

Entfernung von Schwermetallen und organischen Spurenstoffen aus Regenwasserabfluss mit einem innovativen Substrat

Rudolf Töws^{1)*}, Franziska Steinweg¹⁾, Daniel Wicke²⁾, Klaas Kenda²⁾, Pascale Rouault²⁾, Michael Burkhardt³⁾

¹⁾ Funke Kunststoffe GmbH, Siegenbeckstraße 15, 59071 Hamm

²⁾ Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostaße 24, 10709 Berlin

³⁾ Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC), OST Ostschweizer Fachhochschule Rapperswil, Oberseestraße 10, 8640 Rapperswil, Schweiz

*e-mail: r.toews@funkegruppe.de

Kurzfassung

Für den Einsatz in Regenwasserfiltern wurde ein innovatives Substrat entwickelt, das neben Schwermetallen wie Zink und Kupfer (auch in gelöster Form) eine Reihe im Regenwasserabfluss relevanter organischer Spurenstoffe zurückhalten kann. Das Substrat wurde in einem Pilotfilter über ein Jahr unter Realbedingungen getestet. Zu den untersuchten Spurenstoffen gehörten Diuron und Terbutryn als Wirkstoffe von Fassadenbeschichtungen (einschließlich dreier Transformationsprodukte) sowie Mecoprop aus einer wurzelfesten Bitumenbahn und Benzothiazol aus Dachdichtungsbahnen auf EPDM-Basis. Insgesamt wurden während 13 Monaten 17 Einzelereignisse und 2 Sammelproben genommen, die zusammen Regenereignisse mit einer Gesamthöhe von 410 mm repräsentieren. Das Spektrum der mittleren Zulaufkonzentrationen reichte von etwa 2000 µg/L und 200 µg/L für Zink bzw. Kupfer über 70 µg/L für Mecoprop und Diuron bis zu einstelligen Werten für Terbutryn und Benzothiazol. Für die Spurenstoffe zeigte sich zudem ein abnehmender Konzentrationstrend durch Auswascheffekte der untersuchten Flächen. Der Frachtrückhalt war für alle Substanzen hoch und reichte von 85 % Gesamtfachtrückhalt für Mecoprop und gelöstes Kupfer bis zu 97 % für Diuron, Desmethyl-Diuron und Benzothiazol. Die weitestgehend unspezifische Stoffelimination lässt eine breite Anwendung des Substrats zu.

Hintergrund

Die Behandlung von Regenwasserabfluss konzentriert sich bisher hauptsächlich auf klassische Schadstoffe aus dem Verkehrsflächenabfluss wie Feststoffe, Schwermetalle und Mineralölrückstände. Seit einigen Jahren ist jedoch das Vorkommen von organischen Spurenstoffen im urbanen Regenwasserabfluss zunehmend in den Fokus gerückt [1, 2]. In Bauprodukten kommen beispielsweise biozide Wirkstoffe wie Diuron und Terbutryn gegen Algen- und Pilzbefall zum Einsatz, die bei Regen in den Fassadenabfluss gelangen, oder Mecoprop und MCPA, die aus wurzelfesten Bitumendichtungsbahnen freigesetzt werden und ebenfalls in ein Gewässer eingeleitet werden können [3, 4]. Für einige Substanzen wie beispielsweise Diuron oder Terbutryn sind für Oberflächengewässer Umweltqualitätsnormen festgelegt, mit denen maximale Werte für Jahresdurchschnittskonzentrationen bzw. zulässige Höchstkonzentrationen in Oberflächengewässern festgelegt werden [5]. Einträge aus Regenwasser-einleitungen sind dabei relevante Quellen. Auch in der Grundwasserverordnung sind maximale Konzentrationen für organische Substanzen festgelegt. Für Pflanzenschutzmittel und Biozidwirkstoffe gilt dabei, dass die Summe aller Substanzen einschließlich relevanter Transformationsprodukte den Wert von 0,5 µg/L nicht überschreiten darf, während die Konzentration jeder Einzelsubstanz nicht höher als 0,1 µg/L liegen darf [6]. Um zu verhindern, dass diese Stoffe durch Versickerung ins Grundwasser oder über die Regenkanalisation in Oberflächengewässer gelangen, kann belastetes Regenwasser in Filteranlagen behandelt werden. Dieser nachgeschaltete Ansatz ist ein weiterer Baustein zur Reduzierung der Umweltbelastung durch urbanen Regenwasserabfluss.

Vorgehen

Ein neuartiges Adsorbersubstrat zur Entfernung von Schwermetallen und organischen Spurenstoffen aus Regenwasser wurde von der Firma Funke Kunststoffe GmbH entwickelt. In Laborversuchen wurden mehrere Rezepturen getestet und die erfolgreichste Mischung in einem Pilotfilter (Substratvolumen ca. 25 L) über ein Jahr in Berlin untersucht (Abbildung 1).

Angeschlossen an den Filter ist eine abflusswirksame Fläche von je 5 m² Bitumendach (Mecoprop) und EPDM-Bahn (Benzothiazol, Zink), 2,8 m² Zink- und 2,1 m² Kupferfläche, sowie 150 m² gestrichene Fassadenfläche (Diuron, Terbutryn) (Abbildung 1). Zu- und Abflussmengen des Filters wurden mit Kippwaagen (UGT Umwelttechnik) erfasst und jeweils 0,5 % der Abflussmenge für volumenproportionale Mischproben in 10 L Glasflaschen gesammelt und auf die verschiedenen Stoffe chemisch analysiert.

Die Installation aller Komponenten der Pilotinstallation fand im Mai 2020 statt. Unmittelbar vorher erfolgte ein Neuanstrich der untersuchten Fassade, um die Wirksamkeit des Filters auch bei einer höheren Belastung mit Bioziden, wie sie in den ersten Monaten nach einem Anstrich erfolgt, demonstrieren zu können. Auf dem Dach des Gebäudes wurde ein Regenschreiber installiert, der die vor Ort gefallene Regenmenge in 5-min Intervallen erfasst und an einen Server sendet.



Abbildung 1: Pilotinstallation des Regenfilters, an den 150 m² Fassadenfläche mit Abflussrinnen aus Zink und Kupfer, 2 Testflächen mit Bitumenbahnen sowie 2 Testflächen mit EPDM-Bahnen angeschlossen sind.

Einen Überblick über die im Zu- und Ablauf des Filters analysierten Substanzen gibt Tabelle 1. Zusätzlich zu den als Filmschutzmittel in Fassadenbeschichtungen eingesetzten Wirkstoffen Diuron und Terbutryn wurden deren Transformationsprodukte Diuron-desmethyl (auch bekannt als DCPMU) sowie Hydroxy-Terbutryn und Desethyl-Terbutryn (auch bekannt als M1) analysiert, die bereits in Regenwasserabfluss in erhöhten Konzentrationen gemessen wurden [7]. Für die Schwermetalle Zink und Kupfer wurden sowohl die gelöste als auch die Gesamtkonzentration gemessen.

Tabelle 1: Übersicht analysierter Substanzen und deren Quellen in Testinstallation

Substanz	Quelle
Diuron	Filmschutzmittel Fassadenfarbe
Diuron-desmethyl (DesM-Diuron)	Transformationsprodukt von Diuron
Terbutryn	Filmschutzmittel Fassadenfarbe
Terbutryn-2-hydroxy (OH-Terbutryn)	Transformationsprodukt von Terbutryn
Terbutryn-desethyl (DesE-Terbutryn)	Transformationsprodukt von Terbutryn
Mecoprop	Durchwurzelungsschutzmittel in Bitumenbahnen
Benzothiazol	Vulkanisierbeschleuniger in kautschukbasierten Materialien (EPDM-Bahnen)
Zink (gesamt und gelöst)	Abschwemmung von Zinklechen, Vernetzungsstoff in EPDM-Bahnen, Bestandteil der Filmschutzmittels Zink-Pyrithion
Kupfer (gesamt und gelöst)	Abschwemmung von Kupferblechen

Proben vom Zu- und Abfluss des Filters wurden im Zeitraum von Juni 2020 bis Juni 2021 genommen. Insgesamt wurden 17 Regenereignisse einzeln analysiert mit Regenhöhen zwischen 5 und 45 mm. Dabei wurde nicht nur ein großes Spektrum unterschiedlicher Ereignisgrößen abgedeckt, sondern auch unterschiedliche jahreszeitliche Bedingungen. Um die Effektivität des Filters auch für die große Anzahl kleinerer Regenereignisse zeigen zu können, wurden zusätzlich 2 Sammelproben genommen, in denen insgesamt 44 Regenereignisse mit Regenhöhen von überwiegend 0,5 – 5 mm vereinigt waren. So konnten zu rund 75% der im Monitoringzeitraum gefallenen Gesamten Regenmenge Konzentrationsdaten erfasst und damit Aussagen zum Schadstoffrückhalt des Filters getroffen werden.

Ergebnisse

Im Untersuchungszeitraum von 13 Monaten ist insgesamt eine Regenmenge von 561 mm gefallen, was im Bereich der langjährigen Durchschnittswerte für Berlin liegt. Eine Übersicht der im Monitoringzeitraum während Regenereignisse erfolgten Zuflüsse in den Filter sowie der genommenen Einzelproben zeigt Abbildung 2. Insgesamt sind während der Versuchsdauer knapp 11.000 L Regenabfluss durch den Filter geflossen, von denen rund 9.500 L zu Regenereignissen gehören, die über die Einzel- bzw. Sammelproben beprobt und analysiert wurden.

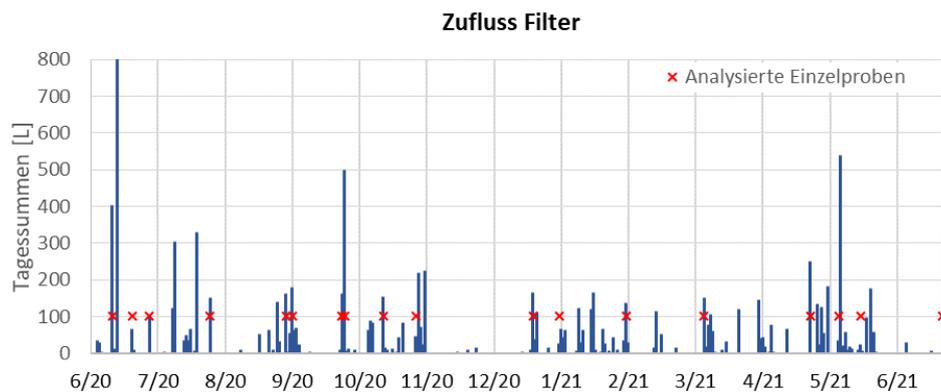


Abbildung 2: Gemessene Zuflüsse in den Filter (Tagessummen).

Abbildung 3 zeigt die Zulaufkonzentrationen in den Filter. Höchste Konzentrationen wurden für Zink mit einer mittleren Konzentration von 2200 $\mu\text{g/L}$, gefolgt von Kupfer mit rund 220 $\mu\text{g/L}$ gemessen. Die gelösten Metallkonzentrationen lagen jeweils bei etwas über 50 %. Bei den organischen Spurenstoffen lagen die mittleren Konzentrationen von Diuron und Mecoprop bei je rund 70 $\mu\text{g/L}$, gefolgt von Terbutryn und Benzothiazol mit 7 und 4 $\mu\text{g/L}$. Dabei zeigte sich insbesondere bei den Spurenstoffen eine abnehmende Konzentration über die Zeit. So lagen für Diuron die Zulaufkonzentrationen nach über 250 $\mu\text{g/L}$ im ersten Monat des Monitorings in den letzten 6 Monaten bei unter 25 $\mu\text{g/L}$. Dies ist auf einen Auswaschungseffekt der frisch mit Fassadenfarbe beschichteten Versuchswand zurückzuführen. Auch für Mecoprop und Benzothiazol zeigt sich ein starker Auswaschungseffekt der neuen Dichtungsbahnen. So lagen nach anfänglichen Mecoprop-Konzentrationen von über 400 $\mu\text{g/L}$ die Zulaufkonzentrationen nach 4-5 Monaten bis zum Ende des Monitorings bei unter 1 $\mu\text{g/L}$.

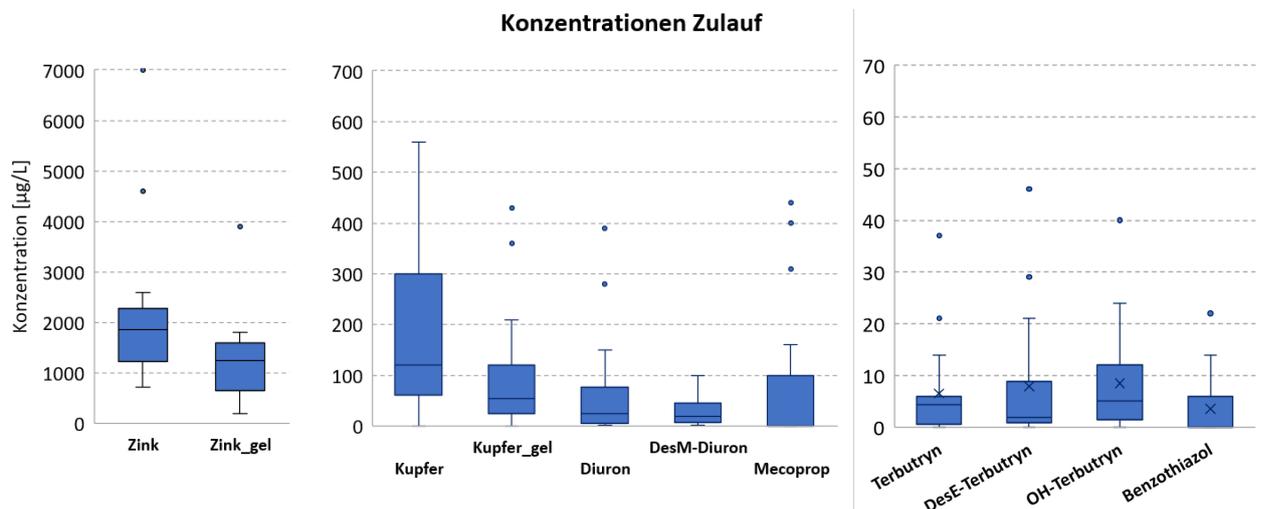


Abbildung 3: Zulaufkonzentrationen für Zink, Kupfer, 4 Spurenstoffe und 3 Transformationsprodukte ($n=19$).

Die Reduktion der Gesamtfracht aller analysierten Regenereignisse und aller untersuchten Schwermetalle und Spurenstoffe liegt bei > 90 %. Bezogen auf die Einzelstoffe reicht die Spanne von 85 % Gesamtfrachtrückhalt für Mecoprop und gelöstes Kupfer bis zu 97 % für Diuron, Desmethyl-Diuron und Benzothiazol (Abbildung 4). Für die untersuchten Transformationsprodukte der Biozide Diuron und Terbutryn ist die Frachtreduktion genauso hoch wie für die Wirkstoffe selbst (Abbildung 4 und Abbildung 5 rechts). Dies weist darauf hin, dass auch zumeist mobilere Transformationsprodukte organischer Spurenstoffe effektiv vom neuen Filtersubstrat zurückgehalten werden. Für die gelösten Fraktionen von Zink und Kupfer liegt der Rückhalt für gelöstes Kupfer mit 85 % nur etwas niedriger als für die Gesamtfraction (90 %), für Zink sind beide Rückhalte etwa gleich hoch (~93 %). Der Rückhalt für die Metalle beruht somit nicht nur auf dem Partikelrückhalt wie bei klassischen Regenfiltern, sondern das Substrat hält auch gezielt gelöste Metallfraktionen zurück.

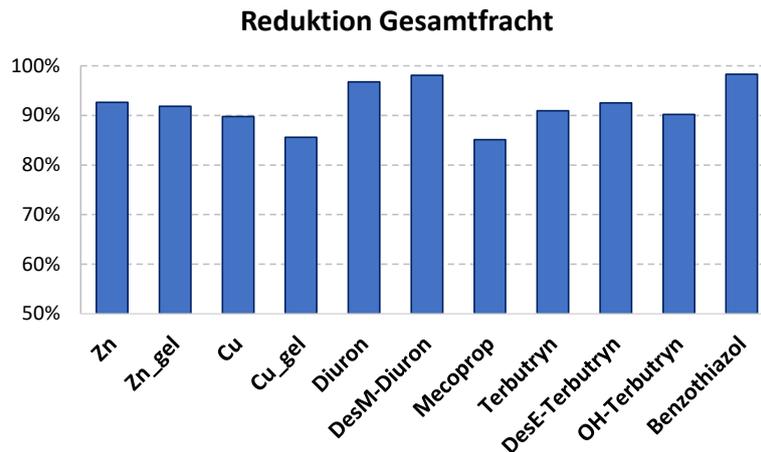


Abbildung 4: Reduktion der Gesamtfracht im Monitoringzeitraum von 13 Monaten.

Bezogen auf die Einzelereignisse streut der Rückhalt für Mecoprop am stärksten, vermutlich stark beeinflusst durch die Wasserkontaktzeiten auf der Bitumenbahn, welche die Freisetzung von Mecoprop aus dem eingesetzten Ester bedingt. Für die anderen Stoffe ist die Spannbreite der Reduktionen klein was zeigt, dass der Rückhalt größtenteils unabhängig von den unterschiedlichen Bedingungen einzelner Regenereignisse ist (Abbildung 5). Der Verlauf der Frachtreduktion über die Zeit zeigt für Mecoprop, dass insbesondere nach Oktober 2020, als die Zulaufkonzentrationen dauerhaft unter $1 \mu\text{g/L}$ lagen (siehe oben), der Rückhalt niedriger ist (Abbildung 6), was auf eine Konzentrationsabhängigkeit des Rückhalts hindeutet. In der Gesamtfrachtbetrachtung spielt das aber nur eine untergeordnete Rolle, da hohe Mecoprop-Frachten zu Beginn der Untersuchung sehr effektiv zurückgehalten wurden. Für Diuron, Terbutryn deren Transformationsprodukte und auch Benzothiazol liegt der Rückhalt dagegen über die gesamte Untersuchungszeit auch bei den niedrigeren Zulaufkonzentrationen der letzten Monate auf konstant sehr hohem Niveau.

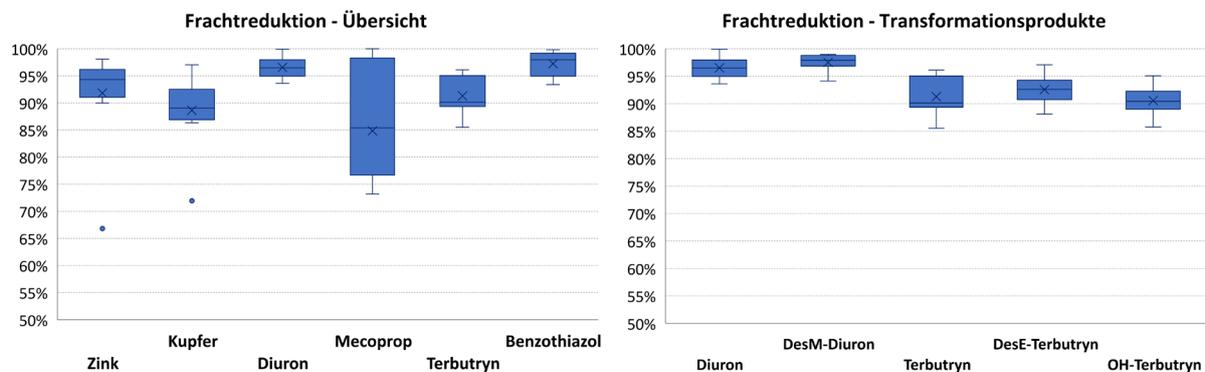


Abbildung 5: Frachtreduktion der Einzelereignisse.

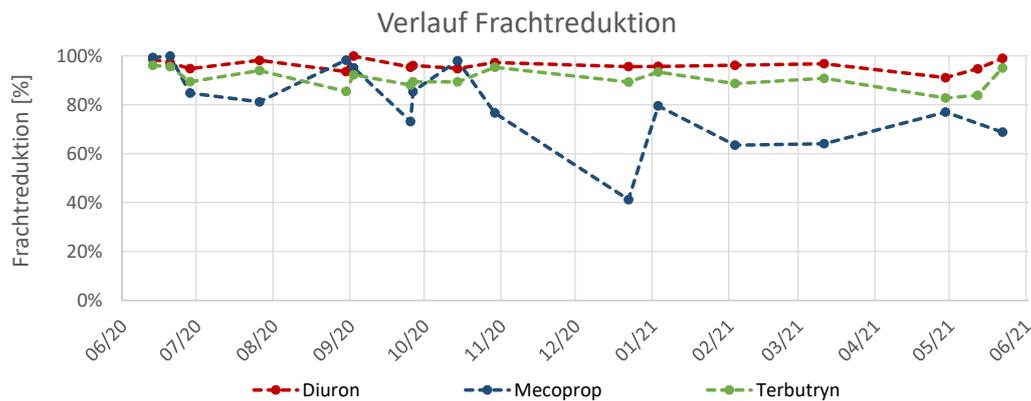


Abbildung 6: Verlauf der Frachtreduktion der Einzelereignisse für Diuron, Mecoprop und Terbutryn.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Substrat zeigt im Pilotmaßstab einen sehr hohen Rückhalt sowohl für Schwermetalle als auch für die organischen Spurenstoffe. Dies schließt die gelösten Metallfraktionen und auch die untersuchten Transformationsprodukte von Terbutryn und Diuron mit ein. Dabei ist keine Beeinflussung des Rückhalts von den wechselnden jahreszeitlichen Bedingungen (insbesondere Temperatur) als auch von den unterschiedlichen hydraulischen Bedingungen durch die Variabilität der Regenereignisse (Intensität, Dauer) zu beobachten. Die weitestgehend unspezifische Stoffelimination lässt eine breite Anwendung des Substrats zu.

Danksagung

Das Projekt wurde durch die DBU Deutschen Bundesstiftung Umwelt finanziert, was diese Untersuchung erst ermöglicht hat.

Literatur

1. Wicke D., Matzinger A., Sonnenberg H., Caradot N., Schubert R.-L., Rouault P., Heinzmann B., Dünnbier U., und von Seggern D. (2017): Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins. KA - Abwasser, Abfall, 5: 394-404.
2. Gasperi J. Sebastian C., Ruban V., Delamain M., Percot S., Wiest L., Mirande C., Caupos E., Demare D., Kessoo M.D.K., Saad M., Schwartz J.J., Dubois P., Fratta C., Wolff H., Moilleron R., Chebbo G., Cren C., Millet M., Barraud S., and Gromaire M.C. (2014): Micropollutants in urban stormwater: Occurrence, concentrations, and atmospheric contributions in three French catchments. Environmental Science and Pollution Research, 21(8): 5267-5281.
3. Burkhardt M., Zuleeg S., Vonbank R., Bester K., Carmeliet J., Boller M., and Wangler T. (2012): Leaching of biocides from Façades under natural weather conditions. Environmental Science and Technology, 46(10): p. 5497-5503.
4. Burkhardt M., Zuleeg J., Eugster S., Boller M., Hean S., Haag R., Schmid P., Kohler M. (2008): Mecoprop in Bitumenbahnen - Auswaschung von Mecoprop aus Bitumenbahnen und Vorkommen im Regenabwasser. Forschungsbericht, Bundesamt für Umwelt, S. 28.
5. Oberflächengewässerverordnung, OGeV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, BGBl. I S. 1373.
6. GrwV (2017): Verordnung zum Schutz des Grundwassers vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. Mai 2017 (BGBl. I S. 1044).
7. Wicke, D., Tatis-Muvdi, R., Rouault, P., Zerbball-van Baar, P., Dünnbier, U., Rohr, M. & Burkhardt, M. (2021, im Druck) Bauen und Sanieren als Schadstoffquelle in der urbanen Umwelt, Texte xx/2021, Umweltbundesamt (UBA).