



Spurenstoffstrategie Hessisches Ried

Anhang

Stand: 30.04.2018

Erarbeitet durch die Projektgruppe „Spurenstoffstrategie für das Hessische Ried“:

Leitung: Frau Zedler
Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV)

Geschäftsführung: Herr Henze
Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV)

Fachliche Begleitung/
Beratung: Herr Dr. Hillenbrand
Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung (ISI)

Mitglieder und Mitwirkende:

HMUKLV: Frau Brehmer
Herr Denk
Frau Göttlicher
Frau Kirfel
Herr Dr. Quadflieg
Frau Willius

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG):

Herr Dr. Berthold
Herr Dr. Seel
Frau Schlösser-Kluger
Herr Thielen

Regierungspräsidium Darmstadt:

Abteilung Arbeitsschutz und Umwelt Darmstadt:

Herr Fuchs
Herr R. Hofmann
Frau Lemke
Herr Migge
Frau Vogel

Abteilung Arbeitsschutz und Umwelt Frankfurt:

Herr G. Hofmann (Leiter der hessischen Arbeitsgruppe
„4. Reinigungsstufe“)

Inhalt

9 Anhang	6
Anhang Nr. 9-1 Aktivitäten auf Ebene der Bundesländer, der EU-Mitgliedstaaten und der Schweiz	7
Anhang Nr. 9-2: Schwarzbach-Studie (2011)	10
Anhang Nr. 9-3: Übersichtskarten	60
Karte 9-3-1: Übersichtskarte der Wassergewinnung und Kläranlagen	60
Legende zu Karte 9-3-1	61
Karte 9-3-2: Borgehalte 2012-2017 im Grund- und Rohwasser des Hessischen Rieds	62
Karte 9-3-3: Borgehalte 2012-2017 im Grund- und Rohwasser Gesamthessen	63
Tabelle 9-3-4: Pflanzenschutzmittel und ausgewählte Metabolite in hessischen Fließgewässern	64
(Einzugsgebiet Hessisches Ried) 2007-2009, 2010-2012 und 2013-2015	64
Karte 9-3-5: Arzneistoffe im Grund- und Rohwasser	65
Anhang Nr. 9-4: Ableitungen von PNEC, GFS und GOW	66
Anhang Nr. 9-5: Bewertung der Maßnahmen zur Reduzierung der relevanten Stoffgruppen zum Schutz der Gewässer und des Trinkwassers im Hessischen Ried	70
Anhang Nr. 9-6: Abkürzungsverzeichnis	71
Anhang Nr. 9-7: Glossar	73

9 Anhang

Anhang Nr. 9-1

Aktivitäten auf Ebene der Bundesländer

Die Bundesländer Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen nehmen eine Vorreiterrolle bei der gezielten Spurenstoffelimination in Deutschland ein.

Spurenstoffstrategie für das Land Baden-Württemberg:

Baden-Württemberg fördert aus Vorsorgegesichtspunkten als nachgeschaltete Maßnahme den Ausbau von Kläranlagen mit einer weitergehenden Reinigungsstufe an besonders empfindlichen Gewässern oder an Belastungsschwerpunkten im Rahmen eines konsensorientierten Ansatzes. Zum Stand März 2018 waren 13 Kläranlagen mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe zur Spurenstoffelimination ausgerüstet, weitere 14 Kläranlagen befinden sich im Bau oder in der Planung, und 40 Kläranlagen wurden einem umfangreichen Untersuchungsprogramm unterzogen. Zusätzlich wurde im Jahr 2012 das „Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg“¹ eingerichtet mit der Aufgabe, Kläranlagenbetreiber, Behörden und Planer zu unterstützen. Darüber hinaus werden „Hot Spots“ bspw. im Bereich Gesundheitseinrichtungen identifiziert und dafür als vorgeschaltete Maßnahmen quellenorientiert und anwendungsbezogene Handlungsoptionen () erarbeitet. Ein Faltblatt zur richtigen Entsorgung von Arzneimitteln wird im Internet und als Druckversion zur Verteilung u.a. in Behörden und Apotheken zur Verfügung gestellt. Wichtiger Baustein ist außerdem ein vom Umweltministerium des Landes Baden-Württemberg initiiertes akteursübergreifender Dialog „Arzneimittelwirkstoffe in der aquatischen Umwelt“.

Mikroschadstoffstrategie für das Land Nordrhein-Westfalen:

Nordrhein-Westfalen will laut Koalitionsvertrag den Fokus zukünftig stärker auf Vermeidungsstrategien beim Eintrag von Medikamenten in die Gewässer legen. Beim Schutz der Gewässer soll dem Vorsorgegedanken konsequenter als bisher Rechnung getragen werden. Dazu wird ein umfassender und vielschichtiger Ansatz verfolgt, wie er bereits seit 2008 durch das Programm „Reine Ruhr“ praktiziert wird. Für eine deutliche Reduzierung der Belastungen der Gewässer mit relevanten Spurenstoffen muss bereits an der Quelle bzw. bei der Anwendung deren Eintrag in Gewässer vermieden bzw. reduziert werden. Es werden zum Beispiel entsprechende Projekte sowohl zur Sensibilisierung der Öffentlichkeit auf kommunaler Ebene zur Eintragsverminderung von Medikamentenrückständen in das Abwasser als auch zur Eintragsvermeidung von z. B. Röntgenkontrastmitteln gefördert

Wie auch auf Bundesebene im Rahmen der Spurenstoffstrategie diskutiert, wird in der generellen Einführung einer 4. Reinigungsstufe für alle kommunalen Kläranlagen keine Option gesehen. In begründeten Fällen ist jedoch eine weitergehende Behandlung auf Kläranlagen ein wichtiger Baustein zur Reduzierung relevanter Spurenstoffe. Mit Unterstützung durch Fördergelder wurden bislang an 20 Kläranlagen immissionsorientiert Maßnahmen zur weitergehenden Abwasserbehandlung umgesetzt bzw. sind im Bau. Für mehr als 100 Kläranla-

¹ vgl. <http://koms-bw.de/>

gen liegen Machbarkeitsstudien vor bzw. sind in der Erarbeitung. Im Frühjahr 2018 geht die größte Ozonanlage Deutschlands in Aachen in Betrieb. Eine DWA-Sondernachbarschaft zur Mikroschadstoffelimination wurde ins Leben gerufen.

2012 wurde das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW² eingerichtet, um den nationalen und internationalen Erfahrungsaustausch zu fördern, Kompetenzen sowie vorhandenes Wissen zu bündeln und einer breiten Öffentlichkeit zur Verfügung zu stellen. U.a. führt das Kompetenzzentrum regelmäßig Informationsveranstaltungen durch und hat auch eine Broschüre zum richtigen Umgang mit Arzneimitteln herausgegeben.

Andere Bundesländer (beispielhafte Darstellung)

In Bayern wurde die erste großtechnische Anlage zur Spurenstoffelimination im Oktober 2017 in Weißenburg in Betrieb genommen.

In Berlin werden Ziele und Inhalte einer Spurenstoffstrategie diskutiert³, die Umrüstung des Berliner Klärwerkes Schönerlinde zur Entfernung von Spurenstoffen ist in Planung, und es gibt eine Information zur richtigen Entsorgung alter Arzneimittel.

Rheinland-Pfalz hat ein Faltblatt zur Entsorgung von Medikamenten, die nicht mehr gebraucht werden, entwickelt.⁴ Dieses wurde fortgeschrieben, um zukünftig noch besser den Gewässerbezug für Vermeidungsmaßnahmen herauszustellen.⁵

Zu Kosten/Nutzen von möglichen 4. Reinigungsstufen wird auf folgende Projekte hingewiesen:

a) Projekt Mikroverunreinigungen an der Nahe (Mikro_N)⁶

b) Projekt EMISÛRE (grenzüberschreitend)⁷:

In dem Projekt EMISÛRE wird u. a. der Einsatz von Bodenfiltern zur Nachbehandlung von gereinigtem Abwasser getestet und als mögliche Alternative zu einer 4. Reinigungsstufe den „konventionellen“ Verfahren einer 4. Stufe (Ozonierung/ Aktivkohle) und den anderen

2 vgl. <http://www.masterplan-wasser.nrw.de/das-kompetenzzentrum/>

3 vgl. https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/Archiv_Veranstaltungen/2017/Symposium_Spurenstoffe/Vortrag_Rehfeld-Klein.pdf

4 vgl. https://mueef.rlp.de/fileadmin/mulewf/Themen/Klima-_und_Ressourcenschutz/Kreislaufwirtschaft/IFAG/IFAG_Praxistipp_8.pdf

5 vgl. https://mueef.rlp.de/fileadmin/mulewf/Publikationen/Gewaesser_schuetzen_Druck.pdf

6 vgl. <http://www.bauing.uni-kl.de/siedlungswasserwirtschaft-und-abfallwirtschaft/projekte/abwasserbehandlung/relevanz-moeglichkeiten-und-kosten-einer-elimination-von-mikroschadstoffen-auf-kommunalen-klaeranlagen-in-rheinland-pfalz-aufgezeigt-am-beispiel-der-nahe-mikro-n>

7 vgl. <http://www.emisure.lu>

Handlungsoptionen, insbesondere zur Vermeidung der Einträge an der Quelle, gegenübergestellt.

Das Saarland hat ein Faltblatt zur Entsorgung von Medikamenten, die nicht mehr gebraucht werden, entwickelt.⁸

Außerdem sind die Bundesländer im bundesweiten Stakeholderprozess beteiligt, so dass davon auszugehen ist, dass von quellen- über anwendungsbezogene bis hin zu nachgeschalteten Maßnahmen in den kommenden Jahren ein Mix unterschiedlicher Maßnahmen unter Nutzung verschiedener Instrumente in die Umsetzung gehen wird.

EU-Mitgliedstaaten und Schweiz

Die EU-Kommission erarbeitet derzeit eine Arzneimittelstrategie, um die Einhaltung sowohl der Ziele der Wasserrahmenrichtlinie im Hinblick auf die Zielerreichung „guter ökologischer Zustand“ als auch der UN-Ziele für nachhaltige Entwicklung zu unterstützen.

In der Schweiz wurde zunächst ein rechtlicher Rahmen für nachgeschaltete Maßnahmen etabliert. Grundlage ist, dass der Eintrag von organischen Spurenstoffen in die Gewässer über den Eintragspfad „gereinigtes kommunales Abwasser“ als problematisch bewertet wurde. Durch Änderung des Schweizer Gewässerschutzgesetzes (GSchG) im Jahr 2014 wurde eine rechtliche Grundlage geschaffen, nach der rund 100 von insgesamt etwa 700 kommunalen Kläranlagen nunmehr Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen ergreifen müssen. Im Schweizer GSchG wird zudem die Finanzierung der Maßnahmen (Abgeltung von 75 % der Investitionskosten, Einführung einer Schweiz-weiten Abwasserabgabe) geregelt. Quellen- und anwendungsbezogene Maßnahmen sollen zukünftig zusätzlich verstärkt betrachtet werden.

⁸ vgl. https://www.saarland.de/dokumente/thema_abfall/Flyer_Medikamentenentsorgung_105_110815_2.pdf

Anhang Nr. 9-2:

Schwarzbach-Studie

(2011)

**Vorkommen und Verbleib
diverser Arzneimittel und Biozide
im Schwarzbach des Hessischen Rieds**

Michael Schlüsener,
Guido Fink,
Stefanie Groh,
Thomas Ternes

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG	3
2 EINLEITUNG	3
2.1 Pharmaka	3
2.1.1 Saure Pharmaka	4
2.1.2 Nicht-steroidale Antiphlogistika	4
2.1.3 Lipidsenker	5
2.1.4 Antibiotika	5
2.1.5 Röntgenkontrastmittel	6
2.1.6 Morphiate	7
2.1.7 Betablocker	7
2.1.8 Biozide/UV-Filter	8
3 ZIELE UND VORGEHEN	9
3.1 Ziele	9
3.2 Vorgehen	9
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	14
5 LITERATUR	20
6 ANHANG	24
6.1 Ergebnistabellen	24
6.1.1 Konzentrationen der organischen Schadstoffe	25
6.1.2 Frachten der organischen Schadstoffe	35
6.1.3 Konzentrationen ausgewählter Elemente	44
6.2 Charakterisierung der Kläranlagen und Flussmessstellen	44
6.2.1 Kläranlage Dreieich (1)	44
6.2.2 Kläranlage Frankfurt Flughafen (Cargo –Süd) (2)	45
6.2.3 Kläranlage Langen (3)	46
6.2.4 Kläranlage Mörfelden-Walldorf (4)	47
6.2.5 Flussmessstellen (a-d)	47
6.3 Experimentelles	48
6.3.1 Probenvorbereitung	48
6.3.2 HPLC-MS/MS	49
6.3.3 Saure Pharmaka	49
6.3.4 Röntgenkontrastmittel	49
6.3.5 Betablocker	50
6.3.6 Neutrale Pharmaka (Antibiotika, Morphiate, Biozide)	50
6.3.7 Massenspektrometrische Bedingungen	52
6.3.8 Validierungsdaten	56

1 Zusammenfassung

In den beprobten Kläranlagenabläufen konnten bis zu 54 von 69 untersuchten Substanzen nachgewiesen werden. Dihydrodihydroxycarbamazepin, Carbamazepin, Sotalol, Sulfamethoxazol, Diatrizoat, Iopamidol, Iopromid, Lomeprol, Diclofenac und Metoprolol waren die Arzneimittel, die in den Kläranlagenabläufen und den untersuchten Gewässern des Hessischen Rieds mit den höchsten Konzentrationen vorkamen. In den Kläranlagenabläufen waren Konzentrationen von bis zu 8,8 µg/L (Diatrizoat) nachweisbar. Die Konzentrationen am Pegel Nauheim (Dihydrodihydroxycarbamazepin, 1200 ng/L, Carbamazepin 760 ng/L; Sotalol, 590 ng/L; Sulfamethoxazol, 510 ng/L; Diatrizoat, 2800 ng/L; Iopamidol, 350 ng/L; Iopromid, 390 ng/L; Lomeprol, 990 ng/L; Diclofenac, 650 ng/L; Metoprolol, 440 ng/L) waren in der Regel nur etwa halb so hoch wie die Konzentrationen am Pegel Mönchsbruch. Im Allgemeinen korrespondierten die in den Kläranlagenabläufen nachgewiesenen Schadstoffkonzentrationen mit denen der Fließgewässer. Da die Summe der durch die Kläranlagen emittierten Frachten gleich der am Pegel Mönchsbruch ermittelten Frachten waren, ist die Belastung der Gewässer eindeutig auf die Einleitung des gereinigten Abwasser zurückzuführen. Dies konnte durch Messungen von Bor, als anorganischer Abwasserindikator, bestätigt werden. Einige Arzneistoffe wie Primidon, Carbamazepin, Dihydrodihydroxycarbamazepin, Metoprolol, Lomeprol und Iopamidol, wurden im Verlauf des Schwarzbache nicht abgebaut, während Diclofenac, Iopromid, Trimethoprim und Erythromycin entweder durch Sonneneinstrahlung oder mikrobiologisch eliminiert wurden.

Die Biozide Carbendazim, Terbutryn und der UV-Filter Benzophenone-4 zeigen wie die oben genannten Arzneistoffe keinen weiteren Abbau im Flusssystem, sie können somit auch als Abwasserindikator verwendet werden. Auffallend sind die hohen Konzentrationen des Antifoulingmittels Irgarols und seines Transformationsproduktes M1. Die empfohlene Umweltqualitätsnorm (UQN) Irgarols (2 ng/L) wird mit 29 ng/L (37 ng/L M1) im Gerätsbach und 23 ng/L (22 ng/L M1) im Schwarzbach überschritten. Haupteintragspfad sind hierbei nicht die Schiffe, sondern die Einleitungen der Kläranlagen.

2 Einleitung

Durch menschliche Aktivitäten werden Oberflächengewässer zunehmend mit Schadstoffen belastet. Einen großen Anteil an dieser Belastung haben niedermolekulare organische Stoffe wie beispielsweise Arzneimittel, Pestizide, Duftstoffe, Weichmacher und Tenside. Viele anthropogene Schadstoffe sind in Bezug auf ihr Umweltverhalten noch nicht ausreichend erforscht, d. h. über den Verbleib, die biologische oder chemische Transformation in der aquatischen Umwelt und die Wirkung der eingeleiteten Stoffe auf Biota ist relativ wenig bekannt. Dieses Teilprojekt untersucht a) die Bedeutung kommunaler hessischer Kläranlagen als Eintagsquellen für neuartige organischen Schadstoffe und b) die Persistenz dieser Schadstoffe in einem kleinen Flusssystem mit einem hohen Anteil an gereinigtem Abwasser. Hierzu wurde ein Flusssystem aus dem Hessischen Ried ausgewählt. Als neuartige Schadstoffe wurden diverse Pharmaka wie Lipidsenker, Antiphlogistika mit sauren funktionellen Gruppen, Antibiotika, Röntgenkontrastmittel, Morphiate und Betablocker, aber auch Biozide (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Desinfektionsmittel, Antibakteriostatika, Konservierungsmittel) sowie UV-Filtersubstanzen untersucht.

2.1 Pharmaka

Humanpharmaka gelangen in der Regel über die natürlichen Ausscheidungen des Menschen (Urin oder Faeces) in das Abwassersystem. Einige Arzneimittelwirkstoffe (z. B. Diclofenac) werden mit Salben auch äußerlich angewandt. Sie können daher mit dem

Waschwasser in das Abwasser oder durch Badende direkt in das Oberflächenwasser eingetragen werden. Neben der medizinischen Anwendung stellt die unsachgemäße Entsorgung von Medikamentenresten über die Toilette einen - zwar schwer abschätzbaren - aber nicht zu vernachlässigenden Anteil für den Eintrag von Arzneistoffen in das Abwasser dar [1, 2]. Über die kommunalen Kläranlagen gelangen Arzneistoffe in die als Vorfluter genutzten Fließgewässer. Mögliche Kontaminationsquellen für das Grundwasser sind sowohl die Infiltration von belastetem Oberflächenwasser als auch Leckagen von Abwasserleitungssystemen.

Abwasser ist allerdings nicht der alleinige Eintragspfad für Spurenstoffe in die Gewässer und das Grundwasser. Auch die unsachgemäße Entsorgung von Medikamenten über den Hausmüll kann auf dem Umweg über undichte Deponien zur Belastung des Grundwassers beitragen [1]. Bei Veterinärpharmaka und Futtermittelzusatzstoffen sind wegen der „Güllebehandlung“ landwirtschaftlicher Flächen vor allem Boden- und Grundwasserbelastungen zu erwarten. Darüber hinaus ist die landwirtschaftliche Nutzung von Feldern nicht nur eine bedeutende Quelle für diffuse Einträge von Pestiziden und Düngemittelinhaltsstoffen, sondern auch von pathogenen Keimen aus der Weidewirtschaft. Zudem können an Gülle sorbierte Stoffe nach Starkregenereignissen durch Abschwemmungen von landwirtschaftlich genutzten Flächen („run-off“) in Drainagegräben und von dort in die Oberflächengewässer gelangen. Dies trifft in gleichem Maße auch auf die an Klärschlamm sorbierten Arzneimittel zu, wenn dieser auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht wird.

Für größere Fließgewässer wie Rhein oder Main ist neben dem Eintrag von Pharmakarückständen über kommunale Kläranlagen auch ein Beitrag durch industrielle Abwässer der Pharmakaproduzenten zu erwarten. Hierfür sprechen beispielsweise die relativ hohen Konzentrationen an Phenazon im Main mit bis zu 0,95 µg/L [3]. Derart hohe Belastungen können mit einem zusätzlichen Eintrag durch Produzenten erklärt werden, da die Phenazonkonzentrationen in den meisten Fließgewässern eine Größenordnung niedriger liegen.

Die Abläufe kommunaler Kläranlagen sind wegen der unvollständigen Eliminierung permanent mit Pharmakarückständen belastet. Kleine Fließgewässer mit hohem Abwasseranteil weisen deshalb für nahezu alle detektierten Arzneistoffe höhere Konzentrationen auf als größere Flüsse. Dies bedeutet auch, dass die gefundenen Verbindungen vor allem aus der Humanmedizin und nicht aus der Veterinärmedizin stammen [4, 5, 6, 7]. Der Eintrag aus der landwirtschaftlichen Anwendung in die Fließgewässer ist gering, und wenn dann nur punktuell bei Abschwemmungen („run-off“) güllebehandelter Flächen zu erwarten.

Der Anteil an gereinigtem kommunalem Abwasser ist demnach entscheidend für die Pharmakabelastung der als Vorfluter genutzten Fließgewässer.

2.1.1 Saure Pharmaka

Der Begriff „Saure Pharmaka“ umfasst zwei Gruppen von Arzneimitteln, die gemeinsam analysiert werden, und zwar nicht-steroidale Antiphlogistika (NSAIDs: Non-steroidal anti-inflammatory drugs) und Fibrate, eine Gruppe der Lipidsenker. Sie zeichnen sich durch eine azide Carboxygruppe im Molekül aus, wovon sich der Begriff „Saure Pharmaka“ ableitet.

2.1.2 Nicht-steroidale Antiphlogistika

Als nicht-steroidale Antiphlogistika werden Substanzen bezeichnet, die neben der analgetischen und antipyretischen auch eine ausgeprägte antiphlogistische (= entzündungs-

hemmende) Wirkung besitzen. Diese Analgetika sind zumeist azide Verbindungen mit einem pKa-Wert < 4 . Ihr Wirkungsmechanismus beruht im Wesentlichen auf einer Blockade der Synthese von Prostaglandinen. Dabei handelt es sich um Substanzen, die in hohem Maße Fieber, Schmerz und entzündlichen Reaktionen lindern. Die NSAIDs sind zu über 99 % an Plasmaproteine gebunden. Chemisch handelt es sich um Salizylate (z. B. Acetylsalizylsäure), Essigsäurederivate (z. B. Diclofenac) und Propionsäurederivate (z. B. Ibuprofen, Naproxen, Fenoprofen).

2.1.3 Lipidsenker

Ein erhöhter Cholesterinspiegel im Blut gilt als der wesentliche Risikofaktor der Arteriosklerose. Zur Prophylaxe und Therapie von Störungen des Lipidstoffwechsels werden Lipidsenker wie beispielsweise Fibrate (Aryloxyalkancarbonsäure-Derivate) eingesetzt. Clofibrat ist der Prototyp der Fibrate, das auch lange Zeit der Hauptvertreter dieser Arzneistoffgruppe war. Die Wirkform von Clofibrat ist die durch Esterspaltung gebildete Clofibrinsäure. Diese erniedrigt einen erhöhten Triglycerid-Blutspiegel um 30-50 % und den Cholesterin-Blutspiegel um etwa 10 %. Die Tagesdosierung beträgt 1.5-2.0 g Clofibrat. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend renal (90 % der Dosis innerhalb von 24h), 40-70 % werden als Glucuronide ausgeschieden [8]. Aufgrund erheblicher Nebenwirkungen bei der Langzeittherapie wird Clofibrat heute kaum noch eingesetzt.

Das Clofibrat-Analogon Bezafibrat besitzt dagegen noch therapeutische Bedeutung. Bezafibrat wird nahezu vollständig resorbiert. Die Ausscheidung erfolgt zu 94 % über den Urin und zu 1,7 % mit den Fäzes. Im Urin wurden mehr als 40 % der verabreichten Dosis in unveränderter Form und etwa 20 % als Glucuronide gefunden [9]. Die Lipidsenker gehören heute zu den Standardsubstanzen, wenn wässrige Matrices auf Arzneistoffe untersucht werden. Viele Studien wurden seit 1998 in Oberflächengewässern und Kläranlagen durchgeführt [5, 10], sodass eine gute Datenbasis für eine Vergleichbarkeit der Belastung der hessischen Fließgewässer gewährleistet ist.

2.1.4 Antibiotika

In der Human- und Veterinärmedizin werden jährlich über 400 t verschiedener Arzneimittel gegen bakterielle Krankheiten eingesetzt [5]. Unter den Makroliden waren Roxithromycin und Erythromycin mit 20,6 und 23,9 Millionen Tagesdosen die am häufigsten verordneten Antibiotika im Jahr 2001. Durch die geringere Höhe einer Tagesdosis Roxithromycin (0,3 g) im Vergleich zu Erythromycin (1 g) lag die tatsächlich jährlich eingesetzte Menge von Roxithromycin bei 6,2 t und die von Erythromycin bei 23,9 t. Das Makrolid Clarithromycin wurde mit 9,8 t verordnet. Die Eliminierung der Makrolide aus dem menschlichen Körper erfolgt hauptsächlich durch Ausscheidung über die Galle und damit Fäzes [11]. Die Metabolisierung der meisten Makrolide ist im Vergleich zu den Sulfonamiden von geringer Bedeutung, sodass ein Großteil unverändert ausgeschieden wird.

Sulfonamide müssen aufgrund ihres Wirkmechanismus in höheren Dosen verabreicht werden. Im Jahr 2001 wurden beispielsweise 47,2 t Sulfamethoxazol verordnet. Die Sulfonamide werden im Organismus durch Acetylierung und Oxidierung teilweise metabolisiert und über die Nieren ausgeschieden [11]. Sulfamethoxazol wird nur zu 10 % als unveränderte Substanz und zu 50 % als der Metabolit N4-Acetylsulfamethoxazol ausgeschieden. In Gülle wurde die Rücktransformation von N4-Acetylsulfamethazin zu Sulfamethazin schon beobachtet [12], so dass auch N4-Acetylsulfamethoxazol während der Abwasserbehandlung wieder zu dem aktiven Sulfonamid umgewandelt werden kann [16].

Um synergetische Effekte auszunutzen, werden Sulfonamide häufig in Kombination mit Trimethoprim eingesetzt. Trimethoprim hemmt ein für die Zellteilung notwendiges Enzym und kann damit die Wirksamkeit von Sulfonamiden verstärken, Resistenzentwicklungen verzögern und das Wirkungsspektrum verbreitern. Es wird weitgehend unverändert über die Nieren ausgeschieden [11]. Als Monopräparat oder in Kombination wurden 10,2 t Trimethoprim im Jahr 2001 verordnet.

In der Veterinärmedizin werden Antibiotika direkt als Arzneimittel eingesetzt oder wurden bis Ende 2005 als Leistungsförderer dem Tierfutter beigemischt. Für die EU Staaten wurde im Jahr 1999 der jährliche Verbrauch von Antibiotika in der Veterinärmedizin mit 3902 t beziffert. Den größten Anteil an Antibiotika hatten Tetracycline mit 66 % gefolgt von Makroliden mit 12% sowie Sulfonamiden mit 2%. Für das Bundesland Mecklenburg-Vorpommern wurde 2001 ein Verbrauch von 2,5 t Sulfonamiden und 0,1 t Makroliden ermittelt. In Brandenburg wurden in den Jahren 1998/99 0,9 t Sulfonamide und 0,01 t Makrolide eingesetzt [13]. Hierzu zählten z.B. die Sulfonamide, Sulfadiazin, Sulfamerazin, das Lincosamid Lincomycin, der Wirkungsverstärker Trimethoprim und die Makrolide Tiamulin und Tylosin [14].

Obwohl Tetracycline und Penizilline zu den mengenmäßig am häufigsten eingesetzten Antibiotika zählen, konnten sie bisher in Kläranlagenabläufen nicht nachgewiesen werden. Die Abwesenheit dieser Substanzen wurde auf die komplexierenden Eigenschaften der Tetracycline und die geringe chemische Stabilität der Penizilline zurückgeführt [15]. Daher wurden diese beiden Antibiotikagruppen in diesem Projekt nicht untersucht.

Makrolide und Sulfonamide wurden häufig in Abwässern und auch Oberflächenwässern detektiert [15, 16, 17, 18]. Diese Substanzen werden sowohl in der Humanmedizin, als auch in der Veterinärmedizin eingesetzt.

2.1.5 Röntgenkontrastmittel

Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM) werden in Tagesdosen von ca. 100 g verabreicht. Die jährliche Verbrauchsmenge (2000) wurde auf ca. 500 t berechnet [19]. Da Röntgenkontrastmittel so gut wie nicht vom Körper metabolisiert werden, gelangen sie durch renale Ausscheidungen in den Wasserkreislauf. Die schlechte biologische Abbaubarkeit der iodierten Röntgenkontrastmittel führt dazu, dass diese zu einem Großteil die Kläranlagen direkt passieren und in Gewässer eingetragen werden [20]. Daher wurden in Kläranlagen Konzentrationen von iodierten Röntgenkontrastmitteln von einigen Mikrogramm je Liter nachgewiesen werden [21]. Die Belastung der Oberflächengewässer schwankt stark, abhängig von ihrem Abwasseranteil. Es wurden Konzentrationen an RKM zwischen mehreren Nanogramm bis zu wenigen Mikrogramm je Liter nachgewiesen [19]. Auch im Grundwasser waren iodierte Röntgenkontrastmittel mit Konzentrationen von bis zu wenigen Mikrogramm je Liter nachweisbar [21, 22]. In Trinkwässern wurden iodierte Röntgenkontrastmittel mit bis zu einigen Hundert Nanogramm je Liter detektiert [23]. In verschiedenen Arbeiten wie z. B. von Schulz et al. [24] konnten in Batchversuchen Transformationsprodukte der Kontrastmittel identifiziert und in Kläranlagenabläufen sowie Fließgewässern nachgewiesen werden. Des Weiteren berichten Schulz et al. [24] und Kormos et al. [25] in ihren Veröffentlichungen, dass nicht-ionische iodierte Röntgenkontrastmittel in Batchversuchen zu insgesamt 46 Abbauprodukten (Transformationsprodukten) umgewandelt werden, wobei die Grundstruktur der Triiodbenzoesäure nicht verändert wurde. Diese TPs waren in Fließgewässern und sogar in Trinkwässern bis 500 ng/L nachweisbar [26].

2.1.6 Morphiate

Bei der Verordnung von Opioiden als Monopräparate hat Tramadol, das nicht zu den Betäubungsmitteln zählt, im Vergleich zu den Vorjahren zugenommen und gehört mit einer Verschreibungsmenge von 22,3 t (2001) zu den meist verschriebenen Opioidanalgetika. Die Verordnungszahlen für Morphin, welches in oraler Form fast nur als Retardpräparat zur Behandlung von Tumorschmerzen verschrieben wird, sind mit 1,7 t/a (2001) etwas rückläufig. Oxycodon, ein seit 80 Jahren bekanntes Opioidanalgetikum, tauchte 1999 erstmals unter den 2500 ordnungshäufigsten Präparaten auf und weist auch 2001 mit 1,0 t/a wieder einen deutlichen Zuwachs gegenüber dem Vorjahr auf. Mit der Verwendung von Methadon (1993) zur oralen Substitutionsbehandlung von Opioidabhängigkeit haben die Methadonrezepturen in den letzten fünf Jahren deutlich zugenommen und 2001 bereits 1 t (1995: 353 kg) erreicht.

Bei Dihydrocodein bezog sich der überwiegende Anteil an verordneten Tagesdosen auf die beiden sich im Handel befindlichen Antitussiva. Früher wurde Dihydrocodein zur Substitutionsbehandlung von Drogenabhängigen eingesetzt. Die hierbei wesentlich höher verordneten Tagesdosen führten zu einer alarmierenden Zunahme von Dihydrocodein assoziierten Todesfällen. Seit 1998 erlaubt die Betäubungsmittel-Verschreibungsverordnung nur in nicht anders zu behandelnden Ausnahmefällen den Einsatz von Dihydrocodein und Codein. Aufgrund des Missbrauchs von Betäubungsmitteln wird eine große Anzahl bestimmter Wirkstoffe (u.a. Heroin, Cocain und Codein) illegal gehandelt und konsumiert.

Tranquillantien werden bevorzugt zur Dämpfung von Angst- und Spannungszuständen eingesetzt. Für die meisten Substanzen hat die Anzahl an verordneten Tagesdosen abgenommen, weil die Therapie von Angststörungen zunehmend durch die Verordnung von Antidepressiva ersetzt wird.

Der größte Teil der verordneten Tagesdosen aller Antiepileptika entfällt auf das Carbamazepin (80t/a in Deutschland). Nur 1-2% werden unverändert mit dem Urin, aber etwa 30% mit dem Faeces ausgeschieden. Ein Stoffwechselprodukt ist das Dihydrodihydroxycarbamazepin. Führender Wirkstoff der Barbiturate ist in Deutschland Primidon mit 7,5 t/a (2001).

Für Vertreter der Opium-Alkaloide und der Tranquillantien existieren bisher nur vereinzelte Untersuchungen. Aus der Gruppe der Tranquillantien wurde Diazepam im Jahr 1981 von A. Waggott in Kläranlagenzuläufen, Fließgewässern und Grundwässern nachgewiesen [27]. Richardson und Bowron (1985) detektierten in Kläranlagenabläufen und Oberflächenwässern vereinzelt verschiedene Arzneimittel, u.a. Diazepam und ein Narkotikum mit morphinähnlicher Struktur in Konzentrationen von ~ 1 µg/L [28]. Einige Opium-Alkaloide, darunter Codein, Morphin, Hydrocodon und Dihydrocodein wurden im Jahre 2002 in einer bayerischen Studie aufgegriffen und in wässrigen Matrices untersucht. Dabei waren Codein und die zwei Derivate in Kläranlagenabläufen quantifizierbar. Hummel et al. [29] konnten im Jahr 2006 Primidon (594 ng/L, Bieber) und Oxazepam (398 ng/L, Erlebenbach) in kleinen Fließgewässern mit hohem Abwasseranteil in hohen Konzentrationen nachweisen.

2.1.7 Betablocker

Adrenerge (Adrenalin oder Noradrenalin enthaltende) Rezeptoren werden in α - und β -adrenerge Rezeptoren unterteilt. Hemmstoffe dieser β -Adrenozeptoren werden im allgemeinen Sprachgebrauch als Betablocker bezeichnet [31]. In den Organen des menschlichen Körpers kommen vor allem zwei Typen von β -Rezeptoren vor, die durch Betablo-

cker unterschiedlich beeinflusst werden können. β_1 -Rezeptoren befinden sich überwiegend in Herz und Nieren, β_2 -Rezeptoren insbesondere in Bronchien und Gefäßen. Betablocker werden daher nach ihrer Wirkung auf die Rezeptorsubtypen eingeteilt:

Nichtselektive Betablocker wie Propranolol, Sotalol und Pindolol hemmen die β -Rezeptoren in allen Organen und β_1 -selektive Blocker wie Atenolol, Acebutolol, Metoprolol und Bisoprolol wirken bevorzugt auf die β_1 -Rezeptoren von Herz und Nieren. Letztere erzeugen erst in höheren Dosierungen eine therapeutisch nicht erwünschte Blockade der β_2 -Rezeptoren in Bronchien und Gefäßen. Pindolol, Celiprolol und Acebutolol sind Betarezeptorenblocker mit intrinsischer sympathomimetischer Aktivität; sie wirken als Agonist und Antagonist. In Ruhe führen sie zu einer geringen Abnahme der Herzfrequenz und bewirken einen geringen Anstieg von Gefäß- und Bronchialwiderstand [30]. Die Gemeinsamkeit aller Betablocker ist ihre blutdrucksenkende Wirkung [31].

Metoprolol war im Jahre 2005 mit 98,1 t der Betablocker mit der weitaus größten Verordnungsmenge und wurde schon mehrfach in Oberflächenwasser [32, 33] und Kläranlagenabläufen [34, 35] nachgewiesen. Die Anwendung von Betablockern beschränkt sich nicht ausschließlich auf die Humanmedizin.

Die Pharmakokinetik der Betablocker lässt sich teilweise aus dem Grad ihrer Polarität erklären. So liegt bei vielen Betablockern die Bioverfügbarkeit deutlich unter 100 %. Bei polaren Substanzen wie Atenolol ist dafür eine geringe Resorption aus dem Darm verantwortlich, bei weniger polaren Substanzen wie Propranolol dagegen ein first-pass-Abbau in der Leber. Betablocker mit hoher Polarität werden überwiegend unverändert renal ausgeschieden, wohingegen hydrophobe Betablocker überwiegend metabolisiert werden [36].

2.1.8 Biozide/UV-Filter

Neuerdings gelangen immer mehr Biozide und UV-Filter in den Fokus der neuartigen Schadstoffe, da sie in vielen Produkten des täglichen Lebens enthalten sind wie z. B. Körperpflegemittel, Desinfektionsmittel, Farben und Lacke [37, 38][39]. Durch den Einsatz von Bioziden (z.B. der Konservierungsstoff 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und von UV-Filtern (z.B. Benzophenon-4 (BZP-4) in Haarpflegemitteln, Seifen, Duschgels und anderen Wasch- und Körperpflegemitteln, gelangen diese Stoffe über das Abwasser direkt in die Kläranlagen [40, 41]. Biozide, welche in Baumaterialien zur Konservierung von Beschichtungen und Farben dienen oder mit bewuchshemmenden Zusatzstoffen versehen sind (z.B. Carbendazim, Mecoprop), können während des Regens aus den Materialien ausgewaschen werden und so mit dem Regenwasser in die Kläranlagen oder angrenzenden Gewässer gelangen. Wegen der unvollständigen Eliminierung der Biozide in den Kläranlagen gelangen diese Stoffe in die als Vorfluter genutzten Flüsse [42,43]. Wick et al. [44] konnten nachweisen, dass einige Biozide und UV-Filter in Konzentrationen über 1 µg/L in Kläranlagenabläufen nachweisbar sind und auch in Fließgewässern im hohen ng/L Bereich detektiert werden können.

Biozide sind biologisch aktive Wirkstoffe und Zubereitungen, die Schadorganismen bzw. Mikroorganismen abschrecken, inaktivieren oder abtöten sollen [45]. Daher ist davon auszugehen, dass auch geringe Konzentrationen einen negativen Einfluss auf die aquatische Umwelt haben. Beispielsweise wurde gezeigt, dass Triclosan die Übertragung des Schilddrüsenhormons des nordamerikanischen Ochsenfrosches *Rana catesbeiana* stört und somit die Metamorphose von der Kaulquappe zum Frosch unterbindet [46]. Weiterhin kann Triclosan das Gemeinschaftsgefüge von Flussalgen in umweltrelevanten Konzentrationen von 15-30 ng/L stören [47]. In Mikrokosmosstudien mit Frischwasser wurde beobachtet, dass Carbendazim bei Konzentrationen im unteren µg/L Bereich Wirkungen

auf die Gemeinschaft von Wirbellosen ausübt [48]. In Mesokosmenstudien zeigte die Alge *Myriophyllum verticillatum* Effekte auf Irgarol, wobei ein EC_{50} von 200 ng/L ermittelt wurde [49]. Östrogene Aktivität wurde für die UV-Filter Benzophenon-1 (BZP-1) und Benzophenon-2 (BZP-2) nachgewiesen [50, 51].

3 Ziele und Vorgehen

3.1 Ziele

In diesem Teilprojekt sollten die nachfolgenden Fragen beantwortet werden:

Kann auch in hessischen Fließgewässern nachgewiesen werden, dass kommunale Kläranlagen die Haupteintragsquelle für ausgewählte Biozide und Arzneistoffe darstellen? Wenn ja, ergibt sich mit den über die kommunalen Kläranlagen eingetragenen Mengen und den im Gewässer ermittelten Mengen eine weitgehend vollständige Massenbilanz?

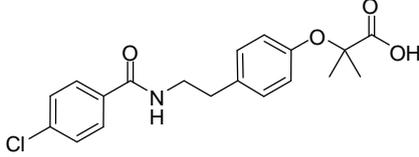
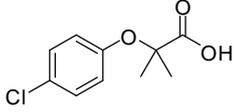
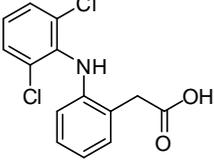
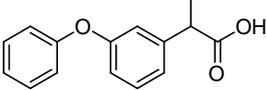
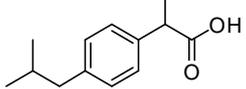
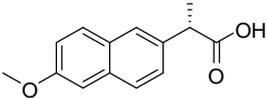
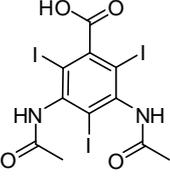
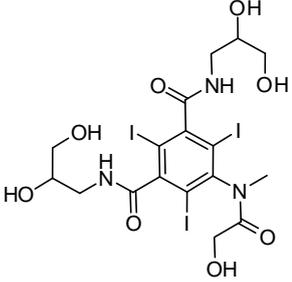
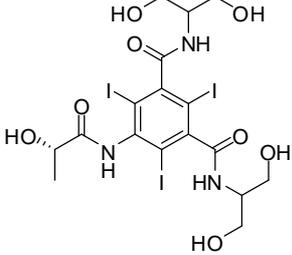
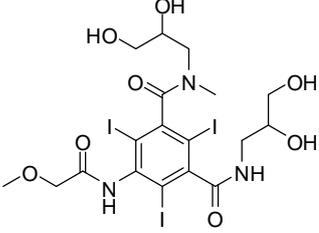
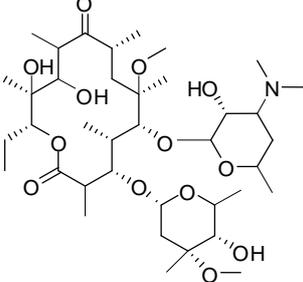
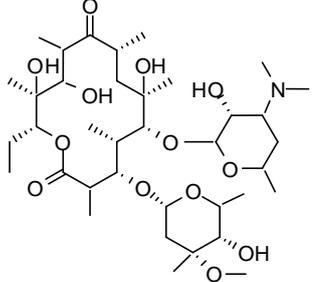
Werden die Frachten der ausgewählten Biozide/UV-Filter und Arzneistoffe in den Fließgewässern weiter verringert?

Dies kann beispielsweise durch Sorption, biologischen Abbau oder durch Zersetzung mittels UV-Licht erfolgen. Es wurde gezielt eine große Anzahl an organischen Substanzen ausgewählt, um sowohl einen Überblick über die Belastung der Kläranlagenabläufe und Fließgewässer mit neuartigen organischen Schadstoffen zu erhalten, aber auch um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Schadstoffgruppen zu überprüfen.

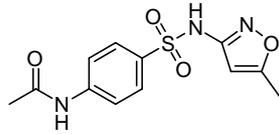
3.2 Vorgehen

Zur Beantwortung der zuvor genannten Fragen wurde ein Flusssystem im hessischen Ried, bestehend aus Gerathsbach und Schwarzbach bzw. Hengstbach ausgewählt. In diesem Flusssystem wurden die ausgewählten Biozide, UV-Filter und Arzneistoffe analysiert und bilanziert (Tabelle 1). Die Proben wurden während einer Trockenperiode im Sommer 2008 (01.07.-03.07.2008) genommen um Einflüsse, hervorgerufen durch Verdünnung des Abwassers, zu minimieren. Außerdem kann während des Sommers ein höherer katalytischer Photoabbau stattfinden, den es auch zu berücksichtigen gilt. Der Beprobungszeitraum von drei Tagen war so gewählt, dass die von den Kläranlagen in die Flüsse emittierten Schadstoffe an den Pegelmessstellen erfasst werden können. Hierzu wurde eine zeitversetzte 24-h Mischproben-Kampagne durchgeführt. Die Charakteristika zu den beprobten Klärwerken finden sich im Kapitel 6.2. Um den Anteil an gereinigtem Abwasser in den Fließgewässern zu bestätigen, wurden zusätzlich die folgenden Elemente gemessen: Bor, Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Barium und Eisen.

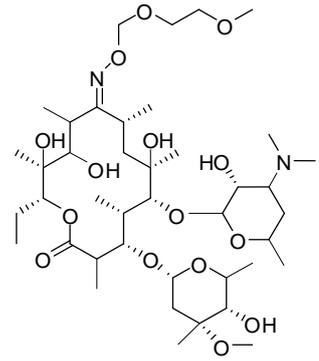
Tabelle 1: Substanznamen, CAS-Nummer und chemische Strukturen der untersuchten Substanzen

Substanz CAS Nummer Monoisotope Masse	Strukturformel	Substanz CAS Nummer Monoisotope Masse	Strukturformel
Saure Pharmaka			
Bezafibrat 41859-67-0 361.11 amu		Clofibrinsäure 882-09-7 214.04 amu	
Diclofenac 15307-86-5 295.02 amu		Fenoprofen 31879-05-7 242.09 amu	
Ibuprofen 15687-27-1 206.13 amu		Naproxen 22204-53-1 230.09 amu	
Röntgenkontrastmittel			
Diatrizoat 737-31-5 613.77 amu		Iomeprol 78649-41-9 776.85 amu	
Iopamidol 62883-00-5 776.85 amu		Iopromid 73334-07-3 790.87 amu	
Antibiotika			
Clarithromycin 81103-11-9 747.48 amu		Erythromycin 114-07-8 733.46 amu	

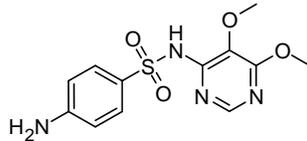
N4-Acetyl-
Sulfamethoxazol
21312-10-7
295.06 amu



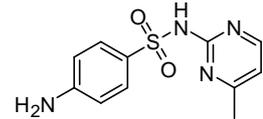
Roxithromycin
80214-83-1
836.15 amu



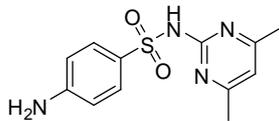
Sulfadoxin
2447-57-6
310.07 amu



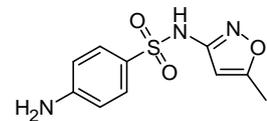
Sulfamerazin
127-79-7
264.07 amu



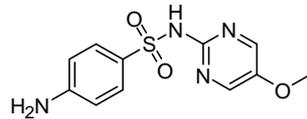
Sulfadimidin
57-68-1
278.08 amu



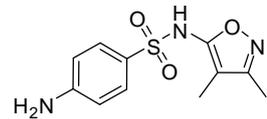
Sulfamethoxazol
723-46-6
253.05 amu



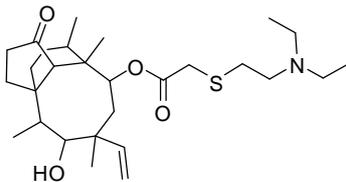
Sulfamethoxin
651-06-9
280.06 amu



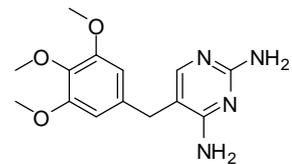
Sulfisoxazol
127-69-5
267.07 amu



Tiamulin
55297-95-5
493.32 amu

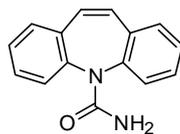


Trimethoprim
738-70-5
290.14 amu

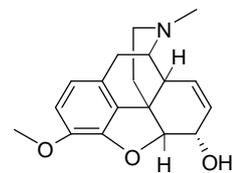


Morphiate, Antiepileptika und Tranquillantien

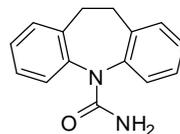
Carbamazepine
(CBZ)
298-46-4
236.09 amu



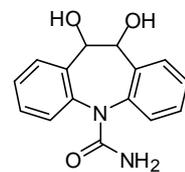
Codein
76-57-3
299.15 amu



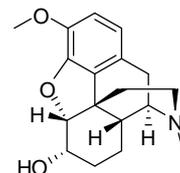
Dihydro-
carbamazepin
(DHC)
3564-73-6
238.11 amu



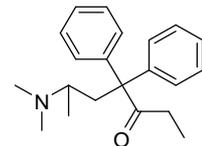
Dihydrodihydroxy-
carbamazepin
(DHH)
35079-97-1
270.10 amu



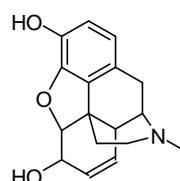
Dihydrocodein
125-28-0
301.17 amu



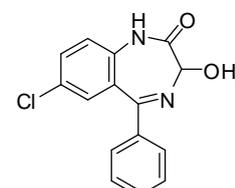
Methadon
76-99-3
309.21 amu



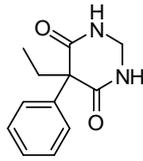
Morphin
57-27-2
285.14 amu



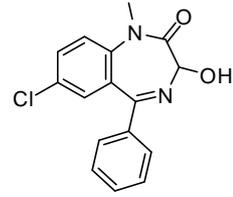
Oxazepam
604-75-1
286.05 amu



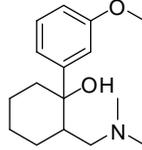
Primidon
125-33-7
218.11 amu



Tremazepam
846-50-4
300.07 amu

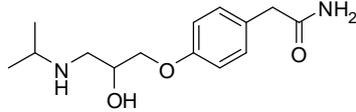


Tramadol
27203-92-5
263.19 amu

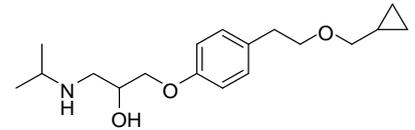


Betablocker

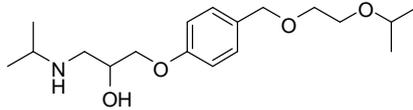
Atenolol
29122-68-7
266.16 amu



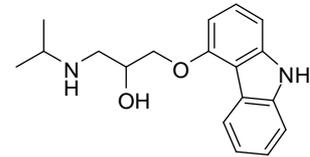
Betaxolol
63659-18-7
307.21 amu



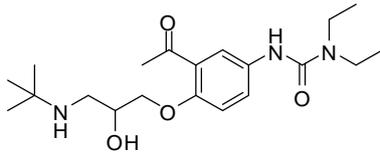
Bisoprolol
66722-44-9
325.23 amu



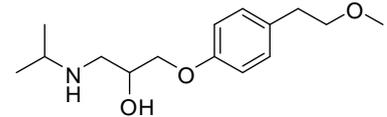
Carazolol
57775-29-8
298.17 amu



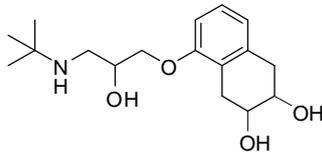
Celiprolol
56980-93-9
379.25 amu



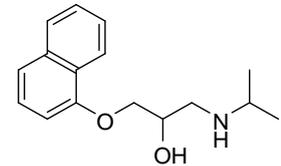
Metoprolol
37350-58-6
267.18 amu



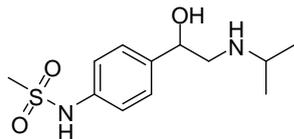
Nadolol
42200-33-9
309.19 amu



Propranolol
525-66-6
259.16 amu

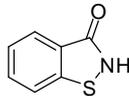


Sotalol
3930-20-9
272.12 amu

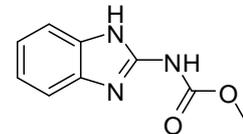


Biozide

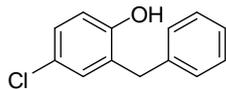
1,2-Benzisothiazolin-3-one (BIT)
2634-33-5
151.01 amu



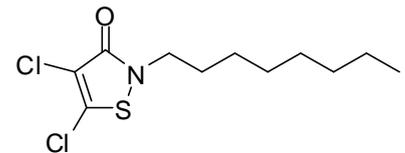
Carbendazim
10605-21-7
191.07 amu



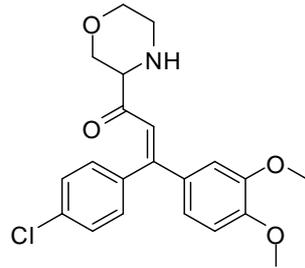
Chlorophen
120-32-1
218.05 amu



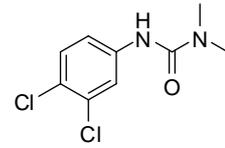
4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT)
64359-81-5
281.04 amu



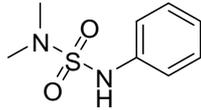
Dimethomorph
110488-70-5
387.12 amu



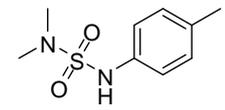
Diuron
330-54-1
232.02 amu



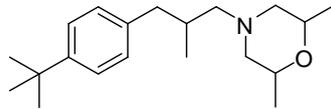
N,N-dimethyl-N'-
phenylsulfamid
(DMSA)
4710-17-2
200.06 amu



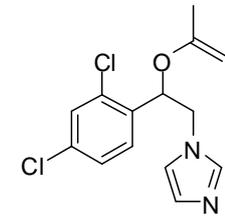
N,N-Dimethyl-N'-
p-tolylsulfamid
(DMST)
66840-71-9
214.04 amu



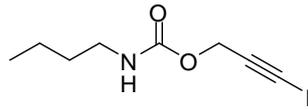
Fenpropimorph
67564-91-4
303.26 amu



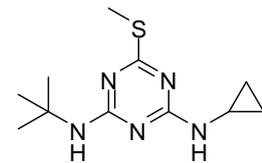
Imazalil
35554-44-0
296.05 amu



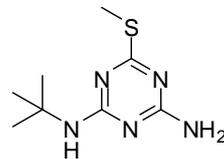
3-Iodo-2-
propynylbutyl-
carbamit
(IPBC)
55406-53-6
280.99 amu



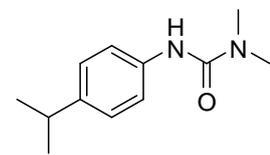
Irgarol
28159-98-0
253.14 amu



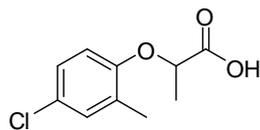
Irgarol M1
30125-65-6
213.10 amu



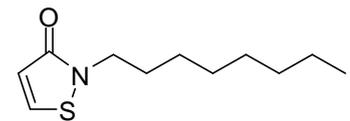
Isoproturon
34123-59-6
206.14 amu



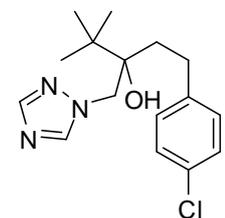
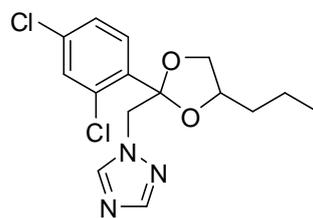
Mecoprop
7085-19-0
214.04 amu



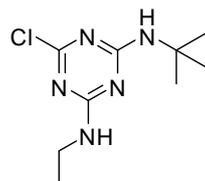
2-n-Octyl-4-
isothiazolin-3-one
(OIT)
26530-20-1
213.12 amu
Tebuconazole
107534-96-3
307.15 amu



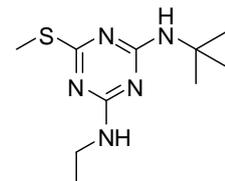
Propiconazole
60207-90-1
341.07 amu



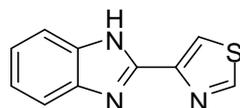
Terbutylazine
5915-41-3
229.11 amu



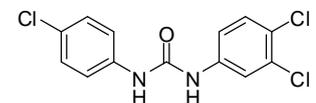
Terbutryn
886-50-0
241.14 amu



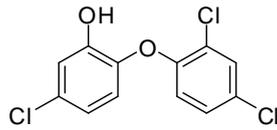
Thiabendazole
148-79-8
201.04 amu



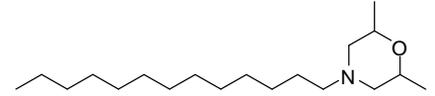
Triclocarban
101-20-2
313.98 amu



Triclosan
3380-34-5
287.95 amu

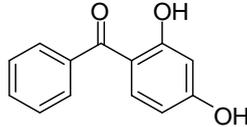


Tridemorph
24602-86-6
297.30 amu

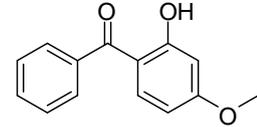


UV-Filter

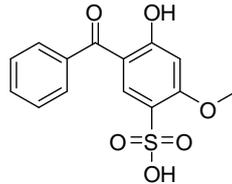
Benzophenon-1
(BZP-1)
131-56-6
214.06 amu



Benzophenon-3
(BZP-3)
131-57-7
228.08 amu



Benzophenon-4
(BZP-4)
4065-45-6
308.04 amu



4 Ergebnisse und Diskussion

Gerathsbach und Schwarzbach, respektive Hengstbach, wurden ausgewählt um die in Tabelle 1 aufgelisteten organischen Schadstoffe im Flusssystem bilanzieren zu können. Abbildung 1 gibt den Verlauf des Schwarzbachs/Hengstbachs und Gerathsbachs im Hessischen Ried wieder. Die Nummern 1-4 zeigen die Positionen der Kläranlagen: 1: KA Dreieich, 2: KA Cargo, 3: KA Langen, 4: KA Moerfelden. Die Buchstaben von a-d geben den Ort der Probenahme am Fluss wieder, a: Schwarzbach oberhalb aller Kläranlagen, b: Gerathsbach oberhalb aller Kläranlagen, c: Pegel Mönchsbruch, d: Pegel Nauheim.

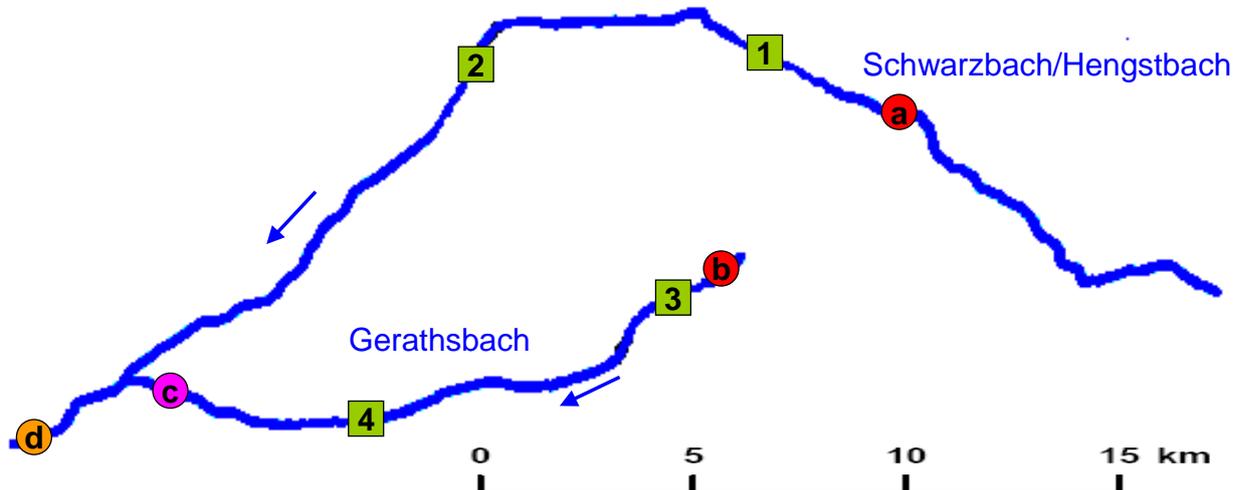


Abbildung 1: Verlauf des Schwarzbachs/Hengstbachs und Gerathsbachs im hessischen Ried. 1: KA Dreieich, 2: KA Cargo, 3: KA Langen, 4: KA Moerfelden, a: Schwarzbach oberhalb aller Kläranlagen, b: Gerathsbach oberhalb aller Kläranlagen, c: Pegel Mönchsbruch, d: Pegel Nauheim.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Kläranlagen, Flussbeprobungsstellen und Niederschlagsmengen zusammengefasst.

In Tabelle 2 (Seite 27 im Anhang) sind die Konzentrationen der untersuchten Stoffe im Ablauf der Kläranlagen und an den Pegelmessstellen über den Beprobungszeitraum von 3 Tagen wiedergegeben. Die berechneten Frachten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Von den analysierten 69 Substanzen konnten 46 Schadstoffe im Ablauf der Kläranlagen und in Gerathsbach und Schwarzbach nachgewiesen werden. Für eine Umweltrelevanzbetrachtung eignen sich vor allem persistente Stoffe wie der Betablocker Metoprolol (MET), die Antiepileptika Primidon (PRI), Carbamazepin (CBZ) und dessen Metabolit Dihydrodihydroxycarbamazepin (DHH) sowie die Röntgenkontrastmittel Iomeprol (IME) und Iopamidol (IPA). Als Vertreter für abbaubare/sorptive Stoffe wurden im einzelnen Diclofenac, Iopromid, Trimethoprim und Erythromycin genauer betrachtet. Abbildung 2 zeigt die 3-Tages-Frachten der persistenten Stoffe an den Flusspositionen (a) und (b) sowie an den Kläranlagen (1)-(4). Hierbei wird deutlich, dass die Hauptfrachten aus den drei größten Kläranlagen stammen. Die Kläranlage Frankfurt Cargo spielte eine eher untergeordnete Rolle. Bei einem Einwohnergleichwert von 2000 und einem mittleren Abwasserabfluss von 600 m³/d war dies auch zu erwarten.

Die geringe Belastung des Flusswassers mit Arzneimitteln vor der Einleitung von geklärtem Abwasser (a, b) zeigt, dass beide Bäche an ihrer Quelle keinen oder zumindest nur einen sehr geringen Abwasseranteil besitzen. Deutlich über der Bestimmungsgrenze war nur Carbamazepin mit 34 ng/L und Diclofenac mit 14 ng/L am Hengstbach (a) nachweisbar. Dies deutet auf einen Abwasseranteil von <3% hin. Woher dieser Anteil stammt, ist unklar. Die hohen Konzentration einiger Pestizide und Biozide wie Terbutryn mit 10 ng/L, Terbutylazine mit 43 ng/L, Carbendazim mit 10 ng/L und Diuron mit 68 ng/L deuten auf eine landwirtschaftliche oder kleingärtnerische Nutzung im Quellbereich des Schwarzbaches/Hengstbaches (a).

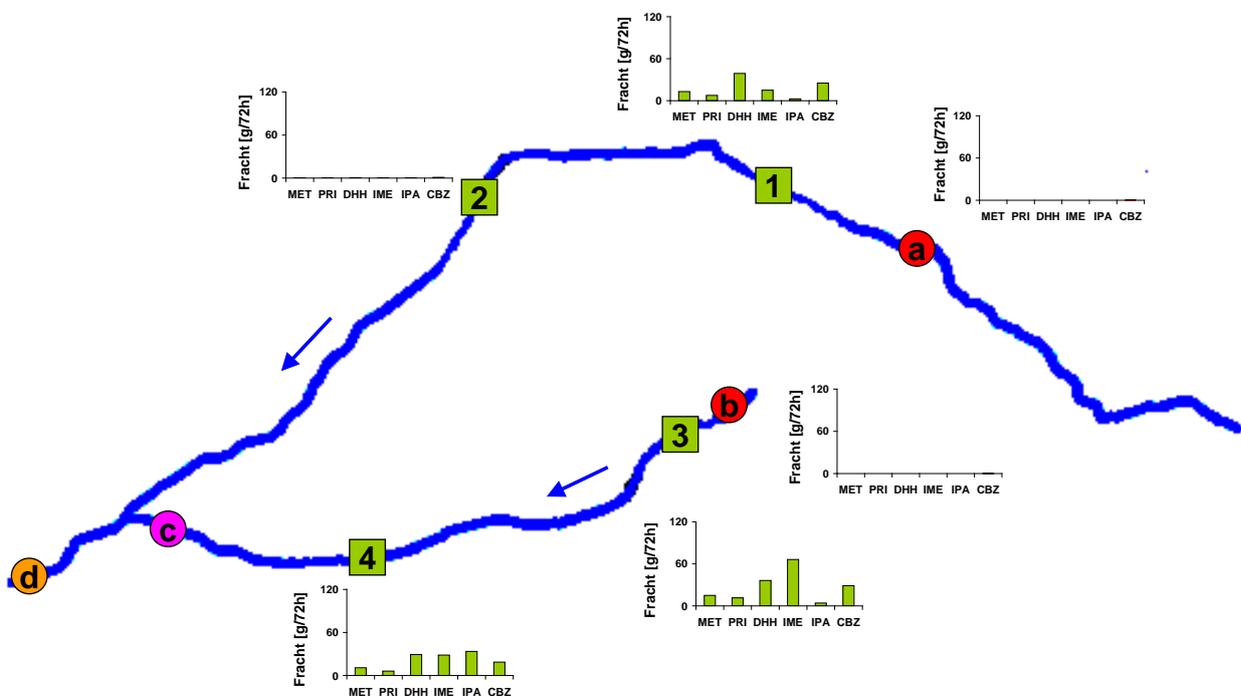


Abbildung 2. Frachten ausgewählter Substanzen im Hessischen Ried. 1: KA Dreieich, 2: KA Cargo, 3: KA Langen, 4: KA Moerfelden, a: Schwarzbach oberhalb aller Kläranlagen, b: Gerathsbach oberhalb aller Kläranlagen, c: Pegel Mönchsbruch, d: Pegel Nauheim. MET: Metoprolol; PRI: Primidon; DHH: Dihydrodihydroxy CBZ; CBZ: Carbamazepin; IME: Iomeprol; IPA: Iopamidol

Die 3-Tages-Frachten am Pegel Mönchsbruch (Abbildung 3) belegen, dass die Summe der Frachten (C) der Kläranlagen (3), (4) sowie der Flussmessstelle (b) vergleichbar mit der tatsächlich gemessene Fracht am Pegel Mönchsbruch sind (c). Daher ergibt sich für Mönchsbruch, dass die durch die Kläranlagen emittiert persistenten Substanzen im Flusssystem in vergleichbaren Mengen wiedergefunden werden. Offensichtlich findet weder ein Abbau noch eine Sorption statt.

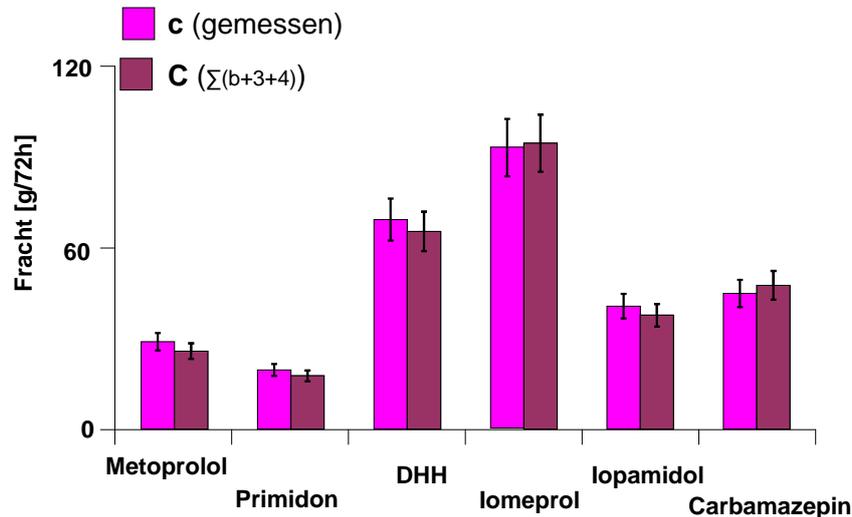


Abbildung 3: 3-Tages-Frachten am Pegel Mönchsbruch. C ist die Summe der ermittelten Frachten der Kläranlagen (3) und (4) sowie der Flussmessstelle (b). c ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel

Ein anderes Bild stellt sich am Pegel Nauheim dar (d). Abbildung 4 zeigt die 3-Tages-Frachten der persistenten Stoffe am Pegel Nauheim. Hierbei zeigt sich eine signifikante Differenz zwischen der gemessenen (d) und der theoretischen (D) Fracht berechnet aus der Summe der Frachten aus den Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie der Flussmessstellen (a), (b). Anders als am Pegel Mönchsbruch stimmen an diesem Pegel die gemessenen Frachten nicht mit den emittierten Frachten aus den Kläranlagen überein. Zusätzlich zu den organischen Schadstoffen, welche in einem ausgedehnten Flusssystem einer möglichen Sorption an Sediment oder einem Abbau unterliegen können, wurden auch Bor und Natrium quantifiziert (Tabelle 4). Bor eignet sich als anorganischer anthropogener Abwasserindikator, weil es weder sorbiert noch abgebaut wird. Allerdings sind geogene Borbelastungen von Gewässern bekannt, welche für Gerathsbach und Schwarzbach jedoch weit unterhalb der Mengen liegen, die von den Kläranlagen emittiert werden. Auch beim Bor zeigt sich eine Differenz zwischen theoretischer und gemessener Fracht um -30%.

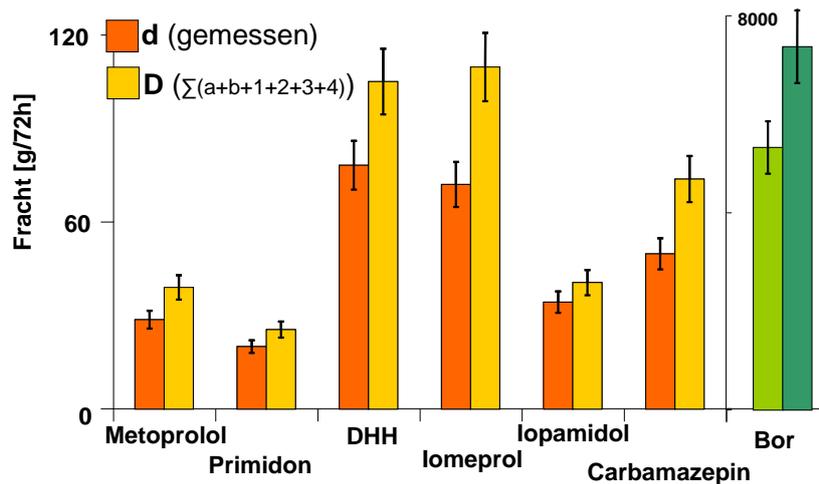


Abbildung 4: 3-Tages-Frachten am Pegel Nauheim. D ist die Summe aus den Frachten der Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie Flussmessstellen (a), (b); d ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel. Zusätzlich angegeben ist die Fracht des Bors (hellgrün: gemessene Fracht; dunkelgrün: berechnete Fracht)

Erfolgt eine Korrektur der tatsächlich gemessenen Frachten mit den Borverlusten (ca. 30%) sind keine signifikanten Unterschiede zu den berechneten Werten zu erkennen (Abbildung 5). Dies bedeutet, dass diese Arzneistoffe ebenso wie Bor weder sorbiert noch abgebaut wurden. Die scheinbaren Verluste dieser Arzneistoffe sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Infiltration des Schwarzbachs in das Grundwasser zurückzuführen. Denkbar wäre auch eine fehlerhafte, zu niedrige Abflussmessung. Dies ist jedoch extrem unwahrscheinlich. Damit ist die Fracht der aus den Kläranlagen emittierten Arzneistoffe gleich den Frachten, die in dem Schwarzbach nachgewiesen wurden. Ein photochemischer Abbau kann ausgeschlossen werden.

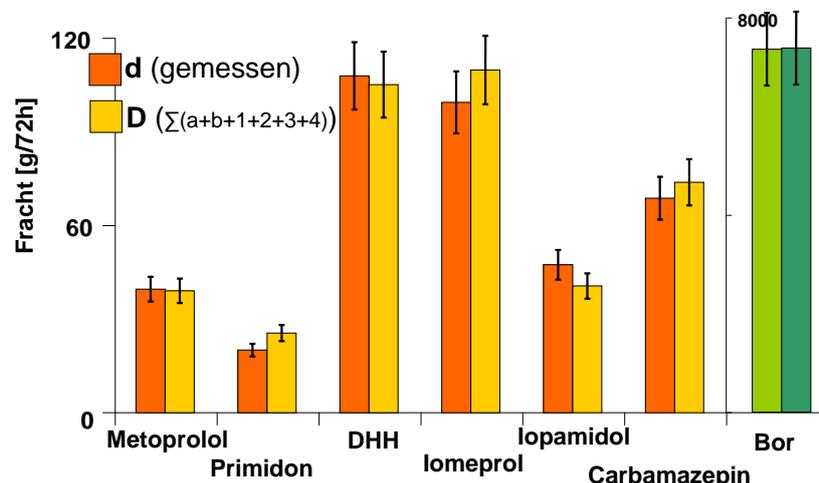


Abbildung 5: Mit Bor korrigierte 3-Tages-Frachten am Pegel Nauheim. D ist die Summe aus den Frachten der Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie Flussmessstellen (a), (b); d ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel. Zusätzlich angegeben ist die Fracht des Bors (hellgrün: gemessene Fracht; dunkelgrün: berechnete Fracht)

Neben Bor sind auch weitere Elemente geeignet, den anthropogenen Einfluss der Kläranlagen auf die Fließgewässer zu ermitteln. Abbildung 6 zeigt 3-Tages-Frachten der anorganischen Spurenstoffe Bor, Eisen, Barium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium am Pegel Nauheim. Wird mit Bor korrigiert (Abbildung 7), so stellt sich dar, dass bei-

spielsweise auch Natrium und Kalium als Abwasserindikator für dieses Flusssystem geeignet sind.

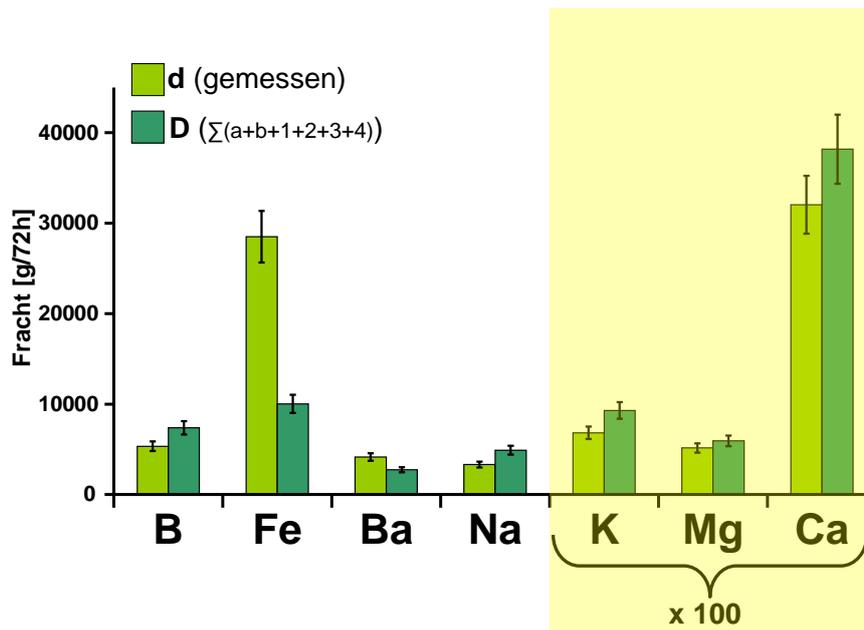


Abbildung 6: 3-Tages-Frachten am Pegel Nauheim. D ist die Summe aus den Frachten der Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie Flussmessstellen (a), (b); d ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel.

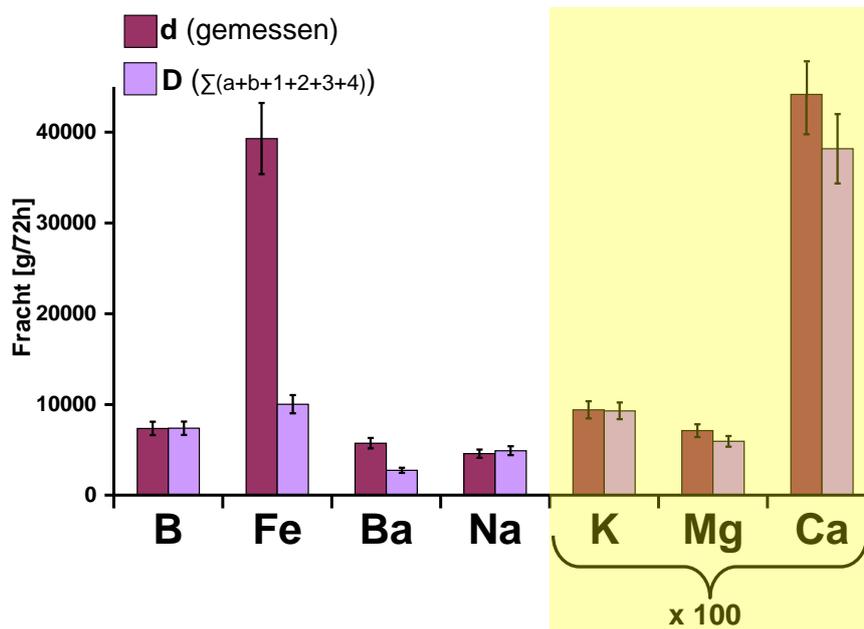


Abbildung 7: Mit Bor korrigierte 3-Tages-Frachten am Pegel Nauheim. D ist die Summe aus den Frachten der Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie Flussmessstellen (a), (b); d ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel.

Am Beispiel von Diclofenac, Iopromid, Trimethoprim und Erythromycin (Abbildung 8) wird ersichtlich, dass einige Arzneistoffe im Fluss weiter eliminiert werden. Hierbei ist nicht zu unterscheiden, ob dies durch Sorption an Schwebstoff und/oder Sediment oder durch biologischen Abbau erfolgt. Ein photochemischer Abbau durch UV-Strahlung ist ebenso möglich und für Diclofenac bereits beschrieben [52, 53, 54].

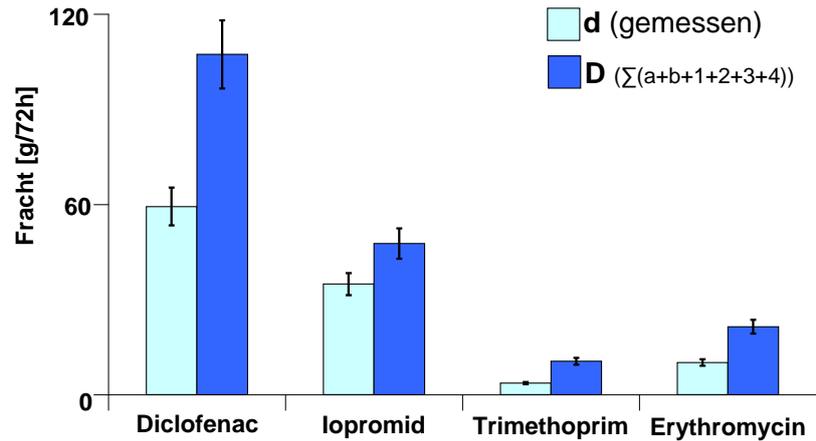


Abbildung 8: Mit Bor korrigierte 3-Tages-Frachten der abbaubaren Stoffe am Pegel Nauheim. D ist die Summe aus den Frachten der Kläranlagen (1), (2), (3), (4) sowie Flussmessstellen (a), (b); d ist die tatsächlich gemessene Fracht am Pegel.

Die Biozide Carbendazim, Terbutryn und der UV-Filter Benzophenone-4 zeigen wie die oben genannten Arzneistoffe keinen weiteren Abbau im Flusssystem, sie können somit auch als Abwasserindikator verwendet werden. Ausgefallen sind die hohen Konzentrationen des Antifoulingmittels Irgarol und seines Transformationsproduktes M1. Die empfohlene Umweltqualitätsnorm (UQN) Irgarols (2 ng/L) wird mit 29 ng/L (37 ng/L M1) im Gerätsbach und 23 ng/L (22 ng/L M1) im Schwarzbach überschritten. Haupteintragspfad ist hierbei nicht die Schifffahrt, sondern die Einleitungen der Kläranlagen.

5 Literatur

- [1] Bound J.P., Voulvoulis N. (2005) Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. *Environ. Health Persp.* 113 (12), 1705-1711.
- [2] Götz, K, Keil, F. (2007) Medikamentenentsorgung in privaten Haushalten: Ein Faktor bei der Gewässerbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen? *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox* 18 180-188.
- [3] Ternes T.A. 2000. Rückstände an Arzneimitteln, Diagnostika und Antiseptika in Abwasser, Flüssen und Grundwasser – eine neue Herausforderung für die Wasserwirtschaft, Habilitation an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
- [4] Heberer T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5-17
- [5] BLAC (2003) Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. In. Hamburg: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit, Umweltuntersuchungen im Auftrag des Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC).
- [6] Ternes T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245-3260.
- [7] Sacher F., Lochow E., Bethmann D. und Brauch H.J. (1998) Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern. *Vom Wasser* 90, 233-243.
- [8] Stadapharm GmbH (1997): Fachinformation Clofibrat Stada® 500, 1997.
- [9] Heumann Pharma GmbH (1999): Fachinformation Bezafibrat Heumann.
- [10] ARGE Elbe, Bundesländer: Schleswig-Holstein, Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Niedersachsen, Hamburg, Sachsen-Anhalt, Sachsen. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. *Arzneistoffe in Elbe und Saale, Deutschland, 2003.*
- [11] Mutschler E., (1997): *Arzneimittelwirkungen: Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie*, W.V. mbH, Stuttgart.
- [12] Berger K., Petersen B., Buening-Pfaue H., (1986): Persistenz von Güllearzneistoffen in der Nahrungskette. *Archiv Lebensmittelhygiene* 37, S. 85-108.
- [13] S. Thiele-Bruhn, (2003): Pharmaceutical antibiotic compounds in soils- a review. *Journal Plant Nutr. Soil Sci.* 166, S. 145-167.
- [14] Landesumweltamt Brandenburg, (1999): Tierarzneimittel in der Umwelt: Erhebung von Tierarzneimittelmengen im Land Brandenburg für den Zeitraum von Juli 1998 bis Juni 1999, Studien und Tagungsberichte Band 29,
- [15] Hirsch R, (1998): Ausgewählte Pharmaka unterschiedlicher Polarität in aquatischen Systemen- Untersuchung von Betablockern, Bronchospasmolytika, Antibiotika und Röntgenkontrastmitteln mittels GC/MS und LC/MS/MS. Fachbereich Chemie und Pharmazie Johannes Gutenberg Universität Mainz, Mainz
- [16] Göbel A., McArdell C.S., Suter M.J.-F., Giger W., (2004): Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*

-
- [17] Lindsey M.E., Meyer M., Thurmann E.M., (2001): Analysis of Trace Levels of Sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 73, S. 4640-4646.
- [18] Mc Ardell C.S., Molnar E., Suter M.J.-F., Giger W., (2003): Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology*
- [19] Ternes, T. A.; Hirsch, R.: "Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment". *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000), 2741-2748
- [20] Seitz, W.; Weber, W. H.; Jiang, J.; Lloyd, B. J.; Maier, M.; Maier, D.; Schulz, W.: "Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water". *Chemosphere*, 64 (2006), 1318–1324
- [21] Seitz, W.; Weber, W. H.; Schulz, W.; Flottmann, D.: „Iodierte Röntgenkontrastmittel in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser“. *Chemie in Labor und Biotechnik*, 12 (2004).
- [22] Sacher, F., Gabriel, S., Metzinger, M., Stretz, A., Wenz, M., Lange, F. Th., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I. (2002): Arzneimittelwirkstoffe im Grundwasser – Ergebnisse eines Monitoring-Programms in Baden-Württemberg, *Vom Wasser*, Band 99, 183-196
- [23] Baus, Chr. (2002): Vorkommen von iodierten Röntgenkontrastmitteln und ihr Verhalten bei der Trinkwasseraufbereitung, *TZW-Schriftenreihe*, Band 18, 13-30
- [24] Schulz, M.; Löffler, D.; Wagner, M.; Ternes, T. A.: "Transformation of the X-ray Contrast Medium Iopromide in Soil and Biological Wastewater Treatment". *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008), 7207-7217
- [25] Kormos, J. L.; Schulz, M.; Wagner, M.; Ternes, T.: "Multi-Step Approach for the Structural Identification of Biotransformation Products of Iodinated X-Ray Contrast Media using LC Qq-LIT-MS, ¹H-NMR and ¹³C-NMR". *Analytical Chemistry* (2009)
- [26] Kormos, J. L.; Schulz, M.; Urban D. A.; Ternes, T.: "Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle". *Environ. Sci. Technol.*, (2010), in preparation
- [27] Waggott A., (1981): Trace Organic Substances in the River Lee in Cooper. W.J. (ed.) *Chemistry in Water Reuse*, 55-99.
- [28] Richardson M. L. und Bowron J. M., (1985): The fate of Pharmaceutical chemicals in the aquatic environment - A review. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1-12.
- [29] Hummel, D., Löffler, D., Fink, G., Ternes, T. A., (2006) Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (23), 7321 -7328
- [30] Schwabe U. und Paffrath D., (2003): *Arzneiverordnungs-Report 2002*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg.
- [31] Griffin, P., Schubert M. und Stark H. (2004). Hemmstoffe von Beta-Adrenozeptoren. *Pharmazie in unserer Zeit* 33(6): 442-449.
- [32] Ternes, T. A. (2001). Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. *Wasser und Boden* 53(4): 9-14.
- [33] Ternes, T. A., Hirsch R., Mueller J. und Haberer K. (1998). Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and beta2-sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362: 329-340.

-
- [34] Hirsch, R., Ternes T. A., Haberer K. und Kratz. K.-L. (1996). Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 87: 263-274.
- [35] Huggett, D. B.; Khan, I. A.; Foran, C. M.; Schlenk, D. Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. *Environ. Pollut.* 2003, 121, 199-205.
- [36] Forth W., Henschler D., et al., (1996): *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*. 7. völlig Neubearb. Auflage, Spektrum, Akad. Verlag, Heidelberg; Berlin; Oxford; S. 207-214, 295-312.
- [37] Bester, K., Scholes, L., Wahlberg, C., McArdell, C.S. (2008). Sources and mass flows of xenobiotics in urban water cycles – an overview on current knowledge and data gaps. *Water Air Soil Pollut: Focus* 8,407-423.
- [38] Richardson, S.D. (2009). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 81, 4645-4677.
- [39] De Wever, H., Besse, P., Verachtert, H. (2007). Microbial transformations of 2-substituted benzothiazoles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57, 620-625.
- [40] Rafoth, A., Gabriel, S., Sacher, F., Brauch, H.-J. (2007). Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1164, 74-81.
- [41] Rodil, R., Quintana, J.B., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D. (2009). Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216, 2958-2969.
- [42] Gerecke, A.C., Schäfer, M., Singer, H.P., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sägeser, M., Ochsenbein, U., Popow, G. (2002). Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through wastewater treatment plants – current situation and reduction potential., *Chemosphere* 48, 307-315.
- [43] Nitschke, L., Schüssler, W. (1998). Surface water pollution by herbicides from effluents of wastewater treatment plants. *Chemosphere* 36, 35-41.
- [44] Wick A., Fink G., Ternes T. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) *J. Chromatogr. A* (in press)
- [45] Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, European Union, Brussels, 16 February 1998.
- [46] Wilson, B.A., Smith, V.H., Denoyelles Jr., F., Larive, C.K. (2003). Effects of three pharmaceutical and personal care products on natural freshwater algal assemblages. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1713-1719.
- [47] Veldhoen, N., Skirrow, R.C., Osachoff, H. Wigmore, H., Clapson, D.J., Gunderson, M.P., Van Aggelen, G., Helbing, C.C. (2006). The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. *Aquat. Toxicol.* 80, 217-227.
- [48] Cuppen, J.G.M., Van den Brink, P.J., Camps, E., Uil, K.F., Brock, T.C.M. (2000). Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. *Aquat. Toxicol.* 48, 233-250.

-
- [49] Mohr, S., Berghahn, R., Mailahn, W., Schmiediche, R., Feibicke, M., Schmidt, R. (2009). Toxic and accumulative potential of the antifouling biocide and TBT successor irgarol on freshwater macrophytes: a pond mesocosm study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6838-6843.
- [50] Kawamura, Y., Ogawa, Y., Nishimura, T., Kikuchi, Y., Nishikawa, J., Nishihara, T., Tanamoto, K. (2003). Estrogenic activities of UV stabilizers used in food contact plastics and benzophenone derivatives tested by the yeast two-hybrid assay. *J. Health Sci.* 49, 205-212.
- [51] Kunz, P.Y., Galicia, H.F., Fent, K. (2006). Comparison of *in vitro* and *in vivo* estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicol. Sci.* 90, 349-361.
- [52] Andreozzi, R.; Raffaele, M.; Nicklas, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* (2003), 50(10), 1319-1330.
- [53] Poiger, T.; Buser, H.-R.; Muller, M. D. Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2001), 20(2), 256-263.
- [54] Buser, H.-R.; Poiger, T.; Mueller, M. D. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science and Technology* (1998), 32(22), 3449-3456.

6 Anhang

6.1 Ergebnistabellen

6.1.1 Konzentrationen der organischen Schadstoffe

Tabelle 2: Konzentrationen aller untersuchter organischer Schadstoffe in ng/L

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Geräthsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
Saure Pharmaka [ng/L]								
Bezafibrat	01.07.	<BG	190	160	270	<BG	170	94
	02.07.	7	230	190	250	<BG	180	88
	03.07.	18	340	170	190	<BG	140	110
	Mittel	12	250	170	230	-	160	97
Clofibrinsäure	01.07.	<BG	15	43	120	<BG	86	27
	02.07.	<BG	21	31	99	<BG	60	34
	03.07.	<BG	31	33	140	<BG	53	36
	Mittel	-	22	36	120	-	66	33
Diclofenac	01.07.	178	1500	1500	1800	13	740	480
	02.07.	198	1700	1600	2100	10	1200	600
	03.07.	214	1700	1400	1900	18	1000	880
	Mittel	197	1600	1500	1900	14	1000	650
Fenoprofen	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Ibuprofen	01.07.	<BG	56	43	300	<BG	190	49
	02.07.	21	73	49	280	<BG	140	93
	03.07.	44	44	37	210	<BG	130	100
	Mittel	32	58	43	260	-	150	81
Naproxen	01.07.	<BG	76	130	280	<BG	200	73
	02.07.	27	80	110	240	<BG	190	72
	03.07.	36	110	110	280	<BG	130	100
	Mittel	31	88	120	270	-	180	82

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
Röntgenkontrastmittel [ng/L]								
Diatrizoat	01.07.	141	67	8600	1700	<BG	4700	2400
	02.07.	93	43	6300	1900	<BG	4200	2200
	03.07.	88	40	12000	1200	<BG	4400	4000
	Mittel	107	50	8800	1600	-	4400	2800
Iomeprol	01.07.	<BG	77	1300	960	<BG	840	440
	02.07.	<BG	120	2900	1500	<BG	2100	1200
	03.07.	<BG	1100	2700	1800	<BG	3100	1300
	Mittel	-	430	2300	1400	-	2000	990
Iopamidol	01.07.	86	88	120	760	<BG	380	180
	02.07.	79	55	100	1200	<BG	290	260
	03.07.	75	40	71	2600	<BG	1200	610
	Mittel	80	61	98	1500	-	630	350
Iopromid	01.07.	<BG	46	700	200	69	240	130
	02.07.	<BG	<BG	2400	420	<BG	700	370
	03.07.	<BG	200	2300	570	<BG	1100	650
	Mittel	-	120	1800	390	69	670	390
Antibiotika [ng/L]								
Clarithromycin	01.07.	<BG	230	160	370	<BG	180	86
	02.07.	<BG	220	170	260	<BG	190	84
	03.07.	<BG	180	210	290	<BG	170	97
	Mittel	-	210	180	310	-	180	89
Erythromycin	01.07.	<BG	150	160	90	<BG	100	54
	02.07.	<BG	100	190	98	<BG	96	57
	03.07.	<BG	96	200	82	<BG	120	63
	Mittel	-	120	180	90	-	110	58
Na-SMX	01.07.	<BG	<BG	46	20	<BG	26	12
	02.07.	<BG	<BG	49	17	<BG	27	13
	03.07.	<BG	<BG	53	21	<BG	23	13
	Mittel	-	-	49	19	-	25	13

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
	03.07. Mittel	<BG -	<BG -	<BG -	<BG -	<BG -	<BG -	<BG -
Trimethoprim	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	120 130 130 130	210 180 190 190	150 190 180 170	<BG <BG <BG -	77 90 90 86	34 44 46 41
Morphiate [ng/L]								
Carbamazepin	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	565 578 608 583	880 940 1100 970	1100 1200 1400 1300	1100 1200 1300 1200	39 32 31 34	900 1000 1100 1000	670 770 840 760
Codein	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	17 20 30 22	19 21 22 21	77 87 80 81	<BG <BG <BG -	38 34 36 36	16 18 19 18
DHC	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	25 26 32 28	33 36 38 36	32 37 37 35	<BG <BG <BG -	29 31 33 31	20 23 25 23
DHH	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	306 321 431 352	1300 1500 1700 1500	1400 1600 1700 1600	1700 1900 2000 1900	<BG <BG <BG -	1500 1600 1600 1600	1100 1200 1300 1200
Dihydrocodein	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	26 22 25 24	140 140 160 150	210 260 280 250	<BG <BG <BG -	130 140 150 140	62 79 77 73
Methadon	01.07. 02.07. 03.07.	3.4 2.9 2.7	26 26 26	50 51 57	40 46 50	<BG <BG <BG	23 21 22	12 12 15

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
	Mittel	3.0	26	53	45	-	22	13
Morphin	01.07.	<BG	<BG	<BG	22	<BG	3.8	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	20	<BG	3.4	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	15	<BG	2.9	<BG
	Mittel	-	-	-	19	-	3.4	-
Oxazepam	01.07.	15	98	120	130	<BG	100	74
	02.07.	19	120	130	140	<BG	110	86
	03.07.	14	110	150	140	<BG	110	87
	Mittel	16	110	140	130	-	110	82
Primidon	01.07.	109	260	510	370	<BG	440	270
	02.07.	104	280	480	390	<BG	470	330
	03.07.	134	350	470	410	<BG	410	310
	Mittel	116	290	490	390	-	440	310
Temazepam	01.07.	13	26	41	63	<BG	40	25
	02.07.	12	21	42	64	<BG	42	28
	03.07.	12	29	44	70	<BG	48	31
	Mittel	12	25	42	66	-	43	28
Tramadol	01.07.	50	580	500	400	<BG	300	220
	02.07.	60	590	520	470	<BG	300	240
	03.07.	48	570	480	370	<BG	370	260
	Mittel	53	580	500	410	-	320	240
Betablocker [ng/L]								
Atenolol	01.07.	<BG	260	100	410	<BG	200	88
	02.07.	<BG	310	100	410	<BG	180	89
	03.07.	<BG	400	93	390	<BG	180	89
	Mittel	-	320	98	400	-	190	89
Betaxolol	01.07.	<BG	5	46	<BG	<BG	8	5
	02.07.	<BG	<BG	26	<BG	<BG	9	6
	03.07.	<BG	<BG	60	<BG	<BG	9	6
	Mittel	-	5	44	-	-	9	6

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
Bisoprolol	01.07.	25	250	170	440	<BG	250	150
	02.07.	24	280	190	400	<BG	250	150
	03.07.	29	300	190	390	<BG	270	150
	Mittel	26	280	180	410	-	260	150
Carazolol	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Celiprolol	01.07.	50	240	410	100	<BG	230	210
	02.07.	47	290	450	120	<BG	300	210
	03.07.	51	340	460	130	<BG	300	210
	Mittel	49	290	440	120	-	280	210
Metoprolol	01.07.	45	410	630	570	6	610	460
	02.07.	40	510	640	740	5	630	410
	03.07.	94	590	650	780	<BG	710	440
	Mittel	59	500	640	700	5	650	440
Nadolol	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Propranolol	01.07.	<BG	29	26	37	<BG	17	10
	02.07.	<BG	29	28	37	<BG	15	9
	03.07.	<BG	31	30	39	<BG	15	10
	Mittel	-	29	28	38	-	16	10
Sotalol	01.07.	14	710	1100	1000	<BG	860	580
	02.07.	16	740	1100	1100	<BG	930	600
	03.07.	24	820	1200	1200	<BG	960	590
	Mittel	18	750	1100	1100	-	920	590

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
Biozide [ng/L]								
BIT	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Carbendazim	01.07.	8	100	210	170	11	170	110
	02.07.	8	160	220	180	10	180	120
	03.07.	7	170	230	150	10	150	130
	Mittel	8	140	220	160	10	160	120
Chlorophene	01.07.	<BG	6	10	12	-	-	-
	02.07.	<BG	3	12	17	-	-	-
	03.07.	<BG	10	9	-	-	-	-
	Mittel	-	6	10	15	-	-	-
DCOIT	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Dimethomorph	01.07.	<BG	<BG	9	6	2	6	4
	02.07.	<BG	<BG	7	5	3	6	3
	03.07.	<BG	<BG	6	<BG	<BG	4	3
	Mittel	-	-	7	6	2	5	3
Diuron	01.07.	<BG	98	100	52	90	85	51
	02.07.	<BG	84	80	53	61	71	58
	03.07.	<BG	61	65	42	53	75	53
	Mittel	-	81	83	49	68	77	54
DMSA	01.07.	4	47	32	36	14	26	37
	02.07.	6	38	28	67	9	39	31
	03.07.	10	46	20	100	5	62	53
	Mittel	7	44	27	69	9	42	40
DMST	01.07.	<BG	13	18	12	2	18	10

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
	02.07.	<BG	9	31	13	2	19	12
	03.07.	<BG	9	17	9	<BG	21	12
	Mittel	-	10	22	11	2	19	11
Fenpropimorph	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Imazalil	01.07.	<BG	300	11	5	5	5	19
	02.07.	<BG	340	13	<BG	7	4	20
	03.07.	<BG	520	18	5	4	7	23
	Mittel	-	380	14	5	5	5	21
IPBC	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Irgarol	01.07.	<BG	42	24	50	3	30	25
	02.07.	<BG	37	17	38	4	30	23
	03.07.	<BG	28	13	33	3	27	21
	Mittel	-	36	18	40	3	29	23
Irgarol-M1	01.07.	<BG	52	27	34	4	35	30
	02.07.	<BG	52	17	42	13	30	25
	03.07.	<BG	46	11	34	3	23	22
	Mittel	-	50	18	37	7	29	26
Isoproturon	01.07.	<BG	4	81	14	2	44	28
	02.07.	<BG	4	62	11	2	38	22
	03.07.	<BG	4	43	9	2	28	17
	Mittel	-	4	62	11	2	37	22
Mecoprop	01.07.	<BG	38	44	46	10	48	32
	02.07.	<BG	31	45	58	7	66	36
	03.07.	<BG	29	39	47	4	43	31

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
	Mittel	-	33	43	50	7	52	33
OIT	01.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	02.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	03.07.	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Mittel	-	-	-	-	-	-	-
Propiconazole	01.07.	<BG	10	11	6	6	7	6
	02.07.	<BG	10	11	6	7	7	5
	03.07.	<BG	8	9	5	5	7	5
	Mittel	-	9	10	6	6	7	6
Tebuconazole	01.07.	<BG	<BG	3	<BG	<BG	2	1
	02.07.	<BG	<BG	3	<BG	<BG	1	1
	03.07.	<BG	<BG	2	<BG	<BG	2	2
	Mittel	-	-	3	-	-	2	1
Terbutylazine	01.07.	2	5	5	6	53	6	5
	02.07.	3	5	5	5	39	5	4
	03.07.	3	4	3	4	36	4	4
	Mittel	3	5	4	5	43	5	4
Terbutryn	01.07.	<BG	110	79	170	11	88	76
	02.07.	<BG	140	96	160	10	86	69
	03.07.	3	130	86	150	9	85	69
	Mittel	3	130	87	160	10	86	71
Thiabendazole	01.07.	<BG	330	12	16	<BG	13	55
	02.07.	<BG	430	13	16	<BG	13	64
	03.07.	<BG	730	31	15	<BG	14	92
	Mittel	-	500	19	16	-	13	70
Triclocarban	01.07.	8	4	11	4	-	-	-
	02.07.	35	6	19	8	-	-	-
	03.07.	16	3	27	7	-	-	-
	Mittel	20	4	19	6	-	-	-
Triclosan	01.07.	8	55	27	260	-	-	-

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Gerätsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
	02.07. 03.07. Mittel	8 - 8	60 59 58	27 27 27	170 240 220	- - -	- - -	- - -
Tridemorph	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -
UV-Filter [ng/L]								
Benzophenone-1	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	2 3 4 3	<BG <BG <BG -	25 22 27 25	- - - -	- - - -	- - - -
Benzophenone-3	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	<BG <BG <BG -	120 71 - 94	- - - -	- - - -	- - - -
Benzophenone-4	01.07. 02.07. 03.07. Mittel	3.8 11 7.4 7.4	890 710 1200 920	320 310 220 280	1900 1000 1300 1400	<BG <BG <BG -	440 700 710 620	300 350 420 360

<BG: Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. -: nicht analysiert
Werte auf zwei signifikante Stellen gerundet

7.1.2 Frachten der organischen Schadstoffe

Tabelle 3: Frachten in g/d

Substanz	Datum	KA Cargo (2)	KA Dreieich (1)	KA Langen (3)	KA Moerfelden (4)	Schwarzbach oberhalb aller KA (a)	Geräthsbach am Pegel Moenchbruch (c)	Schwarzbach am Pegel Nauheim (d)
Saure Pharmaka [g/d]								
Bezafibrat	01.07.	-	1.7	1.5	1.7	-	2.5	2.1
	02.07.	0.004	1.9	1.6	1.3	-	2.7	1.9
	03.07.	0.01	3.0	1.0	0.7	-	2.1	2.4
	Summe	0.02	6.6	4.1	3.8	0.00	7.3	6.4
Clofibrinsäure	01.07.	-	0.1	0.4	0.7	-	1.3	0.6
	02.07.	-	0.2	0.3	0.5	-	0.9	0.8
	03.07.	-	0.3	0.2	0.6	-	0.8	0.8
	Summe	0.00	0.6	0.9	1.9	0.00	3.0	2.1
Diclofenac	01.07.	0.1	13	14	11	0.01	11	10
	02.07.	0.1	14	13	11	0.01	18	13
	03.07.	0.1	15	8.4	7.6	0.01	15	19
	Summe	0.4	41	35	30	0.02	44	43
Fenoprofen	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ibuprofen	01.07.	-	0.5	0.4	1.9	-	2.8	1.1
	02.07.	0.01	0.6	0.4	1.5	-	2.0	2.0
	03.07.	0.03	0.4	0.2	0.8	-	1.9	2.2
	Summe	0.04	1.5	1.0	4.3		6.7	5.3
Naproxen	01.07.	-	0.7	1.2	1.8	-	3.0	1.6
	02.07.	0.01	0.7	0.9	1.3	-	2.9	1.6
	03.07.	0.02	1.0	0.6	1.1	-	2.0	2.2
	Summe	0.04	2.3	2.7	4.2	0.00	7.9	5.4

Röntgenkontrastmittel [g/d]								
Diatrizaot	01.07.	0.1	0.6	81	11	-	69	51
	02.07.	0.1	0.4	52	10	-	62	47
	03.07.	0.1	0.4	68	4.9	-	65	88
	Summe	0.2	1.3	201	26	0.00	196	186
Iomeprol	01.07.	-	0.7	13	6.2	-	12	9.7
	02.07.	-	1.0	24	8.2	-	31	27
	03.07.	-	9.7	15	7.3	-	46	28
	Summe	0.00	11	52	22	0.00	89	65
Iopamidol	01.07.	0.0	0.8	1.1	4.9	-	5.6	3.9
	02.07.	0.0	0.5	0.8	6.3	-	4.3	5.7
	03.07.	0.1	0.4	0.4	10	-	18	13
	Summe	0.1	1.6	2.4	22	0.00	28	23
Iopromid	01.07.	-	0.4	6.6	1.3	0.03	3.6	2.9
	02.07.	-	-	20	2.3	-	10	8.2
	03.07.	-	1.7	13	2.3	-	16	14
	Summe	0.00	2.1	40	5.8	0.03	30	25
Antibiotika [g/d]								
Clarithromycin	01.07.	-	2.0	1.5	2.4	-	2.6	1.9
	02.07.	-	1.8	1.4	1.4	-	2.8	1.8
	03.07.	-	1.6	1.2	1.1	-	2.4	2.1
	Summe	0.00	5.4	4.1	4.9	0.00	7.9	5.9
Erythromycin	01.07.	-	1.4	1.5	0.6	-	1.5	1.2
	02.07.	-	0.8	1.6	0.5	-	1.4	1.3
	03.07.	-	0.9	1.1	0.3	-	1.8	1.4
	Summe	0.00	3.0	4.2	1.4	0.00	4.7	3.8
Na-SMX	01.07.	-	-	0.4	0.1	-	0.4	0.3
	02.07.	-	-	0.4	0.1	-	0.4	0.3
	03.07.	-	-	0.3	0.1	-	0.3	0.3
	Summe	0.00	0.00	1.1	0.3	0.00	1.1	0.8
Roxithromycin	01.07.	-	0.8	1.2	1.8	-	2.0	1.5
	02.07.	-	0.7	1.1	1.0	-	2.1	1.4
	03.07.	-	0.5	0.9	0.7	-	1.9	1.5
	Summe	0.00	2.0	3.3	3.5	0.00	6.0	4.4

Sulfadoxin	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Sulfamerazin	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Sulfamethazin	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
SMX	01.07.	0.01	4.5	5.4	6.1	-	9.8	10
	02.07.	0.01	3.7	5.2	5.7	-	11	11
	03.07.	0.02	4.0	4.0	4.2	-	11	12
	Summe	0.04	12	15	16	0.00	32	34
Sulfamethoxin	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Sulfisoxazol	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Tiamulin	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Trimethoprim	01.07.	-	1.1	1.9	1.0	-	1.1	0.7
	02.07.	-	1.1	1.5	1.0	-	1.3	1.0
	03.07.	-	1.2	1.1	0.7	-	1.3	1.0
	Summe	0.00	3.3	4.6	2.7	0.00	3.8	2.7

Morphiate [g/d]								
Carbamazepin	01.07.	0.3	7.8	11	6.8	0.02	13	15
	02.07.	0.3	7.7	10	6.8	0.02	15	17
	03.07.	0.4	9.6	8.0	5.1	0.02	16	18
	Summe	1.0	25	29	19	0.05	45	50
Codein	01.07.	-	0.2	0.2	0.5	-	0.6	0.4
	02.07.	-	0.2	0.2	0.5	-	0.5	0.4
	03.07.	-	0.3	0.1	0.3	-	0.5	0.4
	Summe	0.00	0.6	0.5	1.3	0.00	1.6	1.2
DHC	01.07.	-	0.2	0.3	0.2	-	0.4	0.4
	02.07.	-	0.2	0.3	0.2	-	0.5	0.5
	03.07.	-	0.3	0.2	0.1	-	0.5	0.6
	Summe	0.00	0.7	0.8	0.6	0.00	1.4	1.5
DHH	01.07.	0.2	12	14	11	-	22	24
	02.07.	0.2	13	13	10	-	24	26
	03.07.	0.3	15	9.9	8.1	-	24	28
	Summe	0.6	39	36	29	0.00	69	78
Dihydrocodein	01.07.	-	0.2	1.3	1.4	-	1.9	1.4
	02.07.	-	0.2	1.2	1.4	-	2.0	1.7
	03.07.	-	0.2	0.9	1.1	-	2.2	1.7
	Summe	0.00	0.6	3.4	3.9	0.00	6.1	4.8
Methadon	01.07.	0.002	0.2	0.5	0.3	-	0.3	0.3
	02.07.	0.002	0.2	0.4	0.3	-	0.3	0.3
	03.07.	0.002	0.2	0.3	0.2	-	0.3	0.3
	Summe	0.01	0.7	1.2	0.7	0.00	1.0	0.9
Morphin	01.07.	-	-	-	0.1	-	0.1	-
	02.07.	-	-	-	0.1	-	0.1	-
	03.07.	-	-	-	0.1	-	0.0	-
	Summe	0.00	0.00	0.00	0.3	0.00	0.2	0.00
Oxazepam	01.07.	0.01	0.9	1.1	0.8	-	1.5	1.6
	02.07.	0.01	1.0	1.1	0.8	-	1.7	1.9
	03.07.	0.01	1.0	0.9	0.5	-	1.6	1.9
	Summe	0.03	2.9	3.1	2.1	0.00	4.8	5.4
Primidon	01.07.	0.1	2.3	4.8	2.4	-	6.5	6.0

	02.07.	0.1	2.3	4.0	2.1	-	7.0	7.3
	03.07.	0.1	3.1	2.7	1.6	-	6.1	6.8
	Summe	0.2	7.7	12	6.1	0.00	20	20
Temazepam	01.07.	0.01	0.2	0.4	0.4	-	0.6	0.5
	02.07.	0.01	0.2	0.3	0.3	-	0.6	0.6
	03.07.	0.01	0.3	0.3	0.3	-	0.7	0.7
	Summe	0.02	0.7	1.0	1.0	0.00	1.9	1.8
Tramadol	01.07.	0.03	5.1	4.7	2.6	-	4.5	4.7
	02.07.	0.03	4.8	4.3	2.6	-	4.4	5.2
	03.07.	0.03	5.1	2.8	1.5	-	5.5	5.6
	Summe	0.09	15	12	6.6	0.00	14	16
Betablocker [g/d]								
Atenolol	01.07.	-	2.3	1.0	2.6	-	3.0	1.9
	02.07.	-	2.5	0.8	2.2	-	2.6	2.0
	03.07.	-	3.5	0.5	1.6	-	2.7	2.0
	Summe	0.00	8.3	2.3	6.4	0.00	8.3	5.8
Betaxolol	01.07.	-	0.04	0.4	-	-	0.1	0.1
	02.07.	-	-	0.2	-	-	0.1	0.1
	03.07.	-	-	0.3	-	-	0.1	0.1
	Summe	0.00	0.04	1.0	0.00	0.00	0.4	0.4
Bisoprolol	01.07.	0.01	2.2	1.6	2.8	-	3.8	3.3
	02.07.	0.01	2.3	1.5	2.2	-	3.8	3.3
	03.07.	0.02	2.7	1.1	1.6	-	4.0	3.3
	Summe	0.05	7.2	4.2	6.6	0.00	12	10
Carazolol	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Celiprolol	01.07.	0.03	2.1	3.8	0.6	-	3.4	4.5
	02.07.	0.03	2.4	3.7	0.6	-	4.4	4.6
	03.07.	0.03	3.0	2.7	0.5	-	4.4	4.5
	Summe	0.09	7.5	10	1.8	0.00	12	14
Metoprolol	01.07.	0.03	3.6	5.9	3.7	0.003	9.0	10.2
	02.07.	0.02	4.2	5.3	4.1	0.003	9.4	9.0

	03.07.	0.06	5.3	3.8	3.1	-	11	9.6
	Summe	0.1	13	15	11	0.01	29	29
Nadolol	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Propranolol	01.07.	-	0.3	0.2	0.2	-	0.3	0.2
	02.07.	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2
	03.07.	-	0.3	0.2	0.2	-	0.2	0.2
	Summe	0.00	0.8	0.7	0.6	0.00	0.7	0.6
Sotalol	01.07.	0.01	6.3	10.7	6.7	-	13	13
	02.07.	0.01	6.1	9.4	6.1	-	14	13
	03.07.	0.02	7.3	6.9	4.7	-	14	13
	Summe	0.03	20	27	17	0.00	41	39
Biozide [g/d]								
BIT	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Carbendazim	01.07.	0.004	0.9	2.0	1.1	0.01	2.5	2.5
	02.07.	0.004	1.3	1.8	1.0	0.01	2.6	2.7
	03.07.	0.005	1.5	1.3	0.6	0.01	2.2	2.8
	Summe	0.01	3.7	5.1	2.6	0.02	7.3	8.0
Chlorophene	01.07.	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-
	02.07.	-	0.03	0.1	0.1	-	-	-
	03.07.	-	0.1	0.05	-	-	-	-
	Summe	0.00	0.2	0.2	0.2	0.00	0.00	0.00
Dimethomorph	01.07.	-	-	0.1	0.04	0.001	0.1	0.1
	02.07.	-	-	0.1	0.03	0.001	0.1	0.1
	03.07.	-	-	0.0	-	-	0.1	0.1
	Summe	0.00	0.00	0.2	0.1	0.00	0.2	0.2
Diuron	01.07.	-	0.9	1.0	0.3	0.05	1.3	1.1
	02.07.	-	0.7	0.7	0.3	0.03	1.1	1.3
	03.07.	-	0.5	0.4	0.2	0.03	1.1	1.2

	Summe	0.00	2.1	2.0	0.8	0.1	3.4	3.6
DMSA	01.07.	0.002	0.4	0.3	0.2	0.007	0.4	0.8
	02.07.	0.003	0.3	0.2	0.4	0.004	0.6	0.7
	03.07.	0.01	0.4	0.1	0.4	0.003	0.9	1.2
	Summe	0.01	1.1	0.6	1.0	0.01	1.9	2.7
DMST	01.07.	-	0.1	0.2	0.1	0.001	0.3	0.2
	02.07.	-	0.1	0.3	0.1	0.001	0.3	0.3
	03.07.	-	0.1	0.1	0.0	-	0.3	0.3
	Summe	0.00	0.3	0.5	0.2	0.00	0.9	0.7
Fenpropimorph	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Imazalil	01.07.	-	2.6	0.1	0.03	0.002	0.1	0.4
	02.07.	-	2.8	0.1	-	0.004	0.1	0.4
	03.07.	-	4.6	0.1	0.02	0.002	0.1	0.5
	Summe	0.00	10.0	0.3	0.1	0.01	0.2	1.4
IPBC	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
Irgarol	01.07.	-	0.4	0.2	0.3	0.002	0.4	0.5
	02.07.	-	0.3	0.1	0.2	0.002	0.4	0.5
	03.07.	-	0.2	0.1	0.1	0.001	0.4	0.5
	Summe	0.00	0.9	0.4	0.7	0.00	1.3	1.5
Irgarol-M1	01.07.	-	0.5	0.3	0.2	0.002	0.5	0.7
	02.07.	-	0.4	0.1	0.2	0.007	0.4	0.5
	03.07.	-	0.4	0.1	0.1	0.002	0.3	0.5
	Summe	0.00	1.3	0.5	0.6	0.01	1.3	1.7
Isoproturon	01.07.	-	0.04	0.8	0.1	0.001	0.7	0.6
	02.07.	-	0.03	0.5	0.1	0.001	0.6	0.5
	03.07.	-	0.03	0.3	0.0	0.001	0.4	0.4
	Summe	0.00	0.1	1.5	0.2	0.00	1.6	1.5
Mecoprop	01.07.	-	0.3	0.4	0.3	0.005	0.7	0.7

	02.07.	-	0.3	0.4	0.3	0.003	1.0	0.8
	03.07.	-	0.3	0.2	0.2	0.002	0.6	0.7
	Summe	0.00	0.9	1.0	0.8	0.01	2.3	2.2
OIT	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Propiconazole	01.07.	-	0.1	0.1	0.04	0.003	0.1	0.1
	02.07.	-	0.1	0.1	0.03	0.003	0.1	0.1
	03.07.	-	0.1	0.1	0.02	0.003	0.1	0.1
	Summe	0.00	0.2	0.2	0.1	0.01	0.3	0.4
Tebuconazole	01.07.	-	-	0.03	-	-	0.03	0.03
	02.07.	-	-	0.03	-	-	0.02	0.03
	03.07.	-	-	0.01	-	-	0.02	0.04
	Summe	0.00	0.00	0.1	0.00	0.00	0.1	0.1
Terbuthylazine	01.07.	0.001	0.04	0.05	0.04	0.03	0.1	0.1
	02.07.	0.001	0.04	0.04	0.03	0.02	0.1	0.1
	03.07.	0.002	0.03	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1
	Summe	0.005	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3
Terbutryn	01.07.	-	0.9	0.7	1.1	0.01	1.3	1.7
	02.07.	-	1.2	0.8	0.9	0.01	1.3	1.5
	03.07.	0.002	1.2	0.5	0.6	0.005	1.3	1.5
	Summe	0.002	3.3	2.0	2.6	0.02	3.8	4.7
Thiabendazole	01.07.	-	2.9	0.1	0.1	-	0.2	1.2
	02.07.	-	3.5	0.1	0.1	-	0.2	1.4
	03.07.	-	6.5	0.2	0.1	-	0.2	2.0
	Summe	0.00	13	0.4	0.3	0.00	0.6	4.6
Triclocarban	01.07.	0.005	0.03	0.1	0.02	-	-	-
	02.07.	0.02	0.05	0.2	0.04	-	-	-
	03.07.	0.01	0.02	0.2	0.03	-	-	-
	Summe	0.03	0.1	0.4	0.1	0.00	0.00	0.00
Triclosan	01.07.	0.005	0.5	0.3	1.7	-	-	-
	02.07.	0.004	0.5	0.2	0.9	-	-	-
	03.07.	-	0.5	0.2	1.0	-	-	-

	Summe	0.01	1.5	0.6	3.5	0.00	0.00	0.00
Tridemorph	01.07.	-	-	-	-	-	-	-
	02.07.	-	-	-	-	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00						
UV-Filter [g/d]								
Benzophenone-1	01.07.	-	0.02	-	0.2	-	-	-
	02.07.	-	0.02	-	0.1	-	-	-
	03.07.	-	0.04	-	0.1	-	-	-
	Summe	0.00	0.08	0.00	0.4	0.00	0.00	0.00
Benzophenone-3	01.07.	-	-	-	0.7	-	-	-
	02.07.	-	-	-	0.4	-	-	-
	03.07.	-	-	-	-	-	-	-
	Summe	0.00	0.00	0.00	1.1	0.00	0.00	0.00
Benzophenone-4	01.07.	0.00	7.9	3.0	12	-	6.5	6.6
	02.07.	0.01	5.8	2.6	5.6	-	10.4	7.8
	03.07.	0.01	10	1.3	5.3	-	10.6	9.2
	Summe	0.01	24	6.8	23	0.00	28	24

6.1.3 Konzentrationen ausgewählter Elemente

Tabelle 4: Konzentration ausgewählter Elemente

	¹¹ B [µg/L]	¹³⁷ Ba [µg/L]	⁴⁴ Ca [µg/L]	⁵⁶ Fe [µg/L]	³⁹ K [µg/L]	²⁴ Mg [µg/L]	²³ Na [µg/L]
Pegel Mönchbruch (c) 01-07-08	95	38	45000	120	11000	8000	50000
Pegel Mönchbruch (c) 02-07-08	97	53	48000	500	11000	8200	53000
Pegel Mönchbruch (c) 03-07-08	110	50	48000	350	1200	8500	56000
Schwarzbach (a) 01-07-08	26	270	69000	190	4400	7300	14000
Schwarzbach (a) 02-07-08	26	250	68000	150	4300	7300	14000
Schwarzbach (a) 03-07-08	26	260	69000	160	4200	7500	15000
Pegel Nauheim (d) 01-07-08	73	62	48000	480	9000	7500	46000
Pegel Nauheim (d) 02-07-08	80	63	48000	450	10000	7800	49000
Pegel Nauheim (d) 03-07-08	90	64	49000	380	12000	8200	57000
KA Cargo (2) 01-07-08	70	30	60000	57	11000	9400	35000
KA Cargo (2) 02-07-08	84	32	69000	16	14000	11000	42000
KA Cargo (2) 03-07-08	84	33	69000	46	13000	11000	41000
KA Langen (3) 01-07-08	83	41	53000	150	13000	8900	59000
KA Langen (3) 02-07-08	87	27	54000	170	14000	9200	61000
KA Dreieich (1) 01-07-08	95	24	54000	220	12000	7200	77000
KA Dreieich (1) 02-07-08	110	19	55000	370	13000	7400	90000
KA Dreieich (1) 03-07-08	130	15	56000	170	15000	7700	110000
KA Mörfelden (4) 01-07-08	130	32	47000	41	13000	8500	57000
KA Mörfelden (4) 02-07-08	140	34	49000	29	13000	8700	60000
KA Mörfelden (4) 03-07-08	150	32	51636	20	14000	9100	64000

6.2 Charakterisierung der Kläranlagen und Flussmessstellen

6.2.1 Kläranlage Dreieich (1)

43.500 angeschlossene Einwohner (EWG: 34.800), kein Krankenhaus

Probenahme: 24-h-Mischproben von 0 h bis 0 h

Jeweils 2-h-Mischproben wurden über 24 h gemischt.

Zulauf bei Trockenwetter: 7000 - 8000 m³/d

Durchfluss Q

30.06. bis 01.07.08 8874 m³/24 h

01.07. bis 02.07.08 8227 m³/24 h

02.07. bis 03.07.08 8907 m³/24 h

Chemische Parameter

30.06. bis 01.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.061
NO ₃ ⁻	8.04
NO ₂ ⁻	0.016
P _{gesamt}	1.19

01.07. bis 02.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	1.71
NO ₃ ⁻	8.07
NO ₂ ⁻	0.133
P _{gesamt}	1.19
CSB	29

02.07. bis 03.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	1.81
NO ₃ ⁻	6.68
NO ₂ ⁻	0.111
P _{gesamt}	0.866
CSB	28

6.2.2 Kläranlage Frankfurt Flughafen (Cargo –Süd) (2)

2000 angeschlossene Einwohner (berechnet aus der Schmutzwassermenge)
kein Krankenhaus

Probenahme: jede Stunde 0,5 L, d. h. 12 L für eine 24-Std-Mischprobe

Zulauf bei Trockenwetter: 200 - 400 m³/24 h

Durchlauf Q

30.06. bis 01.07.08	557 m ³ /24 h
01.07. bis 02.07.08	538 m ³ /24 h
02.07. bis 03.07.08	685 m ³ /24 h

Chemische Parameter

30.06. bis 01.07.08 mg/L
Keine Daten vorhanden

01.07. bis 02.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.125
NO ₃ ⁻	1.4
NO ₂ ⁻	0.02
P _{gesamt}	0.73
CSB	15.8

02.07. bis 03.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.287
NO ₃ ⁻	2.2
NO ₂ ⁻	0.06
P _{gesamt}	0.84
CSB	16.2

6.2.3 Kläranlage Langen (3)

54.600 Einwohner angeschlossene Einwohner EWG:60.400

Probenahme: 8 h bis 8 h (24 h-Mischprobe)

Zulauf bei Trockenwetter: 11 000 m³/24 h

Durchlauf Q

30.06. bis 01.07.08	9370 m ³ /24 h
01.07. bis 02.07.08	8284 m ³ /24 h
02.07. bis 03.07.08	5832 m ³ /14 h

Chemische Parameter

30.06. bis 01.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.03
NO ₃ ⁻	7.73
NO ₂ ⁻	0.007
P _{gesamt}	1.06
CSB	22
BSB 5	2

01.07. bis 02.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.02
NO ₃ ⁻	7.45
NO ₂ ⁻	0.012
P _{gesamt}	1.06
CSB	22
BSB 5	2

02.07. bis 03.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.02
NO ₃ ⁻	7.94
NO ₂ ⁻	0.009
P _{gesamt}	1.3
CSB	23

6.2.4 Kläranlage Mörfelden-Walldorf (4)

37.000 Einwohner angeschlossene Einwohner
kein Krankenhaus, aber radiologische Praxen

Probenahme: 24-h-Mischprobe im 2-Studentakt

Zulauf bei Trockenwetter: 6 000 m³/24 h

Durchlauf Q

30.06. bis 01.07.08	6432 m ³ /24 h
01.07. bis 02.07.08	5456 m ³ /24 h
02.07. bis 03.07.08	4015 m ³ /14 h

Chemische Parameter

30.06. bis 01.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.91
NO ₃ ⁻	3.02
NO ₂ ⁻	0.07
P _{gesamt}	0.2
CSB	25

01.07. bis 02.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.58
NO ₃ ⁻	3.99
NO ₂ ⁻	0.06
P _{gesamt}	0.27
CSB	25

02.07. bis 03.07.08	mg/L
NH ₄ ⁺	0.67
NO ₃ ⁻	4.88
NO ₂ ⁻	0.08
P _{gesamt}	0.39
CSB	29

6.2.5 Flussmessstellen (a-d)

(a) Schwarzbach: Oberlauf ist der Hengstbach, Messstelle: kurz oberhalb der Kläranlage Buchschlag in der Rosenau (Rosenaustraße), um mögliche Einflüsse vor der KA-Einleitung zu erfassen

(b) Gerathsbach (Hundsgraben):

oberhalb der Kläranlage Langen ausgetrocknet, Probenahme daher nicht möglich

(c) Pegel Mönchbruch: erfasst Gerathsbach

Ergebnisse vom 01.07.08

Wasserstand: 46 cm

Durchfluss Q: 0,172 m³/s

(d) Pegel Nauheim: erfasst Schwarzbach und Gerathsbach

Ergebnisse vom 01.07.08 Schwarzbach= $Q_{\text{Nauheim}} - Q_{\text{Mönchbruch}} = 0,082\text{m}^3/\text{s}$

Wasserstand: 40 cm

Durchfluss Q: 0,254 m³/s

Niederschlagsmengen:

01.07.08-02.07.08

kein Niederschlag

03.07.08

Niederschlag Mönchbruch nach Niederschlagsradar:

5 Uhr bis 5.30 Uhr 0,2 mm/h

16 Uhr bis 16.30 Uhr 1,5 mm/h

6.3 Experimentelles**6.3.1 Probenvorbereitung**

Alle Wasserproben wurden mittels Glasfaserfilters (GF 6, <1 µm, Durchmesser 55mm, Schleicher und Schuell, Dassel, Deutschland) filtriert um sie anschließend einer Festphasenextraktion zu unterziehen. Vier unterschiedliche Extraktionsmethoden sind nötig um alle ausgewählten Analyten quantitativ aus dem Wasser zu extrahieren. Die Methoden sind in „Saure Pharmaka“, „Röntgenkontrastmittel“, „Betablocker“ und „Neutrale Pharmaka“ unterteilt. „Neutrale Pharmaka“ teilen sich nochmals auf drei unterschiedliche LC-MS/MS Methoden auf (Antibiotika, Morphiate und Biozide mit UV-Filtern). Im folgenden Abschnitt sind die unterschiedlichen Methoden aufgeführt.

6.3.2 HPLC-MS/MS

Das HPLC-System bestehend aus einem G1367C Autosampler, G1312B binäre HPLC Pumpe, G1379B Degasser (alles Agilent, Waldbronn, Germany) und einem MistraSwitch Säulenofen (MayLab Analytical Instruments, Wien, Österreich) diente zur chromatographischen Trennung der Analyten. Die Detektion erfolgte im MRM Modus eines API4000 Triplequadupol Massenspektrometers (Appliedbiosystems, Foster City, CA, USA).

Substanzspezifische Parameter des Massenspektrometers wie declustering potential (DP), collision energy (CE) und cell exit potential (CEP) sowie jeweils zwei MRM Übergänge sind in Tabelle 5 dargestellt.

6.3.3 Saure Pharmaka

Ein Liter filtrierte Wasserprobe (200mL Kläranlagenablauf) wurde mittels 2 M H_2SO_4 auf pH 2,8 eingestellt. Nach Zugabe des internen Standards (100ng - 400ng) wurden die Proben mittels vorkonditionierter (1x2 mL Heptan, 1x2 mL Aceton, 3x2 mL Methanol, 4x2 mL Wasser pH 2,8) OASIS MCX 3cc (60 mg) SPE Kartuschen extrahiert. Nach anschließendem Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Kartuschen mit 4 x 2 mL Aceton eluiert, auf 100 μ L eingeeengt, rekonstituiert in 300 μ L Methanol und Final eingeeengt auf 100 μ L. Nach Zugabe von 400 μ L 10 mM Ameisensäure wurden die Extrakte mittels LC-MS/MS gemessen.

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Zorbax Eclipse XDB-C8 Säule (4.6 x 150mm, 5 μ m; Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.4 mL/min. Der HPLC Gradient bestand aus: Phase A: Acetonitril und Phase B: 10 mM Ameisensäure. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 min auf 6 min: 60% auf 5% B; 6 - 14 min: 5% B; 14 min auf 15 min: 5% auf 60% B; 15 - 20 min: 60% B. 50 μ L einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im negativen Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: collision gas (CAD), 6 mTorr; curtain gas (CUR), 30 psi; ion source gas 1 (GS1) and ion source gas 2 (GS2), both 50 psi; source temperature (TEM), 650°C; entrance potential (EP), -10V, ionspray voltage (IS) -4500 V.

6.3.4 Röntgenkontrastmittel

Ein Liter filtrierte Wasserprobe (200mL Kläranlagenablauf) wurde mittels 2 M H_2SO_4 auf pH 2,8 eingestellt. Nach Zugabe des internen Standards (800 ng DMI) wurden die Proben mittels vorkonditionierter (1x2 mL Heptan, 1x2 mL Aceton, 3x2 mL Methanol, 5x2 mL Wasser pH 2,8) Isolute ENV 200 mg, 3 mL SPE Kartuschen extrahiert. Nach anschließendem Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Kartuschen mit 4 x 2 mL Methanol eluiert und bis zur Trockne eingeeengt. Nach Aufnahme des Rückstandes in 500 μ L Phosphatpuffer (500 mL 0,02 mol/L Na_2HPO_4 + 400 mL 0,02 mol/L KH_2PO_4 , pH 7,2) wurden die Extrakte mittels LC-MS/MS gemessen.

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Chromolith Performance RP-18e Säule (4.6 x 100mm, Merck, Darmstadt, Deutschland) bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.6 mL/min. Der HPLC Gradient bestand aus: Phase A: 10mM Ammoniumacetatlösung mit 1% Acetonitril und Phase B: 40% 10mM Ammoniumacetatlösung und 60% Acetonitril. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 6 min: 0% B; 6 min auf 12 min: 0% auf 20% B; 12-15 min: 20% B; 15 min auf 15.5 min: 20% auf 0% B; 15.5 - 21 min, 0% B. 50 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im positiven Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, 6 mTorr; CUR, 25 psi; GS1 und GS2, 40 psi; TEM, 650°C; EP, 10V; IS 5500 V.

6.3.5 Betablocker

Ein Liter filtrierte Wasserprobe (200mL Kläranlagenablauf) eingestellt auf pH 7 wurde nach Zugabe der internen Standards (50 ng Atenolol-d₇, 50 ng Popranolol-d₇) mittels vorkonditionierter (1x2 mL Heptan, 1x2 mL Aceton, 3x2 mL Methanol, 4x2 mL Wasser) Baker C18 500 mg 3 mL SPE Kartusche extrahiert. Nach anschließendem Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Kartuschen mit 4 x 2 mL Methanol eluiert, zur trockne eingengt. Nach Aufnahme des Rückstandes in Puffer C1 (C1: 980 ml MilliQ Wasser mit 1,36 g NH₃ (25%) + 20 mL Acetonitril), eingestellt auf pH 5,7 mit Essigsäure) wurden die Extrakte mittels LC-MS/MS gemessen.

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Synergi 4 µm Polar-RP 80 Å 150 x 3.00 mm (Phenomenex, Torrance, CA, USA) Säule bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.4 mL/min. Der HPLC Gradient bestand aus: Phase A: 980 ml MilliQ Wasser mit 1,36 g NH₃ (25%) + 20 mL Acetonitril und Phase B: 400 mL C1 + 600 mL Acetonitril. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 1 min: 0% B; 1 min auf 17 min: 0% auf 90% B; 17 min auf 18 min: 90% auf 100% B; 18-31 min: 100% B; 31 min auf 33 min: 100% auf 0% B; 33 - 43 min, 0% B. 25 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im positiven Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, 6 mTorr; CUR, 25 psi; GS1 und GS2, 40 psi; TEM, 600°C; EP, 10V; IS 5500 V.

6.3.6 Neutrale Pharmaka (Antibiotika, Morphiate, Biozide)

Ein Liter filtrierte Wasserprobe (200mL Kläranlagenablauf) eingestellt auf pH 7 wurde nach Zugabe der internen Standards (100ng - 400 ng) mittels vorkonditionierter (1x2 mL Heptan, 1x2 mL Aceton, 3x2 mL Methanol, 4x2 mL Wasser) Oasis HLB 200 mg, 6 mL SPE Kartusche extrahiert. Nach anschließendem Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Kartuschen mit 4 x 2 mL Aceton eluiert, auf 100 µL eingengt, rekonstituiert in 300 µL Methanol und Final eingengt auf 100 µL. Nach Zugabe von 400 µL MilliQ-Wasser wurden die Extrakte mittels LC-MS/MS gemessen

Die chromatographische Trennung der Antibiotika erfolgte auf einer Chromolith Performance RP-18e Säule (4.6 x 100mm, Merck, Darmstadt, Deutschland) bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.4 mL/min. Der HPLC Gradient bestand aus: Phase A: 10mM NH₄-formiate Puffer (750µl NH₃ (25%) in 1L MilliQ-Wasser, eingestellt auf pH 4 mit Ameisensäure und Phase B: Acetonitril. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 10 min: 0% B; 10 min auf 17 min: 0% auf 62% B; 17-24 min: 62% B; 24 min auf 30 min: 62% auf 100% B; 30 - 34 min, 100% B; 34 min auf 36 min: 100% auf 0% B; 36 - 50 min, 0% B. 50 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im positiven Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, 6 mTorr; CUR, 25 psi; GS1 und GS2, 400 psi; TEM, 650°C; EP, 10V; IS 5500 V.

Die chromatographische Trennung der Morphiate erfolgte auf einer Synergi 4 µm Polar-RP 80 Å 150 x 3.00 mm (Phenomenex, Torrance, CA, USA) Säule bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.5 mL/min. Der HPLC Gradient bestand aus: Phase A: 10mM Ammoniumformiat Puffer (750µl NH₃ (25%) in 1L MilliQ-Wasser, eingestellt auf pH 4 mit Ameisensäure und Phase B: Acetonitril. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 15 min: 10% B; 5 min auf 18 min: 10% auf 80% B; 18-25 min: 80% B; 25 min auf 26 min: 80% auf 10% B; 26 - 36 min, 0% B. 50 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im positiven Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, 6 mTorr; CUR, 25 psi; GS1 und GS2, 40 psi; TEM, 450°C; EP, 10V; IS 5000 V.

Die chromatographische Trennung der Biozide erfolgte auf einer Synergi 4 µm Fusion- RP 80 Å 150 x 3.00 mm 4 micron (Phenomenex, Torrance, CA, USA) Säule bei 25 ± 1 °C und einer Flussrate von 0.4 mL/min.

Der HPLC Gradient für die Detektion im positiven Modus bestand aus: Phase A: 10mM NH₄-formiate Puffer +0,1% Ameisensäure und Phase B: Acetonitril + 0,1% Ameisensäure. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 1 min: 0% B; 1 min auf 2 min: 0% auf 30% B; 2 min auf 19 min: 30% auf 80% B; 19 - 25 min: 80% B; 25 min auf 27 min: 80% auf 0% B; 27 - 32 min, 0% B. 25 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im positiven Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, medium; CUR, 15 psi; GS1 und GS2, 35 psi; TEM, 600°C; EP, 10V; IS 5500 V.

Der HPLC Gradient für die Detektion im negativen Modus bestand aus: Phase A: MilliQ-Wasser +0,1% Ameisensäure und Phase B: Acetonitril. Unter den folgenden Gradientenbedingungen wurde eine Trennung erzielt: 0 - 1 min: 0% B; 1 min auf 2 min: 0% auf 40% B; 2 min auf 19 min: 40% auf 80% B; 19 - 26 min: 80% B; 26 min auf 28 min: 80% auf 0% B; 28 - 33 min, 0% B. 25 µL einer jeden Probe wurden injiziert.

Die Ionisation erfolgte mittels TurbolonSpray (ESI) im negativen Modus. Betriebsparameter des API4000 Massenspektrometers waren wie folgt: CAD, medium; CUR, 15 psi; GS1 und GS2, 40 psi; TEM, 550°C; EP, -10V; IS -2000 V.

6.3.7 Massenspektrometrische Bedingungen

Ein Überblick über Substanzspezifische Parameter des Massenspektrometers wie declustering potential (DP), collision energy (CE) und cell exit potential (CEP) sowie jeweils zwei MRM Übergänge gibt Tabelle 5 wieder.

Tabelle 5: MS spezifische Parameter aller Analyten und verwendeter Interner Standard (IS)

Analyt	Q1	Q3	CE [eV]	DP [V]	CEP [V]	IS
Saure Pharmaka						
Bezafibrat	360	274	-22	-65	-17	[2-(2-Bromo-6-chloroanilino)phenyl]essigsäure
	360	154	-36		-9	
Clofibrinsäure	213	127	-16	-45	-9	[2-(2-Bromo-6-chloroanilino)phenyl]essigsäure
	213	85	-14		-3	
Diclofenac	294	250	-10	-50	-13	[2-(2-Bromo-6-chloroanilino)phenyl]essigsäure
	294	214	-26		-1	
Fenoprofen	267	195	-16	-50	-15	Ibuprofen-d ₃
	267	159	-40		-11	
Ibuprofen	205	161	-10	-30	-11	Ibuprofen-d ₃
	205	159	-6		-9	
Naproxen	229	185	-8	-30	-13	[2-(2-Bromo-6-chloroanilino)phenyl]essigsäure
	229	170	-20		-13	
Röntgenkontrastmittel						
Diatrizoat	615	233	79	91	4	DMI
	615	148	63		8	
Iomeprol	778	405	59	106	14	DMI
	778	532	41		18	
Iopamidol	778	559	31	106	20	DMI
	778	387	53		14	
Iopromid	792	573	33	101	20	DMI
	792	559	39		18	
Antibiotika						
Clarithromycin	748	158	39	86	14	(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]-erythromycin
	748	590	27		12	
Erythromycin	734	158	43	86	12	(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]-erythromycin
	734	576	29		22	
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	296	134	35	81	12	N4-Acetyl-sulfamethoxazole-d ₄
	296	198	25		14	
Roxithromycin	838	158	47	106	12	(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]-erythromycin
	838	679	29		26	

Sulfadoxin	311	156	25	66	12	Sulfamethoxazole-d ₄
	311	140	35		12	
Sulfamerazin	265	156	25	56	14	Sulfamerazin-d ₄
	265	172	23		12	
Sulfamethazin	279	186	25	71	16	Sulfadimidine-d ₄
	279	124	33		10	
Sulfamethoxazol	254	156	21	66	12	Sulfamethoxazole-d ₄
	254	188	23		14	
Sulfamethoxin	311	156	29	71	12	Sulfadimethoxin-d ₄
	311	245	27		8	
Sulfioxazol	268	156	21	66	4	Sulfamethoxazole-d ₄
	268	113	23		10	
Tiamulin	494	192	31	81	6	(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]- erythromycin
	494	119	55		10	
Trimethoprim	291	230	33	86	8	(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]- erythromycin
	291	261	35		10	
Morphiate						
Carbamazepin	237	194	27	71	16	Carbamazepine- ¹³ C ₁ ¹⁵ N ₁
	237	179	49		12	
Codein	300	215	37	71	16	Codeine-d ₆
	300	165	53		12	
DHC	239	196	31	66	14	Carbamazepine- ¹³ C ₁ ¹⁵ N ₁
	239	180	55		14	
DHH	271	253	13	41	16	Carbamazepine- ¹³ C ₁ ¹⁵ N ₁
	271	236	19		6	
Dihydrocodein	302	128	85	71	12	Nordiazepam-d ₅
	302	201	39		16	
Methadon	310	105	37	51	6	Methadon-d ₉
	310	77	75		6	
Morphin	286	201	35	86	6	Morphine-d ₆
	286	152	77		14	
Oxazepam	287	104	47	61	8	Oxazepam-d ₆
	287	77	81		6	
Primidon	219	162	19	46	14	Primidon-d ₅
	219	91	39		8	
Temazepam	301	255	31	56	18	Nordiazepam-d ₅
	301	-				
Tramadol	264	58	45	46	4	Nordiazepam-d ₅
	264	-				
Betablocker						
Atenolol	267	145	37	61	12	Atenolol-d ₇
	267	190	27		16	
Betaxolol	308	116	29	86	10	Atenolol-d ₇
	308	98	31		8	
Bisoprolol	326	116	27	76	10	Atenolol-d ₇
	326	74	41		6	
Carazolol	299	116	29	81	10	Atenolol-d ₇
	299	222	29		16	
Celiprolol	380	251	31	71	8	Atenolol-d ₇

	380	361	27		10	
Metoprolol	268	116	27		10	
	268	74	35	76	6	Atenolol-d ₇
Nadolol	310	254	25		8	
	310	201	33	61	16	Atenolol-d ₇
Propranolol	260	116	27		10	
	260	183	25	66	14	Propranolol-d ₇
Sotalol	273	134	37		10	
	273	133	37	46	10	Atenolol-d ₇
Biozide						
BIT	152	109	31	71	8	
	152	105	33	71	7	Imazalil-d ₅
Carbendazim	192	160	25	61	12	
	192	132	41	61	10	Carbendazim-d ₄
Chlorophene(*)	217	181	-26	-70	-10	
	271	35	-46	-70	-3	Triclocarban- ¹³ C ₆ (*)
DCOIT	284	172	22	60	12	
	282	170	22	60	12	Carbendazim-d ₄
Dimethomorph	388	301	28	105	16	
	388	165	43	105	15	Terbuthylazin-d ₅
Diuron	235	27	30	50	12	
	233	27	30	50	11	Diuron-d ₆
DMSA(*)	199	155	-21	-45	-8	
	199	91	-30	-45	-4	Mecoprop-d ₃ (*)
DMST	215	106	20	43	6	
	215	79	39	43	6	Diuron-d ₆
Fenpropimorph	304	147	41	81	10	
	304	117	77	81	10	Isoproturon-d ₆
Imazalil	297	201	25	76	12	
	297	159	31	76	12	Imazalil-d ₅
IPBC	282	165	23	56	12	
	282	57	23	56	2	Terbutryn-d ₅
Irgarol	254	198	26	70	6	
	254	83	41	70	6	Imazalil-d ₅
Irgarol - M1	214	110	37	50	10	
	214	68	53	50	3	Imazalil-d ₅
Isoproturon	207	165	22	65	14	
	207	72	35	65	10	Isoproturon-d ₆
Mecoprop(*)	213	141	-18	-50	-11	
	213	71	-16	-50	-1	Mecoprop-d ₃ (*)
OIT	214	102	21	70	6	
	214	43	40	70	7	Terbutryn-d ₅
Propiconazol	344	161	37	76	12	
	342	159.1	45	76	14	Propiconazol-d ₅
Tebuconazol	310	70	45	81	4	
	308	70	49	66	6	Tebuconazol-d ₆
Terbuthylazin	230	174	25	61	14	
	203	104	45	61	6	Terbuthylazin-d ₅
Terbutryn	242	186	25	50	15	
	242	91	38	50	5	Terbutryn-d ₅
Thiabendazol	202	175	37	91	14	
						Thiabendazol-d ₆

	202	131	47	91	10	
Triclocarban(*)	315	162	-18	-65	-15	Triclocarban- ¹³ C ₆ (*)
	313	160	-22	-65	-9	
Triclosan(*)	289	37	-30	-45	-5	Triclosan- ¹³ C ₁₂ (*)
	287	35	-30	-45	-3	
Tridemorph	298	130	35	86	10	Imazalil-d ₅
	298	98	41	86	8	
UV-Filter						
Benzophenone-1(*)	213	135	-28	-70	-11	-
	213	91	-36	-70	-5	
Benzophenone-3	229	151	27	66	10	Terbutryn-d ₅
	229	105	27	66	8	
Benzophenone-4(*)	307	228	-32	-90	-19	-
	307	211	-46	-90	-15	
Surrogat Standards						
[2-(2-Bromo-6-chloroanilino)phenyl]essigsäure	338	294	-18	-45	-19	
(E)-9-[O-(2-methyl oxime)]-erythromycin	763	158	45	86	14	
Atenolol-d ₇	274	145	37	66	12	
	274	190	27	66	16	
Carbamazepine- ¹³ C ₁ ¹⁵ N ₁	239	192-	29	61	12	
Carbendazim-d ₄	196	164	26	70	12	
	196	136	42	70	11	
Codeine-d ₆	306	165	57	91	12	
	306	152	89	91	12	
Diuron-d ₆	238	160	39	70	14	
	238	78	42	70	12	
Diuron-d ₆ (*)	239	188	-25	-70	-9	
	237	186	-25	-70	-9	
DMI	762	529	47	106	18	
Ibuprofen-d ₃	208	164	-54	-55	-5	
Imazalil-d ₅	302	203	27	70	12	
	302	159	28	70	11	
Isoproturon-d ₆	213	171	22	65	14	
	213	78	30	65	12	
Mecoprop-d ₃ (*)	216	144	-20	-50	-11	
	216	71	-16	-50	-1	
Morphine-d ₆	292	152	81	61	12	
	292	160	59	61	10	
Methadon-d ₉	319	105	41	61	8	
N4-Acetyl-sulfamethoxazole-d ₄	301	203	27	81	18	
	301	139	37	81	16	
Nordiazepam-d ₅	276	165	43	86	12	

Oxazepam-d ₆	292	236	31	81	20
	292	109	49		8
Primidon-d ₅	224	167	19	46	14
Propiconazol-d ₅	349	161	51	83	13
	347	159	34	80	10
Propranolol-d ₇	260	116	27	66	10
	260	183	25	66	14
Sulfadimidine-d ₄	283	186	25	71	12
Sulfadimethoxin-d ₄	315	160	53	71	6
Sulfamerazin-d ₄	269	160	25	66	12
Sulfamethoxazole-d ₄	258	160	23		12
	258	192	21	66	14
Tebuconazol-d ₆	316	72	46	71	4
	314	72	59	84	10
Terbutylazin-d ₅	235	179	25	61	14
	235	101	39	61	6
Terbutryn-d ₅	247	191	24	50	12
	247	91	41	50	5
Thiabendazol-d ₆	208	181	37	90	16
	208	136	47	90	8
Triclocarban- ¹³ C ₆ (*)	321	162	-21	-65	-13
	319	160	-20	-60	-9
Triclosan- ¹³ C ₁₂ (*)	301	37	-31	-60	-1
	299	35	-26	-45	-3

(*) gemessen bei negativer Ionisierung

6.3.8 Validierungsdaten

Validierungsdaten wie Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen für alle untersuchten Substanzen in den Matrices Oberflächenwasser und Abwasser findet sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Wiederfindungsraten der Substanzen in Oberflächenwasser und Kläranlagenabläufen sowie deren Bestimmungsgrenze

	Wiederfindung	BG	Wiederfindung	BG
	[%]	[ng/L]	[%]	[ng/L]
	Oberflächenwasser	Oberflächenwasser	Ablauf Kläranlage	Ablauf Kläranlage
Saure Pharmaka				25
Bezafibrat	107±11	5	70±4	25
Clofibrinsäure	142±20	5	50±11	10
Diclofenac	63±18	2	52±10	25
Fenoprofen	55±11	5	39±10	10
Ibuprofen	116±12	2	72±9	10
Naproxen	107±21	2	74±9	25
Röntgenkontrastmittel				
Diatrizoat	120±34	5	121±25	25
Iomeprol	113±14	5	83±14	25
Iopamidol	150±21	5	99±17	25
Iopromid	101±8	5	87±14	25
Antibiotika				
Clarithromycin	89±16	5	99±11	25
Erythromycin	66±7	5	72±16	25
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	120±5	2	121±10	10
Roxithromycin	90±15	2	121±23	10
Sulfadoxin	137±16	2	189±15	10
Sulfamerazin	96±5	2	101±8	10
Sulfamethazin	110±10	2	115±14	10
Sulfamethoxazol	99±4	2	96±9	10
Sulfamethoxin	116±8	2	103±9	10
Sulfioxazol	96±3	2	91±8	10
Tiamulin	109±10	5	115±14	25
Trimethoprim	76±14	5	70±17	25
Morphiate				
Carbamazepin	92±7	2	97±8	10
Codein	54±1	2	104±7	10
DHC	106±3	2	101±6	10

DHH	124±12	2	106±20	10
Dihydrocodein	98±6	2	103±9	10
Methadon	115±3	2	108±9	10
Morphin	79±2	2	100±7	10
Oxazepam	132±5	2	100±8	10
Primidon	115±7	2	108±11	10
Temazepam	106±4	2	106±9	10
Tramadol	87±17	2	129±13	10
Betablocker				
Atenolol	101±5	1	99±3	5
Betaxolol	108±6	1	110±6	5
Bisoprolol	111±10	1	99±4	5
Carazolol	104±10	1	103±4	5
Celiprolol	126±11	1	103±5	5
Metoprolol	109±4	1	83±5	5
Nadolol	116±5	1	77±8	5
Propranolol	96±6	2	99±2	10
Sotalol	100±8	2	89±6	10
Biozide				
BIT	90 ± 8	10	76 ± 3	50
Carbendazim	116 ± 4	0.5	114 ± 3	2.5
Chlorophene(*)	120 ± 14	1	99 ± 31	5
DCOIT	198 ± 32	1	ND	5
Dimethomorph	109 ± 12	1	101 ± 6	5
Diuron	104 ± 5	0.5	98 ± 5	2.5
DMSA(*)	76 ± 2	5	92 ± 5	25
DMST	94 ± 5	2	89 ± 5	10
Fenpropimorph	118 ± 4	0.5	122 ± 13	2.5
Imazalil	101 ± 2	1	97 ± 5	5
IPBC	97 ± 4	5	98 ± 4	25
Irgarol	108 ± 7	0.5	109 ± 6	2.5
Irgarol - M1	84 ± 3	0.5	97 ± 6	2.5
Isoproturon	101 ± 2	0.5	100 ± 2	2.5
Mecoprop(*)	106 ± 6	2	110 ± 6	10
OIT	129 ± 5	0.5	113 ± 5	2.5
Propiconazol	96 ± 3	0.5	96 ± 6	2.5
Tebuconazol	103 ± 3	0.5	105 ± 4	2.5

Terbuthylazin	94 ± 2	0.5	89 ± 1	2.5
Terbutryn	100 ± 17	0.5	102 ± 14	2.5
Thiabendazol	101 ± 4	0.5	111 ± 5	2.5
Triclocarban(*)	105 ± 5	0.5	107 ± 9	2.5
Triclosan(*)	102 ± 2	2	101 ± 4	10
Tridemorph	125 ± 39	2	106 ± 11	10
UV-Filter				
Benzophenone-1(*)	98 ± 11	0.5	111 ± 13	2.5
Benzophenone-3	130 ± 31	5	106 ± 6	25
Benzophenone-4(*)	81 ± 7	1	110 ± 5	5

Legende zu Karte 9-3-1

Legende zu Karte 9-3-1

Spurenstoffstrategie Hessisches Ried: Wassergewinnung und Kläranlagen

Oberflächengewässer

Kläranlagen

-  ≤ 1000 Einwohner
-  > 1000 — 5000 Einwohner
-  > 5000 — 10000 Einwohner
-  > 10000 — 100000 Einwohner
-  > 100000 Einwohner
-  Industrie

Lfd.-Nr.	Kläranlage-Nr.	Name der Kläranlage
1	06433004020-4	Gernsheim, Merck ZABA (Industrie-KLA)
2	06433004020-2	Gernsheim
3	06433005000-1	Ginsheim-Gustavsburg
4	06431013020-1	Lampertheim
5	06431013010-1	Lampertheim / Hofheim
6	06431005020-1	Bürstadt
7	06431016000-1	Lorsch
8	06431017020-1	Mörlenbach
9	06431021060-1	Wald-Michelbach / Kreidach
10	06431011030-1	Heppenheim (Bergstraße)
11	06431014080-1	Lautertal / Schannenbach
12	06431003010-1	Biblis
13	06431002010-1	Bensheim
14	06411000700-1	Darmstadt / Eberstadt
15	06432018040-1	Pfungstadt
16	06433013000-1	Stockstadt
17	06432014030-1	Mühlital / Nieder-Ramstadt
18	06432013030-1	Modautal / Brandau
19	06432013040-1	Modautal / Ernsthofen
20	06432003000-1	Bickenbach
21	06432001010-1	Alsbach-Hähnlein / Alsbach
22	06432018020-1	Pfungstadt / Eschollbrücken
23	06432008010-1	Griesheim
24	06433011050-1	Riedstadt / Wolfskehlen
25	06433014040-2	Trebur
26	06438002010-1	Dreieich / Buchschlag
27	06433009000-1	Nauheim
28	06438006000-1	Langen
29	06433008010-1	Mörfelden-Walldorf / Mörfelden
30	06432012000-1	Messel
31	06433006030-1	Gross-Gerau
32	06432023020-1	Weiterstadt / Gräfenhausen
33	06411000000-1	Darmstadt
34	06433003010-2	Büttelborn
35	06432023040-1	Weiterstadt
36	06433012060-1	Rüsselsheim / Bauschheim
37	06433014020-1	Trebur / Geinsheim
38		Kläranlage Fa. Merck, Darmstadt (Industrie-KLA)
39		AV Bergstraße Weinheim (Baden Württemberg)

Messstellen

 Oberflächengewässer

Messstellen-ID	Name der Messstelle
103	Winkelbach, Gernsheim, Münd.
105	Halbmaasgraben, Biblis, n. KA v. PW
107	Weschnitz, Wattenh., n. Halbmaasgr.
109	Landgraben, Trebur, Brücke L3012
110	Sandbach, Erfelden
112	Modau, Stockstadt, v. Münd.
114	Hauptgraben, Astheim
115	Schwarzbach, Astheim, Messstat.
116	Beinesgraben, Bauschheim
161	Rinne, Hofheim, n. KA v. PW
171	Modau, Eberstadt, Pegel
180	Mühlbach, Gr.Gerau, Neuwiese n. KA
226	Schwarzbach, Nauheim
230	Fanggraben, Biebesheim
232	Stadtbach, Heppenheim

Grundwasser

WW Langen Name des Wasserwerks

-  Infiltrationsorgan
-  Einzugsgebiete Rhein, Main, Neckar
-  Abgrenzung Hessisches Ried
-  Differenz Hessisches Ried — Einzugsgebiet Rhein (Hessen)

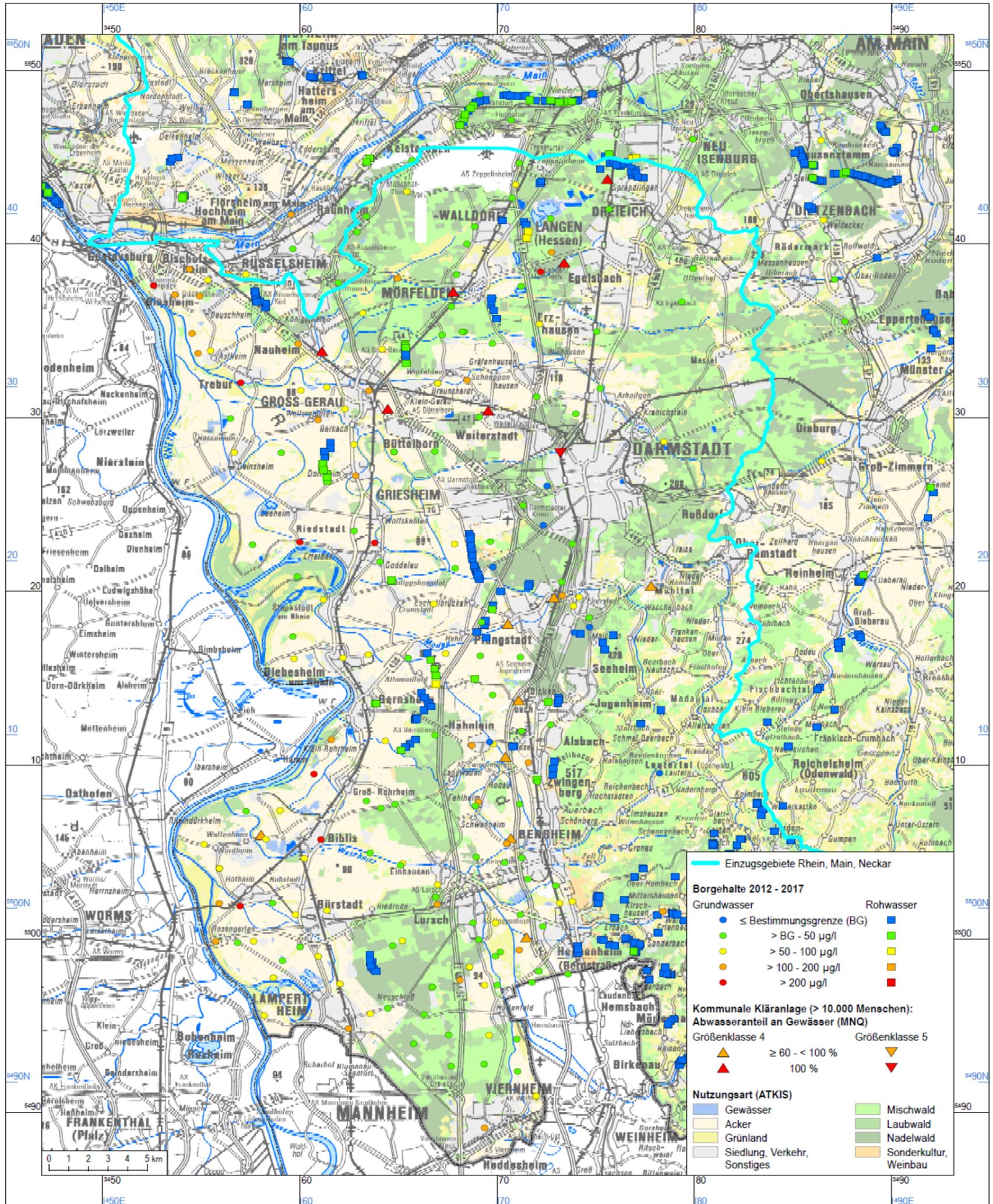
Trinkwasserschutzgebiete (Stand Februar 2018)

-  Zone I
 -  Zone II
 -  Zonen III, IIIA
 -  Zonen IIIB
- Gebiete der Trinkwassergewinnungsanlagen

Karte 9-3-2: Borgehalte 2012-2017 im Grund- und Rohwasser des Hessischen Rieds

Karte 9-3-2

Spurenstoffstrategie Hessisches Ried: Borgehalte 2012 — 2017 im Grund- und Rohwasser



Karte 9-3-3: Borgehalte 2012-2017 im Grund- und Rohwasser Gesamthessen

Karte 9-3-3

Spurenstoffstrategie Hessisches Ried: Borgehalte 2012 – 2017 im Grund- und Rohwasser für Gesamthessen

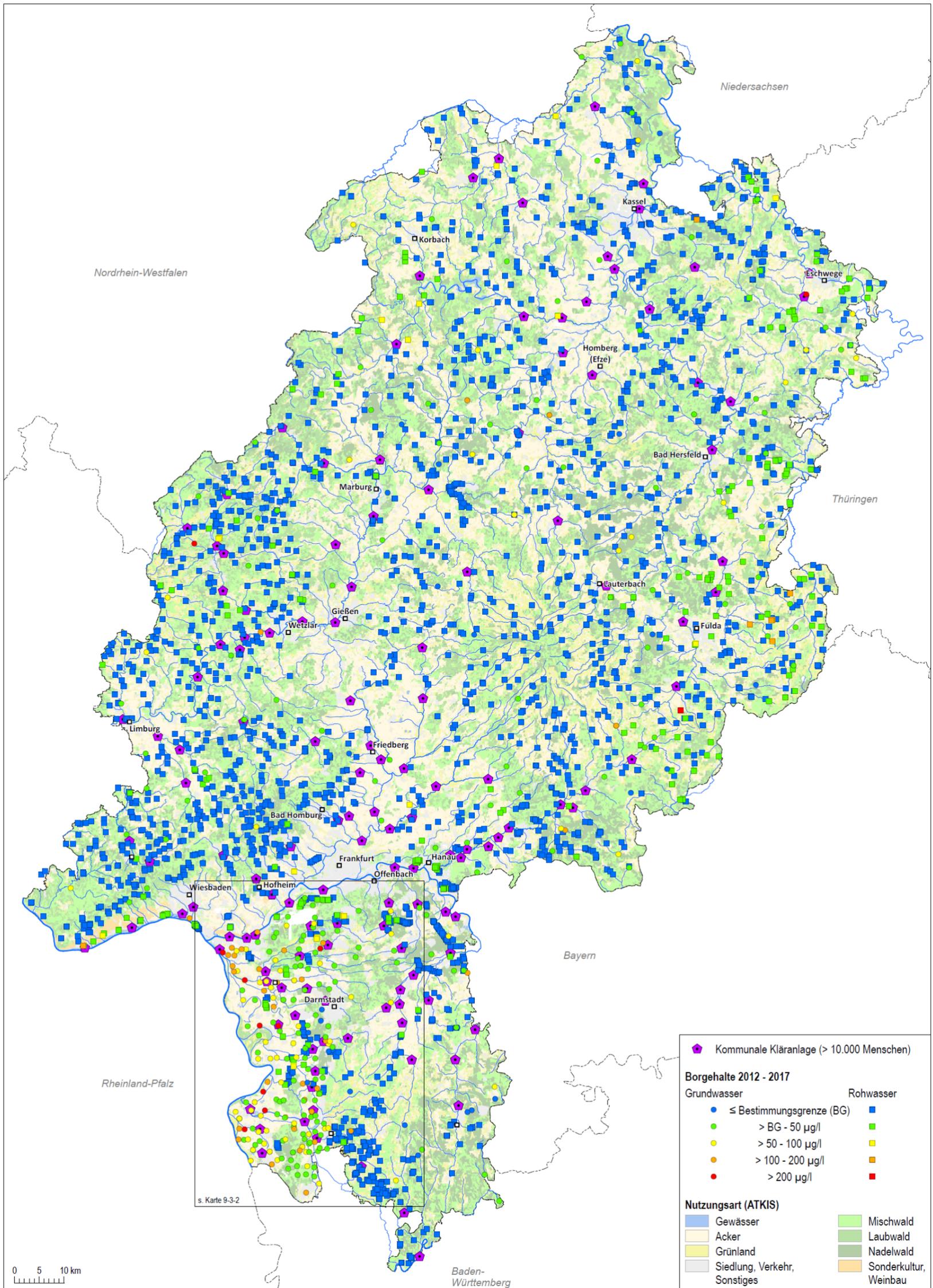


Tabelle 9-3-4: Pflanzenschutzmittel und ausgewählte Metabolite in hessischen Fließgewässern (Einzugsgebiet Hessisches Ried) 2007-2009, 2010-2012 und 2013-2015

Tabelle 9-3-4

Pflanzenschutzmittel (PSM) und ausgewählte Metabolite in hessischen Fließgewässern 2007-2009, 2010-2012 und 2013-2015
Einzugsgebiet des Hessischen Rieds

OGewV = Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer
 Messstelle = Name und Identifikationsnummer der Messstelle
 Messstellen-Nr. = Interne Nummer der Pflanzenschutzmittel-Messstelle
 Wasserkörper = Nummer des heutigen Wasserkörpers
 Gewässername = Name des Fließgewässers
 Parameter = Pflanzenschutzmittelwirkstoff
 Anzahl = Anzahl der Messungen im aktuellen Intervall (2012 bis 2015)
 BG = Bestimmungsgrenze in µg/L
 JD-UQN 2011 = Umweltqualitätsnorm - ausgedrückt als Jahresdurchschnitt - nach der OGewV 2011 in µg/L
 JD-UQN 2016 = Umweltqualitätsnorm - ausgedrückt als Jahresdurchschnitt - nach der OGewV 2016 in µg/L
 ZHK-UQN 2011 = Umweltqualitätsnorm - ausgedrückt als zulässige Höchstkonzentration - nach der OGewV 2011 in µg/L
 ZHK-UQN 2016 = Umweltqualitätsnorm - ausgedrückt als zulässige Höchstkonzentration - nach der OGewV 2016 in µg/L
 Jahresmittelwert = arithmetischer Mittelwert aus dem gewichteten Mittelwert des angegebenen 3-Jahres-Intervalls in µg/L
 Maximum = maximaler im 3-Jahres-Intervall aufgetretener Wert in µg/L
 * = ungewichteter arithmetischer Mittelwert aus ≤ 8 Messungen. Bei den anderen Messstellen wurde der Mittelwert zeitgewichtet berechnet.
 - = Datenbestand 2007 bis 2012: kein Einzelwert ≥ 0,1 µg/L
 <BG = Datenbestand 2007 bis 2012: Wert liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze
 KB = keine Beprobung
 nA = nicht analysiert

¹Im Falle von Messwerten vor 2011 (OGewV 2011) bzw. vor 2016 (OGewV 2016) erfolgt eine retrospektive Bewertung anhand der Umweltqualitätsnormen.

Das bedeutet, dass die hier angewendete Bewertungsgrundlage zum Erhebungszeitpunkt der Messdaten noch nicht vorlag.

²AMPA und Glyphosat wurden zusätzlich an der Messstation Main, Biohofshelm beprobt

In die folgende Zusammenstellung wurden nur PSM-Befunde aufgenommen, wenn mindestens ein Einzelwert ≥ 0,1 µg/L war und ein Einzelwert einen UQN-Wert überschritten hat.
 2007, 2008 und 2009 wurden insgesamt 74 PSM, davon 5 Metabolite untersucht.
 2010, 2011 und 2012 wurden insgesamt 108 PSM, davon 9 Metabolite untersucht.
 2013, 2014 und 2015 wurden insgesamt 157 PSM, davon 14 Metabolite untersucht.

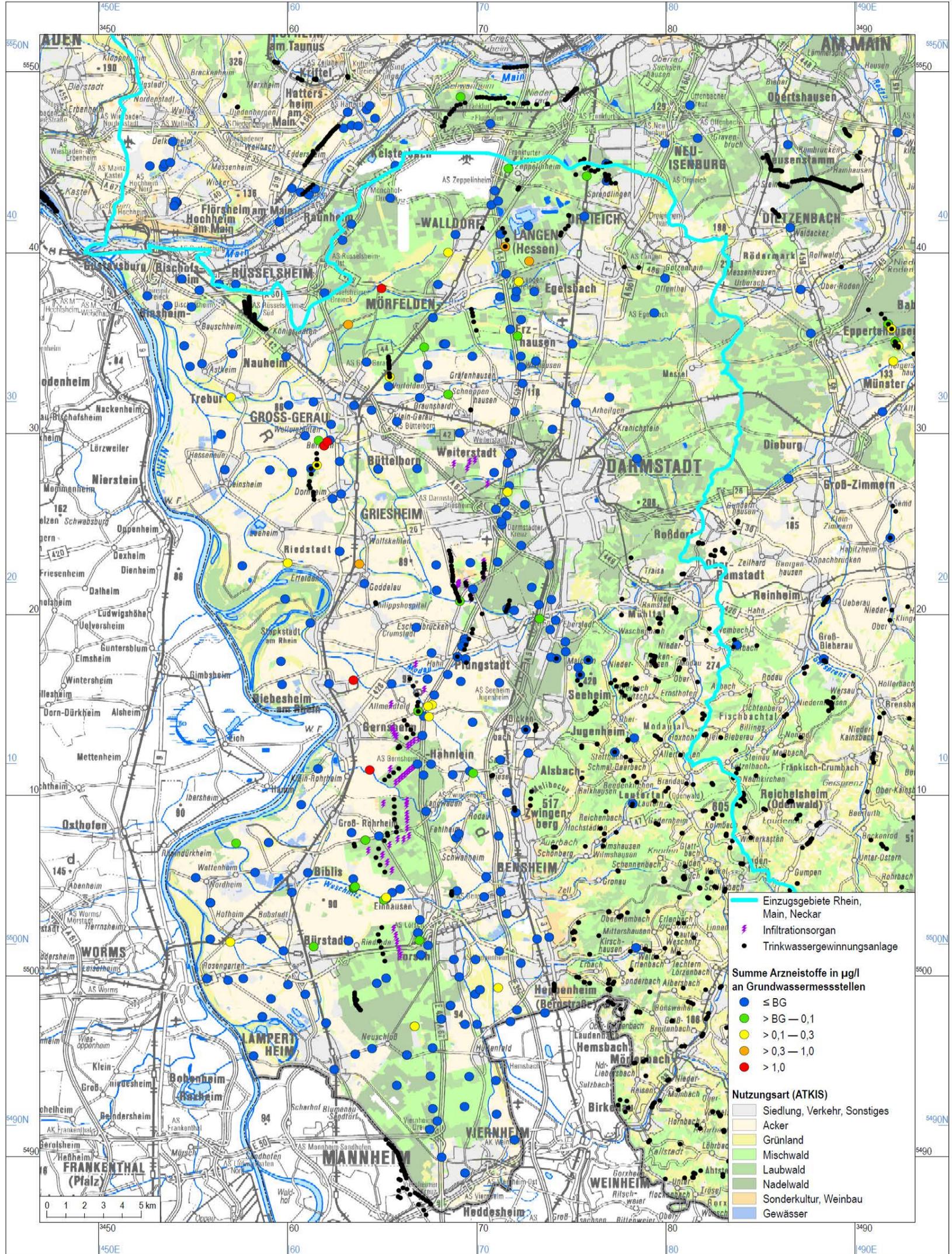
Farbcodierung:

	Prioritär gefährlicher Stoff
	Prioritärer Stoff
	Flussgebietspezifischer Stoff
	Überschreitung der UQN 2016 ¹
	Überschreitung der UQN 2011 ¹
	Einhaltung der UQN 2016 ¹
	Einhaltung der UQN 2011 ¹

Name der Messstelle	Messstellen-Nr.	Wasserkörper	Gewässername	Parameter	Gruppe	Anzahl	BG	JD-UQN 2011	JD-UQN 2016	ZHK-UQN 2011	ZHK-UQN 2016	2007/ 2008/ 2009 Jahres- Mittelwert	2007/ 2008/ 2009 Maximum	2010/ 2011/ 2012 Jahres- Mittelwert	2010/ 2011/ 2012 Maximum	2013/ 2014/ 2015 Jahres- Mittelwert	2013/ 2014/ 2015 Maximum				
Benesgraben, Bauschheim (116)	PSM-09	DEHE_239872.1	Benesgraben	Diuron	Herbizid	17	0,05	0,2	0,2	1,8	1,8	0,10	0,42	-	-	< 0,05	< 0,05				
				Chlorpyrifos	Insektizid	17	0,01	0,03	0,03	0,1	0,1	<BG	0,10	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01		
				Isoproturon	Herbizid	17	0,05	0,3	0,3	1	1	-	-	0,07	0,41	0,05	0,38	0,05	0,38		
				Terbutryn	Herbizid	17	0,01	0,065	0,065	0,34	0,34	0,03	0,11	0,09	0,51	0,05	0,24	0,05	0,24		
				Bentazon	Herbizid	17	0,02	0,1	0,1	0,20	4,10	-	-	-	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
				Epoxiconazol	Fungizid	17	0,02	0,2	0,2	<BG	0,20	-	-	-	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
				Dimethoat	Insektizid	17	0,01	0,1	0,07	1	-	-	<BG	0,60	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
				Metribuzin	Herbizid	17	0,02	0,2	0,2	<BG	0,10	0,26	2,30	0,47	8,50	0,33	7,30	0,33	7,30		
				MCPA	Herbizid	17	0,02	0,1	2	<BG	0,21	0,03	0,17	0,33	0,73	0,04	0,73	0,04	0,73		
				Flufenacet	Herbizid	17	0,02	0,04	0,2	KB	KB	KB	KB	0,04	0,73	0,04	0,73	0,04	0,73		
				Flurtamone	Herbizid	17	0,03	0,2	1	KB	KB	KB	KB	0,04	0,50	0,04	0,50	0,04	0,50		
				Dichlorprop	Herbizid	17	0,02	0,1	0,1	0,14	2,80	0,19	1,40	0,03	0,39	0,03	0,39	0,03	0,39		
				Metazachlor	Herbizid	17	0,02	0,4	0,4	-	-	-	-	0,02	0,32	0,02	0,32	0,02	0,32		
				Carbendazim	Fungizid	17	0,05	0,2	0,7	KB	KB	KB	KB	0,07	0,27	0,07	0,27	0,07	0,27		
				Mecoprop	Herbizid	17	0,02	0,1	0,1	<BG	0,11	0,05	0,28	0,05	0,13	0,05	0,13	0,05	0,13		
				Imidacloprid	Insektizid	17	0,02	0,002	0,1	KB	KB	KB	KB	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04		
				HCH gesamt	Insektizid	0	0,03	-	-	<BG	0,11	-	-	KB	KB	KB	KB	KB	KB	KB	
				Metaxyl	Fungizid	17	0,02	-	-	-	-	0,20	0,43	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	
				n-Chloridazon	Herbizid	17	0,02	0,1	-	-	-	<BG	0,11	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	
				Icaridinsäure	Insektizid_Metabolit	17	0,02	-	-	KB	KB	KB	KB	0,68	9,60	0,68	9,60	0,68	9,60	0,68	9,60
				Tebuconazol	Fungizid	17	0,02	-	-	-	-	-	-	0,07	0,68	0,07	0,68	0,07	0,68	0,07	0,68
				Desphenyl-Chloridazon	Herbizid_Metabolit	17	0,02	-	-	0,28	1,01	0,43	1,38	0,30	0,59	0,30	0,59	0,30	0,59	0,30	0,59
				Metamitron	Herbizid	17	0,05	-	-	0,10	2,32	0,13	2,30	< 0,05	0,41	< 0,05	0,41	< 0,05	0,41	< 0,05	0,41
				Triadimenol	Fungizid	17	0,05	-	-	KB	KB	KB	KB	< 0,05	0,29	< 0,05	0,29	< 0,05	0,29	< 0,05	0,29
				Dimethomorph	Fungizid	17	0,05	-	-	KB	KB	KB	KB	< 0,05	0,20	< 0,05	0,20	< 0,05	0,20	< 0,05	0,20
				Desamino-Metamitron	Herbizid_Metabolit	17	0,03	-	-	nA	nA	0,05	0,62	< 0,03	0,17	< 0,03	0,17	< 0,03	0,17	< 0,03	0,17
				Desaminometribuzin	Herbizid_Metabolit	17	0,02	-	-	KB	KB	KB	KB	0,02	0,16	0,02	0,16	0,02	0,16	0,02	0,16
				Fenpropidin	Fungizid	17	0,05	-	-	KB	KB	KB	KB	< 0,05	0,15	< 0,05	0,15	< 0,05	0,15	< 0,05	0,15
Fluroxypyr	Herbizid	17	0,02	-	-	<BG	0,13	<BG	0,12	< 0,02	0,14	< 0,02	0,14	< 0,02	0,14	< 0,02	0,14				
Desethyl-2-hydroxyterbutylazin	Herbizid_Metabolit	17	0,02	-	-	KB	KB	KB	KB	0,04	0,10	0,04	0,10	0,04	0,10	0,04	0,10				
Ethofumesat	Herbizid	17	0,02	-	-	<BG	0,40	<BG	0,29	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04				
Terbutryn	Herbizid	17	0,01	0,065	0,34	0,28	2,78	0,08	0,17	0,06	0,10	0,06	0,10	0,06	0,10	0,06	0,10				
Diuron	Herbizid	17	0,05	0,2	0,2	1,8	1,8	0,52	1,15	0,06	0,48	< 0,05	0,07	< 0,05	0,07	< 0,05	0,07				
Isoproturon	Herbizid	17	0,05	0,3	0,3	<BG	0,15	-	-	< 0,05	0,06	< 0,05	0,06	< 0,05	0,06	< 0,05	0,06				
Dichlorvos	Insektizid	17	0,01	0,0005	0,0005	KB	KB	-	-	< 0,01	0,03	< 0,01	0,03	< 0,01	0,03	< 0,01	0,03				
Chloriduron	Herbizid	17	0,02	0,4	0,4	0,04	0,92	-	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02				
MCPA	Herbizid	17	0,02	0,1	2	<BG	0,11	-	-	0,04	0,59	0,04	0,59	0,04	0,59	0,04	0,59				
Mecoprop	Herbizid	17	0,02	0,1	0,1	-	-	0,05	0,27	0,09	0,29	0,09	0,29	0,09	0,29	0,09	0,29				
Dichlorprop	Herbizid	17	0,02	0,1	0,1	<BG	0,12	-	-	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04	< 0,02	0,04				
alpha-Endosulfan	Insektizid	0	0,05	-	-	-	-	<BG	0,90	KB	KB	KB	KB	KB	KB	KB	KB				
Metamitron	Herbizid	17	0,05	-	-	0,07	1,63	-	-	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05				
Dicamba	Herbizid	17	0,02	-	-	<BG	0,65	-	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02				
Tebuconazol	Fungizid	17	0,02	-	-	<BG	0,18	-	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02				
Icaridinsäure	Insektizid_Metabolit	17	0,02	-	-	KB	KB	KB	KB	0,35	1,23	0,35	1,23	0,35	1,23	0,35	1,23				
Desphenyl-Chloridazon	Herbizid_Metabolit	17	0,02	-	-	0,31	1,20	<BG	0,36	0,27	0,58	0,27	0,58	0,27	0,58	0,27	0,58				

Karte 9-3-5: Arzneistoffe im Grund- und Rohwasser

Spurenstoffstrategie Hessisches Ried: Arzneistoffe im Grund- und Rohwasser Karte 9-3-5



Anhang Nr. 9-4: Ableitungen von PNEC, GFS und GOW

PNEC

Grundlage für die Ableitung der PNEC sind in der Regel die Ergebnisse aus akuten und längerfristigen Tests an Algen, Wirbellosen und Fischen. Die PNEC ergibt sich aus dem niedrigsten Testergebnis dividiert durch einen Ausgleichsfaktor, der je nach Datenlage zwischen 10 und 1.000 variieren kann. Mit verbesserter Datenbasis können sich deshalb PNEC ändern.

GFS (Geringfügigkeitsschwellenwert)

Auszug aus dem LAWA-Bericht „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser“:

„Die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) wird definiert als Konzentration, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden.

Damit soll das Grundwasser

➤ *überall für den menschlichen Gebrauch als Trinkwasser nutzbar bleiben*

und

➤ *als Lebensraum intakt gehalten werden, unter anderem weil Grundwasser Bestandteil des Naturhaushalts ist und den Basisabfluss von Oberflächenwasser bildet oder den Charakter grundwasserabhängiger Landökosysteme beeinflusst.*

Zur Ableitung der GFS-Werte werden vorrangig breit konsentiierte human- und ökotoxikologische Daten verwendet. D. h. gesetzlich geregelte Werte gelten als festgelegt und haben somit Vorrang gegenüber Werten auf der Basis einer gutachterlichen Bewertung. Weiterhin werden in der Regel keine Veröffentlichungen einzelner Testergebnisse herangezogen, sondern in der Fachöffentlichkeit, insbesondere auf EU-Ebene, diskutierte und akzeptierte Stoffbewertungen.

Werden bei der Ableitung im Hinblick auf die Trinkbarkeit und im Hinblick auf ökotoxikologische Kriterien unterschiedliche Werte abgeleitet, entspricht der Geringfügigkeitsschwellenwert dem niedrigeren Wert. Liegen nur ökotoxikologische Daten vor, erfolgt hinsichtlich der humantoxikologischen Wirkung eine Plausibilitätsprüfung mithilfe des GOW-Konzepts (s. Kap. 2.2.3). Liegen nur humantoxikologische Daten vor, erfolgt hinsichtlich der ökotoxikologischen Wirkung eine Plausibilitätsprüfung im Einzelfall, da für diese Konstellation noch kein systematisches Prüfkonzept entwickelt wurde.“

Nachsorgender Gewässerschutz

Da die Überschreitung der GFS-Werte nur ein Bewertungsfaktor bei der Beurteilung der Nachteiligkeit einer Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit ist, löst ein festgestelltes Erreichen oder Überschreiten der GFS-Werte im Grundwasser durch eine bereits eingetretene Immission noch kein Präjudiz bei der Beurteilung aus, ob Sanierungsmaßnahmen erforderlich sind. Hierbei verbleibt den Vollzugsbehörden ein Ermessensspielraum bei der Gesamteinschätzung der Situation.

Schutzgüter im Gewässerschutz

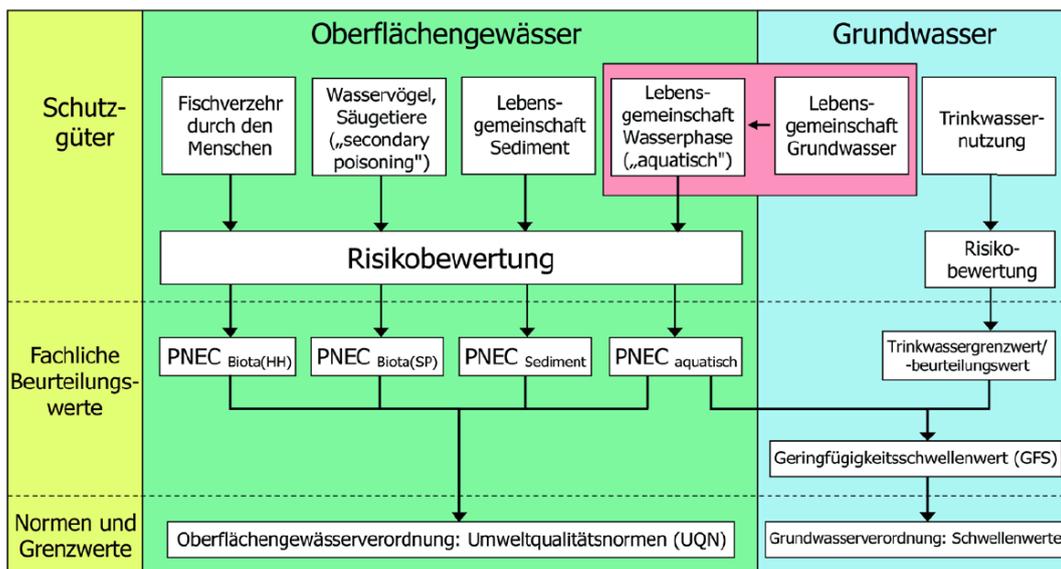


Tabelle 9-4-1: Schutzgüter im Gewässerschutz nach einem Konzept der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2016)

GOW (Gesundheitlicher Orientierungswert)

Die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit und soziale Sicherheit (BMGS) beim Umweltbundesamt (UBA) empfiehlt zur Bewertung der Anwesenheit von Stoffen im Trinkwasser, deren humantoxikologisch bewertbare Datenbasis nicht gegeben oder unvollständig ist und deren mögliche Anwesenheit im Trinkwasser nicht durch einen Grenzwert, sondern lediglich durch die Anforderungen des § 6 Abs. 1 der Trinkwasserverordnung vom 21.5.2001 (TrinkwV2001) geregelt ist, einen pragmatischen gesundheitlichen Orientierungswert (GOW; Konzentrationsobergrenze) in Höhe von $GOW = 0,1 \mu\text{g/l}$ als erste Bewertungsbasis (Bundesgesundheitsblatt 2003).

Der GOW ist kein Grenzwert, sondern ein Vorsorgewert für humantoxikologisch nur teil- oder nicht bewertbare trinkwassergängige Stoffe. GOW sind je nach toxikologischer Datenbasis und bekannter Wirkung einer zu bewertenden Substanz zwischen $0,01$ und $3 \mu\text{g/l}$ gestaffelt. Diese Spanne deckt die gesamte Menge der bisher beurteilten, vollständig bewertbaren wasserlöslichen Stoffe ab. Die Staffelung der GOW erfolgt

dergestalt, dass ein Stoff damit richtig bewertet ist, selbst wenn sich bei Vervollständigung seiner Datenbasis die ungünstigste Möglichkeit als zutreffend herausstellen sollte (LAWA 2017). In der Tabelle 9-4-2 sind die Kriterien und die daraus resultierenden GOW aufgeführt.

Tabelle 9-4-2: Klassifizierung von GOW (nach Dieter 2017)

Gentoxische Stoffe mit Strukturhinweis auf starke gentoxische Karzinogenität	
GOW ₀ (früher GOW ₂)	0,01 µg/L bis < 0,10 µg/L
Andere gentoxische oder noch nicht als solche getesteten Stoffe	
GOW ₁	0,10 µg/L
Nachweislich nicht gentoxische Stoffe	
GOW ₃	0,30 µg/L
GOW ₄	1,0 µg/L
GOW ₅	3,0 µg/L

Das UBA veröffentlicht auf seiner Homepage Listen mit den nach GOW bewerteten Stoffen, die einer ständigen Aktualisierung unterliegen.

Insbesondere zur Anwendung des GOW-Konzeptes im Trinkwasser ist Folgendes auszuführen:

Grundsätzlich gilt § 6 Absatz 1 Trinkwasserverordnung, nachdem „chemische Stoffe“ im Trinkwasser „nicht in Konzentrationen enthalten sein [dürfen], die eine Schädigung der menschlichen Gesundheit besorgen lassen“ auch für Stoffe, für die keine Grenzwerte in der Trinkwasserverordnung ausgewiesen sind.

In Abschnitt 3.2 der Leitlinien (chemische Stoffe ohne Grenzwert) empfiehlt das UBA zur Bewertung von Stoffen, ohne Grenzwert in der Trinkwasserverordnung, zunächst die jeweils neueste Fassung seiner Empfehlung „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“ heranzuziehen. Deren gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) eignen sich als Bewertungsmaßstab zur Beantwortung der Frage, ob infolge der Anwesenheit eines Stoffs ohne Grenzwert im Trinkwasser womöglich eine Schädigung der menschlichen Gesundheit zu besorgen sein könnte. Bei Überschreitung eines GOW empfiehlt das UBA, analog zum Vorgehen bei einer vorübergehenden Grenzwertüberschreitung (wofür in Kapitel 3.1 Maßnahmenhöchstwerte ausgewiesen sind), einen GOW-basierten Maßnahmenhöchstwert festzulegen. Zur Überführung kann der GOW mit dem Faktor 10 multipliziert werden – bis zu einer Konzentrationshöhe von maximal 10 µg/l –, dessen Einhaltung dann während bis zu 10 Jahren keine Gesundheitsgefährdung besorgen lässt.

Nach den Leitlinien sollte eine „Überschreitung des GOW-basierten Maßnahmenhöchstwertes vorsorgliche Minderungsmaßnahmen zur Wiedereinhaltung des betreffenden GOW oder eines niedrigeren Wertes auch ohne direkten Bezug zu einer gesundheitlichen Besorgnis auslösen“. Dies bedeutet dementsprechend auch, dass aufgrund einer solchen Überschreitung Minderungsmaßnahmen gefordert werden können. Insgesamt ist bei Überschreitung eines GOW eine Lösungsfindung innerhalb von maximal 10 Jahren gefordert, wobei der GOW-basierte Maßnahmenhöchstwert grundsätzlich auch während dieser 10 Jahre einzuhalten ist. Im Rahmen einer solchen Lösungsfindung ist sicherlich auch die Verbesserung der toxikologischen Datenbasis erstrebenswert, um damit z. B. einen wissenschaftlich basierten lebenslang gesundheitlich duldbaren Leitwert (LW_{TW}) ableiten zu können. Dessen Ableitung ist jedoch nur möglich, wenn die Datenbasis zuvor vervollständigt und toxikologisch als entsprechend aussagekräftig neu bewertet wurde.

Darüber hinaus ist insbesondere das Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung zu beachten. So gilt gemäß § 6 Abs. 3, dass „Konzentrationen von chemischen Stoffen“ so niedrig gehalten werden sollen, „wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung von Einzelfällen möglich ist“. Die GOW dürfen somit nicht als „Auffüllwerte“ verstanden und dürfen nicht losgelöst vom Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung betrachtet werden.

Das GOW-Konzept wurde kürzlich für den Parameter TFA in der Trinkwasserüberwachung in Hessen angewendet. So wurden in der Wiesbadener Trinkwasserversorgung TFA-Konzentrationen von 1,6–2,2 µg/l festgestellt. Aufgrund der Tatsache, dass der GOW für TFA von 1,0 auf 3,0 µg/l wegen einer verbesserten toxikologischen Datenbasis erhöht wurde, konnte dieser grundsätzlich eingehalten werden. Um insbesondere jahreszeitliche Schwankungen und einzelne Spitzen, z. B. in Abhängigkeit einzelner Produktionsphasen von TFA, abdecken zu können, wurde fachlich eine monatliche Kontrolle für zunächst 6 Monate empfohlen.

Anhang Nr. 9-5: Bewertung der Maßnahmen zur Reduzierung der relevanten Stoffgruppen zum Schutz der Gewässer und des Trinkwassers im Hessischen Ried

Tabelle 1: Bewertung der Maßnahmen zur Reduzierung der relevanten Stoffgruppen zum Schutz der Gewässer und des Trinkwassers im Hessischen Ried (Stand: 15.12.2017)

Maßnahmen			Wirkung der Maßnahme (Minderung des Eintrags von Spurenstoffen in die Gewässer)				Kosten der Maßnahme		Umsetzbarkeit der Maßnahme bzw. technische Einsatzfähigkeit		Politische Durchsetzbarkeit und Akzeptanz		sekundäre Umwelteffekte		Zeithorizont zur Umsetzung der Maßnahme		Zeithorizont bis zum Einsetzen der Wirkung ab umgesetzter Maßnahme	
			relevante Spurenstoffe				relevante Spurenstoffe		relevante Spurenstoffe		relevante Spurenstoffe		relevante Spurenstoffe		relevante Spurenstoffe		relevante Spurenstoffe	
			Arzneimittel	Haushalts- und Industriechemikalien	Röntgenkontrastmittel	Pflanzenschutzmittel	A, HI, RKM	PSM	A, HI, RKM	PSM	A, HI, RKM	PSM	A, HI, RKM	PSM	A, HI, RKM	PSM	A, HI, RKM	PSM
			A	HI	RKM	PSM												
Quellenorientierte Maßnahmen-Optionen	Identifizierung relevanter Pro-duktersteller und -anwender (z.B. Zugabe von Terbutryn zu Farben usw.) und Erfassung relevanter Direkt- und Indirekt-einleiter	1.1	Voraussetzung für Nr. 1.3 und 3.7				gering	gering	leicht	leicht	gut	gut	keine	keine	kurzfristig	kurzfristig	-	-
	Erstellung eines Leitfadens (Handlungsempfehlung für Genehmigungsbehörden) durch HMUKLV	1.2																
	Umsetzung des Leitfadens (z. B. Veränderung von Produktionsprozessen)	1.3	gering ¹	ggf. hoch	gering	gering	ggf. hoch	ggf. hoch	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. mittel	unbekannt	unbe-kannt	mittel- / langfristig	mittel- /langfristig	kurzfristig	kurzfristig
Anwendungsorientierte Maßnahmen-Optionen	Informations- und Kommuni-kationsmaßnahmen, Bildungs-angebote (Bürger/-innen, Schulen, Fachpersonal z.B. im Gesundheitswesen, in der Landwirtschaft etc.)	2.1	gering	gering	gering	mittel / hoch	gering / mittel	gering / mittel	leicht	leicht	gut	gut	Allgemeine Umwelt-sensibilisierung	Allg. Umwelt-sensibili-sierung	mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig
	Runder Tisch „Spurenstoffe im Hessischen Ried“	2.2	begleitend				gering	gering	leicht	leicht	gut	gut	keine	keine	kurzfristig	kurzfristig	-	-
	Öffentliche Beschaffung umwelt-freundlicher Materialien (z.B. Baumaterialien, RKM in Krankenhäusern, Wasch- und Reinigungsmittel)	2.3	-	gering	gering / mittel	gering / mittel	gering /mittel (gilt nicht f. Arzneimittel)	gering / mittel	leicht (gilt nicht f. Arzneimittel)	leicht	mittel (gilt nicht f. Arzneimittel)	mittel	Allgemeine Umwelt-sensibilisierung (gilt nicht f. Arzneimittel)	Allgemeine Umwelt-sensibilisierung	kurz- / mittelfristig (gilt nicht f. Arzneimittel)	kurz- / mittelfristig	kurzfristig (gilt nicht f. Arzneimittel)	kurzfristig
	Auszeichnung von umwelt-freundlichen Unternehmen etc.	2.4	begleitend				gering	gering	leicht	leicht	gut	gut	Allgemeine Umwelt-sensibilisierung	Allgemeine Umwelt-sensibilisierung	kurz- / mittelfristig	kurz- / mittelfristig	kurz- / mittelfristig	kurzfristig / mittelfristig
	Hotspots (z.B. Gesundheitswe-sen, d.h. viele Kliniken an einem Ort) - Umsetzung von Nr. 1.3	2.5	ggf. hoch	gering	ggf. hoch	gering	ggf. hoch	ggf. hoch	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. Mittel	unbekannt	unbekannt	mittel- / langfristig	mittel- /langfristig	kurzfristig	kurzfristig
	Forschungsvorhaben zum nachhaltigen Umgang mit RKM ²	2.6	-	-	Grundlage für weitergehende Maßnahme	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nach-geschaltete Maßnahmen-Optionen	4. Reinigungsstufe bei kommunalen Kläranlagen	3.1	hoch	hoch	mittel	hoch	hoch ²	erprobt	erprobt	mittel	mittel	Zusätzliche Gewässerverbesserung (Keime, P-Elimination, Schwermetalle, weitere relevante Stoffe der OGewV, weitere bisher unbekannte Stoffe), aber ggf. höherer Energieverbrauch, ggf. unerwünschte Metabolite		mittelfristig	mittelfristig	kurzfristig	kurzfristig	
	Weitergehende Mischwasser- und Regenwasserbehandlung ⁴	3.2	-	-	Grundlage für weitergehende Maßnahme	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Ordnungsgemäße Entsorgung von Rest- und Abfallmengen	3.3	gering / mittel	gering	gering / mittel	mittel	gering	gering	leicht	leicht	gut	gut	keine	keine	kurzfristig	kurzfristig	kurzfristig	kurzfristig
	Verlegung Einleitestellen	3.4	lokaler Schutz einer Trinkwassergewinnung, keine Minderung des Eintrags				Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	Beeinträchtigung Gewässerökologie (Verringerung des Abflusses)		kurzfristig	kurzfristig	kurzfristig	kurzfristig
	Sanierung undichter Kanäle (in Zusammenhang mit Nr. 3.1)	3.5	gering / mittel	gering / mittel	gering / mittel	gering / mittel	mittel	mittel	leicht	leicht	gesetzlicher Auftrag	gesetz-licher Auftrag	allgemeiner Grundwasserschutz		mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig
	Zusammenlegung von Kläranlagen	3.6	Einzelfallbetrachtung				Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	Einzelfall-betrachtung	Einz.fall-betrach-tung	ggf. Beeinträchtigung Gewässerökologie		mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig	mittelfristig
	Weitergehende Behandlung bei Direkt- und Indirekteinleitern (Umsetzung von Nr. 1.3)	3.7	ggf. hoch	ggf. hoch	gering	gering	ggf. hoch	ggf. hoch	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. mittel	ggf. Mittel	unbekannt		mittel- / langfristig	mittel- /langfristig	kurzfristig	kurzfristig
	Abdichtung von Oberflächen-gewässern (Gewässersohle) in Wasserschutzgebieten	3.8	lokaler Schutz einer Trinkwassergewinnung, keine Minderung des Eintrags				hoch	hoch	erprobt	erprobt	sehr schlecht	sehr schlecht	Negative ökologische Auswirkungen, rechtlich unzulässig (Widerspruch WRRL)		mittel- / langfristig	mittel- /langfristig	kurzfristig	kurzfristig
Übergreifende Maßnahmen-Optionen	Fortsetzung Monitoring	4.1	begleitend				gering / mittel	gering / mittel	leicht	leicht	gut	gut	keine	keine	kurzfristig	kurzfristig	-	-
	Einbindung in die Nachhaltig-keitsstrategie des	4.2	begleitend				gering	gering	leicht	leicht	gut	gut	keine	keine	kurzfristig	kurzfristig	-	-

¹ bisher keine Einleiter bekannt

² Kosten pro Einwohner und Jahr ca. 10-15 €

³ Das Forschungsvorhaben soll dazu dienen, einen nachhaltigen Umgang mit RKM herbeizuführen

⁴ Das Forschungsvorhaben soll dazu dienen, die Möglichkeiten der weitergehenden Misch- /Regenwasserbehandlung zu untersuchen

Anhang Nr. 9-6: Abkürzungsverzeichnis

AMPA	Amino-Methyl-Phosphonsäure
BDE	Bromierte Diphenylether
BG	Bestimmungsgrenze
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BNE	Bildung für Nachhaltige Entwicklung
BWP	Bewirtschaftungsplan
DEET	Diethyltoluamid
GFS	Geringfügigkeitsschwellen
GKI.	Größenklasse (nach Anhang 1 Abwasserverordnung)
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GrwV	Grundwasserverordnung
GVBl	Gesetz- und Verordnungsblatt des Landes Hessen
GW	Grundwasser
HCH	Hexachlorcyclohexan
HLNUG	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
HMU KL V	Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
ISI	Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung
KA	Kläranlage
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC-HRMS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
LLH	Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen
MCPA	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure
MNQ	Mittlerer Niedrigwasserabfluss
MP	Maßnahmenprogramm
NAP	Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
nrM	Nichtrelevanter Metabolit
OGewV	Oberflächengewässerverordnung

OW	Oberflächengewässer
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFT	Perfluorierte Tenside
PNEC	Predicted no effect concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel
REACH	R egistration, E valuation, A uthorisation and R estriction of C hemicals bzw. Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien
RiSkWa	R isikomanagement von neuen S chadstoffen und K rankheitserregern im W asserkreislauf
RKM	Röntgenkontrastmittel
RP DA	Regierungspräsidium Darmstadt
RUV	Rohwasseruntersuchungsverordnung
StAnz.	Staatsanzeiger des Landes Hessen
TCEP	Tris(2-carboxyethyl)phosphin
TCP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WHR	Wasserverband Hessisches Ried
WRRL	Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie)

Anhang Nr. 9-7: Glossar

Arzneimittel	Zur Heilung oder zur Verhütung menschlicher oder tierischer Krankheiten bestimmte Stoffe oder Stoffzusammensetzungen. Arzneimittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Arzneistoffe (= Wirkstoffe) sowie Hilfsstoffe und werden mit diesen zu bestimmten Darreichungsformen (oder auch Arzneiformen) verarbeitet und verwendet.
Arzneistoffe	Arzneistoffe (oder auch pharmazeutische Wirkstoffe) sind im Arzneimittel enthaltene Wirkstoffe.
Bestimmungsgrenze	Kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Bestimmungsgrenze hat immer eine höhere Genauigkeit als die Nachweisgrenze.
Biozide	Substanzen und Produkte, die Schädlinge und Lästlinge wie Insekten, Mäuse oder Ratten, aber auch Algen, Pilze oder Bakterien bekämpfen.
Grundwasser	Grundwasser als unterirdisches Wasser bezeichnet, das die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird
Grundwasserleiter	Gesteinskörper, die Hohlräume enthalten und damit geeignet sind, Grundwasser weiterzuleiten. Sie werden in Porengrundwasserleiter (Hessisches Ried), Kluftgrundwasserleiter und Karstgrundwasserleiter unterschieden.
Mikroschadstoffe	Bestimmte Stoffe wie Arzneistoffe, Röntgenkontrastmittel, Kosmetikprodukte, Haushaltschemikalien, Biozide und Pestizide sowie Industriechemikalien, die über verschiedene Eintragspfade in Gewässer gelangen und dort in sehr geringen Konzentrationen zu finden sind.
nrM = Nichtrelevanter Metabolit	Unter nrM von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen versteht man im Sinne des Pflanzenschutzrechts Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen, die nach heutigem Kenntnisstand nicht bedenklich hinsichtlich ihrer human- und ökotoxikologischen Eigenschaften sind und keine pestizide Wirkung mehr aufweisen. Für die nrM sind keine Schwellenwerte oder Grenzwerte in GrwV bzw. TrinkwV festgelegt. Das UBA hat für Trinkwasser ein Verfahren zur Ableitung von gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für nrM von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln empfohlen (UBA, 2008). Dabei wird

	bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Studien für nrM ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer GOW von 3,0 µg/l genannt, ansonsten gilt ein GOW von 1,0 µg/l. Die GOW entspringen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend.
Non Target	Detektion des Totalionenstromes (TIC), der die gesamte Analyseninformation enthält. Dieser TIC wird anschließend ausgewertet, beispielsweise durch die Extraktion bestimmter Massen (EIC).
Pestizide	Der Begriff wird häufig als Synonym für Pflanzenschutzmittel verwendet. Der Oberbegriff Pestizide umfasst jedoch auch Produkte wie Biozide, die nicht zur direkten Anwendung an Pflanzen, sondern zur Bekämpfung von Schädlingen und Krankheitsüberträgern wie Insekten, Ratten und Mäusen bestimmt sind.
Positivbefunde	Quantifizierbare Konzentration eines Stoffes, d. h. > Bestimmungsgrenze
Rohwasser	Unbehandeltes Wasser, das mit einer Wassergewinnungsanlage der Ressource entnommen und unmittelbar zu Trinkwasser aufbereitet oder ohne Aufbereitung als Trinkwasser verteilt wird.
Röntgenkontrastmittel	Mittel, die die Darstellung von Strukturen und Funktionen des Körpers bei bildgebenden Verfahren wie Röntgendiagnostik ermöglichen.
Target-Analytik	Zielgerichtete Analytik von bekannten Schadstoffen und Transformationsprodukten
Trinkwasser	Süßwasser mit einem so hohen Grad an Reinheit, dass es für den menschlichen Gebrauch, insbesondere zum Trinken und zur Zubereitung von Speisen, geeignet ist.
4. Reinigungsstufe	Elimination von Mikroschadstoffen in der Abwasserbehandlung durch weitergehende Verfahren.

HESSEN



Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz

umwelt.hessen.de