiteren wurden Chrom und Blei ausschließlich in den Proben der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle nachgewiesen. Die hohen Konzentrationen -vor allem- partikelgebundener Metall(oid)e in den Ereignisproben ist auf diffuse urbane Quellen wie Abflüsse von Straßen, Dächern bzw. Dachrinnen und Bauwerken zurückzuführen. Insbesondere Straßenabläufe und damit verbundene Partikel von Abgasen, Reifen- und Bremsabrieben wurden als wichtige Quelle für Blei, Chrom, Nickel, Zink, Kupfer und Cadmium identifiziert (Feng et al., 2023; Masset et al., 2021; Wicke et al., 2017). Quellen für Metalle im kommunalen Abwasser sind neben spezifischen Industrieeinleitungen vor allem Rohrleitungen und Reinigungs- und Körperpflegeprodukte. Dabei lagen die Metall(oid)e vor allem gelöst vor (Feng et al., 2023).

Abbildung 20: Konzentrationen von Metall(oid)en in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Metall(oid)e berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA} = 10$, $n_{MWE} = 24$, $n_{RWK} = 30$). KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



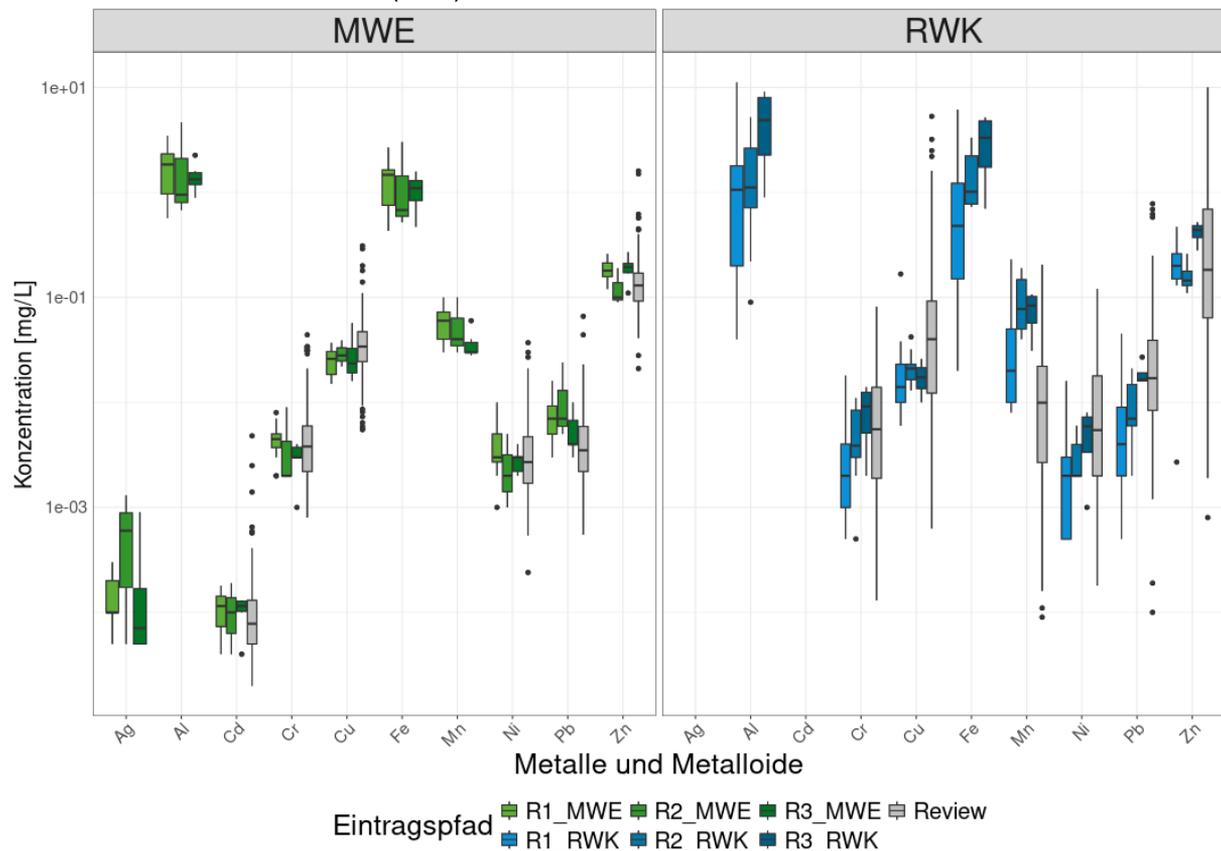
Quelle: eigene Darstellung, BfG

Zum Vergleich der Metallkonzentration mit Literaturwerten wurde die jeweilige Konzentration (Mittelwert oder Median) in der ungefilterten Gesamtprobe herangezogen (Tabelle A 12 und Tabelle A 13). In der Studie von Toshovski et al. (2020) wurden 49 Kläranlageabläufe auf die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber untersucht. Letzteres war nicht Bestandteil dieses Vorhabens. Blei und Cadmium wurden in keiner der Kläranlagenabläufe detektiert. Die Mediankonzentration von Nickel (4 µg/L) entsprach jedoch fast genau der Mediankonzentration von Toshovski et al. (2020) (4,4 µg/L).

Für den Vergleich der Konzentrationen der Ereignisproben standen Daten aus Mutzner et al. (2023) für Chrom, Kupfer, Mangan, Nickel, Blei und Zink zur Verfügung (Abbildung 21). Generell fielen die in dieser Studie detektierten Metall(oid)konzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle in die von Mutzner et al. (2023) beschriebenen Konzentrationsbereiche. Im Falle der Regenwasserkanäle lagen die Konzentrationen für Kupfer sowie Nickel und Blei jedoch im unteren Konzentrationsbereich von Mutzner et al. (2023). Dies könnte auf die geringen Konzentrationen partikelgebundenen Kupfers, Nickels und Bleis (Abbildung A 6) und die generell geringen Feststoffgehalte in den Regenwasserkanälen und teils auch in den Mischwasserentlastungen zurückgeführt werden (Tabelle 10). Für Metall(oid)e, die in höheren Konzentrationen gelöst vorlagen (z. B. Mangan und Zink, Abbildung A 7) waren diese Abweichungen nicht zu sehen.

Abbildung 21: Literatureinordnung der Gesamtkonzentrationen von Metall(oid)en in Ereignisproben aufgeschlüsselt nach Regionen

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Metall(oid)e berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{MWE1} = 16$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$, $n_{RWK1} = 17$, $n_{RWK2} = 10$, $n_{RWK3} = 4$). MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal, R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Mutzner et al. (2023)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Die nachgewiesenen Metall(oid)e wiesen ähnliche Muster in den Eintragungspfaden aller drei Regionen auf (Abbildung A 6 und Abbildung A 7) was für ein ähnliches Vorkommen und ähnliche Eintragsprozesse der Metall(oid) in die Oberflächengewässer in allen drei untersuchten Regionen spricht. Der Vergleich der Region 1 mit der Region 2 und Region 3 ist allerdings unter dem Vorbehalt zu sehen, dass in Region 1 vier 5-Tagesmischproben und in Region 2 und Region 3 je nur eine 5-Tagesmischprobe (mit einer zusätzlichen Regenwetterprobe in Region 2) zur Verfügung standen. Generell wiesen die Konzentrationen in den Proben der Regenwasserkanäle eine größere Spannweite auf. Während für die Metallkonzentrationen in den Mischwasserentlastungen kaum regionale Unterschiede zu erkennen waren, wurden im Regenwasserkanal der Region 3 für Aluminium, Eisen, Blei und Zink tendenziell höhere Konzentrationen gefunden. Dies könnte mit dem Probenahmestandort direkt an einer Straße zusammenhängen. In Reifenabriebspartikel wurden hohe Konzentrationen u.a. von Zink, Blei und Eisen nachgewiesen. Aber auch Straßenbeläge enthalten hohe Konzentrationen einiger Metall(oid)e, u.a. Eisen (Masset et al., 2021). Des Weiteren können im Stadtgebiet entsorgte Zigaretten eine Quelle - neben organischen Mikroverunreinigungen wie Nikotin (Wicke et al., 2021) - für Metalle darstellen. In einer aktuellen Studie werden vor allem Kupfer, Chrom und Cadmium hervorgehoben, welche einen Hauptanteil der gesamten Metallemission aus Zigarettenstummeln ausmachen (Ghasemi et al., 2024). Die in diesem FuE-Vorhaben beobachteten regionalen Trends sind aufgrund der geringen Probenanzahl und der begrenzten Monitoringperiode unter Vorbehalt zu sehen.

6.3.2 Konzentrationen ubiquitärer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in urbanen Eintragungspfaden

Die Konzentrationen der 16 EPA PAKs wurden in der Gesamtmischprobe bestimmt. In den Proben der Kläranlagenabläufe wurden standortübergreifend keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert. Auch in der Studie von Toshovski et al. (2020) waren die Mediankonzentrationen für die meisten PAKs unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Ausnahmen bildeten Acenaphthen (0,0012 µg/L), Fluoren (0,0016 µg/L), Phenantren (0,0043 µg/L), Fluoranthen (0,0021 µg/L) und Pyren (0,0019 µg/L). Diese Konzentrationen lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze dieses FuE-Vorhabens. PAKs mit höherem Molekulargewicht, höherer Kondensation und höherem $\log K_{ow}$ liegen überwiegend partikelgebundenen vor. Durch die Abwasserbehandlung, v. a. Abscheidung von Partikeln, ist eine niedrigere Konzentration dieser PAKs in Kläranlagenabläufen zu erwarten.

In den Ereignisproben wurden überwiegend höhere Konzentrationen und mehr PAK-Vertreter in den Proben der Mischwasserentlastung detektiert als in den Proben der Regenwasserkanäle (Abbildung 22). Regionsübergreifend wurden zehn PAKs in den Proben der Mischwasserentlastungen und lediglich drei PAKs in den Proben der Regenwasserkanäle mit einer Detektionsfrequenz größer 50 % bestimmt (Tabelle A 21 und Tabelle A 24). Mit Ausnahme von Benzo(b)fluoranthen, wurden hochkondensierte PAKs (5-6 Ringe) ausschließlich in Proben der Mischwasserentlastung gefunden. Diese PAKs liegen vorwiegend partikelgebunden vor. Generell wurden in den Proben der Regenwasserkanäle meist nur geringe Feststoffgehalte gemessen, was die geringen Konzentrationen hochkondensierter PAKs in der Gesamtwasserphase erklären kann (Tabelle 10).

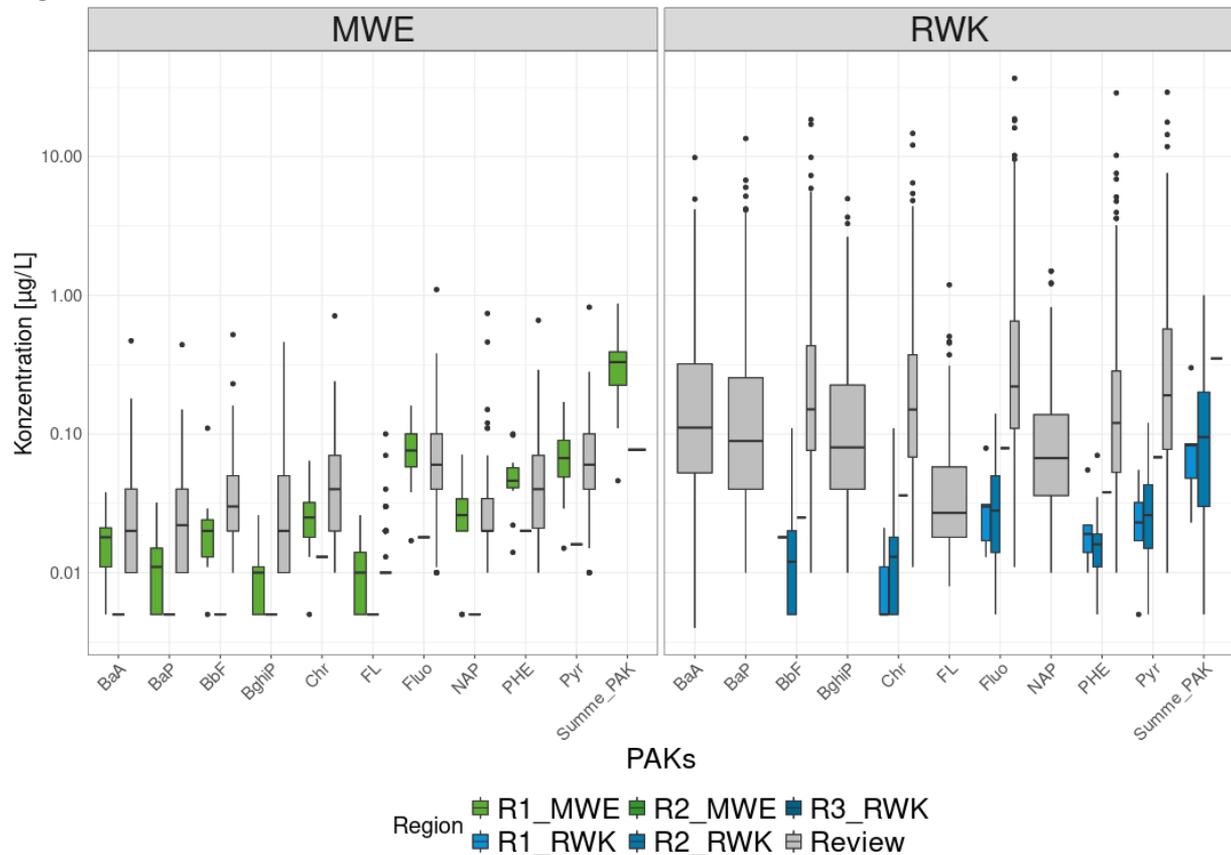
Im Vergleich zur Literatur (Mutzner et al., 2023) wurden niedrigere Konzentrationen in den Proben dieses FuE-Vorhabens gefunden. Da für die Region 3, aufgrund von zu geringem Probenahmevervolumen, keine Probe zur PAK-Analytik zur Verfügung stand, konnte ein erster Vergleich der PAK-Konzentrationen in den Mischwasserentlastungen nur für Region 1 und 2 durchgeführt werden (Abbildung 22). Dabei stand nur eine Probe der Mischwasserentlastung aus Region 2 für PAK-Untersuchungen zur Verfügung, in der niedrigere PAK-Konzentrationen als in der Mischwasserentlastung in Region 1 nachgewiesen wurden. Anhand der Einzelprobe aus Region 2 ist ein Vergleich mit anderen Eintragungspfaden und Region 1 sowie Interpretationen schwierig.

Die Proben der Regenwasserkanäle der Region 1 und 2 unterschieden sich nicht erheblich in den PAK-Konzentrationen. Für Region 3 lag nur eine Probe vor, in der deutlich höhere PAK-Konzentrationen

detektiert wurden. Auch wenn keine finalen Rückschlüsse gezogen werden können, könnten die erhöhten Konzentrationen auf einen Eintrag über den Straßenverkehr deuten – ähnlich wie für den erhöhten Eintrag von Metall(oid)en vermutet (Abbildung 21). Die Probenahmestelle in Region 3 befand sich direkt an einer Straße.

Abbildung 22: Konzentrationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in Ereignisproben aufgeschlüsselt nach Region

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der PAKs berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{MWE1} = 13$, $n_{MWE2} = 1$, $n_{RWK1} = 5$, $n_{RWK2} = 9$, $n_{RWK3} = 1$). MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal, R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten aus Mutzner et al. 2023



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.3.3 Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in urbanen Eintragspfaden

Antibiotika wurden mittels drei verschiedener analytischer Methoden untersucht. Sulfamethoxazol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Trimethoprim sowie der Metabolit Trimethoprim-3-DM wurden mittels Direktinjektion, zusammen mit anderen organischen Mikroverunreinigungen (Kapitel 5.1.2.5), bestimmt. Die Makrolide (Clarithromycin, Erythromycin, Roxithromycin, Clindamycin) wurden nach Aufkonzentrierung mittels Gefriertrocknung mit einer bereits bestehenden, validierten Methode bestimmt (Anhang B.3). Sämtliche andere Antibiotika wurden mit einer neu etablierten, insbesondere auf β -Lactame, Fluorchinolone und Tetracycline ausgerichteten, Methode (Kapitel 5.1.2.4) quantifiziert. Da die Methoden nicht gleichzeitig verfügbar waren, lagen für einzelne Antibiotikagruppen unterschiedliche Probenanzahlen vor. Die statistischen Kennwerte aufgeschlüsselt nach Eintragspfad sind in Anhang D.2.3 dargestellt. Die Probenanzahl ist für jede Antibiotikagruppe jeweils in der Tabellenüberschrift vermerkt. Aufgrund unterschiedlicher Probenbeschaffenheit unterschieden sich die Bestimmungsgrenzen für die Proben der Mischwasserentlastungen von denen der Kläranlagenabläufe und Regenwasserkanäle. Durch

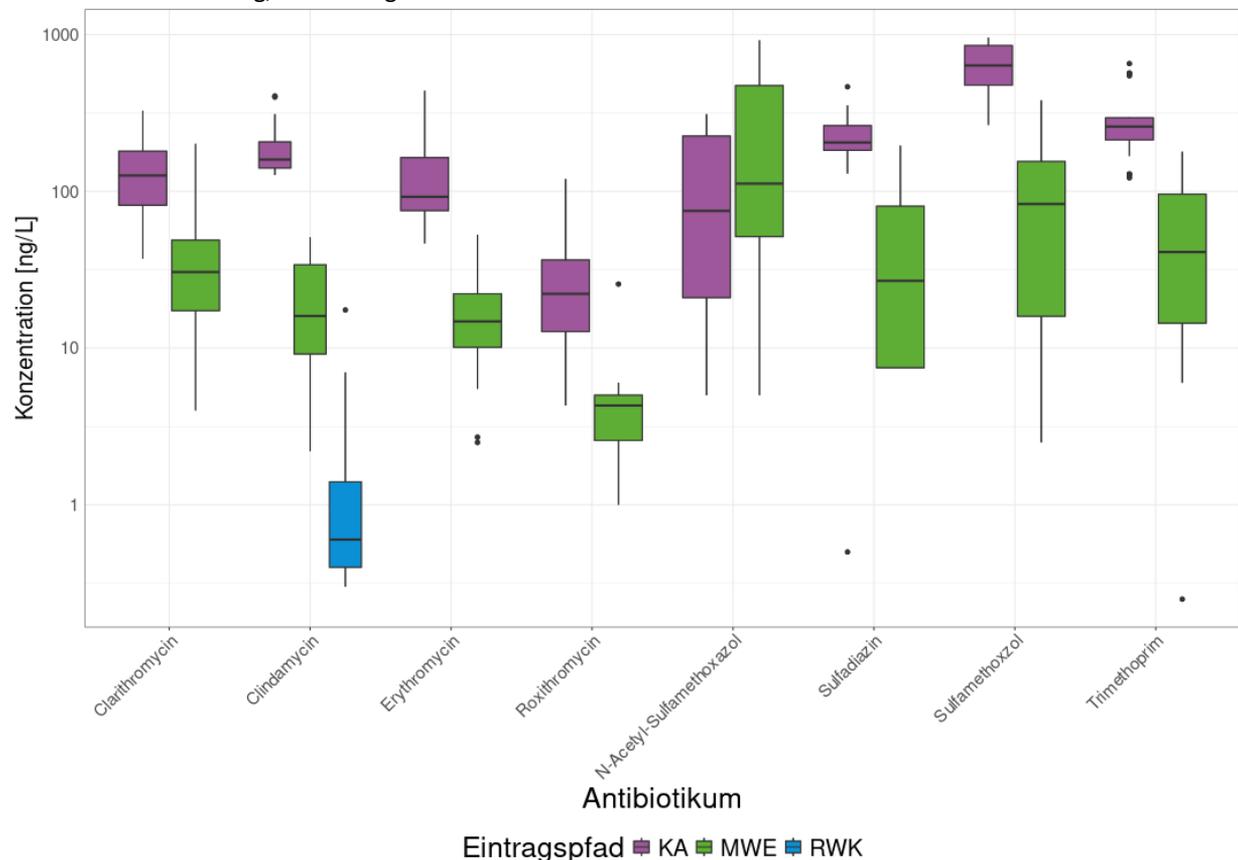
schlechtere Bestimmbarkeit einiger Antibiotika aufgrund von höheren Matrixeffekten konnten in den Proben der Mischwasserentlastung weniger Antibiotika ($n_{\text{Antibiotika}} = 27$) oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden, als in den Kläranlagenabläufen und Regenwasserkanälen ($n_{\text{Antibiotika}} = 31$). In den Feststoffproben konnten 18 Antibiotika quantifiziert werden.

Wässrige Phase

Regionsübergreifend wurden acht der 31 analysierten Antibiotika sowohl in 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe als auch in den Mischwasserentlastungen oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Abbildung 23). In Regenwasserkanälen wurde lediglich das Makrolidantibiotika Clindamycin in niedrigen Konzentrationen und überwiegend in Proben der Region 1 (Median Konzentration = 1 ng/L) detektiert. Hier scheint ein spezifischer Eintrag/Konsum des Reserveantibiotikums im EZG dieses Regenwasserkanals vorzuliegen. Mit Ausnahme von N-Acetyl-Sulfamethoxazol wurden höhere Antibiotikakonzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen bestimmt. Der Humanmetabolit des Sulfamethoxazols, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, wird während der Abwasserbehandlung (und auch in der aquatischen Umwelt) durch Deacetylierung in Sulfamethoxazol transformiert (Andriamalala et al., 2018). Dies erklärt die teils höheren Konzentrationen des Metabolits in den Proben der Mischwasserentlastungen.

Abbildung 23: Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Antibiotika berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in der entsprechenden Region in mehr 50 % der Proben detektiert wurden. KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



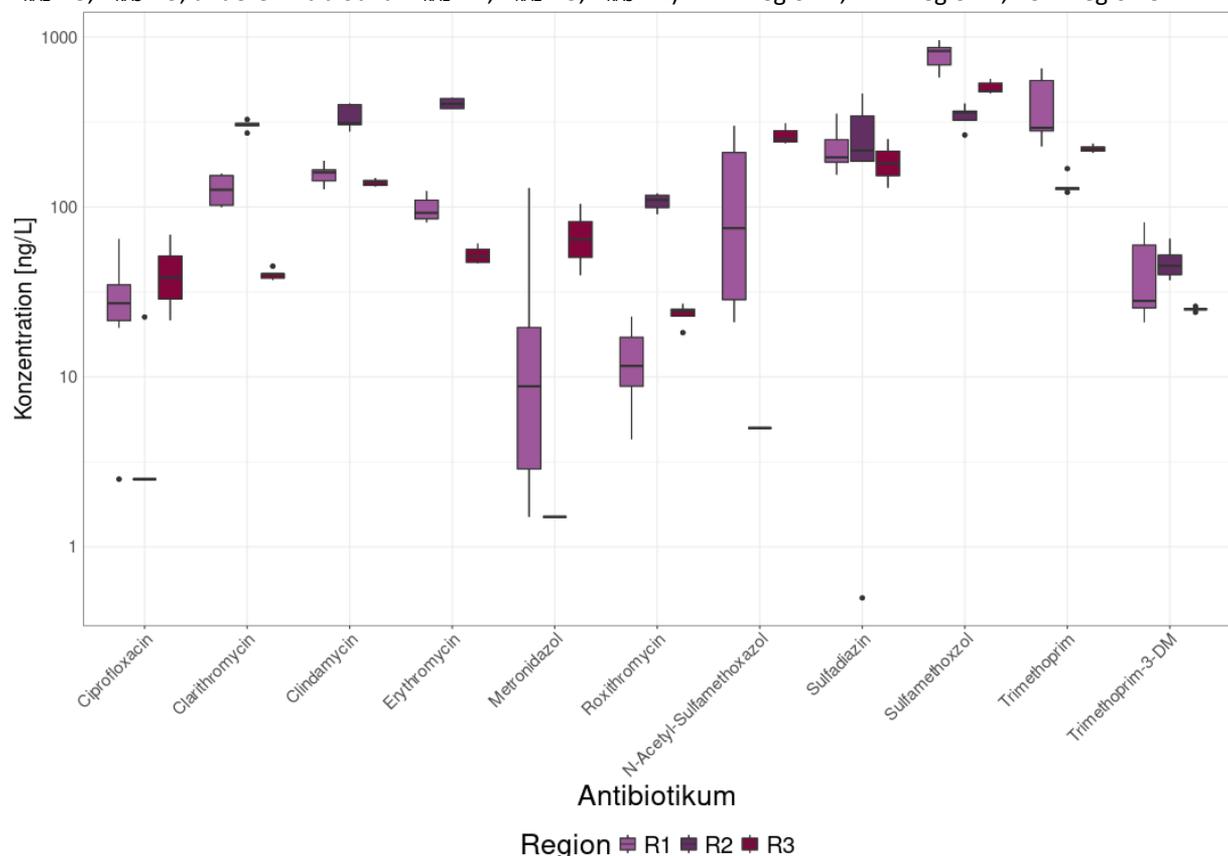
Quelle: eigene Darstellung, BfG

Von den 31 der in der Wasserphase untersuchten Antibiotika wurden in den Kläranlagenabläufen elf Antibiotika nicht über der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 25). Kein Vertreter der β -Lactame wurde in Kläranlagenabläufen bestimmt. β -Lactame unterliegen einem raschen, hydrolytischen Abbau (Olivaris et. al., 2018). Daher werden diese im Ablauf der Kläranlage nach einer Aufenthaltszeit von mehreren Stunden bis Tagen nicht mehr detektiert. Elf Antibiotika wurden hingegen in mehr als 50 % der untersuchten Kläranlagenabläufe quantifiziert (Tabelle A 27). Abbildung 24 stellt die Konzentrationen dieser elf ubiquitären Antibiotika in den Kläranlagenabläufen der drei Regionen dar. Dabei unterschieden sich die Konzentrationen in den Proben der Region 1 und 3 deutlich von denen in Region 2. Region 2 stach besonders durch höhere Konzentrationen der Makrolidantibiotika Clarithromycin, Clindamycin, Erythromycin und Roxithromycin hervor. Die hohen Konzentrationen aller untersuchten Makrolidantibiotika deuten auf eine spezifische Quelle bzw. Anwendung im EZG der Region 2 hin. Diese konnte aber nicht abschließend identifiziert werden.

Die hohe Variabilität in den Konzentrationen von Metronidazol und N-Acetyl-Sulfamethoxazol in Region 1 konnte einerseits auf die variable Konzentration innerhalb einer Probenahmewoche (Metronidazol), andererseits auf Unterschiede zwischen den Probenahme Wochen (N-Acetyl-Sulfamethoxazol und Metronidazol) zurückgeführt werden. Im Falle von N-Acetyl-Sulfamethoxazol wurden deutlich geringe, aber konstante Konzentration im Kläranlagenablauf der Region 1 im Juni 2023 detektiert. Diesen Schwankungen können sowohl eine unterschiedliche (temperaturabhängigen) Effizienz des biologischen Abbaus in der Abwasserbehandlung als auch variierender Konsum zugrunde liegen (siehe auch Kapitel 6.4.2).

Abbildung 24: Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Regionen

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Antibiotika berücksichtigt, die in mindestens einer Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden (SMX/Trimethoprim: $n_{KA1} = 15$, $n_{KA2} = 5$, $n_{KA3} = 5$; Makrolide: $n_{KA1} = 10$, $n_{KA2} = 5$, $n_{KA3} = 5$; andere Antibiotika: $n_{KA1} = 7$, $n_{KA2} = 5$, $n_{KA3} = 2$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3

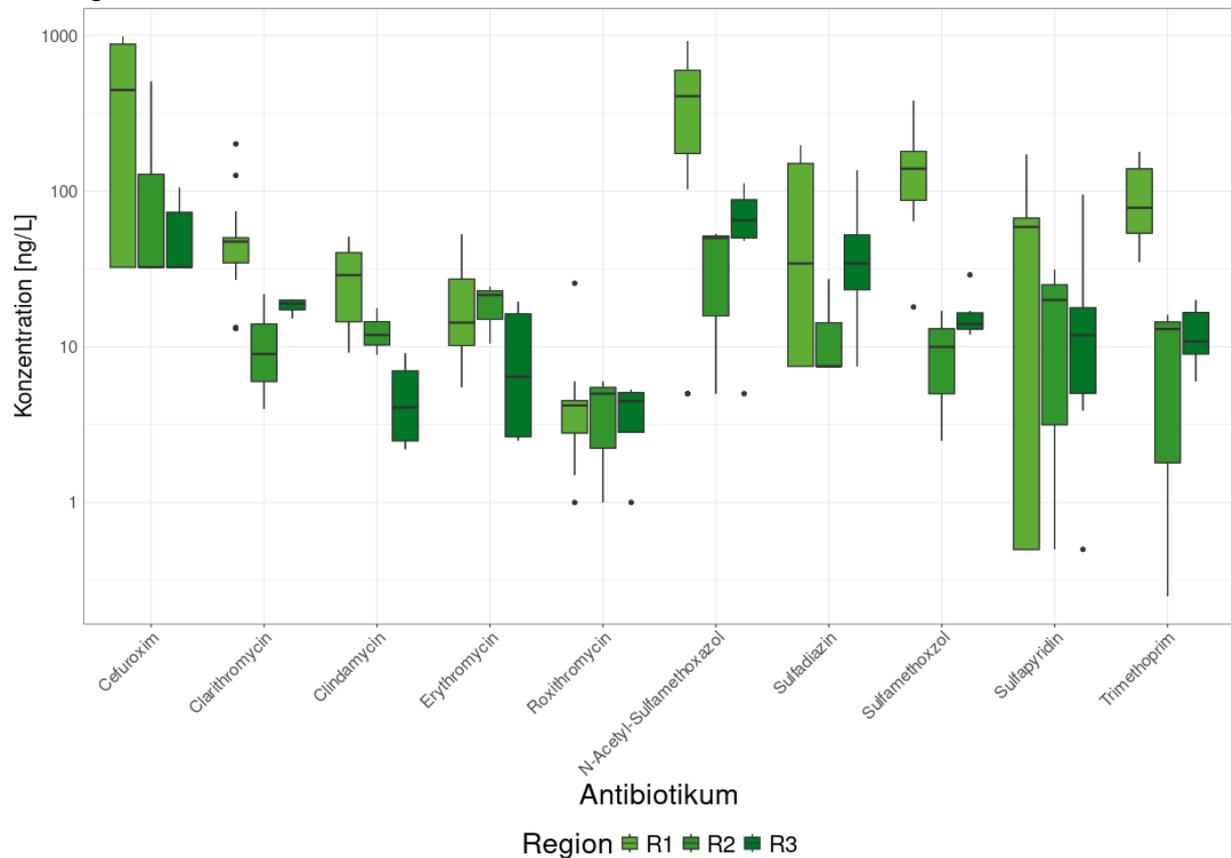


Quelle: eigene Darstellung, BfG

In den Proben der Mischwasserentlastungen wurden acht Antibiotika nie oberhalb der Bestimmungsgrenzen bestimmt (Tabelle A 30). Abbildung 25 stellt die Konzentrationen zehn ubiquitärer Antibiotika in den Mischwasserentlastungen der drei Regionen dar. Hier waren vor allem die Makrolide und Sulfonamide -ähnlich wie in den Kläranlagenabläufen - sehr häufig vertreten. Im Gegensatz zur den Kläranlagenablaufproben wurde das β -Lactam (Gruppe Cephalosporine) der zweiten Generation, Cefuroxim, häufig und in vergleichsweise hohen Konzentrationen (Detektionsfrequenz = 52.6 %; Median Konzentration = 476 ng/L, max. Konzentration = 986 ng/L) quantifiziert. Aufgrund der hohen Variabilität der Antibiotikakonzentrationen in jeder Region, ließen sich für einige Antibiotika nur leichte Unterschiede zwischen den Regionen beobachten. Generell waren die Mediankonzentrationen in den Proben der Region 1 höher als in den anderen beiden Regionen. Dies lässt sich vermutlich auf den geringeren Anteil an Niederschlagswasser in den Proben in Region 1 zurückführen (Kapitel 6.2).

Abbildung 25: Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Regionen

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Antibiotika berücksichtigt, die in mindestens einer Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden (SMX/Trimethoprim: $n_{MWE1} = 14$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$; Makrolide: $n_{MWE1} = 13$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 4$; andere Antibiotika: $n_{MWE1} = 9$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Feststoffphase

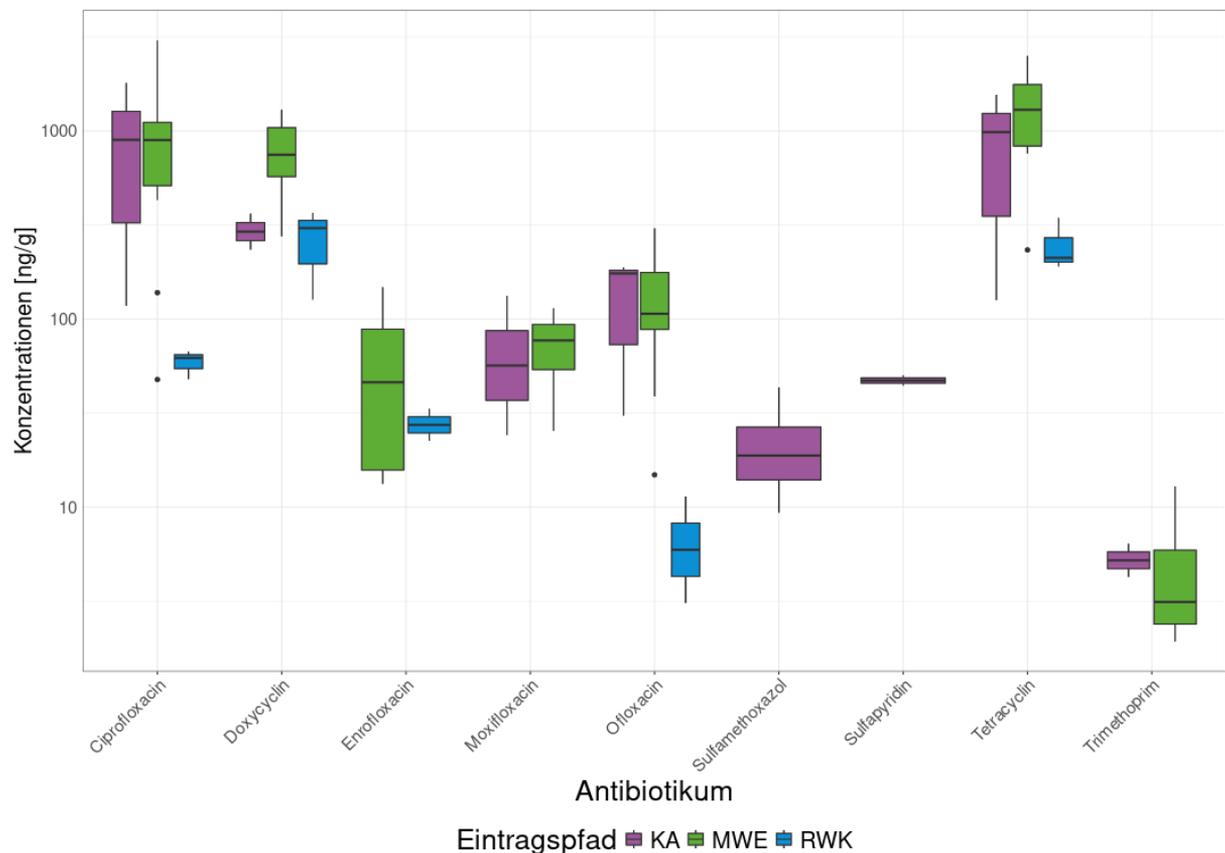
Sechs der 18 in den Feststoffproben untersuchten Antibiotika, wurden sowohl in den Proben der Kläranlagenabläufe als auch in denen der Mischwasserentlastung mit einer Detektionsfrequenz von über 50 % bestimmt (Abbildung 26). Die hohen Detektionsfrequenzen und Konzentrationen für die Fluorchinolone-Antibiotika Ciprofloxacin und Ofloxacin sowie für die Tetracyclin-Antibiotika Doxycyclin

und Tetracyclin sind auf die vergleichsweise hohe Sorptionsaffinität zurückzuführen. Fluorchinolone liegen bei den neutralen bzw. leicht basischen pH-Werten hauptsächlich als Zwitterion vor und sorbieren u.a. in Folge von Chelatbildung und ionischen Wechselwirkungen sowie anderen intermolekularen Kräften (wie z. B. hydrophobe Wechselwirkungen) stark an Partikeln (Cuprys et al., 2018; Jia et al., 2012). Vier der 18 Antibiotika wurden zudem in den Proben der Regenwasserkanäle detektiert, wobei die Konzentrationen mit Ausnahme von Doxycyclin deutlich unter denen der anderen Eintragspfade lag. Trotz der hohen Verdünnung des Mischwasser mit Niederschlagswasser waren für die detektierten Tetracycline und Fluorchinolone die Mediankonzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastung vergleichbar (Ciprofloxacin und Moxifloxacin) oder höher als in den Kläranlagenabläufen (Doxycyclin und Tetracyclin). Enrofloxacin war ausschließlich in den Feststoffen der Proben aus Mischwasserentlastungen und Regenabläufen detektierbar. Dies ist konsistent mit der teilweisen Entfernung dieser Substanzen in Kläranlagen, insbesondere durch Sorption und den Abzug des Überschussschlammes (Jia et al., 2012; Li & Zhang, 2010).

Aufgrund der geringen Probenanzahl für die meisten Antibiotika sind die Vergleiche zwischen den Eintragspfaden jedoch als vorläufig einzustufen. Weitere Befunde partikelgebundener Antibiotika in den drei urbanen Eintragspfaden sind in Anhang D.2.3 zusammengefasst.

Abbildung 26: Konzentrationen ubiquitärer Antibiotika in Feststoffproben aus Kläranlagenabläufen, Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Antibiotika berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden (SMX/Trimethoprim: $n_{KA} = 2$, $n_{MWE} = 13$, $n_{RWK} = 3$; andere Antibiotika: $n_{KA} = 3$, $n_{MWE} = 14$, $n_{RWK} = 3$). KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.3.4 Konzentrationen ubiquitärer gelöster organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden

Die Ergebnisse in diesem Kapitel werden für organische Mikroverunreinigungen dargestellt, die mittels der Multi-Target-Methode nach Hermes et al. (2018) quantifiziert wurden. Die Ergebnisse der Antibiotika Sulfamethoxazol, Trimethoprim und deren Transformationsprodukte wurden dabei in Kapitel 6.3.3 integriert. Einige Mikroverunreinigungen konnten wegen analytischen Schwierigkeiten, beispielsweise aufgrund schlechter Peakformen bzw. hohen Blindwerten, in wässrigen Proben nicht ausgewertet werden und wurden daher aus der gesamten Auswertung des Datensatz entfernt. Damit können keine verlässlichen Aussagen zu ihrem Vorkommen in den wässrigen Proben gemacht werden. Zu diesen Substanzen gehören u.a. Acesulfam, Oxypurinol, Ibuprofen, BIT, TnBP, TiBP, TBEP, TDCPP und Triclosan.

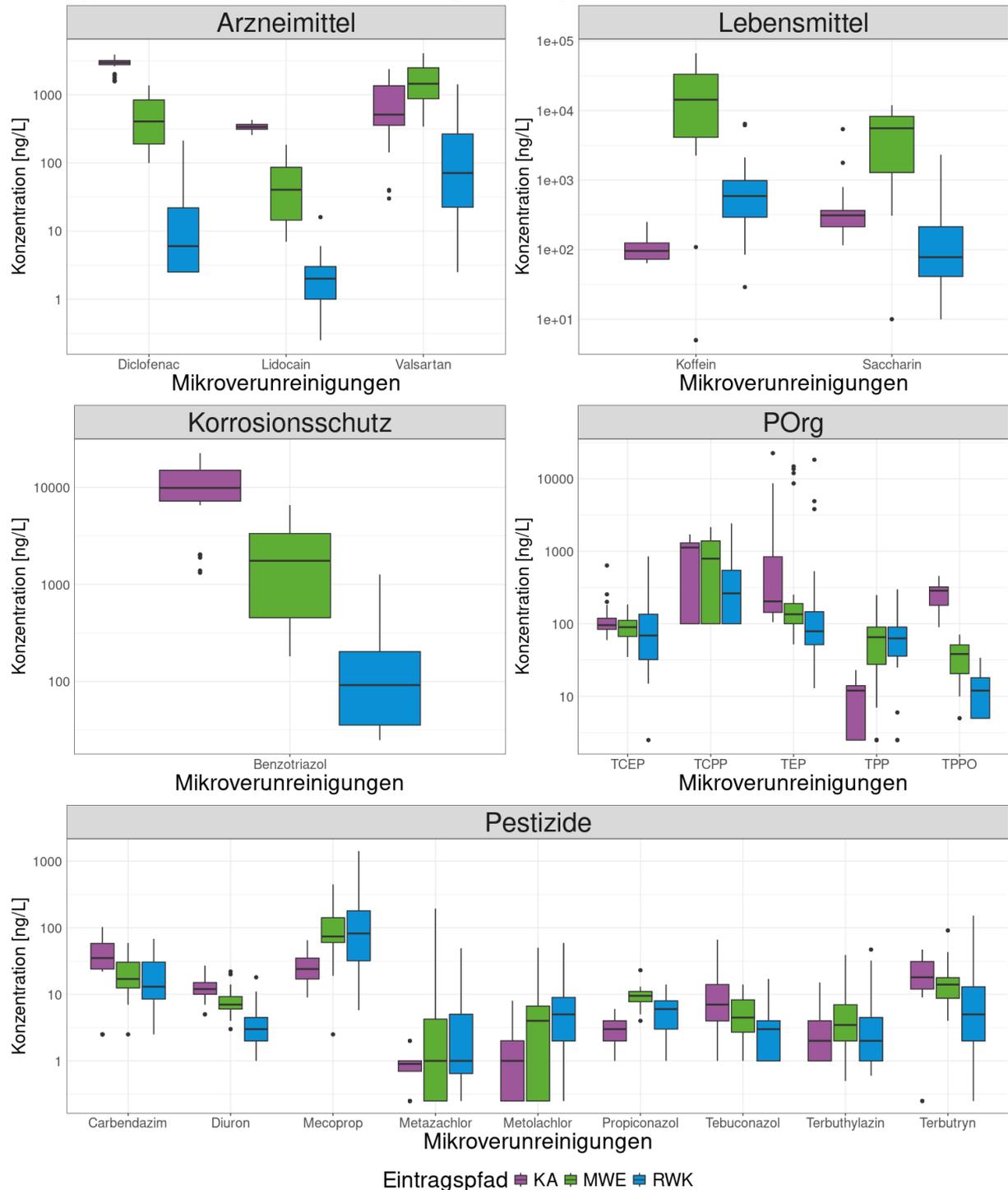
In der Wasserphase wurden 20 der 53 analysierten organischen Mikroverunreinigungen in mehr als 50 % aller Proben der verschiedenen Eintragspfade über der jeweiligen Bestimmungsgrenze detektiert (Abbildung 27). Deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen den Eintragspfaden wurden u.a. für die Arzneimittel Diclofenac, Lidocain und Valsartan, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, Koffein und den Süßstoff Saccharin beobachtet. Während Diclofenac, Lidocain und Benzotriazol die höchsten Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen aufzeigten, wurden höhere Konzentrationen für Valsartan, Koffein und Saccharin in den Proben der Mischwasserentlastungen – und im Falle von Koffein auch in Regenwasserkanälen – detektiert. Alle genannten Verbindungen werden insbesondere über das Schmutzwasser eingetragen und die Unterschiede sind durch die unterschiedliche Abbaubarkeit zu erklären. Da vergleichsweise stabile Substanzen wie Diclofenac, Lidocain und Benzotriazol in Kläranlagen oftmals nicht oder nur geringfügig durch Abbau entfernt werden (Rúa-Gómez & Püttmann, 2012; Vieno & Sillanpää, 2014; Xue et al., 2024), weisen sie in Ablauf-Proben von Kläranlagen höhere Konzentrationen auf als in den mit Niederschlagswasser verdünnten Mischwasserproben. Im Gegensatz dazu werden Valsartan, Koffein und Saccharin in der Regel zum Großteil während der biologischen Abwasserbehandlung abgebaut bzw. transformiert (Buerge et al., 2003; Nödler et al., 2013; Subedi & Kannan, 2014), sodass trotz der Verdünnung die Konzentrationen im unbehandelten Mischwasser höher sind als im Kläranlagenablauf. Der Befund von Koffein aber auch anderer abwasserbürtiger Mikroverunreinigungen wie Arzneimittel und Saccharin in Proben der Regenwasserkanäle lässt auf Fehlanlüsse im Kanalnetz schließen, wobei Schmutzwasser, z. B. aus Haushalten, in das Niederschlagswassernetz eingeleitet wird. Für die Herbizide Metolachlor (Aufbrauchfrist bis 07/2024; BVL, 2024), Mecoprop und Terbutylazin sowie für das Fungizid Propiconazol wurden höhere Mediankonzentrationen in Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen bestimmt. Während Metolachlor und Terbutylazin nur für berufliche Anwendungen als PSM in der Landwirtschaft zugelassen sind bzw. waren, können Mecoprop und Propiconazol auch im privaten Gebrauch verwendet werden, z. B. Mecoprop als Unkrautvernichter für Rasenflächen und Propiconazol im Rahmen seiner Biozidzulassung als Holzschutzmittel. Höhere Konzentrationen dieser Verbindungen in den Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen weisen darauf, dass in den beprobten Gebieten der Haupteintrag über Oberflächenabflüsse nach Regenereignissen erfolgte. Für andere Pestizide (z. B. Carbendazim, Diuron, Terbutryn und Tebuconazol) war dies hingegen aus den Daten nicht so deutlich ersichtlich, auch wenn die Konzentrationen in den Mischwasserentlastungen und in den Regenwasserkanälen im Vergleich zu den persistenten Arzneistoffen ebenfalls erhöht waren. Dabei muss auch beachtet werden, dass die Konzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle einer höheren Variabilität unterlagen, so dass insbesondere für Verbindungen, die hauptsächlich ereignisbasiert eingetragen werden zukünftig längere Beprobungsintervalle notwendig sind, um die Repräsentativität der Daten zu erhöhen.

In allen Eintragspfaden wurden fünf POrgs in mehr als 50 % der Proben des jeweiligen Pfads detektiert. Insbesondere nicht chlorierte POrgs können in der Abwasserbehandlung gut abgebaut werden bzw. über den Klärschlamm eliminiert werden (Pantelaki & Vousta, 2022). Dennoch überstiegen die

Mediankonzentrationen in den Kläranlagenabläufen die der mit Niederschlagswasser verdünnten Proben aus Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen. Dabei müssen die generell großen Konzentrationsspannen pro Eintragspfad berücksichtigt werden. Eine Ausnahme bildete TPP, welches in deutlich niedrigeren Konzentrationen in den Kläranlagenablaufproben detektiert wurde, während die Konzentrationen in Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen ähnlich hoch waren. Hier kann ein Eintrag über Niederschlagswasser vermutet werden. Auch in der Studie von Launay et al. (2016) wurden ähnlich bzw. teils höhere Konzentrationen von TPP in Mischwasserentlastungen im Vergleich zu Kläranlagenabläufen beobachtet. Die als Flammschutzmittel bzw. Weichmacher verwendeten POrgs werden in vielen verschiedenen Produkten eingesetzt. So können diese auch über urbanen Oberflächenabfluss in die Trenn- und Mischwasserkanalisation eingetragen werden.

Abbildung 27: Konzentrationen ubiquitärer organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA} = 25$, $n_{MWE} = 24$, $n_{RWK} = 31$). KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

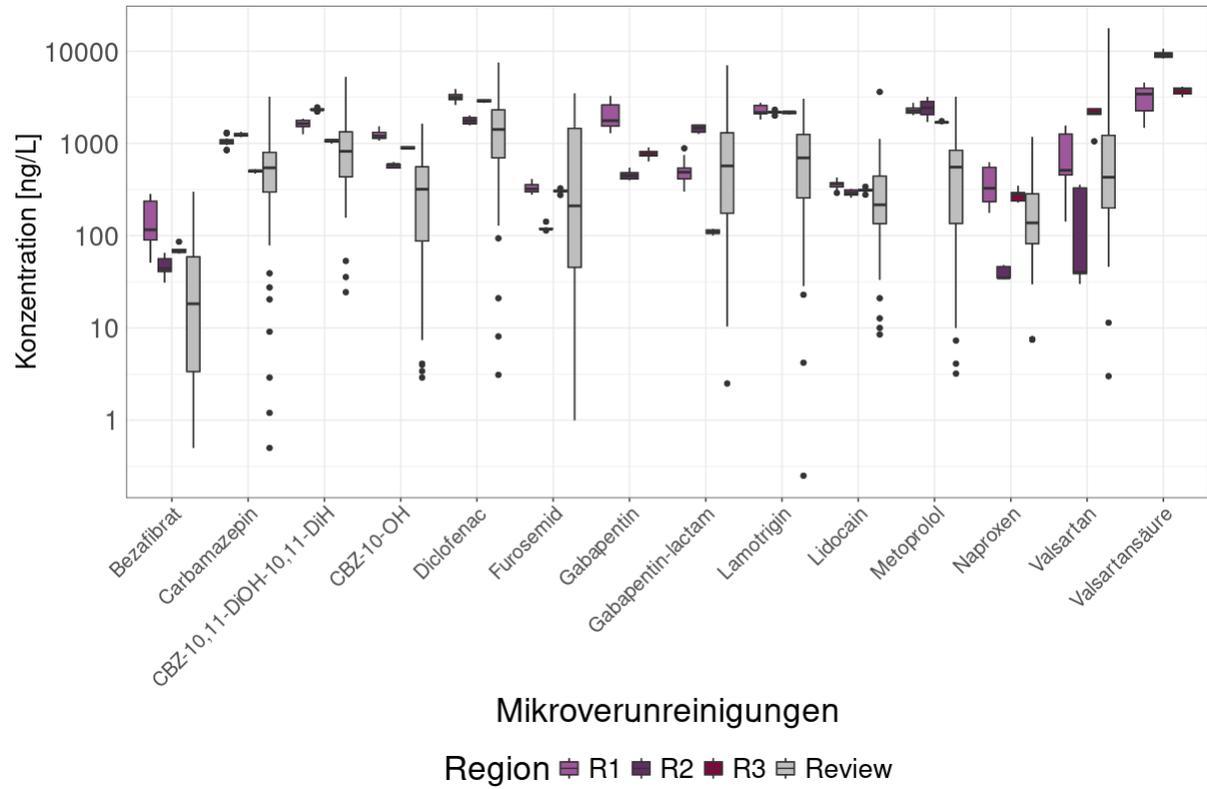
In den folgenden Abschnitten werden die Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in den verschiedenen Eintragspfaden auf regionale Unterschiede überprüft und anhand von Literaturdaten eingeordnet.

Ubiquitäre Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen

An den Kläranlagenabläufen wurden insgesamt 25 Proben auf organische Mikroverunreinigungen untersucht. Von den 53 der in der Wasserphase untersuchten organischen Mikroverunreinigungen wurden in den Kläranlagenabläufen sieben Stoffe nicht über der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 40). Dies waren u. a. einige Pestizide, die entweder nur in geringen Konzentrationen vorkamen bzw. für die zu hohe Bestimmungsgrenzen vorlagen. Mikroverunreinigungen, die in weniger als 50 % der Proben an einem oder mehreren Kläranlagenabläufen detektiert wurden, gehörten vor allem zur Gruppe der Pestizide sowie deren Transformationsprodukten, z. B. Imidacloprid, Metamitron, Metolachlor OA und Terbutylazin (Tabelle A 41). 37 der 53 analysierten organischen Mikroverunreinigungen wurden in mehr als 50 % der Proben am Kläranlagenablauf aller Regionen über der jeweiligen Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 42). Die detektierten Konzentrationsbereiche ubiquitärer Mikroverunreinigungen sind nach Region in Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 und im Vergleich zu den Daten eines europaweiten Kläranlagenmonitorings von Finckh et al. (2022) dargestellt. Die Konzentrationen von Arzneimitteln und anderen Mikroverunreinigungen wie Benzotriazol, Koffein und Sucralose lagen für die untersuchten drei Kläranlagenabläufe eher im oberen Konzentrationsbereich des europaweiten Monitorings. Zudem wurden regionale Unterschiede zwischen den drei Kläranlagen beobachtet. Mikroverunreinigungen mit einer geringen Variabilität innerhalb und zwischen Regionen gehören vor allem zur Gruppe der Arzneimittel, welche für die Behandlung chronischer Erkrankungen eingesetzt werden, z. B. Lamotrigin, Lidocain oder Metoprolol. Lidocain und Metoprolol zeigten auch in einer anderen Studie sehr geringe Konzentrationsschwankungen über verschiedene Jahreszeiten (Beckers et al., 2018). Mikroverunreinigungen mit hoher Variabilität zwischen den Regionen waren Pestizide und einige Arzneimittel. Gründe hierfür können regionalspezifische Anwendungen bzw. Konsum im jeweiligen EZG sein sowie unterschiedliche Reinigungsleistungen der Kläranlagen. Region 2 unterschied sich insbesondere hinsichtlich der Konzentrationen einiger Arzneimittel (z. B. Gabapentin-lactam, Naproxen, Valsartan, Furosemid) und Pestizide (z. B. Metolachlor, Metolachlor OA und Metazachlor ESA) deutlich von Region 1 und 3 (Abbildung 28 und Abbildung 29). Valsartan wird während der Abwasserbehandlung u. a. zu Valsartansäure abgebaut. Daher sind die Konzentrationen im Kläranlagenablauf von Valsartan niedriger und die von Valsartansäure höher. Das gegensätzliche Bild zeigt sich in den Mischwasserentlastungen (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 31). Hinsichtlich dieses Transformationsprozesses ist der Kläranlagenablauf der Region 2 hervorzuheben. Aufgrund fehlender Zulaufwerte kann die scheinbar bessere Reinigungsleistung dieser Anlage nicht abschließend bewertet werden. Valsartansäure kann zudem auch ein Transformationsprodukt anderer Sartane wie Losartan, Candesartan, Olmesartan und Irbesartan sein (Nödler et al., 2013). Des Weiteren wurden teils große Konzentrationsspannen einiger Mikroverunreinigungen pro Region beobachtet. Dies galt u. a. für einige Pestizide in Region 1 sowie für leicht abbaubare Mikroverunreinigungen wie Valsartan, Naproxen, Koffein, Saccharin und POrgs (Abbildung 30). Der teils höheren Variabilität der Stoffkonzentrationen in Region 1 lag die längere Monitoringperiode zugrunde. Beispielsweise saisonal-spezifische Einträge (z. B. von Pestiziden) sowie witterungsbedingte Einflüsse auf die biologische Reinigungsleistung der Kläranlage können die Stoffkonzentrationen im Ablauf beeinflusst haben (Kapitel 6.4.2).

Abbildung 28: Konzentrationen ubiquitärer Arzneimittel in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region

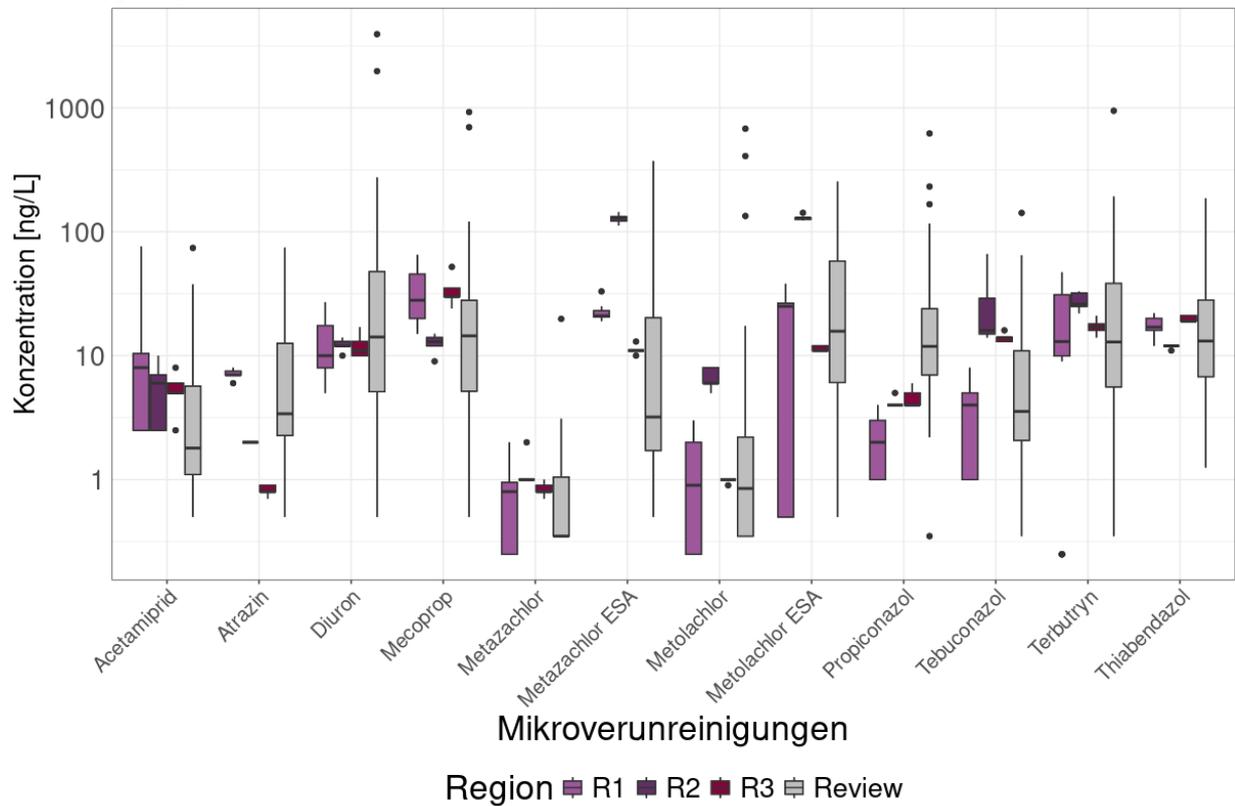
Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA1} = 15$, $n_{KA2} = 5$, $n_{KA3} = 5$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Finckh et al. (2022)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 29: Konzentrationen ubiquitärer Pestizide (Biozide + PSM) in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region

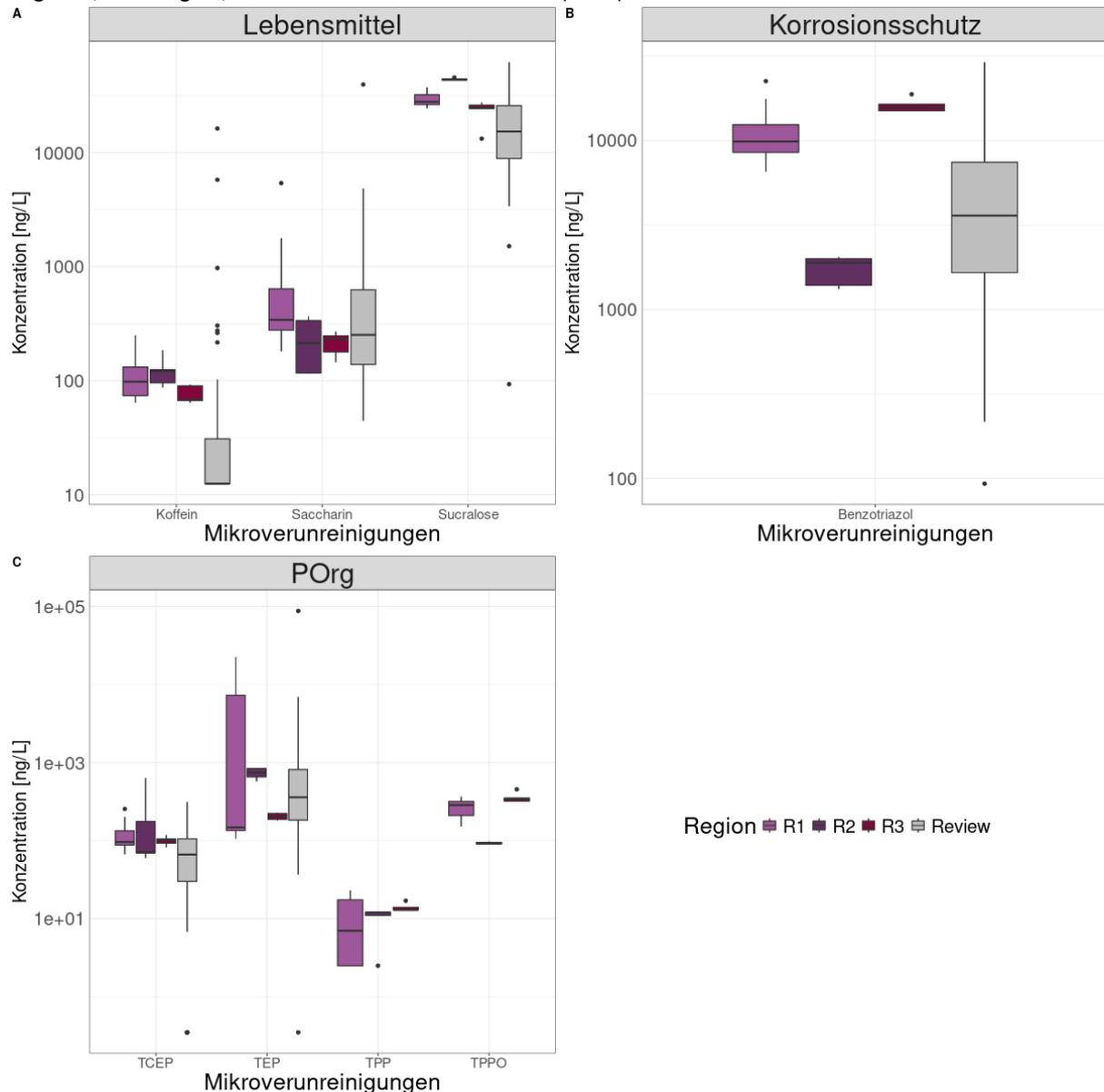
Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA1} = 15$, $n_{KA2} = 5$, $n_{KA3} = 5$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Finckh et al. (2022)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 30: Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen aufgeschlüsselt nach Region

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden (nKA1 = 15, nKA2 = 5, nKA3 = 5). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region, Review = Daten von Finckh et al. (2022)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

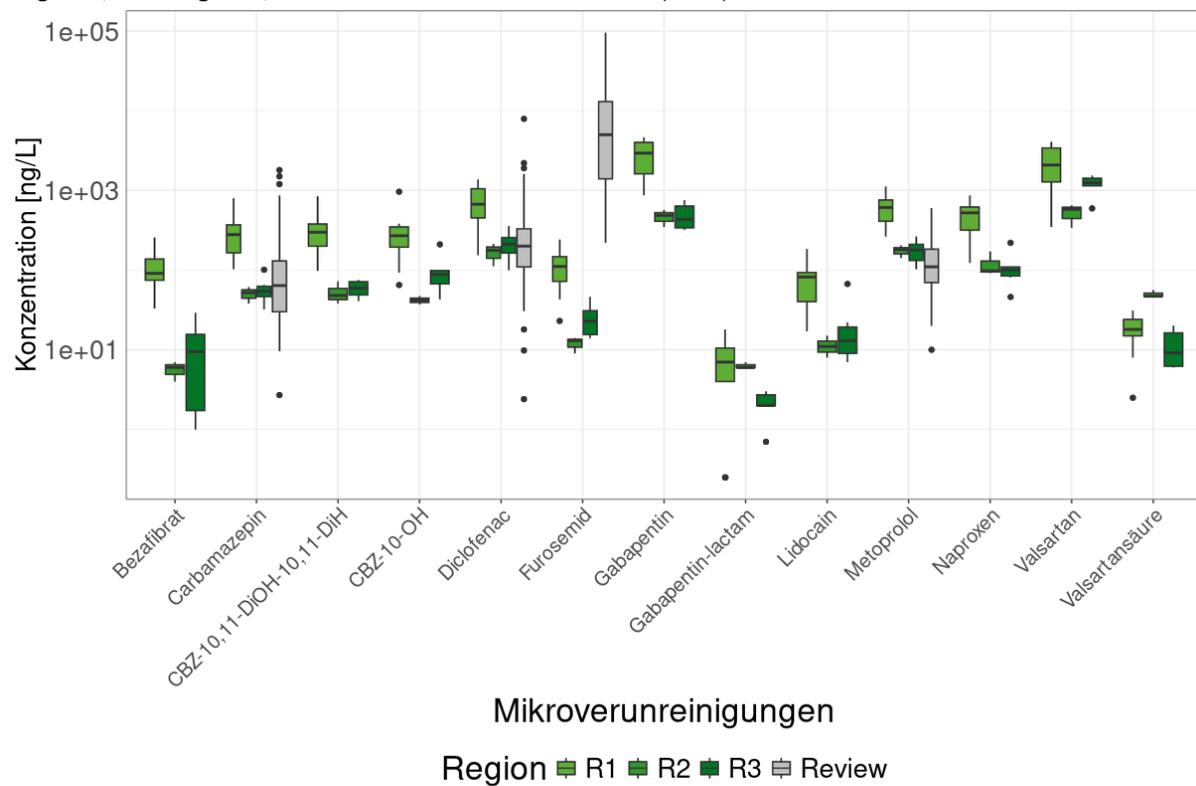
Ubiquitäre Mikroverunreinigungen in Mischwasserentlastungen

32 der 53 analysierten organischen Mikroverunreinigungen wurden in mehr als 50 % der Proben der drei beprobten Mischwasserentlastungen über der jeweiligen Bestimmungsgrenze detektiert. Die detektierten Konzentrationsbereiche pro Mikroverunreinigung und Region sind in Boxplots in Abbildung 31, Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt. Die Einordnung der detektierten Konzentrationen erfolgte anhand des zusammengestellten Datensatzes von Mutzner et al. (2023). Generell unterschied sich die Mischwasserentlastung der Region 1 durch deutlich höhere Konzentrationen von Arzneimitteln, Benzotriazol, Koffein und Süßstoffen, welche auch im oberen Konzentrationsbereich der entsprechenden Literaturwerte lagen und auf die vergleichsweise geringe Verdünnung des Rohabwasser durch Niederschlagswasser in der Mischwasserentlastung der Region 1 zurückzuführen sind. Eine Ausnahme

bildete das Arzneimittel Furosemid. Die Konzentrationen in den Mischwasserentlastungen der Region 2 und 3 zeigten hinsichtlich dieser Mikroverunreinigungen geringe regionale Unterschiede und entsprachen auch eher den Literaturwerten. Für Pestizide und POrgs wurden keine generellen regionalen Trends beobachtet. Allerdings konnten hier teils große Konzentrationsspannen pro Region festgestellt werden. Für die Pestizide, Tebuconazol und Terbutylazin, die u. a. landwirtschaftlich genutzt werden, sowie Diuron waren die Konzentrationen geringer als in der Literatur. Faktoren wie Landnutzung, Größe und Beschaffenheit des EZGs (Kapitel 3.2.2), Saison (Kapitel 6.4.2) und Charakteristiken des jeweiligen Niederschlagsereignisses (Kapitel 6.4.3.1) können die Konzentrationen in der Mischwasserentlastung beeinflussen.

Abbildung 31: Konzentrationen ubiquitärer Arzneimittel in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region

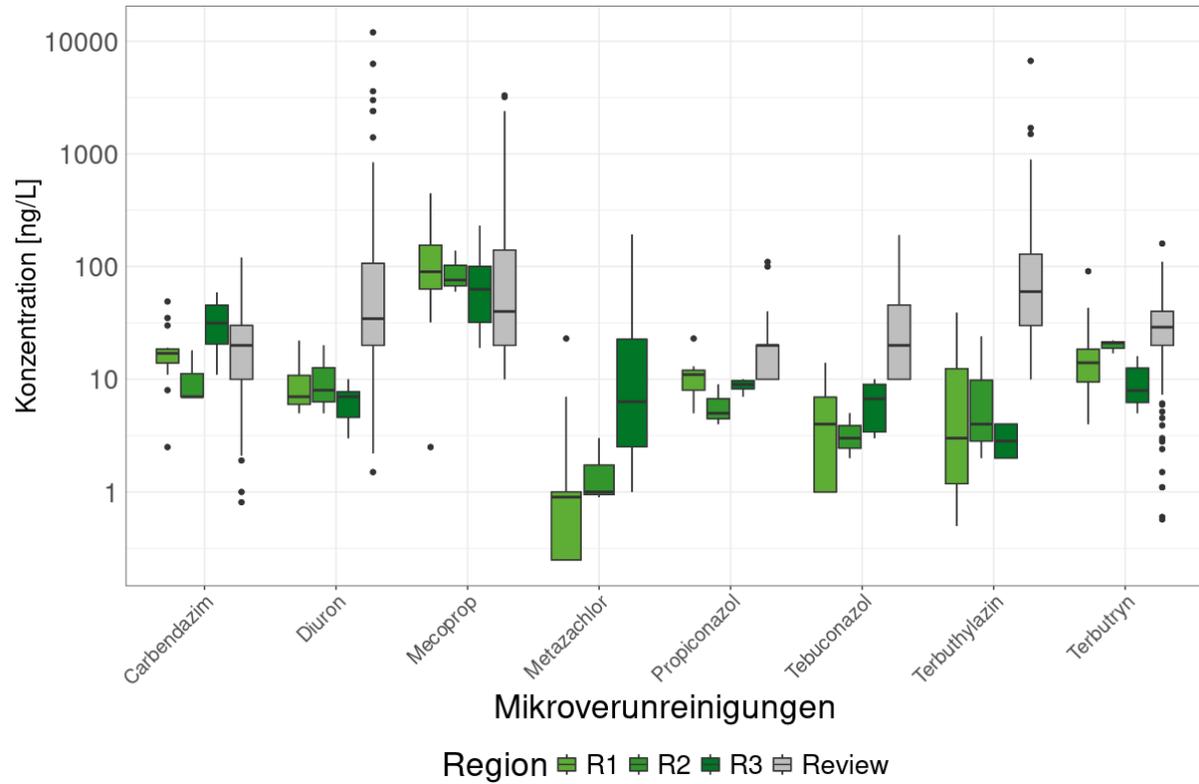
Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{MWE1} = 15$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Mutzner et al. (2023)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 32: Konzentrationen ubiquitärer Pestizide (Biozide + PSM) in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region

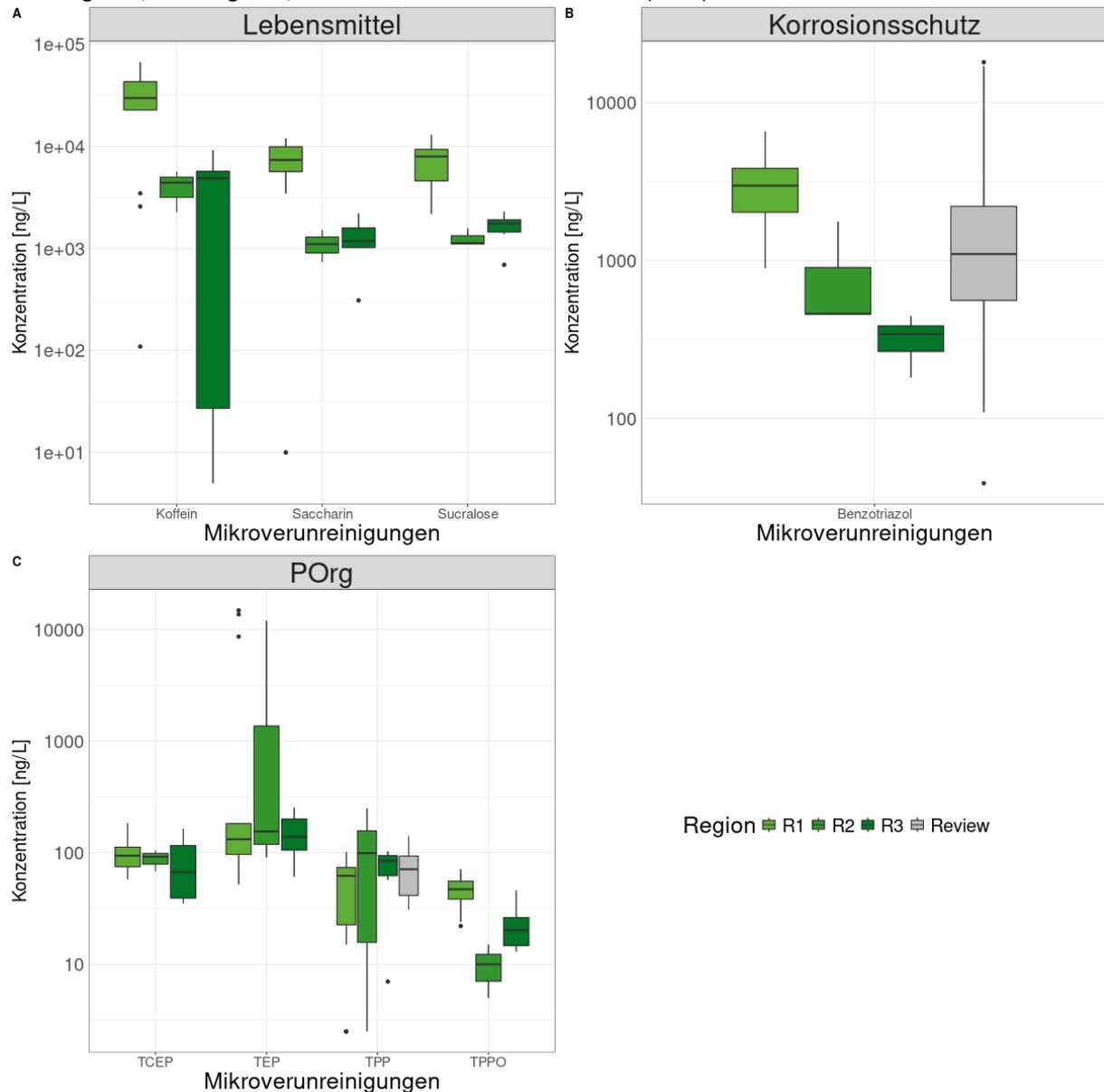
Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{MWE1} = 15$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Mutzner et al. (2023)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 33: Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Mischwasserentlastungen aufgeschlüsselt nach Region

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden (nMWE1 = 15, nMWE2 = 3, nMWE3 = 6). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Mutzner et al. (2023)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Ubiquitäre Mikroverunreinigungen in Regenwasserkanälen

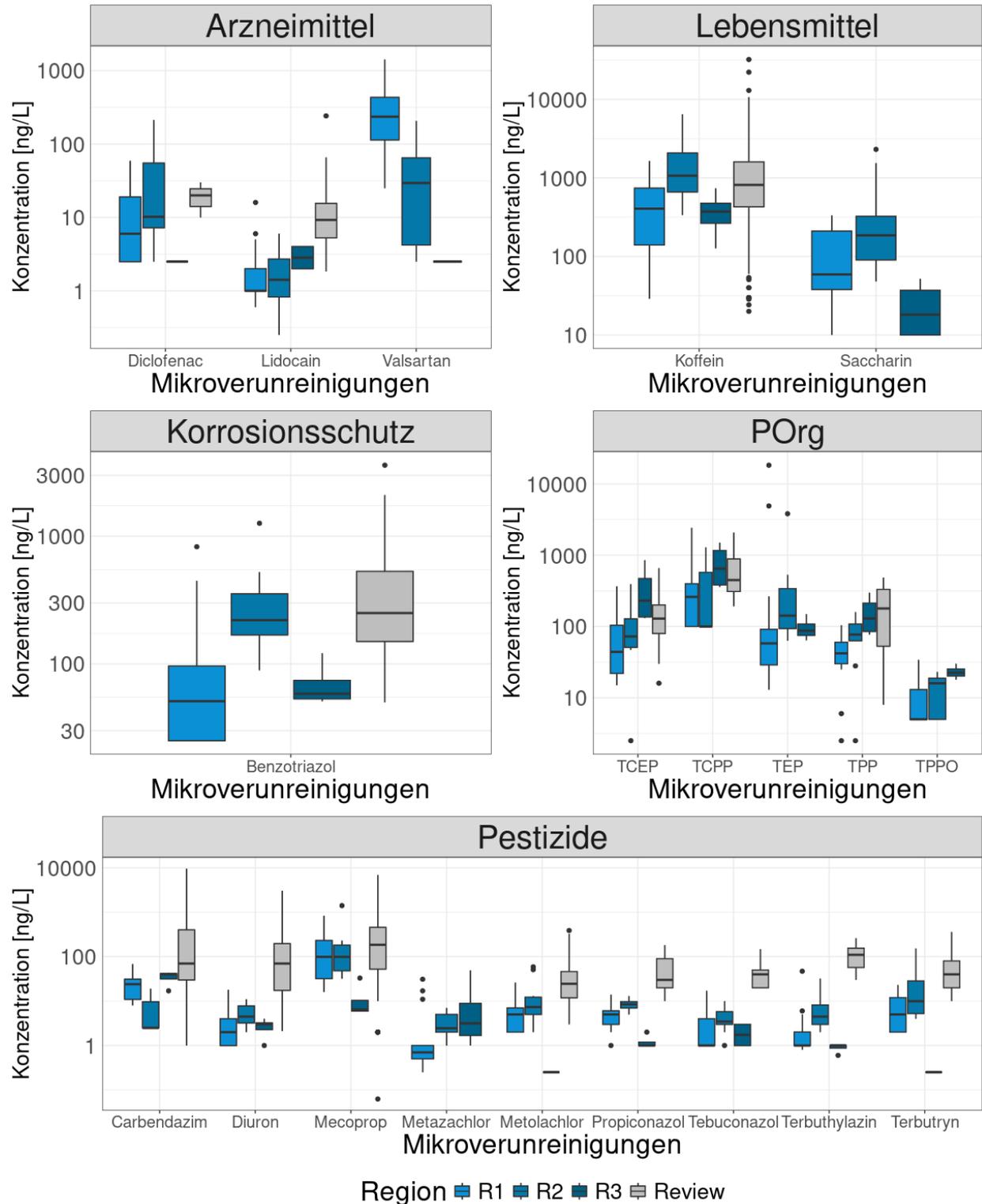
20 der analysierten 53 organischen Mikroverunreinigungen wurden in mehr als 50 % der Proben in mindestens zwei der drei beprobten Regenwasserkanäle über der jeweiligen Bestimmungsgrenze detektiert. Die detektierten Konzentrationsbereiche pro Mikroverunreinigung und Region sind in Boxplots dargestellt (Abbildung 34). Die Einordnung der detektierten Konzentrationen erfolgte anhand des zusammengestellten Datensatzes von Mutzner et al. (2023).

Arzneimittel, Benzotriazol und Koffein als Indikatoren für den Eintrag kommunalen Abwassers wurden in den Proben aller drei Regenwasserkanäle detektiert. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsspannen und der Unterschiede zwischen den Mikroverunreinigungen waren regionale Tendenzen nicht eindeutig

zu identifizieren. Für die leicht abbaubaren Mikroverunreinigungen Koffein und Saccharin waren die Mediankonzentrationen in Region 2 allerdings deutlich höher (Faktor 2,5 bzw. Faktor 2 – 4). Dies könnte auf einen höheren Grad an Fehlanschlüssen hindeuten. Im Fall von Koffein waren die Konzentrationen in Region 2 dabei vergleichbar mit den Literaturwerten und spiegeln somit eine durchaus typische Belastung wider. Für sechs der neun Pestizide, u. a. Propiconazol und Terbuthylazin, zeichnete sich Region 2 zudem durch höhere Mediankonzentrationen aus, was sich durch eine ausgeprägtere landwirtschaftliche Prägung der Region erklären lässt. Wie auch bei den Mischwasserentlastungen beobachtet, lagen die in diesem Vorhaben detektierten Biozid- und PSM-Konzentrationen mit einzelnen Ausnahmen wie Mecoprop im unteren Bereich oder sogar unterhalb der in der zitierten Literatur angegebenen Konzentrationsbereiche. In den Proben von Region 3 wurden mit Ausnahme TEP höhere Mediankonzentration der POrgs gemessen, die zudem auf vergleichbarem Niveau mit den Literaturwerten lagen.

Abbildung 34: Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Regenwasserkanälen aufgeschlüsselt nach Region

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{RWK1} = 17$, $n_{RWK2} = 10$, $n_{RWK3} = 4$). R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3, Review = Daten von Mutzner et al. (2023)



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.3.5 Konzentrationen ubiquitärer partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden

Für die Analyse partikelgebundener Mikroverunreinigungen standen fünf Proben aus Kläranlagenabläufen ($n_{\text{Region1}} = 4$; $n_{\text{Region2}} = 1$), 15 Proben aus Mischwasserentlastungen ($n_{\text{Region1}} = 13$; $n_{\text{Region2}} = 1$; $n_{\text{Region3}} = 1$) und 14 Proben aus Regenwasserkanälen ($n_{\text{Region1}} = 10$; $n_{\text{Region2}} = 2$; $n_{\text{Region3}} = 2$) zur Verfügung. Die statistischen Kennwerte der Stoffkonzentrationen in den verschiedenen Eintragspfaden sind in Anhang D.2.5 zusammengefasst.

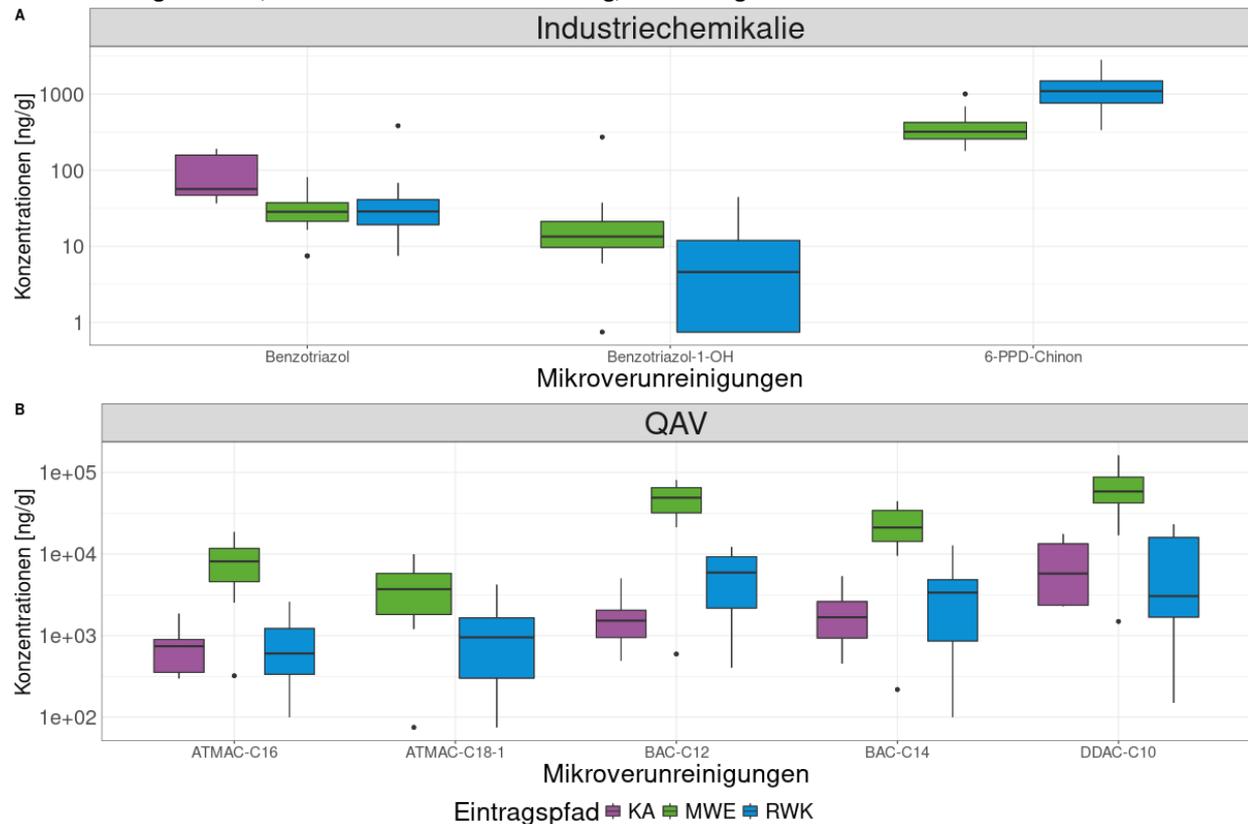
In den Feststoffproben wurden 28, 30 bzw. 24 der 62 analysierten organischen Mikroverunreinigungen in mehr als 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe, Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanäle detektiert. Die Ergebnisse für partikelgebundene Arzneimittel, POrgs und die meisten Pestizide spiegeln überwiegend die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der gelösten Phase wider, wobei in den Proben der Regenwasserkanäle lediglich ein partikelgebundenes Arzneimittel (Metoprolol) detektiert wurde ($DF = 50 \% > \text{Bestimmungsgrenze}$). Die Pestizide Mecoprop und Tetraconazol wurden nur in den Proben der Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle detektiert.

Die Feststoffproben wurden zusätzlich auf QAVs und 6PPD-Chinon analysiert (Abbildung 35). QAVs wurden in allen Eintragspfaden detektiert, die Mediankonzentrationen lagen in den Proben der Mischwasserentlastungen jedoch deutlich höher als in den Proben der anderen beiden Eintragspfade. Die Konzentrationen in den Mischwasserentlastungen entsprachen etwa dem fünf- bis zehnfachen der Konzentrationen der Regenwasserkanäle bzw. dem zehn- bis dreißigfachen der Konzentrationen der Kläranlagenabläufe. QAVs werden durch biologischen Abbau, Sorption bzw. Abtrennung des Klärschlammes über die Abwasserbehandlung generell in hohem Maße entfernt (Clara et al., 2007; Paijens et al., 2021). Die im Vergleich zu Kläranlagenabläufen deutlich höheren Konzentrationen in der Mischwasserentlastung sowie die vergleichbar hohen Konzentrationen in den Regenwasserkanälen deuten zudem auf den Einfluss weiterer Emissionsquellen neben dem kommunalen Abwasser hin. Der Einfluss urbaner Quellen, z. B. Konservierungsstoffe in Baustoffen, auf QAV-Konzentrationen in Niederschlagswasser und Mischwasser wurde auch in der Studie von Paijens et al. (2021) nachgewiesen. Das Transformationsprodukt 6PPD-Chinon, dessen Ausgangsstoff, das Antioxidationsmittel 6PPD, in Elastomeren und zum Beispiel Autoreifen enthalten ist, wurde in diesem Vorhaben ausschließlich in den Proben der Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen detektiert. Dabei war die Mediankonzentration im Regenwasser mit 1020 ng/g etwa dreimal höher als im Mischwasser (320 ng/g). Diese Ergebnisse bestätigen Erkenntnisse einer Studie von Johannessen et al. (2021), in der erhöhte Konzentrationen des 6PPD-Chinons in Oberflächengewässern durch ein Abspülen von Straßen bei Niederschlagsereignissen detektiert wurden. Einträge von 6PPD-Chinon können eine hohe ökotoxikologische Relevanz haben. In Nordamerika haben bereits Konzentrationen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich ein Sterben von Silberlachsen verursacht (Tian et al., 2021).

Abbildung 35: Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen in Feststoffproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Mikroverunreinigungen berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA} = 5$, $n_{MWE} = 15$, $n_{RWK} = 14$).

KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.4 Einflussfaktoren auf die chemischen Belastungen in urbanen Eintragspfaden

In den folgenden Unterkapiteln werden unterschiedliche Einflussfaktoren, u. a. regionale, jahreszeitliche und witterungsbedingte Einflüsse, auf die stofflichen Einträge insbesondere der ereignisbedingten Eintragspfade Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal beschrieben. Aufgrund der größten Datenlage, wurden dazu die Ergebnisse aus der Analyse der Multi-Target-Methode (Direktinjektion) der wässrigen Phase verwendet.

6.4.1 Eintragspfadspezifische chemische Profile

Um generelle Einflussfaktoren auf die chemische Belastung in den urbanen Eintragspfaden zu identifizieren, wurde eine Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis, PCA) durchgeführt. Da das Interesse insbesondere den eintragspfad- und regionalspezifischen Mikroverunreinigungen galt, wurden Ausreißer nicht entfernt. Die Daten wurden jedoch skaliert (Textbox).

Standardisierung Stoffkonzentration

$$(a) z = (x_i - \mu) / \sigma$$

z = standardisierte Stoffkonzentration in Probe i

μ = Mittelwert der Konzentration eines Stoffes über alle Proben

σ = Standardabweichung der Konzentration eines Stoffes über alle Proben

Das Ergebnis der PCA ist in Abbildung 36 dargestellt. Mit Hilfe der ersten beiden Hauptkomponenten, konnten die Proben der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle aufgrund ihres unterschiedlichen chemischen Profils klar von denen der Kläranlagenabläufe unterschieden werden. Hauptkomponente 1 erklärt dabei 42 % der Varianz, Hauptkomponente 2 fasst 15 % zusammen. Die Proben der Regenwasserkanäle lagen dicht beieinander, sodass keine regionalen Unterschiede erkennbar waren. Die Proben der Mischwasserentlastungen überlagerten sich teilweise mit denen der Regenwasserkanäle. Jedoch wurden auch deutliche Unterschiede beobachtet, insbesondere für Proben der Mischwasserentlastungen der Region 1 und Region 3 im Vergleich zu den Profilen der Regenwasserkanäle. Die hohe Varianz zwischen den Proben der Mischwasserentlastungen und die teilweise Überlagerung mit den Proben der Regenwasserkanäle, lässt sich u.a. durch die ereignisabhängige, unterschiedlich hohe Verdünnung des Abwassers mit Niederschlagswasser erklären.

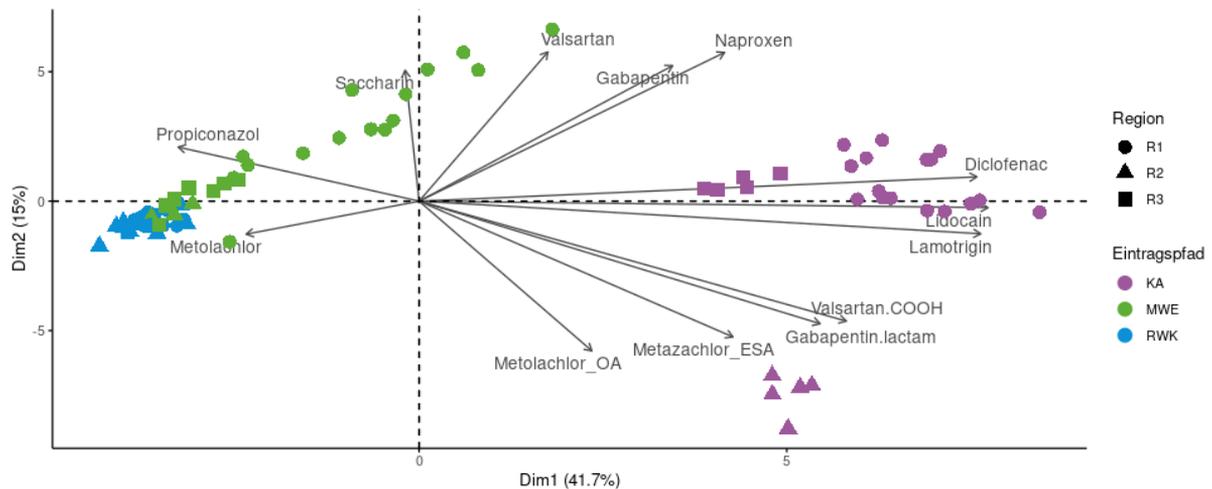
Die Proben der jeweiligen Kläranlagenabläufe waren je Region ähnlicher in ihrem chemischen Profil, als im Vergleich mit Proben aus anderen Regionen, und konnten somit den drei Regionen klar zugeordnet werden (Abbildung 36). Dabei wurden die Proben der Kläranlage der Region 3 deutlicher von Region 1 und Region 2 separiert.

Die Interpretation der Hauptkomponenten und somit die Identifizierung von Einflussfaktoren auf die chemischen Profile in Umweltproben, erfolgte neben der Gruppierung der Eintragspfadproben auch auf dem Beitrag der einzelnen Mikroverunreinigungen zu den Hauptkomponenten. Der Beitrag aller Mikroverunreinigungen zu den Hauptkomponenten ist in Anhang G zusammengefasst. Aus Gründen der Lesbarkeit sind in Abbildung 36 nur ausgewählte Mikroverunreinigungen dargestellt. Hauptkomponente 1 unterschied vor allem zwischen Proben der Kläranlagenabläufe aus Region 1 und 2 und den Proben der Regenwasserkanäle. Die Arzneimittel Diclofenac, Lidocain und Lamotrigin waren dabei positiv korreliert und lieferten einen hohen Beitrag zur Hauptkomponente 1. Demgegenüber standen das Biozid Propiconazol und das Herbizid Metolachlor, die negativ mit den Arzneimitteln korreliert waren. So schien diese Hauptkomponente generell zwischen behandeltem Abwasser und Oberflächenabfluss zu unterscheiden.

Hauptkomponente 2 trennte insbesondere Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 sowie Proben des Kläranlagenablaufs der Region 2 von den übrigen Proben. Unter anderem Saccharin, Valsartan, Gabapentin und Naproxen sowie Valsartansäure, Gabapentin-lactam, Metazachlor ESA und Metolachlor OA trugen zur Hauptkomponente 2 bei. Diese beiden Gruppen aus je vier Mikroverunreinigungen waren dabei jedoch negativ korreliert. Insbesondere die negative Korrelation zwischen Valsartan, Gabapentin und deren Transformationsprodukten Valsartansäure und Gabapentin-lactam ließ auf eine Unterscheidung zwischen unbehandeltem und behandeltem Abwasser durch Hauptkomponente 2 schließen. Auch die Anordnung von Saccharin und Naproxen, die gut durch die Abwasserbehandlung abgebaut werden können, im Koordinatensystem der Hauptkomponentenanalyse unterstützten diese Hypothese. Der Beitrag von Metolachlor OA und Metolachlor ESA zur Hauptkomponente 2 deutet zusätzlich auf den regionalspezifischen (landwirtschaftlichen) Eintrag dieser Herbizidtransformationsprodukte über den Kläranlagenablauf der Region 2 hin.

Abbildung 36: Hauptkomponentenanalyse der Umweltproben basierend auf Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen

Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen wurden vorab skaliert.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.4.2 Jahreszeitliche Einflüsse

Aufgrund der begrenzten Probenahmezeiträume konnten jahreszeitliche Einflüsse auf die Stoffkonzentrationen nur in Region 1 untersucht werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Eintragspfaden wurde die Untersuchung zeitlicher Verläufe auf ubiquitäre Mikroverunreinigungen (Abbildung 27) begrenzt. Die Ergebnisse sind als Heatmaps für jeden Eintragspfad in Anhang E.3 dargestellt.

Besonders klare jahreszeitliche Verläufe zeigten die Proben des Kläranlagenablaufs. Hier unterschieden sich die Proben aus dem Februar u.a. anhand erhöhter Konzentrationen der Arzneimittel Diclofenac und Valsartan von den übrigen Proben. Eine verminderte Abbauleistung in Kläranlagen in Wintermonaten durch eine verringerte biologische Aktivität wurde für verschiedene Arzneimittel nachgewiesen (Vieno et al., 2005). Dies kann auch hier eine Rolle gespielt haben, kann aber aufgrund fehlender Zulaufkonzentrationen nicht bestätigt werden. Für diese Hypothese spricht jedoch, dass die Konzentration von Valsartansäure als Transformationsprodukte u. a. von Valsartan deutlich niedriger in den Wintermonaten war als in den Sommer- und Herbstproben (Tabelle S2, Beckers, et al. 2025). In den Sommerproben (Juni) wurden erhöhte Konzentrationen der untersuchten Pestizide, u.a. Diuron, Terbutryn, Tebuconazol, Propiconazol und Metolachlor nachgewiesen. Auch die gesamtheitliche Betrachtung aller drei Eintragspfade in Region 1 zeigte erhöhte Pestizidkonzentrationen in den Sommermonaten. Für das PSM Terbuthylazin und das Pestizid Mecoprop lagen höhere Konzentrationen bereits ab Februar/März vor. Diese Beobachtungen lassen sich auf die Applikationen vor allem in der Landwirtschaft zurückführen. Mecoprop findet zudem auch als Herbizid auf Rasenflächen durch Privatperson Anwendung. Die Konzentrationen der PSM und der Biozide (z. B. Terbutryn, Diuron, Propiconazol, Carbendazim) im Regenwasserkanal, der überwiegend Abspülungen urbaner Oberflächen repräsentiert, aber auch in der Mischwasserentlastung sanken ab November und Dezember deutlich ab. Für Biozide steht dies im Gegensatz zu früheren Studien, die einen niederschlagsgetriebenen, kontinuierlichen Eintrag über das ganze Jahr aus urbanen Räumen beobachteten (Wittmer et al., 2011). Grundsätzlich sind längere Beobachtungszeiträume notwendig, um robustere Aussagen zu jahreszeitlichen Abhängigkeiten der Stoffkonzentrationen zu treffen. Aufgrund unterschiedlicher Abschlagsdynamiken des Regenwasserkanals und der Mischwasserentlastung waren die Ereigniszeitpunkte im untersuchten Beobachtungszeitraum nicht immer identisch. Dies erschwerte einen

direkten Vergleich von jahreszeitlich bedingten Einträgen. Zudem gab es keine Ereignisproben aus den Wintermonaten Januar und Februar. Die Stoffeinträge insbesondere über Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle können zudem von Niederschlags- und Abflusskennwerten abhängen.

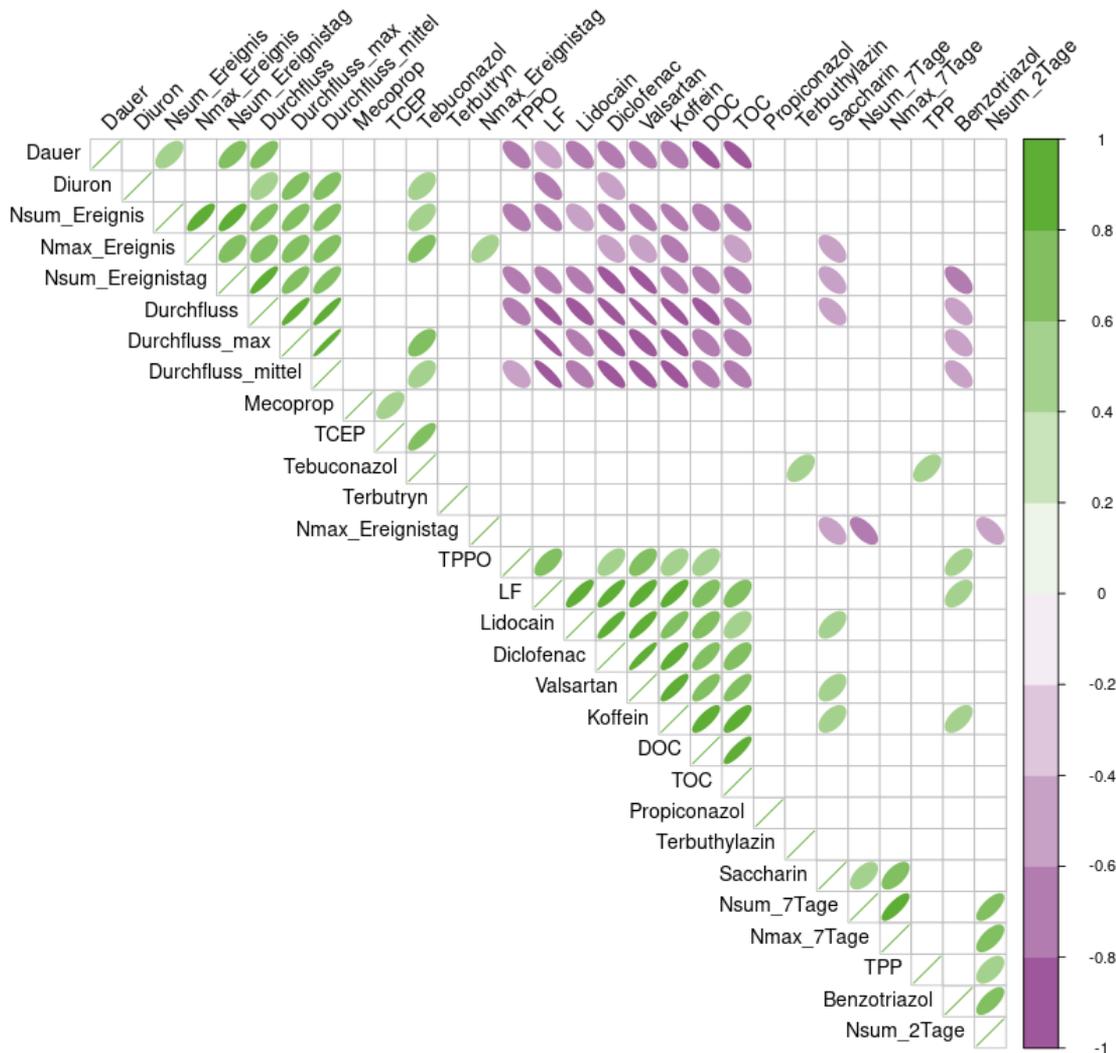
6.4.3 Niederschlagsbedingte Einflüsse auf Stoffkonzentrationen

Um Zusammenhänge zwischen Stoffkonzentrationen und Ereignisparametern zu überprüfen, wurden Korrelationsanalysen für ubiquitäre Stoffe in Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen durchgeführt. Die Daten wurden vor der Korrelationsanalyse (Spearman Rank) auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk-Test) überprüft. Konzentrationen der organischen Mikroverunreinigungen wurden dazu log-transformiert und skaliert (Kapitel 6.4.1).

6.4.3.1 Mischwasserentlastung

Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse der Korrelationsanalysen mit organischen Mikroverunreinigungen. Dabei sind nur signifikante Korrelationen ($p < 0.05$) dargestellt. Die Parameter sind nach einer hierarchischen Clusteranalyse sortiert. Dabei wurden zwei Gruppen offensichtlich: i) Parameter, die Niederschlagsmengen und Abflussdynamiken beschreiben und ii) Konzentrationen der organischen Mikroverunreinigungen Koffein, Lidocain, Diclofenac, Valsartan und TPPO sowie DOC, TOC und elektrische Leitfähigkeit. Die einzelnen Parameter innerhalb einer Gruppe waren dabei positiv korreliert. Im Gegensatz dazu waren die einzelnen Parameter zwischen den Gruppen negativ korreliert. Dies bedeutet, dass je höher Niederschlag, Abfluss und Dauer eines Ereignisses waren, desto niedriger waren die Konzentrationen dieser Mikroverunreinigungen. Größere Abschlagsereignisse sind auf einen größeren Einfluss des Niederschlagswassers in den gesammelten Proben zurückzuführen. Dadurch wird der Schmutzwasseranteil stärker verdünnt und die Konzentrationen von Stoffen, die hauptsächlich über das häusliche Schmutzwasser eingetragen werden, sinken. Im Gegensatz dazu lagen leicht positive Korrelationen zwischen den Pestiziden Diuron bzw. Tebuconazol und dem maximalen ($R = 0,71$, $p = 0,003$ (Diuron); $R = 0,6$, $p\text{-value} = 0,017$ (Tebuconazol)) sowie mittleren ($R = 0,67$, $p = 0,0067$ (Diuron); $R = 0,53$, $p = 0,044$ (Tebuconazol)) Durchfluss vor. Im Fall von Tebuconazol gab es auch signifikante positive Korrelationen mit den Niederschlagssummen und -maxima während der Ereignisse. Die Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass die Stoffkonzentrationen mit abflussreichen Ereignissen steigen können und der Eintrag dieser Substanzen in Region 1 über Oberflächenabfluss eine bedeutende Rolle zukommt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Diuron und Tebuconazol u. a. als Biozid in Fassadenfarben bzw. Holzschutzmitteln eingesetzt werden und bei stärkeren Niederschlags-/Abflussereignissen verstärkt ausgewaschen und dann über den Oberflächenabfluss eingetragen werden. Tebuconazol wird zudem als Fungizid in der Landwirtschaft, z. B. im Weinbau, in dem EZG der Mischwasserentlastung eingesetzt. Ein landwirtschaftlicher Einfluss kann hier nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 37: Korrelationsanalysen mit Parametern in Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 – Organische Mikroverunreinigungen



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.4.3.2 Regenwasserkanal

Die Ergebnisse der Korrelationsanalysen für die Proben des Regenwasserkanals der Region 1 sind in Anhang E.2 dargestellt. Generell konnten wenige (signifikante) Korrelationen zwischen den Konzentrationen der organischen Mikroverunreinigungen und Ereignisparametern festgestellt werden. Die Konzentrationen der Pestizide sowie DOC und TOC waren positiv miteinander korreliert. Signifikant negative Korrelationen wurden jedoch zwischen den Niederschlagssummen der dem Ereignis vorausgegangenen sieben Tage und DOC ($R = -0,59$, $p = 0,025$) bzw. TOC ($R = -0,67$, $p = 0,0093$) beobachtet. Dies könnte auf Auswaschungsprozesse durch vorausgegangene Niederschläge im Einzugsgebiet des Regenwasserkanals hindeuten. Zudem war die Konzentration von Koffein negativ mit den Durchflusskennwerten und Niederschlagssummen während der beprobten Ereignisse korreliert. Dieser Zusammenhang deutet auf eine Verdünnung des vermutlich durch Fehlan Schlüsse eingeleiteten Abwassers durch den erhöhten Niederschlagswasseranteil hin. Grundsätzlich wurden für andere abwasserbürtige Mikroverunreinigungen (Benzotriazol, Valsartan, Lidocain, Saccharin), aber auch für

PSM (Metolachlor, Mecoprop) negative Korrelationen mit den Niederschlags- und Abflusswerten während der Ereignisse festgestellt. Diese waren jedoch nicht signifikant. Eine Ausnahme, d.h. signifikante positive Korrelation mit Niederschlags- und Abflusswerten, bildete das Holzschutzmittel Propiconazol. Dieser Zusammenhang deutet auf einen erhöhten Eintrag über Oberflächenabfluss, z. B. durch Abspülungen von lackierten Holzkonstruktionen, hin. Eine Korrelation mit Tebuconazol konnte hier nicht untersucht werden, da die Daten nicht normalverteilt waren. Grundsätzlich unterschieden sich diese beiden Pestizide aber auch in ihrem zeitlichen Konzentrationsverlauf in allen Eintragspfaden, was auf den Einfluss unterschiedlicher Quellen hindeutet. Neben der Anwendung als Holzschutzmittel in Kombination mit Propiconazol wird Tebuconazol als Fungizid in der Landwirtschaft eingesetzt. Für Diuron wurden im Gegensatz zur Mischwasserentlastung keine signifikanten Korrelationen mit den Ereignisparametern bestimmt.

Die Untersuchungen in Kapitel 6.4.3 haben vorerst exemplarischen Charakter. So mussten einige der untersuchten Mikroverunreinigungen von den Analysen aufgrund fehlender Normalverteilung ausgeschlossen werden. Um die Einflussfaktoren auf die Stoffkonzentrationen besser zu verstehen, sind längere Datenreihen notwendig.

6.5 Identifikation neuartiger organischer Mikroverunreinigungen in regeninduzierten Einträgen

Die Proben der wässrigen Phase der Region 1 wurden neben den Parametern in Kapitel 6.3 auch mittels qualitativem Non-Target Screening auf das Vorkommen weiterer neuartiger Mikroverunreinigungen untersucht. In der Region 1 wurden 412 Features mittels der Collective Spectral Library (CSL) einer bereits bekannten Substanz zugeordnet (Jewell et al., 2020). Wiederum 201 dieser bekannten Substanzen wurden in einem Eintragspfad in mindestens 50 % der Proben detektiert. Diese Stoffe wurden für den Vergleich hinsichtlich des Vorkommens in verschiedenen Eintragspfaden herangezogen. In der Auswertung lag dabei der Fokus auf Mikroverunreinigungen, welche in höheren Intensitäten in den Proben der Mischwasserentlastung und des Regenwasserkanals als in denen des Kläranlagenablaufs auftraten. Hierzu wurde das Verhältnis der Medianintensität in den Proben der Mischwasserentlastung bzw. des Regenwasserkanals und der Medianintensität in den Proben des Kläranlagenablaufs berechnet. Im Falle einer Medianintensität von „null“, wurden die Verhältnisse basierend auf den maximalen Intensitäten berechnet. Die 50 Mikroverunreinigungen mit einem Faktor > 1,2, d. h. 20 % höhere Intensität in Ereignisproben als in Kläranlagenablaufproben, sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Mikroverunreinigungen, die bereits mittels Targetanalytik untersucht wurden (Kapitel 6.3.4), wurden hier nicht noch einmal aufgelistet. Neben einigen Arzneimitteln und deren Metaboliten, sind hier vor allem Industriechemikalien mit vielseitigen Verwendungszwecken aufgeführt. Hervorzuheben sind besonders jene Industriechemikalien, die einen Bezug zu Reifenabrieben bzw. Straßenabläufen haben. Dies gilt zum Beispiel für 1,3-Diphenylguanidin, 2-Hydroxybenzothiazol, Benzothiazol-2-sulfonsäure, 6PPD-Chinon und Hexamethoxymethylmelamin. Einiger dieser Stoffe wurden bereits in vorausgegangenen Studien in Straßenabwässern und Gewässern detektiert (z. B. Johannessen et al., 2021; Wicke et al., 2017) und teils mit einer toxischen Wirkung auf aquatische Organismen in Verbindung gebracht (Tian et al., 2021). 6PPD-Chinon wurde in diesem Vorhaben quantitativ in Feststoffproben bestimmt, wo auch hohe Konzentrationen in den Proben des Regenwasserkanals und der Mischwasserentlastung im Vergleich zum Kläranlagenablauf detektiert wurden. Zudem wurden weitere Stoffe in erhöhten Intensitäten in den Ereignisproben identifiziert, die mit Reifenabriebspartikeln in Verbindung gebracht wurden (jedoch nicht ausschließlich), z. B. 1,3-Dicyclohexylurea und N-N-Dicyclohexylmethylamin (Johannessen et al., 2022). Für viele weitere Industriechemikalien ist die Primärquelle schwer identifizierbar bzw. diese können aus verschiedenen anthropogenen und natürlichen Prozessen bzw. Ausgangsstoffen entstehen, z. B. 1,3-Diphenylurea und 3-Methylxanthin. Die aufgeführten Stoffe sollten daher in zukünftigen Untersuchungen und Risikobewertungen verstärkt berücksichtigt werden.

Tabelle 11: Neuartige organische Mikroverunreinigungen mit hohen Intensitäten in Ereignisproben

Daten basieren auf qualitativem Non-Target Screening der Umweltproben aus Region 1 (wässrige Phase)

Name	Gruppe	Faktor Intensität MWE/KA (max)	Faktor Intensität RWK/KA (max)	Faktor Intensität MWE/KA (median)	Faktor Intensität RWK/KA (median)
1,3-Dicyclohexylurea	Industriechemikalie	1,8	7,8	2,5	2,2
1,3-Diphenylguanidin	Vulkanisationsbeschleuniger	1,7	4,5	2,1	3,1
1,3-Diphenylurea	Industriechemikalie, Natürlicher Stoff	2,4	12,1	2,5	3,0
2,4-Dihydroxybenzophenon	Industriechemikalie	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2,4-Dinitrophenol	Industriechemikalie	2,5	4,9	n.a.	n.a.
2,6-Dimethyl-4-nitrophenol	Industriechemikalie	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2,6-Dimethylquinolin	Industriechemikalie	1,7	4,2	1,2	1,1
2-Hydroxybenzothiazol	Industriechemikalie, Vulkanisationsbeschleuniger Transformationsprodukt	4,5	8,9	0,8	1,6
2-Hydroxyibuprofen	Arzneimittel Metabolit	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-Nitrophenol	Industriechemikalie	1,5	2,5	n.a.	n.a.
3,7-Dimethylxanthin	Natürlicher Stoff, Lebensmittelinhaltsstoff	25,6	0	4,3	0
3-Cyclohexyl-1,1-dibenzylurea	Industriechemikalie	2,7	7,4	n.a.	n.a.
3-Methylxanthin	Humanmetabolit von Theophyllin	138,8	2,6	n.a.	n.a.
4,6-Dinitro-O-cresol	Ehemals PSM, toxisch	2,2	2,3	n.a.	n.a.
4-Acetamidoantipyrin	Arzneimittel Metabolit	1,8	0,3	1,4	0
4-Dodecylbenzen-sulfonsäure	Tensid	9,2	0,7	1,4	1,0
4-Hydroxy-1,2-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	Industriechemikalie	2,7	2,0	6,4	1,9

Name	Gruppe	Faktor Intensität MWE/KA (max)	Faktor Intensität RWK/KA (max)	Faktor Intensität MWE/KA (median)	Faktor Intensität RWK/KA (median)
4-Nitrophenol	Industriechemikalie	3,2	2,1	n.a.	n.a.
4-Toluensulfonsäure	Industriechemikalie	20,5	2,9	2,8	1,1
6PPD-Chinon	Industriechemikalie, Antioxidationsmittel	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Acetaminophen	Arzneimittel	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Benzothiazol-2-sulfonsäure	Vulkanisationsbeschleuniger	2,2	10,5	1,7	1,4
Benzoylcegonin	Kokain Metabolit	2,2	3,8	3,3	0
Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium	QAV	173,3	3,3	1,7	1,5
Caprolactam	Industriechemikalie	2,9	10,7	1,1	2,2
DEET	Insektenrepellent	5,7	4,3	1,2	0,1
Dexpanthenol	Arzneimittel und Körperpflegeprodukt	232,8	6,2	11,9	1,2
Dibenzylamin	Industriechemikalie	1,3	3,4	0,8	1,5
Dibutylphosphat	POrg	3,0	0,8	2,7	0,4
Didecyldimethyl ammonium	QAV	174,5	1,2	3,8	1,0
Eicosyltrimethyl ammonium	QAV	47,3	2,7	21,3	0
Eprosartan	Arzneimittel	1,8	0	n.a.	n.a.
Gabapentin related compound E	Arzneimittel Metabolit	6,5	9,6	n.a.	n.a.
Hexadecyltrimethyl ammonium	QAV	50,9	11,7	n.a.	n.a.
Hexamethoxymethyl melamin	Industriechemikalie, Cross-Linking-Reagenz (z. B. in Autolacken)	1,5	1,9	1,2	1,4
Ibuprofen-carboxylsäure	Arzneimittel Metabolit	33,0	0,4	n.a.	n.a.
Icaridin	Insektenrepellent	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Name	Gruppe	Faktor Intensität MWE/KA (max)	Faktor Intensität RWK/KA (max)	Faktor Intensität MWE/KA (median)	Faktor Intensität RWK/KA (median)
Isoproturon-desmethyl	Biozid Transformationsprodukt	5,7	4,8	1,2	0
Levetiracetam	Arzneimittel	2,2	2,5	n.a.	n.a.
Lumichrom	Natürlicher Stoff, Transformationprodukt	26,4	20,6	n.a.	n.a.
Nadid	Arzneimittel	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
N-Ethylcyclohexylamin	Industriechemikalie	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
N-N-Dicyclohexylmethylamin	Industriechemikalien	10,7	3,5	n.a.	n.a.
N-N-dimethylbenzylamin	Industriechemikalie	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
N-Phenyl-p-phenylendiamin	Industriechemikalie	2,9	5,8	n.a.	n.a.
P-Cumolsulfonsäure	Industriechemikalie	351,3	3,8	31,7	19,4
Pregabalin	Arzneimittel	6,5	1,1	n.a.	n.a.
Terbutylazin-2-hydroxy	Pestizid Transformationprodukt	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Theophyllin	Lebensmittelinhaltsstoff	72,9	1,9	22,4	0,4
Tris-2-butoxyethylphosphat	POrg	5,5	2,6	2,3	0,2

n.a. = Ein Verhältnis konnte nicht berechnet werden, da die Substanzen in den Proben des Kläranlagenablaufs nicht detektiert wurden.

6.6 Identifizierung ubiquitärer und eintragungspfadspezifischer bakterielle Belastungen in urbanen Eintragungspfad

In den folgenden Unterkapiteln sind die Ergebnisse der molekular- und mikrobiologischen Analysen dargestellt. Dabei wird zunächst auf das Aufkommen von Antibiotikaresistenz Genen (KPC Gen und *vanA* Gen) in den untersuchten Eintragungspfaden eingegangen, dann auf die Unterschiede in der Zusammensetzung der bakteriellen Gemeinschaft in den Umweltproben basierend auf den Ergebnissen der 16S-Sequenzierung, gefolgt von den Analysen der antibiotikaresistenten Bakterien und Genen. Die Sequenzierungsdaten für diese Studie wurden im Europäischen Nukleotidarchiv (ENA) am EMBL-EBI hinterlegt unter Zugriffsnummer PRJEB84422 (<https://www.ebi.ac.uk/ena/browser/view/PRJEB84422>).

6.6.1 Antibiotikaresistenz Gene

Analysen für Resistenzgene mittels ddPCR wurden für 63 Proben für das KPC Gen (Tabelle 12) und 64 Proben für das *vanA* Gen durchgeführt (Tabelle 13). Für die Resistenzgenanalyse wurden die Proben jeweils im Triplikат untersucht.

Tabelle 12: Probenanzahl für Analyse des KPC-Gens

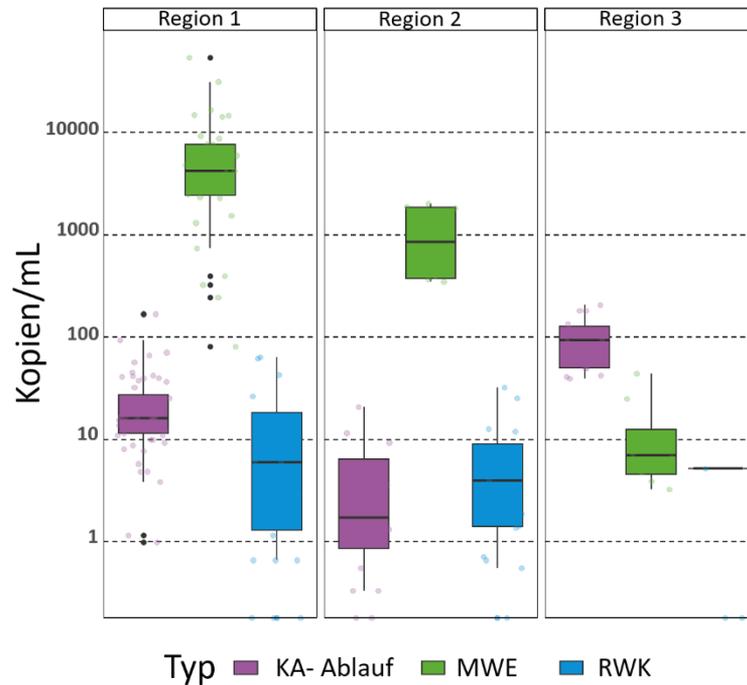
Typ	Region 1	Region 2	Region 3
Kläranlagenablauf	20	5	5
Mischwasserentlastung	13	2	3
Regenwasserkanal	8	6	1

Tabelle 13: Probenanzahl für Analyse des *vanA* Gens

Typ	Region 1	Region 2	Region 3
Kläranlagenablauf	19	5	5
Mischwasserentlastung	14	2	3
Regenwasserkanal	9	6	1

Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 und Abbildung 39 dargestellt. Es konnten deutliche Unterschiede in der Anzahl der untersuchten Resistenzgene zwischen den Proben der verschiedenen Eintragspfade innerhalb der Regionen beobachtet werden. Diese Unterschiede wurden besonders für KPC deutlich. Die Proben der Mischwasserentlastungen beinhalteten die höchsten Kopienzahlen des KPC Gens in Region 1 und 2. Die Anzahl der KPC Gene in den Proben der Kläranlagenabläufe und den Regenwasserkanälen unterschied sich – auch aufgrund der hohen Variabilität in den Proben der Regenwasserkanäle – nicht klar voneinander. In Region 3 wurde eine höhere Kopienanzahl in den Proben der Kläranlagenabläufe im Vergleich zu allen anderen Proben detektiert.

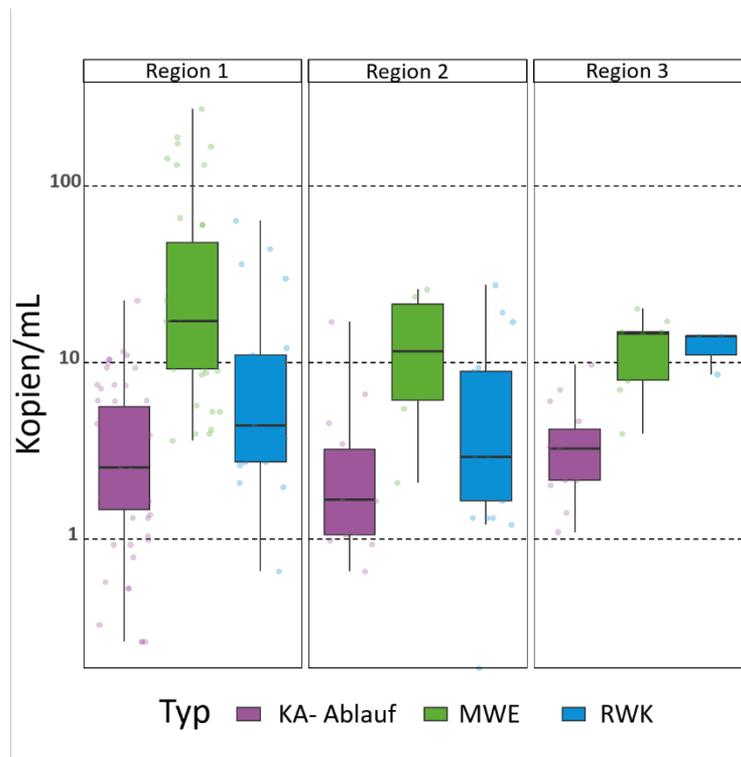
Abbildung 38: Abundanzen (Kopien/mL) des KPC-Gens in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Für die Region 1 und 3 wurden in den Kläranlagenabläufen sechsmal und 27-mal höhere Kopienanzahlen für KPC bestimmt als für *vanA*. In Region 2 wurden etwa nur 20 % höhere Kopienanzahlen für das KPC-Gen bestimmt. Ähnlich verhielt es sich für die Mischwässerentlastungen von Region 1 und Region 2, wobei 159-mal und 84-mal höhere Kopienanzahlen für das KPC-Gen als für das *vanA*-Gen bestimmt wurden. Allerdings waren hier die Kopienzahlen der beiden Resistenzgene in Region 3 sehr ähnlich. Für die Regenwasserkanäle zeigte sich jedoch ein anderes Bild, mit sehr ähnlichen Kopienanzahlen für KPC und *vanA* in Region 1 (5 % mehr *vanA* als KPC) und zweimal und fünfmal höheren *vanA* - Kopienanzahlen in Region 2 und Region 3. Im Median wurden über die Mischwässerentlastungen und im Fall von Region 3 auch über den Regenwasserkanal höhere Konzentrationen vom *vanA*-Gen eingetragen als über die Kläranlagenabläufe.

Abbildung 39: Abundanzen (Kopien/mL) des *vanA* Gens in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.6.2 Bakterielle Gemeinschaften

Die molekularbiologischen Analysen umfassten die 16S-Sequenzierungen von 70 Filterproben (Tabelle 14) zur Charakterisierung der bakteriellen Gemeinschaft. Die Prozessierung der Daten erfolgte mit dem Softwareprogramm R. Die Primersequenzen wurden detektiert und entfernt, ebenso wurden Sequenzen mit schlechten Qualitätsindizes herausgefiltert. Durch Primer-Detektierung, Qualitätsfilterung und Denoising wurden im Mittel etwa 40 % der erfassten Einzelsequenzen entfernt. Für die weiteren Analysen wurden die verbleibenden 25.000 bis 470.000 Einzelsequenzen pro Probe verwendet (Abbildung A 12). Über den Abgleich mit der SILVA Datenbank (v 138.1; Yarza et al., 2014) wurden insgesamt 1314 Arten in dem gesamten Datensatz annotiert (Abbildung A 13). Die notwendige Aufteilung der Proben auf mehrere Sequenzierläufe rief keine systematischen Fehler zwischen den einzelnen Analysen hervor (Abbildung A 14).

Tabelle 14: Probenanzahl der 16S-Sequenzierung

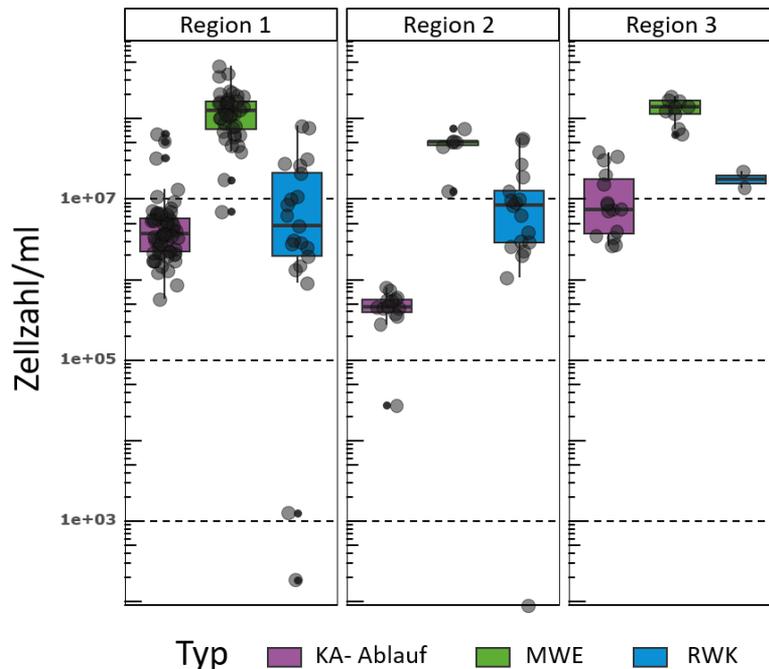
Typ	Region 1	Region 2	Region 3
Kläranlagenablauf	20	5	5
Mischwasserentlastung	13	2	3
Regenwasserkanal	8	6	1

6.6.2.1 Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften in Umweltproben

Die Bakterienkonzentrationen der verschiedenen Eintragspfade unterschieden sich deutlich. Generell war die Gesamtkonzentration der Bakterien in den Proben der Mischwasserentlastungen signifikant höher als in denen der Kläranlagenabläufe und der Regenwasserkanäle (Abbildung 40). Die Mediane der

Gesamtzellzahl lagen bei den Mischwasserentlastungen mit um die 10^8 Zellen/mL ein bis zwei log-Stufen über den Kläranlagen- und Regenwasserproben. Die geringsten Keimzahlen wiesen mit etwa $5 \cdot 10^5$ Zellen/mL die Kläranlagenproben der Region 2 auf.

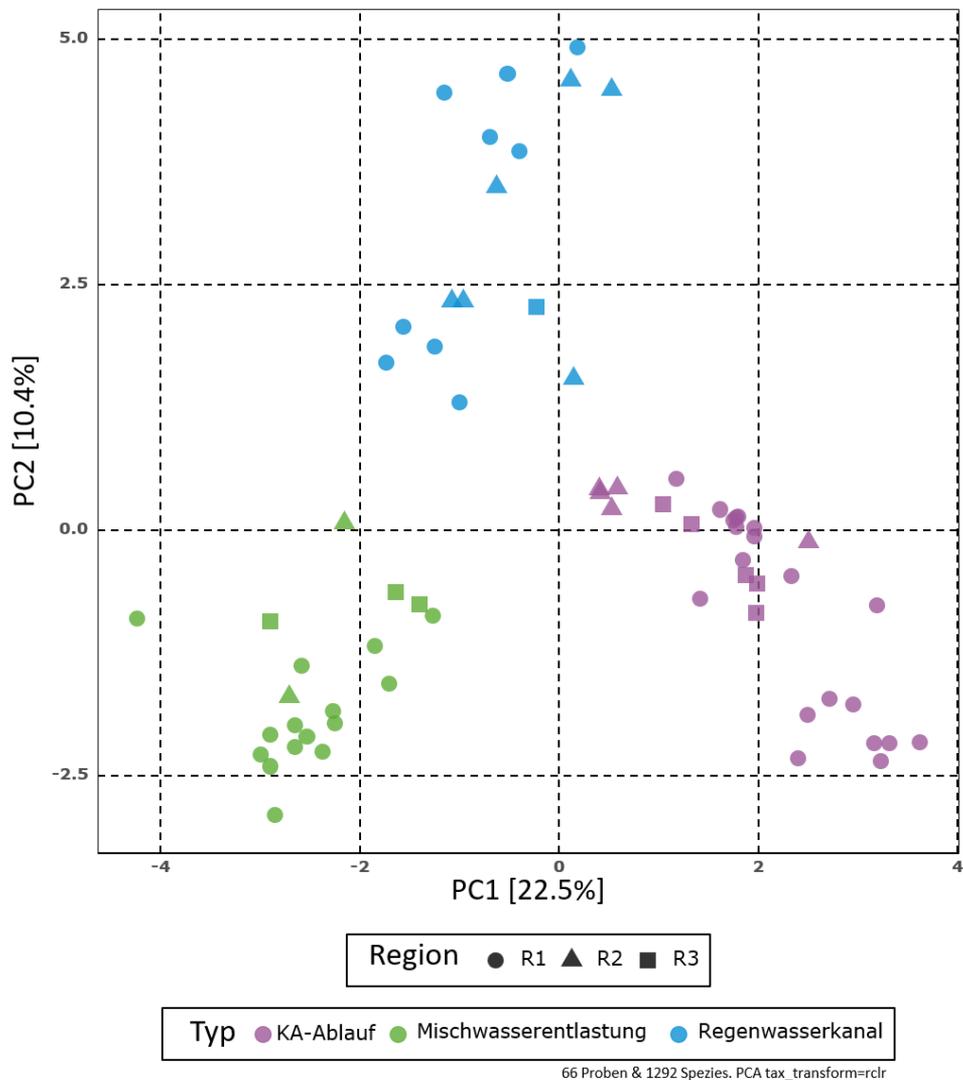
Abbildung 40: Gesamtzellzahl basierend auf 16S Sequenzierung in den Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden und Regionen



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Mit Hilfe einer PCA wurde überprüft, ob die verschiedenen Eintragspfade anhand ihrer bakteriellen Gemeinschaften unterschieden werden können. Das Ergebnis der PCA ist in Abbildung 41 dargestellt. Die ersten beiden Hauptkomponenten (PC) erklärten ca. 30 % der Varianz des gesamten Datensatzes. Anhand PC 1 und 2 konnten die drei Eintragspfade klar unterschieden werden. Dabei trennte PC 1 vor allem Proben der Kläranlagenabläufe von denen der Mischwasserentlastungen. PC 2 separierte die Proben der Regenwasserkanäle von den übrigen Proben. Dies ist generell im Einklang mit den Ergebnissen der organischen Mikroverunreinigungen (Abbildung 36). Regionale Unterschiede wurden durch die PCA nicht ersichtlich. Hervorzuheben sind zudem die Sonderproben an der Kläranlage der Region 3. Hier wurden je zwei Stichproben an einer Pilotanlage nach einer Behandlung mit Ozon und Aktivkohle zur sogenannten vierten Reinigungsstufe analysiert. Die Daten der Proben, die aus dem Abwasserstrom nach Ozonung und einer anschließenden Behandlung mit Aktivkohle ermittelt wurden, liegen in der Nähe des Clusters der Regenwasserkanäle.

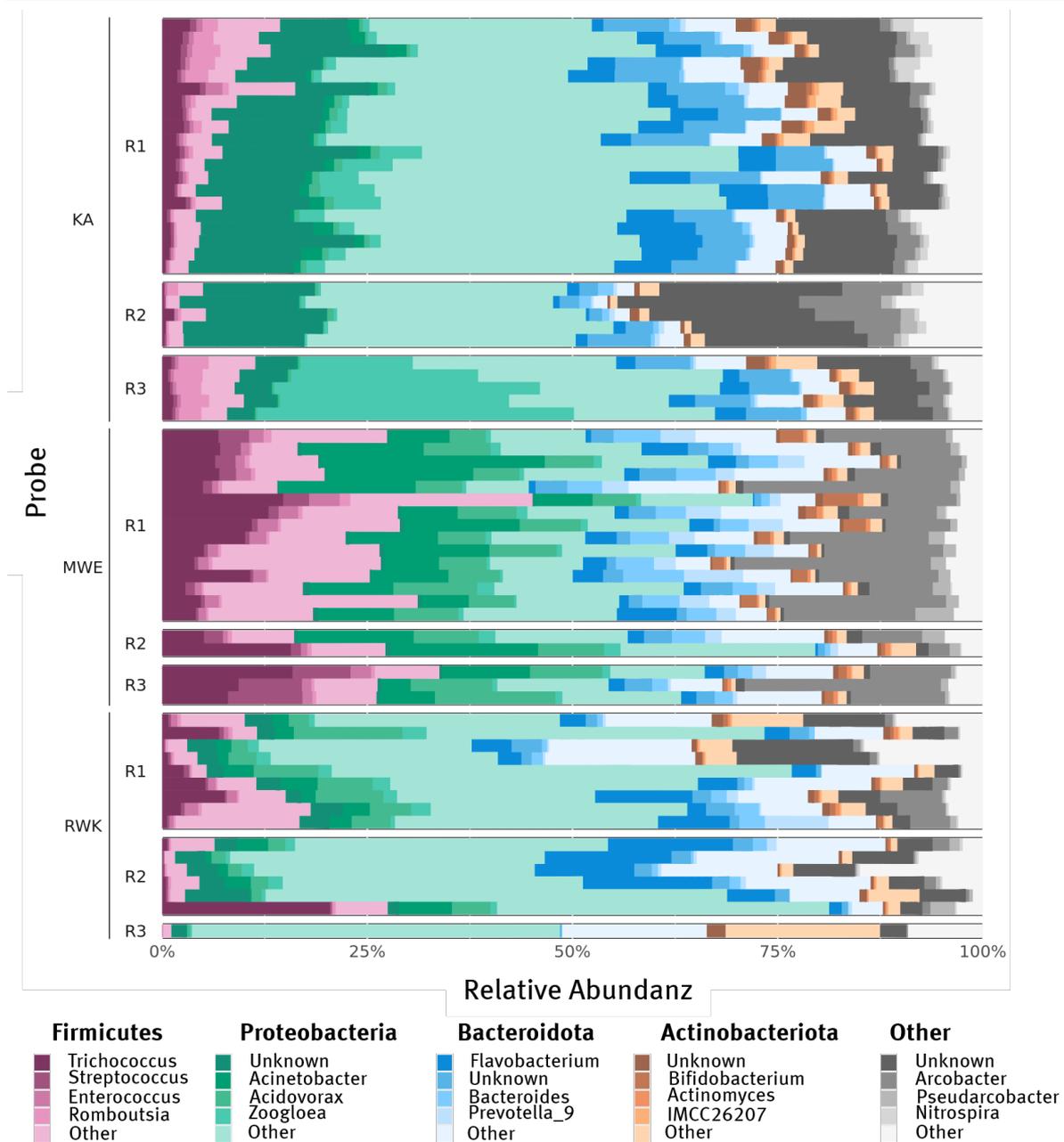
Abbildung 41: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse basierend auf den Daten der 16S-Sequenzierung der Umweltproben



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 42 zeigt eine Übersicht der bakteriellen Gemeinschaften in den Eintragungspfaden mit den häufigsten Stämmen und Gattungen pro Probe. Es wurde deutlich, dass die Variabilität zwischen den Proben eines Kläranlagenablaufs deutlich geringer ist als in den Proben von Mischwasserentlastung und dem Regenwasserkanal. Dies kann u.a. durch die gleichbleibenden Nährstoff- und Kultivierungsbedingungen in einer Kläranlage erklärt werden, die das Wachstum einer bestimmten bakteriellen Gemeinschaft favorisieren. Umgekehrt besteht – wie auch bei den stofflichen Einträgen – bei den Mischwasserentlastungen eine höhere Variabilität zwischen den Ereignissen, z. B. hinsichtlich der Niederschlagsintensität und der Ereignisdauer. Die bakteriellen Gemeinschaften nach der Behandlung mit Ozon und Aktivkohle unterschieden sich deutlich in ihrer Zusammensetzung von den übrigen Proben der Kläranlagenabläufe. Das lag vor allem an dem relativ großen Anteil *Acrobacter* und unbekannter Arten. Diese Ergebnisse sind aufgrund der geringen Probenmengen jedoch als vorläufig anzusehen, deuten aber – neben der chemischen Analytik (Kapitel 6.4) – auf das Potenzial molekularbiologischer Analysen bei der Bewertung der vierten Reinigungsstufe hin.

Abbildung 42: Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften in Umweltproben

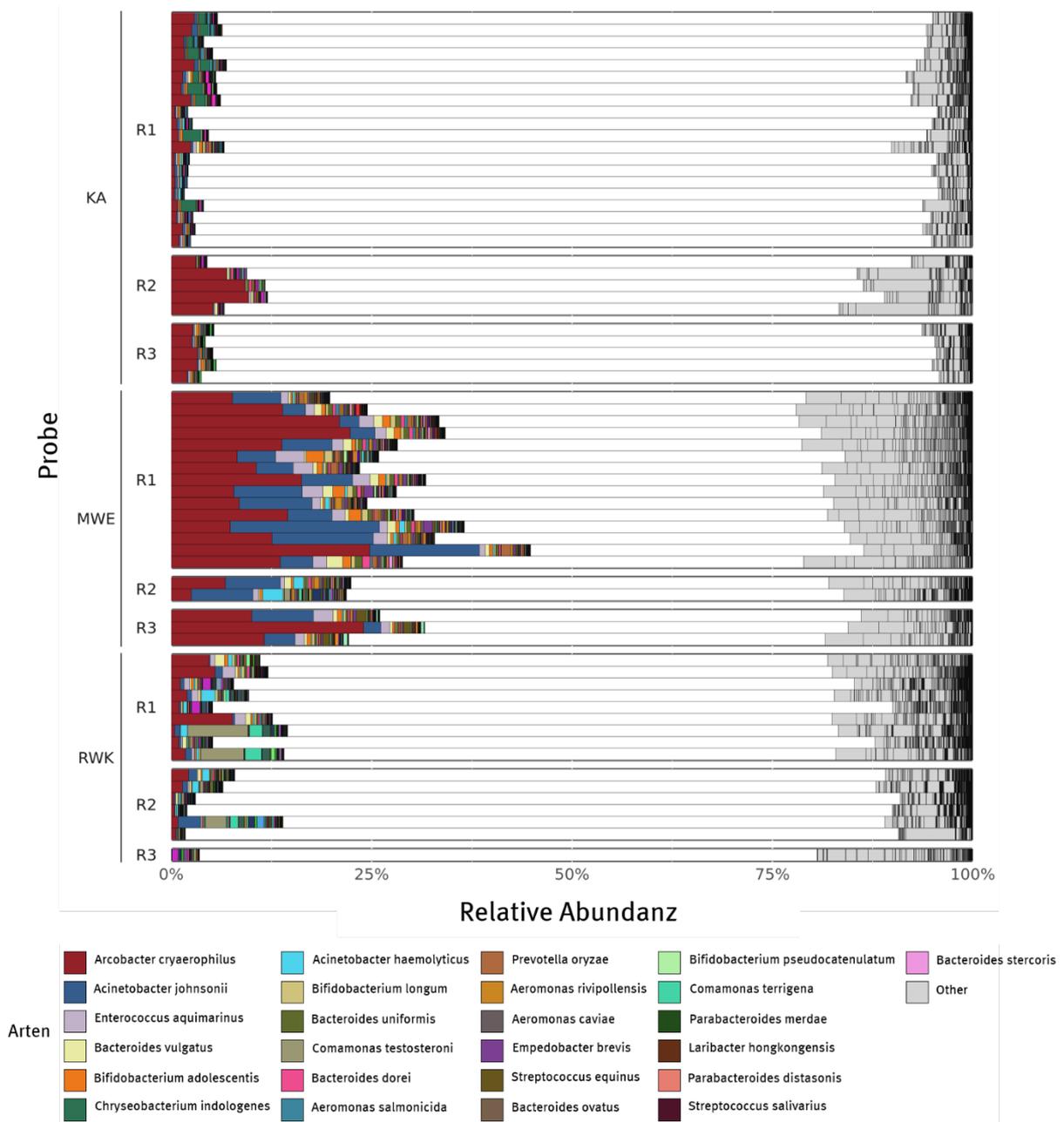


Quelle: eigene Darstellung, BfG

Die Betrachtung der Zusammensetzung von bakteriellen Gemeinschaften wurde im zweiten Schritt auf Arten mit pathogenem Potential fokussiert. Diese sind in Abbildung 43 aufgeführt. Es wird deutlich, dass der Anteil pathogener Arten in den Mischwasserentlastungen aller untersuchten Regionen deutlich höher ist als in den entsprechenden Kläranlagen- und Regenwasserproben. Im Hinblick auf die Mischwasserentlastungen war insbesondere die Art *Arcobacter cryaerophilus* auffällig, die in der Literatur als neuartiger Erreger beschrieben wird. Typischerweise finden sich Vertreter von *A. cryaerophilus* in Ausscheidungen von Mensch und Tier. Durchfallerkrankungen können ausgelöst werden und es finden sich häufig Vertreter mit multiplen Antibiotikaresistenzen (Millar & Raghavan, 2017; Sciortino et al., 2021) in dieser Art. *A. cryaerophilus* machte einen großen Anteil der bakteriellen Gemeinschaft in den Proben der Mischwasserentlastungen aus, war aber auch in behandeltem Abwasser und in

Regenwasserkanälen zu finden. *A. cryaerophilus* wurde bereits in vorangegangenen Studien in Proben von Kläranlagenabläufen gefunden (Kristensen et al., 2020). Die Befunde in Regenwasserkanälen könnten wiederum auf die Einträge von unbehandeltem häuslichem Abwasser durch Fehlschlüsse zurückzuführen sein. Eine weitere stark vertretene Art, insbesondere in den Proben der Mischwasserentlastungen, war *Acinetobacter johnsonii*. *Acinetobacter* sind in der Umwelt weitverbreitet und sehr persistent. Aufgrund ihrer Fähigkeit Resistenzen auszubilden, sind sie klinisch sehr relevant, wobei *Acinetobacter baumannii* die größte Bedeutung zugesprochen wird (RKI, 2015).

Abbildung 43: Zusammensetzung potenziell pathogener Bakterien in Umweltproben



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.6.2.2 Klinisch relevante Gattungen und Arten in urbanen Eintragspfaden

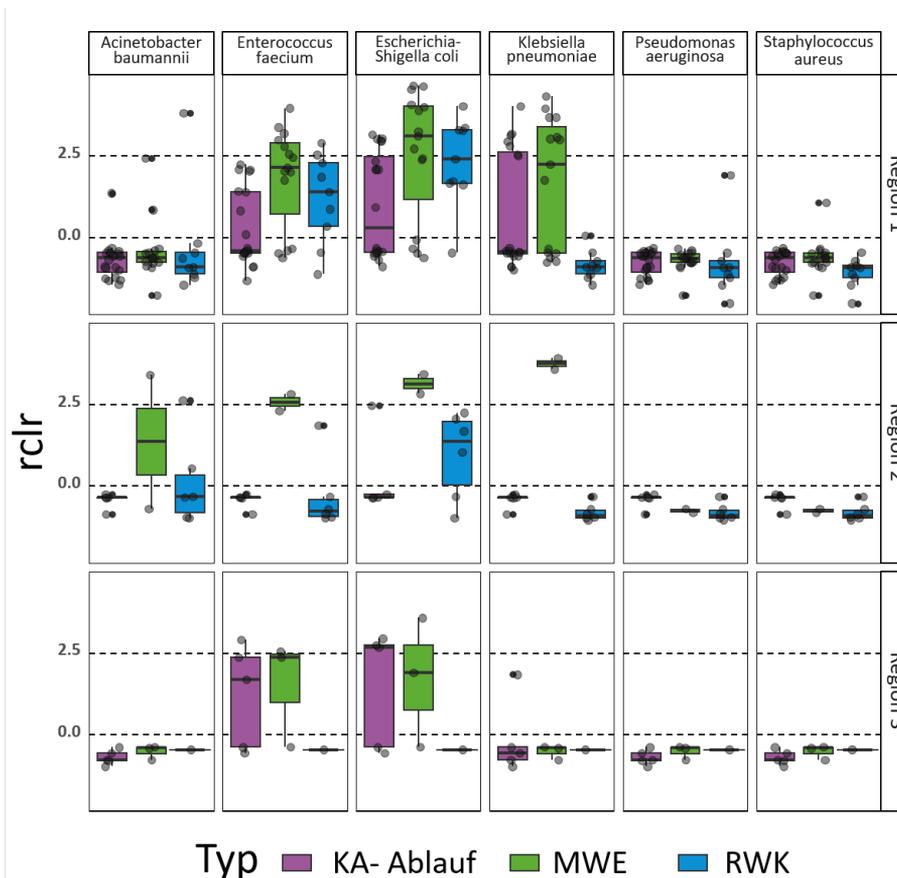
Die 16S-Daten wurden gezielt auf Gattungen und Arten untersucht, die von der WHO aufgrund von Faktoren wie Pathogenität und Übertragbarkeit priorisiert wurden (Tacconelli et al, 2018). Von den

identifizierten Gattungen (Anhang F.2) traten vor allem *Citrobacter spp.*, *Enterobacter spp.* und *Klebsiella spp.* in den Mischwasserentlastungen der Regionen 1 und 2 gegenüber Kläranlagen- und Regenwasserproben in erhöhten Anteilen auf. Die Kläranlagenproben der Region 3 zeigten ähnliche bzw. zum Teil höhere Anteile dieser Arten gegenüber den Proben der Mischwasserentlastung. Ein Grund dafür könnte das kleinere Einzugsgebiet der Mischwasserentlastung sein. Die Arten *Porteus spp.* und *Morganella spp.* wurden in keiner Kläranlagenablaufprobe der drei Regionen und nur vereinzelt in den Proben der anderen beiden Eintragspfade detektiert (Abbildung A 16).

Die ESKAPE Gruppe umfasst die Arten *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* sowie *Enterobacter*-Arten, wie *Escherichia-Shigella coli*. Alle Enterococcus Arten zeigen reduzierte Empfindlichkeit oder Resistenzen gegenüber Cephalosporinen, Ampicillin, Penicillin und allen semi-synthetischen Penicillinen (Kristich et al., 2014). Die Gattung *Klebsiella* aus dem Stamm der Proteobakterien ist aufgrund ihrer häufigen Resistenz gegenüber Carbapenem und Cephalosporinen der dritten Generation besonders klinisch relevant (Tacconelli et al., 2018).

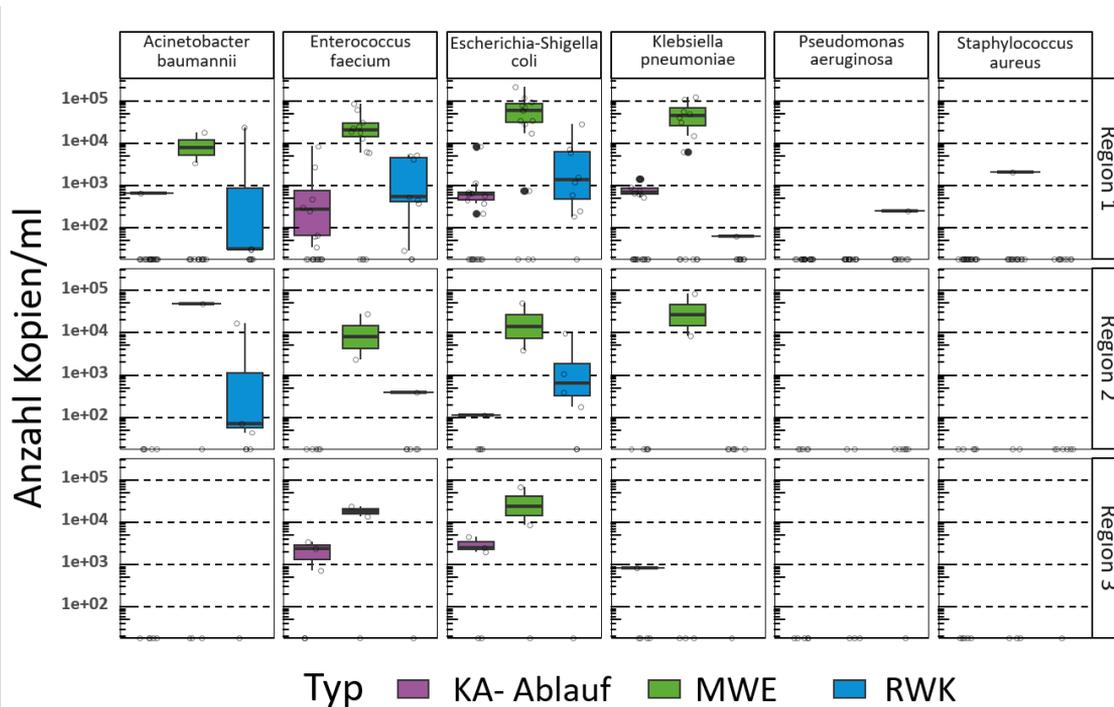
E. faecium, *E. coli* und *K. pneumoniae* zeigten eine hohe Abundanz in den Umweltproben (Abbildung 44). Die Konzentrationen (Kopien/mL) in den Proben der Mischwasserentlastungen überstiegen dabei jene in den Proben der Kläranlagenabläufe und der Regenwasserkanäle um mindestens 1-2 log Stufen (Abbildung 45). Die Arten *E. faecium*, *E. coli* und *K. pneumoniae* wurden stichprobenmäßig auf vorhandene Antibiotikaresistenzen überprüft (Kapitel 6.6.3).

Abbildung 44: Abundanz (robust centered log ratio transformiert) klinisch relevanter Arten in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 45: Abundanz (Kopien/mL) klinisch relevanter Arten in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

6.6.3 Antibiotikaresistente Bakterien

Aus den Umweltproben wurden Einzelkolonien auf vier verschiedenen Selektivagartypen (ESBL, KPC, mSuperCARBA, VRE) kultiviert. Aus den Isolaten wurden insgesamt 148 Kolonien mittels 16S-Sequenzierung charakterisiert. Damit konnten 79 Kolonien eindeutig einer Gattung oder einer Art zugeordnet werden (>80 % der Reads gleiche Taxonomie). Die identifizierten Arten sind in Anhang F.3 zusammengefasst. Einzelne Kolonien der Arten *E. faecium*, *E. coli* und *K. pneumoniae* wurden stichprobenartig für ein Multiresistenzscreening ausgewählt. Für *E. coli* wurden 16 Antibiotogramme aus 12 Proben, für *E. faecium* 10 Antibiotogramme aus 7 Proben und für *K. pneumoniae* 24 Antibiotogramme aus 11 Proben untersucht.

In Siebplots sind die Resistenzwerte für die drei Arten quantitativ dargestellt. Die Abbildung 46 (*E. coli*), Abbildung A 17 (*E. faecium*) und Abbildung A 18 (*K. pneumoniae*) zeigen Quotienten der gemessenen Hemmhofgröße zum jeweilig festgelegten Bewertungswert für ein gegebenes Antibiotikum. Alle Punkte unter der roten Linie zeigen eine resistente Kolonie an. Bei Punkten auf der Nulllinie war das Antibiotikum komplett mit der Kolonie überwachsen. Werte unterhalb von 1 zeigen damit Proben an, bei denen die Hemmhofgröße zu gering ausgeprägt ist und damit eine Resistenz gegen das entsprechende Antibiotikum vorliegt.

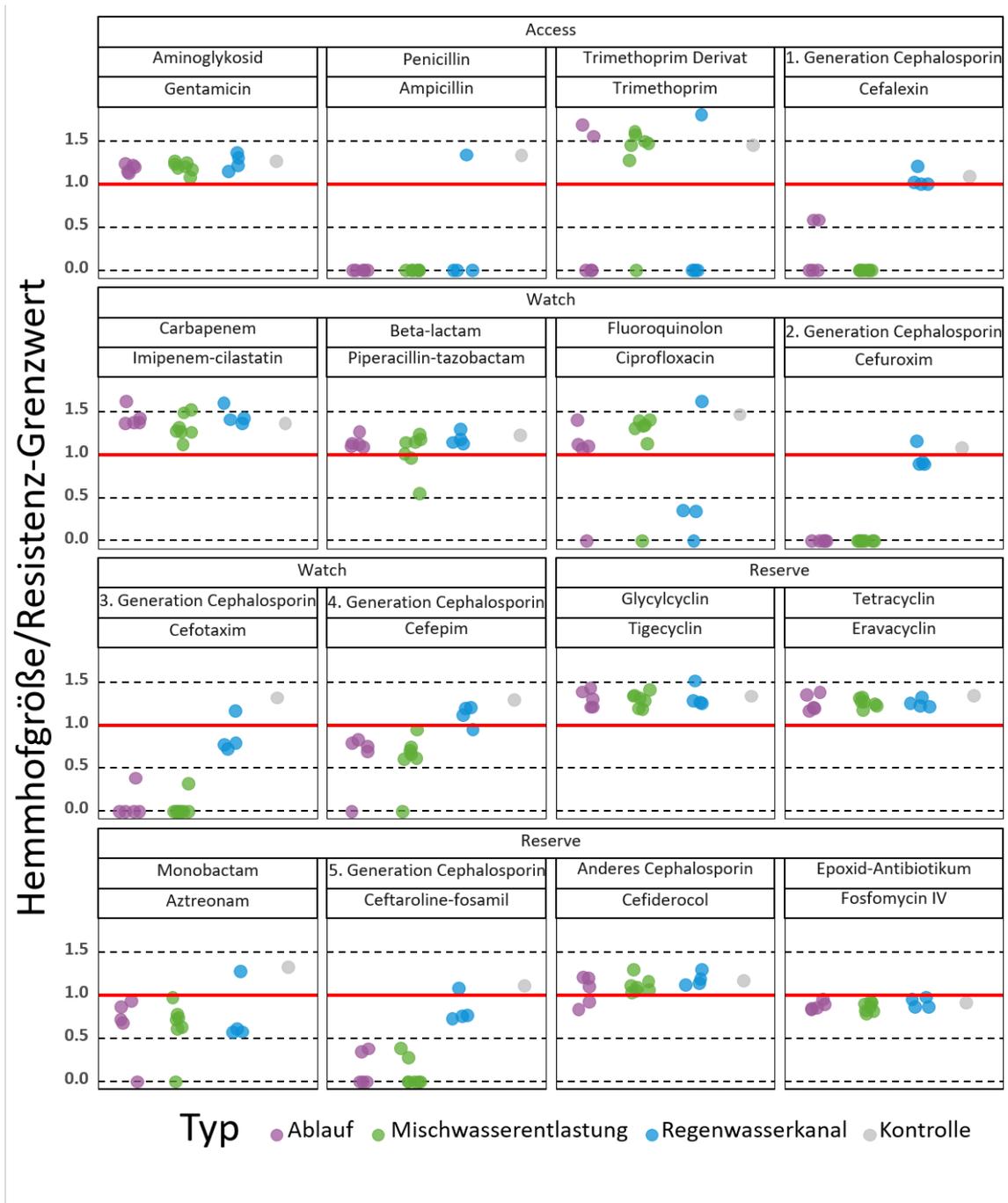
Es wurden für die verschiedenen Eintragspfade unterschiedliche Ausprägungen der Antibiotikaresistenzen beobachtet. Beispielsweise waren beim Antibiotikum Cefotaxim zwar die meisten *E. coli*-Kolonien resistent, jedoch waren die Resistenzen in den Proben der Mischwasserentlastungen und der Kläranlagenabläufe deutlich ausgeprägter als in Proben der Regenwasserkanäle. Insgesamt zeigte sich bei dieser eher qualitativen Analyse ein ähnliches Auftreten von Antibiotikaresistenzen bei Kläranlagen- und Mischwasserproben. Dies legt nahe, dass weniger die Kläranlagen für die Ausbildung multiresistenter Keime verantwortlich sind, sondern, dass solche Keime bereits über das Rohabwasser in die Kläranlagen

gelangen. Um diese Annahme zu erhärten, wären entsprechende Untersuchungen mit einer deutlich höheren Probenanzahl notwendig.

Für *E. coli* und *K. pneumoniae* fanden sich in Proben aus Kläranlagen und Mischwasserentlastung u.a. Resistenzen gegen Reserve-Antibiotika. Im Fall von Aztreonam und Ceftaroline-fosamil wurden sogar in Proben der Regenwasserkanäle *E. coli* mit entsprechenden Resistenzen nachgewiesen. Dies ist besonders hervorzuheben, da *E. coli* und *K. pneumoniae*, die resistent gegenüber Cephalosporinen der dritten Generation sind, zu den Top-WHO-Prioritäten antibiotikaresistenter Bakterien gehören (Tacconelli et al., 2018). Es wurden keine resistenten Kolonien von *E. faecium* in Proben der Regenwasserkanäle entdeckt. Beim Antibiotikum Fosfomycin zeigte die Kontrolle ebenfalls eine Resistenz, sodass die Ergebnisse für Fosfomycin nicht verwertbar sind.

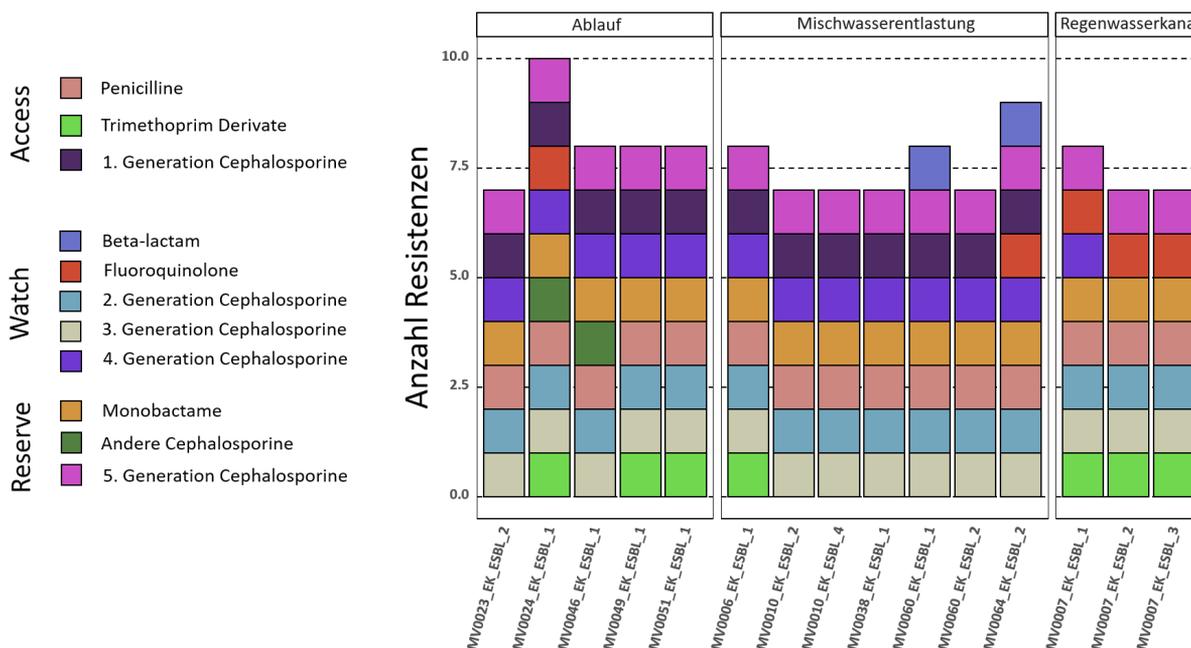
Abbildung 47, Abbildung A 19 und Abbildung A 20 zeigen die beobachteten, multiplen Resistenzen einzelner Kolonien. Insbesondere für *E. coli* und *E. faecium* waren zahlreiche Resistenzen gemeinsam ausgeprägt. Bei *K. pneumoniae* fanden sich einige Kolonien, die lediglich Penicillin-Resistent waren. Jedoch gab es auch eine Kolonie aus einer Mischwasserentlastungsprobe mit Resistenzen gegen elf verschiedene Antibiotikaklassen.

Abbildung 46: Ergebnisse der Antibiogramme mit *E.coli* Kolonien



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 47: Multiresistenzen in *E.coli* Kolonien



Quelle: eigene Darstellung, BfG

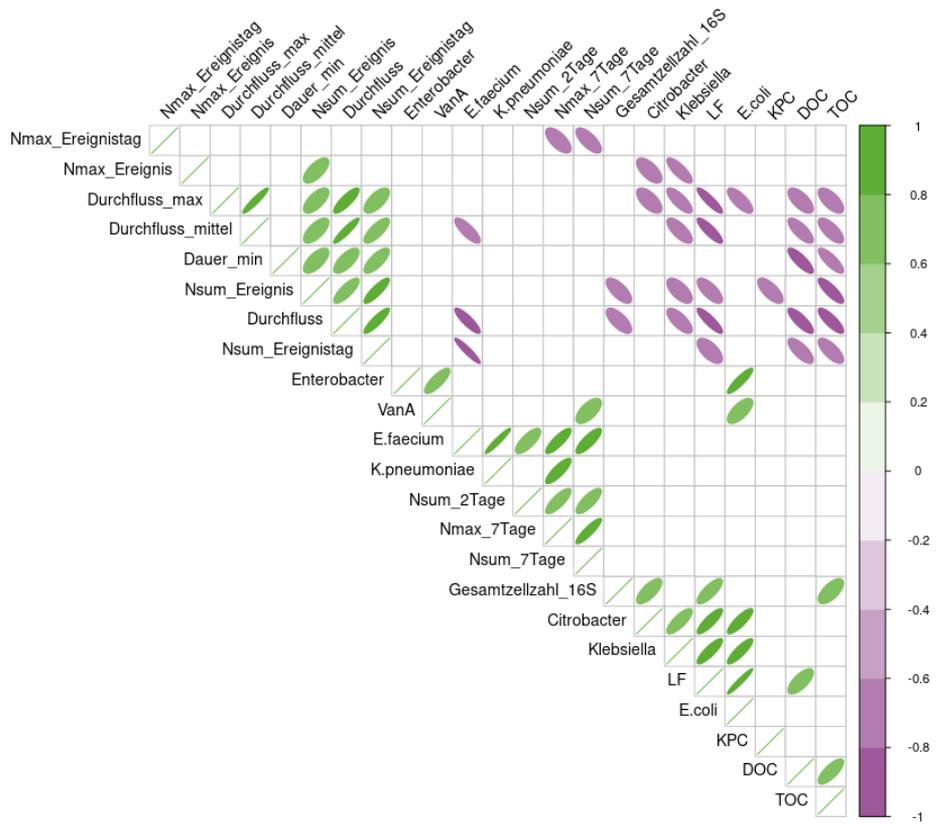
6.6.4 Niederschlagsbedingte Einflüsse auf bakterielle Belastungen in Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal

Analog zu den Untersuchungen ereignisspezifischer Einflussfaktoren auf stoffliche Belastungen in der Mischwasserentlastung in Region 1 (Kapitel 6.4.3) wurden diese Zusammenhänge auch anhand mikrobieller Parameter untersucht. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der Korrelationsanalysen mit organischen Mikroverunreinigungen. Dabei sind nur signifikante Korrelationen ($p < 0.05$) dargestellt.

Die bakteriellen Belastungen, d.h. die Gesamtzellzahl sowie die Anzahl (Kopien/mL) der Gattungen Citrobacter, Enterobacter und Klebsiella, der Arten *E. coli*, *E. faecium* und *K. pneumoniae*, sowie der Gene KPC und *vanA*, zeigten eine ähnliche Korrelationen mit den Ereignischarakteristika wie Mikroverunreinigungen, die hauptsächlich über das Schmutzwasser eingetragen werden. Mit Ausnahme von *vanA*, Enterobacter und *K. pneumoniae* wurden signifikant negative Korrelationen zwischen den Konzentrationen und Durchfluss- bzw. Niederschlagskennwerten identifiziert. Die elektrische Leitfähigkeit als Proxy für den Schmutzwasseranteil war positiv mit der Gesamtzellzahl ($R = 0,77$, $p = 0,005$) und der Anzahl Citrobacter ($R = 0,84$, $p = 0,0002$), Klebsiella ($R = 0,84$, $p = 0,0022$) und *E. coli* ($R = 0,95$, $p = 0,0002$) korreliert. Die Ergebnisse weisen auf Verdünnung durch Niederschlagswasser als Haupteinfluss auf die Konzentrationen bakterieller Belastungen in den Proben der Mischwasserentlastung hin.

Für die Untersuchungen der Ereignischarakteristika und den bakteriellen Belastungen in den Proben des Regenwasserkanals der Region 1 wurden aufgrund der geringen Probenanzahl keine belastbaren Zusammenhänge identifiziert.

Abbildung 48: Korrelationsanalysen mit Parametern in Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 – Bakterielle Belastungen



Quelle: eigene Darstellung, BfG

7 Relevanz verschiedener Eintragspfade

Zur Abschätzung der Relevanz der drei Eintragspfade hinsichtlich der Konzentrationen und Frachten stofflicher und bakterieller Belastungen wurden standortspezifische, mittlere Konzentrationen (SMCs) bestimmt und Jahresfrachten berechnet. Zudem wurde eine Risikobewertung der untersuchten Antibiotika hinsichtlich der potenziellen Resistenzbildung durchgeführt.

7.1 Standortspezifische mittlere Konzentrationen

Die Bestimmung repräsentativer SMCs stellt zum einen die Grundlage für Frachtberechnungen dar. Zum anderen erlaubt sie einen aussagekräftigeren Vergleich und eine Einordnung der Eintragspfade hinsichtlich deren Relevanz für eingetragene Stoff- und Resistenzkonzentrationen. Aufgrund einer teils geringen Probenanzahl sind die SMCs und Frachtberechnungen für PAKs, partikelgebundene organische Mikroverunreinigungen, pathogene Bakterien und Resistenzgene mit Unsicherheiten verbunden. Für die Berechnung der SMCs der Kläranlagenabläufe für Region 2 und Region 3 standen zum Beispiel jeweils nur fünf Einzelproben zur Verfügung, welche innerhalb einer Woche gesammelt und in einer Wochenmischprobe abflussproportional gemischt wurden (Kapitel 4.2.2). Die Analyseergebnisse der abflussproportionalen Mischprobe entsprechen praktisch einer SMC für die Probenahmewoche mit $n = 5$ Wochentagen. Für Region 1 hingegen wurden die SMCs des Kläranlagenablaufs aus drei Wochenprobenahmen und insgesamt 15 Einzelproben (3×5) berechnet. Die SMCs der Metall(oid)e wurden bis auf Tagesmischproben, die Regenwetterabfluss darstellten, nur in den Wochenmischproben analysiert, d.h. 3 Proben aus Region 1 und je eine Probe in Region 2 und 3. Die SMC für Metall(oid)e entspricht der Konzentration der Wochenmischprobe. Um eine vorläufige Frachtabschätzung dennoch zu ermöglichen, wurden die SMCs und Frachten dieser Parameter trotz der Unsicherheiten angegeben. Bei weiterer Verwendung und Interpretation dieser Daten müssen die Unsicherheiten berücksichtigt werden.

7.1.1 Standortspezifische mittlere Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen und von Metall(oid)en

7.1.1.1 SMCs gelöster organischer Mikroverunreinigungen und Metall(oid)e

Die Berechnung der SMCs wurde von Nickel et al. (2019) und Toshovski et al. (2020) als Grundlage zur Berechnung von Frachten für längere Zeiträume verwendet und für dieses Vorhaben übernommen (Textbox). Hierbei wurden nur ubiquitäre Mikroverunreinigungen und Metalle berücksichtigt, die mindestens in einem Eintragspfad in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden. Die SMCs sind in Anhang G.1 dargestellt.

Berechnung von SMCs

$$SMC = \frac{\sum_{i=1}^n C_i * V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

SMC = standortspezifische mittlere Konzentration

i = Eintragsereignis

C_i = ereignisspezifische Konzentration

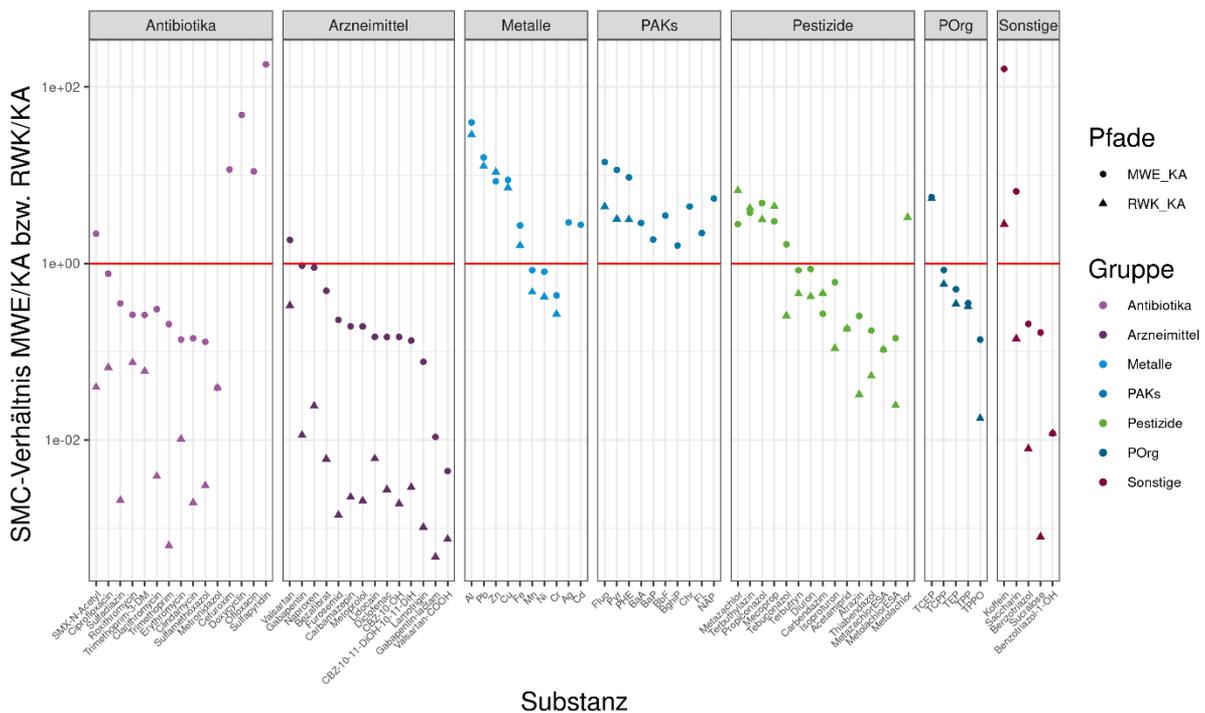
V_i = ereignisspezifisches Volumen

Die SMCs der Metall(oid)e, PAKs und gelöster organischer Mikroverunreinigungen sind in Tabelle A 63, Tabelle A 64 und Tabelle A 65 zusammengefasst. PAKs konnten, auch aufgrund der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenzen, in Kläranlagenabläufen nicht quantifiziert werden. Daher konnten für diesen Eintragspfad keine SMCs bzw. Jahresfrachten berechnet werden.

Um die Relevanz der ereignisbezogenen Einträge gegenüber dem Eintrag durch die Kläranlage herauszuarbeiten, wurden die SMCs der Mischwasserentlastungen und der Regenwasserkanäle ins Verhältnis mit den SMCs der Kläranlagenabläufe gesetzt. Für die Region 1 sind diese in Abbildung 49 dargestellt. Ein Verhältnis von 1, gekennzeichnet durch die rote Linie, sagt aus, dass die SMC der verglichenen Eintragspfade identisch sind. Die Verhältnisse vieler Antibiotika und anderer Arzneimittel, lagen unter einem Wert von 1 und wiesen damit vergleichsweise höhere mittlere Konzentrationen im Kläranlagenablauf auf. Viele dieser Mikroverunreinigungen werden nicht effizient durch die Abwasserbehandlung entfernt bzw. deren Konzentration wird in den Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen durch Niederschlagswasser verdünnt. Die Eintragspfade Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal zeichneten sich vor allem durch höhere SMCs von Metall(oid)en, PAKs, einigen Bioziden und PSM, sowie leicht abbaubaren Stoffen wie Koffein, Saccharin und einigen Antibiotika (Cefuroxim, Doxycyclin, Ofloxacin, Sulfapyridin) aus. Für diese Stoffe, stellen die niederschlagsinduzierten Eintragspfade angesichts der deutlich höheren SMCs relevante Punktquellen dar. Diese Trends wurden größtenteils auch in den anderen Regionen beobachtet (Abbildung A 21 und Abbildung A 22). Regionale Unterschiede bzw. regionalspezifische Einträge sind in den Kapiteln 6.3 und 6.4.1 ausgeführt.

Abbildung 49: Verhältnis standortspezifischer mittlerer Konzentrationen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen

Berechnung basieren auf SMCs ubiquitärer Stoffe. Im Falle einer nicht vorhandenen SMC in einem der Eintragspfade wurde der Wert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

7.1.1.2 SMCs partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen

Zur Berechnung der SMCs partikelgebundener Mikroverunreinigungen wurde in ähnlicher Weise vorgegangen, wie für die wässrigen Proben. Dazu wurden wiederum nur organische Mikroverunreinigungen mit einer Detektionsfrequenz gleich oder größer 50 % in dem jeweiligen Eintragspfad herangezogen. Der ereignisspezifische Feststoffgehalt (TS_i) wurde als Faktor in das Produkt aus V_i und C_i eingebracht, um ihn in die Berechnung der jeweiligen, ereignisspezifischen Frachten einfließen zu lassen.

Berechnung SMCs in Feststoffproben

$$SMC_{Fest} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i * V_i * TS_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

SMC_{Fest} = standortspezifische Stoffkonzentration in Feststoffen

i = Eintragsereignis

C_i = ereignisspezifische Konzentration

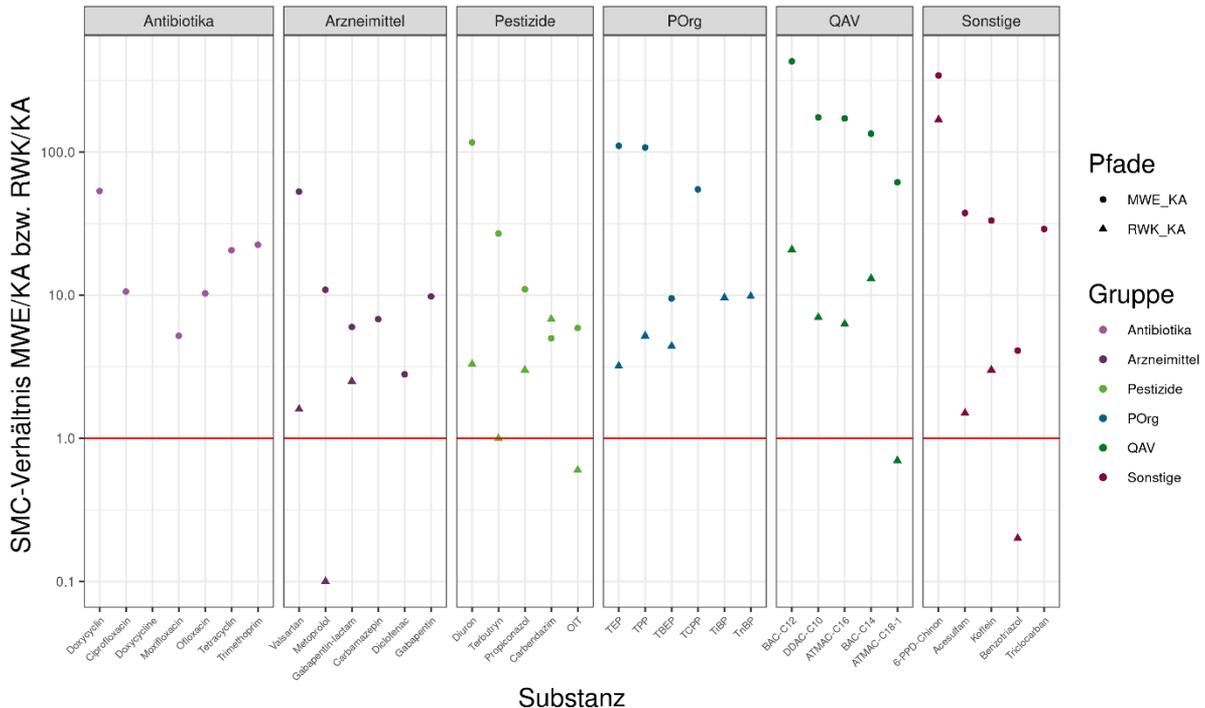
V_i = ereignisspezifisches Volumen

TS_i = ereignisspezifischer Feststoffgehalt

In Tabelle A 66 sind die berechneten SMCs partikelgebundener Mikroverunreinigungen aufgeführt. Regenwasserproben in Region 1 und 3 wurden selten mit dem zur Herstellung von Filterproben erforderlichen Volumen gesammelt, daher waren für diese Standorte nur jeweils zwei Filterproben für die Analytik verfügbar. Für die Kläranlagenabläufe der Region 2 und 3 wurden je eine Filterprobe basierend auf der 5-Tagesmischprobe erzeugt. Durch eine geringe Probenanzahl steigt die Unsicherheit der berechneten partikelgebundenen SMCs für die Regenwasserkanäle in Region 1 und Region 3. Ebenso gab es für die Mischwasserentlastungen in Region 2 und Region 3 jeweils nur eine Filterprobe für die Analytik. Aufgrund der hier erwartbaren hohen Variabilität zwischen Ereignissen konnten für diese Probenahmestellen keine SMCs für partikelgebundene organische Mikroverunreinigungen berechnet werden. Die SMC-Verhältnisse zwischen Mischwasserentlastung bzw. Regenwasserkanal und dem Kläranlagenablauf der Region 1 sind in Abbildung 50 dargestellt.

Abbildung 50: Verhältnis partikelgebundener standortspezifischer mittlerer Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen

Berechnung basieren auf SMCs partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen. Dabei sind nur Mikroverunreinigungen dargestellt, für die SMCs für den Kläranlagenablauf und mindestens einem Ereignisseintragspfad berechnet werden konnten.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Grundsätzlich waren die partikelgebundenen SMCs in den untersuchten Proben der Mischwasserentlastung höher als in denen des Kläranlagenablaufs (Faktor 27 (Median)). Aber auch für POrgs, QAVs und einige Pestizide überstiegen die SMCs im Regenwasserkanal, die des Kläranlagenablaufs um Faktor 5 (POrg), Faktor 7 (QAVs) bzw. Faktor 168 (6PPD-Chinon). Verglichen mit dem Kläranlagenablauf wurden besonders hohe SMCs für QAVs sowie 6PPD-Chinon in den Proben der Mischwasserentlastung (Median $SMC_{QAV} = 2305 \text{ ng/L}$, $SMC_{6PPD\text{-}Chinon} = 41 \text{ ng/L}$) und des Regenwasserkanals (Median $SMC_{QAV} = 223 \text{ ng/L}$, $SMC_{6PPD\text{-}Chinon} = 20 \text{ ng/L}$) festgestellt. Insbesondere die hohen SMCs des 6PPD-Chinons in Regenwasserkanälen stellt die Bedeutung urbaner Oberflächenabflüsse für den Eintrag dieses ökotoxikologisch relevanten Stoffes heraus. Diese Befunde lassen sich zum einen auf die Abscheidung belasteter Partikel während der Abwasserbehandlung zurückführen. Zum anderen können Partikel, u. a. auch Reifenabriebspartikel, überwiegend durch Regenereignisse von Straßen und anderen urbanen Oberflächen gespült werden und so zu höheren Konzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanäle führen.

7.1.1.3 Einordnung der SMCs in Daten des Stoffeintragsmodells MoRE

Die Ergebnisse dieses Vorhabens stehen zum einen für eine Integration in das Stoffeintragsmodell MoRE als auch den Partnern zur Verwendung in gebietspezifischen hydrologischen Modellen zur Verfügung. Mit Hilfe des Stoffeintragsmodell MoRE können zeitlich und räumlich differenzierte Stoffeinträge, z. B. organischer Mikroverunreinigungen, über verschiedene Eintragspfade in Oberflächengewässer abgebildet werden. Um die Daten dieses Vorhabens mit den in MoRE verwendeten Daten einordnen und plausibilisieren zu können, wurden die in der Modellierung verwendeten Konzentrationen mit den berechneten SMCs (Kapitel 7.1.1.1) verglichen. Dafür standen Ergebnisse von acht organischen

Mikroverunreinigungen zur Verfügung, u.a. die Biozide Carbendazim, Diuron, Isoproturon, Propiconazol und Terbutryn sowie die PAKs Benzo(a)pyren, Fluoranthren und Phenanthren. Grundsätzlich lagen die in diesem Vorhaben berechneten SMCs und die in MoRE verwendeten Konzentrationen in der gleichen Größenordnung (Tabelle 15). Abweichungen zwischen den Datensätzen, v.a. hinsichtlich der PAK Befunde, lassen sich generell mit der Probenvorbereitung, der Analysemethode, z. B Sensitivität, und auch den definierten Probenahmestellen in diesem Vorhaben begründen. Für die PAKs zum Beispiel, lagen in diesem Vorhaben höhere Bestimmungsgrenzen vor. Zudem wurden geringe Feststoffgehalte in den Proben der Regenwasserkanäle und der Kläranlagenabläufe bestimmt (Kapitel 6.1). In diesem Vorhaben wurden außerdem generell höhere Konzentrationen des Biozids Carbendazim in den Regionen 1 und 3 detektiert. Beide Regionen spiegeln große Städte wider und damit möglicherweise höhere Einleitungen aus Gewerbe und Industrie. Während regional spezifisch hohe Einleitungen in der großflächigen Betrachtung von MoRE nicht abgedeckt werden können, zeigte der Vergleich mit den Daten dieses Vorhabens jedoch, dass die in MoRE verwendeten Mediankonzentrationen eine plausible Eintragungssituation abbilden.

Tabelle 15: Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen in MoRE und dem Eintragungspfadprojekt

Die Konzentrationen sind in µg/L angegeben. BaP = Benzo(a)pyren, CZM = Carbendazim, DIU = Diuron, Fluo = Fluoranthren, IMD = Imidacloprid, ISO = Isoproturon, PHE = Phenanthren, PPC = Propiconazol, TBY = Terbutryn, n.a. = kein Wert aufgrund hoher Negativbefunde

Eintragungspfad	BaP	CZM	DIU	Fluo	ISO	PHE	PPC	TBY
KA MoRE	0,00025	0,016	0,016	0,0023	0,02	0,0043	0,012	0,036
MWE MoRE	0,022	0,014	0,005	0,07	0,005	0,046	0,014	0,023
RWK MoRE	0,05	0,012	0,009	0,105	0,005	0,037	0,0055	0,021
KA - Region1	n.a.	0,066	0,014	n.a.	0,024	n.a.	0,002	0,021
KA - Region2	n.a.	n.a.	0,013	n.a.	n.a.	n.a.	0,004	0,016
KA - Region3	n.a.	0,029	0,012	n.a.	0,018	n.a.	0,005	0,017
MWE - Region1	0,009	0,017	0,012	0,07	0,014	0,047	0,01	0,028
MWE - Region2	n.a.	0,012	0,013	n.a.	n.a.	n.a.	0,007	0,021
MWE - Region3	n.a.	0,046	0,009	n.a.	0,023	n.a.	0,009	0,017
RWK - Region1	n.a.	0,03	0,006	0,022	n.a.	0,016	0,007	0,009
RWK - Region2	n.a.	n.a.	0,004	0,052	n.a.	0,028	n.a.	0,017
RWK - Region3	n.a.	0,034	0,002	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

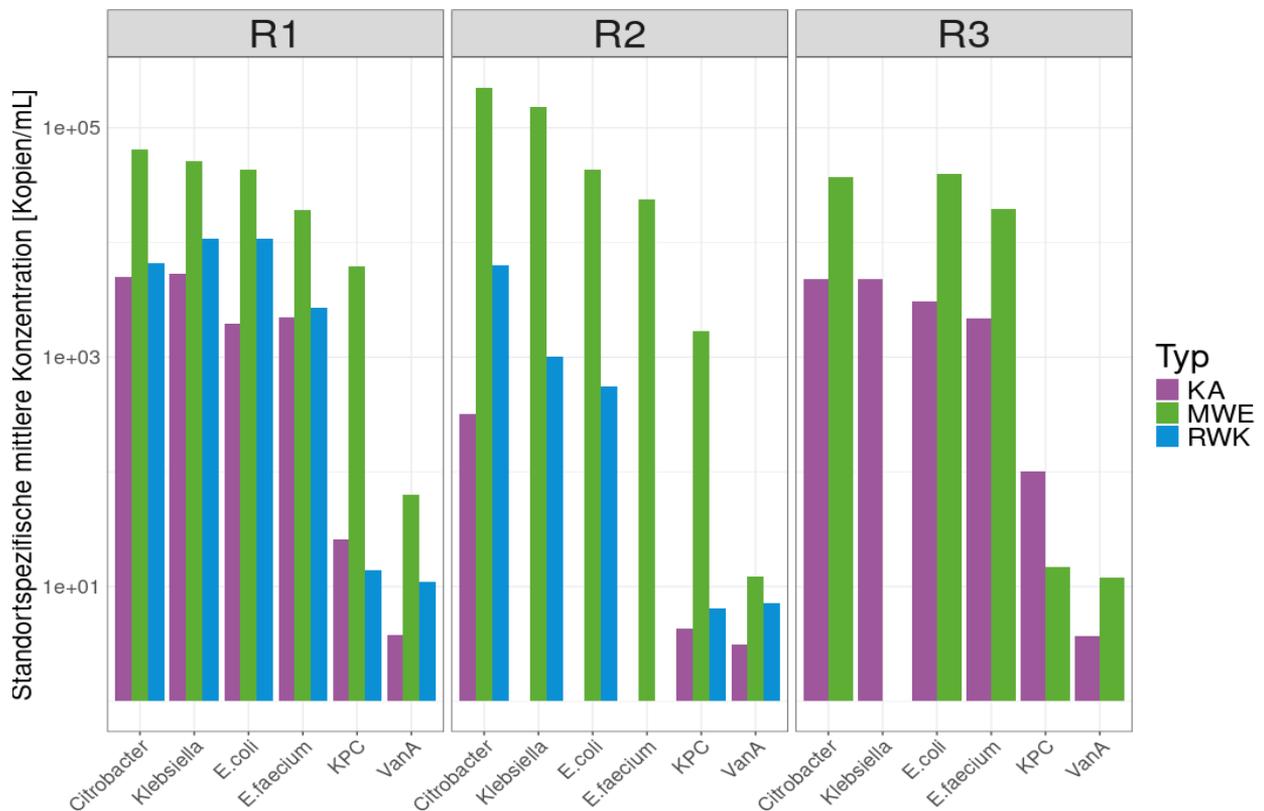
7.1.2 Standortspezifische mittlere Konzentrationen ausgewählter Bakterien und Antibiotikaresistenzgene

Für die Berechnung von SMCs (Textbox Kapitel 7.1.1.1) wurden die von der WHO-priorisierten Gattungen *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia*, *Proteus*, *Providencia*, *Citrobacter*, *Morganella* und *Campylobacter* sowie die in den Proben identifizierten Arten der ESKAPE Gruppe berücksichtigt. SMCs wurden jedoch nur für Gattungen bzw. Arten sowie Resistenzgene berechnet, die in über 50 % der Proben pro Region und Eintragspfad detektiert wurden. Dies waren vor allem *Klebsiella* und *Citrobacter*, die Arten *E. coli* und *E. faecium* und die Gene *vanA* und *KPC*. Für alle anderen Gattungen und Arten wurden lediglich Minimal- und Maximalfrachten pro Tag berechnet. Die Ergebnisse der SMCs sind in Anhang G.3 aufgeschlüsselt.

Abbildung 51 zeigt die SMCs der über alle Eintragspfade häufigsten detektierten Gattungen, Bakterienspezies und untersuchten Resistenzgene aufgeteilt nach Region. Generell wurden regionsübergreifend ähnliche Trends für SMCs der Bakterientaxa und Bakterienspezies in verschiedenen Eintragspfaden beobachtet. Verglichen mit den Kläranlagenabläufen und den Regenwasserkanälen waren die SMCs häufig detekrierter Gattungen, Arten und Gene in den Mischwasserentlastungsproben deutlich höher (1-2 log Stufen). Zudem wurden die Gattungen, Arten und Gene mit ähnlich hohen bzw. in Region 2 deutlich höheren SMCs in den Regenwasserkanälen bestimmt als in den Kläranlagenabläufen. Die Region 3 bildete für das KPC-Gen eine Ausnahme; mit höheren SMCs im Kläranlagenablauf als in der Mischwasserentlastung.

Abbildung 51: Standortspezifische mittlere Konzentrationen häufig detekrierter Gattungen, Arten und untersuchter Resistenzgene

KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal; Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht



Quelle: eigene Darstellung, BfG

7.2 Frachtberechnungen

Für erste Frachtberechnungen wurde ein Betrachtungszeitraum von einem Jahr gewählt (Jahresfrachten). Die Jahresfrachten geben Aufschluss darüber, welche urbanen Eintragspfade für den Eintrag bestimmter Stoffe bzw. Pathogene und Resistenzgene über längere Zeiträume am bedeutendsten sind.

7.2.1 Berechnung und Limitationen der Jahresfrachten

Zur Berechnung der parameterspezifischen Jahresfracht (F_J) wurden die SMCs mit dem Jahresvolumen (V_J) des jeweiligen Standorts multipliziert (Textbox).

Berechnung der Jahresfrachten

$$F_J = SMC \times V_J$$

SMC_i = standortspezifische Konzentration des Stoffs, Bakteriums oder Gens i

F_J = jährliche Fracht

V_J = Jahresvolumen

Die jährlichen Abflussvolumen der Kläranlagenabläufe wurden bei den beteiligten Partnern erfragt und zur Berechnung der jährlichen Frachten verwendet. An den Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen wurde V_J über den aufsummierten Durchfluss berechnet (Tabelle 16), welcher über Durchflussmessgeräte (NivuFlow Mobile 750, NIVUS GmbH) aufgenommen wurde. Für Region 1 war das Durchflussmessgerät über ein Jahr an der jeweiligen Probenahmestelle (Regenwasserkanal und Mischwasserentlastung) in Betrieb und zeichnete den kompletten Durchfluss während dieser Zeit auf. Nach Abzug von zur Wartung simulierten Durchflüssen, wurde die Durchflusssumme (m^3) zur Berechnung der Jahresfracht verwendet. In Region 2 und Region 3 standen jeweils nur für die drei bis vier Monate während der Probenahmeperiode Durchflussdaten zur Verfügung. Diese wurden, nach einer Plausibilitätsprüfung, auf ein Jahr extrapoliert und zur Berechnung der Jahresfrachten verwendet. Zur Plausibilitätsprüfung wurde überprüft, ob die gemessenen, aufsummierten Ereignisvolumen der Probenahmeperiode unter der gesamten vom Durchflussmessgerät aufgezeichneten Durchflusssumme lagen, welche die aufsummierten Ereignisvolumen überschreiten sollte. Da sich die Ereignisvolumen der untersuchten Eintragspfade aufgrund stark variierender Niederschlagsmengen saisonbedingt und regional ändern können, ist bei der Extrapolation von kürzeren beprobten Zeiträumen auf ein Jahr mit Unsicherheiten für das errechnete Jahresvolumen zu rechnen. Dies ist insbesondere für die extrapolierten Jahresvolumen für die Regenwasserkanäle und Mischwasserentlastungen in Region 2 und 3 zu berücksichtigen.

Zudem ist hervorzuheben, dass in dieser Studie jeweils nur eine Probenahmestelle für Regenwasserkanäle und Mischwasserentlastungen pro Region untersucht wurde, während sich im Stadt- oder Regionsgebiet noch weitere Einleitstellen dieser Art befinden, welche in diese Berechnungen keinen Eingang gefunden haben. Dieser Umstand erschwert den direkten Vergleich der über die jeweiligen Punktquellen eingetragenen Frachten innerhalb einer Region und zwischen den Regionen. Die Größe und Landnutzung der jeweiligen EZGs unterscheidet sich teils stark zwischen den untersuchten Eintragspfaden in den drei Regionen. Neben der Landnutzung, welche vor allem die Konzentration eines Parameters beeinflussen kann, hängt die Fracht eines Parameters auch von der Größe des EZGs, der Regenwasserkanäle und Mischwasserentlastungen und somit auch der abgeschlagenen jährlichen Wassermenge ab. Die

untersuchten Jahresvolumen der Mischwasserentlastungen waren nur etwa 1 % bzw. um den Faktor 157 geringer (Region 3) bis 5 % bzw. um den Faktor 21 geringer (Region 1) als die jährlichen Abflussvolumen der jeweiligen Kläranlage und die Jahresvolumen der Regenwasserkanäle waren nur etwa 0,2 % bzw. um den Faktor 460 geringer (Region 3) bis 8 % bzw. um den Faktor 12 geringer (Region 2) als die jährlichen Abflussvolumen der jeweiligen Kläranlagen. Der durchschnittliche Anteil des Niederschlagswassers an der Gesamtabwassermenge in westdeutschen Bundesländern liegt allerdings zwischen 27 % - 42 % (Kapitel 3.1.3). Folglich ist bei diesen ersten Frachtberechnungen von einer deutlichen Unterschätzung der ereignisbasierten Frachten auszugehen. Für aussagekräftigere Frachtberechnungen und den Vergleich der verschiedenen Eintragspfade in einer bestimmten Region sind möglichst umfassende Messungen der Abflussvolumen an allen Einleitstellen notwendig. Nichtsdestotrotz dienen die ersten Frachtberechnungen in den folgenden Kapiteln vor allem der Identifizierung jener Stoffe, Pathogene oder Resistenzgene, deren Frachten bereits durch den Eintrag einer einzelnen Mischwasserentlastung bzw. eines Regenwasserkanals die Fracht des Kläranlagenablaufs übersteigt.

Tabelle 16: Abflussvolumen [m³, 2023] zur Berechnung der Jahresfrachten (V_i)

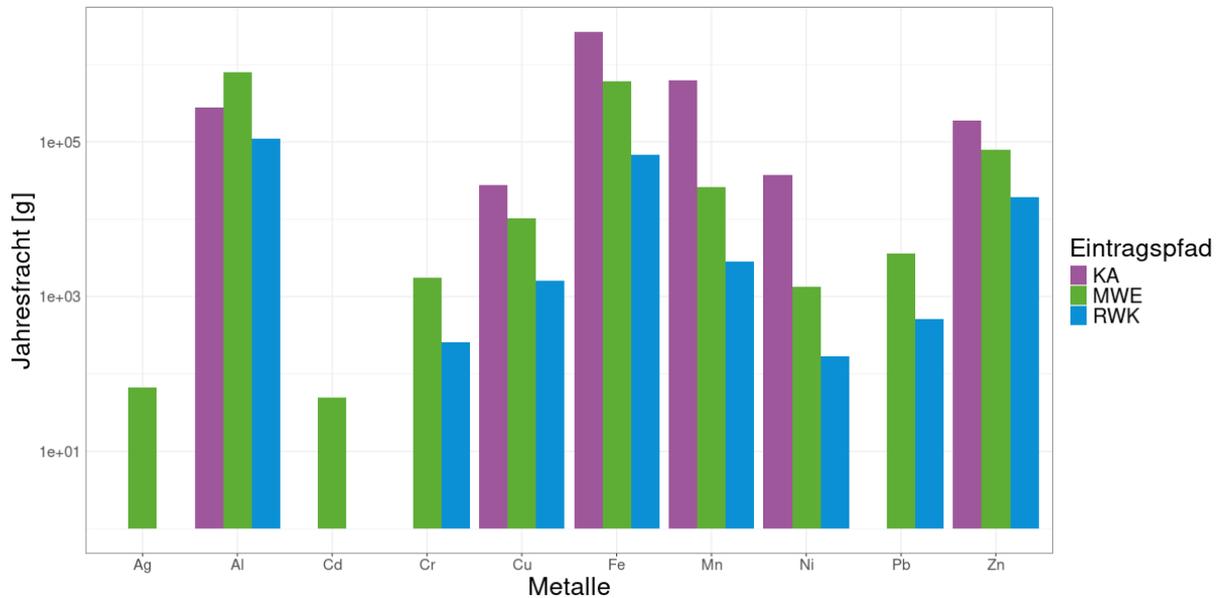
Eintragspfad	Region 1	Region 2	Region 3
Kläranlage	9.289.980	4.779.790	19.989.147
Mischwasserentlastung	444.515	131.890	126.974
Regenwasserkanal	85.473	401.410	43.476

7.2.2 Jahresfrachten Metalle

Die Ergebnisse der Frachtberechnungen für Metall(oid)e sind in Tabelle A 67 zusammengefasst und für die untersuchten Eintragspfade in Region 1 in Abbildung 52 dargestellt. Regional übergreifend waren die Jahresfrachten von Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel und Zink aufgrund der wesentlich höheren Abflussvolumen in den Kläranlagenabläufen höher als in den anderen Eintragspfaden, z. B. 28 kg Kupfer, 2620 kg Eisen, 622 kg Mangan, 37 kg Nickel, 186 kg Zink in der Region 1. Mit höheren jährlichen Abflussvolumen der Kläranlagen stiegen für die meisten Metalle auch die jährlichen Frachten, d. h. $\text{Metallfracht}_{\text{KA,Region3}} > \text{Metallfracht}_{\text{KA,Region1}} > \text{Metallfracht}_{\text{KA,Region2}}$. Die Jahresfrachten der genannten Metalle in den Kläranlagenabläufen überstiegen jene in den entsprechenden Mischwasserentlastungen um den Faktor 2 (Zink, Region 1) bis 370 (Nickel, Region 3 bzw. um den Faktor 2 (Eisen, Region 2) bis 640 (Nickel, Region 3) in den Regenwasserkanälen. Die teils geringen Unterschiede mancher Metallfrachten der ereignisbasierten Eintragspfade und denen der jeweiligen Kläranlagenabläufe lassen die Vermutung zu, dass unter Berücksichtigung weiterer Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanäle in einer Region diese Eintragspfade eine relevante Punktquelle für den Stofftransport von Metall(oid)en darstellen. Für Aluminium in der Gesamtmischprobe wurden mit 784 kg in Mischwasserentlastung Region 1 und 347 kg in der Mischwasserentlastung und 934 kg im Regenwasserkanal der Region 2, sogar höhere Jahresfrachten berechnet als für die Kläranlagenabläufe ($F_{jR1} = 279 \text{ kg}$ und $F_{jR2} = 48 \text{ kg}$). Zudem konnten Frachtberechnungen für Silber, Cadmium, Chrom und Blei vor allem für die Mischwasserentlastungen und teils für Regenwasserkanäle durchgeführt werden. Mit dem höherem Abschlagsvolumen im Regenwasserkanal der Region 2 überstiegen die Jahresfrachten der Metall(oid)e die der entsprechenden Mischwasserentlastung. Für Region 3 waren die Metallfrachten für den Regenwasserkanal und die Mischwasserentlastung auf einem ähnlichen Niveau, was auf die höheren SMCs im Regenwasserkanal bei einer geringeren jährlichen Wassermenge zurück zu führen ist. Diese Ergebnisse heben die spezifischen Landnutzungseinflüsse im jeweiligen EZG hervor.

Abbildung 52: Jahresfrachten von Metall(oid)en aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1

Die Jahresfrachten basieren auf SMCs für Metall(oid)e in Gesamtmischproben. Die y-Achse ist logarithmiert. Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht.



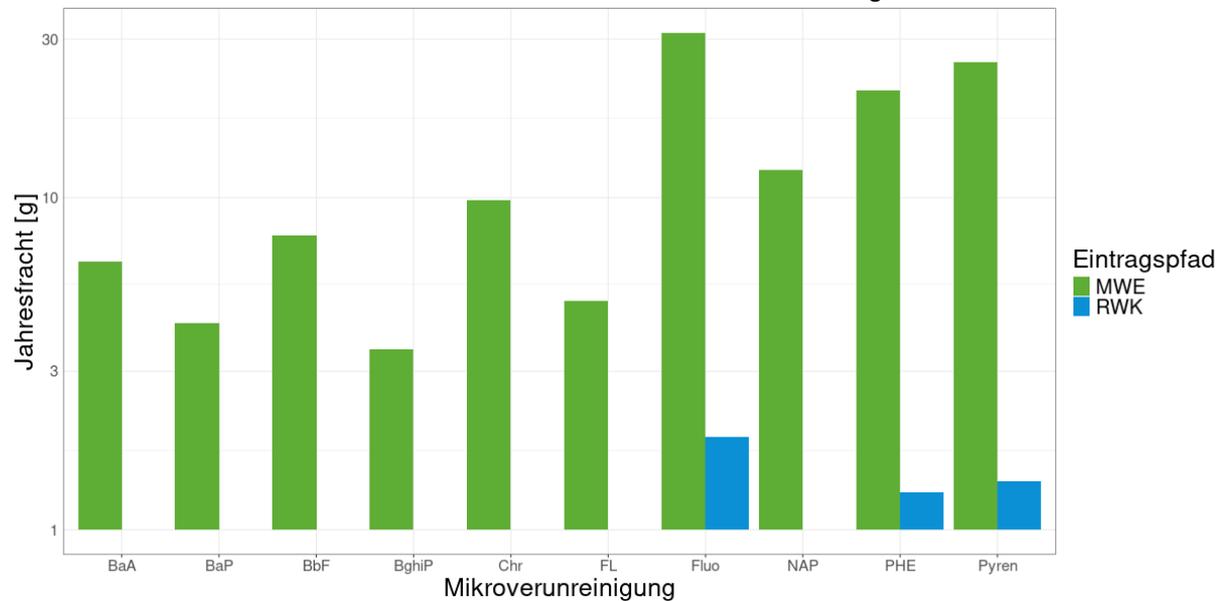
Quelle: eigene Darstellung, BfG

7.2.3 Jahresfrachten PAKs

Jahresfrachten für PAKs konnten nur für die Mischwasserentlastung in Region 1 und die Regenwasserkanäle der Region 1 und 2 berechnet werden, da für die anderen Probenahmestellen in der Probenahmezeit nicht genügend Proben gesammelt werden konnten, um die Berechnung von SMCs durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A 68 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Region 1 sind zudem in Abbildung 53 dargestellt. Die höchsten Frachten wurden für die Mischwasserentlastung berechnet (min. 3,5 g Benzo(ghi)perylen, max. 31 g Fluoranthen). Der Regenwasserkanal in Region 1 trug hier die geringsten berechneten PAK-Frachten ein. Im Vergleich dazu lagen die Frachten des Regenwasserkanals der Region 2 um das Fünf- bis Zehnfache höher. Dies lag an höheren SMCs und an dem höheren jährlichen Durchfluss. Hinsichtlich der transportierten Stofffrachten stellen die ereignisbasierten Eintragspfade gegenüber den Kläranlagen relevante Punktquellen für PAKs dar.

Abbildung 53: Jahresfrachten von PAKs aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1

Die Jahresfrachten basieren auf SMCs für PAKs in Gesamtmischproben. Die y-Achse ist logarithmiert. Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht



Quelle: eigene Darstellung, BfG

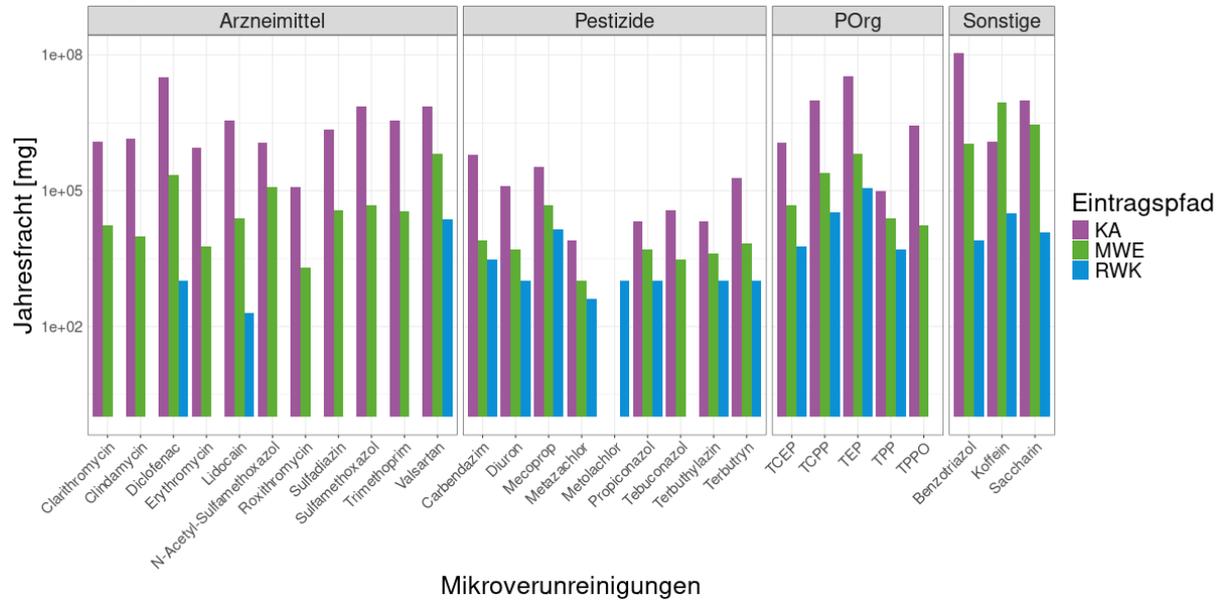
7.2.4 Jahresfrachten organischer Mikroverunreinigungen

Die Jahresfrachten organischer Mikroverunreinigungen sind in Tabelle A 69 (gelöst) und Tabelle A 70 (partikelgebunden) zusammengefasst. Ein direkter Vergleich der drei Eintragspfade in Region 1 ist für ubiquitäre organische Mikroverunreinigungen (Kapitel 6.3.4 bzw. Kapitel 6.3.5) in Abbildung 54 (gelöst) und Abbildung 55 (partikelgebunden) dargestellt.

Die Jahresfrachten der meisten organischen Mikroverunreinigungen in der wässrigen Phase waren für die Kläranlagen deutlich höher als für die Eintragspfade Mischwasserentlastung (im Median Faktor 66 (Region 1) bis 490 (Region 3)) und Regenwasserkanal (im Median Faktor 32 (Region 2) bis 341 (Region 3)). Ausnahmen bildeten hier einige Antibiotika wie Ofloxacin und Cefuroxim als auch Koffein, welche in Region 1 eine höhere jährliche Fracht in der Mischwasserentlastung hatten als im Kläranlagenablauf. Für Koffein betrug die Jahresfracht 9 kg in der Mischwasserentlastung und 1 kg im Kläranlagenablauf der Region 1. Die Ergebnisse bestätigen die Relevanz der Mischwasserentlastungen für den Eintrag leicht abbaubarer Substanzen in Oberflächengewässer.

Abbildung 54: Jahresfrachten ubiquitärer, gelöster organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1

Die Jahresfrachten basieren auf SMCs organischer Mikroverunreinigungen in gefilterten Wasserproben. Die y-Achse ist logarithmiert. Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht

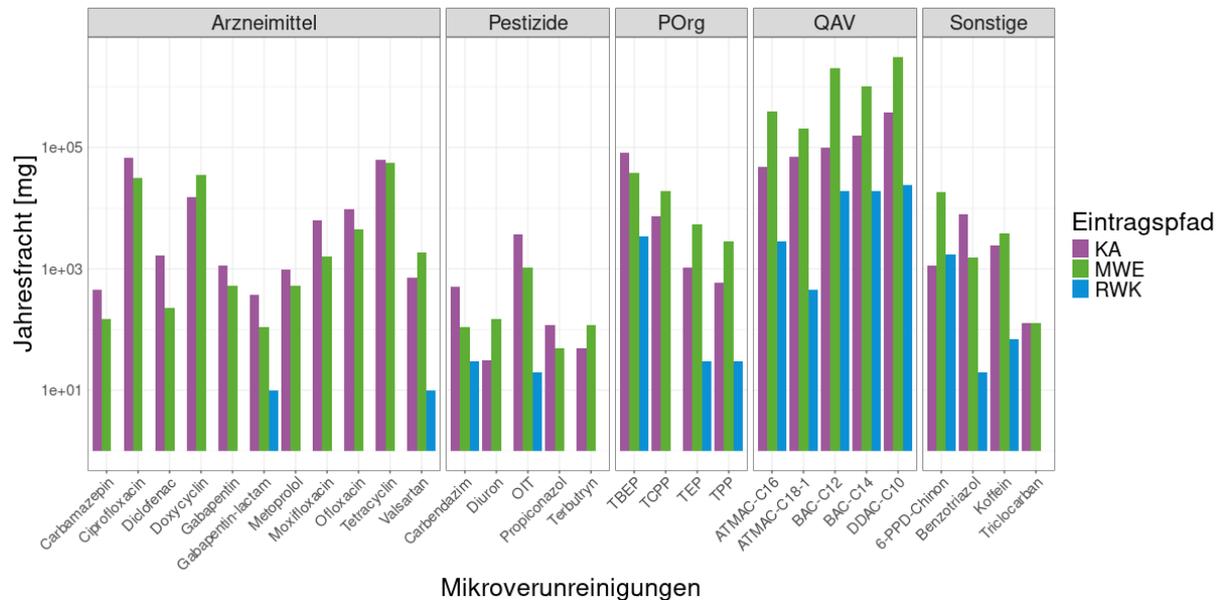


Quelle: eigene Darstellung, BfG

Insgesamt lagen die Jahresfrachten der meisten partikelgebundenen organischen Mikroverunreinigungen im Milligramm bis unteren Gramm Bereich. Für einige Mikroverunreinigungen wurden jedoch mehr als zehn Gramm bis hin zu mehreren Kilogramm pro Eintragspfad über Feststoffe eingetragen (Tabelle A 70). Besonders hohe Jahresfrachten wurden für die QAVs mit jährlichen Feststofffrachten von bis zu 3120 kg (DDCA-C10, Mischwasserentlastung Region 1) berechnet. Neben den QAVs sind das 6PPD-Chinon, das Antibiotikum Doxycyclin, die Biozide Diuron und Terbutryn sowie einige POrgs (TPP, TEP, TCPP) hervorzuheben (Abbildung 55). In der untersuchten Mischwasserentlastung überstiegen die Jahresfrachten dieser Stoffe die jährlichen Frachten im Kläranlagenablauf in Region 1. Die Jahresfrachten der QAVs und des 6PPD-Chinons waren in der Mischwasserentlastung bis zu 10-fach bzw. 16-fach höher als im Kläranlagenablauf. Auch über den Regenwasserkanal wurden höhere jährliche Frachten des 6PPD-Chinons als über die Kläranlage eingetragen (Faktor 1,5). Dies ist zum einen mit dem wesentlich geringeren Schwebstoffgehalt der Kläranlagenabläufe, aber im Fall von 6PPD-Chinon auch mit dem direkten Eintrag von Reifenabriebpartikeln über Oberflächenabfluss von Straßen in die Trenn- und Mischkanalisation zu erklären. Auch für partikelgebundene Arzneimittel, u.a. Antibiotika, und Pestizide unterschieden sich die Jahresfrachten zwischen Mischwasserentlastung und Kläranlagenablauf weniger deutlich als für gelöste Stoffe (max. Faktor 7 geringere Frachten über die Mischwasserentlastung). Diese Ergebnisse verdeutlichen die Relevanz insbesondere der Mischwasserentlastungen, aber auch der Regenwasserkanäle, für den Eintrag partikelgebundener Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässer.

Abbildung 55: Jahresfrachten ubiquitärer, partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Eintragspfad in Region 1

Die Jahresfrachten basieren auf SMCs organischer Mikroverunreinigungen in Feststoffproben. Die y-Achse ist logarithmiert. Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

7.2.5 Jahresfrachten ausgewählter Bakterien und Resistenzgene

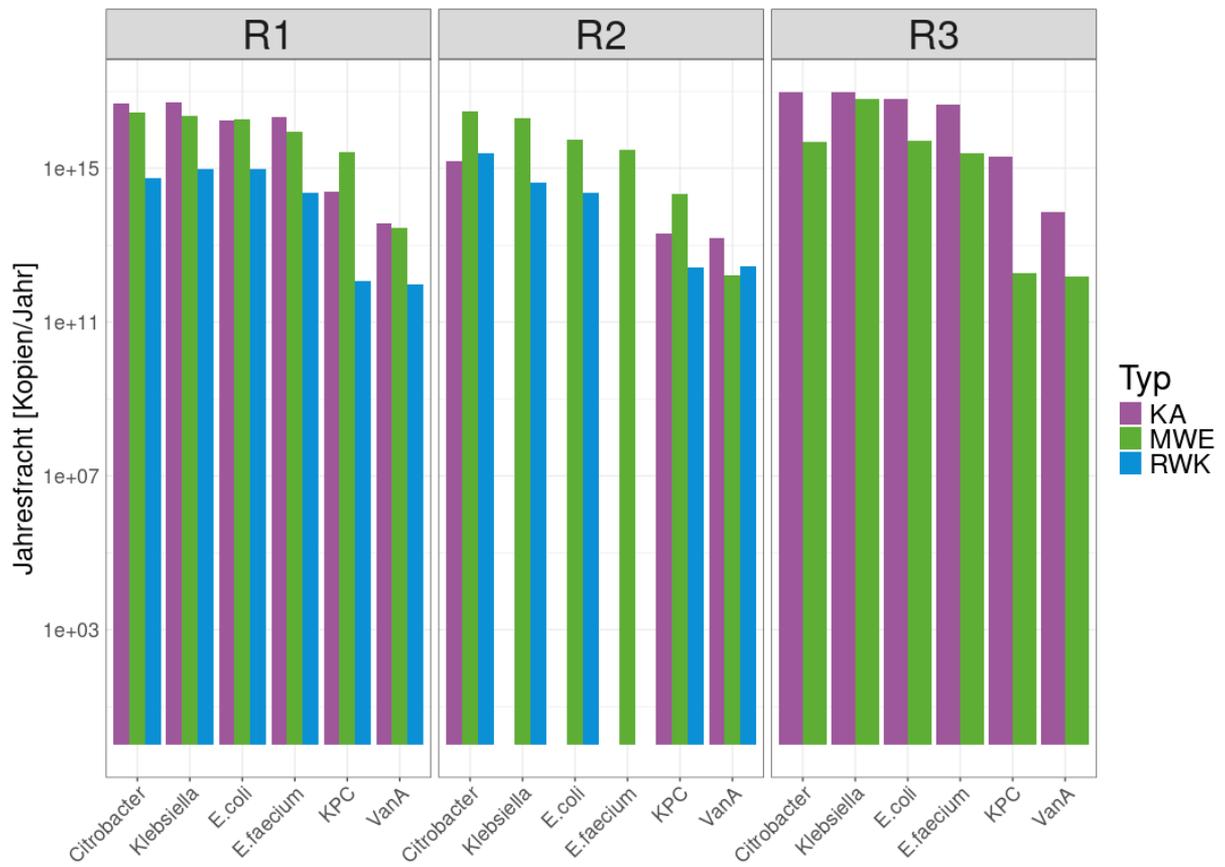
Ähnlich wie für Metall(oid)e und organische Mikroverunreinigungen (Kapitel 7.2.2-7.2.4) wurden für ausgewählte klinisch relevante Bakterientaxa und Bakterienspezies sowie für die untersuchten Resistenzgene, KPC- und *vanA*, Jahresfrachten berechnet, um die Relevanz der verschiedenen Eintragspfade für den Eintrag von Pathogenen und Resistenzgenen abzuschätzen und zu vergleichen. Da für den Regenwasserkanal der Region 3 nur eine Probe molekularbiologisch untersucht werden konnte, wurde diese Probenahmestelle für die Frachtabschätzungen nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Anhang G.3 dargestellt.

Trotz der höheren Jahresabflussvolumen an den Kläranlagenabläufen wurden für die untersuchten Parameter in der Mischwasserentlastung der Regionen 1 und 2 Jahresfrachten in den gleichen Größenordnungen berechnet (Abbildung 56). Für Region 3 wurden aufgrund der höheren SMCs im Kläranlagenabfluss höhere Jahresfrachten als in der Mischwasserentlastung berechnet. Die eingetragenen Frachten der Regenwasserkanäle waren etwa um eine bis maximal zwei Größenordnungen geringer als in den anderen beiden Eintragspfaden. Im Fall von *Citrobacter* wurden jedoch etwas höhere Jahresfrachten für den Regenwasserkanal als für den Kläranlagenablauf berechnet.

Schon diese ersten Frachtabschätzungen heben die große Bedeutung der niederschlagsinduzierten Eintragspfade für den Eintrag von pathogenen Keimen und Resistenzgenen in Oberflächengewässer hervor. Dies gilt neben Mischwasserentlastungen auch für Regenwasserkanäle, vor allem, wenn sie Schmutzwasser aus Fehlan schlüssen führen. Trotz der Betrachtung von je nur einer Mischwasserentlastung und eines Regenwasserkanals pro Region wurden höhere SMCs und teils höhere bzw. ähnliche Frachten im Vergleich zum jeweiligen Kläranlagenablauf berechnet. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine großflächige Erfassung aller Einleitstellen in einer Region die Relevanz der niederschlagsinduzierten Eintragspfade gegenüber dem Kläranlagenablauf für den Pathogen- und Resistenz eintrag weiter herausheben würde.

Abbildung 56: Jahresfrachten häufig detektierter Gattungen, Arten und untersuchter Resistenzgene

KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal; Fehlende Balken = Anzahl der Positivbefunde in den vorhandenen Proben zur Berechnung von SMCs nicht erreicht



Quelle: eigene Darstellung, BfG

7.3 Risikobewertung der Antibiotikaexposition in verschiedenen Eintragspfaden

Zur Einordnung der Antibiotikakonzentrationen in den verschiedenen Eintragspfaden hinsichtlich ihrer Relevanz für die Resistenzbildung wurde eine Risikobewertung durchgeführt. Dafür wurde die gemessene Konzentration mit der vorausgesagten Konzentration, bis zu der keine Auswirkungen auf den Zielorganismus erwartet werden (PNEC, *engl. predicted no effect concentration*), ins Verhältnis gesetzt. Das Verhältnis wird als Risikoquotient (RQ) bezeichnet. Bengtsson-Palme & Larsson (2016) definierten PNECs für die Resistenzselektion basierend auf Antibiotikakonzentrationen, die eine wachstumshemmende Wirkung auf Bakterien zeigen (PNEC-MIC, *engl. minimum inhibitory predicted no-effect concentration*). PNEC-MICs dienen als konservativer Proxy um das Risiko einer Selektion resistenter Bakterien und der Ausbreitung von Resistenzen abzuschätzen. PNEC-MICs liegen jedoch nicht für alle gemessenen Antibiotika oder andere organische Mikroverunreinigungen vor. Zudem wurden nicht alle Antibiotika, für die PNEC-MICs vorliegen, in der Wasserphase detektiert.

Berechnung der Risikoquotienten

$$RQ_i = MEC_i / PNEC-MIC_i$$

RQ_i = Risikoquotient des Antibiotikums i

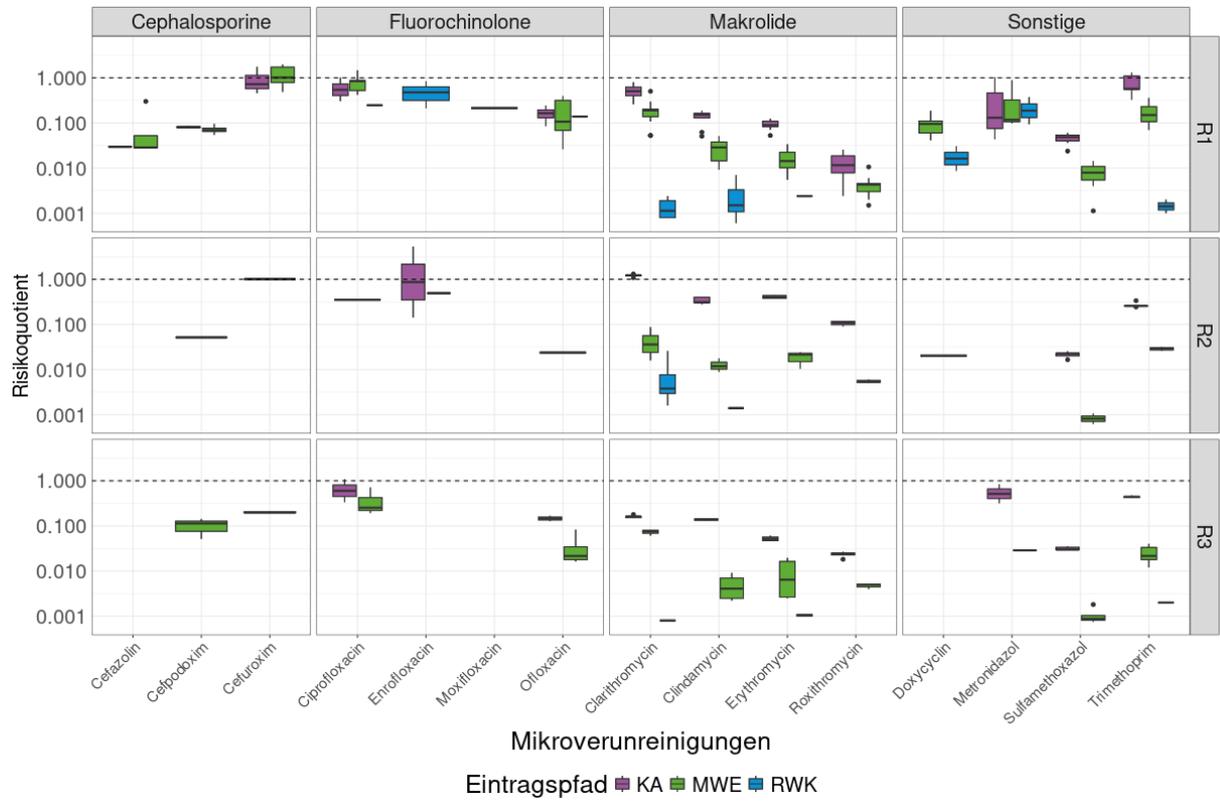
MEC_i = gemessene Umweltkonzentration des Antibiotikums i (*engl. measured environmental concentration*)

$PNEC-MIC_i$ = vorausgesagte Konzentration des Antibiotikums i , bis zu der keine Resistenzselektion erwartet wird. Die Berechnung basiert auf der minimalen wachstumshemmenden Konzentration eines Antibiotikums (*engl. minimum inhibitory predicted no-effect concentration*).

Die Ergebnisse der RQs in den Umweltproben für einzelne Antibiotika sind in Abbildung 57 und in Tabelle S4 (Beckers et al., 2025) dargestellt. Ein RQ größer oder gleich 1 impliziert, dass der Schwellenwert für eine wachstumshemmende Wirkung erreicht ist. Dieser Schwellenwert ist in der Abbildung durch eine schwarze, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Generell wurden die höchsten RQ-Werte für die Kläranlagenabläufe gefolgt von Mischwasserentlastungen berechnet. Dabei lagen für manche Eintragspfade die Mediane der RQ-Werte nahe am oder leicht über dem Schwellenwert von 1. Dies galt für die Antibiotika Cefuroxim, Ciprofloxacin, Enrofloxacin, Metronidazol und Trimethoprim. In einzelnen Proben wurde dieser Schwellenwert durch Enrofloxacin deutlich überschritten (Kläranlagenablauf, Region 2). Diese Berechnungen dienen einer ersten Einschätzung des Risikos einer Resistenzbildung in den Eintragspfaden, z. B. in Regenüberlaufbecken. Eine Verdünnung der Einleitungen im Vorfluter und der damit sinkende Risikoquotient sowie auch synergistische Effekte mehrerer Antibiotika wurden hier nicht berücksichtigt.

Abbildung 57: Risikoquotienten für Resistenzselektion in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region

KA= Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal



Quelle: eigene Darstellung, BfG

8 Fazit und Ausblick

Durch den Einsatz eines breiten chemischen Analysespektrums sowie molekularbiologischer Verfahren wurden die Umweltproben umfassend charakterisiert und damit wichtige Ergebnisse zum Eintrag neuartiger organischer Mikroverunreinigungen sowie pathogener Keime inkl. antibiotikaresistenter Bakterien und Gene über die verschiedenen urbanen Eintragspfade erarbeitet. In der Textbox sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

Kernergebnisse

- ▶ Die drei Eintragspfade konnten anhand ihres chemischen und bakteriellen Profils unterschieden werden.
- ▶ Bakterielle Gemeinschaften waren eintragspfadspezifisch und regionunabhängig.
- ▶ Neben 27 ubiquitären Stoffen in allen drei Eintragspfaden wurden auch eintragspfadspezifische chemische Belastungen identifiziert.
- ▶ Detektionen abwasserbürtiger Mikroverunreinigungen, wie Diclofenac, Lidocain und Valsartan, in Proben aus Regenwasserkanälen aller untersuchten Regionen deuten auf Fehlanschlüsse von häuslichem Abwasser hin.
- ▶ Zusätzlich zu vergleichsweise gut untersuchten organischen Mikroverunreinigungen und Metall(oid)en wurden Daten zu ereignisbezogenen Einträgen bislang wenig untersuchter Mikroverunreinigungen, z. B. 6PPD-Chinon, QAVs und Antibiotika, generiert.
- ▶ Basierend auf den Ergebnissen des Non-Target-Screenings werden weitere organische Mikroverunreinigungen für das zukünftige Monitoring von Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen empfohlen, darunter insbesondere Industriechemikalien und Reifenabriebstoffe.
- ▶ Der Anteil potenziell pathogener Arten sowie die Konzentration klinisch relevanter Bakterienspezies war in Proben der Mischwasserentlastungen am höchsten.
- ▶ Multiresistente *E. coli* Bakterien und Resistenzen gegenüber Reserveantibiotika wurden in allen drei Eintragspfaden nachgewiesen.
- ▶ Die Jahresfrachten bestimmter Stoffe und antibiotikaresistenter Bakterien und Gene können schon in den einzelnen untersuchten Mischwasserentlastungen jene des entsprechenden Kläranlagenablaufs übersteigen (z. B. Koffein, Aluminium, partikelgebundene QAVs, Tetracycline und Fluorchinolone sowie *E. coli* Bakterien und das KPC-Gen).
- ▶ In Region 1 überstiegen die partikelassoziierten Jahresfrachten des ökotoxikologisch relevanten 6PPD-Chinons in den Eintragspfaden Regenwasserkanal und Mischwasserentlastung jene des Kläranlagenablaufs.
- ▶ Es wurde ein erhöhtes Risiko einer Resistenzbildung durch Antibiotika in Mischwasserentlastungen und Kläranlagenabläufen berechnet.

8.1 Methodisches Fazit

Anhand modernster, **automatischer Probenahmetechnik** konnten ereignisbezogene Probenahmen an Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen durchgeführt werden. Die in diesem Vorhaben verfügbaren mobilen Probenahmegeräte ermöglichten einen schnellen Wechsel zwischen Probenahmestandorten. Die grundsätzliche Möglichkeit des Gerätebetriebs mit Akkus ermöglichte eine größere Auswahl an Probenahmestellen in den jeweiligen Regionen. Aufgrund ihres begrenzten Fassungsvermögens war jedoch die Gewinnung einer für die Analytik ausreichenden **Schwebstoffmenge** nicht während jeder Probenahme gewährleistet. Dies galt insbesondere für Regenwasserkanäle mit einem geringen Feststoffgehalt in den Proben. Generell ist die ereignisbezogene, durchflussproportionale Probenahme von Schwebstoffen technisch herausfordernd. Große Feststoffmengen können zwar mittels automatischer Probenahmegeräte mit großen Fassungsvermögen und leistungsstarken Pumpen, wie u. a. in der Studie von Toshovski et al. (2020) eingesetzt oder in Kapitel 4.2.3.1 beschrieben ist, gewonnen werden. Dies schränkt jedoch die Mobilität der Geräte erheblich ein. Zudem wird eine Stromversorgung benötigt. Eine größere Herausforderung insbesondere vor dem Hintergrund stark variierender Abflussdynamiken besteht hinsichtlich einer isokinetischen Probenahme, durch die die Partikelanzahl und -größenverteilung nicht verfälscht wird. Die essentielle Voraussetzung für eine erfolgreiche ereignisbezogene, mengenproportionale Probenahme ist eine störungsfreie **Durchflussmessung**. Aufgrund unterschiedlicher baulicher Gegebenheiten sowie turbulenter Abflussbedingungen sind die Voraussetzungen für die Durchflussmessung oft nicht ideal. In der Folge kam es insbesondere an der Mischwasserentlastung der Region 1 und dem Regenwasserkanal der Region 3 zu Messausfällen bzw. fehlerhaften Messungen. Wie auch von Wicke et al. (2021) empfohlen, wurden daher zeitproportionale Teilproben genommen, welche im Anschluss im Labor mit Hilfe der - wenn notwendig korrigierten - Durchflussdaten zu einer durchflussproportionalen Ereignismischprobe gemischt wurden. Unter Berücksichtigung der dargestellten Herausforderungen ist das Probenahmekonzept grundsätzlich auf andere Regionen übertragbar. Zukünftig sollten auch Gebiete mit einem **höheren Trennsystemanteil** untersucht werden (z.B. in Ost- und Norddeutschland), welche in diesem Vorhaben nur einen kleinen Anteil an den Kanalnetzen der jeweiligen Untersuchungsregionen ausmachten.

Eine weitere Herausforderung in der Erfassung ereignisbezogener Einträge stellen Untersuchungen zu mikrobiellen Gemeinschaften dar. Aufgrund der schnellen Änderungen der mikrobiellen Gemeinschaft in einer Probe müssen diese zeitnah (24 Stunden) aufbereitet und konserviert werden. Aus diesem Grund konnten nicht alle Ereignisproben mikro- und molekularbiologisch untersucht werden. Des Weiteren erfordern **klassische mikrobiologische Verfahren** die Einhaltung eines strengen Zeitplans, welcher, z. B. durch Wochenenden und Feiertage, eine Durchführung für nur eine geringe Probenzahl ermöglichte. Weiterhin ist die Bestimmung von Bakterien allein anhand der Kultivierung auf Selektivagar generell fehleranfällig. In diesem Vorhaben wurde die Identität der untersuchten Klone durch Sequenzierung bestätigt. Aufgrund dieser Umstände wurde der Schwerpunkt auf **molekularbiologische Untersuchungsmethoden** gelegt. Die molekularbiologischen Methoden erlauben eine Hochdurchsatzanalyse auf Antibiotikaresistenzgene und die Bestimmung der Zusammensetzung bakterieller Gemeinschaften. Mit Hilfe unterschiedlicher Datenbanken konnten diese Gemeinschaften gezielt auf das Vorkommen ausgewählter Arten, z. B. pathogener und klinisch relevanter Arten, untersucht werden. Hinsichtlich der tatsächlichen Expression von Antibiotikaresistenzen sind die Ergebnisse der molekularbiologischen Methode in ihrer Aussagekraft limitiert. Hier sind klassische mikrobiologische Verfahren wie die Durchführung von Antibiogrammen für die Phänotypisierung unerlässlich. Perspektivisch sind Hochdurchsatzverfahren zur Phänotypisierung (z. B. durch **Mikrofluidik**) mit anschließender molekularbiologischer Charakterisierung vorstellbar. Eine molekularbiologische Analytik des gesamten Metagenoms könnte darüber hinaus genauere Auskünfte darüber geben, in welcher Form detektierte Resistenzgene vorliegen (chromosomal oder plasmidär) sowie eine bessere Verknüpfung von Taxa und Resistenz herstellen.

8.2 Ausblick und Praxisbezug

Anhand der umfassenden chemischen und molekularbiologischen Charakterisierung der drei Eintragspfade - Kläranlagenablauf, Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal - in verschiedenen Regionen können Schlüsse für zukünftige, u. a. regulatorische, Monitoringprogramme gezogen werden. Dabei unterstützen vor allem Erkenntnisse zum Eintragsverhalten 27 ubiquitärer Stoffe und potenziell pathogener und antibiotikaresistenter Bakterien die Auswahl geeigneter Indikatoren. Neben Informationen zu neuartigen organischen Mikroverunreinigungen lieferte das Vorhaben weitere Daten zu Stoffen, die schon länger Bestandteil **regulatorischer Monitoringprogramme** sind, z. B. Stoffe aus der OGWV und der EU Watch List. Des Weiteren wurden vier der acht verpflichtenden Stoffe aus Kategorie 1 (Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol) der **novellierten Kommunalabwasserrichtlinie** (EU 2024/3019) sowie ein Stoff aus Kategorie 2 (Benzotriazol) in diesem Vorhaben untersucht. Diclofenac und Benzotriazol wurden dabei ubiquitär in Proben aller Eintragspfade und Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol ubiquitär in Proben der Kläranlagenabläufe und Mischwasserentlastungen detektiert. Das Auftreten dieser und vieler weiterer Stoffe sowie pathogener und multiresistenter Keime in den Pfaden Mischwasserentlastung und Regenwasserkanal betont die Notwendigkeit einer verstetigten und umfassenden Überwachung dieser Eintragspfade in der Zukunft. Angesichts des geplanten Ausbaus kommunaler Kläranlagen und der damit verbundenen erhöhten Reinigungsleistung, sowie der klimawandelbedingt erhöhten Intensität und Häufigkeit von Niederschlagsereignissen, ist zu erwarten, dass die **Relevanz niederschlagsensitiver Eintragspfade** – vor allem von Mischwasserentlastungen – für den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen und Pathogene zukünftig weiter zunehmen wird.

Unter der Kommunalabwasserrichtlinie sollen zum einen integrierte Bewirtschaftungspläne für kommunales Ab- und Niederschlagswasser mit einer verstärkten Nutzung blau-grüner Infrastruktur ausgearbeitet werden, um die Kanalisation zu entlasten und ereignisbezogene Einträge und Gewässerbelastungen zu reduzieren. Zum anderen sind repräsentative Überwachungen dieser Eintragspfade, auch hinsichtlich Konzentrationen und Frachten bestimmter Standardparameter (z. B. TOC, abfiltrierbare Stoffe) aber auch von Mikroplastik und Schadstoffen, durchzuführen (EU 2024/3019). Insbesondere ist eine kontinuierliche Erfassung von Durchflussvolumen an möglichst vielen Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen ein erster wichtiger Schritt um die großflächige Abschätzung von Stoff- und Resistenzfrachten über ereignisbezogene Eintragspfade zu verbessern. Die Frachtabeschätzungen dieses Vorhabens sind aufgrund fehlender Kenntnisse zu Durchflussvolumen und Abschlagsereignissen an weiteren Entlastungsbauwerken in den Untersuchungsregionen auf die untersuchten Probenahmestellen beschränkt. Nichtsdestotrotz wurden anhand dieser Abschätzungen die Bedeutung der ereignisbezogenen Eintragspfade – insbesondere Mischwasserentlastungen – für den Stoff- und Resistenzeintrag hervorgehoben. Zudem erweitern die Daten aus diesem Vorhaben die Datenlage zu Konzentrationen organischer Mikroverunreinigungen, anorganischer Schadstoffe, klinisch relevanter Bakterien und von Resistenzgenen in urbanen Eintragspfaden und stehen für eine Integration in das **Stoffeintragsmodell MoRE** zur Verfügung. Des Weiteren können die Ergebnisse von den Projektpartnern im Rahmen regionaler Schmutzfrachtmodelle genutzt werden. Um trotz teils begrenzter Datenlage bzw. hoher Variabilität der Stoff- und Pathogenkonzentrationen an einzelnen Standorten aussagekräftige Eintrags- und Frachtsimulationen durchführen zu können, wird vorgeschlagen, sowohl positive (*Best Case*) als auch negative (*Worst Case*) Extremszenarien zu betrachten. Mithilfe von Stoffeintrags-, Stofftransport- und Gewässergütemodellen können unter Berücksichtigung von **Klimaszenarien** auch zukünftige Änderungen großflächiger oder gebietsscharfer Einträge und deren Auswirkungen auf die Gewässerqualität untersucht werden.

9 Danksagung

Im Namen aller Projektnehmenden geht unser ausdrücklicher Dank an die Mitarbeitenden der am Projekt beteiligten Kläranlagen und Kanalbetriebe, u. a. der Stadt Koblenz, des Niersverbands und des Wirtschaftsbetriebs Mainz AöR. Wir bedanken uns für die tatkräftige Unterstützung während der Probenahmen sowie die Bereitstellung von Hintergrundinformationen und -daten zu den untersuchten Einleitstellen.

Ein großer Dank geht auch an die Kolleginnen und Kollegen aus dem Umweltbundesamt. Wir möchten uns bei Frau Andrea Roskosch für die fachliche und administrative Begleitung des Vorhabens bedanken. Zudem danken wir Frau Korinna Ziegler, Frau Christiane Meier, Frau Antje Ullrich, Frau Katie Westphal-Settele und Frau Cristina Saravia Arzabe für die konstruktiven Diskussionen und Rückmeldungen zu Berichten. Weiterhin möchten wir Herrn PD Dr.-Ing. Stephan Fuchs, Herrn Lukas Kopp und Frau Julia Nowak vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für den Austausch zu Stoffdaten und dem Stoffeintragsmodell MoRE danken.

10 Quellenverzeichnis

Wissenschaftliche Artikel und Berichte

- Allen, H. K., Donato, J., Wang, H. H., Cloud-Hansen, K. A., Davies, J., & Handelsman, J. (2010). Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*, 8(4), 251-259. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2312>
- Andriamalala, A., Vieublé-Gonod, L., Dumény, V., & Cambier, P. (2018). Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products. *Chemosphere*, 191, 607-615. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.093>
- Beckers, L.-M., Busch, W., Krauss, M., Schulze, T., & Brack, W. (2018). Characterization and risk assessment of seasonal and weather dynamics in organic pollutant mixtures from discharge of a separate sewer system. *Water Research*, 135, 122-133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.002>
- Beckers, L.-M., Wittmann, A., Schüttler, A., Jacobs, B., Castronovo, S., Schulz, M., Buchinger, S., & Wick, A. (2025). Einträge von Mikroverunreinigungen und Resistenzen in Oberflächengewässer [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14883573>
- Bengtsson-Palme, J., & Larsson, D. G. J. (2016). Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environment International*, 86, 140-149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.015>
- Bijlsma, L., Pitarch, E., Fonseca, E., Ibáñez, M., Botero, A. M., Claros, J., Pastor, L., & Hernández, F. (2021). Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105548. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105548>
- Boulard, L., Dierkes, G., Schlüsener, M. P., Wick, A., Koschorreck, J., & Ternes, T. A. (2020). Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers. *Water Research*, 171, 115366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115366>
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H.-R. (2003). Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 691-700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>
- Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., & Gans, O. (2007). Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Research*, 41(19), 4339-4348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.027>
- Cuprys, A., Pulicharla, R., Brar, S. K., Drogui, P., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Fluoroquinolones metal complexation and its environmental impacts. *Coordination Chemistry Reviews*, 376, 46-61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.019>
- Davies, J., & Davies, D. (2010). Origins and Evolution of Antibiotic Resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 74(3), 417-433. <https://doi.org/doi:10.1128/mmbr.00016-10>
- Exner, M., Schwartz, T., Bierbaum, G., Schmidthausen, R., Rapp, B.E., Schreiber, C., Kistemann, T., Färber, H., Engelhart, S., Kreyenschmidt, J., Petersen, B., Berendonk, T.U., Pinnekamp, J., Strobel, C., Thiem, A., Stange, C., Gattke, C., Biebert-Petermann, U., Wachtendorf, J., . . . Wieland, A. (2020). Hygienisch-medizinische Relevanz und Kontrolle Antibiotika-resistenter Krankheitserreger in klinischen, landwirtschaftlichen und kommunalen Abwässern und deren Bedeutung in Rohwässern. Vorläufiger Synthese- und Abschlussbericht. <https://www.ifg.kit.edu/downloads/HyReKA%20Abschlussbericht%20Oktober%202020.pdf>

- Feng, J., Burke, I. T., Chen, X., & Stewart, D. I. (2023). Assessing metal contamination and speciation in sewage sludge: implications for soil application and environmental risk. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 22(4), 1037-1058. <https://doi.org/10.1007/s11157-023-09675-y>
- Finckh, S., Beckers, L.-M., Busch, W., Carmona, E., Dulio, V., Kramer, L., Krauss, M., Posthuma, L., Schulze, T., Slootweg, J., Von der Ohe, P. C., & Brack, W. (2022). A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents. *Environment International*, 164, 107234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107234>
- Fiskal, A., Shuster, J., Fischer, S., Joshi, P., Raghunatha Reddy, L., Wulf, S.-E., Kappler, A., Fischer, H., Herrig, I., & Meier, J. (2023). Microbially influenced corrosion and rust tubercle formation on sheet piles in freshwater systems. *Environmental Microbiology*, 25(10), 1796-1815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1462-2920.16393>
- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Research*, 46(20), 6693-6703. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.041>
- Ghasemi, M., Feyzi Kamareh, T., Morovati, M., Kazembeigi, F., Alinejad, N., Moein, H., & Hassani, G. (2024). The fate of leaked heavy metals in the urban environment under different persistence and precipitation scenarios. *Scientific Reports*, 14(1), 8343. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59057-9>
- Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., & Barceló, D. (2013). Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1292, 173-188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.072>
- Hermes, N., Jewell, K. S., Wick, A., & Ternes, T. A. (2018). Quantification of more than 150 micropollutants including transformation products in aqueous samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using scheduled multiple reaction monitoring. *Journal of Chromatography A*, 1531, 64-73. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.11.020>
- Hijosa-Valsero, M., Fink, G., Schlüsener, M. P., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Ternes, T., & Bécares, E. (2011). Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere*, 83(5), 713-719. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.004>
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2023). Weather and Climate Extreme Events in a Changing Climate. In *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 1513-1766). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.013>
- Jewell, K. S., Kunkel, U., Ehlig, B., Thron, F., Schlüsener, M., Dietrich, C., Wick, A., & Ternes, T. A. (2020). Comparing mass, retention time and tandem mass spectra as criteria for the automated screening of small molecules in aqueous environmental samples analyzed by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(1), e8541. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/rcm.8541>
- Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y., & Hu, J. (2012). Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 46(2), 387-394. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.055>
- Johannessen, C., Helm, P., & Metcalfe, C. D. (2021). Detection of selected tire wear compounds in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, 287, 117659. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117659>

- Johannessen, C., Liggio, J., Zhang, X., Saini, A., & Harner, T. (2022). Composition and transformation chemistry of tire-wear derived organic chemicals and implications for air pollution. *Atmospheric Pollution Research*, 13(9), 101533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101533>
- Kristich, C. J., Rice, L. B., & Arias, C. A. (2014). Enterococcal Infection—Treatment and Antibiotic Resistance. In M. S. Gilmore (Eds.) et. al., *Enterococci: From Commensals to Leading Causes of Drug Resistant Infection*. Massachusetts Eye and Ear Infirmary. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK190420/>
- Kristensen, J. M., Nierychlo, M., Albertsen, M., & Nielsen, P. H. (2020). Bacteria from the Genus *Arcobacter* Are Abundant in Effluent from Wastewater Treatment Plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 86(9), e03044-03019. <https://doi.org/doi:10.1128/AEM.03044-19>
- Köppe, T., Jewell, K. S., Dietrich, C., Wick, A., & Ternes, T. A. (2020). Application of a non-target workflow for the identification of specific contaminants using the example of the Nidda river basin. *Water Research*, 178, 115703. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115703>
- Lambert, B., Fuchs, S., Snezhina, T., Sacher, F., & Thoma, A. (2014). Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer. Abschlussbericht. Online verfügbar unter: <https://opac.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29630.pdf>
- Launay, M. A., Dittmer, U., & Steinmetz, H. (2016). Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research*, 104, 82-92. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>
- Li, B., & Zhang, T. (2010). Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3468-3473. <https://doi.org/10.1021/es903490h>
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2(5), 457-487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Nickel, J.P., & Fuchs, S. (2020). Qualitative Untersuchung von Mischwasserentlastungen in Bayern. Schlussbericht. Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU). <http://dx.doi.org/10.5445/IR/1000137305>
- Masset, T., Ferrari, B. J. D., Oldham, D., Dufouy, W., Minghetti, M., Schirmer, K., Bergmann, A., Vermeirssen, E., & Breider, F. (2021). In Vitro Digestion of Tire Particles in a Fish Model (*Oncorhynchus mykiss*): Solubilization Kinetics of Heavy Metals and Effects of Food Coingestion. *Environmental Science & Technology*, 55(23), 15788-15796. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04385>
- Millar, J. A., & Raghavan, R. (2017). Accumulation and expression of horizontally acquired genes in *Arcobacter cryaerophilus* that thrives in sewage. *PeerJ*, 5, e3269. <https://doi.org/10.7717/peerj.3269>
- Mutzner, L., Furrer, V., Castebrunet, H., Dittmer, U., Fuchs, S., Gernjak, W., Gromaire, M.-C., Matzinger, A., Mikkelsen, P. S., Selbig, W. R., & Vezzaro, L. (2022). A decade of monitoring micropollutants in urban wet-weather flows: What did we learn? *Water Research*, 223, 118968. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118968>
- Nödler, K., Hillebrand, O., Idzik, K., Strathmann, M., Schiperski, F., Zirlwagen, J., & Licha, T. (2013). Occurrence and fate of the angiotensin II receptor antagonist transformation product valsartan acid in the water cycle – A comparative study with selected β -blockers and the persistent anthropogenic wastewater indicators carbamazepine and acesulfame. *Water Research*, 47(17), 6650-6659. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.034>
- Nürnberg, G., Schulz, M., Kunkel, U., & Ternes, T. A. (2015). Development and validation of a generic nontarget method based on liquid chromatography – high resolution mass spectrometry analysis for the evaluation of different wastewater treatment options. *Journal of Chromatography A*, 1426, 77-90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.014>

- Olivares, B., Martínez, F., Rivas, L., Calderón, C., M. Munita, J., & R. Campodonico, P. (2018). A Natural Deep Eutectic Solvent Formulated to Stabilize β -Lactam Antibiotics. *Scientific Reports*, 8(1), 14900. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33148-w>
- Ort, C., Lawrence, M. G., Rieckermann, J., & Joss, A. (2010). Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6024-6035. <https://doi.org/10.1021/es100779n>
- Paijens, C., Bressy, A., Frère, B., Tedoldi, D., Mailler, R., Rocher, V., Neveu, P., & Moilleron, R. (2021). Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123765>
- Pantelaki, I., & Voutsas, D. (2022). Occurrence and removal of organophosphate esters in municipal wastewater treatment plants in Thessaloniki, Greece. *Environmental Research*, 214, 113908. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113908>
- Phillips, P. J., & Bode, R. W. (2004). Pesticides in surface water runoff in south-eastern New York State, USA: seasonal and stormflow effects on concentrations. *Pest Management Science*, 60(6), 531-543. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ps.879>
- Phillips, P. J., Chalmers, A. T., Gray, J. L., Kolpin, D. W., Foreman, W. T., & Wall, G. R. (2012). Combined Sewer Overflows: An Environmental Source of Hormones and Wastewater Micropollutants. *Environmental Science & Technology*, 46(10), 5336-5343. <https://doi.org/10.1021/es3001294>
- Rice, L. B. (2008). Federal Funding for the Study of Antimicrobial Resistance in Nosocomial Pathogens: No ESKAPE. *The Journal of Infectious Diseases*, 197(8), 1079-1081. <https://doi.org/10.1086/533452>
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 90(1), 398-428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>
- Rúa-Gómez, P. C., & Püttmann, W. (2012). Occurrence and removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine, and their metabolites in German wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(3), 689-699. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0614-1>
- Sciortino, S., Arculeo, P., Alio, V., Cardamone, C., Nicastro, L., Arculeo, M., Alduina, R., & Costa, A. (2021). Occurrence and Antimicrobial Resistance of *Arcobacter* spp. Recovered from Aquatic Environments. *Antibiotics*, 10(3), 288. <https://www.mdpi.com/2079-6382/10/3/288>
- Subedi, B., & Kannan, K. (2014). Fate of Artificial Sweeteners in Wastewater Treatment Plants in New York State, U.S.A. *Environmental Science & Technology*, 48(23), 13668-13674. <https://doi.org/10.1021/es504769c>
- Tacconelli, E., Carrara, E., Savoldi, A., Harbarth, S., Mendelson, M., Monnet, D. L., Pulcini, C., Kahlmeter, G., Kluytmans, J., Carmeli, Y., Ouellette, M., Outterson, K., Patel, J., Cavalieri, M., Cox, E. M., Houchens, C. R., Grayson, M. L., Hansen, P., Singh, N., . . . Zorzet, A. (2018). Discovery, research, and development of new antibiotics: the WHO priority list of antibiotic-resistant bacteria and tuberculosis. *The Lancet Infectious Diseases*, 18(3), 318-327. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(17\)30753-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1473-3099(17)30753-3)
- Tian, Z., Zhao, H., Peter, K. T., Gonzalez, M., Wetzel, J., Wu, C., Hu, X., Prat, J., Mudrock, E., Hettlinger, R., Cortina, A. E., Biswas, R. G., Kock, F. V. C., Soong, R., Jenne, A., Du, B., Hou, F., He, H., Lundeen, R., . . . Kolodziej, E. P. (2021). A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Science*, 371(6525), 185-189. <https://doi.org/doi:10.1126/science.abd6951>
- Tlili, I., Caria, G., Ouddane, B., Ghorbel-Abid, I., Ternane, R., Trabelsi-Ayadi, M., & Net, S. (2016). Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in the dissolved and particulate phases of water by an off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application. *Science of The Total Environment*, 563-564, 424-433. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.101>

Toshovski, S., Kaiser, M., Fuchs, S., Sacher, F., Thoma, A., Kümmel, V., & Lambert, B (2020). Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen - Ein deutschlandweit harmonisiertes Vorgehen. Hg. v. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter: [https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/prioritaere-stoffe-in-kommunalen-
klaeranlagen](https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/prioritaere-stoffe-in-kommunalen-klaeranlagen)

Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. *Environment International*, 69, 28-39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>

Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2005). Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environmental Science & Technology*, 39(21), 8220-8226. <https://doi.org/10.1021/es051124k>

Voigt, A. M., Zacharias, N., Timm, C., Wasser, F., Sib, E., Skutlarek, D., Parcina, M., Schmithausen, R. M., Schwartz, T., Hembach, N., Tiehm, A., Stange, C., Engelhart, S., Bierbaum, G., Kistemann, T., Exner, M., Faerber, H. A., & Schreiber, C. (2020). Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater – An evaluation of clinical influences. *Chemosphere*, 241, 125032. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125032>

Warner, W., Licha, T., & Nödler, K. (2019). Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators. A review. *Science of The Total Environment*, 686, 75-89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.385>

Wicke D., Matzinger A., & Rouault P. (2017). Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – OgRe. Abschlussbericht. Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. Online verfügbar unter: [https://regenwasseragentur.berlin/wp-content/uploads/2020/12/Abschlussbericht_OgRe_Voransicht_mit-
LINK_zum-Download-1.pdf](https://regenwasseragentur.berlin/wp-content/uploads/2020/12/Abschlussbericht_OgRe_Voransicht_mit-LINK_zum-Download-1.pdf)

Wicke, D., Matzinger, A., Sonnenberg, H., Caradot, N., Schubert, R.-L., Dick, R., Heinzmann, B., Dünnbier, U., von Seggern, D., & Rouault, P. (2021). Micropollutants in Urban Stormwater Runoff of Different Land Uses. *Water*, 13(9), 1312. <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/9/1312>

Wittmer, I. K., Bader, H. P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C., & Stamm, C. (2010). Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research*, 44(9), 2850-2862. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030>

Wittmer, I. K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H., & Stamm, C. (2011). Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment*, 409(5), 920-932. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.031>

Xue, J., Lin, Y., Zhao, D., & Kannan, K. (2024). Occurrence, removal, and fate of benzothiazoles (BTHs) and benzotriazoles (BTRs) in two wastewater treatment plants in New York State, USA. *Science of The Total Environment*, 949, 175090. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175090>

Yarza, P., Yilmaz, P., Pruesse, E., Glöckner, F. O., Ludwig, W., Schleifer, K.-H., Whitman, W. B., Euzéby, J., Amann, R., & Rosselló-Móra, R. (2014). Uniting the classification of cultured and uncultured bacteria and archaea using 16S rRNA gene sequences. *Nature Reviews Microbiology*, 12(9), 635-645. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3330>

Zgheib, S., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46(20), 6683-6692. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012>

Internetadresse

Bundesamt für Verbraucherschutz [BVL] (2024). *Widerruf der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit dem Wirkstoff S-Metolachlor*. Abgerufen am 16. Juni 2024, von https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04_pflanzenschutzmittel/2024/2024_01_22_Fa_Widerruf_S-Metolachlor.html

Demografieportal (o.J.). *Regionale Alterung*. Abgerufen am 21. Februar 2023, von <https://www.demografieportal.de/DE/Fakten/alterung-regional.html>

IT.NRW.Düsseldorf (2023). *Flächendaten 2022 Kreis Viersen*. Abgerufen am 21. Februar 2023, von <https://mittlerer-niederrhein.ihk.de/de/media/pdf/planen-und-bauen/flaechendaten-2022-kreis-viersen.pdf>

PacBio (2022). *Amplification of bacterial full-length 16S gene with barcoded primers*. von <https://www.pacb.com/wp-content/uploads/Procedure-checklist-Amplification-of-bacterial-full-length-16S-rRNA-gene-with-barcoded-primers.pdf>

Robert Koch Institute [RKI] (2015). *Acinetobacter spp.* Abgerufen am 12. Juli 2024, von <https://www.rki.de/DE/Themen/Infektionskrankheiten/Krankenhaushygiene/Infektionshygiene-A-Z/A/Acinetobacter/acinetobacter-inhalt.html?nn=16776932>

Stadt Koblenz (2023). *Statistisches Jahrbuch der Stadt Koblenz 2023*. Abgerufen am 21. Februar 2023, von <https://www.koblenz.de/downloads/aemter-und-eigenbetriebe/statistikstelle/querschnitt/jahrbuch/jahrbuch-2023.pdf?cid=356x>

Statistisches Bundesamt (2023). *Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung – Strukturdaten zur Wasserwirtschaft- Fachserie 19, Reihe 2.1.3. -2019*. Online verfügbar unter: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Publikationen/Downloads-Wasserwirtschaft/wasserwirtschaft-2190213199005.html?nn=211848>

Statistisches Bundesamt (2022). *Öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen und Jahresabwassermenge - Erhebung der öffentlichen Abwasserbehandlung und -entsorgung nach Ländern 2019*. Abgerufen am 28. Februar 2022, von <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/oeffentliche-aba-7k.html>

The European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST, 2024). *Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters. Version 14.0*. Abgerufen am 15. April 2024, von https://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/Breakpoint_tables/v_14.0_Breakpoint_Table_s.pdf

World Health Organization [WHO] (2019). *The 2019 WHO AWaRe classification of antibiotics for evaluation and monitoring of use*. Geneva: World Health Organization. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/327957/WHO-EMP-IAU-2019.11-eng.xlsx?sequence=1>

The Global Risks Report. (2020). Hg. v. World Economic Forum. https://www3.weforum.org/docs/WEF_Global_Risk_Report_2020.pdf

Regulatorische Texte

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. (2000). *Official Journal*, L 327, 1-73. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj>

Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik Text von Bedeutung für den EWR. (2013). *Official Journal*, L 226, 1-17. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>

Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission vom 20. März 2015 zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates (Bekanntgegeben unter Aktenzeichen C(2015) 1756) Text von Bedeutung für den EWR. (2015). *Official Journal*, L 78, 40-42. ELI: http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2015/495/oj

Richtlinie (EU) 2024/3019 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. November 2024 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (Neufassung) (Text von Bedeutung für den EWR). (2024). *Official Journal*, L 3019, ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/2024/3019/oj>

Richtlinie 91/271/EWG des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser. (1991). *Official Journal*, L 135, 40-52. ELI: <http://data.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj>

Oberflächengewässerverordnung (2016): OGewV - Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373), die durch Artikel 255 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist. Online verfügbar unter: https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/BJNR137310016.html

Software

Barnett, D.J., Arts, I.C., & Penders, J. (2021). microViz: an R package for microbiome data visualization and statistics. *Journal of Open Source Software*, 6(63), 3201. <https://doi.org/10.21105/joss.03201>

Callahan, B. J., McMurdie, P. J., Rosen, M. J., Han, A. W., Johnson, A. J. A., & Holmes, S. P. (2016). DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature Methods*, 13(7), 581-583. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3869>

Dahl, E., Neer, E. & Karstens, L. (2024). microshades: A custom color palette for improving data visualization. R package version 1.11, <https://github.com/KarstensLab/microshades>

Jewell, K.S., Dietrich, C., Köppe, T., Thron, F., Wick, A., & Ternes, T.A. (2023). ntsworkflow: A Non-Target Screening Data Evaluation Tool, Federal Institute of Hydrology, Koblenz, Germany. R package version 0.2.2. <https://github.com/bafg-bund/ntsworkflow>

McMurdie, P. J., & Holmes, S. (2013). phyloseq: An R Package for Reproducible Interactive Analysis and Graphics of Microbiome Census Data. *PLOS ONE*, 8(4), e61217. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0061217>

Yang, X., Jiang, G., Zhang, Y., Wang, N., Zhang, Y., Wang, X., Zhao, F.-J., Xu, Y., Shen, Q., & Wei, Z. (2023). MBPD: A multiple bacterial pathogen detection pipeline for One Health practices. *iMeta*, 2(1), e82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/imt2.82>

A Literaturstudie

Tabelle A 1: Quellenverzeichnis der Literaturstudie

Angaben zu 15 Studien, die in der Literaturstudie hinsichtlich ereignisbezogener Probenahmen ausgewertet worden sind

Autor	Jahr	Titel und DOI
Beckers, L. M., Busch, W., Krauss, M., Schulze, T., Brack, W.	2018	Characterization and risk assessment of seasonal and weather dynamics in organic pollutant mixtures from discharge of a separate sewer system https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.002
Birch, H., Mikkelsen, P. S., Jensen, J. K., Lutzhof, H. C.	2011	Micropollutants in stormwater runoff and combined sewer overflow in the Copenhagen area, Denmark https://doi.org/10.2166/wst.2011.687
Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R.	2008	Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015
Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M. D., Saad, M., Schwartz, J. J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M. C.	2014	Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0
Gasperi, J., Zgheib, S., Cladiere, M., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G.	2012	Priority pollutants in urban stormwater: part 2 - case of combined sewers http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.041
Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Hernandez, F.	2011	Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.02.026
Launay, M. A., Dittmer, U., Steinmetz, H.	2016	Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterization of pollutant sources and stormwater-related processes http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068
Madoux-Humery, A.S., Dorner, S. M., Sauve, S., Aboufadi, K., Galarneau, M.,	2015	Temporal analysis of E. coli, TSS and wastewater micropollutant loads from combined sewer overflows: implications for management https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.030

Autor	Jahr	Titel und DOI
Servais, P., Prevost, M.		
McCarthy, D. T., Hathaway, J. M., Hunt, W. F., Deletic, A.	2012	Intra-event variability of Escherichia coli and total suspended solids in urban stormwater runoff https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.006
Peter, K. T., Tian, Z., Wu, C., Lin, P., White, S., Du, B., McIntyre, J. K., Scholz, N. L., Kolodziej, E. P.	2018	Using High-Resolution Mass Spectrometry to Identify Organic Contaminants Linked to Urban Stormwater Mortality Syndrome in Coho Salmon https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03287
Phillips, P. J., Chalmers, A. T., Gray, J. L., Kolpin, D. W., Foreman, W. T., Wall, G. R.	2012	Combined sewer overflows: an environmental source of hormones and wastewater micropollutants http://dx.doi.org/10.1021/es3001294
Phillips, P., Chalmers, A.	2009	Wastewater Effluent, Combined Sewer Overflows, and Other Sources of Organic Compounds to Lake Champlain https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2008.00288.x
Wicke, D., Matzinger, A., Rouault, P.	2015	Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins https://regenwasseragentur.berlin/wp-content/uploads/2020/12/Abschlussbericht_OgRe_Voransicht_mit-LINK_zum-Download-1.pdf
Wittmer, I. K., Bader, H. P., Scheidegger, R., Singer, H., Luck, A., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C.	2010	Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030
Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G.	2012	Priority pollutants in urban stormwater: part 1 - case of separate storm sewers http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012

B Chemische Analytik

B.1 Chemische Analytik Makrolidantibiotika

10 mL einer gefilterten Probe (0,45 µm Spritzenvorsatzfilter) wurden mit 10 µL einer internen Standardlösung (Erythromycin-d6, Roxithromycin-d7, Clarithromycin-N-methyl-d3, Clindamycin-d3-hydrochlorid, Konzentration 0,05 mg/L) dotiert und gefriergetrocknet. Die Probe wurde anschließend in 1 mL Reinstwasser aufgenommen.

Die Proben wurden mittels LC-MS/MS analysiert. Für die chromatografische Trennung wurde eine Nucleoshell Bluebird RP18 (50*4,6 mm, 2,7 µm) Säule verwendet. 80 µL jeder Probe wurde injiziert. Das Gradientenprogramm ist in Tabelle A 2 zusammengefasst. Die Flussrate betrug 700 µL/min.

Tabelle A 2: Laufmittelgradient Makrolidantibiotika

Zeit [min]	% Milli-Q + 0,1 % Ameisensäure	% Acetonitril
0	95	5
5	0	100
7	0	100
7,1	95	5
12	95	5

Für die massenspektrometrischen Analysen wurde eine Triplequadropol genutzt (Sciex Triple Quad 6500+). Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrosprayionisierung (ESI). Die Massenübergänge sind in Tabelle A 3 dargestellt

Tabelle A 3: MRM Übergänge für Makrolidantibiotika

Analyt	Übergang 1 m/z	Übergang 2 m/z	DP	CE	CXP
Clarithromycin a	748,5	158,1	86	39	14
Clarithromycin b	748,5	590,4	86	27	12
Clarithromycin-N-methyl-d3	751,5	161,2	70	40	8
Clindamycin a	425	377	70	28	11
Clindamycin b	425	126	70	33	16
Clindamycin-d3	428	129	71	35	8
Erythromycin a	734,5	158,1	86	43	12
Erythromycin b	734,5	576,4	86	29	22

Analyt	Übergang 1 m/z	Übergang 2 m/z	DP	CE	CXP
Erythromycin-d6	740,5	164,1	71	43	12
Roxithromycin a	837,5	158,0	106	47	11
Roxithromycin b	837,5	679,0	106	29	26
Roxithromycin-d7	844,6	687,0	85	33	19

B.2 Entwicklung einer SPE Methode zur Antibiotikabestimmung

Um neben den Makrolid-Antibiotika noch weitere Antibiotika in umweltrelevanten Konzentrationen in den untersuchten Eintragspfaden zu bestimmen, wurde eine Methode zur Probenanreicherung über Festphasenextraktion (SPE) etabliert. Diese Methode eignet sich zudem für die Lagerung der aus der Probe angereicherten Analyten auf der SPE Kartusche. Die Proben werden mittels einer LC-MS/MS Methode analysiert, die eine sensitive und spezifische Quantifizierung der entsprechenden Analyten ermöglicht.

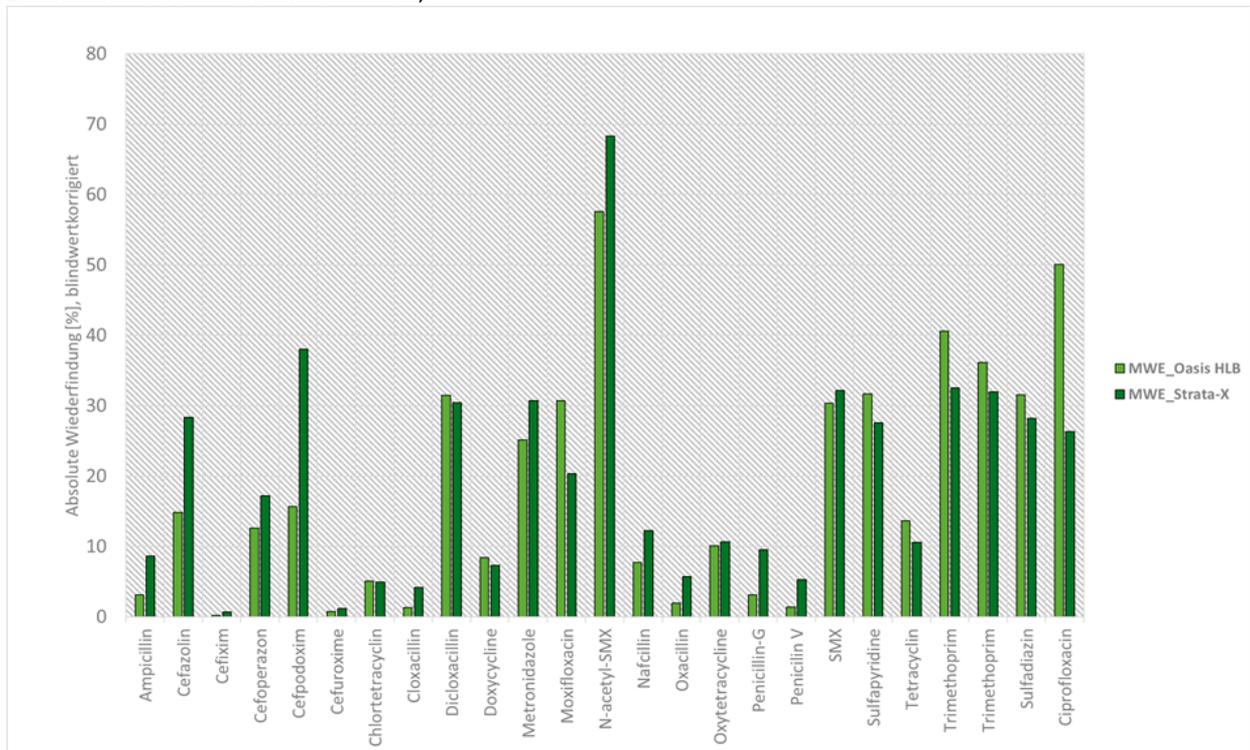
Bei der Analytauswahl wurde die darauf Wert gelegt, unterschiedliche Antibiotikagruppen aus der AWaRe Klassifikation (WHO, 2019) auszuwählen und wurde in Rücksprache mit dem UBA abgestimmt. Neben Fluorchinolonen (Ciprofloxacin, Moxifloxacin, Ofloxacin), Tetracyclinen (Tetracyclin, Doxycyclin, Oxytetracycline, Chlortetracyclin, Demeclocyclin) wurden auch β -Lactame (Amoxicillin, Ampicillin, Cefazolin, Cefixim, Cefpodoxim, Cefuroxime, Cloxacillin, Dichloxacillin, Oxacillin, Penicillin-V) in die Methode aufgenommen. Obwohl sich β -Lactame im wässrigen Milieu schnell abbauen (Olivaris et al., 2018) können und daher in Umweltproben wenig persistent sind, wurden sie in die Analytik mit aufgenommen um die Untersuchung eines Eintrags über unbehandeltes Abwasser (z. B. über MWEs oder RWKs mit Fehlanschlüssen) zu untersuchen.

Nach einer Literaturrecherche wurden aus fünf relevanten Publikationen vier SPE-Optimierungsfaktoren (SPE-Kartuschen, pH-Wert, Puffersalze, Probenvolumen) für die Wasserphase ausgewählt. In der gesichteten Literatur wurden meist OASIS HLB Kartuschen zur Festphasenextraktion von Antibiotika verwendet. Methanol war dabei das häufigste verwendete Elutionsmittel (Gros et al., 2013; Tlili et al., 2016). Diese Publikationen beschrieben auch einen Einfluss des Proben pH-Werts auf die Wiederfindungsraten der Antibiotika, der sich damit erklären lässt, dass sich mit dem pH-Wert den Ladungszustand der Analyten in der Wasserphase ändern kann, was sich auf die Sorption am Festphasenmaterial auswirkt. Eine Zugabe von Chelatbildnern wie EDTA oder Zitronensäure wurde empfohlen, um eine Komplexbildung von Tetracyclinen mit Metallionen zu verhindern (Hijosa-Valsero et al., 2010).

Ein direkter Vergleich zwischen OASIS HLB und Strata-X Kartuschen ohne vorherige Ansäuerung der Proben lieferte keine eindeutige Präferenz zur Auswahl der SPE-Kartusche (Abbildung A 1). Die Anreicherung angesäuerter Proben mittels OASIS HLB Kartuschen führte übereinstimmend mit der Literatur (Gros et al., 2013; Tlili et al., 2016) zu höheren (absoluten) Wiederfindungen für Tetracycline und β -Lactame, aber zu geringeren für Fluorchinolone (Abbildung A 2). Eine Zugabe von Natriumhydrogenphosphat und Zitronensäure (Hijosa-Valsero et al., 2010) war ebenfalls für die Wiederfindungsraten von Tetracyclinen und β -Lactamen förderlich, verringerte jedoch die Wiederfindungsraten von Fluorchinolonen und Sulfonamiden.

Abbildung A 1: Vergleich SPE mit OASIS HLB und STRATA-X Kartuschen

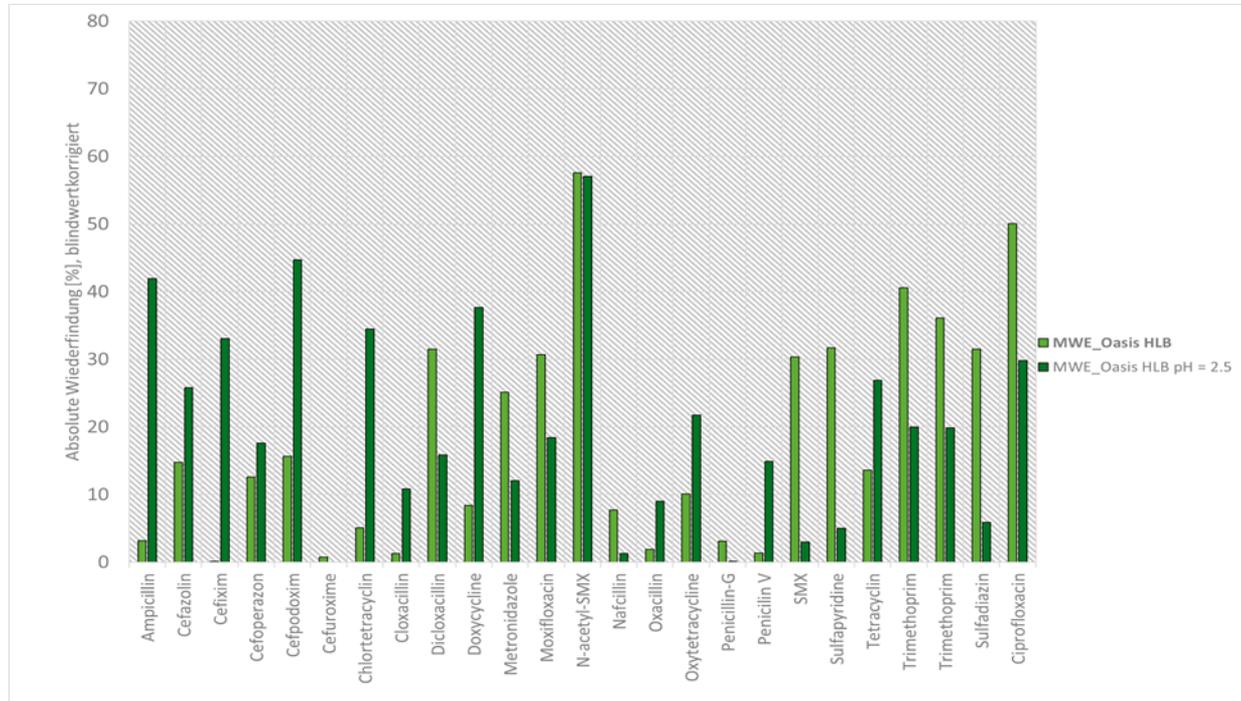
Für den SPE-Vergleich wurden Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 mit einem Antibiotika-Mix dotiert (1 µg/L, n = 2), Dargestellt sind die absoluten Wiederfindungen der Analyten, d, h, ohne Korrektur unter Zuhilfenahme von internen Standards,



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 2: Vergleich SPE bei pH 2,5 und SPE bei unverändertem pH-Wert

Für den SPE-Vergleich wurden Proben der Mischwasserentlastung der Region 1 mit einem Antibiotika-Mix dotiert (1 µg/L, n = 2). Dargestellt sind die absoluten Wiederfindungen der Analyten, d. h. ohne Korrektur unter Zuhilfenahme von internen Standards.



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Um die gruppenspezifischen Sensitivitätsvorteile bei der Ansäuerung vor SPE mit den Vorteilen von neutralen Proben zu verbinden, wurde entschieden die Proben zu splitten und sowohl mit, als auch ohne vorherige Ansäuerung (mittels HCl auf pH = 2,5) auf OASIS HLB Kartusche anzureichern, Basierend auf den Ergebnissen der Vortests wurde folgendes Probenahmeprotokoll festgelegt.

Wässrige Proben wurden direkt nach der Probenahme über Glasfaserfilter (GF6 Borosilikatglas Whatmann) filtriert und mittels Robotiksystem (Freestyle, LC-Tech, Obertraufkirchen) auf konditionierte (6 mL Methanol und Milli-Q) SPE-Säulen (OASIS HLB, 6 mL, 200 mg) gezogen. Danach wurden diese mit 10 mL Milli-Q gewaschen (Abbildung A 3). Wenn möglich, wurden 170 mL Probevolumen bei natürlichem pH-Wert und bei pH-Wert = 2,5 (angesäuert mit HCl) auf SPE Säulen gezogen. LC-MS/MS Proben wurden in Batches hergestellt. Entweder wurden die Säulen sofort nach der SPE mit 4 x 2,5 mL Methanol eluiert oder die getrockneten SPE-Säulen wurden eingefroren bis eine geeignete Anzahl zur roboterunterstützten Elution angesammelt war. Die Eluate wurden unter Stickstoff eingengt, mit 900 µL Milli-Q und 100 µL Methanol aufgefüllt und nach Durchmischung mittels Vortex in 1,5 mL Braunglasvials überführt. Nach der Analyse mittels LC-MS/MS wurden die Proben bei - 20°C eingefroren gelagert.

Abbildung A 3: Methode zur roboterunterstützten SPE für Antibiotika

FreeStyle Software Version: 09-10-21



LCTech FreeStyle - Bericht zu Methoden: SPE

Name: Antibiotika_4xElu.spe		SPE Säulentyp: LCTech_6ml.col		Methode erstellt: 12/14/2023 5:02:38 PMh	
Verlängerungs- spitze:		ja			
Verarbeitungsgeschwindigkeit:		Standard (organische LM)			
Spülintensität:		Standardspülzyklus		ohne Extra reinigen nach Laden	
Bei Laden und Waschen Maximaldruck überwachen:		nein			
Schritt: Konditionieren		Basistyp: Konditionieren		Schritt - ID: 637	
Volumen: 6 ml		Ansaug Geschwindigkeit: 25 ml/min Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Dosierung: 60 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 10 ml/min Wartezeit nach Schritt: 5 sec. Abgabe: In Abfall	
Schritt: Konditionieren		Basistyp: Konditionieren		Schritt - ID: 636	
Volumen: 6 ml		Ansaug Geschwindigkeit: 25 ml/min Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Dosierung: 60 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 10 ml/min Wartezeit nach Schritt: 5 sec. Abgabe: In Abfall	
Schritt: Laden		Basistyp: Laden - Transfer Proben-Allquot über Nadelschleife		Schritt - ID: 635	
Volumen: 85 ml Glas Typ: Type1@100		Ansaug Geschwindigkeit: 10 ml/min Wartezeit nach Dosierung: 120 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 2 ml/min Wartezeit nach Schritt: 150 sec. Abgabe: In Abfall	
ohne Nachspülen					
Schritt: Laden		Basistyp: Laden - Transfer Proben-Allquot über Nadelschleife		Schritt - ID: 638	
Volumen: 85 ml Glas Typ: Type1@100		Ansaug Geschwindigkeit: 10 ml/min Wartezeit nach Dosierung: 120 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 2 ml/min Wartezeit nach Schritt: 150 sec. Abgabe: In Abfall	
ohne Nachspülen					
Schritt: Waschen		Basistyp: Waschen		Schritt - ID: 639	
Volumen: 10 ml		Ansaug Geschwindigkeit: 25 ml/min Wiederholungen: 0 Wartezeit nach Dosierung: 40 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 10 ml/min Port: 7 Mill-Q Wartezeit nach Schritt: 5 sec. Abgabe: verbleibe an Ort und Stelle	
Schritt: Trocknen		Basistyp: Trocknen - Trocknung mit Stickstoff über definierte Zeit		Schritt - ID: 640	
Trocknungszeit mit Stickstoff 2500 sec.				Abgabe: In Abfall	
Schritt: Eluieren		Basistyp: Eluieren		Schritt - ID: 641	
Volumen: 2.5 ml		Ansaug Geschwindigkeit: 20 ml/min Wiederholungen: 3 Wartezeit nach Dosierung: 0 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 3.3 ml/min Port: 1 MeOH Wartezeit nach Schritt: 5 sec. Abgabe: In Gläser	
				Glasanzahl: 1 Glas Typ: Type1@15	
Schritt: Leeren		Basistyp: Leeren		Schritt - ID: 642	
Luftvolumen: 5 ml		Ansaug Geschwindigkeit: 100 ml/min Wiederholungen: 1 Wartezeit nach Dosierung: 10 sec.		Abgabe Geschwindigkeit: 2.4 ml/min Wartezeit nach Schritt: 20 sec. Abgabe: In Abfall	

B.3 LC-MS/MS Methode zur Bestimmung von Antibiotika

Für die chromatographische Trennung wurde ein LC1260 Infinity System von Agilent Technologies (Waldbronn, Deutschland) mit einer Poroshell 120 Säule (EC-C18; 2.7µm; 3 x 50 mm plus Vorsäule) verwendet. 30 µL einer Probe wurden in das LC-MS/MS injiziert. Der Gradienten aus Milli-Q + 0.1 % Ameisensäure [A] und Methanol + 0,1 % Ameisensäure [B] durchgeführt. Tabelle A 4 zeigt den verwendeten LC-Gradienten. Die Detektion erfolgte an einem 6500+ QqQ von Sciex (Framington, USA). Die Ionisierung erfolgte mittels einer ESI Quelle im Positiv-Modus. Die massenspektrometrischen Analysen wurde im MRM Modus durchgeführt. Für jede native Substanz wurden zwei Übergänge verwendet, jeweils einer für Quantifizierung und einer zur Bestätigung, für die internen Standards wurde nur ein Übergang (Tabelle A 5) verwendet. Für jeden Massenübergang wurde die Kollisionsenergie (CE) und das Declustering Potential (DP) optimiert. Dazu wurde eine Standardlösung eingespritzt, mit verschiedenen CE und DP Werten fragmentiert und die besten Werte wurden anhand der höchsten Abundanz verschiedener Fragmentionen selektiert.

Tabelle A 4: Laufmittelgradient für die Antibiotika Analytik

[A]: Milli-Q + 0,1 % Ameisensäure; [B] = Methanol +0,1 % Ameisensäure

Schritt	Zeit [Min]	Flussrate [µL/min]	A [%]	B [%]
1	00:00	500	98	0
2	01:00	500	98	0
3	08:00	500	0	98
4	11:00	500	0	98
5	11:10	500	98	0
6	19:00	500	98	0

Tabelle A 5: MS Parameter Antibiotika

RT = Retentionszeit; MRM_{Quantifier} = Massenübergang Quantifier; MRM_{Qualifier} = Massenübergang Qualifier; DP = Declustering Potential; CE = Collision Energy; CXP = Collision Cell Exit Potential

Substanz	RT [Min]	MRM _{Quantifier}	MRM _{Qualifier}	DP [Volt]	CE [Volt]	CXP [Volt]
Amoxicillin	3,5	366,1 / 114,1	366,1 / 349,2	56	31	8
Ampicillin	4,99	350,1 / 106	350,1 / 160	81	31	6
Cefazolin	4,93	455 / 156	455 / 323	61	21	18
Cefixim	4,93	454 / 126	454 / 285	80	21	12
Cefoperazon	5,20	646 / 530	646 / 143	14	16	22
Cefpodoxim	4,69	428 / 167	428 / 244	80	20	10

Substanz	RT [Min]	MRM _{Quantifier}	MRM _{Qualifier}	DP [Volt]	CE [Volt]	CXP [Volt]
Cefuroxim	4,9	447 / 386	447 / 342	79	21	16
Cephalexin	4,8 und 4,9	348 / 158,3	348 / 174	65	12	15
Chlortetracyclin	5,55	479,1 / 444	479,1 / 462	56	29	20
Ciprofloxacin	4,85	332,1 / 314,3	332,1 / 288,3	125	30	12
Cloxacillin	7,22	436 / 160,05	436 / 277,06	31	17	18
Demeclocyclin	5,13	465 / 430,1	465 / 448	80	32	15
Dicloxacillin	7,45	470 / 311	470 / 160	51	19	18
Doxycyclin	6,12	445,2 / 428	445,2 / 154,2	80	25	15
Enrofloxacin	4,90	360,1 / 342,2	360,1 / 286,3	80	35	15
Metronidazol	3,25	172,1 / 82	172,1 / 128	80	33	6
Moxifloxacin	5,55	402,2 / 358	402,2 / 260,8	101	27	16
N-acetyl-sulfamethoxazol	5,55	296 / 134	296 / 198	81	35	12
Ofloxacin	4,67	362,2 / 344,3	362,2 / 318,3	145	30	12
Oxacillin	7,09	402,1 / 160	402,1 / 114	41	19	20
Oxytetracycline	4,82	461,1 / 426	461,1 / 443	106	17	14
Penicillin-V	7,08	351,1 / 114	351,1 / 160	41	17	14
Sulfadiazin	3,94	251,1 / 92,1	251,1 / 156,1	100	32	12
Sulfamethoxazol	4,90	254 / 92,1	254 / 156	70	43	6
Sulfapyridin	3,94	250 / 92	250 / 156	51	37	14
Tetracyclin	4,74	445,2 / 427	445,2 / 410	90	19	18
Ampicillin-d5	4,98	355,1 / 111	355,1 / 160	120	23	6
Cefazolin-13C2-15N	4,93	458 / 153	458 / 326	61	21	18
Cefpodoxim-d3	4,67	431 / 167	431 / 244	80	25	15
Cefuroxime-d3	4,87	450 / 389	450 / 345	79	17	16
Cephalexin-d5	4,77 u, 4,87	352,9 / 158,1	352,9 / 179,1	65	12	15

Substanz	RT [Min]	MRM _{Quantifier}	MRM _{Qualifier}	DP [Volt]	CE [Volt]	CXP [Volt]
Dicloxacillin-13C4	7,44	474 / 315	474 / 160	51	12	15
Doxycycline-d3	6,11	448,2 / 431	448,2 / 154,2	80	25	15
Moxifloxacin-d4	5,53	406,2 / 362	406,2 / 260,8	101	27	16
Ofloxacin-d3	4,66	365,2 / 347,2	365,2 / 321,2	145	30	15
Oxacillin-d5	7,07	407,2 / 160,1	407,2 / 114,1	80	18	15
Penicillin-V-d5	7,05	356,2 / 114	356,2 / 160	54	47	15
Sulfamethoxazole-d4	4,88	258 / 96,1	258 / 160	70	43	6
Sulfapyridin-13C4	3,93	256 / 98,1	256 / 161,9	51	45	15

Tabelle A 6 zeigt die Wiederfindungen für die (weiter)entwickelten Methoden zur Antibiotikabestimmung in Proben der Kläranlagenabläufe, Mischwasserentlastungen und Regenwasserkanälen sowie in Feststoffen. Für Feststoffe wurden die Validierungen in Klärschlamm durchgeführt, da dies der Worst-Case Matrix entspricht. Ebenso wurden Proben aus der Mischwasserentlastung der Region 1 als Worst-Case Matrix für wässrige Proben verwendet.

Tabelle A 6: Relative Wiederfindungen für Antibiotika

*Die Wiederfindungen von Sulfamethoxazol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol und Trimethoprim wurden von Boulard et al. (2018) übernommen (Dotierungen von 10 ng/g und 100 ng/g in Schwebstoffen),

Substanz	Klärschlamm 0,2 µg/g	Klärschlamm 1 µg/g	MWE 0,1 ng/L	MWE 1 ng/L	Ober- flächen- wasser 0,1 ng/L	Ober- flächen- wasser 1 ng/L
Amoxicillin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	103 +/- 9	47 +/- 16
Ampicillin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	86 +/- 6	93 +/- 4
Cefazolin	106 +/- 5	39 +/- 2	84 +/- 1	88 +/- 5	60 +/- 4	69 +/- 2
Cefixim	102 +/- 5	87 +/- 13	108 +/- 2	127 +/- 20	77 +/- 1	73 +/- 3
Cefoperazon	92 +/- 15	62 +/- 14	n.a.	n.a.	74 +/- 7	75 +/- 7
Cefpodoxim	49 +/- 5	50 +/- 3	91 +/- 50	116 +/- 61	102 +/- 3	99 +/- 2
Cefuroxim	83 +/- 23	15 +/- 3	112 +/- 12	92 +/- 4	115 +/- 24	113 +/- 2
Cephalexin	76 +/- 8	50 +/- 8	98 +/- 2	84 +/- 13	91 +/- 2	82 +/- 1
Chlortetracyclin	100 +/- 4	106 +/- 17	102 +/- 0,2	96 +/- 17	69 +/- 3	95 +/- 15

Substanz	Klärschlamm 0,2 µg/g	Klärschlamm 1 µg/g	MWE 0,1 ng/L	MWE 1 ng/L	Ober- flächen- wasser 0,1 ng/L	Ober- flächen- wasser 1 ng/L
Ciprofloxacin	74 +/- 5	43 +/- 8	97 +/- 4	74 +/- 4	70 +/- 4	77 +/- 6
Cloxacillin	99 +/- 4	95 +/- 17	89 +/- 19	80 +/- 6	98 +/- 8	95 +/- 9
Demeclocyclin	104 +/- 10	90 +/- 20	89 +/- 7	96 +/- 0,3	101 +/- 3	115 +/- 16
Dicloxacillin	108 +/- 3	n.a.	99 +/- 29	100 +/- 5	107 +/- 12	94 +/- 5
Doxycyclin	77 +/- 4	92 +/- 13	103 +/- 27	105 +/- 3	108 +/- 4	105 +/- 3
Enrofloxacin	66 +/- 7	35 +/- 9	n.a.	n.a.	73 +/- 6	95 +/- 4
Metronidazol	98 +/- 2	85 +/- 13	112 +/- 9	105 +/- 7	135 +/- 22	124 +/- 14
Moxifloxacin	93 +/- 1	69 +/- 24	77 +/- 16	85 +/- 11	110 +/- 10	110 +/- 9
N-Acetyl- Sulfamethoxazol	96 +/- 36*	108 +/- 30*	117 +/- 6	70 +/- 6	98 +/- 5	96 +/- 7
Ofloxacin	93 +/- 4	42 +/- 9	103 +/- 15	117 +/- 25	104 +/- 2	107 +/- 2
Oxacillin	75 +/- 4	55 +/- 19	70 +/- 3	101 +/- 15	101 +/- 12	103 +/- 3
Oxytetracyclin	115 +/- 11	141 +/- 45	61 +/- 7	55 +/- 2	106 +/- 6	90 +/- 5
Penicillin-V	113 +/- 0,5	71 +/- 16	89 +/- 6	95 +/- 7	127 +/- 13	104 +/- 6
Sulfadiazin	126 +/- 27	150 +/- 46	86 +/- 9	100 +/- 3	120 +/- 6	130 +/- 11
Sulfamethoxazol	99 +/- 26*	108 +/- 30*	86 +/- 3	103 +/- 2	105 +/- 5	102 +/- 2
Sulfapyridin	91 +/- 4	113 +/- 32	99 +/- 1	108 +/- 2	106 +/- 2	101 +/- 1
Tetracyclin	93 +/- 5	113 +/- 31	124 +/- 4	130 +/- 28	86 +/- 8	109 +/- 6

B.4 MS Parameter 6PPD-Chinon und QAVs

Tabelle A 7: MS Parameter 6PPD-Chinon und QAVs

RT = Retentionszeit; MRM_{Quantifier} = Massenübergang Quantifier; MRM_{Qualifier} = Massenübergang Qualifier; DP = Declustering Potential; CE = Collision Energy; CXP = Collision Cell Exit Potential

Substanz	RT [Min]	MRM _{Quantifier}	MRM _{Qualifier}	DP [Volt]	CE [Volt]	CXP [Volt]
6PPD-Chinon	14,06	298,8 / 241,2	298,8 / 187,2	110	44	12
6PPD-Chinon-d5	14,03	304,2 / 246,2	304,2 / 192,2	110	44	12
DDAC-C10	14,44	326 / 186	326 / 57	50	47	10
DDAC-C10-d6	14,44	332 / 192	n.a.	50	47	10
BAC-C12	12,57	304,4 / 91,1	304,4 / 58,1	60	47	10
BAC-C12-d7	12,57	311,4 / 98	n.a.	110	47	10
BAC-C14	13,84	332,4 / 91	332,4 / 58	10	47	10
BAC-C14-d7	13,84	339,4 / 98	n.a.	10	47	10
ATMAC-C16	13,96	284 / 60	284 / 57	95	47	10
ATMAC-C16-d3	13,96	287 / 63	n.a.	95	47	10
ATMAC-C18	15,33	312 / 60	312 / 57	60	47	10
ATMAC-C18_2	14,28	310 / 60	310 / 55	60	47	10

C Resistenzgenanalyse mittels ddPCR

Tabelle A 7: Verwendete Primer für Resistenzgenanalyse

	blaKPC-3	vanA
Forward Primer	CAGCTCATTCAAGGGCTTTC	TCTGCAATAGAGATAGCCGC
Reverse Primer	GGCGGCGTTATCACTGTATT	GGAGTAGCTATCCCAGCATT
Länge [bp]	196	376
Temperatur [°C]	60	60
Referenz	Szczepanowski, R., Linke, B., Krahn. (2009) Detection of 140 clinically relevant antibiotic-resistance genes in the plasmid metagenome of wastewater treatment plant bacteria showing reduced susceptibility to selected antibiotics. <i>Microbiology</i> 155, 2306–2319.	Klein, G., Pack, A. and Reuter, G. (1998) Antibiotic Resistance Patterns of Enterococci and Occurrence of Vancomycin-Resistant Enterococci in Raw Minced Beef and Pork in Germany. <i>Applied and Environmental Microbiology</i> 64(5), 1825-1830.

Tabelle A 8: Temperaturprofil ddPCR der Resistenzgenanalyse

	Temperatur [°C]	Zeit [s]	Anzahl Zyklen
Hotstart	95	600	1
Denaturation	95	30	40
Elongation und Amplifikation	60	30	40

D Ergebnisse des Umweltmonitorings

D.1 Charakterisierung der Kläranlagenablauf- und Ereignisproben

Tabelle A 9: Begleitparameter der Kläranlagenablaufproben

R1= Region 1, R2 = Region 3, R3 = Region 3, KA = Kläranlagenablauf, MP = 5-Tagesmischprobe

Proben ID	Typ	Durchfluss pro 24h [m ³]	Durchfluss Mehrtagesmischprobe [m ³]	Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]	DOC [mg/L]	TOC [mg/L]
MV0019	R1_KA	22,904		1,479		
MV0024	R1_KA	23,288		1,508		
MV0027	R1_KA	23,332		1,538		
MV0028	R1_KA	21,904		1,524		
MV0043	R1_KA	29,252		1,133		
MV0046	R1_KA	23,040		1,138		
MV0049	R1_KA	23,728		1,250		
MV0050	R1_KA	22,640		1,349		
MV0051	R1_KA	23,832		1,374		
MV0075	R1_KA	26,900		1,374		
MV0080	R1_KA	26,840		1,412		
MV0082	R1_KA	23,384		1,389		
MV0087	R1_KA	23,956		1,356		
MV0092	R1_KA	28516			12	12
MV0126	R1_KA	23,560		1,448		
MV0130	R1_KA	24,968		1,396		
MV0134	R1_KA	25,064		1,464		
MV0139	R1_KA	24,968		1,488		
MV0141	R1_KA	39,984		1,489	140	150
MV0031	R1_KA_MP		114,460		9,4	11
MV0054	R1_KA_MP		93,240		16	17

Proben ID	Typ	Durchfluss pro 24h [m³]	Durchfluss Mehrtagesmischprobe [m³]	Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]	DOC [mg/L]	TOC [mg/L]
MV0094	R1_KA_MP		129,596		38	38
MV0151	R1_KA_MP		98,560	1,449	14	16
MV0076	R2_KA	6,650		986		
MV0081	R2_KA	6,589		1,020		
MV0085	R2_KA	6,474		1,080		
MV0090	R2_KA	6,432				
MV0093	R2_KA	6,804		1,052		
MV0095	R2_KA_MP		32,949		20	20
MV0127	R3_KA	40,371		1,507		
MV0131	R3_KA	39,296		1,597		
MV0137	R3_KA	41,216		1,633		
MV0140	R3_KA	41,702		1,702		
MV0144	R3_KA	41,000		1,639	13	13

Abbildung A 4: Feststoffgehalte in Umweltproben

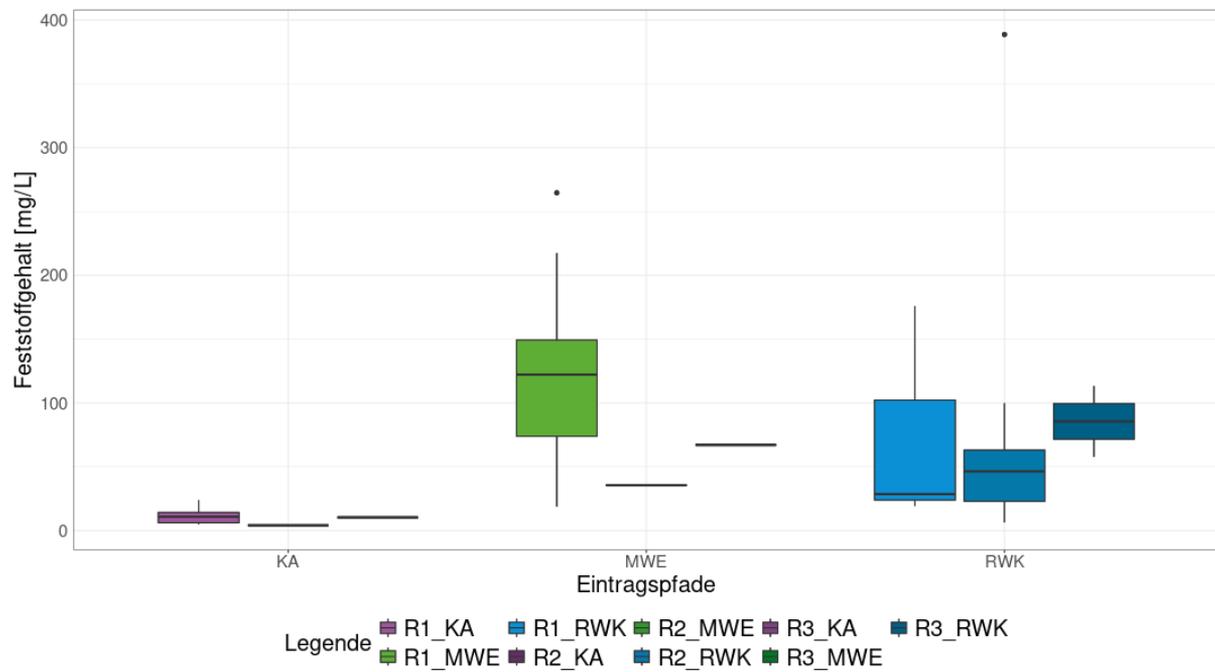


Abbildung A 5: Anteile des Niederschlagswasser berechnet mittels Leitfähigkeit und Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen

LF = elektrische Leitfähigkeit

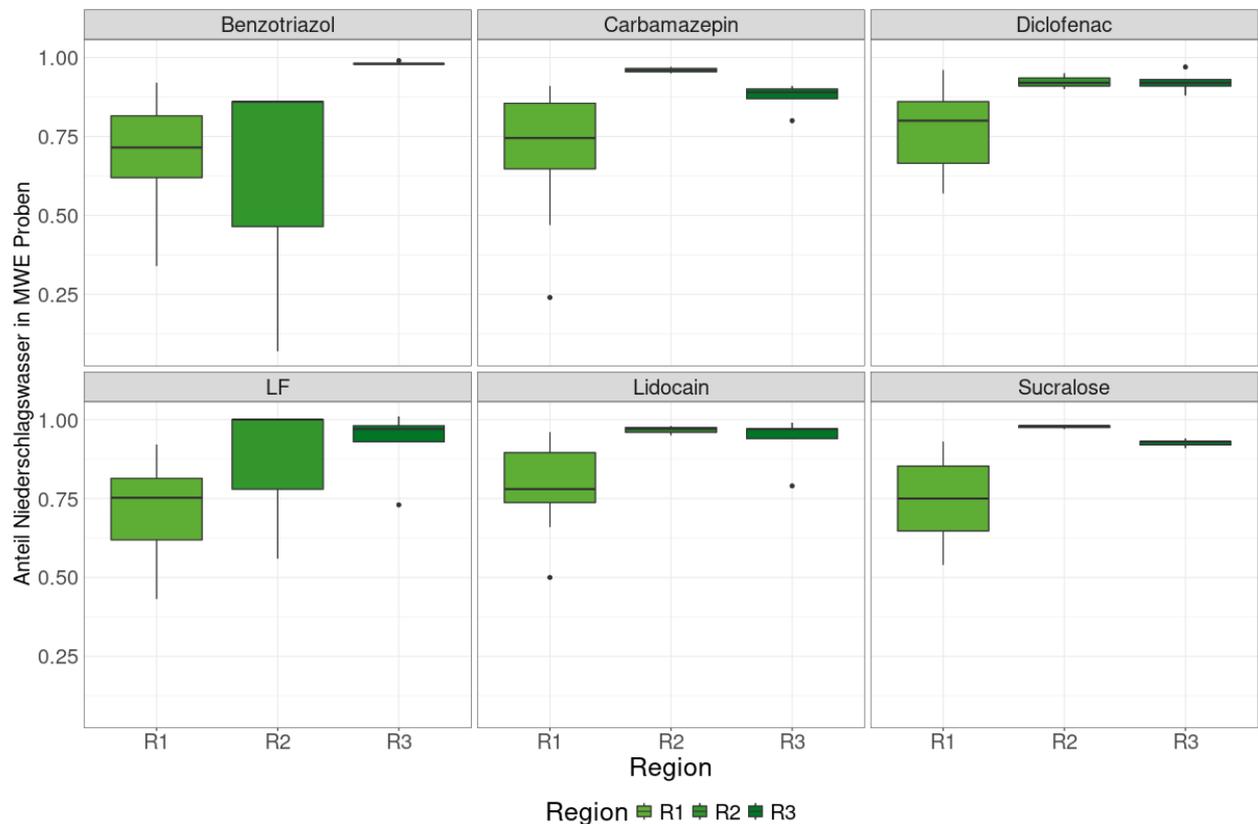


Tabelle A 10: Anteile des Niederschlagswassers berechnet mittels Leitfähigkeit und Konzentrationen ausgewählter Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Proben

BZ = Benzotriazol, CBZ = Carbamazepin, DCF = Diclofenac, LDC = Lidocain, SUC = Sucralose, LF = elektrische Leitfähigkeit

Probe	Region	BZ	CBZ	DCF	LDC	SUC	LF
MV0060	R1	0,62	0,64	0,71	0,73	0,70	0,61
MV0061	R1	0,77	0,47	0,62	0,66	0,61	0,59
MV0067	R1	0,83	0,84	0,86	0,90	0,87	0,81
MV0070	R1	0,62	0,88	0,89	0,88	0,87	0,84
MV0096	R1	0,89	0,75	0,95	0,96	0,92	0,91
MV0097	R1	0,51	0,64	0,57	0,50	0,54	0,60
MV0104	R1	0,67	0,67	0,79	0,79	0,71	0,82
MV0114	R1	0,92	0,91	0,96	0,95	0,93	0,92
MV0123	R1	0,73	0,74	0,75	0,77	0,72	0,74
MV0125	R1	0,87	0,68	0,60	0,76	0,63	0,70
MV0149	R1	0,34	0,24	0,65	0,70	0,55	0,43
MV0158	R1	0,58	0,86	0,81	0,91	0,80	0,66
MV0107	R1	0,73	0,79	0,86	0,80	0,78	0,80
MV0109	R1	0,70	0,87	0,85	0,77	0,80	0,76

Probe	Region	BZ	CBZ	DCF	LDC	SUC	LF
MV0099	R2	0,86	0,97	0,95	0,97	0,98	0,56
MV0112	R2	0,86	0,96	0,92	0,98	0,97	1
MV0117	R2	0,07	0,95	0,9	0,95	0,98	1
MV0119	R3	0,98	0,80	0,92	0,79	0,93	0,73
MV0124	R3	0,98	0,87	0,88	0,97	0,92	0,97
MV0148	R3	0,98	0,90	0,93	0,99	0,91	0,93
MV0153	R3	0,99	0,91	0,91	0,94	0,94	1,01
MV0164	R3	0,98	0,89	0,97	0,97	0,93	0,98

D.2 Statistische Kennwerte und Datenanalyse chemischer Belastungen

D.2.1 Konzentrationen von Metall(oid)en in urbanen Eintragspfaden

Die Metallbefunde in Umweltproben sind nach den Eintragspfaden und nach der Häufigkeit der Positivbefunde sortiert. In den zehn untersuchten Kläranlagenablaufproben wurden regionsübergreifend keine Arsen-, Blei-, Cadmium- und Selenkonzentrationen über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 11). Für die vorwiegend partikelgebundenen Metalle Blei und Cadmium, ist dies mit der Sedimentation und folgenden Abtrennung im Klärschlamm zu erklären. Selen wurde in allen Eintragspfaden sehr selten bestimmt.

Tabelle A 11: Metalle/Metalloide <BG in der Gesamtfraction der Kläranlagenablaufproben (n=10)

Metall/Metalloid	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (mg/L)
Arsen	10	< 1
Blei	10	< 1
Cadmium	10	< 0,08
Selen	10	< 1

BG = Bestimmungsgrenze

Für die zwei Metalle Silber und Chrom wurden Detektionsfrequenzen zwischen 5 % und 50 % in der Gesamtfraction der untersuchten Proben aus Kläranlagenabläufen bestimmt (Tabelle A 12). Für Metalle mit mehreren Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze wurden Mittelwerte berechnet. Einzelbefunde sind durch „n.a.“ in der Tabelle gekennzeichnet.

Tabelle A 12: Metalle/Metalloide >BG in 5 % - 50 % der Proben in der Gesamtfraction der Kläranlagenablaufproben (n = 10)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Maximum (mg/L)
Silber	1	10	< 0,1	n.a.	1,3
Chrom	2	20	< 1	9	14

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen konnte kein Mittelwert errechnet werden

Für sechs Metalle wurden in den Proben der Kläranlagenabläufe Detektionsfrequenzen > 50 % bestimmt, wobei diese Metalle in der Gesamtfraction aller untersuchten Proben mit Konzentrationen größer Bestimmungsgrenze vorlagen (Tabelle A 13). Für Substanzen mit einer Detektionsfrequenz von mehr als 50 % wird zur zusätzlichen Einordnung der Daten auch der Median angegeben.

Tabelle A 13: Metalle/Metalloide >BG in mehr als 50 % der Proben in der Gesamtfraction der Kläranlagenablaufproben (n = 10)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Median (mg/L)	Maximum (mg/L)
Aluminium	10	100	< 10	49	55	90
Eisen	10	100	< 20	355	250	850
Kupfer	10	100	< 1	3	2	5
Mangan	10	100	< 20	49	60	83
Nickel	10	100	< 1	4	4	9
Zink	10	100	< 10	21	20	30

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

In den folgenden drei Tabellen (Tabelle A 14; Tabelle A 15; Tabelle A 16) ist das Vorkommen von Metall(oid)en in den untersuchten Proben der Mischwasserentlastung beschrieben. Lediglich Selen wurde in keiner der Proben der Mischwasserentlastungen über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 14).

Tabelle A 14: Metalle/Metalloide <BG in der Gesamtfraction der Mischwasserentlastungsproben (n = 24)

Metall/Metalloid	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (mg/L)
Selen	24	< 1

BG = Bestimmungsgrenze

Arsen wurde als einziges Element dieser Gruppe mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % gefunden (Tabelle A 15). Alle anderen Metalle und Metalloide wurden in mehr als 50 % der Proben - oftmals allen - oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 16).

Tabelle A 15: Metalle/Metalloide >BG in 5 % - 50 % der Proben in der Gesamtfraction der Mischwasserentlastungen (n = 24)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Maximum (mg/L)
Arsen	5	20,8	< 1	1	1

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Tabelle A 16: Metalle/Metalloide >BG in mehr als 50 % der Proben in der Gesamtfraction der Mischwasserentlastungen (n = 24)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Median (mg/L)	Maximum (mg/L)
Aluminium	24	100	< 10	1700	1430	4640
Blei	24	100	< 1	8	7	24
Cadmium	19	79,4	< 0,08	0,1	0,1	2
Chrom	24	100	< 1	4	4	9
Eisen	10	100	< 20	1290	1265	3020
Kupfer	10	100	< 1	27	26	57
Silber	17	70,8	< 0,1	2	1	1,3
Mangan	10	100	< 20	54	45	100
Nickel	10	100	< 1	3	1	10
Zink	10	100	< 10	190	90	270

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

In Regenwasserkanälen lagen für alle Metalle und Metalloide Positivbefunde vor (Tabelle A 17; Tabelle A 18). Vier Metalle wurden mit einer Detektionsfrequenz zwischen mindestens 3,3 % und 50 % der Proben gefunden. Selen war auch hier, mit einem Einzelbefund, das am wenigsten häufig vertretene Element (Tabelle A 17).

Tabelle A 17: Metalle/Metalloide <BG in der Gesamtfraction der Regenwasserkanalproben (n = 30)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Maximum (mg/L)
Arsen	8	26,7	< 1	0,002	0,002
Cadmium	12	40	< 0,08	0,59	4,61
Selen	1	3,3	< 1	n.a.	2
Silber	8	26,7	< 0,1	0,6	2,7

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen konnte kein Mittelwert errechnet werden

Acht Metalle wurden in den Proben der Regenwasserkanäle mit einer Detektionsfrequenz größer 50 % bestimmt, wobei viele in fast allen oder allen Proben quantifiziert wurden. Cadmium (Tabelle A 17) und Mangan (Tabelle A 18) wurden in Regenwasserkanälen in höheren Konzentrationen im Vergleich zu den

anderen Eintragspfaden bestimmt, was auf eine Herkunft durch das Abspülen (Wash-off) von Verkehrs- und städtischer Infrastruktur durch Niederschlagsereignisse deutet.

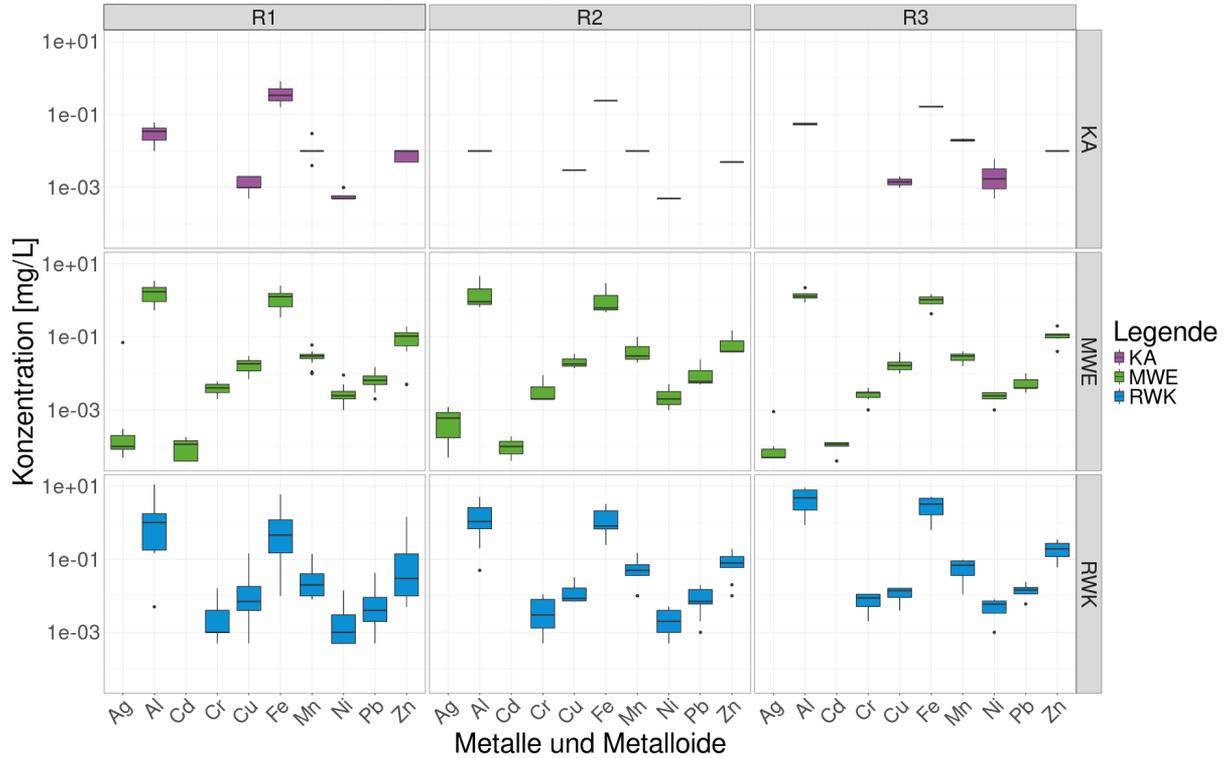
Tabelle A 18: Metalle/Metalloide >BG in 5 % - 50 % der Proben in der Gesamtfraction der Regenwasserkanäle (n = 30)

Metall/Metalloid	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (mg/L)	Mittelwert (mg/L)	Median (mg/L)	Maximum (mg/L)
Aluminium	30	100	< 10	2240	1150	11200
Blei	29	96,7	< 1	11	7	45
Chrom	27	90	< 1	5	4	18
Eisen	29	96,7	< 20	1560	810	6150
Kupfer	30	100	< 1	19	6	167
Mangan	24	80	< 20	80	55	230
Nickel	23	76,7	< 1	4	2	16
Zink	30	100	< 10	280	200	1700

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Abbildung A 6: Konzentrationen partikelgebundener Metalle und Metalloide in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden und Regionen

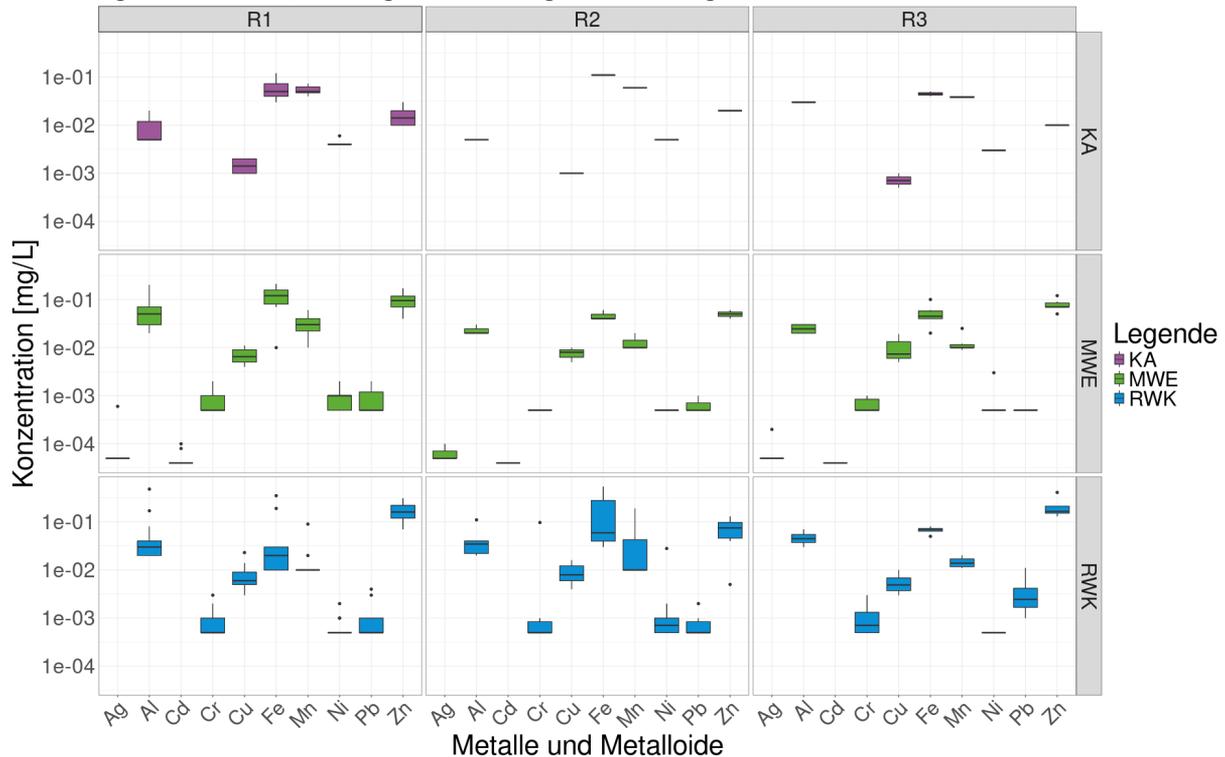
Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Metalle berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA1} = 8$, $n_{KA2} = 1$, $n_{KA3} = 2$, $n_{MWE1} = 16$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$, $n_{RWK1} = 17$, $n_{RWK2} = 10$, $n_{RWK3} = 4$). KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal, R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 7: Konzentrationen gelöster Metalle und Metalloide in Umweltproben aufgeschlüsselt nach Eintragspfaden und Regionen

Es wurden ausschließlich Ergebnisse der Metalle berücksichtigt, die in dem jeweiligen Eintragspfad in der entsprechenden Region in mehr als 50 % der Proben detektiert wurden ($n_{KA1} = 8$, $n_{KA2} = 1$, $n_{KA3} = 2$, $n_{MWE1} = 16$, $n_{MWE2} = 3$, $n_{MWE3} = 6$, $n_{RWK1} = 17$, $n_{RWK2} = 10$, $n_{RWK3} = 4$). KA = Kläranlagenablauf, MWE = Mischwasserentlastung, RWK = Regenwasserkanal, R1 = Region 1, R2 = Region 2, R3 = Region 3



Quelle: eigene Darstellung, BfG

D.2.2 Konzentrationen von PAKs in urbanen Eintragspfaden

In Proben der Mischwasserentlastung wurden zwei PAKs Acenaphthylen und Dibenzo(a,h)anthracen nie über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 19). Vier PAKs wurden mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % gefunden und der Mittelwert wurde für diese Substanzen berechnet (Tabelle A 20).

Tabelle A 19: PAKs <BG in den Mischwasserentlastungsproben (n = 13)

PAK	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Acenaphthylen	7	< 0,01
Dibenzo(a,h)anthracen	7	< 0,01

BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle A 20: PAKs >BG in 5 % - 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 13)

PAK	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Acenaphten	5	38,5	< 0,01	0,02	0,03
Anthracen	4	30,8	< 0,01	0,01	0,02
Benzo(k)fluoranthen	6	46,2	< 0,01	0,02	0,04
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3	23,1	< 0,01	0,02	0,02

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Zehn PAKs wurden in den Proben der Mischwasserentlastungen mit einer Detektionsfrequenz größer 50 % bestimmt (Tabelle A 21), wobei sich ein leichter Trend zu höheren Detektionsfrequenzen für PAKs mit höheren molekularen Massen feststellen lässt.

Tabelle A 21: PAKs >BG im mehr als 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 13)

PAK	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Benz(a)anthracen	10	76,9	< 0,01	0,02	0,02	0,04
Benz(a)pyren	7	53,8	< 0,01	0,02	0,02	0,03
Benzo(b)fluoranthen	11	84,6	< 0,01	0,03	0,02	0,11
Benzo(ghi)perylen	7	53,8	< 0,01	0,01	0,01	0,03
Chrysen	12	92,3	< 0,01	0,03	0,03	0,06
Fluoranthen	13	100	< 0,01	0,08	0,02	0,16
Fluoren	7	53,8	< 0,01	0,02	0,01	0,03
Naphthalin	10	76,9	< 0,01	0,03	0,03	0,07
Phenanthren	13	100	< 0,01	0,05	0,05	0,1
Pyren	13	100	< 0,01	0,07	0,07	0,17

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

In Proben der Regenwasserkanäle wurden zwei untersuchte PAKs nie über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 22). Dies waren wie bei den Mischwasserentlastungen Acenaphtylen sowie Fluoren.

Tabelle A 22: PAKs < BG in den Proben der Regenwasserkanäle (n = 15)

PAK	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Acenaphtylen	15	< 0,01
Fluoren	15	< 0,01

BG = Bestimmungsgrenze

Zehn PAKs wurden mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % gefunden, sodass der Mittelwert für diese Substanzen berechnet werden konnte (Tabelle A 23).

Tabelle A 23: PAKs >BG in 5 - 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 15)

PAK	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Acenaphten	1	6,7	< 0,01	n.a.	0,013
Anthracen	1	6,7	< 0,01	n.a.	0,012
Benzo(k)fluoranthen	3	20	< 0,01	0,036	0,079
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3	20	< 0,01	0,02	0,02
Benz(a)anthracen	6	40	< 0,01	0,014	0,91
Benz(a)pyren	6	40	< 0,01	0,032	0,12
Benzo(b)fluoranthen	7	46,7	< 0,01	0,032	0,11
Benzo(ghi)perylen	5	33,3	< 0,01	0,037	0,12
Chrysen	7	46,7	< 0,01	0,036	0,11
Naphthalin	2	13,3	< 0,01	0,024	0,035

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Lediglich drei der untersuchten PAKs wurden in Proben der Regenwasserkanäle mit einer Detektionsfrequenz von über 50 % bestimmt (Tabelle A 24).

Tabelle A 24: PAKs >BG in mehr als 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 15)

PAK	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Fluoranthren	12	80	< 0,01	0,049	0,036	0,14
Phenanthren	12	80	< 0,01	0,026	0,019	0,07
Pyren	11	73,3	< 0,01	0,07	0,02	0,17

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

D.2.3 Konzentrationen von Antibiotika in urbanen Eintragspfaden

D.2.3.1 Antibiotika in Kläranlagenabläufen

Von den 31 der in der Wasserphase untersuchten Antibiotika wurden in den Kläranlagenabläufen elf Antibiotika nicht über der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 25). β -Lactame wurden in Kläranlagenabläufen nicht bestimmt. β -lactame unterliegen einem raschen, hydrolytischen Abbau (Olivaris et, al., 2018), was dafür verantwortlich sein kann, dass diese im Ablauf der Kläranlage nach einer Aufenthaltszeit von mehreren Tagen im Klärwerk nicht mehr detektiert werden konnten.

Tabelle A 25: Antibiotika <BG in den Proben der Kläranlagenabläufe (n = 15, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX} = 25)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Amoxicillin	15	< 0,035
Ampicillin	15	< 0,015
Cefazolin	15	< 0,003
Cefixim	15	< 0,006
Cefoperazon	15	< 0,008
Chlortetracyclin	15	< 0,007
Cloxacillin	15	< 0,015
Dicloxacillin	15	< 0,025
Doxycyclin	15	< 0,005
Oxacillin	15	< 0,012
Penicillin V	15	< 0,015

BG = Bestimmungsgrenze

Für neun Antibiotika wurden Detektionsfrequenzen zwischen 5 % - 50 % in den Kläranlagenabläufen bestimmt (Tabelle A 26). Mittelwerte wurden für Antibiotika mit mehreren positiven Ergebnissen berechnet, während Einzelbefunde durch „n.a.“ im Mittelwert Feld gekennzeichnet sind.

Tabelle A 26: Antibiotika >BG in 5 % - 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe (n = 15, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX} = 25)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Oxytetracyclin	1	6,7	<0,047	n.a.	0,237
Moxifloxacin	1	6,7	<0,012	n.a.	0,026
Cefpodoxim	2	13,3	<0,004	0,020	0,021
Cefuroxim	2	13,3	< 0,07	0,295	0,362
Demeclocyclin	2	13,3	<0,005	0,017	0,021
Enrofloxacin	2	13,3	<0,007	0,175	0,340
Tetracyclin	2	13,3	<0,005	0,009	0,012
Ofloxacin	5	33,3	<0,014	0,077	0,122
Sulfapyridin	5	33,3	<0,0005	0,163	0,213

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Elf Antibiotika wurden in mehr als 50 % der untersuchten Kläranlagenabläufe quantifiziert (Tabelle A 27). Die Makrolide, Trimethoprim und bestimmte Sulfonamide wurden in fast allen Ablaufproben quantifiziert.

Tabelle A 27: Antibiotika >BG in mehr als 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe (n = 15, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX} = 25)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Clarithromycin	20	95,2	<0,001	0,150	0,127	0,327
Erythromycin	20	95,2	<0,002	0,164	0,093	0,439
Roxithromycin	20	95,2	<0,002	0,039	0,022	0,120
Clindamycin	20	95,2	<0,0006	0,197	0,160	0,406
Ciprofloxacin	10	68,7	<0,005	0,036	0,028	0,069
Metronidazol	8	53,3	<0,003	0,053	0,039	0,129

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	21	80,8	<0,01	0,149	0,129	0,311
Sulfadiazin	14	93,3	<0,001	0,250	0,224	0,465
Sulfamethoxazol	25	100	<0,005	0,651	0,644	0,959
Trimethoprim	25	100	<0,0005	0,303	0,280	0,653
Trimethoprim-3-DM	25	100	<0,005	0,038	0,026	0,081

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

In den Feststoffproben der Kläranlagenabläufe wurden sechs von 18 untersuchten Antibiotika nicht quantifiziert (Tabelle A 28).

Tabelle A 28: Antibiotika <BG in den Feststoffproben der Kläranlagenabläufe (n=3)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Cefazolin	3	< 0,02
Cefixim	3	< 0,17
Cefoperazon	3	< 0,05
Demeclocyclin	3	< 0,01
Enrofloxacin	3	< 0,007
Sulfadiazin	3	< 0,003

BG = Bestimmungsgrenze

Zwölf Antibiotika wurden in den Feststoffproben der Kläranlagenabläufe quantifiziert (Tabelle A 29). Auffällig sind hier die hohen Detektionsfrequenzen und Konzentrationen für Ciprofloxacin und Ofloxacin, sowie für Doxycyclin und Tetracyclin. Tetracycline adsorbieren stark an Schwebstoffe. Bei Ciprofloxacin könnte seine chemische Struktur als Zwitterion dazu führen, dass es als geladenes Teilchen leichter an Feststoffen mit geladenen Oberflächengruppen gebunden werden kann.

Tabelle A 29: Antibiotika > BG in den Feststoffproben der Kläranlagenabläufe (n = 3; n_{SMX, N-ACE-SMX, Trimethoprim} = 5)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
Oxytetracyclin	1	33,3	< 0,015	n.a.	0,046

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
Metronidazol	1	33,3	< 0,003	n.a.	0,002
Chlortetracyclin	1	33,3	< 0,03	n.a.	0,056
Ciprofloxacin	3	100	< 0,005	1,033	1,801
Doxycyclin	3	100	< 0,06	0,291	0,364
Moxifloxacin	2	66,7	< 0,02	0,029	0,033
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	1	20	< 0,0015	n.a.	0,002
Ofloxacin	3	100	< 0,003	0,141	0,188
Sulfamethoxazol	5	100	< 0,002	0,022	0,043
Sulfapyridin	3	100	< 0,002	0,042	0,050
Tetracyclin	3	100	< 0,12	1,121	1,556
Trimethoprim	2	40	< 0,0015	0,005	0,006

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

D.2.3.2 Antibiotika in Mischwasserentlastungen

In den Proben der Mischwasserentlastungen wurden acht Antibiotika nie oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 30).

Tabelle A 30: Antibiotika <BG in den Proben in den Mischwasserentlastungen (n = 19, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 24)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Cefixim	19	< 0,065
Chlortetracyclin	19	< 0,250
Cloxacillin	19	< 0,045
Demeclocyclin	19	< 0,250
Dicloxacillin	19	< 0,100
Oxytetracyclin	19	< 0,055
Oxacillin	19	< 0,085

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Penicillin V	19	< 0,025

BG = Bestimmungsgrenze

Acht Antibiotika wurden mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % in Proben der Mischwasserentlastungen gefunden (Tabelle A 31). In den Proben der Mischwasserentlastungen wurden u. a. einige β -Lactame gefunden. Neben Cefazolin wurden auch Cephalosporine der zweiten und dritten Generation, nämlich Cefuroxim und Cefpodoxim, quantifiziert.

Tabelle A 31: Antibiotika >BG in 5 % - 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 19, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 24)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/)	Maximum (µg/L)
Cefazolin	5	19,3	< 0,015	0,083	0,301
Moxifloxacin	2	10,5	< 0,040	0,051	0,053
Cefpodoxim	9	47,4	< 0,010	0,020	0,036
Ciprofloxacin	9	47,4	< 0,010	0,043	0,094
Doxycyclin	6	31,6	< 0,075	0,195	0,373
Tetracyclin	1	5,3	< 0,055	n.a.	0,105
Trimethoprim-3-DM	10	41,7	< 0,005	0,018	0,036
Metronidazol	5	26,3	< 0,003	0,032	0,111

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Elf Antibiotika wurden in den Mischwasserentlastungsproben mit einer Detektionsfrequenz von über 50 % gefunden (Tabelle A 32). Hier waren vor allem die Makrolide und Sulfonamide sehr häufig vertreten. Das β -Lactam (Gruppe Cephalosporine) der zweiten Generation, Cefuroxim, wurde häufig und in vergleichsweise hohen Konzentrationen quantifiziert.

Tabelle A 32: Antibiotika >BG in mehr als 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 19, n_{Makrolide} = 21, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 24)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Clarithromycin	18	85,7	< 0,001	0,050	0,041	0,201
Erythromycin	18	85,7	< 0,002	0,018	0,015	0,053
Roxithromycin	16	76,2	< 0,002	0,006	0,005	0,026

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Clindamycin	18	85,7	< 0,0006	0,025	0,018	0,051
Cefuroxim	10	52,6	< 0,065	0,520	0,476	0,986
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	18	75,0	< 0,01	0,350	0,315	0,920
Sulfadiazin	13	68,4	< 0,015	0,084	0,055	0,196
Sulfapyridin	14	73,7	< 0,001	0,057	0,046	0,172
Sulfamethoxazol	23	95,8	< 0,005	0,100	0,086	0,381
Trimethoprim	23	95,8	< 0,0005	0,066	0,051	0,179
Ofloxacin	16	84,2	< 0,005	0,059	0,038	0,197

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Vier Antibiotika wurden nie in den Feststoffproben der Mischwasserentlastung gefunden (Tabelle A 33). Neben den analysierten β -Lactamen fiel auch Metronidazol in diese Kategorie.

Tabelle A 33: Antibiotika <BG in Feststoffproben der Mischwasserentlastungen (n=13; n_{SMX, N-ACE-SMX, Trimethoprim} = 15)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Cefazolin	13	< 0,02
Cefixim	13	< 0,17
Cefoperazon	13	< 0,05
Metronidazol	13	< 0,003

BG = Bestimmungsgrenze

In Feststoffproben der Mischwasserentlastungen wurden 14 von den 18 untersuchten Antibiotika über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 34). Wie schon in den Kläranlagenabläufen waren die Tetracycline und Fluorchinolone häufig vertreten. Als weitere Tetracycline wurden Chlortetracyclin, Demeclocyclin und Oxytetracyclin bestimmt. Im Vergleich mit anderen Eintragungspfadern, wurden für die meisten Antibiotika die höchsten Feststoffkonzentrationen in den Proben der Mischwasserentlastungen detektiert.

Tabelle A 34: Antibiotika > BG in den Feststoffproben der Mischwasserentlastungen (n=13 n_{SMX}, N-ACE-SMX, Trimethoprim = 15)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
Chlortetracyclin	2	15,4	< 0,03	0,031	0,035
Ciprofloxacin	13	100	< 0,005	1,020	3,033
Demeclocyclin	2	15,4	< 0,01	0,041	0,056
Doxycyclin	13	100	< 0,06	0,778	1,295
Enrofloxacin	5	38,5	< 0,007	0,062	0,148
Moxifloxacin	7	53,8	< 0,02	0,073	0,114
N-Acetyl- Sulfamethoxazol	3	20	< 0,0015	0,002	0,003
Ofloxacin	13	100	< 0,003	0,135	0,303
Oxytetracyclin	5	38,5	< 0,015	0,044	0,068
Sulfamethoxazol	2	13,3	< 0,002	0,002	0,003
Sulfadiazin	4	30,8	< 0,003	0,048	0,154
Sulfapyridin	3	23,1	< 0,003	0,023	0,055
Tetracyclin	13	100	< 0,12	1,335	2,506
Trimethoprim	15	100	<0,0015	0,004	0,013

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

D.2.3.3 Antibiotika in Regenwasserkanälen

In den folgenden Tabellen (Tabelle A 35; Tabelle A 36; Tabelle A 37) wird auf das Vorkommen von Antibiotika in den untersuchten Regenwasserkanälen eingegangen. Für 17 Antibiotika wurden in den Proben der Regenwasserkanälen Konzentrationen nie über der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 35). Aufgrund des – wenn überhaupt - geringen Abwasseranteils in Regenwasserkanälen im Trennsystem, war der hohe Anteil der Negativbefunde von Antibiotika zu erwarten.

Tabelle A 35: Antibiotika < BG in den Proben der Regenwasserkanäle (n = 22, n_{Makrolide} = 29, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 31)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Ampicillin	22	< 0,015

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Cefazolin	22	< 0,003
Cefixim	22	< 0,006
Cefoperazon	22	< 0,008
Cefpodoxim	22	< 0,004
Cefuroxim	22	< 0,070
Chlortetracyclin	22	< 0,007
Cloxacillin	22	< 0,015
Dicloxacillin	22	< 0,025
Moxifloxacin	22	< 0,012
Oxacillin	22	< 0,012
Oxytetracyclin	22	< 0,047
Penicillin V	22	< 0,015
Sulfamethoxazol	31	< 0,005
Tetracyclin	22	< 0,005
Trimethoprim	31	< 0,0005
Trimethoprim-3-DM	31	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze

14 Antibiotika wurden in den Proben der Regenwasserkanäle mit einer Detektionsfrequenz von 5 % – 50 % bestimmt (Tabelle A 36). Die meisten Antibiotika wurden eher selten (Detektionsfrequenz < 10 %) bestimmt. Ausnahmen bildeten Clarithromycin (20,7 %) sowie Sulfapyridin (22,7 %). Clindamycin wurde als einziges Antibiotikum in über 50 % der Proben aus den Regenwasserkanälen detektiert (Tabelle A 37).

Tabelle A 36: Antibiotika >BG in 5 % - 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 22, n_{Makrolide} = 29, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 31)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Amoxicillin	1	4,5	< 0,035	n.a.	0,020
Ciprofloxacin	1	4,5	< 0,010	n.a.	0,016
Clarithromycin	6	20,7	< 0,001	0,006	0,018

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Demeclocyclin	2	9,1	< 0,005	0,008	0,009
Doxycyclin	3	13,6	< 0,005	0,040	0,061
Enrofloxacin	3	13,6	< 0,007	0,033	0,054
Erythromycin	4	13,8	< 0,002	0,006	0,015
Metronidazol	2	9,1	< 0,003	0,029	0,047
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	1	3,8	< 0,010	n.a.	0,012
Ofloxacin	1	4,5	< 0,014	n.a.	0,069
Roxithromycin	2	6,9	< 0,002	0,005	0,005
Sulfadiazin	2	9,1	< 0,001	0,014	0,019
Sulfapyridin	5	22,7	< 0,0005	0,004	0,011
Trimethoprim	3	9,7	< 0,0005	0,004	0,001

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Tabelle A 37: Antibiotika >BG in mehr als 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 22, n_{Makrolide} = 29, n_{SMX/N-Acetyl-SMX/Trimethoprim} = 31)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Clindamycin	15	51,7	< 0,0006	0,002	0,001	0,007

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Für die meisten Antibiotika standen lediglich drei Feststoffproben zur Analyse zur Verfügung. Sulfamethoxazol und Trimethoprim sowie deren Transformationsprodukte wurden mittels der umfassenderen Multimethode für organischen Mikroverunreinigungen (Kapitel 5.1.2) in 14 Proben analysiert. In Feststoffproben der Regenwasserkanäle wurden neun von den 18 untersuchten Antibiotika nie über der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 38).

Tabelle A 38: Antibiotika <BG in den Feststoffproben der Regenwasserkanäle (n=3; n_{SMX, N-ACE-SMX, Trimethoprim} = 14)

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Cefazolin	3	< 0,02
Cefixim	3	< 0,17

Antibiotika	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Cefoperazon	3	< 0,05
Chlortetracyclin	3	< 0,03
Demeclocyclin	3	< 0,01
Moxifloxacin	3	< 0,02
Oxytetracyclin	3	< 0,015
Sulfadiazin	3	< 0,003
Sulfapyridin	3	< 0,003

BG = Bestimmungsgrenze

Die anderen neun der 18 untersuchten Antibiotika wurden mindestens in einer Feststoffprobe der Regenwasserkanäle detektiert (Tabelle A 39). Herauszuheben sind hier die hohen Detektionsfrequenzen für Doxycyclin, Tetracyclin sowie Ciprofloxacin und Ofloxacin.

Tabelle A 39: Antibiotika >BG in den Feststoffproben der Regenwasserkanäle (n=3; n_{SMX, N-ACE-SMX, Trimethoprim} = 14)

Antibiotika	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
Metronidazol	1	33,3	< 0,03	n.a.	0,002
Ciprofloxacin	3	100	< 0,005	0,059	0,067
Doxycyclin	3	100	< 0,06	0,266	0,367
Enrofloxacin	2	66,7	< 0,007	0,028	0,033
Ofloxacin	2	66,7	< 0,003	0,007	0,011
Sulfamethoxazol	2	14,3	< 0,002	0,001	0,001
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	2	14,3	< 0,0015	0,005	0,013
Tetracyclin	3	100	< 0,12	0,249	0,345
Trimethoprim	1	7,1	< 0,0015	n.a.	0,001

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

D.2.4 Konzentrationen gelöster organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden

An den Kläranlagenabläufen wurden insgesamt 25 Proben auf organische Mikroverunreinigungen untersucht. Von den 53 der in der Wasserphase untersuchten organischen Mikroverunreinigungen wurden in den Kläranlagenabläufen sieben Stoffe nicht über der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 40).

Tabelle A 40: Mikroverunreinigungen <BG in den Proben der Kläranlagenabläufe (n = 25)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Epoxiconazol	25	< 0,001
Fenpropimorph	25	< 0,005
Imazalil	25	< 0,005
IPBC	25	< 0,005
Tetraconazol	25	< 0,01
Triclocarban	25	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze

Vier Mikroverunreinigungen wurden in mindestens einer Probe detektiert (Tabelle A 41). Zwei dieser Stoffe gehörten zu der Gruppe der Herbizide, deren Eintrag saisonalen Schwankungen unterliegen kann.

Tabelle A 41: Mikroverunreinigungen >BG in 4 - 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe (n = 25)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Benzotriazol-4-OH	1	4	< 0,05	n.a.	0,320
Imidacloprid	4	16	< 0,005	0,010	0,023
Metamitron	4	16	< 0,005	0,016	0,026
Metolachlor OA	4	16	< 0,01	0,042	0,049

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Tabelle A 42 umfasst alle organischen Mikroverunreinigungen, die in über 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe über der Bestimmungsgrenze detektiert wurden. Für diese Stoffe sind sowohl der Mittelwert, Median und das Maximum der Konzentration angegeben.

Tabelle A 42: Mikroverunreinigungen >BG in mehr als 50 % der Proben der Kläranlagenabläufe (n = 25)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Acetamidiprid	16	64	< 0,005	0,014	0,008	0,076
Atrazin	25	100	< 0,0005	0,005	0,007	0,008
Benzotriazol	25	100	< 0,05	10,637	9,980	22,465
Benzotriazol-1-OH	18	72	< 0,005	0,231	0,240	0,363
Bezafibrat	25	100	< 0,002	0,123	0,086	0,287
Koffein	25	100	< 0,01	0,096	0,064	0,250
Carbendazim	21	84	< 0,005	0,053	0,045	0,102
Carbamazepin	25	100	< 0,005	0,977	1,046	1,334
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	25	100	< 0,010	1,653	1,640	2,461
CBZ-10-OH	25	100	< 0,005	1,074	1,128	1,529
Diclofenac	25	100	< 0,005	2,955	2,982	3,980
Diuron	25	100	< 0,002	0,013	0,012	0,027

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Furosemid	25	100	< 0,001	0,295	0,309	0,411
Gabapentin	25	100	< 0,1	1,575	1,537	3,265
Gabapentin-lactam	25	100	< 0,0005	0,582	0,473	1,587
Isoproturon	21	84	< 0,005	0,020	0,018	0,047
Lamotrigin	25	100	< 0,005	2,263	2,196	2,756
Lidocain	25	100	< 0,005	0,337	0,339	0,427
Mecoprop	25	100	< 0,005	0,030	0,028	0,065
Metazachlor	18	72	< 0,0005	0,001	0,001	0,002
Metazachlor ESA	25	100	< 0,005	0,037	0,021	0,144
Metolachlor	17	68	< 0,0005	0,003	0,002	0,008
Metolachlor ESA	20	80	< 0,001	0,044	0,026	0,129
Metoprolol	25	100	< 0,01	2,227	2,208	3,189
Naproxen	25	100	< 0,02	0,310	0,293	0,624
Propiconazol	19	76	< 0,002	0,003	0,004	0,006
Saccharin	25	100	< 0,02	0,582	0,312	5,410
Sucralose	25	100	< 0,05	30,707	27,920	45,630
TCEP	25	100	< 0,005	0,130	0,096	0,637
TCPP	16	64	< 0,2	1,356	1,297	1,706
Tebuconazol	19	76	< 0,002	0,012	0,008	0,066
TEP	25	100	< 0,005	2,820	0,204	22,505
Terbuthylazin	20	80	< 0,002	0,004	0,002	0,015
Terbutryn	21	84	< 0,0005	0,023	0,021	0,047
Thiabendazol	25	100	< 0,002	0,017	0,017	0,022
TPP	17	64	< 0,002	0,014	0,013	0,023
TPPO	25	100	< 0,01	0,257	0,286	0,455

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Valsartan	25	100	< 0,005	0,927	0,560	2,381
Valsartansäure	25	100	< 0,005	4,221	3,671	10,620

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

An den Mischwasserentlastungen der drei Regionen wurden insgesamt 24 Proben für die chemische Analytik auf organische Mikroverunreinigungen gewonnen. In diesen Proben wurden elf der 53 organischen Mikroverunreinigungen in keiner Probe oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 43).

Tabelle A 43: Mikroverunreinigungen < BG in den Proben der Mischwasserentlastungen (n = 24)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Benzotriazol-1-OH	24	< 0,05
Benzotriazol-4-OH	24	< 0,005
Epoxiconazol	24	< 0,001
Fenpropimorph	24	< 0,005
Imazalil	24	< 0,005
Imidacloprid	24	< 0,005
IPBC	24	< 0,005
Metolachlor OA	24	< 0,01
Tetraconazol	24	< 0,01
Triclocarban	24	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze

Lediglich drei Mikroverunreinigungen, Acetamidrid, Metamitron und Metazachlor ESA wurden in mindestens einer Probe aber in weniger als 50 % der Proben detektiert (Tabelle A 44).

Tabelle A 44: Mikroverunreinigungen >BG in 4 - 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 24)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Maximum (µg/L)
Acetamidiprid	1	4,2	< 0,005	0,007	0,007
Metamitron	3	12,5	< 0,005	0,030	0,069
Metazachlor ESA	6	25	< 0,005	0,007	0,012

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Tabelle A 45 fasst die Mikroverunreinigungen zusammen, die in mehr als 50 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze quantifiziert wurden. Diese gehörten vor allem zur Gruppe der Arzneimittel, POrgs aber auch zur Gruppe der Pflanzenschutzmittel und Biozide. Generell gab es große Überschneidungen hinsichtlich der Identität der ubiquitären Mikroverunreinigungen in den Proben der Mischwasserentlastungen und der Kläranlagenabläufe.

Tabelle A 45: Mikroverunreinigungen >BG in mehr als 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 24)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Atrazin	13	54,2	< 0,0005	0,002	0,002	0,003
Benzotriazol	24	100	< 0,05	2,109	1,753	6,56
Bezafibrat	22	91,7	< 0,002	0,081	0,075	0,256
Koffein	22	91,7	< 0,01	23,189	22,680	66,63
Carbendazim	23	95,8	< 0,005	0,022	0,017	0,059
Carbamazepin	24	100	< 0,005	0,215	0,147	0,796
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	23	95,8	< 0,01	0,223	0,176	0,843
CBZ-10-OH	24	100	< 0,005	0,215	0,190	0,962
Diclofenac	24	100	< 0,005	0,538	0,409	1,368
Diuron	24	100	< 0,002	0,009	0,007	0,022
Furosemid	24	100	< 0,001	0,079	0,069	0,241
Gabapentin	24	100	< 0,1	1,947	1,493	4,626
Gabapentin-lactam	21	87,5	< 0,0005	0,007	0,006	0,018

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Isoproturon	21	87,5	< 0,005	0,019	0,015	0,045
Lamotrigin	21	87,5	< 0,005	0,187	0,137	0,47
Lidocain	24	100	< 0,0005	0,055	0,041	0,184
Mecoprop	23	95,8	< 0,005	0,113	0,076	0,446
Metazachlor	17	70,8	< 0,0005	0,017	0,002	0,193
Metolachlor	15	62,5	< 0,005	0,011	0,006	0,05
Metolachlor ESA	14	58,3	< 0,001	0,005	0,005	0,008
Metoprolol	24	100	< 0,01	0,454	0,378	1,118
Naproxen	24	100	< 0,02	0,351	0,246	0,861
Propiconazol	24	100	< 0,002	0,010	0,010	0,023
Saccharin	23	95,8	< 0,02	5,320	5,620	11,93
Sucralose	24	100	< 0,05	5,105	3,740	13
TCEP	24	100	< 0,005	0,096	0,090	0,184
TCPP	15	62,5	< 0,2	1,272	1,211	2,153
Tebuconazol	19	79,2	< 0,002	0,006	0,005	0,014
TEP	24	100	< 0,005	2,149	0,136	14,802
Terbuthylazin	24	100	< 0,002	0,007	0,004	0,039
Terbutryn	24	100	< 0,0005	0,017	0,014	0,091
Thiabendazol	18	75	< 0,002	0,004	0,004	0,008
TPP	20	83,3	< 0,005	0,077	0,074	0,249
TPPO	23	95,8	< 0,01	0,038	0,042	0,071
Valsartan	24	100	< 0,005	1,751	1,452	4,060
Valsartansäure	23	95,8	< 0,005	0,022	0,018	0,056

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Aus den Probenahmen an Regenwasserkanälen standen 31 Proben für die Analytik organischer Mikroverunreinigungen zur Verfügung. Elf Mikroverunreinigungen wurden in keiner dieser Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 46).

Tabelle A 46: Mikroverunreinigungen <BG in den Proben der Regenwasserkanäle (n = 31)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Benzotriazol-4-OH	31	< 0,05
Epoxiconazol	31	< 0,001
Fenpropimorph	31	< 0,005
Imazalil	31	< 0,005
Imidacloprid	31	< 0,005
IPBC	31	< 0,005
Metolachlor OA	31	< 0,01
Naproxen	31	< 0,02
Tetraconazol	31	< 0,002
Triclocarban	31	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle A 47 fasst die Mikroverunreinigungen zusammen, die gelegentlich (3 - 50 %) in den Proben der Regenwasserkanäle oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert wurden. Im Gegensatz zu den Proben der Kläranlagenabläufe und der Mischwasserentlastungen war diese Anzahl deutlich höher und umfasste auch einige Vertreter aus der Gruppe der Arzneimittel.

Tabelle A 47: Mikroverunreinigungen >BG in 3 - 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 31)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/)	Maximum (µg/L)
Acetamiprid	5	16,1	< 0,005	0,007	0,010
Atrazin	2	6,5	< 0,0005	0,001	0,001
Benzotriazol-1-OH	1	3,2	< 0,005	n.a.	0,014
Bezafibrat	2	6,5	< 0,002	0,031	0,043
Carbamazepin	3	9,7	< 0,005	0,006	0,007
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	1	3,2	< 0,01	n.a.	0,124

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/)	Maximum (µg/L)
CBZ-10-OH	1	3,2	< 0,005	n.a.	0,010
Furosemid	1	3,2	< 0,001	n.a.	0,001
Gabapentin	6	19,4	< 0,05	1,251	3,882
Gabapentin-lactam	2	6,5	< 0,0005	0,019	0,022
Isoproturon	7	22,6	< 0,005	0,014	0,042
Lamotrigin	4	12,9	< 0,005	0,059	0,139
Metamitron	4	12,9	< 0,005	0,022	0,034
Metazachlor ESA	2	6,5	< 0,005	0,009	0,012
Metolachlor ESA	3	9,7	< 0,001	0,004	0,009
Metoprolol	1	3,2	< 0,01	n.a.	0,041
Sucralose	15	48,4	< 0,05	0,413	2,070
Thiabendazol	2	6,5	< 0,002	0,003	0,003
Trimethoprim	3	9,7	< 0,0005	0,001	0,001
Valsartansäure	7	22,6	< 0,005	0,021	0,085

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

20 der 65 untersuchten organischen Mikroverunreinigungen wurden in mehr als 50 % der Proben der Regenwasserkanäle oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 48). Dabei waren vor allem Mikroverunreinigungen aus der Gruppe der Pflanzenschutzmittel, Biozide und PORGs häufig vertreten. Aber auch abwasserbürtige Stoffe wie Koffein, Saccharin, Diclofenac und Lidocain wurden in 50 % der Regenwasserkanalproben gefunden.

Tabelle A 48: Mikroverunreinigungen >BG in mehr als 50 % der Proben der Regenwasserkanäle (n = 31)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Benzotriazol	23	74,2	< 0,05	0,249	0,160	1,263
Koffein	31	100	< 0,01	1,012	0,591	6,450
Carbendazim	25	80,6	< 0,005	0,024	0,019	0,068
Diclofenac	17	54,8	< 0,005	0,037	0,019	0,212

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/L)	Mittelwert (µg/L)	Median (µg/L)	Maximum (µg/L)
Diuron	24	77,4	< 0,002	0,005	0,004	0,018
Lidocain	30	96,8	< 0,0005	0,003	0,002	0,016
Mecoprop	31	100	< 0,005	0,170	0,082	1,410
Metazachlor	27	87,1	< 0,0005	0,006	0,002	0,049
Metolachlor	27	87,1	< 0,0005	0,010	0,005	0,059
Propiconazol	27	87,1	< 0,002	0,007	0,006	0,014
Saccharin	28	90,3	< 0,02	0,258	0,108	2,309
TCEP	30	96,8	< 0,005	0,128	0,070	0,849
TCPP	19	61,3	< 0,2	0,695	0,401	2,417
Tebuconazol	18	58,1	< 0,002	0,006	0,004	0,017
TEP	31	100	< 0,005	0,971	0,079	18,271
Terbuthylazin	20	64,5	< 0,002	0,008	0,003	0,047
Terbutryn	27	87,1	< 0,0005	0,016	0,005	0,152
TPP	29	93,5	< 0,005	0,077	0,064	0,298
TPPO	18	58,1	< 0,01	0,018	0,018	0,034
Valsartan	24	77,4	< 0,005	0,269	0,171	1,420

BG = Bestimmungsgrenzen; DF = Detektionsfrequenz

D.2.5 Konzentrationen partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen in urbanen Eintragspfaden

Fünf Feststoffproben aus Kläranlagenabläufen ($n_{\text{Region1}} = 4$; $n_{\text{Region2}} = 1$) standen für die Analyse partikelgebundener organischer Mikroverunreinigungen zur Verfügung. Diese spiegelten 5-Tagesmischproben wider. Im Feststoff aus den Kläranlagenabläufen wurden 17 der 62 untersuchten organische Mikroverunreinigungen nie in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden (Tabelle A 49). Einige Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel fielen in diese Kategorie.

Tabelle A 49: Mikroverunreinigungen <BG in Feststoffproben der Kläranlagenabläufe (n = 5)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Acetamidiprid	5	< 0,001
Atrazin	5	< 0,0007
Benzotriazol-4-OH	5	< 0,025
Epoxiconazol	5	n.a.
Furosemid	5	n.a.
Fenpropimorph	5	< 0,001
Imidacloprid	5	n.a.
IPBC	5	n.a.
Isoproturon	5	< 0,001
Metazachlor	5	n.a.
Metolachlor	5	n.a.
Metazachlor ESA	5	n.a.
Metolachlor ESA	5	n.a.
Metolachlor OA	5	n.a.
Metamitron	5	n.a.
Naproxen	5	n.a.
TDCPP	5	< 0,075
Terbutylazin	5	< 0,00015

BG = Bestimmungsgrenze

16 der 62 organische Mikroverunreinigungen wurden in den Feststoffproben der Kläranlagenabläufe mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % bestimmt (Tabelle A 50). Wenn möglich wurde der Mittelwert für diese Substanzen berechnet. In dieser Gruppe ist ein breites Substanzspektrum abgebildet, dass Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel aber auch POrgs und QAVs umfasst.

Tabelle A 50: Mikroverunreinigungen >BG in 5 - 50 % der Feststoffproben der Kläranlagenabläufe (n = 5)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
Benzotriazol-1-OH	1	20	< 0,0015	n.a.	0,022
Bezafibrat	2	40	< 0,00025	0,001	0,001
Clarithromycin	2	40	< 0,003	0,015	0,025
CBZ-10-OH	2	40	< 0,008	0,0100	0,010
Gabapentin	2	40	< 0,015	0,020	0,024
Imazalil	2	40	< 0,004	0,006	0,006
Mecoprop	1	20	< 0,0003	n.a.	0,0004
TEP	2	40	< 0,010	0,037	0,055
Tetraconazol	2	40	< 0,035	0,005	0,006
Tebuconazol	1	20	< 0,002	n.a.	0,003
Triclosan	1	20	< 0,0015	n.a.	0,005
TPPO	1	20	< 0,0005	n.a.	0,002
Thiabendazol	1	20	< 0,0008	n.a.	0,001
6PPD-Chinon	2	40	< 0,020	n.a.	0,027
ATMAC-C18	2	40	< 0,150	10,941	11,207
ATMAC-C18_1	2	40	< 0,150	2,156	2,260

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar; ATMAC-C18_1 = ATMAC_C18 mit einer Doppelbindung

28 der 62 organischen Mikroverunreinigungen wurden in den abfiltrierten Feststoffen aus Kläranlagenabläufen mit einer Detektionsfrequenz über 50 % bestimmt (Tabelle A 51). Es finden sich verschiedene Arzneimittel und deren Transformationsprodukte in dieser Gruppe (Carbendazim, Carbamazepin, Gabapentin-lactam, Lamotrigin, Lidocain) aber auch Substanzen die eine Sorptionsneigung an Feststoffe haben und normalerweise zum Großteil über den Klärschlamm abgetrennt werden (QAVs, POrgs). Neben dem Mittelwert wurde auch der Median berechnet.

Tabelle A 51: Mikroverunreinigungen >BG in mehr als 50 % der Feststoffproben der Kläranlagenabläufe (n = 5)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Acesulfam	3	60	< 0,0003	0,0004	0,0004	0,0004
Benzotriazol	5	100	< 0,015	0,098	0,057	0,190
Koffein	5	100	< 0,005	0,045	0,016	0,146
Carbendazim	5	100	< 0,0015	0,007	0,008	0,012
Diclofenac	4	80	< 0,001	0,025	0,024	0,046
Carbamazepin	5	100	< 0,0002	0,011	0,012	0,025
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	4	80	< 0,002	0,097	0,040	0,295
Diuron	4	80	< 0,0003	0,0006	0,0003	0,0013
Gabapentin-lactam	3	60	< 0,004	0,014	0,009	0,026
Lamotrigin	5	100	< 0,0045	0,023	0,024	0,041
Lidocain	4	80	< 0,001	0,009	0,009	0,015
OIT	4	80	< 0,003	0,081	0,051	0,215
Propiconazol	4	80	< 0,0005	0,004	0,002	0,012
Metoprolol	3	60	< 0,0005	0,025	0,033	0,037
TBEP	5	100	< 0,04	2,394	1,007	8,011
TCEP	4	80	< 0,001	0,004	0,004	0,007
T CPP	3	60	< 0,020	0,162	0,152	0,290
Terbutryn	3	60	< 0,0006	0,001	0,001	0,001
TiBP	4	80	< 0,003	0,164	0,165	0,210
TnBP	4	80	< 0,025	0,116	0,113	0,171
TPP	3	60	< 0,005	0,016	0,015	0,021
Triclocarban	3	60	< 0,0004	0,001	0,001	0,003
Valsartan	3	60	< 0,0038	0,012	0,011	0,020

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Valsartansäure	3	60	< 0,005	0,070	0,060	0,143
DDAC-C10	5	100	< 0,30	8,255	5,765	17,541
BAC-C12	5	100	< 0,15	2,002	1,524	5,002
BAC-C14	5	100	< 0,20	2,206	1,679	5,353
ATMAC-C16	5	100	< 0,20	0,831	0,742	1,860

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

Für die Untersuchung von Feststoffen aus den Mischwasserentlastungen standen insgesamt 15 Filterproben ($n_{\text{Region1}} = 13$; $n_{\text{Region2}} = 1$; $n_{\text{Region3}} = 1$) für die Analyse zur Verfügung. In den untersuchten Feststoffproben wurden 18 der 62 untersuchten organischen Mikroverunreinigungen nie oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert (Tabelle A 52).

Tabelle A 52: Mikroverunreinigungen <BG in Feststoffproben der Mischwasserentlastungen (n = 15)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Acetamidiprid	15	< 0,001
Benzotriazol-4-OH	15	< 0,025
CBZ-10-OH	15	< 0,008
Epoxiconazol	15	n.a.
Fenpropimorph	15	< 0,001
Furosemid	15	n.a.
Imazalil	15	< 0,004
Imidacloprid	15	n.a.
IPBC	15	n.a.
Metamitron	15	n.a.
Metazachlor	15	n.a.
Metazachlor ESA	15	n.a.
Metolachlor	15	n.a.
Metolachlor ESA	15	n.a.

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Metolachlor OA	15	n.a.
Naproxen	15	n.a.
TDCPP	15	< 0,075
Valsartansäure	15	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze; n.a. = Bestimmungsgrenze nicht bestimmbar da BGs aus positiv quantifizierten Proben errechnet wurden, Wenn keine Peaks integrierbar waren, wurden keine BGs für die spezifische Matrix errechnet,

14 organische Mikroverunreinigungen wurden in Proben der Mischwasserentlastung mit einer Detektionsfrequenz zwischen 5 % und 50 % bestimmt (Tabelle A 53).

Tabelle A 53: Mikroverunreinigungen >BG in 5 - 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 15)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
ATMAC-C18	4	26,7	< 0,150	8,137	13,627
Atrazin	4	26,7	< 0,0007	0,001	0,001
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	2	13,3	< 0,002	0,032	0,061
Gabapentin	7	46,7	< 0,015	0,018	0,027
Gabapentin-lactam	3	20	< 0,004	0,003	0,004
Isoproturon	7	46,7	< 0,001	0,004	0,007
Lamotrigin	3	20	< 0,0045	0,003	0,006
Lidocain	1	6,7	< 0,001	n.a.	0,001
TCEP	7	46,7	< 0,001	0,005	0,009
Tebuconazol	5	33,3	< 0,002	0,003	0,006
Terbutylazin	6	40	< 0,00015	0,0003	0,0004
Thiabendazol	3	20	< 0,0008	0,001	0,002
TiBP	4	26,7	< 0,003	0,026	0,051
TnBP	1	6,7	< 0,025	n.a.	0,025

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

Die größte Anzahl (n=30) der in Feststoffproben aus Mischwasserentlastungen untersuchten Mikroverunreinigungen, wurden mit Detektionsfrequenz zwischen 50 % und 100 % gefunden (Tabelle A 54). Hohe Detektionsfrequenzen und Konzentrationen wurden beispielsweise für die QAVs, 6PPD-Chinon oder bestimmte POrgs (TCPP, TBEP und TEP) gefunden. Aber auch einige Stoffe, die bereits in der Wasserphase detektiert wurden, wie Koffein und bestimmte Arzneimittel, wurden häufig in den Feststoffproben detektiert.

Tabelle A 54: Mikroverunreinigungen >BG in mehr 50 % der Proben der Mischwasserentlastungen (n = 15)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Acesulfam	11	73,7	< 0,0003	0,002	0,001	0,003
Benzotriazol	13	86,7	< 0,015	0,036	0,029	0,081
Benzotriazol-1-OH	14	93,3	< 0,0015	0,034	0,014	0,272
Bezafibrat	9	60	< 0,00025	0,001	0,001	0,001
Koffein	15	100	< 0,005	0,088	0,086	0,195
Carbendazim	15	100	< 0,0015	0,003	0,003	0,006
Carbamazepin	15	100	< 0,0002	0,003	0,003	0,006
Clarithromycin	9	64,3	< 0,003	0,007	0,006	0,013
Diclofenac	15	100	< 0,001	0,006	0,006	0,012
Diuron	15	100	< 0,0003	0,002	0,002	0,005
OIT	15	100	< 0,003	0,036	0,010	0,225
Propiconazol	13	86,7	< 0,0005	0,001	0,001	0,003
Mecoprop	12	80	< 0,0003	0,001	0,001	0,001
Metoprolol	14	93,3	< 0,0005	0,010	0,009	0,026
TCPP	11	73,3	< 0,020	0,365	0,235	1,077
TEP	12	80	< 0,010	0,091	0,035	0,414
TBEP	15	100	< 0,04	0,915	0,861	1,925
Tetraconazol	9	60	< 0,035	0,009	0,006	0,033
Terbutryn	14	93,3	< 0,00006	0,003	0,001	0,017
Triclocarban	14	93,3	< 0,0004	0,003	0,002	0,009

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Triclosan	13	86,7	< 0,0015	0,008	0,007	0,014
TPP	15	100	< 0,005	0,052	0,047	0,129
TPPO	10	66,7	< 0,0005	0,003	0,002	0,012
Valsartan	14	93,3	< 0,0038	0,048	0,040	0,127
6PPD-Chinon	15	100	< 0,020	0,380	0,320	1,003
ATMAC-C18-1_1	14	93,3	< 0,150	4,566	4,533	9,962
ATMAC-C16	15	100	< 0,20	8,895	8,126	18,605
BAC-C12	15	100	< 0,15	47,126	48,975	80,553
BAC-C14	15	100	< 0,20	22,914	21,122	44,271
DDAC-C10	15	100	< 0,30	64,445	58,451	161,719

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; ATMAC-C18_1 = ATMAC_C18 mit einer Doppelbindung

Aus der Probenahme an den Regenwasserkanälen standen insgesamt 14 Feststoffproben für die Analyse organischer Mikroverunreinigungen zur Verfügung ($n_{\text{Region1}} = 10$; $n_{\text{Region2}} = 2$; $n_{\text{Region3}} = 2$). Von den 62 untersuchten organischen Mikroverunreinigungen wurden 26 nie oberhalb der Bestimmungsgrenze quantifiziert (Tabelle A 55).

Tabelle A 55: Mikroverunreinigungen <BG in den Feststoffproben der Regenwasserkanäle (n = 14)

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Acetamidrid	14	< 0,001
Atrazin	14	< 0,0007
Benzotriazol-4-OH	14	< 0,025
Bezafibrat	14	< 0,00025
CBZ-10-OH	14	< 0,008
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	14	< 0,002
Clarithromycin	14	< 0,003
Diclofenac	14	< 0,001

Mikroverunreinigung	Untersuchte Proben (n)	Bestimmungsgrenze (µg/g)
Epoxiconazol	14	n.a.
Furosemid	14	n.a.
Imazalil	14	< 0,004
Imidacloprid	14	n.a.
IPBC	14	n.a.
Isoproturon	14	< 0,001
Lidocain	14	< 0,001
Lamotrigin	14	< 0,0045
Metamitron	14	n.a.
Metazachlor	14	n.a.
Metazachlor ESA	14	n.a.
Metolachlor	14	n.a.
Metolachlor ESA	14	n.a.
Metolachlor OA	14	n.a.
Naproxen	14	n.a.
TDCPP	14	< 0,075
Triclosan	14	< 0,0015
Valsartansäure	14	< 0,005

BG = Bestimmungsgrenze; n.a. = Bestimmungsgrenze nicht bestimmbar da BGs aus positiv quantifizierten Proben errechnet wurden, Wenn keine Positivbefunde vorhanden waren, wurden keine BGs errechnet,

13 organische Mikroverunreinigungen wurden in Feststoffproben der Regenwasserkanäle mit einer Detektionsfrequenz unter 50 % gefunden (Tabelle A 56). Einige Arzneimittel und deren Transformationsprodukte (Carbamazepin, Gabapentin, Gabapentin-lactam, Lamotrigin) fallen in diese Kategorie. Generell weisen die organischen Mikroverunreinigungen in den Regenwasserkanälen eher geringe Detektionsfrequenz und niedrigere Konzentrationen auf.

Tabelle A 56: Mikroverunreinigungen >BG in 5 - 50 % der Feststoffproben der Regenwasserkanäle (n = 14)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Maximum (µg/g)
ATMAC-C18	6	42,9	< 0,150	4,288	6,161
Acesulfam	2	14,3	< 0,0003	0,002	0,002
Carbamazepin	2	14,3	< 0,0002	0,002	0,003
Diclofenac	5	35,7	< 0,002	0,004	0,006
Gabapentin	2	14,3	< 0,015	0,024	0,029
Fenpropimorph	2	14,3	< 0,001	0,001	0,002
Gabapentin-lactam	3	21,4	< 0,004	0,006	0,008
Tetraconazol	4	28,6	< 0,035	0,017	0,026
Triclocarban	5	35,7	< 0,0004	0,001	0,001
Terbuthylazin	7	50	< 0,00015	0,0005	0,001
Thiabendazol	7	42,9	< 0,0008	0,002	0,005
TPPO	4	28,6	< 0,0005	0,005	0,013
Valsartan	5	35,7	< 0,0038	0,008	0,016

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz; n.a. = bei Einzelbestimmungen kein Mittelwert bestimmbar

24 der 62 untersuchten organische Mikroverunreinigungen waren in mehr als 50 % der untersuchten Proben der Regenwasserkanäle quantifizierbar (Tabelle A 57) und neben dem Mittelwert wurde der Median berechnet. Hohe Detektionsfrequenzen und Konzentrationen wurden für einige POrgs (TCPP, TBEP) und QAVs, aber auch Biozide wie Carbendazim, Diuron, OIT und Propiconazol bestimmt. Zudem zeigte der Reifeninhaltsstoff 6PPD-Chinon die höchsten Konzentrationen in den Feststoffen aus Regenwasserkanälen (Kapitel 6.3.5).

Tabelle A 57: Mikroverunreinigungen >BG in mehr als 50 % der Feststoffproben der Regenwasserkanäle (n = 14)

Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Benzotriazol	11	78,6	< 0,015	0,068	0,031	0,383
Benzotriazol-1-OH	9	64,3	< 0,0015	0,017	0,012	0,044
Koffein	14	100	< 0,005	0,032	0,033	0,059

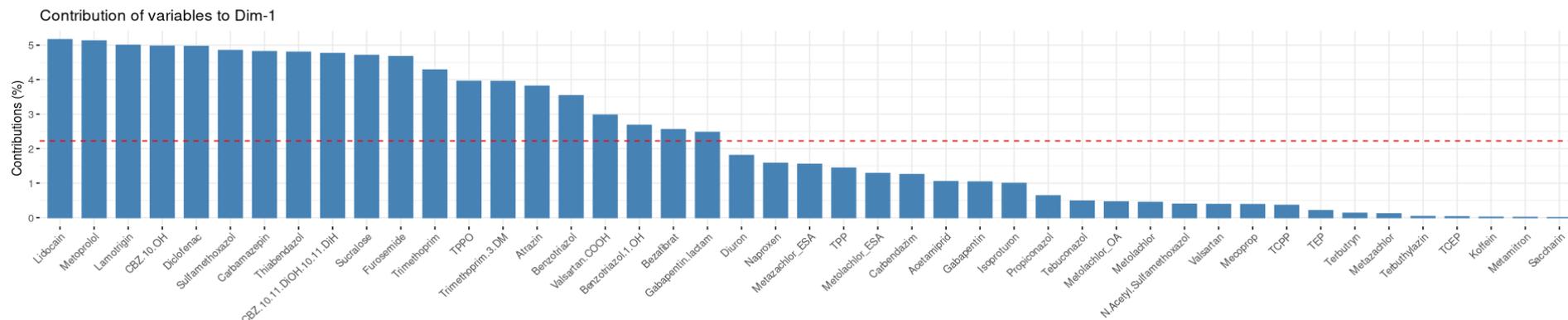
Mikroverunreinigung	Werte > BG	Anteil Werte > BG (DF in %)	BG (µg/g)	Mittelwert (µg/g)	Median (µg/g)	Maximum (µg/g)
Carbendazim	13	92,9	< 0,0015	0,009	0,006	0,020
Diuron	13	92,9	< 0,0003	0,001	0,001	0,001
OIT	13	92,9	< 0,003	0,045	0,025	0,157
Propiconazol	13	92,9	< 0,0005	0,002	0,002	0,007
Mecoprop	10	71,4	< 0,0003	0,004	0,003	0,009
Metoprolol	8	57,1	< 0,0005	0,002	0,001	0,006
TCEP	10	71,4	< 0,001	0,004	0,003	0,011
T CPP	12	85,7	< 0,020	0,376	0,359	0,935
TEP	12	85,7	< 0,010	0,053	0,040	0,157
TBEP	14	100	< 0,04	1,638	0,636	8,721
Terbutryn	13	92,9	< 0,00006	0,003	0,001	0,016
TPP	14	100	< 0,005	0,044	0,044	0,079
TiBP	13	92,9	< 0,003	0,150	0,034	0,626
TnBP	8	57,1	< 0,025	0,189	0,051	0,530
Tebuconazol	10	71,4	< 0,035	0,004	0,003	0,007
6PPD-Chinon	14	100	< 0,020	1,183	1,020	2,793
ATMAC-C18_1	11	78,6	< 0,150	1,458	1,046	4,207
ATMAC-C16	12	85,7	< 0,20	1,055	1,041	2,598
BAC-C12	14	100	< 0,15	5,751	6,412	12,234
BAC-C14	13	92,9	< 0,20	4,666	3,832	12,699
DDAC-C10	13	92,9	< 0,30	9,170	6,416	23,114

BG = Bestimmungsgrenze; DF = Detektionsfrequenz

E Einflussfaktoren auf chemische Profile in Umweltproben

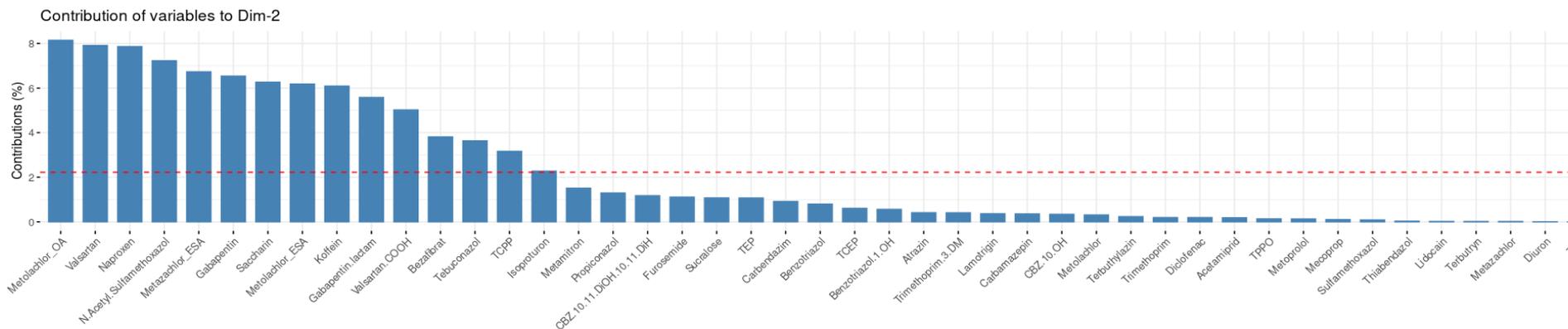
E.1 Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse

Abbildung A 8: Beitrag [%] organischer Mikroverunreinigungen zu Hauptkomponente 1



Quelle: eigene Darstellung, BfG

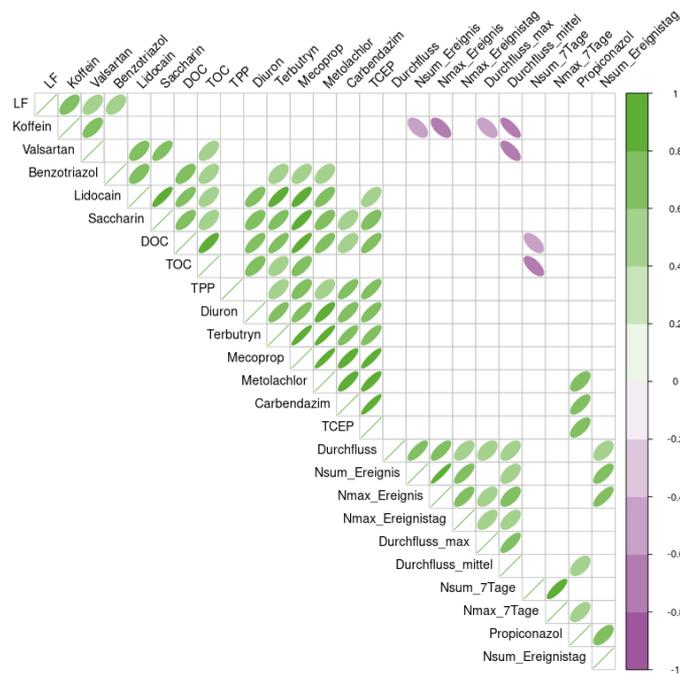
Abbildung A 9: Beitrag [%] organischer Mikroverunreinigungen zu Hauptkomponente 2



Quelle: eigene Darstellung, BfG

E.2 Ergebnisse der Korrelationsanalysen in Regenwasserkanälen

Abbildung A 10: Korrelationsanalysen mit Parametern in Proben des Regenwasserkanals der Region 1

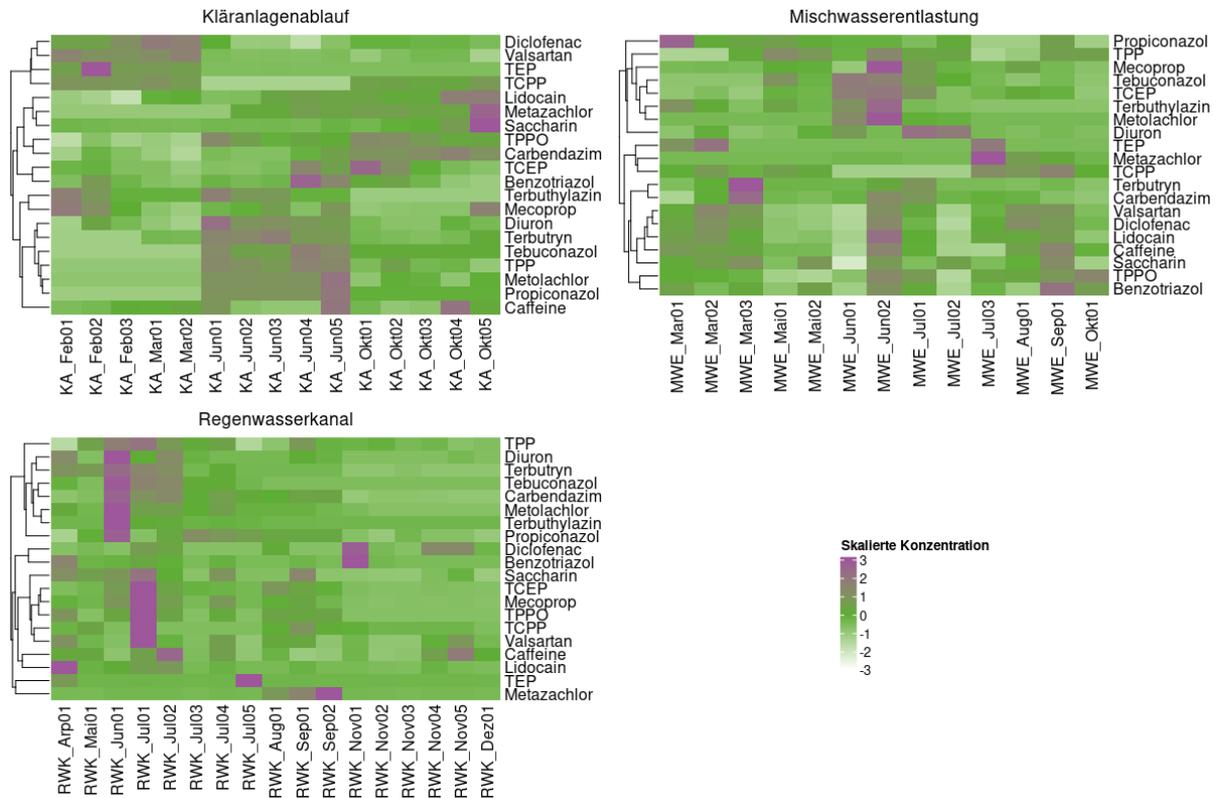


Quelle: eigene Darstellung, BfG

E.3 Heatmap jahreszeitliche Verläufe

Abbildung A 11: Heatmap Konzentrationen ubiquitärer organischer Mikroverunreinigungen aufgeschlüsselt nach Monat und Eintragspfad

Konzentrationen wurden skaliert.

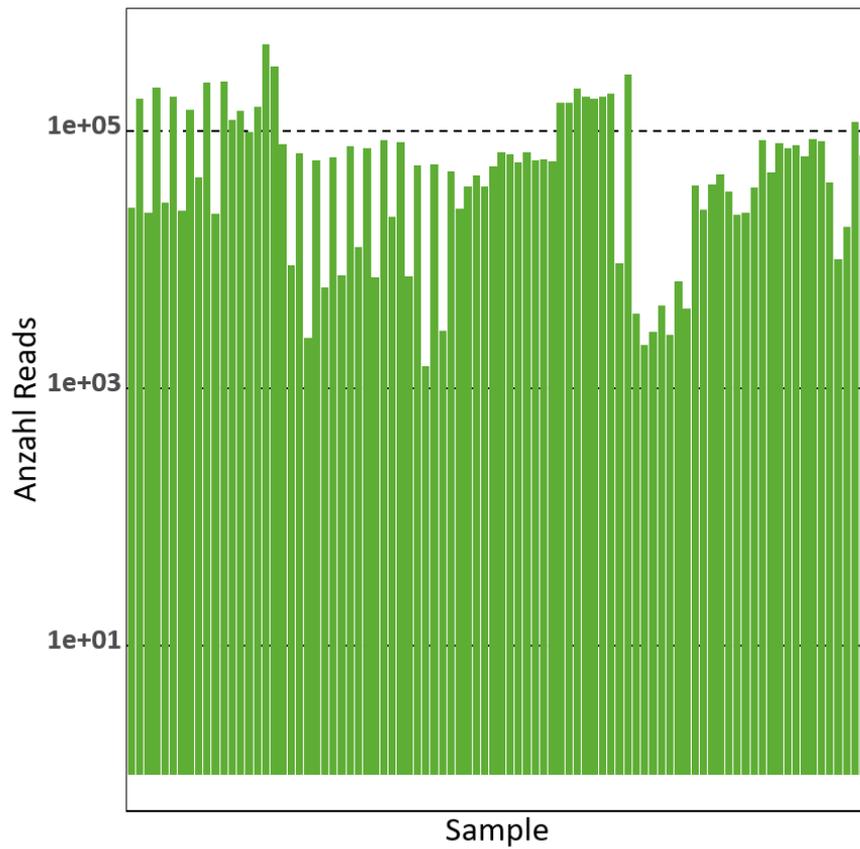


Quelle: eigene Darstellung, BfG

F Molekular- und mikrobiologische Analysen

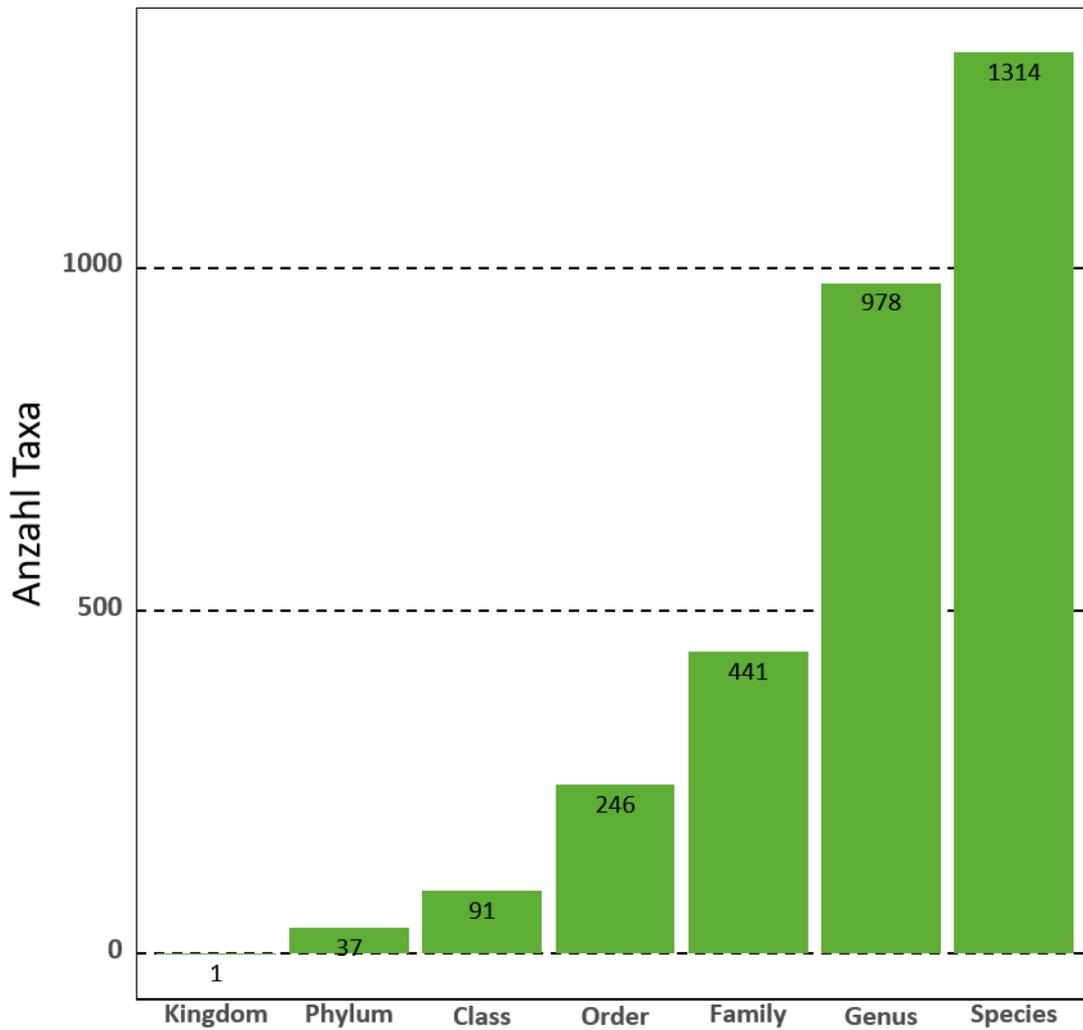
F.1 Bakterielle Gemeinschaften

Abbildung A 12: Anzahl Reads pro Probe



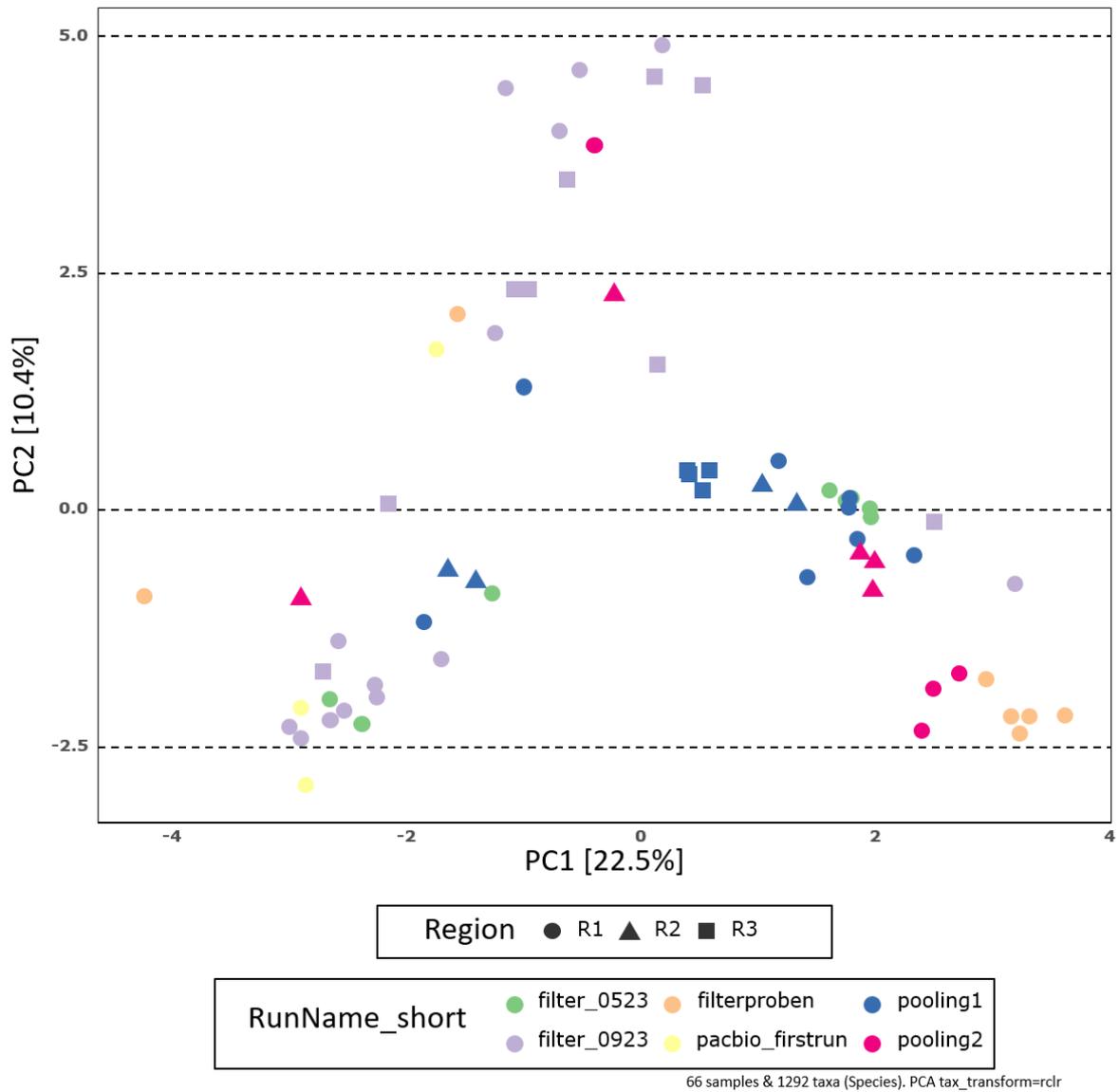
Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 13: Ergebnis der Annotation der 16S Daten mit der SILVA-Datenbank



Quelle: eigene Darstellung, BfG

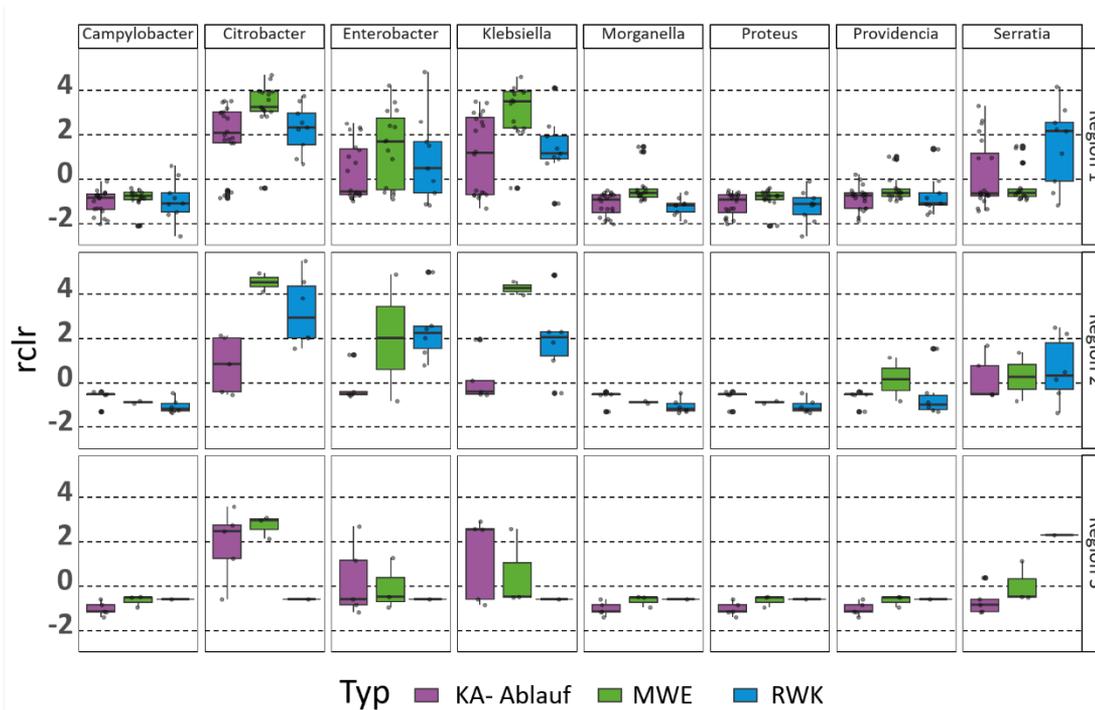
Abbildung A 14: Hauptkomponentenanalyse der Umweltproben basierend auf 16S Daten – Proben markiert nach Bearbeitungsdatum



Quelle: eigene Darstellung, BfG

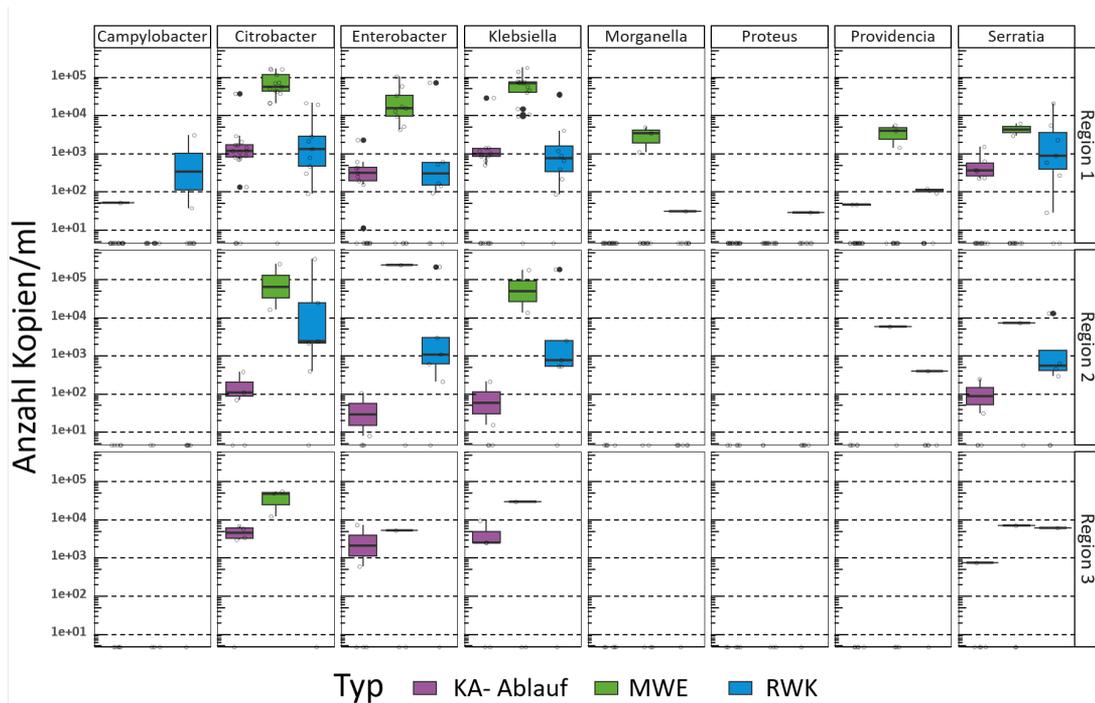
F.2 Vorkommen WHO-priorisierter Gattungen

Abbildung A 15: Abundanz (robust centered log ratio transformiert) klinisch relevanter Gattungen in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 16: Abundanz (Kopien/mL) klinisch relevanter Gattungen in den Umweltproben – aufgeschlüsselt nach Eintragspfad und Region



Quelle: eigene Darstellung, BfG

F.3 Antibiotikaresistente Bakterien

Tabelle A 58: Identifizierte Einzelkolonien auf ESBL-Selektivagar

Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	n
ESBL	Ablauf	1	Citrobacter	Freundii	1
ESBL	Ablauf	1	Escherichia-Shigella	Coli	3
ESBL	Ablauf	1	Escherichia-Shigella		2
ESBL	Mischwasserentlastung	1	Escherichia-Shigella	Coli	1
ESBL	Mischwasserentlastung	1	Escherichia-Shigella		1
ESBL	Mischwasserentlastung	2	Citrobacter	Freundii	1
ESBL	Mischwasserentlastung	2	Klebsiella	Pneumoniae	1
ESBL	Regenwasserkanal	2	Enterobacter	Hormaechei	1

Tabelle A 59: Identifizierte Einzelkolonien auf KPC-Selektivagar

Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	N
KPC	Ablauf	1	Aeromonas	hydrophila	1
KPC	Ablauf	1	Enterobacter	hormaechei	3
KPC	Ablauf	1	Klebsiella	michiganensis	1
KPC	Ablauf	1	Klebsiella	Oxytoca	1
KPC	Ablauf	1	Klebsiella	pneumoniae	5
KPC	Ablauf	1	Kluyvera	Georgiana	1
KPC	Ablauf	1	Kosakonia	Cowanii	1
KPC	Ablauf	1	Kosakonia	radicincitans	1
KPC	Mischwasserentlastung	1	Citrobacter		1
KPC	Mischwasserentlastung	1	Enterobacter	roggenkampii	1
KPC	Mischwasserentlastung	1	Klebsiella	pneumoniae	2
KPC	Mischwasserentlastung	2	Klebsiella	Aerogenes	1
KPC	Regenwasserkanal	1	Enterobacter	hormaechei	1

Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	N
KPC	Regenwasserkanal	2	Aeromonas	hydrophila	1
KPC	Regenwasserkanal	2	Enterobacter	hormaechei	1
KPC	Regenwasserkanal	2	Enterobacter	Kobei	1
KPC	Regenwasserkanal	2	Enterobacter		1
KPC	Regenwasserkanal	2	Klebsiella	Aerogenes	1
KPC	Regenwasserkanal	2	Klebsiella	Variicola	1

Tabelle A 60: Identifizierte Einzelkolonien auf VRE-Selektivagar

Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	N
VRE	Ablauf	1	Enterococcus	Faecium	2
VRE	Mischwasserentlastung	1	Enterobacter	roggenkampii	1
VRE	Mischwasserentlastung	1	Enterococcus	Faecium	8
VRE	Mischwasserentlastung	1	Ochrobactrum		1

Tabelle A 61: Identifizierte Einzelkolonien auf mSCARBA-Selektivagar

Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	N
mSCARBA	Ablauf	1	Citrobacter	amalonaticus	1
mSCARBA	Ablauf	1	Enterobacter	Cloacae	1
mSCARBA	Ablauf	1	Enterobacter	Hormaechei	3
mSCARBA	Ablauf	1	Enterobacter	roggenkampii	2
mSCARBA	Ablauf	1	Enterobacter		1
mSCARBA	Ablauf	1	Klebsiella	michiganensis	1
mSCARBA	Ablauf	1	Klebsiella	Pneumoniae	4
mSCARBA	Ablauf	1	Klebsiella	Variicola	1
mSCARBA	Ablauf	1	Kluyvera	Ascorbata	2
mSCARBA	Ablauf	1	Kosakonia	Sacchari	1

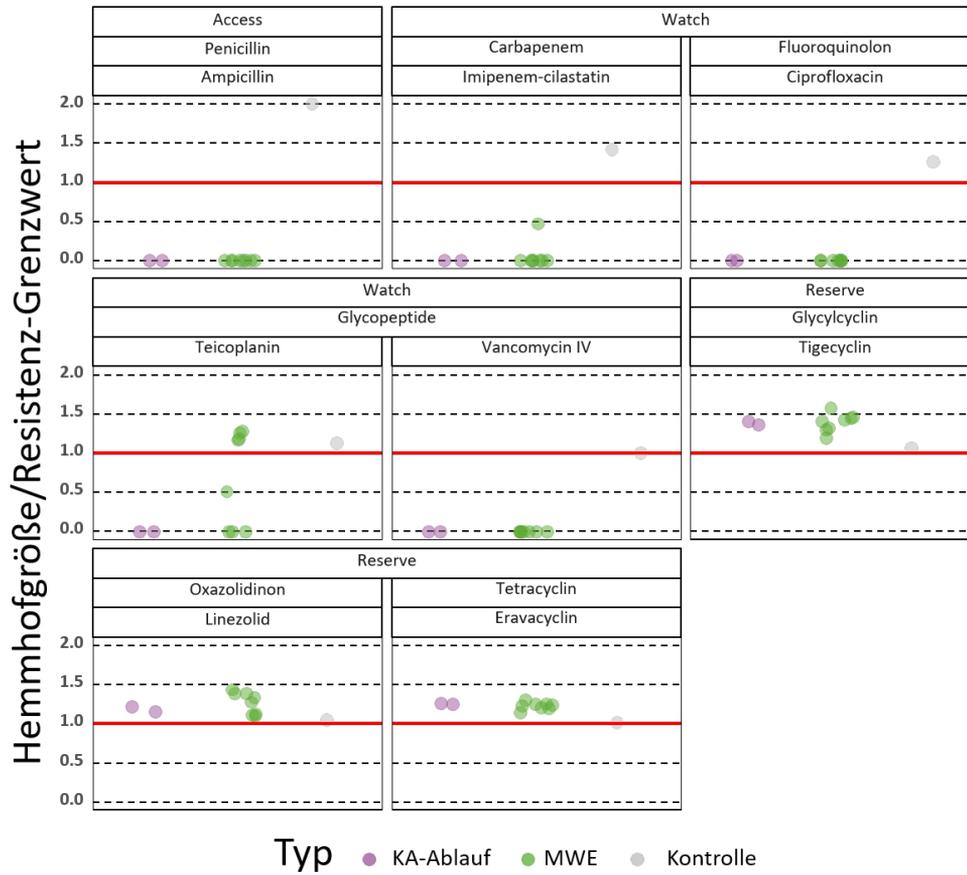
Agar	Eintragspfad	Region	Genus	Spezies	N
mSCARBA	Mischwasserentlastung	1	Citrobacter	amalonaticus	1
mSCARBA	Mischwasserentlastung	1	Citrobacter		1
mSCARBA	Mischwasserentlastung	1	Enterobacter	Hormaechei	2
mSCARBA	Mischwasserentlastung	1	Klebsiella	Pneumoniae	1
mSCARBA	Mischwasserentlastung	1	Raoultella	ornithinolytica	1
mSCARBA	Mischwasserentlastung	2	Klebsiella	Pneumoniae	2
mSCARBA	Regenwasserkanal	1	Escherichia-Shigella	Marmotae	1
mSCARBA	Regenwasserkanal	1	Klebsiella	Variicola	1
mSCARBA	Regenwasserkanal	1	Raoultella	ornithinolytica	1
mSCARBA	Regenwasserkanal	2	Enterobacter		2

Tabelle A 62: Probevolumen und Verdünnung für Kultivierung auf Selektivagar

Selektivagar	ESBL	KPC	mSCARBA	VRE
MWE – Unverdünnte Probe	250 µL	100 µL	250 µL	250 µL
MWE – Verd,; 1 zu 10	250 µL	250 µL	250 µL	250 µL
MWE – Verd,; 1 zu 100	250 µL	250 µL	250 µL	250 µL
KA – Unverdünnte Probe	250 µL	100 µL	250 µL	1000 µL
RWK – Unverdünnte Probe	250 µL	250 µL	500 µL	1000 µL

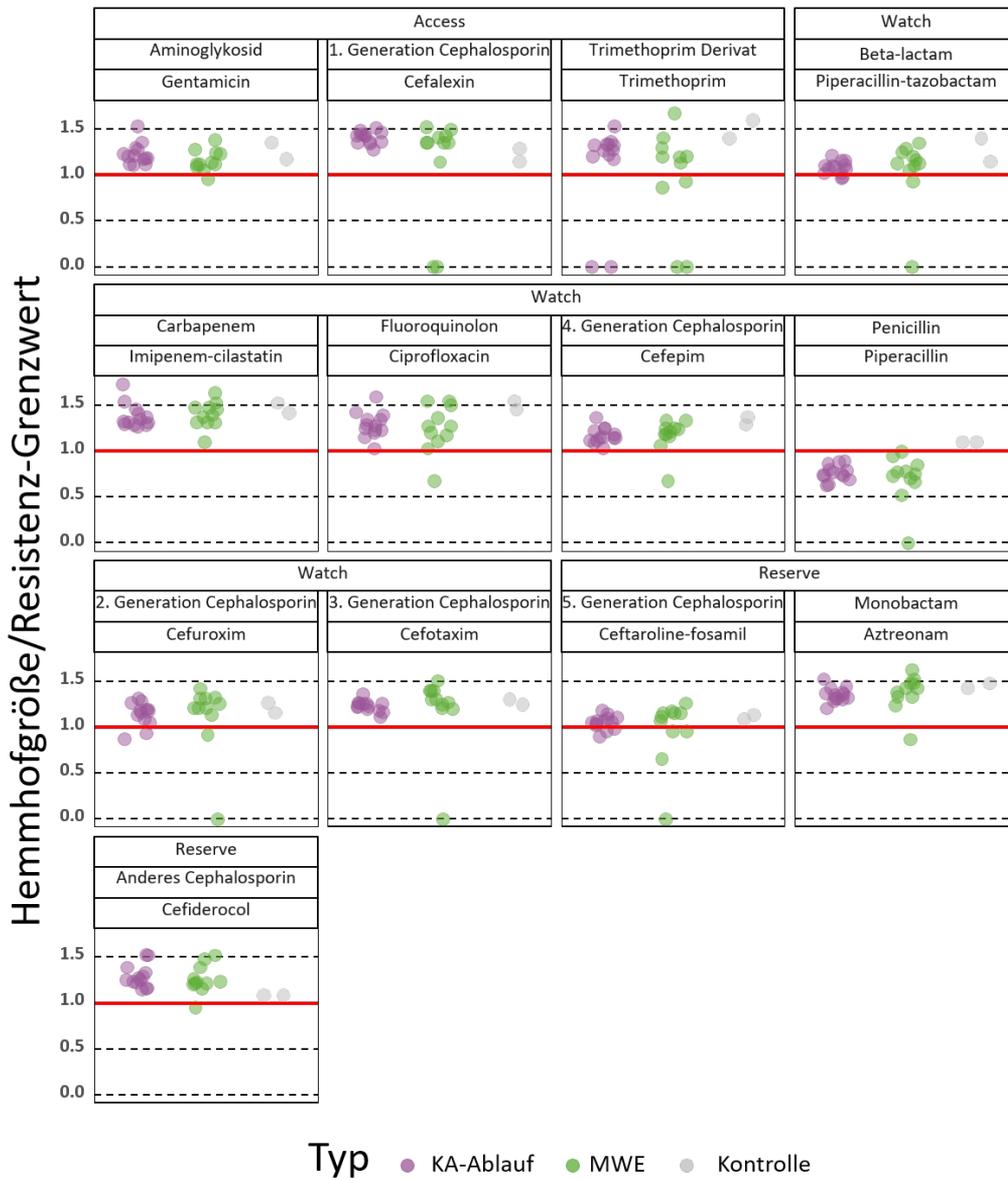
F.4 Antibiogramme

Abbildung A 17: Ergebnisse der Antibiogramme mit *E. faecium* Kolonien



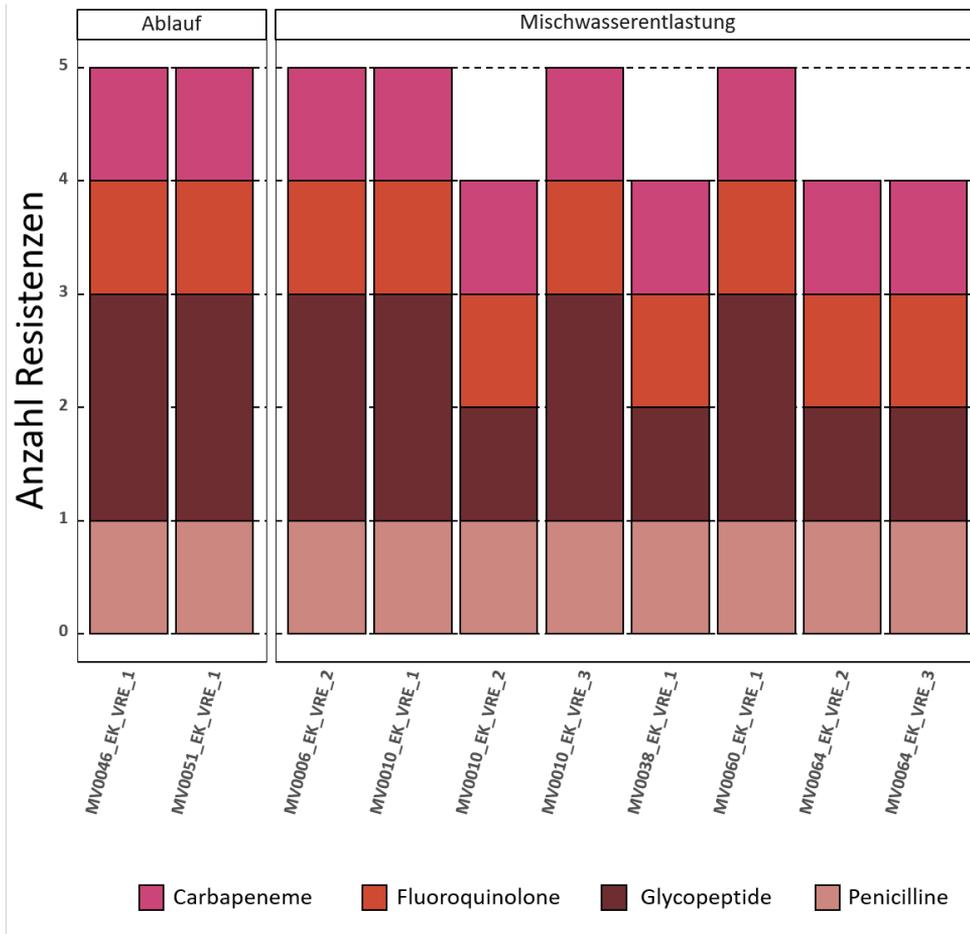
Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 18: Ergebnisse der Antibiogramme mit *K. pneumoniae* Kolonien



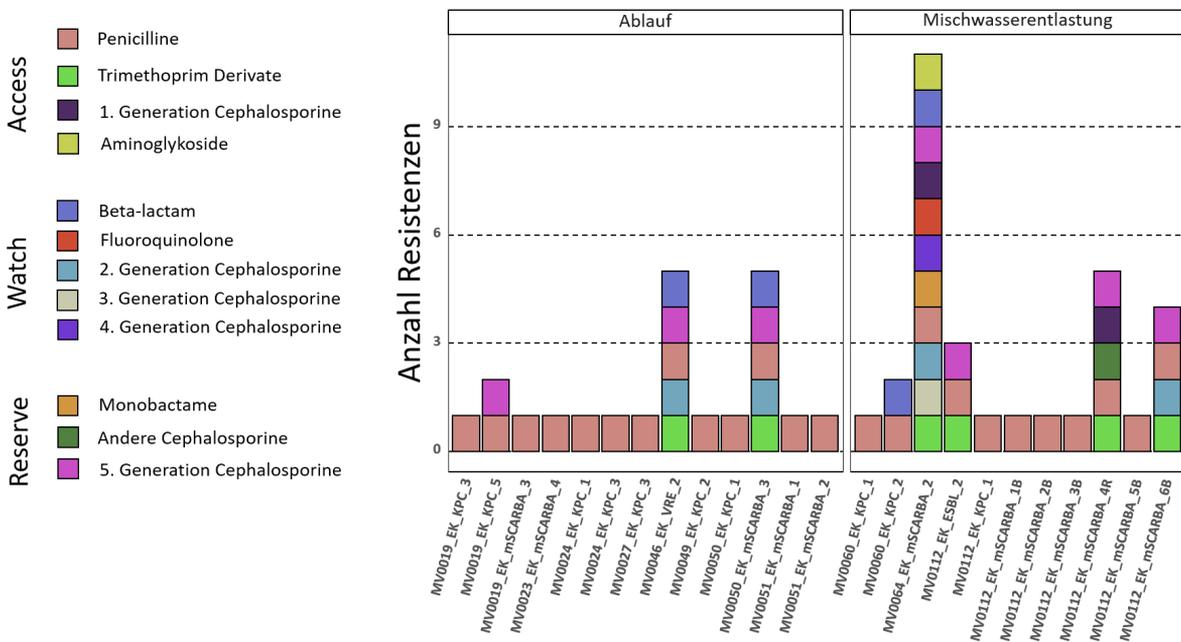
Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 19: Multiresistenzen in *E. faecium* Kolonien



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 20: Multiresistenzen in *K. pneumoniae* Kolonien



Quelle: eigene Darstellung, BfG

G Frachtberechnungen

G.1 Standortspezifische Konzentrationen (SMCs) für Mikroverunreinigungen und Metalle

Tabelle A 63: Standortspezifische mittlere Konzentrationen für Metalle

Die Konzentrationen sind in mg/L für Metalle in der Gesamtprobe der wässrigen Phase angegeben. Ein Bindestrich bedeutet, dass eine SMC nicht berechnet werden konnte.

Substanz	Region 1 – KA (n = 3)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10)	Region 3– KA (n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Aluminium (gesamt)	0,030	1,764	1,285	0,010	2,627	2,326	0,087	1,492	5,720
Arsen (gesamt)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002
Blei (gesamt)	-	0,008	0,006	-	0,015	0,013	-	-	-
Cadmium (gesamt)	-	0,00011	0,00	-	0,0001	-	-	0,007	0,019
Chrom (gesamt)	-	0,004	0,003	0,014	0,005	0,007	-	0,0001	-
Eisen (gesamt)	0,282	1,354	0,804	0,35	1,745	1,861	0,206	1,028	3,572
Kupfer (gesamt)	0,003	0,023	0,019	0,004	0,033	0,024	0,002	0,029	0,019
Mangan (gesamt)	0,067	0,058	0,033	0,060	0,067	0,097	0,057	0,037	0,083
Nickel (gesamt)	0,004	0,003	0,002	0,005	0,003	0,004	0,007	0,003	0,005
Silber (gesamt)	-	0,00015	-	-	0,001	-	-	-	-
Zink (gesamt)	0,020	0,176	0,223	0,02	0,141	0,177	0,020	0,212	0,399

Substanz	Region 1 – KA (n = 3)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10)	Region 3– KA (n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Aluminium (gelöst)	-	0,074	0,041	-	0,025	0,043	0,030	0,026	0,054
Eisen (gelöst)	0,084	0,128	0,027	0,11	0,049	0,080	0,043	0,046	0,070
Chrom (gelöst)	-	-	-	0,019	-	-	-	-	-
Kupfer (gelöst)	0,002	0,007	0,007	0,001	0,008	0,007	0,001	0,010	0,006
Mangan (gelöst)	0,055	0,030	-	0,06	-	-	0,038	-	0,014
Nickel (gelöst)	0,004	0,001	-	0,005	-	-	0,003	-	-
Zink (gelöst)	0,012	0,086	0,147	-	0,05	0,058	0,010	0,089	0,189

Tabelle A 64: Standortsspezifische mittlere Konzentrationen für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

Die Konzentrationen für PAKs sind in µg/L angegeben und in der wässrigen Phase bestimmt. Ein Bindestrich bedeutet, dass eine SMC nicht berechnet werden konnte.

Substanz	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n=5)	Region 2 - RWK (n=9)
Acenaphthen	-	-	-
Naphthalin	0,027	-	-
Fluoren	0,011	-	--
Phenanthren	0,047	0,016	0,028
Fluoranthren	0,070	0,022	0,052
Pyren	0,057	0,016	0,044
Benz(a)anthracen	0,014	-	-
Chrysen	0,022	-	0,029
Benz(a)pyren	0,009	-	-
Benzo(b)fluoranthren	0,017	-	0,028
Benzo(ghi)perylen	0,008	-	-

Tabelle A 65: Standortspezifische mittlere Konzentrationen für ubiquitäre organische Mikroverunreinigungen

Die Konzentrationen für organische Mikroverunreinigungen sind in µg/L angegeben und in der wässrigen Phase bestimmt. Ein Bindestrich bedeutet, dass eine SMC nicht berechnet werden konnte. AB = Antibiotika die mit der unter 5.1.2.4.1 beschriebenen Methode bestimmt wurden.

Substanz	Region 1 – KA (n = 15)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10; AB n = 5)	Region 3– KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Clarithromycin	0,128	0,039	-	0,303	0,019	0,001	0,040	0,012	-
Erythromycin	0,097	0,013	-	0,408	0,020	-	0,052	0,002	-
Roxithromycin	0,013	0,004	-	0,107	-	-	0,023	0,001	-
Clindamycin	0,154	0,022	-	0,340	0,016	-	0,140	0,005	-
Cefuroxim	-	0,406	-	-	-	-	-	-	-
Cefpodoxim	-	-	-	-	-	-	-	0,017	-
Ciprofloxacin	0,038	0,029	-	-	-	-	0,046	-	-
Doxycyclin	-	120,2	-	-	-	-	-	-	-
N-Acetyl- Sulfamethoxazol	-	0,273	0,119	-	0,031	-	0,264	0,067	-
Ofloxacin	-	0,078	-	-	-	-	0,073	0,022	-
Sulfadiazin	0,240	0,085	-	0,243	-	-	0,189	0,038	0,010
Sulfamethoxazol	0,782	0,106	-	0,329	0,010	-	0,504	0,014	-
Sulfapyridin	-	0,045	-	-	0,016	-	0,129	0,009	0,002

Substanz	Region 1 – KA (n = 15)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10; AB n = 5)	Region 3– KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Trimethoprim	0,376	0,081	-	0,137	0,009	-	0,220	0,013	-
Trimethoprim-3-DM	0,043	0,011	-	0,049	-	-	0,025	-	-
Acetamidiprid	0,014	-	-	-	-	-	0,005	-	-
Atrazin	0,008	0,002	-	0,002	-	-	0,001	-	-
Benzotriazol	11,668	2,398	-	1,806	1,061	0,316	16,161	0,349	0,072
Benzotriazol-1-OH	0,201	-	-	-	-	-	0,179	-	-
Bezafibrat	0,156	0,080	-	0,049	0,006	-	0,071	0,012	-
Koffein	0,129	20,499	0,358	0,132	3,516	1,007	0,076	3,623	0,423
Carbendazim	0,066	0,017	0,030	-	0,012	-	0,029	0,046	0,034
Carbamazepin	1,109	0,215	-	1,263	0,050	-	0,500	0,070	-
CBZ-10-11-DiOH-10- 11-DiH	1,714	0,229	-	2,334	0,045	-	1,061	0,064	-
CBZ-10-OH	1,312	0,194	-	0,588	0,040	-	0,895	0,116	-
Diclofenac	3,405	0,504	0,009	1,811	0,164	0,013	2,887	0,272	-
Diuron	0,014	0,012	0,006	0,013	0,013	0,004	0,012	0,009	0,002
Furosemid	0,353	0,081	-	0,123	0,012	-	0,304	0,031	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 15)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10; AB n = 5)	Region 3– KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Gabapentin	2,167	2,076	-	0,471	0,429	0,160	0,769	0,622	-
Gabapentin-lactam	0,538	0,006	-	1,491	0,006	-	0,110	0,003	-
Isoproturon	0,024	0,014	-	-	-	-	0,018	0,023	-
Lamotrigin	2,432	0,187	-	2,219	-	-	2,162	0,102	-
Lidocain	0,385	0,056	0,002	0,283	0,013	0,001	0,311	0,036	0,003
Mecoprop	0,037	0,111	0,163	0,013	0,097	0,115	0,034	0,138	0,013
Metazachlor	0,001	0,002	0,005	0,001	0,002	0,003	0,001	0,081	0,014
Metazachlor ESA	-	-	-	0,127	-	-	0,011	-	-
Metolachlor	-	-	0,008	0,006	0,024	0,018	0,001	0,008	-
Metolachlor ESA	0,020	0,003	-	0,127	0,001	-	0,011	-	-
Metolachlor OA	-	-	-	0,042	-	-	-	-	-
Metoprolol	2,424	0,471	-	2,540	0,165	0,009	1,700	0,199	-
Naproxen	0,402	0,369	-	0,041	0,101	-	0,277	0,124	-
Propiconazol	0,002	0,010	0,007	0,004	0,007	-	0,005	0,009	-
Saccharin	1,057	6,602	0,142	0,257	0,968	0,149	0,215	1,243	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 15)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 - RWK (n=17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 - RWK (n=10; AB n = 5)	Region 3– KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Sucralose	31,403	5,162	-	44,102	1,145	0,222	23,351	1,689	-
TCEP	0,127	0,105	0,073	0,213	0,082	0,081	0,100	0,113	0,355
T CPP	1,062	0,561	0,382	-	-	-	1,122	1,553	0,766
Tebuconazol	0,004	0,006	-	0,0281	0,004	0,004	0,014	0,009	-
TEP	3626	1,452	1,329	0,703	1,104	0,351	0,205	0,186	0,098
Terbutylazin	0,002	0,008	0,010	0,014	0,013	0,011	-	0,003	-
Terbutryn	0,021	0,016	0,009	0,0282	0,021	0,017	0,017	0,013	-
Thiabendazol	0,019	0,003	-	0,012	-	-	0,020	0,004	-
TPP	0,011	0,057	0,055	0,009	0,159	0,086	0,014	0,057	0,151
TPPO	0,290	0,039	-	0,093	0,012	0,014	0,357	0,033	0,022
Valsartan	0,775	1,494	0,270	0,115	0,502	0,019	2,004	1,341	-
Valsartansäure	3,411	0,015	-	9,310	0,051	-	3,722	0,014	-

Tabelle A 66: Standortspezifische Konzentrationen ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Schwebstoffen (SMC_{Fest}) aus Umweltproben

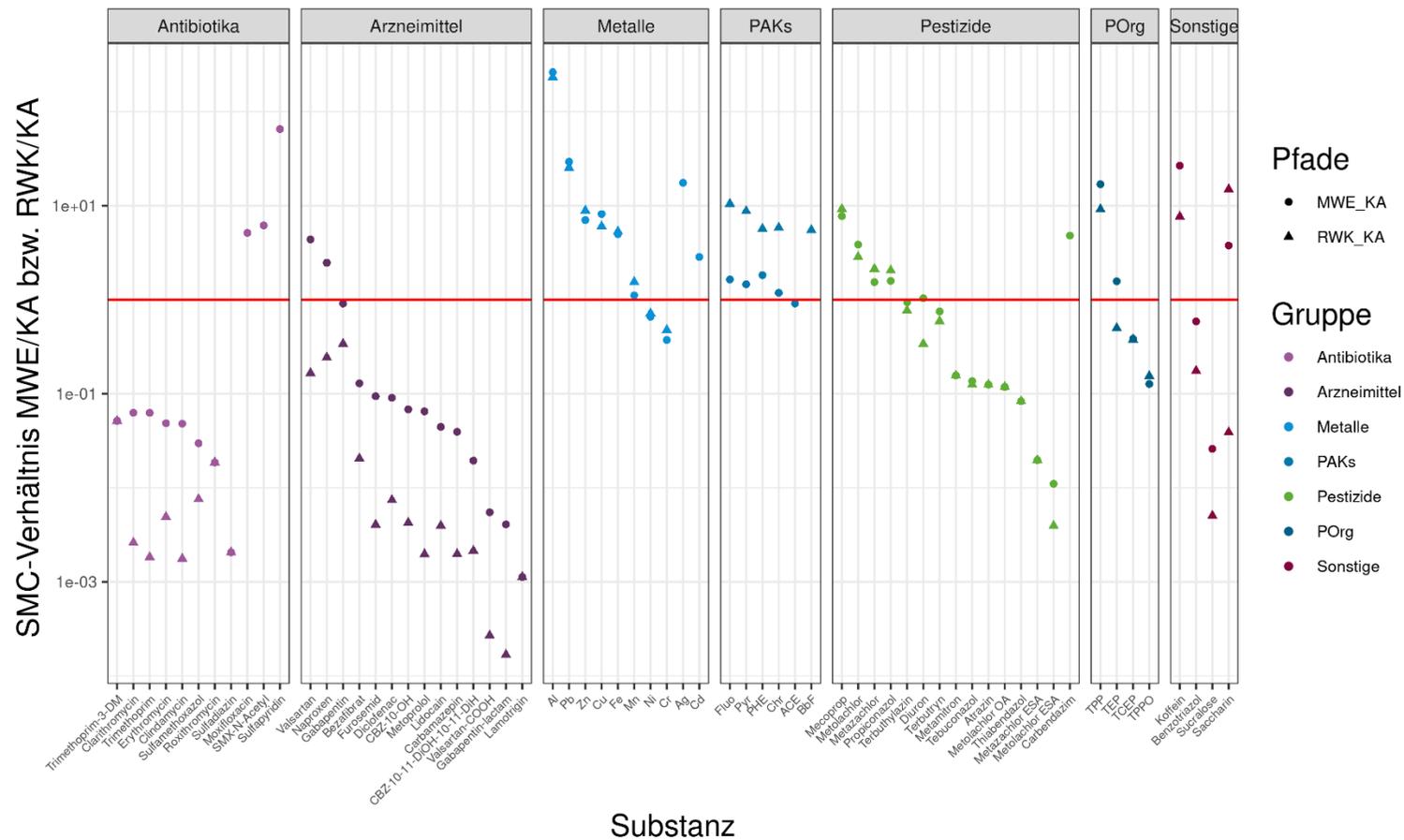
Die Konzentrationen wurden in abfiltrierten Schwebstoffen bestimmt und auf die ungefilterte, wässrige Probe umgerechnet. Konzentrationen sind in ng/L angegeben.

Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n =1)	Region 3 - RWK (n=2)
Acesulfam	0,002	0,075	0,003	n.a.	-	0,001	-
Atrazin	-	0,049	-	n.a.	-	-	-
Benzotriazol	0,86	3,51	0,19	n.a.	-	0,19	4,21
Benzotriazol-1-OH	-	2,75	-	n.a.	0,69	0,003	0,41
Bezafibrat	-	0,03	-	n.a.	-	0,003	-
Koffein	0,26	8,64	0,78	n.a.	2,76	0,06	1,93
Carbendazim	0,05	0,25	0,34	n.a.	0,36	0,05	0,35
Carbamazepin	0,05	0,34	-	n.a.	-	0,10	-
Clarithromycin	-	0,30	-	n.a.	-	0,10	-
Diclofenac	0,18	0,51	-	n.a.	0,17	0,13	-
Diuron	0,003	0,35	0,01	n.a.	0,06	0,001	0,04
Gabapentin	0,12	1,17	-	n.a.	-	-	-
Gabapentin- lactam	0,04	0,24	0,10	n.a.	-	0,11	-
Lamotrigin	0,17	-	-	n.a.	-	0,16	-
Mecoprop	-	0,08	0,08	n.a.	0,08	-	-
Metoprolol	0,11	1,2	0,01	n.a.	0,01	0,15	0,09
OIT	0,40	2,37	0,24	n.a.	2,65	-	7,45
Propiconazol	0,01	0,11	0,03	n.a.	0,10	0,01	0,08
Sulfamethoxazol	0,18	-	-	n.a.	-	0,08	-
TBEP	8,92	84,70	39,31	n.a.	73,19	32,0	32,14
TCEP	0,03	-	-	n.a.	0,25	0,01	0,26
TCPP	0,78	42,76	-	n.a.	30,80	-	8,39

Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n =1)	Region 3 - RWK (n=2)
TEP	0,11	12,15	0,35	n.a.	4,82	-	1,72
Tebuconazol	-	-	0,06	n.a.	0,24	0,01	0,21
Terbuthylazin	-	-	-	n.a.	0,03	-	-
Terbutryn	0,01	0,27	0,01	n.a.	0,15	-	0,01
Thiabendazol	-	-	-	n.a.	0,04	-	-
Triclocarban	0,01	0,29	-	n.a.	0,02	-	-
Triclosan	-	0,77	-	n.a.	-	-	-
TIBP	1,13	-	10,82	n.a.	3,82	0,65	4,42
TnBP	0,94	-	9,20	n.a.	2,63	0,27	2,94
TPP	0,06	6,46	0,31	n.a.	4,79	0,06	3,54
TPPO	-	0,16	-	n.a.	-	-	0,18
Trimethoprim	0,02	0,45	-	n.a.	-	-	-
Valsartan	0,08	4,23	0,13	n.a.	-	0,04	-
Valsartansäure	0,20	-	-	n.a.	-	0,57	-
6PPD-Chinon	0,12	41,16	20,20	n.a.	77,28	-	207,63
DDAC-C10	40,17	7017,84	281,3	n.a.	429,55	53,26	67,81
BAC-C12	10,71	4610,04	222,67	n.a.	509,21	20,01	70,00
BAC-C14	17,15	2305,03	225,14	n.a.	274,30	21,41	39,81
ATMAC-C16	5,23	899,26	33,11	n.a.	64,04	3,59	34,93
ATMAC-C18	34,47	-	-	n.a.	-	-	254,99
ATMAC-C18-1	7,54	464,04	5,37	n.a.	112,18	-	102,20
Ciprofloxacin	7,17	76,29	-	4,14	9,78	-	n.a.
Doxycycline	1,61	85,98	-	2,84	44,86	-	n.a.
Enrofloxacin	-	-	-	-	3,25	-	n.a.
Moxifloxacin	0,68	3,52	-	0,34	-	-	n.a.

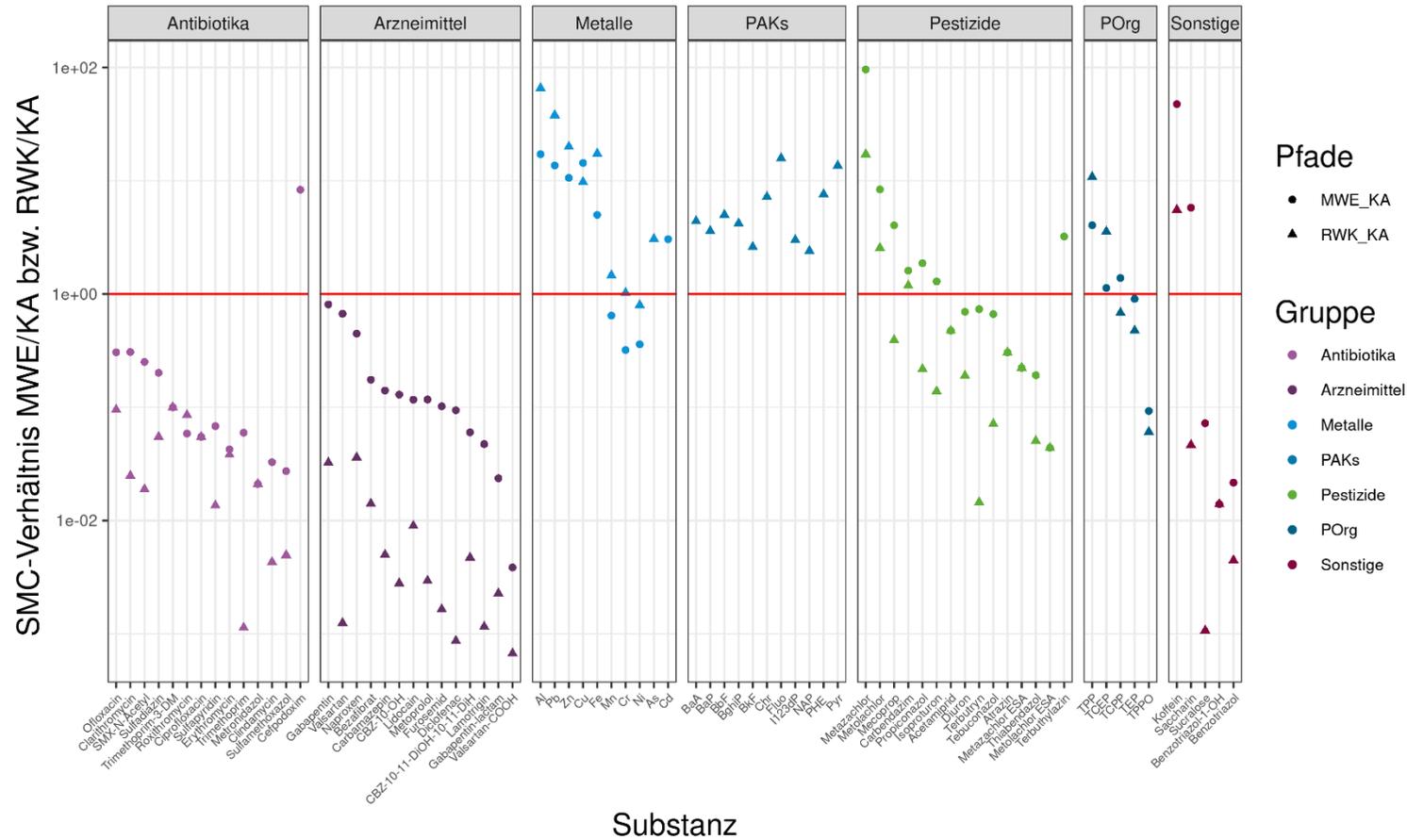
Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n =1)	Region 3 - RWK (n=2)
Ofloxacin	1,05	10,84	-	0,61	0,48	-	n.a.
Sulfapyridin	0,24	-	-	0,31	-	-	n.a.
Tetracyclin	6,86	140,99	-	8,46	32,25	-	n.a.

Abbildung A 21: Verhältnis standortspezifischer mittlerer Konzentrationen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen in Region 2



Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung A 22: Verhältnis standortspezifischer mittlerer Konzentrationen in Mischwasserentlastungen bzw. Regenwasserkanälen und Kläranlagenabläufen in Region 3



Quelle: eigene Darstellung, BfG

G.2 Jahresfrachten für Metalle und organische Mikroverunreinigungen

Tabelle A 67: Jahresfrachten für ubiquitäre Metalle [kg]

Substanz	Region 1 – KA (n = 3)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Aluminium (gesamt)	278,7	784,1	109,9	47,8	346,5	933,7	1739,1	189,5	248,7
Arsen (gesamt)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Blei (gesamt)	-	3,6	0,5	-	2,0	5,2	-	-	-
Cadmium (gesamt)	-	0,05	-	-	0,01	-	-	0,9	0,8
Chrom (gesamt)	-	1,8	0,2	66,9	0,7	2,8	-	0,01	-
Eisen (gesamt)	2619,8	601,9	68,7	1672,9	230,2	747,0	4117,8	130,5	155,3
Kupfer (gesamt)	27,9	10,2	1,6	19,1	4,4	9,6	40,0	3,7	0,8
Mangan (gesamt)	622,4	25,8	2,9	286,8	8,8	38,9	1139,4	4,7	3,6
Nickel (gesamt)	37,2	1,3	0,2	23,9	0,4	1,6	139,9	0,4	0,2
Silber (gesamt)	-	0,06	-	-	0,1	-	-	-	-
Zink (gesamt)	185,8	78,2	19,1	95,6	18,6	71,1	399,8	26,9	17,4
Aluminium (gelöst)	-	32,9	3,5	-	3,3	17,3	599,7	3,3	2,3
Chrom (gelöst)	-	-	-	90,8	-	-	-	-	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 3)	Region 1 – MWE (n = 16)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 1)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 4)
Eisen (gelöst)	780,4	56,9	2,3	525,8	6,5	32,1	859,5	5,9	3,0
Kupfer (gelöst)	18,6	3,1	0,6	4,8	1	2,9	20,0	1,3	0,3
Mangan (gelöst)	510,9	13,3	-	286,8	-	-	759,6	-	0,6
Nickel (gelöst)	37,2	0,4	-	23,9	-	-	60,0	-	-
Zink (gelöst)	111,5	38,2	12,6	-	6,6	23,1	199,9	11,3	8,2

Tabelle A 68: Jahresfrachten für ubiquitäre PAKs [g]

Substanz	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 – RWK (n = 5)	Region 2 – RWK (n = 9)
Naphthalin	12,1	-	-
Fluoren	4,9	-	-
Phenanthren	21,0	1,3	11,8
Fluoranthren	31,3	1,9	21,0
Pyren	25,5	1,4	17,6
Benz(a)anthracen	6,4	-	-
Chrysen	9,8	-	11,7
Benz(a)pyren	4,2	-	-
Benzo(b)fluoranthren	7,7	-	-
Benzo(ghi)perylen	3,5	-	-

Tabelle A 69: Jahresfrachten für ubiquitäre organische Mikroverunreinigungen [kg] (in der wässrigen Phase)

AB = Antibiotika die mit der unter 5.1.2.4.1 beschriebenen Methode bestimmt wurden. (AB n = 2)

Substanz	Region 1 – KA (n = 16)	Region 1 – MWE (n = 15)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 3)
Clarithromycin	1,191	0,017	-	1,450	0,003	0,0003	0,803	0,002	-
Erythromycin	0,904	0,006	-	1,948	0,003	-	1,047	0,0003	-
Roxithromycin	0,123	0,002	-	0,513	-	-	0,468	0,0002	-
Clindamycin	1,426	0,010	-	1,625	0,002	-	2,789	0,001	-
Cefuroxim	-	0,180	-	-	-	-	-	-	-
Cefpodoxim	-	-	-	-	-	-	-	0,002	-
Ciprofloxacin	0,350	0,013	-	-	-	-	0,912	-	-
Doxycyclin	-	0,053	-	-	-	-	-	-	-
Metronidazol	0,358	-	-	-	-	-	1,426	-	-
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	1,124	0,122	-	-	-	-	5,284	0,008	-
Ofloxacin	-	0,034	-	-	-	-	1,467	0,003	-
Sulfadiazin	2,233	0,038	-	1,162	-	-	3,779	0,005	0,001
Sulfamethoxazol	7,268	0,047	-	1,574	0,001	-	10,076	0,002	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 16)	Region 1 – MWE (n = 15)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 3)
Sulfapyridin	-	0,020	-	-	0,002	-	2,579	0,001	0,0002
Trimethoprim	3,495	0,036	-	0,665	0,001	-	4,406	0,002	-
Trimethoprim-3-DM	0,395	0,005	-	0,232	-	-	0,500	-	-
Acetamiprid	0,134	-	-	-	-	-	0,105	-	-
Atrazin	0,071	0,001	0,074	0,010	-	-	0,016	-	-
Benzotriazol	108,4	1,066	0,008	8,632	0,140	0,127	323,049	0,044	-
Benzotriazol-1-OH	1,867	-	-	-	-	-	3,579	-	-
Bezafibrat	1,451	0,036	-	0,233	0,001	-	1,418	0,002	-
Koffein	1,199	9,112	0,031	0,629	0,464	0,404	1,527	0,460	0,054
Carbendazim	0,616	0,008	0,003	-	0,002	-	0,575	0,006	0,004
Carbamazepin	10,300	0,096	-	6,023	0,007	-	10,004	0,009	-
CBZ-10-11-DiOH-10-11-DiH	15,921	0,102	-	11,158	0,006	-	21,209	0,008	-
CBZ-10-OH	12,18	0,086	-	2,810	0,005	-	17,892	0,0015	-
Diclofenac	31,63	0,224	0,001	8,656	0,022	0,005	57,711	0,034	-
Diuron	0,126	0,005	0,001	0,061	0,002	0,002	0,243	0,001	0,0003

Substanz	Region 1 – KA (n = 16)	Region 1 – MWE (n = 15)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 3)
Furosemid	3,277	0,036	-	0,590	0,002	-	6,071	0,004	-
Gabapentin	20,134	0,923	-	2,252	0,057	0,064	15,371	0,079	-
Gabapentin-lactam	4,993	0,003	-	7,124	0,001	-	2,196	0,0003	-
Isoproturon	0,222	0,006	-	-	-	-	0,361	0,003	-
Lamotrigin	22,593	0,083	-	10,608	-	-	43,211	0,013	-
Lidocain	3,576	0,025	0,0002	1,354	0,002	0,0004	6,223	0,005	0,0004
Mecoprop	0,342	0,049	0,014	0,060	0,013	0,046	0,682	0,017	0,002
Metazachlor	0,008	0,001	0,0004	0,006	0,0003	0,001	0,017	0,010	0,002
Metazachlor ESA	0,218	-	-	0,606	-	-	0,224	-	-
Metolachlor	-	-	0,001	0,030	0,003	0,007	0,020	0,001	-
Metolachlor ESA	0,184	0,001	-	0,606	0,0002	-	0,228	-	-
Metolachlor OA	-	-	-	0,202	-	-	-	-	-
Metoprolol	22,516	-	-	12,141	0,022	-	33,983	0,025	-
Naproxen	3,734	0,164	-	0,196	0,013	-	5,538	0,016	-
Propiconazol	0,021	0,005	0,001	0,020	0,001	0,003	0,092	0,001	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 16)	Region 1 – MWE (n = 15)	Region 1 – RWK (n = 17)	Region 2 – KA (n = 5)	Region 2 – MWE (n = 3)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 – KA (n = 5; AB n = 2)	Region 3 – MWE (n = 6)	Region 3 – RWK (n = 3)
Saccharin	9,815	2,935	0,012	1,229	0,128	-	4,297	0,158	-
Sucralose	291,371	2,295	-	210,797	0,151	0,089	10,076	0,214	-
TCEP	1,178	0,047	0,006	1,020	0,011	0,032	1,992	0,014	0,045
TCP	9,861	0,249	0,033	-	-	-	22,421	0,197	0,097
Tebuconazol	0,038	0,003	-	0,134	0,001	0,001	0,280	0,001	-
TEP	33,681	0,646	0,114	3,360	-	-	4,100	0,024	0,012
Terbutylazin	0,021	0,004	0,001	0,066	0,002	0,004	-	0,0004	-
Terbutryn	0,191	0,007	0,001	0,135	0,003	0,007	0,344	0,002	-
Thiabendazol	0,177	0,001	-	0,057	-	-	0,396	0,001	-
TPP	0,099	0,025	0,005	0,045	0,021	0,035	0,280	0,007	0,019
TPPO	2,692	0,017	-	0,446	0,002	0,006	7,127	0,004	0,003
Valsartan	7,197	0,664	0,023	0,548	0,066	0,008	40,066	0,170	-
Valsartansäure	31,687	0,007	-	44,502	0,007	-	74,394	0,002	-

Tabelle A 70: Jahresfrachten ubiquitärer Mikroverunreinigungen in Schwebstoffen

Die Frachten sind in g angegeben und wurden in abfiltrierten Schwebstoffen bestimmt.

Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 - RWK (n=2)
Acesulfam	0,020	0,033	0,003	-	-
Atrazin	-	0,022	-	-	-
Benzotriazol	8,03	1,56	0,02	1,69	-
Benzotriazol-1-OH	-	1,22	-	0,28	0,02
Bezafibrat	-	0,1	-	-	-
Koffein	2,39	3,84	0,07	1,11	0,08
Carbendazim	0,51	0,11	0,03	0,14	0,02
Carbamazepin	0,45	0,15	-	-	-
Clarithromycin	-	0,13	-	-	-
Diclofenac	1,66	0,23	-	-	-
Diuron	0,031	0,15	0,001	0,022	0,002
Gabapentin	1,15	0,52	-	-	-
Gabapentin-lactam	0,38	0,11	0,01	-	-
Ibuprofen	-	0,73	-	-	-
Lamotrigin	1,60	-	-	-	-
Mecoprop	0,48	-	-	-	-
Metoprolol	0,99	0,53	-	0,04	-
OIT	3,73	1,05	0,02	1,06	0,32
Propiconazol	0,12	0,05	-	0,04	0
Sulfamethoxazol	1,66	-	-	-	-
TBEP	82,9	37,6	3,4	29,4	1,4
TCEP	0,29	-	-	0,10	0,01
TCPP	7,25	19,01	-	12,37	0,36
TEP	1,04	5,40	0,03	1,94	0,07

Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 - RWK (n=2)
Tebuconazol	-	-	0,01	0,09	0,01
Terbuthylazin	-	-	-	0,01	-
Terbutryn	0,05	0,12	-	0,06	-
Thiabendazol	-	-	-	0,02	-
Triclocarban	0,13	0,13	-	0,01	-
Triclosan	-	0,34	-	-	-
TiBP	10,50	-	0,93	1,48	0,19
TnBP	8,73	-	0,79	1,06	0,13
TPP	0,59	2,87	0,03	1,92	0,15
TPPO	-	0,07	-	-	0,01
Trimethoprim	0,22	0,20	-	-	-
Valsartan	0,72	1,88	0,01	-	-
Valsartansäure	1,84	-	-	-	-
6PPD-Chinon	1,12	18,3	1,73	31,02	9,03
DDAC-C10	373,2	3119,53	24,04	172,43	2,95
BAC-C12	99,48	2049,23	19,03	204,4	3,04
BAC-C14	159,32	1024,62	19,24	110,11	1,73
ATMAC-C16	48,58	399,73	2,83	25,71	1,52
ATMAC-C18	320,26	-	-	-	11,09
ATMAC-C18-1	70,05	206,27	0,46	45,03	4,44
Ciprofloxacin	66,57	31,79	-	3,93	-
Doxycyclin	14,99	35,85	-	18,01	-
Enrofloxacin	-	-	-	1,30	-
Moxifloxacin	6,3	1,6	-	-	-
Ofloxacin	9,75	4,54	-	0,190	-

Substanz	Region 1 – KA (n = 4)	Region 1 – MWE (n = 13)	Region 1 - RWK (n = 2)	Region 2 – RWK (n = 10)	Region 3 - RWK (n=2)
Sulfapyridin	2,26	-	-	-	-
Tetracyclin	63,73	56,83	-	12,94	-

G.3 Jahresfrachten und SMCs für priorisierte Gattungen, Arten und Resistenzgene

Tabelle A 71: Frachtberechnungen für priorisierte Gattungen im Kläranlagenablauf (Region 1)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	19	52,6	5352,5	1,2E+13	1,2E+15	5,0E+16
<i>Enterobacter</i>	19	47,4	n.a.	3,1E+11	9,1E+13	n.a.
<i>Serratia</i>	19	31,6	n.a.	5,7E+12	3,5E+13	n.a.
<i>Providencia</i>	19	10,5	n.a.	1,0E+12	1,1E+12	n.a.
<i>Citrobacter</i>	19	78,9	5034,4	3,7E+12	1,5E+15	4,7E+16
<i>Campylobacter</i>	19	5,3	n.a.	1,2E+12	1,2E+12	n.a.

Tabelle A 72: Frachtberechnungen für priorisierte Gattungen im Kläranlagenablauf (Region 2)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	5	40	n.a.	1,1E+11	1,4E+12	n.a.
<i>Enterobacter</i>	5	40	n.a.	5,3E+10	7,0E+11	n.a.
<i>Serratia</i>	5	40	n.a.	2,1E+11	1,6E+12	n.a.
<i>Citrobacter</i>	5	60	316,3	4,6E+11	2,5E+12	1,5E+15

Tabelle A 73: Frachtberechnungen für priorisierte Gattungen im Kläranlagenablauf (Region 3)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	5	60	4816,4	1,0E+14	3,9E+14	9,6E+16
<i>Enterobacter</i>	5	40	n.a.	2,5E+13	3,0E+14	n.a.
<i>Serratia</i>	5	20	n.a.	3,0E+13	3,0E+13	n.a.
<i>Citrobacter</i>	5	80	4829,9	1,2E+14	2,8E+14	9,7E+16

Tabelle A 74: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten im Kläranlagenablauf (Region 1)

*SMCs und Frachten wurden zu Vergleichszwecken berechnet, obwohl die Detektionsfrequenz nur > 40 % anstatt > 50 % ist.

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	19	47,4*	1954,5*	4,7E+12	3,3E+14	1,8E+16*
<i>Acinetobacter baumannii</i>	19	5,3	n.a.	1,9E+13	1,9E+13	n.a.
<i>Enterococcus faecium</i>	19	42,1*	2248,9*	8,0E+11	3,3E+14	2,1E+16*
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	19	31,6	n.a.	1,3E+13	4,1E+13	n.a.

Tabelle A 75: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten im Kläranlagenablauf (Region 2)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	5	20	n.a.	7,4E+11	7,4E+11	n.a.

Tabelle A 76: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten im Kläranlagenablauf (Region 3)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	5	60,0	3090,9	8,4E+13	1,9E+14	6,2E+16
<i>Enterococcus faecium</i>	5	60,0	2197,7	3,0E+13	1,4E+14	4,4E+16
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	5	20,0	n.a.	3,5E+13	3,5E+13	n.a.

Tabelle A 77: Frachtberechnungen für klinisch relevante Gattungen in der Mischwasserentlastung (Region 1)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	13	92,9	50821,2	3,0E+14	1,3E+15	2,3E+16
<i>Enterobacter</i>	13	64,3	29917,9	3,9E+13	2,7E+15	1,3E+16
<i>Serratia</i>	13	14,3	n.a.	1,5E+14	1,5E+14	n.a.
<i>Providencia</i>	13	21,4	n.a.	3,6E+13	1,4E+14	n.a.
<i>Citrobacter</i>	13	92,9	64734,2	8,5E+14	4,4E+15	2,9E+16
<i>Morganella</i>	13	21,4	n.a.	2,6E+13	2,7E+13	n.a.

Tabelle A 78: Frachtberechnungen für klinisch relevante Gattungen in der Mischwasserentlastung (Region 2)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	2	100,0	153123,2	4,7E+13	3,3E+15	2,0E+16
<i>Enterobacter</i>	2	50,0	n.a.	4,5E+15	4,5E+15	n.a.
<i>Serratia</i>	2	50,0	n.a.	1,3E+14	1,3E+14	n.a.
<i>Providencia</i>	2	50,0	n.a.	1,1E+14	1,1E+14	n.a.
<i>Citrobacter</i>	2	100,0	224675,6	5,4E+13	4,8E+15	3,0E+16

Tabelle A 79: Frachtberechnungen für klinisch relevante Gattungen in der Mischwasserentlastung (Region 3)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	3	33,3	n.a.	1,3E+14	1,3E+14	6,2E+16
<i>Enterobacter</i>	3	33,3	n.a.	2,2E+13	2,2E+13	n.a.
<i>Serratia</i>	3	33,3	n.a.	3,1E+13	3,1E+13	n.a.
<i>Citrobacter</i>	3	100,0	36867,2	5,1E+13	1,4E+14	4,7E+15

Tabelle A 80: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten in der Mischwasserentlastung (Region 1)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	13	78,6	43068,8	2,3E+13	7,7E+14	1,9E+16
<i>Acinetobacter baumannii</i>	13	14,3	n.a.	8,7E+13	1,3E+14	n.a.
<i>Enterococcus faecium</i>	13	71,4	19363,7	1,9E+14	6,0E+14	8,6E+15

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	13	57,1	39998,9	1,5E+14	8,8E+14	1,8E+16
<i>Staphylococcus aureus</i>	13	7,1	n.a.	1,5E+13	1,5E+13	n.a.

Tabelle A 81: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten in der Mischwasserentlastung (Region 2)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	2	100,0	43569,0	1,3E+13	9,4E+14	5,7E+15
<i>Acinetobacter baumannii</i>	2	50,0	n.a.	9,1E+14	9,1E+14	n.a.
<i>Enterococcus faecium</i>	2	100,0	23679,3	7,8E+12	5,1E+14	3,1E+15
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	2	100,0	71251,7	2,8E+13	1,5E+15	9,4E+15

Tabelle A 82: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten in der Mischwasserentlastung (Region 3)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	3	66,7	39398,7	3,7E+13	3,0E+14	5,0E+15
<i>Enterococcus faecium</i>	3	66,7	19496,0	5,9E+13	1,1E+14	2,5E+15

Tabelle A 83: Frachtberechnungen für relevante Gattungen in Regenwasserkanälen (Region 1)

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	8	87,5	10833,4	3,0E+10	3,5E+13	9,3E+14
<i>Enterobacter</i>	8	62,5	30769,2	2,2E+10	7,3E+13	2,6E+15
<i>Serratia</i>	8	75,0	3803,2	9,4E+10	4,0E+12	3,3E+14
<i>Proteus</i>	8	12,5	n.a.	9,8E+09	9,8E+09	n.a.
<i>Providencia</i>	8	12,5	n.a.	2,2E+10	2,2E+10	n.a.
<i>Citrobacter</i>	8	100,0	6626,1	6,0E+10	4,1E+12	5,7E+14
<i>Morganella</i>	8	12,5	n.a.	7,4E+09	7,4E+09	n.a.
<i>Campylobacter</i>	8	12,5	n.a.	5,8E+11	5,8E+11	n.a.

Tabelle A 84: Frachtberechnungen für relevante Gattungen in Regenwasserkanälen (Region 2)

*5 von 6 Proben ausgewertet, ein Ausreißer wurde nicht in die Frachtberechnung einbezogen.

Klinisch relevante Gattungen	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien / mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Klebsiella</i>	5*	80.0	1016,1	1,3E+12	4,7E+12	4,1E+14
<i>Enterobacter</i>	5*	80.0	1145,9	4,6E+11	5,5E+12	4,6E+14
<i>Serratia</i>	5*	60.0	477,7	5,5E+11	1,4E+12	1,9E+14
<i>Providencia</i>	5*	20.0	n.a.	9,7E+11	9,7E+11	n.a.
<i>Citrobacter</i>	5*	80.0	6309,5	9,7E+11	4,5E+13	2,5E+15

Tabelle A 85: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten in Regenwasserkanälen (Region 1)

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektionsfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	8	87,5	10904,6	1,2E+11	2,8E+13	9,3E+14

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Acinetobacter baumannii</i>	8	37,5	n.a.	2,0E+10	2,3E+13	n.a.
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8	12,5	n.a.	1,6E+11	1,6E+11	n.a.
<i>Enterococcus faecium</i>	8	75,0	2719,3	6,8E+09	9,7E+11	2,3E+14
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	8	12,5	n.a.	1,5E+10	1,5E+10	n.a.

Tabelle A 86: Frachtberechnungen für klinisch relevante Arten in Regenwasserkanälen (Region 2)

*5 von 6 Proben ausgewertet, ein Ausreißer wurde nicht in die Frachtberechnung einbezogen.

Klinisch relevante Arten	Probenanzahl n	Detektfrequenz [%]	SMC [Kopien/mL]	Min Fracht [Kopien/Tag]	Max Fracht [Kopien/Tag]	Jahresfracht [Kopien/Jahr]
<i>Escherichia-Shigella coli</i>	5*	60.0	560,7	4,3E+11	4,7E+12	2,3E+14
<i>Acinetobacter baumannii</i>	5*	40.0	57,1	1,1E+11	3,2E+11	2,3E+13
<i>Enterococcus faecium</i>	5*	20.0	n.a.	9,7E+11	9,7E+11	n.a.

Tabelle A 87: Frachtberechnungen für Resistenzgene - *vanA*

Parameter	KA (R1, n=19)	KA (R2, n=5)	KA (R3, n=5)	MWE (R1, n=13)	MWE (R2, n=2)	MWE (R3, n=3)	RWK (R1, n=8)	RWK (R2, n=6)
SMC [Kopien/mL]	3,8	3,1	3,7	63,2	12,1	12,0	11,0	7,1
Jahresfracht [Kopien]	3,6E+13	1,5E+13	7,5E+13	2,8E+13	1,6E+12	1,5E+12	9,4E+11	2,9E+12

Tabelle A 88: Frachtberechnungen für Resistenzgene - KPC

Parameter	KA (R1, n=19)	KA (R2, n=5)	KA (R3, n=5)	MWE (R1, n=13)	MWE (R2, n=2)	MWE (R3, n=3)	RWK R1, n=8)	RWK (R2, n=6)
SMC [Kopien/mL]	26,0	4,3	100,5	6156,4	1670,7	14,9	13,8	6,5
Jahresfracht [Kopien]	2,4E+14	2,0E+13	2,0E+15	2,7E+15	2,2E+14	1,9E+12	1,2E+12	2,6E+12