Das Verhalten von Arzneimittelrückständen im Wasserkreislauf Berlins

vorgelegt von

Diplom Lebensmittelchemikerin

Kirsten Reddersen

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Szewzyk

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Stan

Berichter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil Thomas Heberer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Juli 2004

Berlin 2004

D 83

Abstract

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Verbleib von ausgewählten Arzneimittelrückständen im Berliner Wasserkreislauf zu untersuchen. Hierfür wurde in der Zeit von Juni 2000 bis Juni 2002 ein umfassendes Monitoringprogramm durchgeführt, in dem viermal jährlich 15 Messstellen im Berliner Oberflächenwasser sowie die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke und die geklärten Abwässer der Berliner Klärwerke beprobt wurden. Die Analytik erfolgte durch Anwendung von zwei Multimethoden, in denen die Analyten nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie identifiziert und quantifiziert wurden.

In den untersuchten Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern wurde ein Großteil der analysierten Substanzen mit Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachgewiesen. So wurden vor allem die Analgetika/Antiphlogistika bzw. -metabolite Propyphenazon, Diclofenac, 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH), Ibuprofen, Naproxen und Indometacin, die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon, die Blutlipidsenker bzw. -metabolite Clofibrinsäure und Bezafibrat, die Insektizidmetabolite p,p´- und o,p´-2,2-Bis(chlorphenyl)essigsäure (DDA), das Herbizid Mecoprop sowie N-(Phenylsulfonyl)-sarkosin (NPS), der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, detektiert. In den Oberflächengewässern wurden die höchsten Konzentrationen an Arzneimittelrückständen im Berliner Teltowkanal gemessen, in dem anhand der Konzentrationsanstiege deutlich die Einleitungen der Kläranlagenabläufen sichtbar waren.

In den Berliner Wasserwerken wurden die mit Abstand höchsten Konzentrationen für AMDOPH gemessen, wobei in einigen Wasserwerken Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachweisbar waren. In geringeren Konzentrationen wurde in einem Großteil der Wasserwerksproben Propyphenazon, Primidon, Clofibrinsäure und NPS nachgewiesen.

Zur Bilanzierung der Arzneimittelrückstände im Berliner Wasserkreislauf wurde für die Klärwerksabläufe, ausgewählte Oberflächengewässer und die Wasserwerke eine Frachtenberechnung durchgeführt. In den Klärwerksabläufen wurden als Summe aller untersuchten Klärwerke für Carbamazepin Jahresfrachten von ca. 550 kg/a, für Diclofenac von ca. 400 kg/a, für AMDOPH, Primidon, Propyphenazon und Bezafibrat zwischen 100 und 200 kg/a und für weitere Verbindungen <100 kg/a bestimmt.

In den Oberflächengewässern wurden bereits in den Zuflüssen Berlins einige Verbindungen nachgewiesen, während der Hauptteil der Frachten an Arzneimittelrückständen, die am Ausgang Berlins ermittelt wurden, erst auf dem Berliner Stadtgebiet in das aquatische System verbracht wird. Hier wurden für Carbamazepin Frachten von ca. 500 kg/a, für AMDOPH, Clofibrinsäure, Diclofenac, Primidon, Propyphenazon und NPS zwischen 100 und 300 kg/a und für weitere Substanzen <100 kg/a berechnet.

In der Summe aller Wasserwerke wurden die höchsten Frachten für AMDOPH mit Jahresfrachten von 140 kg/a, für weitere Substanzen mit Werten <10 kg/a ermittelt.

Durch die Untersuchung der unterschiedlichen Kompartimente des Berliner Wasserkreislaufs konnte anschaulich der Verbleib einzelner Arzneimittelrückstände im aquatischen System Berlins gezeigt werden. Anhand der Frachtenberechnungen wurden für Substanzen wie Diclofenac Abbauvorgänge in den Oberflächengewässern nachgewiesen. Weiterhin wurde der Einfluss von industriellen Altlasten auf das aquatische System Berlins beschrieben. Substanzen wie AMDOPH und Clofibrinsäure verdeutlichen die große Präsenz von zum Teil pharmakologisch aktiven Metaboliten in der Umwelt.

Neben einer Expositionsanalyse und Studien zum Verhalten von Pharmakarückständen im Wasserkreislauf liefert diese Arbeit eine wichtige Grundlage für geplante Modellierungen zum Verbleib und für die Bewertung von Arzneimittelrückständen in der aquatischen Umwelt.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren.

Bei Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Stan bedanke ich mich für das entgegengebrachte Interesse und für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Heberer, der mir durch seine stets wohlwollende und sehr hilfreiche Förderung und ständige Ansprechbarkeit eine große Unterstützung war.

Der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Herr Rehfeld-Klein, Frau Olbrich und Frau Kalk waren mir eine große Hilfe bei der Probenahme der Oberflächengewässer und bei der Bereitstellung der Durchflussdaten.

Herrn Dr. Uwe Dünnbier von den Berliner Wasser Betrieben danke ich für die logistische Unterstützung bei der Beprobung der Wasserwerke und Kläranlagenabläufe sowie seine fachliche Beratung.

Ein großer Dank geht an alle Kolleginnen und Kollegen am Institut für Lebensmittelchemie. Das offene Klima am Institut, die vielen Diskussionen und gemeinsamen Unternehmungen haben dazu beigetragen, dass ich mich in der Arbeitsgruppe sehr wohl gefühlt habe. Frau Gudrun Fricke danke ich für ihre Unterstützung bei der Aufarbeitung der Proben. Britta Fanck und Andy Mechlinski waren mir auf diversen Fahrten durch Berlin bei dem Transport der Proben eine große Hilfe. Andy danke ich auch für den Beistand bei kleineren und größeren Computerproblemen. Folgende Personen unterstützten mich weiterhin beim Gelingen dieser Arbeit, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte: Marc Adam, Dirk Feldmann, Nils Niederland, Constanze Richter, Madeleine Spitzke, Anja Theloe, Fatih Yilmaz und Sebastian Zühlke. Anja These danke ich dafür, dass wir während des Studiums immer was zu lachen hatten.

Ein besonderer Dank geht an meine Mutter Gudrun Reddersen und an meine Schwestern Berit und Antje, die mich stets tatkräftig unterstützten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Unendlich möchte ich mich bei Christian dafür bedanken, dass er mir immer viel Liebe und Verständnis entgegenbrachte, mir in vielen Diskussionen Anregungen für meine Arbeit gab und immer für mich da ist. Unserer Tochter Mia danke ich für ihr strahlendes Lachen, das mir jeden Tag verschönert.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ..... **X**

Tabellenverzeichnis ..... **XIV**

Abkürzungen ..... **XVI**

1. Einleitung **1**

2. Arzneimittel im aquatischen System **5**

2.1. Eintragspfade in die Umwelt **5**

2.2. Literaturstudie zum Vorkommen von Arzneimitteln im aquatischen System **7**

2.2.1. Lipidsenker 10

2.2.2. Antibiotika 12

2.2.3. Analgetika/ Antiphlogistika 13

2.2.4. Antiepileptika 17

2.2.5. Synthetische Steroide 18

2.2.6. Röntgenkontrastmittel 20

2.2.7. Betablocker 22

2.2.8. Zytostatika 22

2.2.9. Weitere Substanzen 23

2.3. Gesetzliche Regelungen **25**

3. Berliner Wasserkreislauf **28**

3.1. Grundwasser **28**

3.1.1. Berliner Grundwassersituation 29

3.1.2. Uferfiltration 31

3.2. Oberflächengewässer **31**

3.3. Niederschläge **35**

3.4. Trinkwasserversorgung **38**

3.4.1. Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung 38

3.4.2. Berliner Wasserwerke (WW) 39

3.5. Eigenwasserversorgung und Grundwasserhaltungen 44

3.6. Kühlwasserentnahmen und –einleitungen 44

3.7. Abwasserentsorgung 45

3.7.1. Funktionsweise von Klärwerken 45

3.7.1.1. Physikalische Stufe.....46

3.7.1.2. Biologische Stufe.....46

3.7.1.3. Chemische Stufe 48

3.7.1.4. Schlammbehandlung.....49

3.7.2. Berliner Klärwerke 49

4. Monitoring des Berliner Wasserkreislaufes auf Arzneimittel-rückstände.....53

4.1. Auswahl der Probenahmestellen in den Oberflächengewässern.. 53

4.2. Wasserwerke.....55

4.3. Klärwerke.....56

4.4. Auswahl der untersuchten Arzneimittelrückstände 57

4.4.1. Analgetika/ Antiphlogistika.....61

4.4.2. Antiepileptika 62

4.4.3. Lipidsenker 63

4.4.4. Tranquillantien 64

4.4.5. Vasodilatatoren.....64

4.4.6. Sonstige organische Rückstände 65

5. Analytik.....66

5.1. Theoretische Grundlagen.....66

5.1.1. Festphasenextraktion (SPE).....66

5.1.1.1. Vorgehensweise 67

5.1.1.2. Häufig verwendete Sorbentien für die SPE 68

5.1.2. Gaschromatographie / Massenspektrometrie 72

5.1.2.1. Gaschromatographie (GC) 72

5.1.2.2. Massenspektrometrie (MS).....74

5.2. Praktische Anwendung 79

5.2.1. Material und Methoden 79
5.2.1.1. Chemikalien 79
5.2.1.2. Probenaufarbeitung 80
5.2.1.3. Chromatographische und massenspektrometrische Bedingungen 83
5.2.1.4. Eigenschaften und Interpretation der Fragmentierungen der entstehenden Derivate beider Analysenmethoden 93
5.2.1.5. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Wiederfindungsraten der Methoden 96
5.2.1.6. Vergleich der Analysenmethoden 98
5.2.1.7. Einfluß der Matrix auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie die Wiederfindungsraten 100

6. Ergebnisse und Diskussion 106

6.1. Überblick über die Konzentrationen in Berliner Klärwerken....106

6.2. Übersicht über die Konzentrationen in Berliner Oberflächengewässern 109

6.3. Übersicht über die Konzentrationen in Berliner Wasserwerken 111

6.4. Frachtenberechnung 113
6.4.1. Fehlerbetrachtung bei der Frachtenermittlung 115
6.4.2. Darstellung der Daten 117

6.5. Betrachtungen für Einzelverbindungen 119
6.5.1. Primidon 119
6.5.1.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 119
6.5.1.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 120
6.5.1.3. Ergebnisse der Wasserwerke 127
6.5.1.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke 129
6.5.1.5. Zusammenfassung Primidon 131
6.5.2. Clofibrinsäure 132
6.5.2.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 132
6.5.2.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 134
6.5.2.3. Ergebnisse der Wasserwerke 139

6.5.2.4. Zusammenfassung Clofibrinsäure 143
6.5.3. Carbamazepin 144
6.5.3.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 144
6.5.3.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 146
6.5.3.3. Ergebnisse der Wasserwerke 153
6.5.3.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke 156
6.5.3.5. Zusammenfassung Carbamazepin 157
6.5.4. Diclofenac 158
6.5.4.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 158
6.5.4.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 160
6.5.4.3. Ergebnisse der Wasserwerke 166
6.5.4.4. Zusammenfassung Diclofenac 167
6.5.5. 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH) 167
6.5.5.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 167
6.5.5.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 169
6.5.5.3. Ergebnisse der Wasserwerke 172
6.5.5.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke 176
6.5.5.5. Zusammenfassung AMDOPH 177
6.5.6. Propyphenazon 179
6.5.6.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 179
6.5.6.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 181
6.5.6.3. Ergebnisse der Wasserwerke 184
6.5.6.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke 187
6.5.6.5. Zusammenfassung Propyphenazon 188
6.5.7. N-(Phenylsulfonyl)-sarkosin (NPS) 189
6.5.7.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe 189
6.5.7.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer 191
6.5.7.3. Ergebnisse der Wasserwerke 193
6.5.7.4. Zusammenfassung NPS 195
6.5.8. Weitere Substanzen 196
6.5.8.1. Ibuprofen 196
6.5.8.2. Naproxen 199
6.5.8.3. Gemfibrozil 200

6.5.8.4. Mecoprop.....201
6.5.8.5. 2,2-Bis(chlorphenyl)essigsäure (DDA).....203

7. Zusammenfassung und Ausblick.....207

8. Literatur 215

9. Anhang.....233

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Biotransformation von Xenobiotika im Körper 6
Abbildung 2-2 Eintragspfade von Pharmaka in die Umwelt 7
Abbildung 3-1 Zum Teil geschlossener Wasserkreislauf.....28
Abbildung 3-2 Langjährige mittlere Jahresabflüsse deutscher Flüsse 33
Abbildung 3-3 Misch- und Trennkanalisation im Berliner Stadtgebiet 37
Abbildung 3-4 Lage der Wasserwerke Berlins 41
Abbildung 3-5 Schema eines Klärwerkes mit drei Aufbereitungsstufen 45
Abbildung 3-6 Schema der kombinierten biol. P- und N-Elimination 48
Abbildung 3-7 Lage der Klärwerke und Einleitungsstellen in die OFW 50
Abbildung 4-1 Probenahmestellen in den Oberflächengewässern Berlins.....54
Abbildung 4-2 Im Rahmen des Monitorings beprobte Wasserwerke Berlins..56
Abbildung 4-3 Im Rahmen des Monitorings beprobte Klärwerke Berlins 57
Abbildung 4-4 Strukturformeln der untersuchten Analgetika/ Antiphlogistika .61
Abbildung 4-5 Strukturformeln der untersuchten Antiepileptika.....63
Abbildung 4-6 Strukturformeln der untersuchten Lipidsenker.....64
Abbildung 4-7 Strukturformel von Oxazepam.....64
Abbildung 4-8 Strukturformel von Pentoxifyllin.....65
Abbildung 4-9 Strukturformeln der sonst. untersuchten org. Rückstände 65
Abbildung 5-1 Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers 77
Abbildung 5-2 Reaktionsgleichung der Derivatisierung mit PFBBr.....81
Abbildung 5-3 Reaktionsgleichung der Derivatisierung mit MTBSTFA 82
Abbildung 5-4 Probenaufarbeitung der PFBBr- und MTBSTFA-Methoden 83
Abbildung 5-5 Chromatogramm eines mit PFBBr der. Standardgemisches...90
Abbildung 5-6 Chromatogramm eines mit MTBSTFA der. Std.-gemisches....90
Abbildung 5-7 Vergrößerung des koeluierenden Peaks 4/5 in Abbildung 5-5 92
Abbildung 5-8 Extrahierte Ionenspuren von Ibuprofen und Mecoprop 92
Abbildung 5-9 EI Massenspektrum des Diclofenac-PFB-Derivats.....94

Abbildung 5-10 EI Massenspektrum des Carbamazepin-TBDMS-esters 95
Abbildung 5-11 TIC-Chromatogramm einer Probe (Kleiner Wannsee) 105
Abbildung 6-1 Box-and-Whisker-Plot 118
Abbildung 6-2 Konz. von Primidon in den Abläufen der Berliner KW 119
Abbildung 6-3 Frachten von Primidon in den Abläufen der Berliner KW 119
Abbildung 6-4 Konzentration von Primidon in den Berliner OFW 120
Abbildung 6-5 Konz. von Primidon im Berliner OFW, Juni, Dezember 2000 121
Abbildung 6-6 Frachten von Primidon im Berliner OFW 122
Abbildung 6-7 Frachten von Primidon an der Messstelle 325 123
Abbildung 6-8 Probenahmestellen im Berliner OFW, Bereich Unterhavel ...124
Abbildung 6-9 Bilanzierung der Frachten von Primidon in der Unterhavel ...124
Abbildung 6-10 Konzentration von Primidon in den Berliner Wasserwerken 127
Abbildung 6-11 Frachten von Primidon in den Berliner Wasserwerken 128
Abbildung 6-12 Vergl. der Frachten Primidon (Summe WW/KW) 130
Abbildung 6-13 Jahresfrachten an Primidon im Berliner Wasserkreislauf 131
Abbildung 6-14 Konz. von Clofibrinsäure in den Abläufen der Berliner KW .133
Abbildung 6-15 Frachten von Clofibrinsäure in den Abläufen Berliner KW ..133
Abbildung 6-16 Konzentration von Clofibrinsäure im Berliner OFW 134
Abbildung 6-17 Frachten von Clofibrinsäure im Berliner OFW 135
Abbildung 6-18 Frachten von Clofibrinsäure an der Messstelle 325 136
Abbildung 6-19 Bilanzierung der Frachten von Clofibrinsäure in der UH 137
Abbildung 6-20 Konzentration von Clofibrinsäure in den Berliner WW 140
Abbildung 6-21 Frachten von Clofibrinsäure in den Berliner Wasserwerken 140
Abbildung 6-22 Jahresfrachten Clofibrinsäure im Berliner Wasserkreislauf .143
Abbildung 6-23 Konz. von Carbamazepin in den Abläufen der Berliner KW 145
Abbildung 6-24 Frachten Carbamazepin in den Abläufen der Berliner KW ..145
Abbildung 6-25 Konzentrationen von Carbamazepin im Berliner OFW 146
Abbildung 6-26 Konz. Carbamazepin im OFW Juni, Dezember 2000 147
Abbildung 6-27 Frachten von Carbamazepin im Berliner OFW 148

Abbildung 6-28 Frachten von Carbamazepin an der Messstelle 325 149
Abbildung 6-29 Bilanzierung der Frachten von Carbamazepin in der UH 150
Abbildung 6-30 Konzentrationen von Carbamazepin in den Berliner WW ...153
Abbildung 6-31 Frachten von Carbamazepin in den Berliner WW 154
Abbildung 6-32 Vergl. der Frachten von Carbamazepin (Summe WW/KW) 156
Abbildung 6-33 Jahresfrachten Carbamazepin im Berliner Wasserkreislauf157
Abbildung 6-34 Konz. von Diclofenac in den Abläufen der Berliner KW 159
Abbildung 6-35 Frachten an Diclofenac in den Abläufen der Berliner KW ...159
Abbildung 6-36 Frachten Diclofenac in Abläufen Berliner KW (Einzeldarst.)160
Abbildung 6-37 Konzentrationen von Diclofenac im Berliner OFW 161
Abbildung 6-38 Frachten von Diclofenac im Berliner Oberflächengewässer162
Abbildung 6-39 Frachten von Diclofenac an der Messstelle 325 163
Abbildung 6-40 Bilanzierung der Frachten von Diclofenac in der UH.....164
Abbildung 6-41 Konz. von AMDOPH in den Abläufen der Berliner KW 168
Abbildung 6-42 Frachten an AMDOPH in den Abläufen der Berliner KW 168
Abbildung 6-43 Konzentrationen von AMDOPH im Berliner OFW 169
Abbildung 6-44 Frachten von AMDOPH im Berliner Oberflächengewässer.171
Abbildung 6-45 Konzentration von AMDOPH in den Berliner WW.....172
Abbildung 6-46 Lage der Berliner Wasserwerke 174
Abbildung 6-47 Frachten von AMDOPH in den Berliner Wasserwerken.....175
Abbildung 6-48 Vergleich der Frachten von AMDOPH (Summe WW/KW) ..177
Abbildung 6-49 Jahresfrachten an AMDOPH im Berliner Wasserkreislauf ..178
Abbildung 6-50 Konzentration von Propyphenazon in Berliner KW 179
Abbildung 6-51 Frachten Propyphenazon in den Abläufen der Berliner KW 180
Abbildung 6-52 Konzentration von Propyphenazon im Berliner OFW.....181
Abbildung 6-53 Frachten von Propyphenazon im Berliner OFW.....183
Abbildung 6-54 Konzentration von Propyphenazon in den Berliner WW 185
Abbildung 6-55 Frachten von Propyphenazon in den Berliner WW 186
Abbildung 6-56 Vergl. Frachten Propyphenazon, Summe (WW/KW) 187

Abbildung 6-57 Jahresfrachten Propyphenazon im Berl. Wasserkreislauf ...188
Abbildung 6-58 Konz. von NPS in den Abläufen der Berliner KW 190
Abbildung 6-59 Frachten an NPS in den Abläufen der Berliner KW 190
Abbildung 6-60 Konzentrationen von NPS in den Berliner OFW 191
Abbildung 6-61 Frachten von NPS im Berliner Oberflächengewässer 192
Abbildung 6-62 Konzentration von NPS in den Berliner Wasserwerken 194
Abbildung 6-63 Frachten von NPS in den Berliner Wasserwerken 195
Abbildung 6-64 Frachten an Ibuprofen in den Abläufen der Berliner KW 196
Abbildung 6-65 Konzentration von Ibuprofen in den Berliner OFW 198
Abbildung 6-66 Frachten an Ibuprofen in den Berliner OFW 199
Abbildung 6-67 Frachten an Naproxen in den Abläufen der Berliner KW 200
Abbildung 6-68 Frachten an Gemfibrozil in den Abläufen der Berliner KW ..201
Abbildung 6-69 Frachten an Mecoprop in den Abläufen der Berliner KW 202
Abbildung 6-70 Frachten an Mecoprop im Berliner Oberflächenwasser 202
Abbildung 6-71 Konzentration von p,p´-DDA im Berliner OFW 204
Abbildung 6-72 Frachten an p,p´-DDA im Berliner Oberflächenwasser 205
Abbildung 6-73 Frachten an p,p´-DDA in den Berliner Wasserwerken 206

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Verkaufsmengen ausgewählter Arzneimittel im Jahr 2001 8

Tabelle 2-2 Max. bisher gefundene Konz. von Arzneimittelrückständen 9

Tabelle 3-1 Fließgeschwindigkeiten und Aufenthaltszeiten im Berliner OFW 33

Tabelle 3-2 Langjährige Niederschlagsmengen in Berlin und Umland 35

Tabelle 3-3 Wasserverbrauch in Berlin in den Jahren 1992-2000.....40

Tabelle 3-4 Max. und durchschnittl. Förderleistungen 1997 der Berliner WW42

Tabelle 3-5 Anteil von UF/GWA der Berliner WW 43

Tabelle 3-6 Reinigungsstufen der verschiedenen Berliner Klärwerke 49

Tabelle 3-7 Zulaufmengen der Berliner Klärwerke im Jahr 2000 51

Tabelle 3-8 Vorfluter der Berliner Klärwerke 51

Tabelle 4-1 Übersicht der untersuchten Verbindungen 58

Tabelle 4-2 Biotransformationsdaten der untersuchten Arzneimittel.....60

Tabelle 5-1 Temperaturprogramm von Methode 1.....84

Tabelle 5-2 Temperaturprogramm von Methode 2.....84

Tabelle 5-3 Massenfragmente (m/z) der mit PFBBr der. Komponenten.....85

Tabelle 5-4 Massenfragmente der mit MTBSTFA der. Komponenten.....86

Tabelle 5-5 SIM-Programm für PFBBr-Derivate.....88

Tabelle 5-6 SIM-Programm für TBDMS-Derivate.....89

Tabelle 5-7 Retentionszeiten von Methode 1 und Methode 2 91

Tabelle 5-8 NWG, BG und WDF für Methode 1 97

Tabelle 5-9 NWG, BG und WDF für Methode 2 98

Tabelle 5-10 NWG beider Analysenmethoden für verschiedene Wässer 101

Tabelle 5-11 BG beider Analysenmethoden für verschiedene Wässer.....102

Tabelle 5-12 WDF der Methode 1 für verschiedene Wässer.....103

Tabelle 5-13 WDF der Methode 2 für verschiedene Wässer.....104

Tabelle 6-1 Konz.-Bereiche der untersuchten Subst. in Berliner KW 107

Tabelle 6-2 Konz.-Bereiche der untersuchten Subst. in Berliner OFW 110

Tabelle 6-3 Konz.-Bereiche der untersuchten Subst. in Berliner WW 112
Tabelle 6-4 Vergleich Frachten Primidon Ausgang Berlin/ KW 126
Tabelle 6-5 Jahresfrachten an Primidon im Berliner OFW 127
Tabelle 6-6 Berechnung der theor. Frachten an Primidon im WW BEE 129
Tabelle 6-7 Vergleich Frachten Clofibrinsäure Ausgang Berlin/ KW 138
Tabelle 6-8 Jahresfrachten an Clofibrinsäure im Berliner OFW 139
Tabelle 6-9 Berechnung der theor. Frachten Clofibrinsäure im WW BEE 142
Tabelle 6-10 Vergleich Frachten Carbamazepin Ausgang Berlin/ KW 152
Tabelle 6-11 Jahresfrachten an Carbamazepin im Berliner OFW 153
Tabelle 6-12 Berechnung der theor. Frachten Carbamazepin im WW BEE.155
Tabelle 6-13 Vergleich Frachten Diclofenac Ausgang Berlin/ KW.....165
Tabelle 6-14 Jahresfrachten an Diclofenac im Berliner OFW.....166
Tabelle 6-15 Jahresfrachten an AMDOPH im Berliner OFW.....172
Tabelle 6-16 Berechnung der theor. Frachten an AMDOPH im WW BEE ...176
Tabelle 6-17 Jahresfrachten an Propyphenazon im Berliner OFW 184
Tabelle 6-18 Jahresfrachten an NPS im Berliner OFW 193
Tabelle 7-1 Jahresfrachten Arzneimittel im Berliner Wasserkreislauf 210

Abkürzungen

2,4-D	2,4-Dichlorophenoxyessigsäure
AED	Atomemissionsdetektor
AMDOPH	1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid
AOI	Adsorbierbare organische Iodverbindungen
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ASS	Acetylsalicylsäure
BG	Bestimmungsgrenze
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
DDA	2,2-bis(Chlorophenyl)-essigsäure
ECD	Elektroneneinfangdetektor (Electron Capture Detector)
EE2	17α-Ethinylestradiol
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	Bombardierung mit energiereichen Atomen (Fast Atom Bombardment)
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
GCB	Graphitierter Kohlenstoff (Graphitized Carbon Blacks)
GWA	Grundwasseranreicherung
GWL	Grundwasserleiter
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
KGC	Kapillargaschromatographie
KW	Klärwerk
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (Liquid-Liquid-Extraction)
MCPA	(4-Chlor-2-methylphenoxy)-essigsäure
MIP	„Molecular imprinted“ Sorbentien
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
MTBSTFA	N-(t-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoracetamid
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachgewiesen
NPS	N-(Phenylsufonyl)sarcosin
NWG	Nachweisgrenze
OFW	Oberflächengewässer
OTC	„Over-the-counter“ Produkte
PFBBr	Pentafluorbenzylbromid

PGC	Poröser immobilisierter graphitierter Kohlenstoff (porous immobilized graphitic carbon)
SenSUT	Senat für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction)
TID	Thermionischer Detektor
UF	Uferfiltration
UH	Unterhavel
Wdf	Wiederfindungsraten
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WW	Wasserwerk

Abkürzung	Wasserwerke	Abkürzung	Klärwerk
BEE	Beelitzhof	FAL	Falkenberg
FRIE	Friedrichshagen	MÜH	Münchehofe
JOH	Johannisthal	RUH	Ruhleben
JUH	Jungfernheide	SCHÖ	Schönerlinde
KAU	Kaulsdorf	STA	Stahnsdorf
KLA	Kladow	WAN	Wansdorf
SPA	Spandau	WAS	Waßmannsdorf
STO	Stolpe		
TEG	Tegel		
TIE	Tiefwerder		
WUH	Wuhlheide		

Publikationsliste

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Publikationen in Büchern und Fachzeitschriften

1. Heberer, Th., Verstraeten, I.M., Meyer, M.T., Mechlinski, A., Reddersen, K., 2001. Occurrence and Fate of Pharmaceuticals during Bank Filtration - Preliminary Results from Investigations in Germany and the United States. Water Resources Update 120, pp. 4-17.
2. Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K. Altmann, H., Zimmermann, Th., 2001. Removal of pharmaceutical residues and other persistent organics from municipal sewage and surface waters applying membrane filtration. Water Resources Update 120, pp. 18-29.
3. Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H., Zimmermann, Th., 2002. Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 30, pp. 24-33.
4. Heberer, Th., Reddersen, K., Mechlinski, A., 2002. From Municipal Sewage to Drinking Water: Fate and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment in Urban Areas. Water Sci. Technol. 46, pp. 81-88.
5. Drewes, J., Heberer, Th., Reddersen, K., 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. Water Sci. Technol. 46, pp. 73-80.
6. Reddersen, K., Heberer, Th., Dünnbier, U., 2002. Occurrence and identification of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. Chemosphere 49, pp. 539-545.
7. Drewes, J., Heberer, Th., Rauch, T., Reddersen, K., 2003. Fate of Pharmaceuticals During Groundwater Recharge. Ground Water Monitoring & Remediation 23, pp. 64-72.
8. Reddersen, K., Heberer, Th., 2003. Multi-compound methods for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection. J. Sep. Sci. 26, pp. 1443-1450.
9. Reddersen, K., Heberer, Th., 2003. Formation of an artifact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples. J. Chromatogr. A, 1011, 221-226.

Tagungen: Vorträge

1. Heberer, Th., Reddersen, K., Feldmann, D., Zimmermann, Th.: From municipal sewage to drinking water: Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin. Invited lecture in terms of the 11th Annual Meeting of the American College of Toxicology (ACT), November 13th-15th 2000, San Diego, USA.*

2. Heberer, Th., Reddersen, K.: Occurrence and Fate of Pharmaceutical Residues in the Aquatic System of Berlin as an Example for Urban Ecosystems. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, October 9-11, 2001, Minneapolis, Minnesota, USA.*
3. Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H., Zimmermann, Th.: Removal of Pharmaceutical Residues and Other Persistent Organics from Municipal Sewage and Surface Waters Applying Membrane Filtration. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, October 9-11, 2001, Minneapolis, Minnesota, USA.*
4. Heberer, Th., Verstraeten, I.M., Meyer, M.T., Mechlinkski, A., Reddersen, K: Occurrence and Fate of Pharmaceuticals During Bank Filtration – Results from German and US Investigations. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, October 9-11, 2001, Minneapolis, Minnesota, USA.*
5. Heberer, Th., Reddersen, K., Mechlinkski, A: Occurrence and Fate of Pharmaceutical Residues in Municipal Areas. 2002 AWWA (American Water Works Association) Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium, April 18-20, 2002, Cincinnati, Ohio.*
6. Heberer, Th., Reddersen, K., Feldmann, D., Altmann, H., Zimmermann, Th.: Removal of Pharmaceuticals and Other Contaminants by Mobile Drinking Water Purification Units Applying Membrane Filtration. 2002 AWWA (American Water Works Association) Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium, April 18-20, 2002, Cincinnati, Ohio.*

<u>Tagungen: Poster</u>

1. Heberer, Th., Reddersen, K., Feldmann, D., Zimmermann, Th., Altmann, H.-J.: Gewinnung von Trinkwasser aus hochbelasteten Oberflächengewässern: Untersuchung der Leistungsfähigkeit der mobilen Trinkwasseraufbereitung der Bundeswehr zur Entfernung von Arzneimitteln und anderen Rückständen aus kontaminierten Oberflächengewässern. Poster auf der Jahrestagung 2001 der wasserchemischen Gesellschaft der GDCh, 21.-23.5.01 in Bad Wildungen.
2. Reddersen, K., Feldmann, D., Heberer, Th., Zimmermann, Th., Altmann, H.-J.: Untersuchungen zur Gewinnung von Trinkwasser aus hochbelasteten Oberflächengewässern mit der mobilen Trinkwasseraufbereitung der Bundeswehr. Poster auf der Jahrestagung 2001 der lebensmittelchemischen Gesellschaft der GDCh, 12.-15.9.01 in Braunschweig.
3. Reddersen, K., Feldmann, D., Heberer, Th., Zimmermann, Th., Altmann, H.-J.: Entfernung von Kontaminanten aus stark Matrix belasteten Wässern mittels Membranfiltration. Jahrestagung 2002 der wasserchemischen Gesellschaft in der GDCh, 6.-8.5.02 in Eichstätt.
4. Reddersen, K., Heberer, Th.: Phenazone Drugs and Their Metabolites in Ground- and Drinking Water in Berlin (Germany) Originating from

Pharmaceutical Production Residues. Envirpharma Conference (EU 5th framework program conference), April 14-16, 2003, Lyon, France.*

5. Reddersen, K., Feldmann, D., Heberer, Th., Zimmermann, Th., Altmann, H.-J.: Removal of pharmaceutical residues from highly contaminated raw waters by membrane filtration. Envirpharma Conference (EU 5th framework program conference), April 14-16, 2003, Lyon, France.*

6. Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K., Mechlinski, A., Zimmermann, Th., Altmann, H.-J.:: Entfernung von Pharmaka und anderen Kontaminanten aus hochbelasteten Wässern mittels Membranfiltration zur Gewinnung von Trinkwasser. Poster auf der Jahrestagung 2003 der lebensmittelchemischen Gesellschaft der GDCh, 06.-10.10.03 in München.

1. Einleitung

Arzneimittel sind bestimmungsgemäß biologisch hoch aktive Stoffe. Jährlich werden große Mengen von Arzneimitteln in der Human- und Veterinärmedizin angewendet. So betragen die Verkaufsmengen einzelner Humanpharmaka wie Acetylsalicylsäure oder Ibuprofen jährlich in Deutschland bis zu über 900 t [BLAC, 2003]. Arzneimittel stellen eine chemisch sehr diverse Gruppe bioaktiver Chemikalien dar. Dass diese Stoffe in der Umwelt nachweisbar sind, geht aus ihren für die Anwendung gewünschten Eigenschaften hervor. So sollen sie möglichst stabil sein, damit sie lange lagerfähig sind und einfach verabreicht werden können. Weiterhin sollen sie ihren Wirkungsort erreichen, was bei oral verabreichten Medikamenten voraussetzt, dass sie gegen gewisse Enzyme stabil sind und durch den sauren pH-Wert des Magens nicht hydrolysiert werden. Da oral verabreichte Pharmaka auf gute Wasserlöslichkeit maßgeschneidert sind, kann im aquatischen Bereich bei gleichzeitiger schlechter Abbaubarkeit von einer weiten Verbreitung ausgegangen werden.

Erste Befunde von Arzneimittelrückständen in der Umwelt stammen aus den 1970er Jahren, als Garrison et al. (1976) und Hignite & Azarnoff (1977) Clofibrinsäure, den Metabolit mehrerer Blutlipidsenker, in Klärwerksabläufen in den USA detektierten. Anfang der 1990er Jahre wurde mit Clofibrinsäure erstmals der Rückstand eines Humanarzneimittels im Grundwasser nachgewiesen [Stan & Linkerhägner, 1992]. Diese und andere Befunde verdeutlichten die Problematik des Vorkommens von Arzneimittelrückständen in der Umwelt und führten vor allem in Europa und den USA zu verstärkten Forschungsaktivitäten zum Verbleib und Verhalten von Arzneimittelrückständen im aquatischen System. Arzneimittelrückstände wurden in Klärwerksabläufen, Oberflächengewässern und im Grund- und Trinkwasser nachgewiesen [Stan & Heberer, 1997, Heberer & Stan, 1998, Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton & Ternes, 1999, Daughton & Jones-Lepp, 2001, Ternes, 2001, Kümmerer, 2001].

Dass Arzneimittelrückstände erst in den letzten zehn Jahren in der Umwelt nachgewiesen wurden, bedeutet nicht, dass sie nicht bereits seit Jahrzehnten in der Umwelt vorhanden waren, sondern dass man sich nicht der Problematik

des Vorkommens von signifikanten Konzentrationen in der Umwelt bewusst war. Um diese Stoffe in Spurenkonzentrationen in Umweltproben nachweisen zu können, mussten zunächst die analytischen Methoden weiterentwickelt werden. Da es sich um meist sehr polare Verbindungen handelt, ist ein sicherer und empfindlicher Nachweis mittels Gaschromatographie nur nach vorheriger Derivatisierung oder durch Kopplung von Hochleistungs-flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Atmosphärendruckionisations-Tandemmassenspektrometrie (API-MS/MS) möglich [Hirsch et al., 1998, Lindsey et al., 2001, Ternes, 2001a Heberer, 2002b, Reddersen & Heberer, 2003]. Durch den Einsatz neuer Festphasenmaterialien gelang es außerdem, die Anreicherung aus Umweltproben zu verbessern sowie störende Matrixeinflüsse zu reduzieren und somit die Empfindlichkeit der Analysen-methoden zu steigern [Ternes, 2001a, Reddersen & Heberer, 2003].

Humanpharmaka gelangen nach ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch mit den menschlichen Ausscheidungen in großen Mengen in die kommunalen Kläranlagen und sind dort mit Konzentrationen im unteren µg/L Bereich nachweisbar [Heberer & Stan, 1997, Ternes, 1998, Möhle & Metzger, 2001, Heberer et al., 2002]. Zahlreiche dieser Substanzen werden aufgrund ihrer Persistenz über das geklärte Abwasser in die angrenzenden Vorfluter eingetragen [Stan & Heberer, 1997, Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton & Ternes, 1999, Heberer & Stan, 1998]. Hierbei kommt es aufgrund der Anwendung durch den Verbraucher zu einem kontinuierlichen Eintrag in die Oberflächengewässer. Weitere mögliche Quellen für Umweltbelastungen mit Arzneistoffen ist die unsachgemäße Entsorgung dieser Stoffe durch die Verbraucher und die Belastung durch die industrielle Produktion. Diese Kontaminationsquellen haben nach dem derzeitigen Stand des Wissens jedoch in den meisten Gegenden nur eine geringe Bedeutung [Sattelberger, 1999]. Da viele Pharmaka bzw. deren Metabolite sehr gut wasserlöslich sind, werden diese Verbindungen nicht oder nur wenig in den Sedimenten gebunden und können unter geeigneten Bedingungen, z.B. bei der Uferfiltration, aus den kontaminierten Oberflächengewässern in die Grundwasserleiter gelangen [Stan & Heberer, 1997, Halling-Sørensen et al., 1998, Heberer et al., 2002].

Mehr als 100 Arzneimittelrückstände verschiedener Indikationsgruppen wurden bisher im aquatischen System nachgewiesen. Zu den am häufigsten detektierten Gruppen gehören Analgetika/Antiphlogistika, Lipidsenker, Antiepileptika, Antibiotika und ß-Blocker.

Berliner Situation

Für den Berliner Wasserkreislauf ist die Belastung der Oberflächengewässer mit Abwässern aus kommunalen Kläranlagen von besonderer Bedeutung. Die hohen Abwasseranteile in den als Vorflutern genutzten Oberflächengewässern resultieren zum einen aus den großen Abwassermengen der etwa vier Millionen Einwohner des Berliner Einzugsbereiches (Berlin und nahes Umland). Diese werden über die zur Zeit noch sechs im Betrieb befindlichen Kläranlagen aufbereitet und innerhalb des Berliner Stadtgebiets als Klarwasser in die Oberflächengewässer eingetragen. Zum anderen resultieren die hohen Abwasseranteile aus den vergleichsweise geringen Abflüssen der Berliner Oberflächengewässer, die für die wichtigsten Berliner Flüsse Spree und Havel im Durchschnitt nur 35 bzw. 13 m^3/s betragen. In Berlin wird das zur Trinkwasseraufbereitung genutzte Rohwasser zu 100% aus Grundwasser gewonnen [BWB, 2002]. Mehr als zwei Drittel des entnommenen Grundwassers gehen jedoch aus Oberflächenwasser hervor, das mittels Uferfiltration bzw. mittels künstlicher Grundwasseranreicherung gewonnen wird [SenSUT, 2003]. In verschiedenen Berliner Studien konnte gezeigt werden, dass persistente Kontaminanten wie Arzneimittelrückstände in den Berliner Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern nachweisbar sind [Heberer & Stan, 1997, Heberer et al., 1998, 2002]. Unter influenten Bedingungen, d.h. wenn Oberflächenwasser in das Grundwasser infiltriert, können Arzneimittelrückstände in die Grundwasserleiter gelangen und sind zum Teil im Trinkwasser nachweisbar [Heberer & Stan, 1996, Heberer & Stan, 1997, Heberer et al., 1998, 2001a,b, 2002, Reddersen et al., 2002].

Zielsetzung und Vorgehen

Die Anwendung von Pharmaka ist zweifellos ein unverzichtbarer Bestandteil der modernen Human- und Veterinärmedizin, ohne die der hohe Stand unseres Gesundheitswesens nicht erreicht worden wäre und auch nicht aufrecht erhalten werden könnte. Die Notwendigkeit des Einsatzes von

Arzneimitteln steht außer Frage, daraus kann jedoch nicht abgeleitet werden, dass die Kontamination der Umwelt mit Arzneimittelrückständen vorbehaltlos akzeptiert werden muss. Da Arzneimittel biologisch hoch aktive Stoffe sind, stellen sie eine potentielle Gefahr für die aquatische Umwelt dar. Um dieses Gefährdungspotential abschätzen zu können, ist zunächst die Ermittlung der in der Umwelt vorliegenden Konzentrationen an Arzneimittelrückständen notwendig. Über die reine Erfassung der Belastungssituation der aquatischen Umwelt hinausgehend ist es von hohem Interesse, das Verhalten der Arzneimittel vom Klärwerk über das Oberflächenwasser bis in das Grund- und Trinkwasser zu betrachten.

In der Zeit von Juni 2000 bis Juni 2002 wurde ein umfassendes Monitoringprogramm zum Verbleib von Arzneimittelrückständen im Berliner Wasserkreislauf durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden viermal jährlich 15 Messstellen im Berliner Oberflächenwasser sowie die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke und die geklärten Abwässer der Berliner Klärwerke beprobt und auf Arzneimittelrückstände und andere organische Stoffe analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, das Verhalten von ausgewählten Arzneimitteln im aquatischen System Berlins zu studieren. Hierbei war es wichtig, diese Beprobungen wiederholt über einen längeren Zeitraum durchzuführen, um jahreszeitliche Schwankungen erfassen zu können. Ein weiteres Ziel war die Berechnung der Frachten von Arzneimittelrückständen in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufs. Durch eine parallele Probenahme sollten die Zusammenhänge der Mengen von Arzneimittelrückständen in den Klärwerksabläufen, deren Einflüsse auf die Oberflächengewässer und, wenn vorhanden, auf die Wasserwerke dargestellt werden. Aus den berechneten Frachten sollte eine Bilanzierung erfolgen, die die Höhe des Eintrags von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt durch das urbane System Berlin aufzeigt.

2. Arzneimittel im aquatischen System

Seit Anfang der 1990er Jahre wurden Arzneimittelrückstände in Kläranlagenabläufen, Oberflächengewässern, Grund- und Trinkwasser nachgewiesen [Stan & Heberer, 1997, Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton & Ternes, 1999, Daughton & Jones-Lepp, 2001, Kümmerer 2001, Heberer, 2002b]. Diese und andere Studien rückten die Problematik von Arzneimittelrückständen in der Umwelt zunehmend in das öffentliche Interesse. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Eintragspfade von Arzneimittelrückständen in die Umwelt aufzuzeigen, die Belastungssituation der Gewässersysteme zu erfassen sowie die damit verbundenen Umweltrisiken einzuschätzen. Die in diesem Abschnitt folgende Literaturstudie zum Vorkommen von Arzneimitteln im aquatischen System basiert auf der Veröffentlichung von Heberer [2002b], wurde aber umfassend erweitert und mit den neuesten Daten zu diesem Thema aktualisiert.

2.1. Eintragspfade in die Umwelt

Den Haupteintragspfad für Humanarzneimittel in die Umwelt stellt die Einleitung von Klärwerksabläufen in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer dar. Die Entsorgung nicht verwendeter Pharmaka über die Toilette ist nach heutiger Ansicht als eher gering einzuschätzen. Bei der Anwendung von Arzneimitteln durch die Verbraucher werden die Substanzen vom Körper aufgenommen und teilweise unverändert ausgeschieden. Da die Arzneimittel für den Organismus körperfremde Stoffe (Xenobiotika) darstellen, unterliegen sie nach der Aufnahme einem als Biotransformation bezeichneten Fremdstoffmetabolismus, der in Abbildung 2-1 dargestellt ist. Das Ziel der vielfältigen biochemischen Ab- und Umbaureaktionen, welche vor allem in der Leber, aber auch in anderen Organen wie Niere, Darm, Milz, Blut oder Haut ablaufen, ist eine schnellere Ausscheidung der Substanzen. Man unterscheidet bei der Biotransformation zwischen Phase-I- und Phase-II-Reaktionen, wobei unter ersteren strukturverändernde und abbauende Reaktionen verstanden werden, während letztere zur Konjugatbildung mit polaren, endogenen Molekülen führen. Wichtige Phase-I-Reaktionen, bei denen es zur Einführung oder Freilegung funktioneller Gruppen kommt, sind

Oxidation, Reduktion und Hydrolyse. Die bedeutendsten Phase-II-Reaktionen sind die Konjugation mit Glucuronsäure, aktivierter Schwefelsäure und Glutathion.

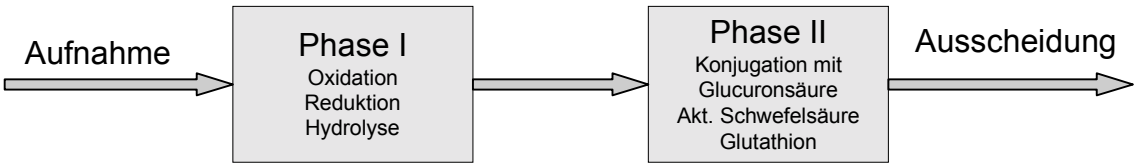


Abbildung 2-1 Biotransformation von Xenobiotika im Körper (nach Forth et al., 2001)

Nach Ausscheidung der Konjugate können diese im Klärwerk relativ leicht wieder gespalten werden, so dass die Ursprungssubstanzen bei entsprechender Persistenz über die Klärwerksabläufe in die Oberflächengewässer gelangen können. Einige Arzneimittel werden in Kläranlagen schlecht oder gar nicht eliminiert [Ternes, 1998a, Daughton & Ternes, 1999, Zwiener et al., 2000, Heberer et al., 2002]. Es konnte auch gezeigt werden, dass polare Arzneimittelrückstände unter influenten Bedingungen (siehe Abschnitt 3.1.2)über die Oberflächengewässer in das Grundwasser gelangen können und zum Teil noch im Trinkwasser nachweisbar sind [Heberer & Stan, 1996, 1997, Heberer et al., 1997, Reddersen et al., 2002, Zuccato et al., 2000, Ternes, 2001].

Arzneimittel können auch über Punktquellen wie die Sickerwässer von Deponien [Eckel et al., 1993, Holm et al., 1995, Ahel & Jeličić, 2001] oder Produktionsrückstände [Reddersen et al., 2002] in die aquatische Umwelt eingetragen werden. Untersuchugen haben gezeigt, dass vor allem in der Vergangenheit Produktionsrückstände in die Umwelt gelangten und noch bis zum heutigen Tag Kontaminationsquellen des aquatischen Systems darstellen [Reddersen et al., 2002].

Ein weiterer Eintragsweg ist über die Landwirtschaft gegeben, wo vor allem Veterinärpharmaka in großen Mengen zur therapeutischen Anwendung und auch als Futterzusatzstoffe eingesetzt werden und durch Aufbringen von Gülle auf die Felder in das Grundwasser oder bei Aquakulturen direkt in die Oberflächengewässer gelangen können.

Abbildung 2-2 zeigt die verschiedenen Eintragswege von Arzneimittelrückständen in die Umwelt.

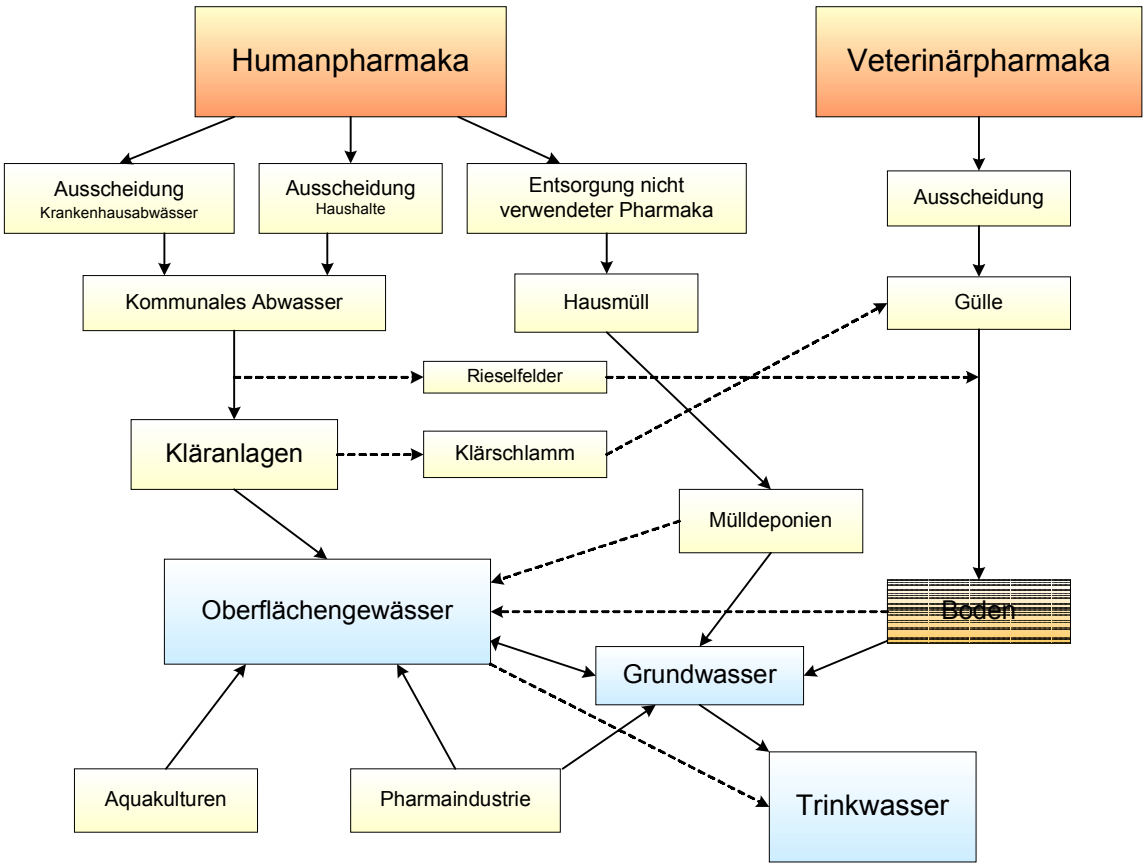


Abbildung 2-2 Eintragspfade von Pharmaka in die Umwelt (nach Heberer, 2002b)

2.2. Literaturstudie zum Vorkommen von Arzneimitteln im aquatischen System

Jährlich werden große Mengen von Arzneimitteln in der Human- und Veterinärmedizin angewendet. So betragen die Verkaufsmengen einzelner Humanpharmaka jährlich in Deutschland bis zu über 900 t. Die Verkaufsmengen ausgewählter Arzneimittel im Jahr 2001 in Deutschland sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1 Verkaufsmengen ausgewählter Arzneimittel im Jahr 2001 in Deutschland in Tonnen (nach BLAC, 2003)

Humanarzneimittel	2001 in Tonnen
Acetylsalicylsäure	902*
Paracetamol	654*
Ibuprofen	345
Amoxicillin	115
Metoprolol	93
Carbamazepin	88
Diclofenac	86
Penicillin V	83
Pentoxifyllin	75
Sulfamethoxazol	54
Bezafibrat	33
Propyphenazon	28
Erythromycin	19
17α-Ethinylestradiol	0,05

* Verkaufsdaten im Jahr 1999

Das Vorkommen von Arzneimitteln im aquatischen System wurde in verschiedenen Studien in Brasilien, Deutschland, England, Griechenland, Italien, Kanada, Kroatien, den Niederlanden, Österreich, Spanien, der Schweiz und den USA untersucht [Stan & Heberer, 1997, Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton & Ternes, 1999, Stumpf et al., 1999, Daughton & Jones-Lepp, 2001, Kümmerer 2001, Zuccato et al., 2000, Kolpin et al., 2002a]. Mehr als 100 verschiedene Arzneimittelrückstände konnten bis in den µg/L-Bereich in Klärwerksabläufen, Oberflächenwasser und Grund- und Trinkwasser nachgewiesen werden [Heberer, 2002b]. In der folgenden Tabelle 2-2 sind für verschiedene Indikationsgruppen die Substanzen zusammengestellt, für die in der jeweiligen Gruppe die höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Hierbei ist das Vorkommen in Klärwerksabläufen, Oberflächengewässern sowie Grund- und Trinkwasser aufgeführt.

Tabelle 2-2 Maximale bisher gefundene Konzentrationen von Arzneimittelrückständen verschiedener Indikationsgruppen im aquatischen System

Indikations-gruppe	Max. Konz. im Klärwerksablauf in µg/L	Max. Konz. im Oberflächenwasser in µg/L	Max. Konz. im Grundwasser in µg/L	Max. Konz. im Trinkwasser in µg/L	Literatur
Analgetika/ Antiphlogistika	85 (Ibuprofen)	10,0 (Paracetamol)	1,5 (Propyphenazon)	0,9 (AMDOPH*)	Farré et al. 2001 Kolpin et al. 2002a Heberer et al. 1997 Reddersen et al. 2002
Antibiotika	6,0 (Erythromycin-H_2O)	1,9 (Sulfamethoxazol)	0,47 (Sulfamethoxazol)		Hirsch et al. 1999 Kolpin et al. 2002a Hirsch et al. 1999
Antiepileptika	6,3 (Carbamazepin)	1,08 (Carbamazepin)	1,1 (Carbamazepin)	0,03 (Carbamazepin)	Ternes 1998a Heberer et al. 2002 Ternes 2001 Ternes 2001
Betablocker	2,2 (Metoprolol)	2,2 (Metoprolol)	0,56 (Sotalol)		Hirsch et al. 1996 Ternes 1998a Sacher et al. 2001
Lipidsenker	9,74 (Clofibrinsäure)	3,1 (Bezafibrat)	7,3 (Clofibrinsäure)	0,27 (Clofibrinsäure)	Hignite&Azarnoff 1977 Ternes 1998a Heberer et al. 1997 Heberer & Stan 1996
Röntgenkon-trastmittel	22 (Iopromid)	11 (Iopromid)	1,2 (Diatrizoat)	0,086 (Iopromid)	Putschew&Jekel 2001 Putschew et al. 2001 Putschew et al. 2000 Ternes 2001
Zytostatika	2,9 (Ifosfamid)	0,01(Cyclophosphamid)			Ternes 1998a Zuccato et al. 2000
Synth. Steroide	0,062 (EE2**)	0,0051 (EE2**)	0,002[a](EE2**)	0,0024[a](EE2**)	Stumpf et al. 1996b Kuch & Ballschm. 2001 Adler et al. 2001 Adler et al. 2001

* AMDOPH 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid, Metabolit von Dimethylaminophenazon
** EE2 17α-Ethinylestradiol
[a] zur Validität dieser Werte siehe Abschnitt 2.2.5

2.2.1. Lipidsenker

Lipidsenker wirken regulierend auf erhöhte Blutlipidkonzentrationen und werden zur Prävention koronarer Herzkrankheiten eingesetzt. Der Lipidsenkermetabolit Clofibrinsäure (2-(4)-chlorphenoxy-2-methylpropion-säure) war einer der ersten Arzneimittelrückstände, die im aquatischen System detektiert wurden. So konnte die Substanz bereits 1976 in Klärwerksabläufen in den USA nachgewiesen werden [Garrison et al., 1976, Hignite & Azarnoff, 1977]. 1992 wurde Clofibrinsäure während einer Screeninguntersuchung auf Pestizidrückstände aufgrund ihrer Struktur-ähnlichkeit zu Mecoprop in Berliner Grundwasserproben identifiziert und in weiteren Untersuchungen mit Konzentrationen bis zu 7,3 µg/L im Grundwasser nachgewiesen [Stan & Linkerhägner, 1992, Stan et al., 1994, Heberer et al., 1997]. Diese Befunde waren sicherlich der Anstoß zu weiteren Untersuchungen verschiedener Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Clofibrinsäure ist der aktive Metabolit der Blutlipidsenker Clofibrat, Etofyllinclofibrat und Etofibrat. Clofibrinsäure wurde in Brasilien, Deutschland, Österreich, der Schweiz und den USA in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern und in der Nordsee bis in den unteren µg/L Bereich nachgewiesen [Garrison et al., 1976, Hignite & Azarnoff, 1977, Stumpf et al., 1996a, 1999, Heberer et al., 1998, Buser et al., 1998b, Ternes, 1998a, Werres et al., 2000, Heberer et al., 2001a,b, Ahrer et al., 2001a, Öllers et al., 2001, Weigel et al., 2002, 2004, Ternes et al., 2003]. Während der Klärwerkspassage beobachtete Heberer (2000) keine nachweisbare Elimination für Clofibrinsäure, Stumpf et al. (1999) 15-34% und Ternes (1998a) 51%. Bei Versuchen zur biologischen Abbaubarkeit von Clofibrinsäure mit Hilfe einer Pilot-Kläranlage und eines Biofilmreaktors bestätigten Zwiener et al. (2000) und Winkler et al. (2001) die Persistenz dieser Verbindung unter oxischen und anoxischen Bedingungen. Durch Ozonierung von Kläranlagenabläufen konnte Clofibrinsäure jedoch entfernt werden [Ternes et al., 2003]. In Trinkwasserproben in Deutschland und in Italien wurden Konzentrationen bis 270 ng/L gemessen [Stan et al., 1994, Heberer & Stan, 1996, Zuccato et al., 2000, Ternes, 2001]. Berliner Untersuchungen zum Vorkommen von Clofibrinsäure in Trinkwasserproben in einzelnen Wasserwerken [Heberer & Stan, 1997] zeigten einen deutlichen

Zusammenhang zwischen der Konzentration von Clofibrinsäure, dem Anteil der Uferfiltration im jeweiligen Wasserwerk und der Belastungssituation des angrenzenden Oberflächengewässers, so dass der Eintrag der Kontaminanten über die belasteten angrenzenden Fließgewässer geschlussfolgert wurde. In späteren Studien an einer Transekte in Berlin konnte dieses Verhalten von Clofibrinsäure im Untergrund bestätigt werden [Heberer et al., 2001b]. Brauch et al. (2000) stellten eine Entfernung von Clofibrinsäure während der Bodenpassage bei der Uferfiltration fest, wohin gegen Preuss et al. (2001) für Clofibrinsäure nur geringe Abbauraten in verschiedenen Modellsystemen zur künstlichen Grundwasseranreicherung beobachteten. Die Mobilität und Persistenz von Clofibrinsäure wurde auch in Labor-Säulenversuchen demonstriert [Scheytt et al., 2001], bei denen Clofibrinsäure weder eine wesentliche Sorption noch einen Abbau zeigte und sich im Säulendurchlauf ohne deutliche Retardation wie ein Tracer verhielt.

Auch andere Blutlipidsenker wie Bezafibrat, Gemfibrozil und Fenofibrinsäure, der Metabolit von Fenofibrat, wurden in Brasilien, Deutschland, Griechenland, Italien, Kanada, Österreich, Spanien und den USA in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern nachgewiesen, die Konzentrationen reichten bis in den unteren µg/L Bereich [Ternes, 1998a, Stumpf et al., 1996a, 1999, Zuccato et al., 2000, Werres et al., 2000, Ahrer et al., 2001, Farré et al., 2001, Heberer et al., 2001b, 2002, Sedlak & Pinkston, 2001, Miao et al., 2002, Kolpin et al., 2002a, Ternes et al., 2003]. Während der Klärwerkspassage wurden für diese Stoffe Abbauraten von bis zu 50% [Stumpf et al., 1999] bzw. bis zu 70% [Ternes, 1998a] angegeben. Bezafibrat und Gemfibrozil wurden vereinzelt in Grundwasserproben mit Konzentrationen von 190 bzw. 340 ng/L gefunden [Ternes, 2001, Heberer et al., 2001a]. Untersuchungen zum Verhalten von Bezafibrat während der Uferfiltration ergaben eine sehr deutliche Reduktion schon zu Beginn der Bodenpassage [Heberer et al., 2001b]. Bei Modellversuchen zur künstlichen Grundwasseranreicherung stellten Preuß et al. (2001) für Gemfibrozil relativ geringe Eliminationsraten und für Bezafibrat je nach Filtermaterial sehr gute bis schlechte Eliminationsraten fest. Ternes (2001) wies Bezafibrat und Fenofibrinsäure in Trinkwasserproben mit 27 bzw. 42 ng/L nach.

2.2.2. Antibiotika

Antibiotika werden zur Behandlung von Infektionen, die durch Bakterien hervorgerufen werden, eingesetzt. Das Vorkommen und der Verbleib von Antibiotikarückständen in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern wurden in verschiedenen Studien in Deutschland, Großbritannien, Italien, Österreich, der Schweiz und den USA untersucht [Hirsch et al., 1999, Hartig et al., 1999, Zuccato et al., 2000, Alder et al., 2001, Lindsey et al., 2001, Golet et al., 2001, 2002, 2003, Gans et al., 2002, Kolpin et al., 2002a, Ternes et al., 2003, Christian et al., 2003, Hilton & Thomas, 2003, McArdell et al., 2003, Yang & Carlson, 2003]. Dabei konnten Sulfonamide (Sulfamethoxazol, Acetyl-Sulfamethoxazol (Metabolit), Sulfadimethoxin, Sulfamethazin, Sulfathiazol, Sulfachloropyridazin, Sulfadimidin), Makrolidantibiotika (Clarithromycin, Dehydro-Erythromycin (Metabolit von Erythromycin), Roxithromycin, Tylosin, Spiramycin, Oleandomycin, Azithromycin), Fluor-Chinolone (Ciprofloxacin, Norfloxacin, Enrofloxacin, Ofloxacin), Lincomycin, Chloramphenicol, Clindamycin und Trimethoprim mit Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachgewiesen werden. In Krankenhausabwässern konnten relativ hohe Konzentrationen von Antibiotika nachgewiesen werden [Hartmann et al., 1998, Alder et al., 2001, Löffler & Ternes, 2003]. So wurde das Fluor-Chinolon Ciprofloxacin mit Konzentrationen von 3-87 µg/L in den Abläufen von Krankenhäusern gemessen und als Hauptquelle der *umu*C-Gentoxizität dieser Abwässer identifiziert [Hartmann et al., 1998]. Löffler & Ternes (2003) detektierten das Aminoglycosid-Antibiotikum Gentamicin in Krankenhaus-abwässern mit Konzentrationen bis zu 7,6 µg/L. Hirsch et al. (1999) konnten bei einem Monitoring in Deutschland Penicilline und Tetracycline weder in Klärwerksabläufen noch in Oberflächenwässern und Grundwässern nachweisen, da Penicilline sehr leicht hydrolysieren und Tetracycline sehr schnell mit Kationen wie z.B. Calcium gefällt werden und sich im Klärschlamm oder Sediment akkumulieren [Daughton & Ternes, 1999]. Lindsey et al. (2001), Kolpin et al. (2002a) und Yang & Carlson (2003) dagegen detektierten auch Tetracyclin-Antibiotika (Chlortetracyclin, Oxytetracyclin, Demeclocyclin, Doxycyclin und Tetracyclin) in Oberflächengewässern in den USA. Christian et al. (2003) wiesen vereinzelt Amoxicillin, Flucloxacillin und Piperacillin im Oberflächenwasser nach.

Holm et al. [1995] konnten in Dänemark verschiedene Sulfonamide in Grundwasserproben in relativ hohen Konzentrationen in der Nähe einer Deponie pharmazeutischer Abfälle nachweisen. In weiteren Untersuchungen wurden in Grundwässern in Deutschland und den USA Sulfamethazin, Dehydro-Erythromycin und Sulfamethoxazol (bis 470 ng/L) nachgewiesen [Hirsch et al, 1999, Sacher et al., 2001, Lindsey et al., 2001].

Antibiotikarückstände wurden bisher nicht in Trinkwasserproben detektiert. Heberer et al. (in Vorbereitung) beobachteten eine deutliche Reduktion verschiedener Antibiotika während der Uferfiltration. Adams et al. (2002) untersuchte verschiedene Trinkwasseraufbereitungsmethoden auf ihre Fähigkeit, einzelne Sulfonamide, Carbadox und Trimethoprim aus entionisiertem Wasser und Flusswasser zu entfernen. Aktivkohlebehandlung, Chlorierung und Ozonierung und Umkehrosmosefiltration waren wirksame Mittel zur Entfernung dieser Rückstände, wohin gegen Ausflockung, UV-Behandlung und Ionenaustauscher eine geringe Reduktion ergaben. Auch Ternes et al. (2003) beobachteten eine effektive Eliminierung von Trimetoprim, Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Erythromycin in Kläranlagenabläufen durch Ozonierung.

2.2.3. Analgetika/ Antiphlogistika

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen zu nicht-steroidalen Analgetika zusammengefasst. Analgetika haben neben einer schmerz-lindernden Wirkung zum Teil auch entzündungshemmende (Antiphlogistika) und/oder fiebersenkende (Antipyretika) Eigenschaften. Sie werden in großen Mengen in Deutschland verschrieben bzw. ohne Verschreibung als „over-the-counter“ Produkte (OTC) in den Apotheken verkauft (sieheTabelle 2-1).

Zu den in Deutschland am meisten verkauften OTC Arzneimitteln zählen Acetaminophen (Paracetamol) und Acetylsalicylsäure (ASS). So werden zum Beispiel von ASS in Deutschland jährlich über 900 t verkauft [BLAC, 2003]. Obwohl Stoffe wie Ibuprofen oder Diclofenac in geringeren Mengen von geschätzt 345 bzw. 86 t/a verkauft werden, haben sie im aquatischen System jedoch eine bedeutendere Rolle als Paracetamol und ASS. Paracetamol wird während der Klärwerkspassage sehr effektiv abgebaut. So wurde die Substanz bei einer Studie in Deutschland nur in 10% der untersuchten

Klärwerksabläufe und in keiner der Oberflächen-wasserproben nachgewiesen [Ternes, 1998a]. Bei einer anderen Untersuchung von durch Klärwerksabläufe belasteten Oberflächengewässern wurde Paracetamol in 17% aller Proben mit einer maximalen Konzentration von bis zu 10 µg/L gefunden [Kolpin et al., 2002a]. ASS wurde in Klärwerksabläufen mit mittleren Konzentrationen von nur 0,22 µg/L nachgewiesen, die Oberflächenwasserkonzentrationen lagen bei der gleichen Studie im Mittel unterhalb der Nachweisgrenze von 20 ng/L [Ternes, 1998a]. ASS wird nach Aufnahme im Körper sehr schnell zu der aktiv wirkenden Salicylsäure deacetyliert und in die Metabolite *ortho*-Hydroxyhippursäure und Gentisinsäure umgewandelt. Im Zulauf von Kläranlagen wurden diese drei Metabolite mit jeweils 54, 6,8 und 4,6 µg/L detektiert, in der Kläranlage jedoch fast vollständig abgebaut, so dass nur Salicylsäure im Ablauf in geringen Konzentrationen nachweisbar war [Ternes et al., 1998c]. Salicylsäure wurde auch bei anderen Untersuchungen in Klärwerksabläufen nachgewiesen [Heberer, 2002a, Heberer et al., 2001a, Farré et al., 2001]. Diese Rückstände müssen jedoch nicht ausschließlich von ASS stammen, da Salicylsäure auch in der Dermatologie als Keratolytikum und in Lebensmitteln als Konservierungsstoff Einsatz findet sowie auch natürlich gebildet wird.

Diclofenac, das in Deutschland jährlich mit ca. 86 t verkauft wird [BLAC, 2003], ist bezogen auf die gefundenen Konzentrationen das bedeutendste Analgetikum in der aquatischen Umwelt. So wurden bei Untersuchungen von kommunalen Kläranlagen in den Zuläufen und Abläufen im Mittel 3,02 bzw. 2,51 µg/L gemessen, was einer Abreicherung im Klärwerk von gerade 17 % entspricht [Heberer et al., 2002]. Diese geringen Eliminationsraten von Diclofenac während der Klärwerkspassage wurden auch von Buser et al. (1998a), Stumpf et al. (1999) und Zwiener et al. (2000) berichtet, während Ternes (1998a) eine Abbaurate von 69 % für Diclofenac angibt. In verschiedenen Studien in Österreich, Brasilien, Deutschland, Griechenland, Großbritannien, Spanien, der Schweiz und den USA wurde Diclofenac in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern bis in den unteren µg/L Bereich nachgewiesen [Buser et al., 1998a, Heberer et al., 1998, 2001a, Ternes, 1998a, Möhle et al., 1999, Stumpf et al., 1999, Werres et al., 2000, Ahrer et al., 2001, Farré et al., 2001, Öllers et al., 2001, Sedlak & Pinkston,

2001, Heberer, 2002a, Hilton & Thomas, 2003, Deng et al., 2003, Ternes et al., 2003, Weigel et al., 2004].

Buser et al. (1998a) beobachteten eine deutliche Elimination von Diclofenac in einem Schweizer See und schlussfolgerten auf einen photolytischen Abbau dieser Substanz. Diese Vermutung wurde in Laborversuchen bestätigt, in denen Seewasser mit Diclofenac dotiert wurde und anschließend Sonnenlicht ausgesetzt wurde, auch hier wurde ein rascher Abbau beobachtet [Buser et al., 1998a]. Auch Tixier et al. (2003) konnten den photolytischen Abbau von Diclofenac in Oberflächengewässern nachweisen.

Labor-Säulenversuche [Scheytt et al., 2001] und Studien zur Uferfiltration [Heberer, et al., 2001b, Brauch et al., 2000] und zur künstlichen Grundwasseranreicherung [Preuß et al., 2001] weisen auf eine deutliche Sorption und Abreicherung während der Untergrundpassage hin [Verstraeten et al., 2002]. Diclofenac konnte jedoch vereinzelt sowohl in Grundwasserproben [Heberer et al., 1997, Sacher et al., 2001] als auch im Roh- und Produktwasser von Wasserwerken nachgewiesen werden [Brauch et al., 2000, Heberer et al., 2001a,b, Ternes, 2001]. Die Ozonierung von Trinkwasser [Zwiener & Frimmel, 2000] und Klärwerksabläufen [Ternes et al., 2003] und die Membranfiltration von Oberflächengewässern oder Klärwerksabläufen [Heberer et al., 2002, Sedlak & Pinkston, 2001] haben sich als effektiv zur Entfernung von Diclofenac erwiesen.

Ibuprofen, ein weiteres Antiphlogistikum, wurde in Studien in Brasilien, Deutschland, Großbritannien, Österrreich, der Schweiz, Spanien und in den USA meist in geringeren Konzentrationen als Diclofenac in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern nachgewiesen [Heberer et al.,1998, 2002, Heberer, 2002a, Ternes, 1998a, Buser et al., 1999, Stumpf et al., 1999, Öllers et al., 2001, Kolpin et al., 2002a, Drewes et al., 2003, Ternes et al., 2003, Hilton & Thomas, 2003, Rodriguez et al., 2004, Weigel et al., 2004]. In Spanien wurde Ibuprofen in einem Klärwerksablauf mit einer Konzentration von 85 µg/L bestimmt [Farré et al., 2001]. In der gleichen Studie wurden auch in Oberflächengewässern relativ hohe Konzentrationen an Ibuprofen von bis zu 2,7 µg/L gemessen.

Im menschlichen Körper wird Ibuprofen zu den Hauptmetaboliten Hydroxy- und Carboxy-Ibuprofen sowie zu Carboxyhydratropsäure umgewandelt, die alle neben Ibuprofen in Klärwerkszuläufen nachgewiesen werden konnten [Buser et al., 1999, Stumpf et al., 1998]. Stumpf et al. (1998) beobachteten einen deutlichen Abbau von Ibuprofen und Carboxy-Ibuprofen bei der Klärwerkspassage. Hydroxy-Ibuprofen wurde kaum abgebaut und war auch in Fließgewässern in deutlich höheren Konzentrationen nachweisbar als Ibuprofen und Carboxy-Ibuprofen. Im Gegensatz zu dieser Studie beobachteten Buser et al. (1999) einen sehr effektiven Abbau (96-99,9%) aller Ibuprofen-Abkömmlinge, inklusive Hydroxy-Ibuprofen. Modellversuche zur künstlichen Grundwasseranreicherung zeigten für Ibuprofen bei Langsamsandfiltern eine gute Eliminationsrate, bei allen anderen untersuchten Filtermethoden dagegen schlechte Abbauraten [Preuß et al., 2001]. Ibuprofen wurde vereinzelt auch in Grundwasser- [Heberer et al., 1997] und Trinkwasserproben nachgewiesen [Ternes, 2001]. Durch die Ozonierung konnte Ibuprofen effektiv aus Kläranlagenabläufen entfernt werden [Ternes et al., 2003].

Folgende weitere Analgetika wurden bei verschiedenen Untersuchungen in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern detektiert: Aminophenazon, Codein, Dihydrocodein, Fenoprofen, Hydrocodon, Indometacin, Ketoprofen, Mefenaminsäure, Naproxen, Phenazon und Propyphenazon [Heberer et al., 1998, 2001a, 2001b, Stumpf et al., 1996a, 1999, Stan & Heberer, 1997, Ternes, 1998a, Möhle et al., 1999, Farré et al., 2001, Öllers et al., 2001, Ternes et al., 2001, Ahrer et al., 2001, Ahrer & Buchberger, 2001, Sedlak & Pinkston, 2001, Heberer, 2002a, Miao et al., 2002, Gans et al., 2002, Kolpin et al., 2002a, Ternes et al., 2003, Hilton & Thomas, 2003]. In Großbritannien wurde in Klärwerksabläufen das Opioidanalgetikum Dextropropoxyphen detektiert [Hilton & Thomas, 2003].

Auch in Grundwasserproben in Kroatien, Dänemark und Deutschland konnten vor allem in der Nähe von Punktquellen wie z.B. Deponien neben Diclofenac und Ibuprofen auch Analgetika wie Phenazon und Propyphenazon bzw. Analgetikametaboliten wie AMDOPH und N-Methylphenacetin, nachgewiesen werden [Holm et al., 1995, Heberer et al., 1997, 2001b, Sacher et al., 2001, Ahel & Jeličić, 2001, Reddersen et al., 2002]. Diclofenac, Ibuprofen,

Phenazon, Propyphenazon und AMDOPH (bis 900 ng/L) waren auch im Trinkwasser nachweisbar [Heberer et al, 2001a, Ternes, 2001, Reddersen et al., 2002].

2.2.4. Antiepileptika

Antiepileptika werden zur symptomatischen Behandlung verschiedener Epilepsieformen eingesetzt. Bei den beiden wichtigsten in der Umwelt gefundenen Vertretern der Antiepileptika handelt es sich um Carbamazepin und Primidon.

Carbamazepin wurde in verschiedenen Studien mit Konzentrationen von bis zu 6,3 µg/L bzw. 1,1 µg/L in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern nachgewiesen [Ternes, 1998a, Möhle et al., 1999, Heberer et al., 2002, Ahrer et al., 2001, Öllers et al., 2001, Drewes et al., 2003, Ternes et al., 2003]. Da Carbamazepin in den in Deutschland durchgeführten Studien zum Vorkommen in Klärwerksabläufen in jeder Probe nachgewiesen werden konnte [Ternes, 1998a, Möhle et al., 1999], kann davon ausgegangen werden, dass der Eintrag von Carbamazepin in die Oberflächengewässer in Deutschland ubiquitär stattfindet. Durch den Vergleich der Konzentrationen von Carbamazepin im Zu- und Ablauf von Kläranlagen ergaben sich Abbauraten von <10% [Heberer, 2002a, Ternes, 1998a]. So konnte Carbamazepin mit Konzentrationen bis zu 1,1 µg/L auch in Oberflächengewässern nachgewiesen werden [Heberer et al., 2002].

Auch Primidon, ein weiteres Antiepileptikum, konnte in Klärwerkszu- und -abläufen und in Oberflächengewässern (mit Konzentrationen bis zu 635 ng/L) nachgewiesen werden [Möhle et al., 1999, Heberer et al., 2001a, Heberer et al., 2002, Heberer, 2002a, Drewes et al., 2003].

Studien zum Verhalten dieser Stoffe während der Uferfiltration und der Grundwasseranreicherung zeigten, dass sowohl Carbamazepin [Kühn & Müller, 2000, Brauch et al., 2000, Heberer et al., 2001b, Preuß et al., 2001, Drewes et al., 2003] als auch Primidon [Heberer et al., 2001b, Drewes et al., 2003] nicht wesentlich zurückgehalten werden. Beide Substanzen konnten in den flachen Grundwassermessstellen und im Wasserwerksbrunnen einer Transsekte in Berlin nachgewiesen werden [Heberer et al., 2001b]. Dies erklärt, dass Carbamazepin in verschiedenen Grundwasserbeprobungen

[Seiler et al., 1999, Sacher et al., 2001, Ternes, 2001] bzw. im Trinkwasser [Ternes, 2001] nachgewiesen werden konnte.

2.2.5. Synthetische Steroide

Synthetische Steroide, die hauptsächlich als Kontrazeptiva und zur Hormonersatztherapie eingesetzt werden, haben aufgrund ihrer hohen pharmakologischen Potenz nur relativ geringe Absatzmengen. So wird der Verbrauch an 17α-Ethinylestradiol (EE2) auf 50 kg pro Jahr angegeben [BLAC, 2003]. Aus den relativ geringen Verbrauchsmengen im Verhältnis zum Abwasseraufkommen resultieren relativ niedrige Konzentrationen von synthetischen Steroiden, die in den kommunalen Klärwerken zu erwarten sind. Dies konnte in verschiedenen Studien zum Vorkommen synthetischer Steroide in Kläranlagen in Brasilien, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Kanada, den Niederlanden und den USA bestätigt werden [Stumpf et al., 1996b, Desbrow et al., 1998, Belfroid et al., 1999, Spengler et al., 1999, Ternes et al., 1999a, Baronti et al., 2000, Johnson, et al., 2000, Kuch & Ballschmiter, 2000, 2001, Snyder et al., 2001a, Adler et al., 2001, Huang & Sedlak, 2001, Bruchet et al., 2002]. Mestranol, der Methylester von 17α-Ethinylestradiol, wurde nur sporadisch in Klärwerksabläufen mit Konzentrationen im unteren ng/L Bereich nachgewiesen [Stumpf et al., 1996b, Ternes et al., 1999a, Spengler et al., 1999, Kuch & Ballschmiter, 2000]. Die Medianwerte der Konzentrationen von EE2 in Klärwerksabläufen lagen in den meisten Studien bei 1-3 ng/L oder niedriger (bzw. unterhalb der Nachweisgrenze) [Desbrow et al., 1998, Belfroid et al., 1999, Spengler et al., 1999, Ternes et al., 1999a, Kuch & Ballschmiter, 2000, 2001, Johnson et al., 2000, Huang & Sedlak, 2001, Adler et al., 2001]. In Kanada wurde für EE2 ein Median von 9 ng/L bestimmt. Stumpf et al. (1996b) dagegen ermittelten für EE2 einen vergleichsweise hohen Median von 17 ng/L in Klärwerksabläufen.

Laborstudien zum aeroben Abbau synthetischer Hormone in Belebtschlamm zeigten eine Persistenz von EE2, während Mestranol relativ schnell eliminiert wurde [Ternes et al., 1999b]. Bei Studien zum Abbau dieser Substanzen während der Klärwerkspassage wurde in Deutschland kein wesentlicher Abbau von EE2 beobachtet [Ternes et al., 1999a]. In brasilianischen Kläranlagen wurden dagegen von den gleichen Autoren Abbauraten für EE2

von 64-78% ermittelt [Ternes et al., 1999a]. Dies erklären die Autoren mit einer ca. 20 K höheren Umgebungstemperatur in Brasilien und daraus folgend mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Stumpf et al. (1996b) und Baronti et al. (2000) fanden Eliminationsraten für EE2 in deutschen und italienischen Klärwerken von 89 bzw. 85%, Bruchet et al. (2002) 45% in einer französischen Kläranlage. Bei Untersuchungen zum Massenstrom von Estrogenen in einer deutschen Kläranlage wurde ein Abbau von EE2 von >90% beobachtet, der hauptsächlich während der Nitrifikationsstufe stattfindet [Andersen et al., 2003].

EE2 wurde vereinzelt auch in Oberflächengewässern nachgewiesen [Stumpf et al., 1996b, Belfroid et al., 1999, Baronti et al., 2000, Kuch & Ballschmiter, 2001, Adler et al., 2001, Kolpin et al., 2002a], während der Median der meisten Untersuchungen unterhalb der Nachweisgrenze lag [Stumpf et al., 1996b, Ternes et al., 1999a, Belfroid et al., 1999, Xiao et al., 2001, Huang & Sedlak, 2001, Adler et al., 2001]. Die maximal gefundenen Konzentrationen für EE2 betragen 5,1 ng/L [Kuch & Ballschmiter, 2001]. Kolpin et al. (2002a) dagegen berichten in einem Screening verschiedener Flüsse in den USA im Vergleich zu anderen Untersuchungen von relativ hohen Konzentrationen synthetischer Hormone. So wurden für EE2 und Mestranol Maximalwerte von 831 bzw. 407 ng/L angegeben, die später für EE2 auf 273 ng/L korrigiert wurden [Kolpin et al., 2002b]. Ericson et al. (2002) zweifeln die Richtigkeit dieser Befunde an, da sie zum einen weit höher sind, als aus den Verbrauchsdaten für EE2 und dem Abwasseraufkommen zu erwarten ist, zum anderen, da sie 10-1000 mal höher sind, als in allen anderen Studien beobachtet. Als Erklärung dieser hohen Befunde werden Interferenzen mit Matrixbestandteilen vorgeschlagen, die nach Ternes et al. (1999a) und Huang & Sedlak (2001) bei der Bestimmung von EE2 mit einfacher MS (GC/MS) sehr wahrscheinlich zu Überbefunden führen. Um dies zu vermeiden, wird der Einsatz von Tandem-MS-Messtechnik dringend empfohlen.

Obwohl die Konzentrationen an synthetischen Hormonen in Oberflächengewässern relativ gering sind, sind sie dennoch von großer Bedeutung, da bei „in vitro“ Studien an Fischen schon bei Konzentrationen von 0,1 ng/L EE2 eine Verweiblichung bei einzelnen männlichen Fischen beobachtet wurde [Purdom et al., 1994].

Aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften sollten estrogenartige Steroide an Sedimenten adsorbieren und somit nicht durch die Bodenpassage in die Grundwasserleiter gelangen. So wurde für das natürliche Hormon Estron eine effektive Entfernung während der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung beobachtet [Verstraeten et al., 2003]. EE2 war in diesen Studien schon im Oberflächenwasser, welches für andere Kontaminanten eine deutliche Abwasserbelastung aufzeigt, nicht mehr oberhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ng/L nachweisbar [Verstraeten et al., 2003]. Kuch & Ballschmiter (2001) und Adler et al. (2001) wiesen dennoch EE2 in Grundwasser, Rohtrinkwasser und Trinkwasser mit Konzentrationen bis zu 2,4 ng/L nach. In beiden Methoden wurde zur Bestimmung dieser Substanzen einfache Massenspektrometrie (GC/MS bzw. LC/MS) angewendet. Da diese unerwarteten Befunde bisher noch in keiner Untersuchung bestätigt werden konnten, bei der empfindlichere und selektivere Methoden wie GC/MS/MS oder LC/MS/MS eingesetzt wurden, bedarf es weiterer Untersuchungen, um die bereits erwähnten Mehrbefunde oder falsch positiven Befunde durch Matrixinterferenzen auszuschließen.

2.2.6. Röntgenkontrastmittel

Röntgenkontrastmittel werden in großen Mengen vor allem in Krankenhäusern, aber auch in Radiologiepraxen eingesetzt. Oleksy-Frenzel et al. (2000) führten die hohen Werte an AOI (organisch gebundene Iodverbindungen) in Klärwerkszu- und –abläufen und Krankenhausabwässern (bis zu 130 µg Iod/l bzw. 10 mg Iod/l iodorganischer Verbindungen) hauptsächlich auf deren Zusammensetzung aus iodierten Röntgenkontrastmitteln zurück. Sie konnten auch keine wesentliche Reduktion des AOI während der Klärwerkspassage feststellen. Iodierte Röntgenkontrastmittel wurden auch von Gartiser et al. (1996) als die Hauptbestandteile der Frachten organisch gebundener Halogenverbindungen (AOX) in Krankenhaus-abwässern identifiziert.

Ob der AOI tatsächlich überwiegend aus iodierten Röntgenkontrastmitteln zusammengesetzt ist, konnte durch Einzelstoffanalytik bisher nicht bewiesen werden. So konnten Putschew und Jekel (2001) nur 39% des in Kläranlagen-abläufen bestimmten AOI durch einzelne Kontrastmittel erklären. Bei

Untersuchungen in Berliner Gewässern konnten hohe AOI Werte >10 µg/L nicht nur in Oberflächengewässern, sondern auch in Uferfiltratsproben und im Rohwasser der Wasserwerke nachgewiesen werden [Putschew et al, 2000]. In den Oberflächenwasserproben konnten bis zu 20%, im Rohtrinkwasser bis zu 10% des gemessenen AOI als Einzelstoffe identifiziert werden [Putschew und Jekel, 2001]. Obwohl einige postulierte Metaboliten mit vermessen wurden, konnte nur eine dieser Verbindungen nachgewiesen werden [Putschew et al., 2001]. Die Autoren schließen daraus, dass es sich bei dem nicht identifizierten Anteil des AOI um bisher unbekannte Transformationsprodukte handelt, sollte eine weitere AOI-Quelle nicht vorhanden sein [Putschew und Jekel, 2001].

Iopromid, Iohexol, Diatrizoat, Iopamidol und Iomeprol wurden in Klärwerksabläufen und Oberflächengewässern bis in den µg/L Bereich gefunden [Putschew et al., 2001, Ternes und Hirsch, 2000, Hirsch et al., 2000, Steger-Hartmann et al., 2002, Ternes et al., 2003], während Iothalaminsäure und Ioxithalaminsäure im ng/L Bereich auftraten [Ternes und Hirsch, 2000, Hirsch et al., 2000]. Hirsch und Ternes (2000) konnten während der Klärwerkspassage keinen Abbau der untersuchten Röntgenkontrastmittel beobachten. In Versuchen zum Bioabbau von Diatrizoat und Iopromid wurde für Diatrizoat ein guter Abbau in einem Sediment/ Flusswassersystem, dagegen ein schlechter Abbau in Belebtschlamm verzeichnet [Kalsch, 1999]. Für Iopromid wurde in beiden Testsystemen ein Abbau beobachtet. Die Elimination beider Stoffe erfolgte weniger über Mineralisation, sondern über die Bildung organischer Metabolite [Kalsch, 1999]. Auch Steger-Hartmann et al. (2002) konnten den biologischen und photolytischen Abbau von Iopromid nachweisen. Bei der Ozonierung von Kläranlagenabläufen wurde ein großer Anteil von Iopamidol, Iopromid und Iomeprol entfernt, während Diatrizoat nur geringfügig eliminiert wurde [Ternes et al., 2003].

Iodierte Röntgenkontrastmittel sind sehr polar und persistent und können leicht aus Oberflächengewässern in die Grundwasserleiter gelangen. Diatrizoat, Iopromid, Iopamidol und Amidotrizoinsäure wurden in Grundwasserproben und im Uferfiltrat im unteren µg/L Bereich gemessen [Ternes und Hirsch, 2000, Putschew et al., 2000, Sacher et al, 2001], Iothalaminsäure und Ioxithalaminsäure wurden im ng/L Bereich in

Grundwasserproben nachgewiesen [Ternes und Hirsch, 2000]. Ternes (2001), Hirsch et al. (2000) und Putschew et al. (2000) berichten vom Vorkommen von Iopromid, Diatrizoat, Iopamidol und Iothalaminsäure in Trinkwasserproben bzw. im Rohtrinkwasser.

2.2.7. Betablocker

Betablocker wirken im Körper blockierend auf β–andrenerge Rezeptoren. Eine therapeutisch bedeutsame Folge ist hierbei z.B. die Senkung der Herzfrequenz. Verschiedene Betablocker (Metoprolol, Propranolol, Betaxolol, Bisoprolol, Nadolol, Carazolol, Timolol) wurden mit Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern in Deutschland, Großbritannien, Italien und den USA detektiert [Hirsch et al., 1996, Ternes, 1998a, Zuccato et al., 2000, Sedlak & Pinkston, 2001, Ternes et al., 2003, Hilton & Thomas, 2003]. Während der Klärwerkspassage wurde eine Eliminierung verschiedener Betablocker mit Raten von 66-96% gemessen [Hirsch et al., 1996]. Vereinzelt wurden Metoprolol, Propranolol, Sotalol und Betaxolol in Grundwasserproben gefunden [Hirsch et al., 1996, Sacher et al., 2001], im Trinkwasser konnten Betablocker nicht nachgewiesen werden. Metoprolol und Propranolol wurden während der Flockung und Sandfiltration von Oberflächenwasser mit abnehmenden Konzentrationen detektiert, so dass diese Stoffe als nicht relevant für die Trinkwasser-aufbereitung angesehen werden [Hirsch et al., 1996]. Bei der Ozonierung von Kläranlagenabläufen wurden sie effektiv eliminiert [Ternes et al., 2003].

2.2.8. Zytostatika

Zytostatika sind Substanzen, die toxisch auf körpereigene Zellen wirken und besonders bei sich schnell teilenden Zellen wie in Tumoren oder bei Leukämien zur Hemmung des Zellwachstums beitragen können. Da Zytostatika vorwiegend zu Chemotherapien eingesetzt werden, findet man Rückstände dieser Arzneimittelgruppe vorwiegend in Krankenhausabwässern. Hier wurden Konzentrationen von Cyclophosphamid und Ifosfamid bis in den unteren µg/L Bereich gemessen [Steger-Hartmann et al., 1997, Kümmerer et al., 1997]. In den Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen wurden dagegen Konzentrationen im unteren ng/L Bereich nachgewiesen [Steger-Hartmann et

al., 1996, 1997, Kümmerer et al., 1997, Ternes, 1998a]. Lediglich in einem Klärwerksablauf wurde Ifosfamid mit einer Konzentration von 2,9 µg/L bestimmt [Ternes, 1998a]. In Oberflächengewässern waren Zytostatika nur vereinzelt nachweisbar. So wurde in einem italienischen Fluss Cyclophosphamid mit 10 ng/L nachgewiesen [Zuccato et al., 2000].

Verschiedene Versuche zum Abbauverhalten der Zytostatika bewiesen eine insgesamt schlechte Abbaubarkeit sowohl in Modell- als auch kommunalen Kläranlagen. So konnten Steger-Hartmann et al. (1996) keinen Abbau für Cyclophosphamid und Ifosfamid in einer Modellkläranlage feststellen. Dieses Ergebnis konnte auch bei Untersuchungen zum Verhalten dieser Stoffe in kommunalen Kläranlagen bestätigt werden [Kümmerer et al., 1997, Steger-Hartmann et al., 1997]. Für weitere Zytostatika wie Epirubicin-Hydrochlorid [Kümmerer et al., 1996], 5-Fluoruracil, Cytarabin und Gemcitabin wurden schlechte bis mäßige Abbauraten in Labortests beobachtet [Kümmerer & Al-Ahmad, 1997].

Kümmerer et al. (2000) studierten die Bioabbaubarkeit des potentiellen Zytostatikums ß-D-Glucosylisophosphoramidmustard (Glufosfamid) sowie dessen L-Enantiomers. Sie konnten zeigen, dass durch den Einbau von Zuckern in das Molekül sowie durch Auswahl des geeigneten Enantiomers die Abbaurate der Zytostatika deutlich gesteigert und so deren Vorkommen in der aquatischen Umwelt minimiert werden kann.

Da Zytostatika meist mutagene und fötotoxische Eigenschaften aufweisen, sollte ihr Vorkommen und Verhalten in der Umwelt weiter intensiv untersucht werden, da schon geringe Konzentrationen ein hohes Risikopotential für den Menschen und die Umwelt darstellen können [Kümmerer, 2001].

2.2.9. Weitere Substanzen

Die zu den Tranquillantien zählenden Wirkstoffe Diazepam und Oxazepam wurden vereinzelt in Klärwerksabläufen (Ternes, 1998a, Ternes et al., 2001) mit Konzentrationen <60 ng/L und in Oberflächengewässern nachgewiesen [Zuccato et al., 2000, Ternes et al., 2001, Snyder et al., 2001b, Heberer et al., 2002]. Zuccato et al. (2000) wiesen Diazepam in italienischen Trinkwasserproben nach.

Bronchospasmolytika wie Clenbuterol, Fenoterol, Salbutamol und Terbutalin wurden von Ternes et al. (1998a) und Hirsch et al. (1996) mit Konzentrationen von meist <100 ng/L in Klärwerksabläufen und vereinzelt auch in Oberflächengewässern nachgewiesen. Die Mediane der Messwerte lagen dabei fast immer unterhalb der Nachweisgrenze. Auch in italienischen Flüssen wurde Salbutamol in Spurenkonzentrationen detektiert [Zuccato et al., 2000]. In einer Uferfiltratprobe in Deutschland wurde Salbutamol mit einer Konzentration <10 ng/L gefunden, in Trinkwasserproben wurde jedoch keines der untersuchten Bronchspasmolytika nachgewiesen [Hirsch et al., 1996].

Als Antiarrhythmika wurden Nifedipin in einem Klärwerksablauf [Ternes et al., 2001] und Verapamil in drei Klärwerkszu- und zwei –abläufen detektiert [Gans et al., 2002]. Die Konzentrationen lagen bei diesen Befunden <100 ng/L.

Pentoxifyllin, ein durchblutungsförderndes Mittel, wurde in einer Klärwerksablaufprobe in Deutschland mit 230 ng/L gefunden [Möhle & Metzger, 2001] und vereinzelt auch im Oberflächenwasser detektiert [Sacher et al., 1998, Snyder et al., 2001b, Heberer et al., 2002].

Barbiturate wurden bisher nicht in Klärwerksabläufen nachgewiesen. Dennoch gibt es einzelne Befunde in Oberflächengewässern [Snyder et al., 2001b] und im Grundwasser [Eckel et al., 1993, Holm et al., 1995]. Die Befunde im Grundwasser wurden durch Kontaminationsquellen wie Deponien verursacht, auf denen z.T. pharmazeutische Stoffe entsorgt wurden.

Möhle et al. (1999) identifizierten in Klärwerksabläufen Substanzen wie das Antigrippe-/Antiparkinsonmittel Amantadin, das juckreizstillende Mittel Crotamiton und das Alkaloid Lupanin. In italienischen Flüssen wurde das Schleifendiuretikum Furosemid und das Ulcusmittel Ranitidin nachgewiesen [Zuccato, 2000]. Ternes et al. (2001) wiesen das Antidiabetikum Glibenclamid in einer Oberflächenwasserprobe in Deutschland nach. Bei einem Screening verschiedener Oberflächengewässer der USA konnten Substanzen wie die Ulcustherapeutika Cimetidin und Ranitidin, der Kalziumantagonist Diltiazem, das Kreislaufmittel Enalaprilat, das Antidiabetikum Metformin und das Antidepressivum Fluoxetin nachgewiesen werden [Kolpin et al., 2002a]. Chlorpropamid, ein Antidiabetikum, und Phensuximid, ein krampflösendes

Mittel, wurden von Seiler et al. (1999) in Grundwasserproben in den USA detektiert.

2.3. Gesetzliche Regelungen

Für Humanarzneimittel gibt es bisher keine Vorschriften, die deren umweltrelevanten Eigenschaften prüfen. Für die Zulassung von Chemikalien sind gemäß dem Chemikaliengesetz (ChemG) ausgiebige, gestufte Prüfungen zur Umweltverträglichkeit vorgeschrieben. Die anzuwendenden Testverfahren richten sich nach der in den Verkehr gebrachten Menge eines Stoffes. Gemäß §2 ChemG (2) sind Arzneimittel jedoch vom Chemikaliengesetz ausgenommen. Human- und Tierarzneimittel werden momentan nach dem Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz, AMG) zugelassen. Prüfungen zur Umweltverträglichkeit von Arzneimitteln waren bis vor kurzem auch im AMG nicht vorgeschrieben, lediglich die Angabe bekannter Risiken für die Umwelt bei der Beseitigung von Abfall (AMG §11a, Nr. 16a). Seit 1994 ist für Tierarzneimittel und seit 1998 auch für Humanarzneimittel eine Prüfung der umweltrelevanten Eigenschaften bei der Neuzulassung von Arzneimitteln erforderlich. Allerdings fehlen bisher Ausführungsbestimmungen dieser Prüfung, auf deren Basis konkrete Untersuchungen zur Wirkung auf die Umwelt gefordert werden können. Unter den in §25 AMG aufgelisteten Versagungsgründen für eine Zulassung von Humanarzneimitteln ist „Umweltverträglichkeit“ nicht aufgeführt und stellt daher offenbar kein gleichberechtigtes Zulassungskriterium dar [Stüben & Dietz, 2002]. Auf EU-Ebene liegt bisher nur bei der Neuzulassung von Tierarzneimitteln eine Richtlinie zur Durchführung der Prüfung der Umweltverträglichkeit vor [EMEA, 1997]. Pharmakologisch wirksame Futtermittel-Zusatzstoffe (z.B. Antibiotika) unterliegen in der EU und in Deutschland nicht dem Arzneimittelrecht, sondern dem Futtermittelgesetz und der Futtermittelverordnung. Für Futtermittel-Zusatzstoffe liegen EU-Bestimmungen zur Prüfung der umweltrelevanten Eigenschaften vor. Bei den Angaben zur Ökotoxizität handelt es sich jedoch zurzeit um „Kann-Bestimmungen“, d.h. die aufgelisteten Angaben müssen nicht gefordert werden.

Für Humanarzneimittel existiert bisher nur der Entwurf einer Richtlinie zur Umweltverträglichkeitsprüfung bei der Neuzulassung [CPMP, 1994], welcher im Jahr 2001 in ein neues Diskussionspapier umgesetzt wurde. Im Juni 2003 wurde ein neuer Leitlinien-Entwurf der Arbeitsgruppe für Arzneimittelsicherheit der EMEA vorgelegt [EMEA, 2003]. Dieser Entwurf soll, sofern er die Billigung der EMEA erfährt, in eine öffentliche Kommentierungsphase von 6 Monaten gehen. Es ist geplant, dass die Leitlinie voraussichtlich Anfang 2004 angenommen werden soll, um von da an Anwendung zu finden [BLAC, 2003].

Bei der rechtlichen Beurteilung werden alle bereits zugelassenen und sich schon auf dem Markt befindenden Wirkstoffe außer Acht gelassen. Hier handelt es sich aber genau um jene Stoffe, die in den unterschiedlichen Umweltmedien nachgewiesen wurden.

Die Qualität von Trinkwasser wird nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) beurteilt. Diese trat in ihren wesentlichen Teilen am 1. Januar 1991 in Kraft. Veröffentlicht wurde sie am 5. Dezember 1990 im Bundesgesetzblatt I S.2600. Zuletzt wurde sie am 21. Mai 2001 novelliert und ist zum 1. Januar 2003 in Kraft getreten. Grundsätzlich gilt die in der neuen Trinkwasserverordnung [TrinkwV, 2001] in § 6, Abs. 1 an Wasser für den menschlichen Gebrauch gestellte Anforderung, „dass dieses chemische Stoffe nicht in Konzentrationen enthalten darf, die eine Schädigung der menschlichen Gesundheit besorgen lassen“. Für einige wenige chemische Stoffe nennt die TrinkwV Grenzwerte. Für andere, darunter fallen auch Pharmakarückstände, gilt zwischen Toxikologie, Wasserversorgung und Politik der stillschweigende Konsens, dass sie nur „in geringen“ und „praktisch vernachlässigbar kleinen Konzentrationen“ im Trinkwasser vorhanden sein dürfen [Dieter & Grohmann, 2003]. Als gesetzliche Grundlage zur Bewertung von Arzneimittelrückständen im Trinkwasser kann § 6, Abs. 3 der TrinkwV, auch als Minimierungsgebot bekannt, dienen :

> §6 (3) Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Wasser für den menschlichen Gebrauch verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalles möglich ist.

Vor diesem Hintergrund ist es möglich, dass die zuständige Gesundheitsbehörde auch Stoffe bewerten muss, die nach toxikologischen Kriterien nicht oder nur teilweise bewertbar sind. Hierzu zählen auch Arzneimittelrückstände bzw. deren Metabolite. In einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] werden für derartige Substanzen vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Für den Analgetika-Metaboliten AMDOPH wurde beispielsweise im Juli 2001 als vorläufiger Leitwert eine Konzentration von 3 µg/L im Trinkwasser festgelegt, die gesundheitlich lebenslang duldbar erscheint [Grummt & Dieter, 2001].

3. Berliner Wasserkreislauf

In Berlin ist aufgrund der geologischen Voraussetzungen und der historischen Entwicklung der Wasserbewirtschaftung ein zum Teil geschlossener Wasserkreislauf ausgebildet. Das in der Stadt anfallende Abwasser gelangt zunächst in die Kläranlagen. Hier wird ein großer Teil der organischen und anorganischen Inhaltsstoffe des Abwassers durch physikalische, chemische und biologische Prozesse entfernt. Das geklärte Abwasser wird anschließend in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer eingeleitet. Befinden sich an diesen Oberflächengewässern z.B. Wasserwerksbrunnen, so kann unter influenten Bedingungen das Oberflächenwasser in den Grundwasserleiter infiltrieren und von dort über die Wasserwerke wieder in die Haushalte gelangen. Sind diese Bedingungen erfüllt, so liegt ein zum Teil geschlossener Wasserkreislauf vor. Dieser ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt.

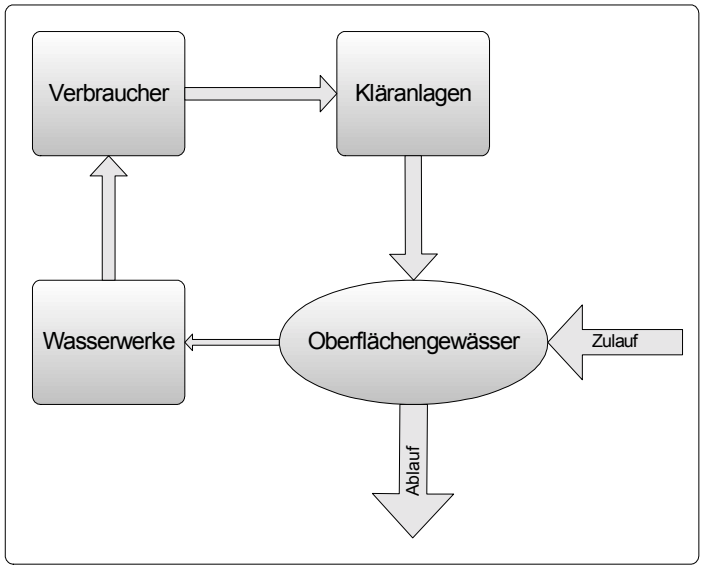


Abbildung 3-1 Zum Teil geschlossener Wasserkreislauf

In diesem Kapitel werden die einzelnen Kompartimente des Wasserkreislaufs näher betrachtet und deren Charakteristika im Berliner Gewässersystem erläutert.

3.1. Grundwasser

Unter Grundwasser versteht man unterirdisches Wasser, das die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird [DIN 4049-3,

1994]. Die Hohlräume, die Grundwasser enthalten, können sehr verschiedene Größen besitzen. Es können Poren, Haarrisse oder Klüfte sein [Hölting, 1996]. Das in den Boden einsickernde Niederschlagswasser füllt zunächst die Poren aus, die zwischen einzelnen Gesteinspartikeln vorhanden sind. Nur der Teil des infiltrierenden Wassers, der nicht als Haftwasser in der wasserungesättigten Bodenzone gebunden oder durch Verdunstung verbraucht wird, kann dem Grundwasser bis zur Grundwasseroberfläche zusickern. Je nach Gesteinsart im Untergrund unterscheidet man zwischen Grundwasserleitern (GWL), Grundwassergeringleitern und Grundwasserstauern. Grundwasserleiter sind aus Sanden und Kiesen aufgebaut und ermöglichen als rollige Böden die Speicherung und die Bewegung von Grundwasser. Grundwassergeringleiter bestehen aus Tonen, Schluffen, Mudden und Geschiebemergeln und behindern als bindige Böden die Wasserbewegung. Grundwasserstauer sind aus Tonen, die für Wasser so gut wie nicht durchlässig sind, aufgebaut [SenSUT, 2003]. Grundwasser strömt in der Regel mit einem geringen Gefälle den Flüssen und Seen (Vorflutern) zu und infiltriert in diese Gewässer (effluente Bedingungen). Wird aber in der Nähe dieser Oberflächengewässer beispielsweise Grundwasser durch Brunnen entnommen, so dass die Grundwasseroberfläche unter das Niveau des Gewässers absinkt, so infiltriert das Oberflächengewässer in das Grundwasser, es herrschen influente Verhältnisse.

3.1.1. Berliner Grundwassersituation

Die heutige Oberflächenform Berlins wurde überwiegend durch die Weichsel-Eiszeit geprägt. Die wichtigsten dabei entstandenen Landschaftsformen sind das Warschau-Berliner Urstromtal mit vorwiegend sandig kiesigen Ablagerungen bis in große Tiefen, das sich von Süd-Ost nach Nord-West erstreckt, sowie die Barnim-Hochfläche im Norden und die Teltow-Hochfläche mit der Nauener Platte im Süden, die zu weiten Teilen mit mächtigen Geschiebemergeln bzw. Geschiebelehmen der Grundmoränen bedeckt sind. Durch die wechselnde Abfolge von Grundwasserleitern und –geringleitern sind im Berliner Raum im Süßwasserstockwerk vier hydraulisch unterscheidbare Grundwasserleiter ausgebildet, die durch eine liegende ca. 80 m mächtige Rupeltonschicht vom tiefer liegenden Salzwasserstockwerk

abgetrennt sind. Der zweite, überwiegend saalezeitliche GWL wird als Hauptgrundwasserleiter bezeichnet, da aus diesem der überwiegende Anteil für die Trinkwassergewinnung gefördert wird. Die einzelnen GWL lassen sich je nach Ausbildung lokaler Grundwasserhemmer weiter unterteilen. Da die einzelnen grundwasserhemmenden Schichten aufgrund der regional unterschiedlichen Sedimentations- und Erosionsvorgänge meist nicht über das gesamte Stadtgebiet auftreten, können zwischen den einzelnen Grundwasserleitern hydraulische Verbindungen bestehen. Im Extremfall können bis zum Rupelton alle Grundwasserhemmer fehlen, wie z.B. teilweise im Urstromtal, so dass örtlich das gesamte Grundwasserstockwerk hydraulisch kurzgeschlossen ist, indem alle Grundwasserleiter miteinander kommunizieren [Pekdeger et al., 1997]. Das Volumen des Süßwasserstockwerks von Berlin wird mit 15.000 bis 30.000 Mio. m^3 angegeben [Pekdeger et al., 1997].

Die Grundwasserfließgeschwindigkeit beträgt in Berlin in Abhängigkeit vom Grundwassergefälle und der Durchlässigkeit des GWL etwa 10 bis 500 m pro Jahr. In der Nähe von Brunnenanlagen können sich diese Fließ-geschwindigkeiten allerdings stark erhöhen [SenSUT, 2003].

Das Grundwassergefälle ist in Berlin in der Regel von der Barnim- und Teltow-Hochfläche sowie von der Nauener Platte zu den Vorflutern Spree und Havel gerichtet. Das Ausmaß der Veränderung dieses natürlichen Fließverhaltens sowie die Höhenlage der Grundwasseroberfläche sind abhängig von den Niederschlagsbedingungen, vor allem aber vom Einfluss der Grundwasserentnahmen und –einleitungen. So können lokal die Fließrichtung des Grundwassers und damit der Verlauf der natürlichen Grundwasserscheiden verändert werden.

In den letzten Jahren fällt die Grundwasserbilanz für Berlin leicht positiv aus, d.h. der Grundwasserspiegel steigt an. Dies ist hauptsächlich auf einen reduzierten Wasserverbrauch und somit geringere Wasserfördermengen durch die Berliner Wasser Betriebe und die Eigenwasserversorger (siehe Abschnitt 3.5) zurückzuführen. Vor allem im Urstromtal ist der Grundwasser-spiegel in der Nähe der Förderbrunnen der Wasserwerke, die reduziert fördern oder stillgelegt wurden, um bis zu 3 m angestiegen. Dieser Anstieg führt zu erheblichen Problemen, wie z.B. der Vernässung von Kellern. Dieser

Problematik kann durch verstärkte Grundwasserförderung in den betroffenen Gebieten sowie einer reduzierten Grundwasseranreicherungs-quote entgegengewirkt werden.

3.1.2. Uferfiltration

Als Uferfiltration bezeichnet man die Infiltration von Oberflächengewässer durch das Gewässerbett in den Grundwasserleiter. Voraussetzung hierfür ist ein hydraulisches Gefälle vom oberirdischen Gewässer zur Grundwasser-oberfläche sowie die Durchlässigkeit des Gewässerbetts. Das hydraulische Gefälle wird meist künstlich durch Grundwasserabsenkung bei der Wasserförderung oder durch Stauhaltungen erzeugt [Hölting, 1996].

Die Uferfiltration wird seit über 100 Jahren in Deutschland, u.a. in Berlin, am Niederrhein und an der oberen Elbe, zur Trinkwassergewinnung genutzt. Durch die Bodenpassage kommt es zur Entfernung von Schwebstoffen, Bakterien, Viren, Parasiten und biologisch leicht abbaubaren Wasserinhaltsstoffen. Weiterhin werden Stoßbelastungen von Konzentrationen in den Oberflächengewässer ausgeglichen, das Rohwasser hat somit eine annähernd gleich bleibende Qualität [Brauch, 2000]. Die Reinigungsmechanismen während der Uferfiltration umfassen physikalische, chemische und biologische Prozesse. Die Reduzierung der Konzentrationen der Stoffe erfolgt hauptsächlich über Filtrations- und Sorptionsvorgänge, über Fällungen sowie über biologische Oxidation und Inaktivierungsprozesse [Ziegler, 2001]. Problematisch sind bei der Uferfiltration vor allem organische Einzelstoffe, die polar und persistent sind und die Bodenpassage daher nahezu ungehindert durchlaufen. So wurden im Uferfiltrat bereits diverse, aus kommunalen Abwässern stammende Kontaminanten wie synthetische organische Komplexbildner, aromatische Sulfonate sowie Arzneimittel-rückstände nachgewiesen [Brauch et al., 2000, Heberer et al., 1997, 2002, Verstraeten et al., 2002].

3.2. Oberflächengewässer

Das Berliner Stadtgebiet wird geprägt durch zahlreiche Oberflächengewässer, die das Stadtbild als ein verzweigtes System von langsam fließenden und rückgestauten Flüssen, Kanälen und Seen durchziehen. Die wichtigsten

natürlichen Wasserläufe im Stadtgebiet sind die Spree, die Havel und die Dahme. Als weitere sind Wuhle, Panke, Tegeler Fließ, Straußberger Mühlenfließ, Fredersdorfer Fließ und Neuenhagener Mühlenfließ (Erpe) zu nennen. Neben den natürlichen Gewässerläufen gibt es eine Vielzahl künstlich geschaffener Fließgewässer. Die wichtigsten dieser Kanäle sind der Teltowkanal, der Landwehrkanal und der Berlin-Spandauer-Schifffahrtskanal mit dem Hohenzollernkanal.

Das Berliner Stadtgebiet umfasst eine Fläche von insgesamt 889 km^2. Davon werden 59 km^2 landwirtschaftlich genutzt, 155 km^2 sind bewaldet und 57 km^2 sind von den verschiedenen Oberflächengewässern bedeckt [BFB, 1997]. 54 km^2 (ca. 6% der Gesamtfläche Berlins) werden zur Fischerei genutzt.

Wichtiges charakteristisches Kriterium der Berliner Spree- und Havelabschnitte sind die außerordentlichen, für Flachlandflüsse typischen geringen Gefälleverhältnisse, die durch die Errichtung von Staustufen noch zusätzlich verringert wurden. Diese Stauregulierung dient hauptsächlich dazu, auch bei Niedrigwasserführung eine kontinuierliche Schifffahrt zu gewährleisten. Die Havel und die Spree haben eine mittlere Tiefe von 7 Metern und eine maximale Tiefe von 16 Metern [BFB, 1997]. Die Wasserführung der Spree wird zum großen Teil durch die Zuführung von Sümpfungswasser aus dem Braunkohletagebau im mittleren Spreegebiet beeinflusst, deren Anteil in den letzten Jahrzehnten den natürlichen Abfluss der Spree übertraf. Da der Braunkohletagebau zunehmend unwirtschaftlich und daher reduziert wird, werden für Berlin durch verminderte Einleitungen des Grubenwassers insbesondere in den wasserarmen Sommermonaten Niedrigwasserstände befürchtet, die zu Problemen für die Schifffahrt, die Trinkwassergewinnung und den Kraftwerksbetrieb führen könnten.

In Abbildung 3-2 sind die mittleren Abflüsse des Rheins, der Oder, der Spree und der Havel mit dem durchschnittlichen Abfluss aller Berliner Kläranlagen verglichen.

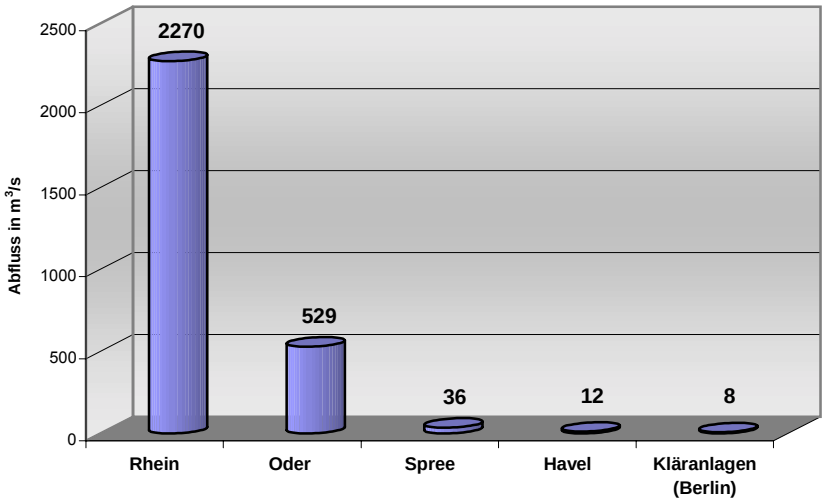


Abbildung 3-2 Langjährige mittlere Jahresabflüsse (MQ) in m^3/s für den Rhein (Rees), die Oder (Hohensaaten), die Spree (Sophienwerder) und die Havel (Borgsdorf) sowie der durchschnittliche Abfluss aller Berliner Kläranlagen[SenSUT 2003, Ziegler 2001, BWB 2002]

Das gesamte Berliner Hauptfließgewässersystem muss als extrem langsam fließend eingestuft werden, was eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Nährstoffeinträgen zur Folge hat. Die Fließzeiten und Aufenthaltszeiten für ausgewählte Gewässerabschnitte sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Tabelle 3-1 Fließgeschwindigkeiten und Aufenthaltszeiten bei mittlerem Abfluss verschiedener Berliner Gewässerabschnitte (nach SenSUT, 2000)

Gewässer	Fließgeschwindigkeit bei MQ* in m/s	Aufenthaltszeit bei MQ* in Tagen/Stunden
Langer See	0,020	5d 1h
Großer Müggelsee	0,002	58d 22h
Spree Köpenick bis BSSK**	0,105	2d 18h
Spree BSSK** bis Mündung	0,126	1d 10h
Oberhavel ohne Tegeler See	0,009	13d 6h
Unterhavelbecken ohne Großen Wannsee	0,011	11d 1h
Großer Wannsee	0,073	21d 21h
Teltowkanal	0,102	2d 20h

*MQ Mittlerer Abfluss

**BSSK Berlin-Spandauer-Schifffahrtskanal

Die hydrologischen und morphologischen Eigenschaften des rückgestauten Fließsystems stellen in limnologischer Hinsicht eine Übergangsform von

Fließgewässern zu Seen dar. Diese Bedingungen fördern die Bildung von Algenbiomasse. Die Schwebstoffzusammensetzung wird vorrangig durch organisches Material geprägt. In den kanalähnlichen Abschnitten von Spree und Havel wird die Sedimentation durch anthropogene Einflüsse wie die Schifffahrt gestört und es kommt erst in den seenartigen Erweiterungen zum Absinken der Biomasse. Durch Adsorption von gelösten Schadstoffen an den Schwebeteilchen kommt es so z.B. im Bereich des Unterhavelbeckens zur Akkumulation toxisch relevanter Stoffe in den Seesedimenten [SenSUT, 2000].

Die wasserwirtschaftliche Bedeutung der Gewässer für die Mehrmillionen-metropole Berlin liegt in der Multifunktionalität des Gewässersystems begründet. Dies birgt ein gewisses Konfliktpotential zwischen den verschiedenen Nutzungen. Die Gewässer stellen neben ihrer Funktion als Schifffahrtsstraßen ein Erholungsgebiet für die ca. 3,5 Millionen Einwohner Berlins dar. Des weiteren werden die Oberflächengewässer als Vorfluter der sechs zur Zeit in Betrieb befindlichen Kläranlagen für Berlin und das nahe Umland genutzt. Dies führt zu relativ hohen Abwasseranteilen in den Oberflächengewässern, vor allem in den kleinen Fließgewässern wie dem Neuenhagener Mühlenfließ (Erpe), der Wuhle, dem Nordgraben, der Panke und dem Teltowkanal. Ein Teil der von den Klärwerksabläufen beeinflussten Gewässer mündet in die Spree, so dass die Stadtspree und die von ihr abhängenden Kanäle ebenfalls hohe Belastungswerte aufweisen. Die kleineren Fließgewässer haben bei Niedrigwasserständen Abwasseranteile von bis zu 93 % [SenSUT 2000].

Eine wichtige Rolle spielen die Berliner Oberfächengewässer auch bei der Trinkwasserversorgung der Stadt. Das Trinkwasser dieser Stadt wird zwar zu 100 % aus Grundwasser gewonnen, dieses wird aber zu einem großen Teil aus Oberflächenwasser angereichert (siehe Abschnitt 3.4.2). Sind in diesem abwasserbürtige Kontaminanten enthalten, die persistent, mobil und hydrophil sind, so stellen sie ein Kontaminationsrisiko für die Trinkwassergewinnung dar.

Ein Gewässer, das auch im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht wurde, ist der Berliner Teltowkanal. Er verläuft im Süden Berlins und verbindet auf einer Länge von 37,8 km die Dahme im Osten mit der Unterhavel im Westen.

Der Kanal wurde zwischen 1901 und 1906 zur Regenwasserdrainage und zur Entsorgung industrieller Abwässer der damals und zum Teil noch heute südlich von Berlin gelegenen Ortschaften genutzt [SenStadtUm, 1986]. Zusätzlich dient er als Schifffahrtsstrecke der Belieferung von Industriebetrieben mit Bau- und Brennstoffen, der Abkürzung der Verbindung Oder-Elbe sowie zur Bereitstellung von Kühl- und Betriebswasser verschiedener Industriebetriebe. Heute leiten in den Berliner Teltowkanal bis zu drei Klärwerke (siehe Abschnitt 3.7.2) ihre gereinigten Abwässer ein. Bei mittleren Oberflächenwasserabflüssen hat der Teltowkanal einen Abwasseranteil von bis zu 40 % [SenSUT, 2000], bei Trockenwetterperioden mit Niedrigwasserabflüssen kann der Anteil auf bis zu 84 % steigen [SenSUT, 2000]. Ein Teil des Teltowkanalwassers (20-40%) fließt über den Prinz-Friedrich-Leopold-Kanal und den kleinen Wannsee in den Großen Wannsee. Das Wasserwerk Beelitzhof, am Großen Wannsee gelegen, und das zur Zeit nicht in Betrieb befindliche Wasserwerk Johannisthal werden durch Einsatz der Uferfiltration unmittelbar von den Abwasseranteilen des Teltowkanals beeinflusst, so dass hier mit dem Auftreten von abwasserbürtigen Kontaminanten im Roh- und Trinkwasser zu rechnen ist.

3.3. Niederschläge

Im regionalen Maßstab werden die Niederschlagsverhältnisse Berlins durch die Lage im Übergangsbereich zwischen kontinental und mehr ozeanisch geprägtem Klima bestimmt. Im deutschen Vergleich gehört Berlin eher zu den trockenen Gebieten. Die jährliche Durchschnittsniederschlagsmenge liegt hier bei 568 mm/m², während im gleichen Zeitraum auf dem Brocken 1400 mm/m² niedergehen [SenSUT, 2003]. In Tabelle 3-2 sind charakteristische Niederschlagsmengen aus langjährigen Messungen von 97 Messstationen in Berlin und im Umland dargestellt.

Tabelle 3-2 Langjährige Niederschlagsmengen für 97 Messstationen in Berlin und Umland [SenSUT, 2003].

	Gesamtjahr	Sommer	Winter
Minimum in mm/m²	515	287	208
Maximum in mm/m²	664	356	282
Mittelwert in mm/m²	568	322	247

Die in Berlin auftretenden Niederschläge sind nicht gleichmäßig über das Stadtgebiet verteilt. Der Bereich höchster Niederschlagsmengen (>600 mm) konzentriert sich auf die Räume des Tegeler und des Grunewalder Forstes. Obwohl die hier vorhandenen Höhenzüge nur schwach ausgeprägt sind, erzeugen sie im Verlauf der im Mittel vorherrschenden westlichen Strömungen Steigungsregen. Im Lee der Höhenzüge im Bereich der Spreeniederung in den zentralen Bezirken Charlottenburg, Tiergarten, Wedding, Mitte, Kreuzberg und Schöneberg werden geringere Niederschläge (<540 mm) registriert. Im Osten der Stadt kommt es durch die erhöhte Reibungswirkung der Baumassen aufgrund ähnlicher Effekte wie bei den Höhenzügen des Grunewaldes zu höheren Niederschlägen mit Werten bis knapp 600 mm.

Insgesamt ist das Winterhalbjahr in Berlin trockener, was auf den Einfluss östlicher kontinentaler und niederschlagsärmerer Strömungen zurückzuführen ist. Das Sommerhalbjahr, in dem durchschnittlich 80 mm mehr Niederschläge als im Winter fallen, wird vorwiegend durch maritime West-Wind-Wetterlagen geprägt.

Die Ableitung von Niederschlägen erfolgt in Berlin in den Innenstadtbezirken überwiegend über Mischkanalisation und Aufreinigung in den Klärwerken und in den Außenbezirken überwiegend über Trennkanalisation. Das Niederschlagswasser wird hier über ca. 3000 km lange Regenwasserkanäle an ca. 730 Stellen direkt in kleinere und größere Oberflächengewässer geleitet. Abbildung 3-3 zeigt die Verteilung von Misch- und Trennkanalisation im Berliner Stadtgebiet.

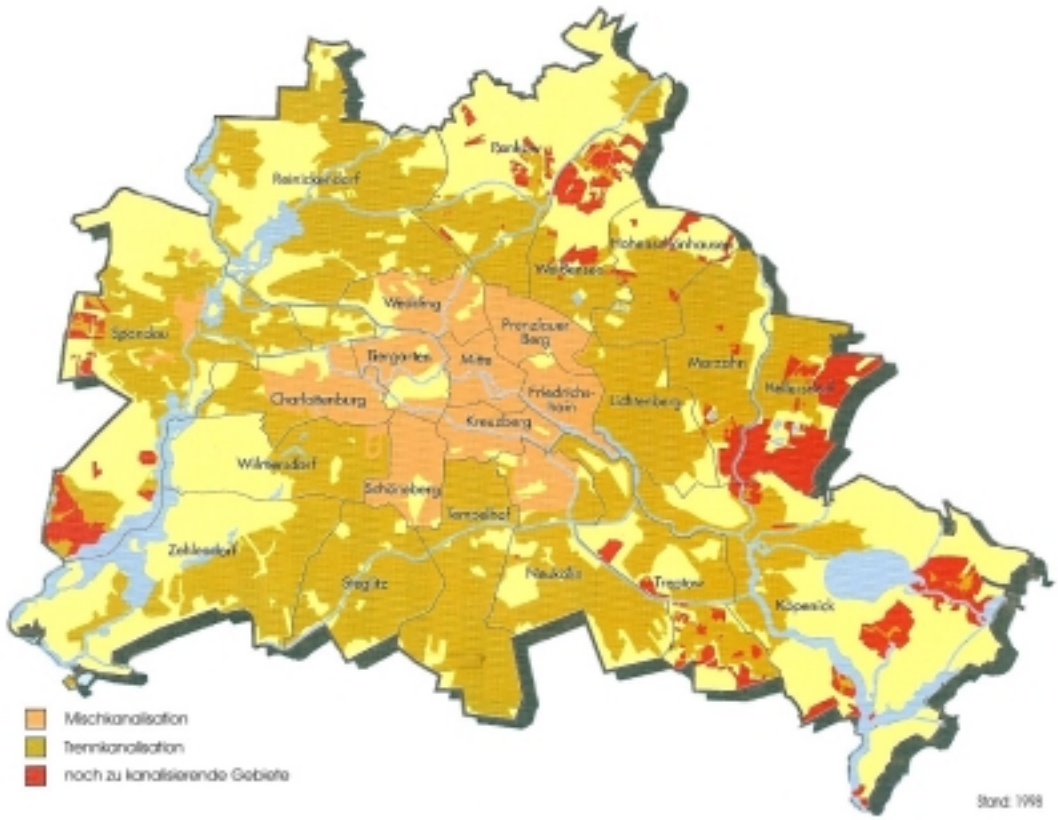


Abbildung 3-3 Misch- und Trennkanalisation im Berliner Stadtgebiet [nach BWB, 1999]

Kommt es bei starken Regenereignissen zu Stoßbelastungen des Kanalsystems, so wird das Wasser der Mischkanalisation zum Teil ungereinigt in die Gewässer eingeleitet. Aufgrund der auftretenden Sauerstoffzehrungen in den Gewässern kann es dann vor allem in den Sommermonaten zu einer Bedrohung der Fischpopulation kommen. Die Menge der über die Trennkanalisation in die Berliner Oberflächengewässer gelangenden Niederschläge beläuft sich auf 37,4 Mio. m³/a [SenSUT, 2000]. Der Anteil des Niederschlages, der über die Mischkanalisation abgeleitet wird, beträgt nach Glugla et al. (1999) jährlich ca. 19 Mio. m³. Bei einer Gesamtmenge an Niederschlag von ca. 480 Mio. m³/a [Glugla et al., 1999] wird deutlich, dass nur ca. 10% des Niederschlages über die Kanalisation abgeleitet wird. Die restlichen 90% verdunsten oder führen durch Versickerung zur Grundwasserneubildung.

3.4. Trinkwasserversorgung

3.4.1. Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung

Trinkwasser muss bestimmte Güteeigenschaften erfüllen, die in der Bundesrepublik Deutschland vor allem in der Trinkwasserverordnung festgelegt sind [TrinkwV, 2001]. So muss es nach der allgemeinen Verkehrsauffassung frei von Krankheitserregern sein und darf keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften besitzen. Es muss weiterhin keimarm, appetitlich, farb- und geruchlos, kühl und geschmacklich einwandfrei sein. Es darf nur einen geringen Gehalt an gelösten Stoffen aufweisen, keine unverhältnismäßigen Korrosionsschäden am Leitungsnetz hervorrufen und es sollte in genügender Menge mit ausreichendem Druck zu Verfügung stehen.

Trinkwasseraufbereitung ist der Oberbegriff für die Gesamtheit der Maßnahmen zur Verbesserung der Trinkwasserbeschaffenheit. Dies umfasst die Behandlung des Rohwassers mit physikalischen, chemischen und biologischen Methoden. Ziel ist es hierbei, den Anforderungen an ein gutes Trinkwasser zu genügen. Zur Trinkwasseraufbereitung zählen verschiedene Prozesse, wobei vor allem die Oxidation (z.B. Einteisenung, Entmanganung) und die Filtration, des weiteren die Entsäuerung, die Enthärtung, die Sedimentation, die Entkeimung und die Sterilisation angewendet werden [Wasser-Lexikon, 2002]. Trinkwasser kann aus echtem Grund- oder Quellwasser, angereichertem Grundwasser oder Oberflächenwasser gewonnen werden.

Die Belüftung des Rohwassers ist ein Verfahren, um auf physikalischem Weg die Wasserqualität zu verbessern. Das aus den Brunnen geförderte Rohwasser wird in den Belüftungskammern über Düsen versprüht oder über Wehrüberfälle geleitet. Dabei nimmt das Wasser Luftsauerstoff auf. Bei diesem Verfahrensschritt werden gelöste Gase wie Schwefelwasserstoff, Methan oder Kohlendioxid beseitigt. Gleichzeitig werden durch den Eintrag von Sauerstoff gelöstes Eisen und Mangan als Oxide ausgeflockt. Die sich bildenden Flocken werden in einem anschließenden Filterschritt abgetrennt.

Bei der anschließenden Filtration werden Schwebstoffe, Ausfällungsprodukte und andere Rückstände eliminiert. Je nach Durchlaufgeschwindigkeit des

Wassers unterscheidet man zwischen Langsam- und Schnellfiltern. Im Langsam(sand)filter wird die natürliche Bodenpassage nachgeahmt. Als Filtermaterial dient gewaschener Sand oder Kies. Bei einer Filtergeschwindigkeit von 5-20 cm/h kommt es zur Besiedlung des Filters mit einer adaptierten Bakterienpopulation und so zur Entfernung von unerwünschtem Eisen, Mangan und organischen Stoffen sowie zur Oxidation von Ammonium zu Nitrat. Im Schnellfilter ist die Fließgeschwindigkeit 40-50 mal höher als im Langsam(sand)filter, die Elimination erfolgt zum großen Teil durch mechanische Prozesse (Adsorption, Sedimentation) [Ritter et al., 1997].

Als Filtermaterial werden Stoffe wie Quarzsand, Kies, Blähton, Aktivkohle oder Anthrazit verwendet. Es werden auch Mehrschichtfilter aus zwei oder drei Schichten eingesetzt, um verschiedene Partikelgrößen effektiv zu entfernen. Die Filterbetten müssen in regelmäßigen Abständen mit Luft oder einem Luft/Wassergemisch rückgespült werden.

Die Desinfektion ist bei Trinkwasser dann zwingend notwendig, wenn Krankheitserreger wie Coli-Bakterien, Fäkalstreptokokken oder hohe Koloniezahlen auftreten. Als Desinfektionsmittel können u.a. Chlordioxid, Chlorgas, Natriumhypochlorit oder Ozon eingesetzt werden. Unter bestimmten Voraussetzungen ist auch UV-Bestrahlung möglich. Beim Anwenden von Desinfektionsmitteln sollte aber dem Entstehen von Desinfektionsnebenprodukten wie z.B. Trihalomethan Beachtung geschenkt werden.

3.4.2. Berliner Wasserwerke (WW)

Die Berliner Wasserwerke gewinnen ihr Wasser aus Grundwasser, das neben versickerten Niederschlägen auch infiltriertes Oberflächenwasser enthält. In Berlin ist ein stetig sinkender Wasserverbrauch zu verzeichnen. So förderten im Jahr 1992 noch 15 Wasserwerke insgesamt 290 Mio. m^3 Rohwasser [Pekdeger et al., 1997]. 2001 betrug die Jahresfördermenge 217 Mio. m^3, die mittlere tägliche Förderleistung knapp 600 000 m^3. In den Berliner Haushalten wurden im Jahr 2000 pro Person durchschnittlich 126 L verbraucht. Der Wasserverbrauch der letzten Jahre ist in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Tabelle 3-3 Wasserverbrauch in Berlin in den Jahren 1992-2000 (BWB, 2002)

Jahr	**1992**	**1993**	**1994**	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**	**2000**
Einwohner Berlin (Millionen)	3,466	3,475	3,472	3,471	3,459	3,425	3,399	3,390	3,331
Verbrauch gesamt (Mio m^3)	271	246	247	236	229	234	218	213	213
Verbrauch Haushalte (Mio m^3)	175	165	169	162	161	167	157	154	153
Verbrauch Gewerbe und Industrie (Mio m^3)	40	33	31	30	27	26	24	23	23
Verbrauch Sonstige (Mio m^3)	54	45	43	42	39	37	34	34	34
Verbrauch Umland (Mio m^3)	2,4	3,4	3,0	2,9	2,8	3,6	3,1	2,9	3,2
Haushaltsverbrauch pro Person und Tag (l/Ed)	138	131	134	128	128	129	127	124	126
Gesamtverbrauch pro Person und Tag (l/Ed)	**214**	**195**	**195**	**186**	**181**	**177**	**170**	**167**	**172**

Aufgrund des sinkenden Wasserverbrauchs wurden im Oktober 2001 zwei der 11 bis dahin arbeitenden Wasserwerke, die WW Johannisthal und Jungfernheide, vorübergehend aus dem Versorgungsnetz genommen. Bei den Brunnengalerien dieser beiden Wasserwerken wird aber die Rohwasserförderung zum Zweck der Altlastensanierung und des Grundwassermanagements für die Stadt aufrechterhalten. Die Brunnengalerien beider Wasserwerke fördern weiterhin täglich insgesamt 48 000 m^3 Grundwasser, das in den Teltowkanal bzw. die Spree abgeleitet wird [SenSUT, 2002].

Die Gesamtlänge der Haupt- und Versorgungsleitungen beträgt im Jahr 2001 7800 km [SenSUT, 2002], wobei das Rohrnetz aufgrund unterschiedlicher Höhenlagen in Berlin in mehrere Druckzonen unterteilt ist. Fünf Zwischenpumpwerke und zwei Überpumpwerke sorgen in den Gebieten, die am weitesten von den Wasserwerken entfernt liegen, für ausreichenden Druck [BWB, 1998]. Die Lage der Berliner Wasserwerke, die bis 2001 Berlin versorgten, ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

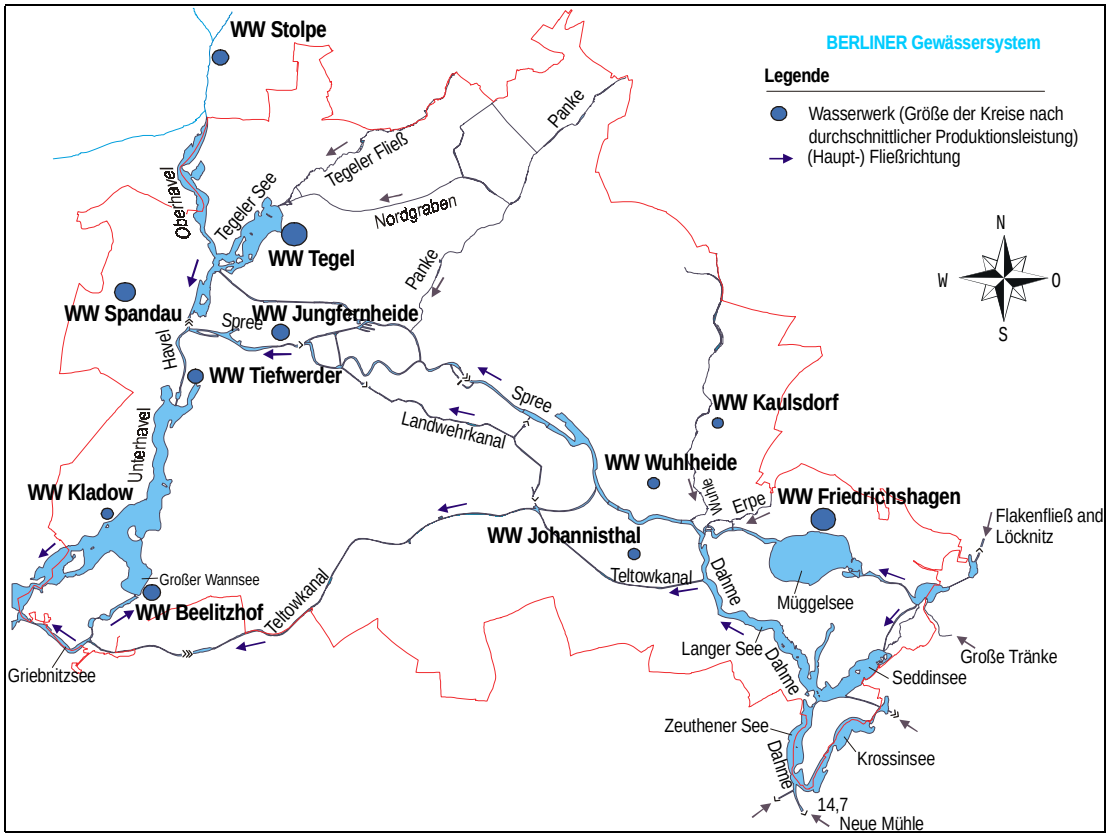


Abbildung 3-4 Lage der Wasserwerke Berlins

Die Trinkwasseraufbereitung in den Berliner Wasserwerken beginnt mit einer Belüftung des Rohwassers, um Eisen und Mangan abzureichern sowie um flüchtige Stoffe wie Schwefelwasserstoff auszutreiben. Es folgt eine Schnellfiltration in Ein- oder Mehrschichtfiltersystemen. Anschließend wird das Produktwasser im Normalfall ohne weitere Desinfektion in das Rohrnetz eingespeist. Bei Rohrbrüchen oder Reparaturarbeiten am Rohrleitungsnetz kann zusätzlich gechlort werden.

Tabelle 3-4 zeigt die maximalen und durchschnittlichen Förderleistungen im Jahr 1997 der einzelnen Wasserwerke.

Tabelle 3-4 Maximale und durchschnittliche Förderleistungen 1997 der Berliner Wasserwerke (nach BWB, 1998)

Wasserwerk	Maximale Förderleistung in m^3/d	Durchschnittliche Förderleistung 1997 in m^3/d
Tegel	250 000	156 000
Friedrichshagen	200 000	125 000
Spandau	160 000	86 000
Beelitzhof	150 000	76 000
Stolpe	120 000	58 000
Tiefwerder	80 000	29 000
Jungfernheide	60 000	51 000
Wuhlheide	35 000	22 000
Kladow	30 000	13 000
Kaulsdorf	30 000	14 000
Johannisthal	23 000	20 000

Die Berliner Wasserbetriebe gewinnen ihr Rohwasser zu 100 % aus Grundwasser. Da die Menge an entnommenem Grundwasser die Rate der natürlichen Neubildung übersteigt, ist eine Anreicherung des Grundwassers mit Oberflächenwasser in Form von Grundwasseranreicherungsanlagen (GWA) oder Uferfiltration (UF) notwendig, um einen ausgeglichenen Grundwasserhaushalt zu erhalten. So wurden von den Berliner Wasser Betrieben drei Grundwasseranreicherungsanlagen eingerichtet. In diesen Anlagen wird in der Nähe der Förderbrunnen Oberflächengewässer in flache Erdbecken, Teiche oder Gräben geleitet und durch Versickerung das Grundwasser angereichert. Zu den natürlichen Sickerbecken gehören neben der Kuhlake im Spandauer Forst die Gewässer der Grunewaldkette, die im Einzugsgebiet der Förderbrunnen liegen. In der Aufbereitungsanlage des WW Spandau wird Wasser der Havel nach einer Flockung und Schnellfiltration zur Versickerung in die Kuhlake, den Kreuzgraben und das angebundene Graben-Teich-System geleitet. Das Seewasser aus dem Tegeler See wird nach der Aufbereitung durch Mikrosiebanlagen auf der Insel Baumwerder und in Saatwinkel versickert. Im WW Jungfernheide wurde Spreewasser geflockt und nach Sedimentation und Filtration über Grundwasseranreicherungs-becken versickert. Im WW Beelitzhof wird Havelwasser für den Schlachtensee in einer Phosphateliminierungsanlage gereinigt und in die Grunewaldseen geleitet. Im Bereich des WW Stolpe wird Havelwasser auf Havelwiesen eingestaut und versickert. In den Grundwasser-

anreicherungsanlagen wurden im Jahr 2000 ca. 51 Mio. m^3 aufbereitetes Oberflächenwasser künstlich zur Versickerung gebracht [SenSUT, 2003].

Ein erheblicher Anteil des von den Berliner Wasserbetrieben geförderten Grundwassers wird durch Uferfiltration gewonnen. In der Nähe der Gewässer befindliche Brunnen verursachen Absenktrichter, in die Wasser aus dem Uferbereich der Havel, Dahme und Spree einströmen. Der Anteil des Uferfiltrats an der Gesamtfördermenge der einzelnen Brunnengalerien ist abhängig von der Entfernung des jeweiligen Brunnen vom Gewässer.

Bis auf das WW Kaulsdorf fördern alle Berliner Wasserwerke einen mehr oder weniger hohen Anteil an angereichertem Grundwasser. Für die einzelnen Wasserwerke beträgt er als Summe von Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung zwischen 60 und 82 % [SenSUT, 2003]. In Tabelle 3-5 sind die abgeschätzten Anteile für die einzelnen Wasserwerke sowie die Oberflächengewässer, aus denen die Anreicherung erfolgt, zusammengestellt [SenSUT, 2003].

Tabelle 3-5 Anteil von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung der Berliner Wasserwerke sowie angrenzende Oberflächengewässer [SenSUT, 2003]

Wasserwerk	Anteil UF in %	Anteil GWA in %	Summe aus UF und GWA in %	Oberflächengewässer
Friedrichshagen	82	--	82	Müggelsee
Wuhlheide	58	--	58	Spree
Johannisthal	62	--	62	Teltowkanal
Kaulsdorf	--	--	--	
Stolpe*	71**		71	Oberhavel
Tegel	54	27	81	Tegeler See
Beelitzhof	66	7	73	Unterhavel/ Teltowkanal
Spandau	30	48	78	Oberhavel
Jungfernheide	52	43	95	Spree
Tiefwerder	61	--	61	Unterhavel
Kladow	68	--	68	Unterhavel

*aus Ziegler, 2001 ** Summe aus UF+GWA

Sind die Oberflächengewässer, die zur Grundwasseranreicherung genutzt werden, beispielsweise durch Klärwerksabläufe oder andere Kontaminations-

quellen belastet, so können Stoffe, die sehr mobil sind und nicht durch die Passage im Erdreich zurückgehalten werden, bis in das Rohwasser der Wasserwerke oder sogar bis ins Trinkwasser gelangen. Bei diesen Stoffen handelt es sich um hydrophile Substanzen, die eine große Persistenz aufweisen. Im Laufe dieser Arbeit soll dieses Verhalten am Beispiel von Arzneimittelrückständen, die über kommunale Abwässer in die Oberflächengewässer und z.T. in das Grundwasser gelangen, eingehend beschrieben werden.

3.5. Eigenwasserversorgung und Grundwasserhaltungen

Neben den Berliner Wasser Betrieben bestehen noch eine Reihe kleinerer Förderanlagen, so genannte Eigenwasserversorgungsanlagen, die für private, meist industrielle oder für öffentliche Einrichtungen Grundwasser fördern. Das Wasser wird als Trink-, Betriebs-, Kühl- und Bewässerungswasser genutzt. Auch bei den Fördermengen zur Eigenwasserversorgung zeigt sich in den letzten Jahren ein Abwärtstrend. So wurden 1989 noch ca. 41,6 Mio. m^3 gefördert, 2000 waren es nur noch 11,4 Mio. m^3 [SenSUT, 2003]. Ca. 40% des geförderten Wassers werden über Einleitungsbrunnen von den Eigenversorgern wieder dem Grundwasserleiter zugeführt [Pekdeger et al., 1997].

Bei Baumaßnahmen können Grundwassererhaltungen durchgeführt werden, bei denen ebenfalls Grundwasser entnommen wird. Dies geschieht je nach Bautätigkeit an unterschiedlichen Standorten und in unterschiedlichen Mengen. Besonders tiefe und große Baumaßnahmen werden oft in der grundwasserschonenden Trogbauweise durchgeführt, bei der nur geringe Restwassermengen gefördert werden müssen. Im Jahre 1999 beträgt das Fördervolumen bei Grundwasserhaltungen ca. 12 Mio. m^3, ein Teil davon wird wieder in den Grundwasserleiter verbracht [SenSUT, 2003].

3.6. Kühlwasserentnahmen und –einleitungen

Vergleicht man die Jahresabflussmengen der Spree und der Havel mit der darin enthaltenen Summe von Einleitungen, so wird die hohe Belastung durch Einleitungen besonders deutlich. Nach SenSUT (2003) beträgt die jährliche Abflussmenge von Spree und Oberhavel im Mittel rund 1,73 Mrd. m^3/a, die

Einleitungssumme (ohne Regenwasser der Trennkanalisation) rund 400 Mio. m³/a. Damit besteht also rund ein Viertel des Abflusses aus Einleitungswasser, wovon ca. 3/4 aus den Abläufen der öffentlichen Großklärwerke stammt.

Kühlwasserentnahmen der Wärmekraftwerke und der Industrie sind mit einer durchschnittlichen Jahressumme von ca. 1,3 Mrd. m³ allein im Westteil der Stadt weitaus höher als das zuvor genannte Einleitungsvolumen.

3.7. Abwasserentsorgung

3.7.1. Funktionsweise von Klärwerken

Im Klärwerk wird das Abwasser von groben Verunreinigungen, von absetzbaren Stoffen, Schwebeteilchen und bestimmten gelösten Verbindungen gereinigt, bevor es in die Oberflächengewässer abgeleitet wird. Zur Reinigung des Abwassers werden physikalische, biologische und zum Teil chemische Verfahren angewendet. In Abbildung 3-5 ist schematisch ein Klärwerk mit drei Aufbereitungsstufen dargestellt.

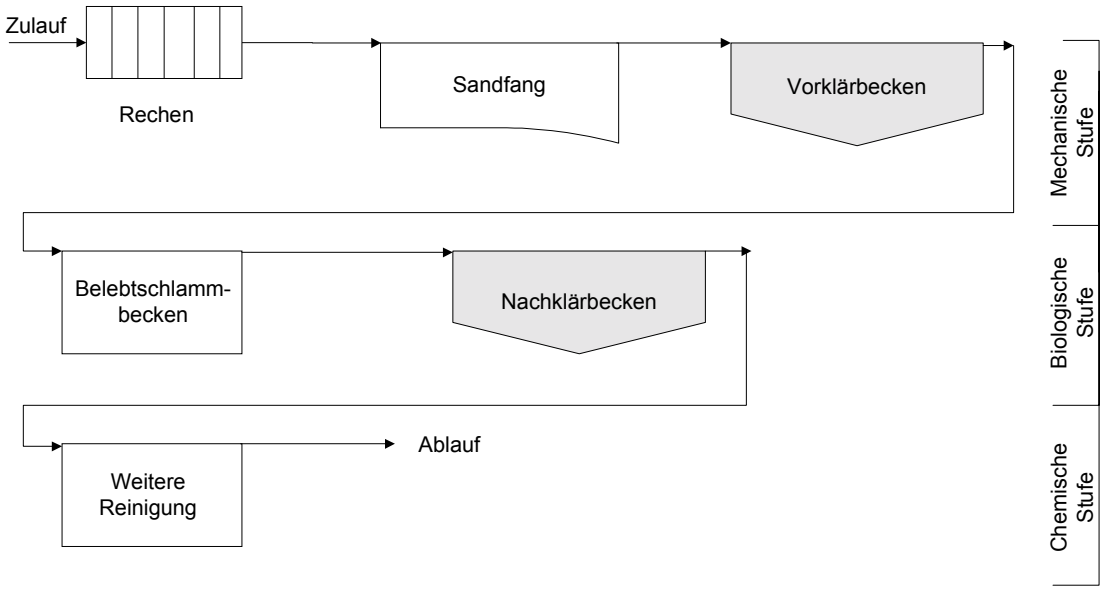


Abbildung 3-5 Schema eines Klärwerkes mit drei Aufbereitungsstufen (nach Bliefert, 1997)

3.7.1.1. Physikalische Stufe

Zu den physikalischen Stufen gehört die Rechenanlage, der Sandfang und das Vorklärbecken. Im Rechen werden sperrige, schwimmende Feststoffe wie Papier, Textilien, Holz und Plastik aus dem Wasser entfernt. Das Rechengut wird in Containern gesammelt und deponiert bzw. verbrannt. Anschließend durchläuft das Wasser den Sandfang. Hier wird die Fließgeschwindigkeit in langen Rinnen auf ca. 30 cm/s reduziert, so dass sich schnell absetzbare feinkörnige, überwiegend mineralische Feststoffe wie Sand, Kies und Steine am Boden absetzen. Die abgesetzten Stoffe werden durch Räumer entgegen der Fließrichtung in einen Trichter geschoben, der Sand wird anschließend gereinigt, entwässert und entsorgt. Der Sandfang kann zusätzlich belüftet sein, um den Auftrieb leichter Teilchen und von Fett zu verbessern, die dann von der Oberfläche abgezogen werden. In den darauf folgenden Absetzbecken der Vorklärung wird die Fließgeschwindigkeit des Wassers weiter reduziert auf ca. 1,5 cm/s. Hier sollen die organischen Stoffe durch Sedimentation abgeschieden werden. Es entsteht so genannter Primärschlamm, der durch Räumer in den Schlammtrichter geschoben und anschließend zur Schlammbehandlung gepumpt wird. An der Wasseroberfläche sammeln sich Schwimmteilchen, die zum größten Teil aus Fett bestehen. Diese werden dann von der Oberfläche geräumt und entfernt.

In der mechanischen Stufe werden ca. 50-60% der Schwebstoffe und ca. 20-40% der den BSB_5 (Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) verursachenden Bestandteile aus dem Abwasser entfernt [Bliefert, 1997].

3.7.1.2. Biologische Stufe

Das mechanisch vorgereinigte Abwasser fließt in die Belebungsbecken der biologischen Reinigungsstufe. Hier werden gelöste organische und auch anorganische Stoffe von verschiedenen Mikroorganismen metabolisiert und so aus dem Abwasser entfernt. Die Bakterien bauen einen Großteil der im Abwasser vorhandenen Stoffe im Rahmen ihres Stoffwechsels ab. Als Reststoffe fallen im Idealfall lediglich die als Schlamm in Flocken akkumulierten Mikroorganismen an. Eine Reihe dieser Stoffwechselprozesse findet im aeroben Milieu statt. Der benötigte Sauerstoff wird durch Rühren und/oder Einblasen von Luft zugeführt. Im Idealfall oxidieren die

Mikroorganismen die organischen Stoffe bis zum Kohlendioxid. In der biologischen Stufe können auch Stoffe wie Phosphate und Stickstoffverbindungen mikrobiell eliminiert werden. Dieser Schritt ist sehr wichtig, um den Nährstoffeintrag in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer zu reduzieren und somit einer Eutrophierung entgegenzuwirken. Die Phosphorentfernung muss, im Gegensatz zur atmosphärischen Stickstoffentfernung, über die Akkumulation von Phosphor in der Festphase und deren kontinuierlichen Abzug erfolgen. Bei der biologischen Phosphor- und Stickstoffeliminierung durchströmt das Abwasser am Anfang der Belebungsbecken eine sauerstofffreie Zone, wo die Vermehrung phosphatspeichernder Bakterien begünstigt wird [Kühnert, 2001]. In einer sauerstoffreichen Zone werden die Phosphorverbindungen durch die Mikroorganismen aufgenommen. Das im Abwasser befindliche Ammonium wird in der sauerstoffreichen Zone durch Mikroorganismen wie *Nitrobacter* und *Nitrosomonas* über Nitrit zu Nitrat oxidiert (Nitrifikation). In einer anoxischen Zone, in der Sauerstoff nur in gebundener Form vorliegt, wird Nitrat dann zu molekularem Stickstoff reduziert (Denitrifikation). Dieser Prozess resultiert daraus, dass bestimmte Mikroorganismen wie beispielsweise *Thiobacillus denitrificans* oder *Pseudomonas denitrificans* bei Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff in der Lage sind, den im Nitrat gebundenen Sauerstoff zum Abbau von Kohlenstoffverbindungen zu nutzen (auch als Nitratatmung bezeichnet). Vorraussetzung ist aber die Anwesenheit von leicht abbaubaren organischen Verbindungen. Aus diesem Grund ist die Denitrifikation der aeroben Nitrifikation vorgeschaltet, da am Anfang der biologischen Stufe noch mehr leicht abbaubare Verbindungen im Abwasser vorhanden sind. Das in der sauerstoffhaltigen Zone gebildete Nitrat muss über eine Schlammrückführung der vorgeschalteten anoxischen Zone zugeführt werden. Das Fließschema einer kombinierten biologischen Phosphor- und Stickstoffelimination ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

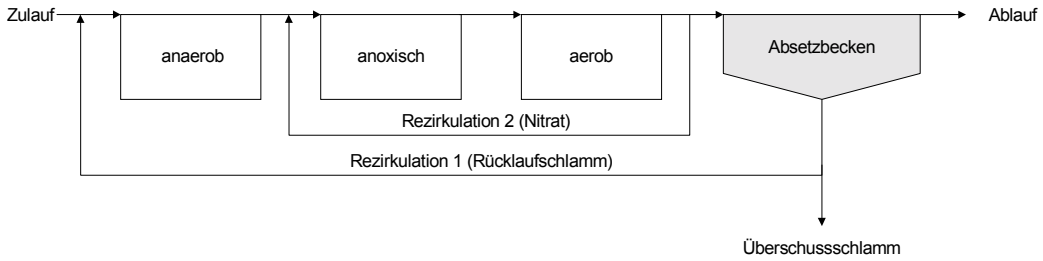


Abbildung 3-6 Schema der kombinierten biologischen Phosphor- und Stickstoffelimination (nach Kühnert, 2001)

Das Wasser-Schlammgemisch gelangt nach den Belebungsbecken in die Absetzbecken der Nachklärung. Hier wird der belebte Schlamm vom gereinigten Abwasser (Klarwasser) durch Sedimentation getrennt. Der abgesetzte Schlamm wird zusammengeschoben und zu einem bestimmten Teil wieder in die Belebungsbecken gefördert, um dort die Anzahl der Mikroorganismen konstant zu halten. Durch die Vermehrung der Mikroorganismen entsteht so genannter Überschussschlamm. Dieser wird zusammen mit dem in der Vorklärung anfallenden Primärschlamm der Schlammbehandlung zugeführt.

3.7.1.3. Chemische Stufe

Als Teil der chemischen Stufe können verschiedene Verfahren zusammengefasst werden, die einer weiteren Reinigung des Abwassers dienen. Hierzu zählen Flockung und anschließende Fällung, oxidative Entfernung noch verbleibender organischer Bestandteile durch Zugabe von z.B. Wasserstoffperoxid oder Adsorption an Aktivkohle.

Eine Fällung wird häufig zur Entfernung von Phosphaten durchgeführt. Diese werden z.B. mit Eisensalzen, Aluminiumsalzen oder Kalk gefällt. Auf diese Weise können ca. 90% der Phosphate aus dem Abwasser entfernt werden. Nachteilig sind hierbei die höheren Betriebskosten durch den anfallenden Chemikalienverbrauch, die Aufsalzung des Vorfluters durch das Fällungsanion sowie die erhöhte Überschussschlammproduktion [Kühnert, 2001].

3.7.1.4. Schlammbehandlung

Die anfallenden Mengen an Primär- und Überschussschlamm können auf verschiedene Wege entsorgt werden.

Eine Variante ist die Verbrennung des Schlammes, der eine Entwässerung und Trocknung vorausgeht. Die bei der Verbrennung entstehenden Rauchgase werden in Elektrofiltern entstaubt. In einer weitergehenden Rauchgasreinigung werden die schädlichen Inhaltsstoffe weitestgehend zurückgehalten. Diese Schlammbehandlung reduziert das Volumen des anfallenden Schlamms auf das kleinstmögliche Restprodukt Asche. Die entstehende Wärme wird im Klärwerk genutzt.

Eine andere Variante der Schlammverwertung ist die Ausfaulung. Hierbei wandeln Saprophyten hochmolekulare organische Stoffe unter anaeroben Bedingungen in H_2S, CO_2 und Zwischenprodukte wie Alkohol und organische Säuren um, die dann Methanbakterien zugeführt werden. Es entsteht ein methanhaltiges Heizgas, das im Klärwerk zur Energieversorgung eingesetzt wird. Der Faulprozess wird über 20-30 Tage bei einer optimalen Temperatur von 36°C geführt. Der ausgefaulte Schlamm wird weiter entwässert und anschließend deponiert oder verbrannt.

3.7.2. Berliner Klärwerke

Das in Berlin und dem nahen Umland anfallende Abwasser wird in sieben Klärwerken gereinigt. Die folgende Tabelle 3-6 gibt eine Übersicht darüber, welche der beschriebenen Verfahrensschritte in den verschiedenen Berliner Klärwerken angewendet werden.

Tabelle 3-6 Reinigungsstufen der verschiedenen Berliner Klärwerke (nach BWB, 2002)

	RUH	WAS	FAL	SCHÖ	STA	MÜH	WAN
Mechan. und biol. Reinigung	+	+	+	+	+	+	+
Biol. Phosphorentfernung	+	+	z.T.**	+	+	z.T.**	+
Biol. Nitrifikation	+	+	z.T.**	+	+	+	+
Biol. Denitrifikation	+	+	-	+	+	+	+
Chem. Phophorentfernung	b.B.*	b.B.*	+	b.B.*	b.B.*	+	b.B.*
Schlammbehandlung Faulung	-	+	+	+	+	+	+
Verbrennung	+	-	-	-	-	-	-

* bei Bedarf ** zum Teil

Die Lage der Klärwerke sowie die Einleitungsstellen der geklärten Abwässer in die Vorfluter sind in Abbildung 3-7 dargestellt.

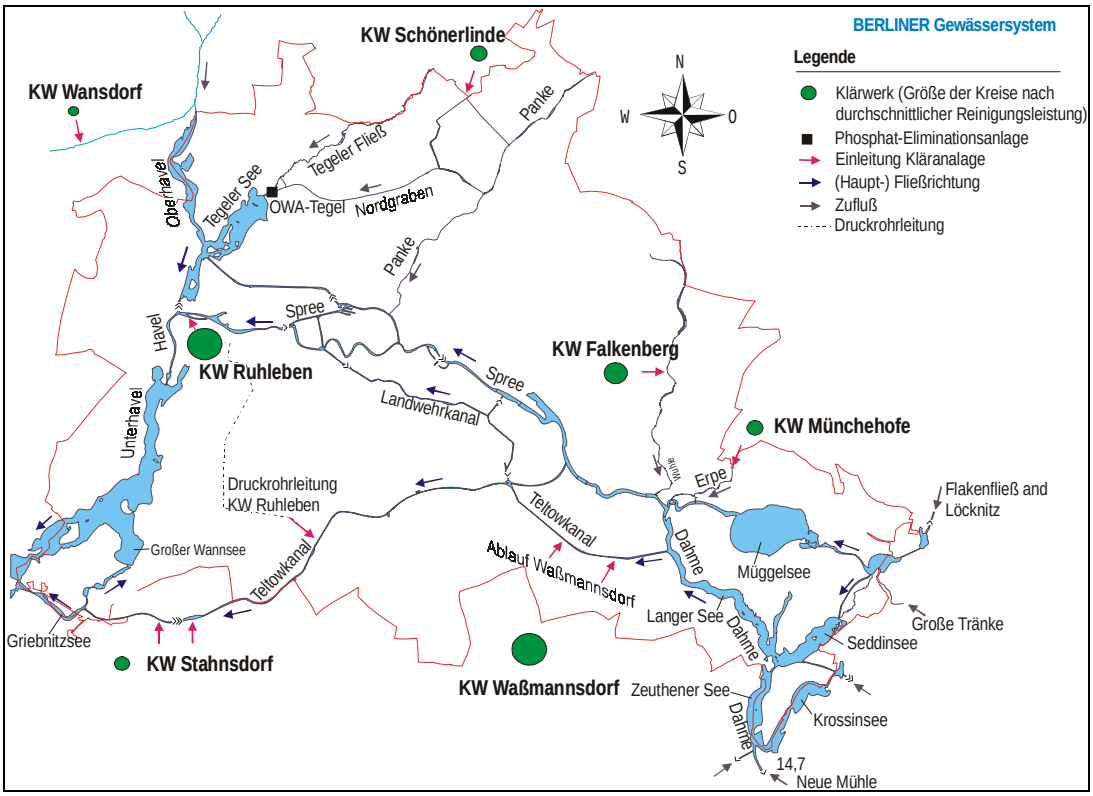


Abbildung 3-7 Lage der Berliner Klärwerke und Einleitungsstellen in die Oberflächengewässer

Die Berliner Wasser Betriebe haben im Jahr 2001 in den sieben Klärwerken insgesamt 244 Mio. m³ Abwasser gereinigt, wovon ca. 20 Mio. m³ Regenwasser war, das über die Mischkanalisation in die Klärwerke abgeleitet wurde. Die Abwassermenge aus dem Umland betrug 26 Mio. m³ [SenSUT, 2002].

Wie Tabelle 3-7 zu entnehmen ist, sind Ruhleben und Waßmannsdorf die beiden Klärwerke, die die größten Mengen des in Berlin und im nahen Umland anfallenden Abwassers reinigen. Die Kapazität von Waßmannsdorf soll weiter erhöht werden, da das Abwasser vom KW Falkenberg über eine Druckrohrleitung nach Waßmannsdorf gepumpt und das KW Falkenberg geschlossen werden soll.

Tabelle 3-7 Zulaufmengen der Berliner Klärwerke im Jahr 2000 (nach BWB, 2002)

Klärwerk	Zulaufmengen 2000 bei Trockenwetter in m³/d
Ruhleben (RUH)	207 600
Waßmannsdorf (WAS)	152 400
Falkenberg (FAL)	94 700
Schönerlinde (SCHÖ)	67 500
Stahnsdorf (STA)	52 500
Münchehofe (MÜH)	43 200
Wansdorf (WAN)	39 000

Berlin ist in Entwässerungsgebiete aufgeteilt, die nach Flussläufen und Schifffahrtskanälen ausgerichtet sind und den unterschiedlichen Höhenverhältnissen folgen. Die Abwasserkanäle führen zu einem Pumpwerk, das in diesen Gebieten im Kanalsystem am tiefsten Punkt gelegen ist. Von dort wird das Abwasser über 1000 km Druckrohrleitungen zu den Klärwerken gepumpt.

In Tabelle 3-8 sind die Vorfluter der einzelnen Klärwerke sowie die im Abstrombereich der Abläufe nächst gelegenen Wasserwerke aufgeführt.

Tabelle 3-8 Vorfluter der Berliner Klärwerke und die im Abstrombereich der Abläufe nächst gelegenen Wasserwerke (UF: Uferfiltration, GWA: Grundwasseranreicherung, --: Grundwasser nicht künstlich angereichert)

Klärwerk	Vorfluter	Im Abstrombereich nächst gelegene Wasserwerke
Ruhleben	Apr.-Sep. -> Teltowkanal -> Unterhavel Okt.-Mrz. -> Spree -> Oberhavel	Beelitzhof (UF, GWA) Tiefwerder (UF), Spandau (GWA, UF)
Waßmannsdorf	Teltowkanal -> Unterhavel	Johannisthal (UF), Beelitzhof (UF,GWA)
Falkenberg	Wuhle -> Spree	Wuhlheide (UF), Kaulsdorf (-)
Schönerlinde	Nordgraben -> Tegeler See Panke -> Spree	Tegel (UF, GWA) Jungfernheide (UF, GWA)
Stahnsdorf	Teltowkanal -> Unterhavel	Beelitzhof (UF, GWA)
Münchehofe	Erpe -> Spree	(Friedrichshagen (UF))*
Wansdorf	Havelkanal	--

* Das Uferfiltrat des Wasserwerkes Friedrichshagen wird in der Hauptsache aus dem Müggelsee und nicht aus der Erpe gewonnen.

Das Klärwerk Ruhleben leitet nur im Sommerhalbjahr sein geklärtes Abwasser über eine 15 km lange Druckrohleitung in den im Süden Berlins gelegenen Teltowkanal ein. Im Winter wird das geklärte Abwasser über den Ruhlebener Altarm in die Spree geleitet. Diese jahreszeitlich differenzierte

Ableitung ist notwendig, um während der Badesaison im Sommer an den Badestätten der Unterhavel und des Großen Wannsees Richtlinien zur Badewasserqualität [EG-Badegewässerrichtlinie, 1976] aus mikrobiologischer Sicht einhalten zu können. Wie in Tabelle 3-8 und Abbildung 3-7 ersichtlich, liegen mehrere Berliner Wasserwerke unmittelbar im Abstrombereich der Abläufe der Kläranlagen. Wie bereits in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, besteht durch die Anwendung der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung an stark mit Abwasser belasteten Oberflächengewässern die Gefahr der Kontamination des Grundwasserleiters mit abwasserbürtigen, polaren und persistenten Verbindungen. Am Beispiel von Arzneimittelrückständen wird die Kreislaufführung im Berliner Gewässersystem in den späteren Kapiteln dieser Arbeit verdeutlicht.

4. Monitoring des Berliner Wasserkreislaufes auf Arzneimittelrückstände

Im Juni 2000 wurde in Kooperation mit der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie (SenSUT) ein Monitoring-programm zur Erfassung der Belastungssituation der Berliner Gewässer mit Arzneimittelrückständen begonnen. Die Zielstellung dieses Programms, das bis Juni 2002 durchgeführt wurde, war eine langfristige und wiederholte Vermessung der Konzentrationen von Arzneimittelrückständen an verschiedenen Stellen im Berliner Flusssystem. Daraus folgend wurden anhand der Durchflussdaten an den Probenahmetagen die Frachten berechnet, die sich im Berliner Gewässersystem befinden bzw. durch Berlin eingebracht werden. Parallel zu diesen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit den Berliner Wasser Betrieben ab Dezember 2000 bis Juni 2002 die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke sowie die geklärten Abwässer der Berliner Klärwerke auf Arzneimittelrückstände untersucht. Über die jeweiligen Produktionsmengen der Wasserwerke bzw. Ablaufmengen der Klärwerke konnte auch hier eine Berechnung der Frachten an Arzneimittelrückständen durchgeführt werden.

Durch die parallele Probennahme in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufes sollten die Zusammenhänge der Mengen von Arzneimittelrückständen in den Klärwerksabläufen, deren Einflüsse auf die Oberflächengewässer und, wenn vorhanden, auf die Wasserwerke dargestellt werden. Aus den berechneten Frachten sollte eine Bilanzierung der Arzneimittelrückstände erfolgen, die den Eintrag durch das urbane System Berlin in die aquatische Umwelt aufzeigt.

4.1. Auswahl der Probenahmestellen in den Oberflächen-gewässern

Die Auswahl der Probenahmestellen in den Berliner Oberflächengewässern erfolgte nach verschiedenen Gesichtspunkten. Zum einen sollten die Zu- und Abflüsse Berlins untersucht werden, um die Mengen an Arzneimittel zu erfassen, die bereits nach Berlin eingetragen werden bzw. Berlin mit der Havel verlassen. Weiterhin sollte durch die Auswahl der Probenahmestellen

der Einfluss der Berliner Klärwerke auf die Oberflächengewässer überprüft werden. Letztendlich war auch zu beachten, dass die Anzahl der Proben die analytischen Kapazitäten nicht übersteigt.

Die Probenahme erfolgte alle drei Monate an 15 Orten als Schöpfprobe in 0,5 m Gewässertiefe durch den BBGes (Berliner Betrieb für Zentrale Gesundheitliche Aufgaben). Zusätzlich wurde über einen Zeitraum von zehn Monaten an drei Messstationen jeden Monat eine 24 h Mischprobe untersucht. In Abbildung 4-1 sind die in dem Monitoring untersuchten Probenahmestellen dargestellt.

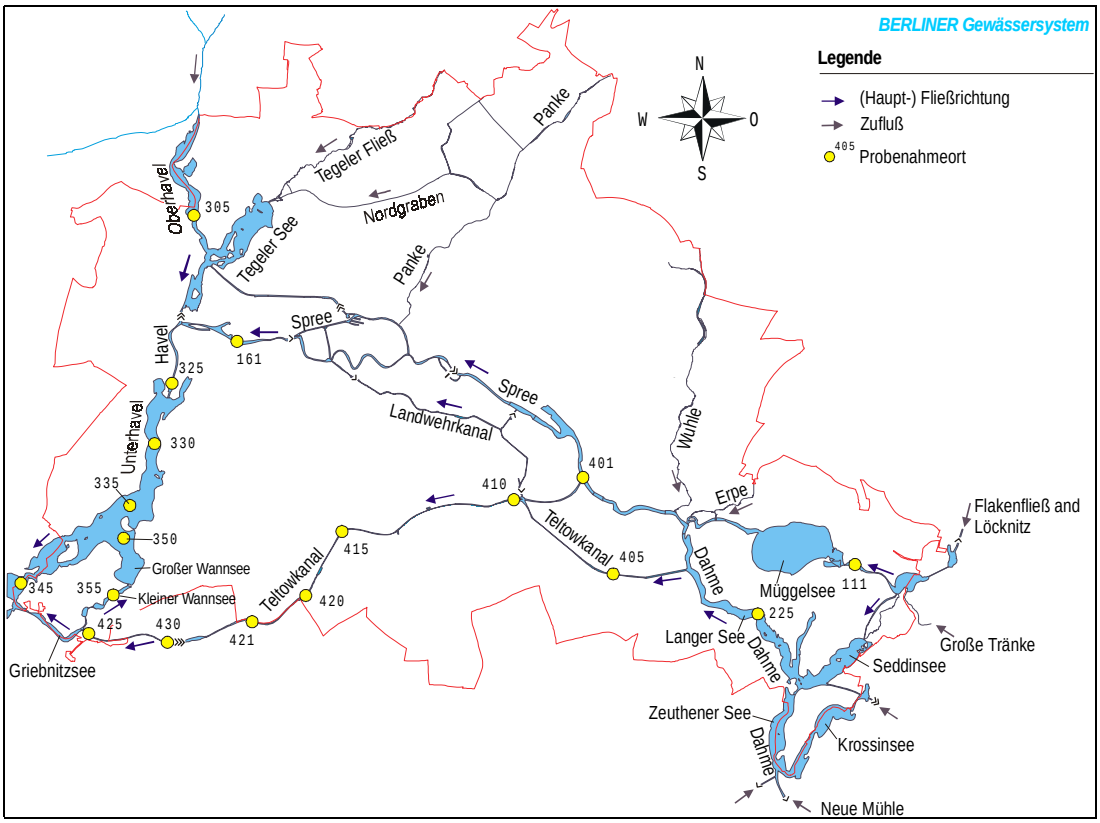


Abbildung 4-1 Probenahmestellen in den Oberflächengewässern Berlins

Um die Frachten der Arzneimittelrückstände zu bestimmen, die nach Berlin eingetragen werden, wurde als Zulauf der Messpunkt 225 in der Dahme und der Messpunkt 305 in der Oberhavel ausgewählt. Als weiterer Zulauf wurde als 24 h Mischprobe der Messpunkt 111 in der Müggelspree beprobt.

Die Frachten, die Berlin über die Havel verlassen, werden zum einen in der Unterhavel am Messpunkt 345 erfasst. Ein weiterer Teil verlässt Berlin vom Teltowkanal kommend über den Griebnitzsee in Richtung Südwesten. Im

Griebnitzsee war aus logistischen Gründen im Rahmen des Monitorings keine Probenahme möglich. Daher wurde zur Berechnung der Frachten in diesem See der Anteil, der vom Teltowkanal über den Kleinen Wannsee (355) in den Großen Wannsee gelangt, von den Frachten, die am westlichen Ende des Teltowkanals bestimmt wurden, abgezogen. Als stark belastetes Oberflächengewässer wurde der Teltowkanal über die gesamte Länge von Ost nach West an insgesamt sieben Stellen beprobt, wobei an der Stelle 421 eine 24 h Mischprobe untersucht wurde. In den Teltowkanal leiten je nach Jahreszeit bis zu drei Klärwerke ihre gereinigten Abwässer ein. Die Unterhavel wurde neben der 345 noch an vier weiteren Stellen beprobt. Zusätzlich wurde ein Messpunkt im Britzer Verbindungskanal (401) und ein Messpunkt in der Spree als 24 h Mischprobe bei Sophienwerder (161) untersucht.

Die genauen Daten der Messstellen sind Anhang - A aufgeführt.

4.2. Wasserwerke

Parallel zu den Beprobungen der Oberflächengewässer wurden von Dezember 2000 bis Juni 2002 die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke bepropt und auf Arzneimittelrückstände analysiert. Die Probenahme erfolgte alle drei Monate durch die Berliner Wasserbetriebe und wurde möglichst zeitnah zu den Oberflächenwasserbeprobungen durchgeführt. Die untersuchten Wasserwerke sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Von den anfänglich 11 Wasserwerken wurden ab Dezember 2001 nur noch 9 bepropt, da die Wasserwerke Jungfernheide und Johannisthal ab diesem Zeitpunkt nicht mehr am Berliner Versorgungssystem angeschlossen waren (siehe Abschnitt 3.4.2).

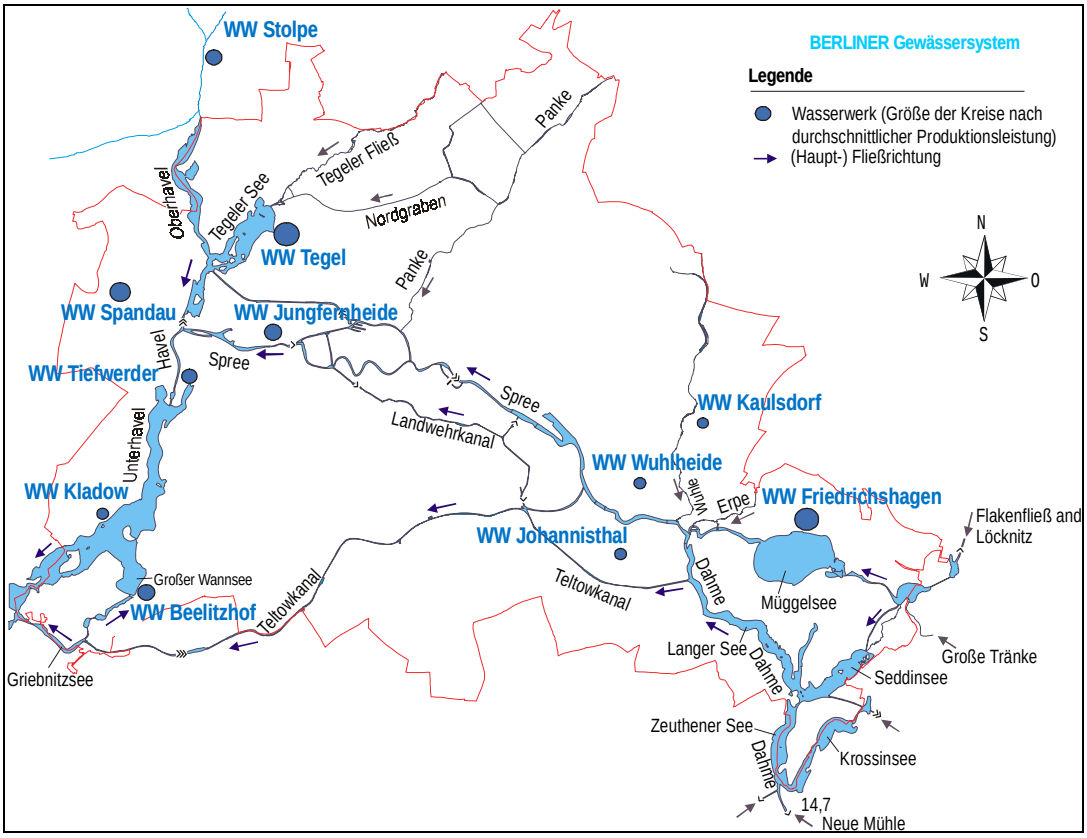


Abbildung 4-2 Im Rahmen des Monitorings beprobte Wasserwerke Berlins

4.3. Klärwerke

Parallel zu den Oberflächen- und Trinkwasserbeprobungen wurden ab Dezember 2000 alle drei Monate von den Berliner Wasserbetrieben verschiedene Berliner Klärwerke bepropt, um die Frachten abzuschätzen, die über die Klärwerksabläufe in die Oberflächengewässer gelangen. Leider war aus organisatorischen Gründen nicht an allen Probenahmezeitpunkten die Beprobung aller Berliner Klärwerke möglich. Es wurde aber angestrebt, möglichst die kapazitätsstärksten Anlagen zu erfassen. Die Probenahmedaten der Klärwerke sind in Anhang - B zusammengefasst. Abbildung 4-3 zeigt die Lage der im Rahmen des Monitorings beprobten Klärwerke.

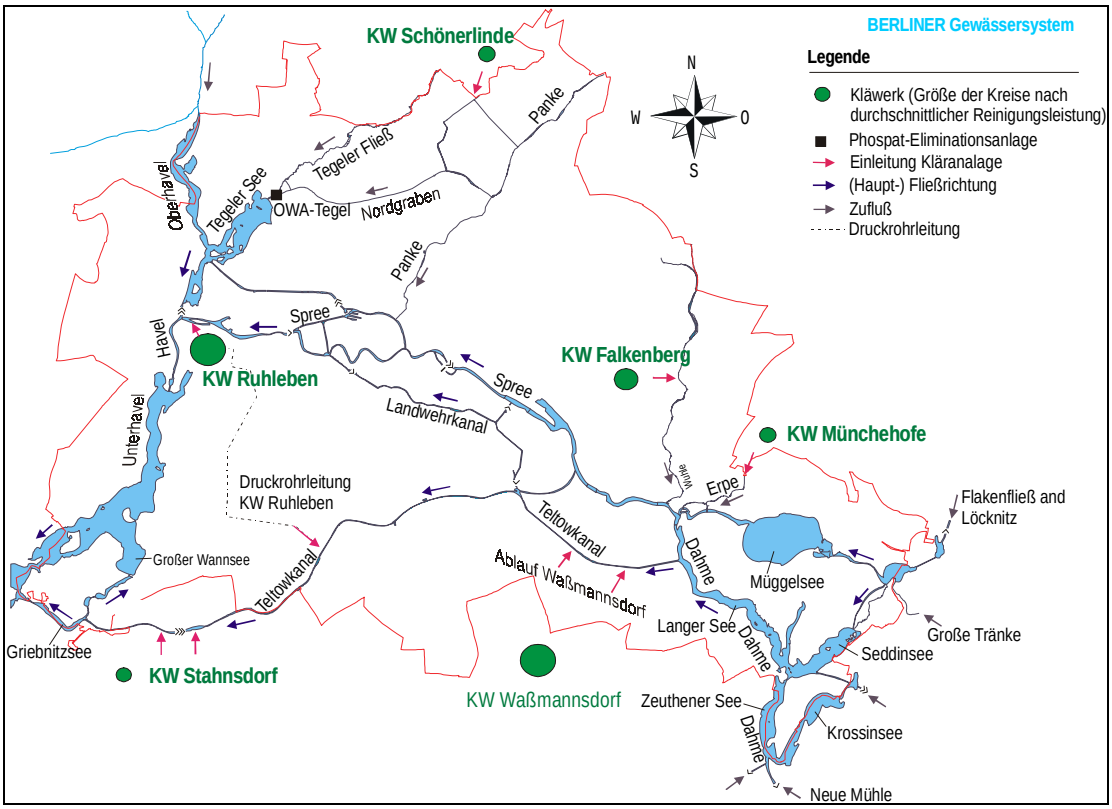


Abbildung 4-3 Im Rahmen des Monitorings beprobte Klärwerke Berlins

4.4. Auswahl der untersuchten Arzneimittelrückstände

Das breite Spektrum der zugelassenen Pharmaka erforderte eine Auswahl der zu untersuchenden Wirkstoffe und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach verschiedenen Kriterien eingeschränkt. Die verordneten Wirkstoffmengen einiger pharmazeutischer Produkte erreichen Größenordnungen von einigen hundert Tonnen pro Jahr und deuten aufgrund der Umsatzmengen auf eine mögliche Umweltrelevanz dieser Verbindungen hin. Die verordneten Jahresmengen 2001 der in dem Monitoringprogramm untersuchten Substanzen, die in Tabelle 4-1 zusammengefasst sind, basieren auf den kassenärztlichen Verordnungen und den Tagesdosen der einzelnen Stoffe. Hierbei sind jedoch nicht die so genannten „Over-the-Counter“ Produkte, also frei verkäufliche Präparate, sowie die in Krankenhäusern verabreichten Pharmaka erfasst, so dass der absolute jährliche Verbrauch einzelner Wirkstoffe erheblich höher sein kann, als in Tabelle 4-1 angegeben. Für die Auswahl des Analysenspektrums wurden weiterhin Substanzen gewählt, die bereits in Umweltproben nachgewiesen wurden oder bei denen bekannt war, dass sie über Altlasten in das Berliner Gewässersystem

gelangen. Neben den Arzneimittelrückständen wurden, wie in Tabelle 4-1 angegeben, einige andere wasserlösliche organische Rückstände analysiert, wobei es sich um Herbizide, Insektizidmetaboliten sowie um den Metaboliten eines Korrosionsschutzmittels handelt.

Tabelle 4-1 Übersicht der in dem Monitoringprogramm untersuchten Verbindungen sowie die aus den Verordnungen der Definierten Tagesdosis (DDD) 2001 (Schwabe & Paffrath, 2001) und den Tagesdosen (Rote Liste, 2001) berechneten Jahresmengen 2001 (nach Mechlinski, 2002)

Indikations-gruppe	Wirkstoff	Verordnungen DDD 2001 [Mio.]	Tagesdosis [mg]	Jahresmenge [t]
Analgetika/ Antiphlogistika	AMDOPH[a] (Metabolit)*	k.A.	k.A.	
	Diclofenac	476,1	50 - 150	23,8 - 71,4
	Fenoprofen	k.A.	k.A.	
	Ibuprofen	125,2	1000	125,2
	Indometacin	27	100	2,7
	Ketoprofen	0,6	150	0,1
	Meclufenaminsäure	k.A.	k.A.	
	Mefenaminsäure	k.A.	k.A.	
	Naproxen	2,3	500 – 1000	1,2 - 2,4
	Phenacetin	k.A.	k.A.	
	Propyphenazon*	5,5	1200 – 2400	6,6 - 13,2
	Tolfenaminsäure	k.A.	k.A.	
Antiepileptika	Carbamazepin	66,6	200 - 1200	13,3 - 79,9
	Primidon	6	1250	7,5
Lipidsenker	Bezafibrat	43,6	600	26,2
	Clofibrinsäure (Metabolit)	k.A.	k.A.	
	Fenofibrat	52,7	200	10,5
	Fenofibrinsäure (Metabolit)	k.A.	k.A.	
	Gemfibrozil	4,7	900	4,2
Tranquillantien	Oxazepam	25,2	50 - 100	1,3 - 2,6
Vasodilatator	Pentoxifyllin	64,7	800 - 1200	51,8 - 77,6
Sonstige organische Rückstände	Mecoprop			
	2,4-D[b]			
	MCPA[c]			
	Bentazon			
	o,p´-DDA[d]			
	p,p´-DDA[d]			
	Dichlorprop			
	NPS[e]			

[a] 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid
[b] 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure
[c] (4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure
[d] 2,2-Bis(chlorphenyl)essigsäure
[e] N-(Phenysulfonyl)sarcosin
* gelangt z.T. oder vollständig über Altlasten in das Gewässersystem (siehe Reddersen et al., 2002)

Auch die Pharmakokinetik (Resorption, Verteilung, Biotransformation, Ausscheidung) spielt eine wichtige Rolle für die Umweltrelevanz einzelner Arzneimittel. Untersucht man Umweltproben auf die ursprünglich eingesetzten Arzneimittel und nicht auf deren Metabolite, so ist bei der Betrachtung der

Pharmakokinetik vor allem der Anteil des Arzneimittels wichtig, der vom Körper nicht resorbiert und demnach in seiner Ursprungsform wieder ausgeschieden wird. Die Ursprungssubstanz kann aber auch nach der Resorption nachgewiesen werden, wenn die Substanz im Körper entweder unverändert wieder ausgeschieden wird oder die Ursprungssubstanz im Körper nur konjugiert wird. Diese Konjugate sind nach Ausscheidung leicht wieder spaltbar.

Der Anteil des Arzneimittels, der vom Körper resorbiert wird, hängt sehr stark von seiner Applikationsform ab. Ein eindrucksvolles Beispiel bildet hier das Analgetikum Diclofenac. Diese Substanz wird oral, rektal, intravenös oder dermal verabreicht. Die Resorptionsraten sind jeweils sehr unterschiedlich. So gelangen bei intravenöser Applikation 100 % in den Blutkreislauf, während bei oraler/ rektaler Applikation 99 % und bei dermaler Applikation nur 5-10 % resorbiert werden. Nach der Resorption wird ein geringer Anteil an Diclofenac unverändert ausgeschieden (1 %) und ein weiterer kleiner Teil (5-10 %) konjugiert ausgeschieden. Der nicht resorbierte Anteil von Diclofenac, der als Salbe aufgetragen wird (90-95 %), gelangt vermutlich über die Wäsche bzw. nach Waschen des Körpers ins Abwasser oder nach Abwischen der Salbe mit Papier in den Müll. Da Diclofenac in Voltaren®-Schmerzsalben eine verbreitete Anwendung findet, lässt sich aufgrund der Pharmakokinetik dieser Substanz vermuten, dass von dem in Umweltproben nachgewiesenen Diclofenac ein großer Teil aus diesen Salben stammt [Feldmann et al., 2003].

In der folgenden Tabelle 4-2 sind die Biotransformationsdaten der in dieser Arbeit untersuchten Arzneimittel zusammengestellt. Hier ist neben der Resorptionsrate und der Bioverfügbarkeit zusammengestellt, inwiefern die Substanz nach Resorption unverändert, unverändert konjugiert bzw. metabolisiert ausgeschieden wird.

Tabelle 4-2 Biotransformationsdaten der untersuchten Arzneimittel

Substanz	Resorption in %	Bioverfügbarkeit in %	Ausscheidung des resorbierten Anteils in %			Literatur
			Unverändert	Unv. Konj.	Metabolite	
Diclofenac	100*	60	+ (1)	+ (5-10)	+++	Forth et al., 2001, Beyer 1990, Fachinfo, 2002, Roth & Fenner 2000, Ries et al., 1978
Fenoprofen	k.A.	k.A.	+ (<1,5)	+++ (40-50)	+++	Pfeifer 1975-1983
Ibuprofen	~100	>80	(+)	+ (0-12)	+++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Fachinfo, 2002, Davis 1998
Indometacin	100	100	++ (~20)	++ (34)	++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Ketoprofen	100	>95	(+)	++	++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983
Mefenaminsäure	k.A.	k.A.	k.A.	+ (6)	+++	Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Naproxen	100	100	+ (1)	++ (25)	++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983
Phenacetin	k.A.	k.A.	(+) (0,04)	--	+++	Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Propyphenazon	k.A.	>90	(+)	(+)	+++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Tolfenaminsäure	k.A.	k.A.	k.A.	(+)	+++	Sidelmann et al. 1997
Carbamazepin	85	>70	+ (<1)	--	+++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Primidon	k.A.	>90	++ (31-42)	--	++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983
Bezafibrat	k.A.	>90	+++ (50)	++ (22)	++	Forth et al., 2001, Beyer 1990
Clofibrinsäure	100	>95	+	+++	++	Forth et al., 2001, Beyer 1990
Gemfibrozil	100	95	+	k.A.	+++	Forth et al., 2001, Parke 1988
Oxazepam	k.A.	>90	++ (19)	+++ (56)	+	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990
Pentoxifyllin	k.A.	30	+ (<1)	--	+++	Forth et al., 2001, Pfeifer 1975-1983, Beyer 1990

* bei intravenöser Applikation, + gering ,++ mittel, +++ hoch k.A. keine Angabe

Die für das Monitoringprogramm ausgewählten Arzneimittel gehören fünf Indikationsgruppen an und werden im Folgenden detailliert dargestellt.

4.4.1. Analgetika/ Antiphlogistika

Ein großer Teil der untersuchten Stoffe gehört der Gruppe der Analgetika/ Antiphlogistika an. Analgetika sind Substanzen zur Behandlung von Schmerzen. Verschiedene dieser Substanzen haben gleichzeitig entzündungshemmende (Antiphlogistika) oder fiebersenkende (Antipyretika) Eigenschaften und werden vor allem zur Behandlung von rheumatischen Krankheiten eingesetzt. In der Literatur gibt es aufgrund dieser Überschneidungen keine einheitliche Einteilung in bestimmte Indikationsgruppen. Nach Schwabe & Paffrath (2001) haben Analgetika und Antiphlogistika mit je 79 bzw. 122 Präparaten einen bedeutenden Anteil an den 2500 verordnungsstärksten Arzneimitteln. So befindet sich diese Gruppe mit 87,5 Mio. verordneten Packungen pro Jahr auf Platz eins der am häufigsten verordneten Indikationsgruppen des Jahres 2000. Die Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Analgetika/ Antiphlogistika ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

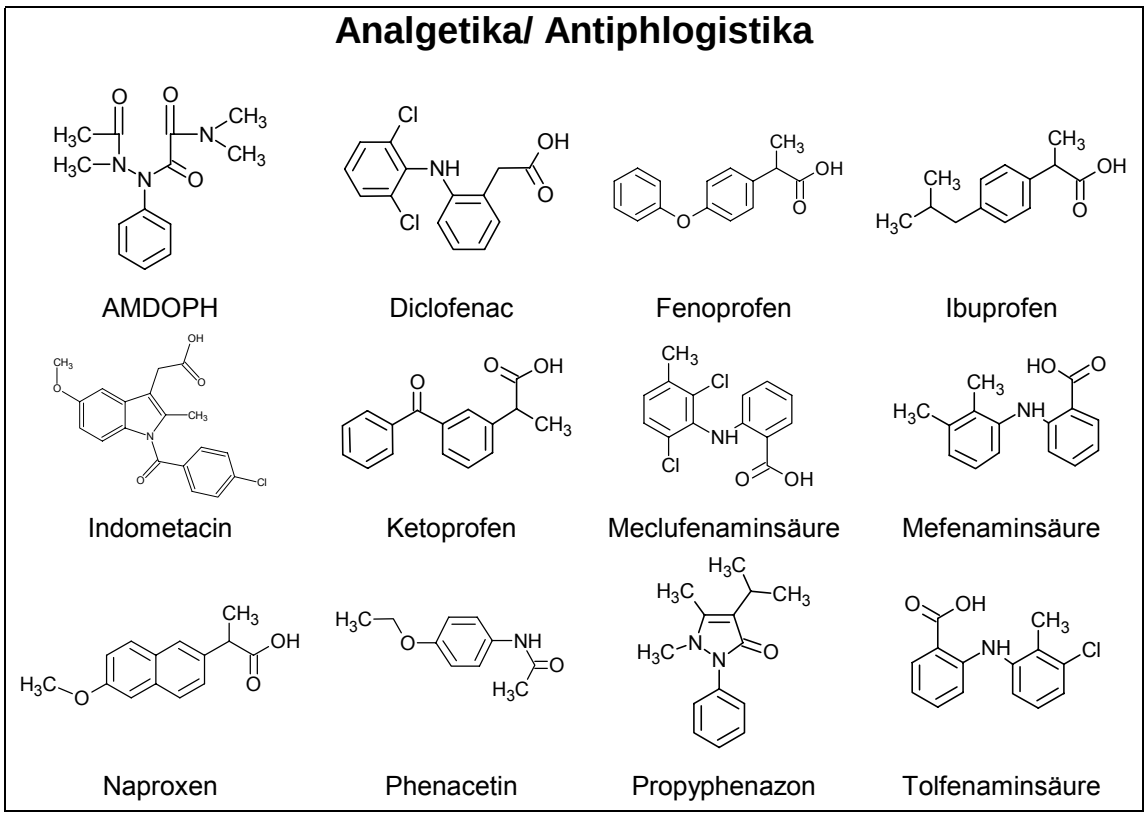


Abbildung 4-4 Strukturformeln der untersuchten Analgetika/ Antiphlogistika

Die Wirkstoffe der nicht-steroidalen Analgetika setzen sich dabei aus verschiedenen Derivaten zusammen. Dies sind Derivate der Salicylsäure (Acetylsalicylsäure), des Anilins (Phenacetin, Paracetamol), der Anthranilsäure (Meclufenaminsäure, Mefenaminsäure, Tolfenaminsäure), des Pyrazols (Phenazon, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon), der Arylessigsäure (Diclofenac), der Arylpropionsäure (Ibuprofen, Naproxen, Fenoprofen, Ketoprofen) und der Indolessigsäure (Indometacin). Die Substanz Diclofenac, ein Arylessigsäurederivat, wurde im Jahr 2000 in fast 60 % aller Anwendungen nicht-steroidaler Analgetika eingesetzt. Die meisten nicht-steroidalen Analgetika haben zusätzlich auch antiphlogistische (entzündungshemmende) und antipyretische (fiebersenkende) Eigenschaften. Ausnahmen bilden dabei die Derivate des Anilins und des Pyrazols, die nur analgetische und antipyretische Wirkungen besitzen [Forth et al., 2001]. Tolfenaminsäure wird in der Tiermedizin eingesetzt. Phenacetin und Dimethylaminophenazon sind in Deutschland nicht mehr zugelassen. Ersteres ist in Kombinationspräparaten häufig durch seinen Metaboliten Paracetamol ersetzt wurden. Bei AMDOPH (1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid) handelt es sich um einen Metaboliten von Dimethylaminophenazon, der im Berliner Raum identifiziert und im Grundwasser nachgewiesen wurde [Reddersen et al., 2002].

4.4.2. Antiepileptika

Die Antiepileptika werden zur symptomatischen Behandlung verschiedener Epilepsieformen eingesetzt [Möhle et al., 1999]. Bei den Antiepileptika fallen fast die Hälfte der Verordnungen auf Carbamazepin. Der bevorzugte Einsatz beruht dabei auf der sehr guten antiepileptischen Wirkung und den stimmungsaufhellenden bzw. antriebssteigernden Effekten, die durch die Strukturverwandtschaft des Carbamazepin mit den tricyclischen Antidepressiva bewirkt werden. Zusätzlich wird der Wirkstoff zur Therapie von Trigeminusneuralgie (Gesichtsschmerz, durch den dreiteiligen Gesichtsnerv ausgelöst) und bei Alkoholentzugssyndromen eingesetzt.

Primidon gehört zur Gruppe der Barbiturate. Im menschlichen Organismus wird es zu 5-15% in die ebenfalls antiepileptisch wirkende Substanz Phenobarbital metabolisiert [Möhle et al., 1999]. Die antikonvulsiven

Wirkungen von Primidon sind aber wahrscheinlich nicht auf den Umbau zu Phenobarbital zurückzuführen, da die Wirkungsspektra beider Verbindungen unterschiedlich sind [Forth et al., 2001]. Die Strukturen der beiden untersuchten Antiepileptika sind in Abbildung 4-5 dargestellt.

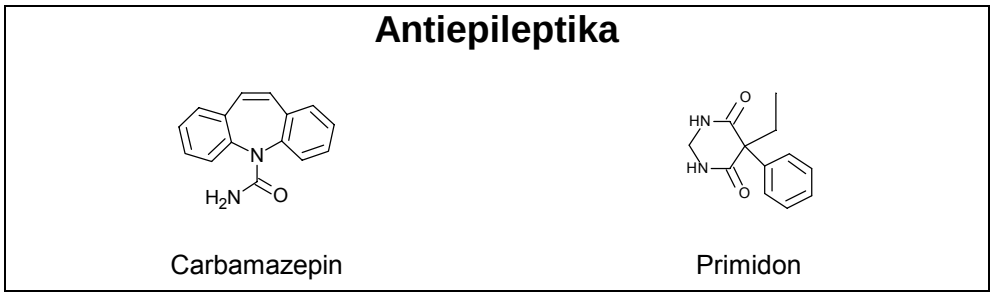


Abbildung 4-5 Strukturformeln der untersuchten Antiepileptika

4.4.3. Lipidsenker

Lipidsenker wirken regulierend auf erhöhte Blutlipidkonzentrationen und werden zur Prävention koronarer Herzkrankheiten eingesetzt. Neben der Gruppe der Statine, deren cholesterinsenkende Wirkung auf der Hemmung der Hydroxy-Methyl-Glutaryl-Coenzym-A-Reduktase (HMG-CoA-Reduktase) beruht, gibt es die Gruppe der Clofibrinsäurederivate und deren Analoga, die vorrangig erhöhte Triglyceridspiegel senken, während die cholesterinsenkende Wirkung weniger stark ausgeprägt ist [Schwabe & Paffrath, 2001]. Die Verordnungszahlen der Clofibrinsäurederivate sind seit Jahren rückläufig. Der führende Wirkstoff dieser Gruppe ist Fenofibrat, gefolgt von Bezafibrat. Weitere Fibrate sind Gemfibrozil, Clofibrat, Etofibrat und Etofyllinclofibrat, wobei die drei letztgenannten im Körper zu dem pharmakologisch aktiven Metaboliten Clofibrinsäure transformiert werden. Clofibrinsäure wird mit dem Harn als Glucuronsäurekonjugat ausgeschieden, im Abwasser aber relativ leicht wieder zu Clofibrinsäure hydrolysiert. Abbildung 4-6 zeigt die Strukturformeln der in dem Monitoring analysierten Lipidsenker.

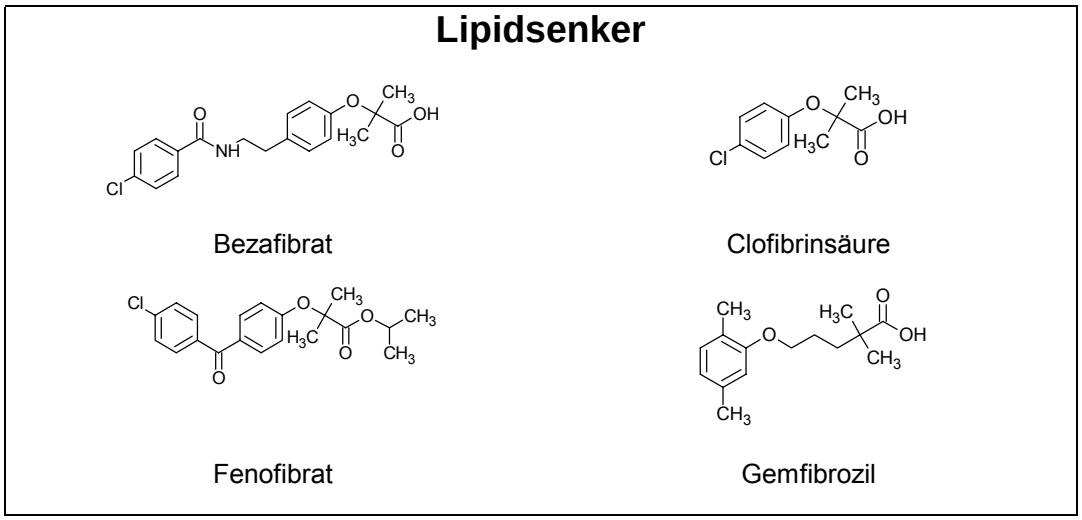


Abbildung 4-6 Strukturformeln der untersuchten Lipidsenker

4.4.4. Tranquillantien

Tranquillantien gehören zur Gruppe der Psychopharmaka und werden vor allem zur Dämpfung von Angst- und Spannungszuständen eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten Substanzen sind die Benzodiazepine. Aus dieser Substanzklasse wurde im Rahmen des Monitorings Oxazepam untersucht (siehe Abbildung 4-7).

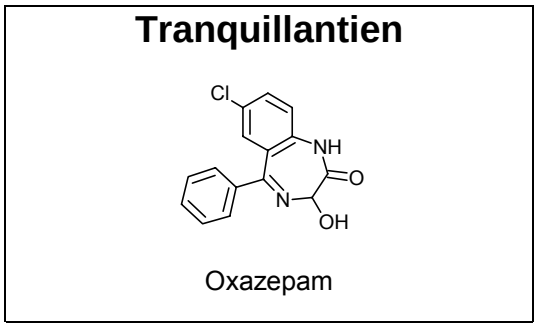


Abbildung 4-7 Strukturformel von Oxazepam

4.4.5. Vasodilatatoren

Vasodilatatoren sind durchblutungsfördernde Mittel und werden u.a. zur Behandlung von Rauchersymptomen eingesetzt. Das Verordnungsvolumen in dieser Indikationsgruppe ist seit 1992 rückläufig [Schwabe & Paffrath, 2001]. In den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurde das Xanthinderivat Pentoxifyllin analysiert, dessen Strukturformel in Abbildung 4-8 dargestellt ist.

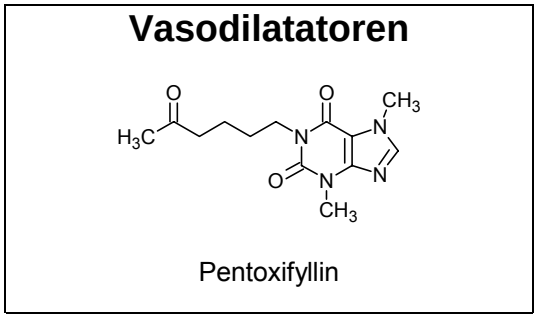


Abbildung 4-8 Strukturformel von Pentoxifyllin

4.4.6. Sonstige organische Rückstände

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurden neben den Arzneimittelrückständen noch eine Reihe anderer wasserlöslicher organischer Verbindungen untersucht, die zum Teil bereits im Berliner Gewässersystem nachgewiesen wurden. Hierbei handelt es sich um die Herbizide Mecoprop, Dichlorprop, MCPA, 2,4-D und Bentazon, die Metabolite des Insektizids DDT, o,p´-DDA und p,p´-DDA sowie um NPS, den Metaboliten eines Korrosionsschutzmittels, deren Struktur in Abbildung 4-9 dargestellt ist.

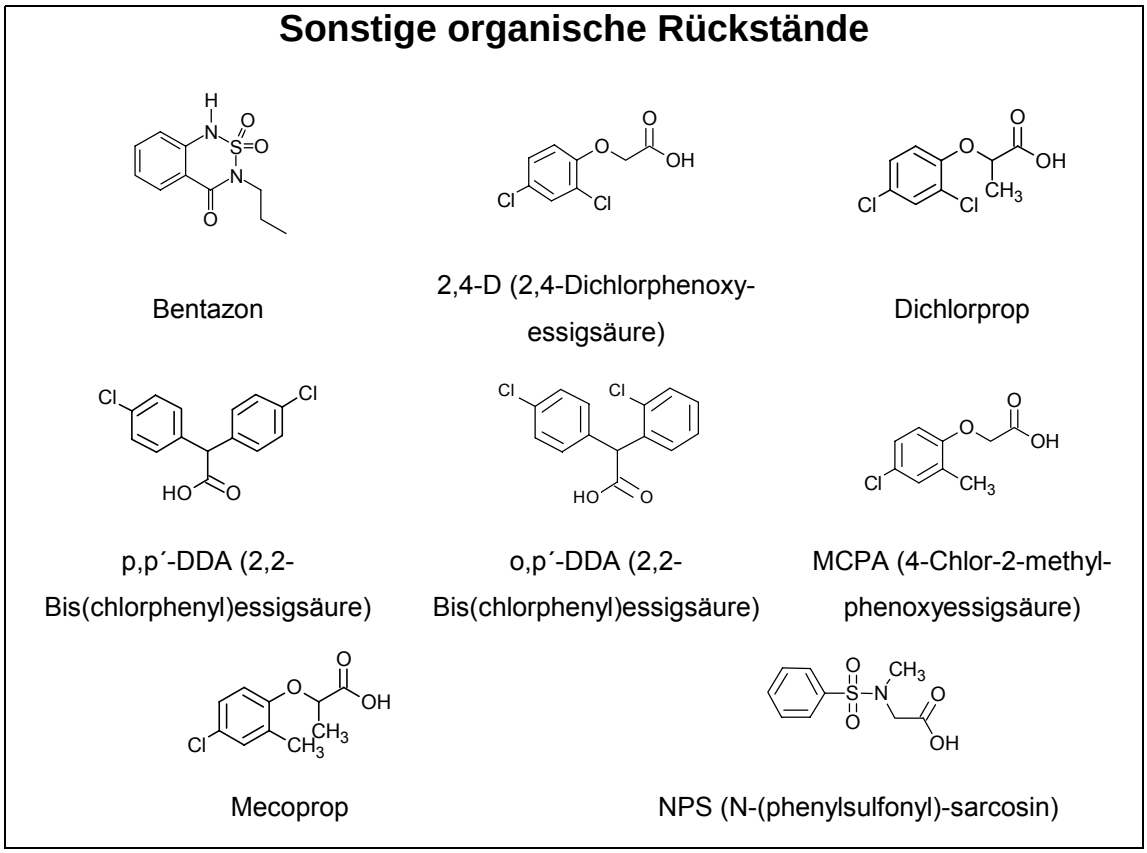


Abbildung 4-9 Strukturformeln der sonstigen untersuchten organischen Rückstände

5. Analytik

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Analysenmethoden sowie die praktische Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Analysenmethoden.

5.1. Theoretische Grundlagen

5.1.1. Festphasenextraktion (SPE)

Der Nachweis organischer Kontaminanten im unteren µg/L Bereich oder in geringeren Konzentrationen in Wasserproben bedarf einer effektiven Anreicherungsmethode. Es hat sich gezeigt, dass vor allem polare Kontaminanten bei der Analytik von Umweltproben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen haben. Zur Anreicherung dieser und anderer Kontaminanten hat sich die Festphasenextraktion (SPE) als effektive Alternative zu der Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) erwiesen. Zahlreiche Veröffentlichungen, darunter einige Übersichtsartikel, sind bereits erschienen [Fritz et al., 2000, Hennion, 1999, Liska, 2000, Pichon, 2000, Masqué et al., 1998].

Vergleicht man SPE mit LLE, so zeigt sich als wesentlicher Vorteil der SPE der deutlich geringere Lösungsmittel- und Arbeitsaufwand sowie die Automatisierbarkeit dieser Methode. Ein Nachteil der LLE ist weiterhin, dass polare Substanzen aufgrund ihrer Hydrophilie bei dieser Extraktion schlechte Wiederfindungsraten aufweisen.

Bei der SPE ist man durch die Wahl einer geeigneten Festphase in der Lage, ein breites Spektrum von Analyten anzureichern oder selektiv bestimmte Analyten zu extrahieren und eventuell auftretende Matrixinterferenzen zu minimieren.

Die SPE basiert auf Migrationsprozessen, bei denen die in einer Probe enthaltenen Substanzen adsorbiert und eluiert werden, während sie mittels einer mobilen Phase durch ein poröses Medium bewegt werden. Aufgrund verschiedener Affinitäten der Substanzen zu der mobilen und der stationären Phase werden sie hierbei unterschiedlich retardiert. Zur Anreicherung von Analyten an der Festphase ist eine starke, aber reversible Retention an der

Oberfläche des Festphasenmaterials wichtig. Die bei der SPE auftretenden Anreicherungsmechanismen werden durch hydrophobe Wechselwirkungen (van der Waals Kräfte), polare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken-bindungen und Dipol-Dipol Kräfte) oder ionische Wechselwirkungen hervorgerufen.

5.1.1.1. Vorgehensweise

Die Festphasenextraktion kann im Allgemeinen in vier wesentliche Schritte unterteilt werden.

Konditionierung der Festphase

Die Konditionierung, auch Solvatisierung genannt, ist notwendig, um reproduzierbare Wechselwirkungen zwischen dem Sorbens und den Analyten zu erreichen. Beaufschlagt man die Festphase mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, üblicherweise Methanol, adsorbiert ein Teil des Lösungsmittels am Sorbens und erhöht somit dessen Hydrophilie. Durch diese Benetzung ist ein intensiver Kontakt zwischen der Festphase und der wässrigen Probenmatrix möglich. Zusätzlich werden mit diesem Schritt eventuelle Verunreinigungen des Festphasenmaterials entfernt. Zwischen verschiedenen Lösungsmitteln ist ein Trockenlaufen der Kartusche zu vermeiden, da dann durch Bildung von Mikrokanälen die Effektivität der Extraktion herabgesetzt wird.

Probenaufgabe

Zur Aufgabe der Probe wird sie entweder durch Anlegen eines leichten Vakuums durch die Kartusche gesaugt oder durchgedrückt. Hierbei sollte man auf einen gleichmäßigen, moderaten Fluss achten, der bei der Verwendung von 6 ml SPE-Kartuschen ca. 10 ml/min nicht überschreiten sollte. Wie beim vorherigen Schritt beschrieben, sollte auch bei der Probenaufgabe ein Trockenlaufen der Kartusche vermieden werden.

Waschen

Das Ziel des Waschschrittes ist die Entfernung störender Matrixbestandteile wie zum Beispiel Salze, ohne dabei die Analyten zu eluieren. Üblicherweise wird hierfür Wasser oder Wasser mit einem kleinen Anteil organischen Lösungsmittels eingesetzt. Dieser Schritt kann allerdings gerade bei sehr

hydrophilen Substanzen zu Verlusten führen und sollte daher, wenn die extrahierte Matrix es zulässt, nur bedingt eingesetzt werden.

Elution

Bei der Elution werden die Analyten mit Hilfe eines Lösungsmittels von der Festphase gelöst. Hierbei ist es hilfreich, wenn man ein Lösungsmittel wählt, das mit Wasser mischbar ist, da sonst das Eluat zwei Phasen hat. Um die Koelution von Wasser zu vermeiden, wird die Kartusche oft vor der Elution getrocknet. Dies ist aber nur sinnvoll, wenn die extrahierten Substanzen eine geringe Flüchtigkeit aufweisen. Das Trocknen kann durch Anlegen eines leichten Stickstoffstroms oder auch durch zentrifugieren erfolgen. Das Elutionsmittel sollte so gewählt werden, dass ein kleines Volumen ausreicht, die Analyten vollständig von der Festphase zu lösen.

5.1.1.2. Häufig verwendete Sorbentien für die SPE

Modifizierte Kieselgele

Häufig eingesetzte modifizierte Kieselgele sind Oktyl (C_8), Oktadecyl (C_{18}), Ethyl (C_2), Butyl (C_4), Phenyl, Cyclohexyl (CH) und Cyanopropyl (CN). Hierbei handelt es sich um Umkehrphasen (reversed phase, RP), die für die Extraktion aus wässriger Matrix geeignet sind.

RP-C_{18}-Phasen haben sich unter den modifizierten Kieselgelen zur Analytik von Wasserproben aus der Umwelt durchgesetzt. Der Hauptretentions-mechanismus basiert hierbei auf hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den C-18 Ketten und den hydrophoben Gruppen der Analyten. Der Extraktionsgrad wird durch den Beladungsgrad des Kieselgels mit Kohlenstoffketten beeinflusst. Da die Reaktion zur Modifizierung des Kieselgels nie vollständig ist, bleiben auf dem Kieselgel auch freie Silanolgruppen zurück, die die Extraktion beeinflussen können. Diese freien Silanolgruppen können je nach Anwendung maskiert werden, das Material wird dann als „endcapped“ bezeichnet. Umgekehrt kann man die freien Silanolgruppen auch nutzen, um vor allem polare Analyten über einen zweiten Retentionsmechanismus besser zu extrahieren. Hierbei kommen zu den hydrophoben Wechselwirkungen zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den polaren Gruppen der Analyten oder ionische Bindungen zum tragen. Diese speziell zur Extraktion polarer

Verbindungen hergestellten Kieselgel-Festphasen werden oft mit C_{18}/OH oder Polar C_{18} bezeichnet.

Der pH-Wert spielt bei der Extraktion mit modifizierten Kieselgelen eine wichtige Rolle. Bilden sich zwischen Analyt und Sorbens ionische Bindungen aus, so sind diese im Vergleich zu hydrophoben Wechselwirkungen nur schwer wieder bei der Elution zu lösen. Ionische Bindungen zeigen Bindungsenergien von 50-200 kcal/mol, während hydrophobe Wechselwirkungen nur 5-10 kcal/mol aufweisen [Hennion, 1999]. Diese ionischen Bindungen treten auf, wenn die Silanolgruppen negativ und die Analyten positiv geladen sind. Bei pH<2 liegen die Silanolgruppen ungeladen vor, bei pH>4 sind sie negativ geladen. Viele Arzneimittelrückstände enthalten Aminogruppen, die je nach pH-Wert leicht protoniert werden können. Um diesen Retentionsmechanismus und somit eine unvollständige Elution zu vermeiden, sollte der pH-Wert so gewählt werden, dass entweder die Silanolgruppen oder die Analyten ungeladen vorliegen.

Polymere Sorbentien

Das am häufigsten eingesetzte polymere Material ist Poly(styren-divinylbenzen) (PS-DVB), das eine hydrophobe Oberfläche hat. Dieses Material ist über den gesamten pH-Bereich stabil und verfügt besonders für polare Analyten über ein höheres Retentionsvermögen. Dieses Sorbens hat gegenüber Kieselgel-Phasen eine deutlich vergrößerte Oberfläche und verfügt über eine relativ große Anzahl aktiver aromatischer Stellen, die π-π-Wechselwirkungen mit ungesättigten Analyten ermöglichen.

Chemisch modifizierte PS-DVB weisen durch zusätzliches Einführen von z.B. Acetyl- oder α-Carboxybenzoylgruppen eine höhere Oberflächenpolarität auf und ermöglichen einen besseren Kontakt zwischen der Festphase und der Probe, wodurch sich die Extraktionsrate verbessert.

In den letzten Jahren wurden hochgradig vernetzte Polymere, wie zum Beispiel Envi-Chrom P, LiChrolut EN oder Isolute ENV entwickelt. Diese Sorbentien weisen eine höhere Porosität auf, wodurch die spezifische Oberfläche deutlich vergrößert wird und stärkere π-π-Wechselwirkungen zwischen Festphase und Analyten möglich sind.

Graphitierter Kohlenstoff

Graphitierter Kohlenstoff (GCB) wird durch die Erhitzung von Ruß bei Temperaturen von 2700-3000°C in einer inerten Atmosphäre hergestellt [Masqué et al., 1998]. Durch positiv geladene aktive Zentren auf der Oberfläche kann diese Phase als Umkehrphase und Anionenaustauscher eingesetzt werden.

Ein Nachteil graphitierter Kohlenstoff-Materialien ist eine sehr starke Retention einiger Analyten bis hin zu irreversibler Adsorption. Dieses Problem kann durch Elution im Rückfluss-Modus verringert werden. Weiterhin nachteilig ist die geringe mechanische Stabilität dieser Festphase. Poröser immobilisierter graphitierter Kohlenstoff (PGC) ist ein neues Material, bei dem Graphit auf einer Silika-Struktur immobilisert ist und dadurch eine höhere Stabilität aufweist. PGC wurde für die Anreicherung polarer phenolischer Komponenten untersucht, zeigte aber im Vergleich zu Polymermaterial schlechtere Nachweisgrenzen [Masqué et al., 1998].

Ionenaustauscher

Die Wechselwirkungen beruhen bei diesem Material auf elektrostatischen Anziehungen (Coulomb´sche Kräfte) zwischen der Festphase und den Analyten. Die Phasen basieren auf einem Kieselgel- oder Polymergerüst, wobei die Ionenaustauscher auf Kieselgelbasis den Nachteil haben, nur bei pH 3-9 einsetzbar zu sein und eine geringere Kapazität zu haben. An diese Gerüste sind bei Kationenaustauschern schwache Carbonsäuregruppen oder starke aromatische oder nichtaromatische Sulfonsäuregruppen, bei Anionenaustauschern primäre, sekundäre oder quartäre Aminogruppen gebunden. Bei der Extraktion von Umweltproben kann es aber leicht zu einer Überladung der Festphase durch anorganische Ionen kommen.

Immunosorbentien

Unter Immunosorbentien versteht man Phasen, bei denen reversible und sehr selektive Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen genutzt werden. Ein großer Vorteil ist hierbei die Abtrennung oft störender Matrixbestandteile, die nicht retardiert werden. So erhält man wesentlich sauberere Extrakte als mit anderen Sorbentien. Zur Herstellung werden die Antikörper kovalent über die Bildung von Schiff´schen Basen auf ein Trägermaterial gebunden, das idealerweise stabil und porös sein sollte, um einen hohen Probendurchfluss zu gewähren. Bei den Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen treten ionische Anziehungskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen und van der Waals Kräfte auf. Bei dem Einsatz von Immunosorbentien können Kreuzreaktionen auftreten, die problematisch sein können, wenn man einen Analyt quantitativ anreichern will. In manchen Fällen ist es aber auch erwünscht, wenn man verschiedene Komponenten einer Substanzfamilie extrahieren will. Die Kosten für diese Methodik sind noch relativ hoch, da erst wenige Immunosorbentien auf dem Markt sind und deren Entwicklung sehr kostspielig ist.

„Molecular imprinted“ Sorbentien (MIP)

Hierbei handelt es sich um sehr stabile synthetische Polymere, die ähnlich wie Antikörper bestimmte Molekülgruppen der Analyten erkennen. Es werden in dem Polymer zu den Analyten komplementäre Gruppen, die späteren Erkennungsstellen, synthetisiert. Wie auch bei den Immunosorbentien erfolgt die Anreicherung aufgrund der Form der Molekülgruppen sowie hydrophoben und elektronischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Materialien haben gegenüber den Immunosorbentien die Vorteile, schneller und relativ einfach herstellbar zu sein und über einen großen Temperatur- und pH-Bereich stabil zu sein [Hennion, 1999].

5.1.2. Gaschromatographie / Massenspektrometrie

5.1.2.1. Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie (GC) ist neben der Hochdruckflüssigkeits-chromatographie (HPLC) die am häufigsten in der Umweltanalytik eingesetzte Methode zur Trennung komplexer Stoffgemische. Das Prinzip der Chromatographie beruht auf dem Übergang der zu trennenden Komponenten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen. Dazu wird die Probe in der mobilen Phase, die eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine superkritische Phase sein kann, gelöst und über eine stationäre Phase bewegt, die sich entweder in einer Säule oder auf einem Flachbett befindet. Aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen der einzelnen Analyten mit der stationären Phase kommt es zur Auftrennung von Gemischen [Otto, 1995].

Ein GC System besteht aus dem Trägergas als mobiler Phase, dem Einlasssystem, der Trennsäule als stationärer Phase und dem Detektor. Die Analyten, die aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte und Affinitäten zur stationären Phase getrennt werden, müssen in einem Temperaturbereich von 50-300°C verdampfbar und thermisch stabil sein. Um auch polare, wenig flüchtige Stoffe mittels GC untersuchen zu können, ist ein Derivatisierungsschritt erforderlich. Als Trägergas verwendet man inerte Gase wie Helium, Argon oder Stickstoff. Die Wahl des Trägergases hängt oft von der Wahl des jeweiligen Detektors ab. Das Einlasssystem besteht aus einer beheizten Kammer, die einen Glas-Liner enthält, in den die Probe injiziert und dort verdampft wird. Die Temperatur des Einlasssystems sollte so gewählt sein, dass sie ca. 50°C über dem Siedepunkt der am wenigsten flüchtigen Komponente liegt. Bei der Injektionstechnik unterscheidet man zwischen der Aufgabe mit Split und der splitlosen Aufgabe. Im splitlosen Modus gelangt die gesamte Probemenge auf die Säule, was besonders bei Spurenkonzentrationen mit wenig Matrixinterferenzen vorteilhaft ist. Im Split-Modus wird nur ein Teil der Probe auf die Säule gegeben, der größere Teil aber über den Split-Auslass verworfen.

Die Trennsäulen können aus Edelstahl, Glas oder hochreinen Quarzrohren hergestellt werden, wobei sich Quarz (fused silica) als Säulenmaterial zunehmend durchsetzt. Man unterscheidet gepackte Säulen von

Kapillarsäulen. Gepackte Säulen haben eine Länge von 1-5 m und einen Innendurchmesser von 2-5 mm. Die stationäre Phase ist auf einem körnigen Trägermaterial aufgebracht. Gepackte Säulen weisen aber relativ geringe Trennleistungen auf. Ein großer Fortschritt in der Säulentechnologie wurde durch die Einführung von Kapillarsäulen erzielt. Hierbei handelt es sich um Säulen von 10-50 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,2-0,6 mm. Durch die Ummantelung mit Polyimid erhalten diese Säulen eine sehr hohe Stabilität. Die stationäre Phase ist als durchgehend dünner Film von 0,2-0,5 µm Dicke an der Kapillarinnenwand aufgebracht. Die am häufigsten verwendete stationäre Phase besteht aus einem Polysiloxangerüst. Durch Quervernetzung wird die thermische Stabilität der Phase erhöht und somit Säulenbluten minimiert. Durch den Anteil funktioneller Gruppen im Polysiloxangerüst kann die Polarität der Phase beeinflusst werden. Die Polarität kann von Dimethylpolysiloxan als unpolarste Säule durch Einführung von Phenyl- oder Cyanopropylgruppen gesteigert werden.

Mit Kapillarsäulen erreicht man sehr gute Trennleistungen und aufgrund sehr schmaler Peaks gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. In Kombination mit empfindlichen Detektoren stellt die Kapillargaschromatographie eine der bedeutendsten Methoden zur Analytik von Spurenstoffen in Umweltproben dar.

Die in der Umweltanalytik gebräuchlichen Detektoren sind der massenselektive Detektor (MSD), der Flammenionisationsdetektor (FID), der Elektroneneinfangdetektor (ECD), der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der Thermionische Detektor (TID), der Flammenphotometrische Detektor (FPD) und der Atomemissionsdetektor (AED) [Otto, 1995]. Neben dem MSD, der im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben wird, soll auf den FID und den ECD an dieser Stelle kurz eingegangen werden.

Flammenionisationsdetektor (FID)

Das Detektionsprinzip beruht auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme in einem elektrischen Feld bei Zuführung organischer Verbindungen. Dabei werden die aus der Trennsäule austretenden organischen Verbindungen in der Wasserstoffflamme pyrolysiert, d.h. fragmentiert. Bei einer nachfolgenden Oxidation durch

Sauerstoff, der von außen an die Flamme herangeführt wird, kommt es zur Bildung von Ionen. Der entstehende Ionenstrom wird über eine Sammelelektrode als Spannungsabfall aufgezeichnet. Dieser Detektor, der sich durch niedrige Nachweisgrenzen auszeichnet, ist besonders empfindlich für Verbindungen, die C-C- oder C-H-Bindungen enthalten. Er ist universell einsetzbar, ist aber deutlich unempfindlicher bei der Detektion von funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel Carbonyl-, Alkohol, Halogen- oder Aminogruppen.

Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Beim ECD werden mit Hilfe von β-Strahlern wie ^{63}Ni oder Tritium im Trägergas Ionen und eine Elektronenwolke erzeugt. Es fließt ein konstanter Grundstrom bei Abwesenheit eines Analyten. In Gegenwart organischer Verbindungen wird dieser Grundstrom verringert, insbesondere dann, wenn es sich um elektronenziehende Verbindungen handelt. Zu diesen Verbindungen zählen zum Beispiel Halogene, Chinone, Peroxide oder Nitroverbindungen. So stellt der ECD z.B. bei der Analytik von chlorierten Insektiziden einen hochempfindlichen Detektor dar.

5.1.2.2. Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektrometrie spielt in der Rückstandsanalytik eine bedeutende Rolle, da sie gerade in Kombination mit der Kapillargaschromatographie oder der HPLC ein sehr leistungsfähiges Verfahren zur Absicherung von Analysendaten und zur Identifizierung von unbekannten Substanzen in komplexen Gemischen darstellt. Die MS zeichnet sich durch eine große Empfindlichkeit bei hohem Informationsgehalt des Analysenergebnisses bezüglich des Molekulargewichtes und der Struktur der untersuchten Verbindung aus.

Allgemeine Funktionsweise

Bei der MS werden durch Elektronenstoß oder chemische Ionisation Ionen gebildet, die anschließend beschleunigt und zu einem Ionenstrahl gebündelt werden. In einem elektrischen und/oder magnetischen Feld werden die Ionen entsprechend ihrer Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z) verschieden abgelenkt und schließlich detektiert. Da bei der GC/MS nur eine einfache Ladung der Moleküle auftritt, entspricht m/z der Masse der Ionen. Bei der

Ionisierung als stark energieliefernden Prozess entstehen angeregte Molekül-Ionen, die meist nicht beständig sind und zu Fragmenten zerfallen. Da die entstehenden Fragmente bei bestimmten Ionisierungsbedingungen sehr charakteristisch für die jeweilige Substanz sind, können sie zur Identifizierung und Strukturaufklärung benutzt werden.

Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle mit einem System zur Beschleunigung der Ionen, dem Analysatorsystem und einem Detektor. Bei der GC/MS liegt im gesamten System liegt ein Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-8} Pa) an. Die Kopplung von MS mit der Kapillargaschromatographie bereitet keine besonderen Schwierigkeiten, da der Trägergasstrom mit 1 bis 25 ml/min gering genug ist, um ihn direkt in die Ionisationskammer einspeisen zu können. Bei der HPLC ist die Kopplung etwas schwieriger, da sich das relativ große Lösungsmittelvolumen der mobilen Phase mit den im Massenspektrometer notwendigen Vakuum-bedingungen schlecht verträgt. Um diese Druckdifferenzen zu überwinden, findet die Ionisierung in der Ionenquelle zunächst bei Atmosphärendruck statt und die gebildeten Ionen werden anschließend in das Hochvakuum des Analysators überführt.

Ionenquellen

Die Wahl der Ionenquelle hängt neben der Natur der Probe auch davon ab, welche Information man von der Analyse benötigt. Die verschiedenen Ionisationsmethoden können in folgende Kategorien eingeteilt werden: Gasphasenionisation, Felddesorption, Bombardierung mit energiereichen Atomen (FAB), Atmosphärendruckionisation und Laserdesorption [Botsoglou, 2001]. Da in dieser Arbeit ausschließlich in der Gasphase ionisiert wurde, soll auf diese Ionisierungstechnik näher eingegangen werden.

Elektronenstoßionisation (EI)

Bei der Elektronenstoßionisation, die auch als Elektronenionisation bezeichnet wird, erfolgt die Ionisierung durch die Bombardierung der gasförmigen Probe mit Elektronen, die durch einen erhitzten Wolfram- oder Rheniumdraht gebildet werden. Der Wirkungsgrad der Ionisierung ist hierbei gering. Nur etwa jedes Millionste Molekül wird beim Beschuss ionisiert [Otto, 1995]. Das entstehende Radikalkation hat die gleiche Masse wie das Molekül.

Durch die hohe kinetische Energie der Elektronen erhalten die Ionen viele Rotations- und Schwingungsanregungen. Es kommt zu Fragmentierungsvorgängen, bei denen positiv geladene Tochterionen entstehen. Die auch bei diesen Fragmentierungen entstehenden negativen Ionen, Radikale und neutralen Moleküle werden nicht erfasst.

Die Anzahl der anfänglich gebildeten Molekülionen hängt von der Energie der auftreffenden Elektronen ab. Oberhalb von ca. 15 eV bewirkt ein Ansteigen der Elektronenenergie keine Zunahme in der Anzahl der gebildeten Molekülionen, es kommt zunehmend zu Fragmentierungsreaktionen. Die Massen und die Menge (Abundance) der Fragmente hängt stark von der Natur des Ausgangsmoleküls ab. Es treten in einem EI-Massenspektrum auch Peaks bei höheren Massen als der Masse des Molekülions auf. Hierbei handelt es sich um Isotopenpeaks. Diese entstehen durch den natürlichen Isotopengehalt verschiedener Atome. So besteht beispielsweise Kohlenstoff zu 98,9% aus ^{12}C- und zu 1,1% aus ^{13}C-Isotopen. Daher weisen kohlenstoffhaltige Verbindungen im Massenspektrum einen Satellitenpeak auf, der um eine Masseneinheit höher ist. Die Intensität dieses Peaks gibt Aufschluss über die Anzahl der Kohlenstoffatome dieser Substanz. Da auch andere Elemente, wie z.B. Chlor und Brom, Isotopen aufweisen, kommt es u.U. zur Bildung von so genannten Clustern, die gerade bei der Rückstandsanalytik eine wichtige Rolle bei der Strukturaufklärung spielen. EI ist als „harte“ Ionisierungstechnik besonders zur Identifizierung von Verbindungen geeignet, da die auf vielen Bruchstücken basierenden komplexen Spektren Einmaligkeitscharakter (Fingerprint) haben. Um die Fragmentmuster verschiedener Massenspektrometer miteinander vergleichen zu können, wurden einheitlich bei einer Elektronenenergie von 70 eV so genannte Spektrenbibliotheken angelegt.

Chemische Ionisation (CI)

Um starke Fragmentierungsvorgänge zu vermeiden, setzt man die chemische Ionisation als so genannte „weiche“ Ionisierung ein. Hierbei wird ein Hilfsgas durch Beschuss mit Elektronen ionisiert. Die Ionen des Hilfsgases geben ihre Ladung dann an die Moleküle der Substanz ab. Hilfsgase sind z.B. Methan, Butan oder Ammoniak. Da das Reaktionsgas in 100- bis 10000-fachem Überschuss gegenüber der Probe vorliegt, reagieren die Moleküle der Probe

vorwiegend mit dem Reaktionsgas und nicht mit den Elektronen. Die Ionisierung der Probemoleküle verläuft in Form von Protonen-übertragungsreaktionen, wobei man Fragmente vom Typ $[M+1]^+$ erhält. Es können auch Anlagerungsreaktionen eines Reaktionsgasions beobachtet werden, wobei so genannte Quasimolekülpeaks entstehen.

Massenanalysatoren

Die in der Ionenquelle gebildeten Ionen werden mit Hilfe eines Linsensystems zu einem Ionenstrahl gebündelt und zu dem Massenanalysator beschleunigt. Hier werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis aufgetrennt. Ziel ist es einerseits, möglichst minimale Massen unterscheiden zu können, d.h. eine hohe Auflösung zu erreichen, und andererseits, einen genügend großen Durchlass an Ionen zu garantieren, um einen gut auswertbaren Ionenstrom zu erhalten. Eine hohe Auflösung ist besonders dann notwendig, wenn eine exakte Massenbestimmung zur Strukturauflösung benötigt wird. Je nachdem, ob man einen Magnet oder Magnet und zusätzlich ein elektrisches Feld zur Ablenkung des Ionenstrahl hat, spricht man von einfach oder zweifach fokussierenden Massenspektrometern. In der Rückstandsanalytik werden meist Quadrupol-Geräte benutzt.

Quadrupolmassenspektrometer

Die mit Spannungen von 5-15 V beschleunigten Ionen werden zwischen vier Metallstäbe injiziert, welche diagonal angeordneten sind und an die eine Gleichspannung angeschlossen ist. An einem jeweils gegenüberliegenden Stäbepaar liegt eine positive, an dem anderen eine negative Spannung an. Zusätzlich wird eine Hochfrequenzspannung überlagert, die um 180° zwischen den beiden Paaren phasenverschoben ist. Der Aufbau eines Quadrupols ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

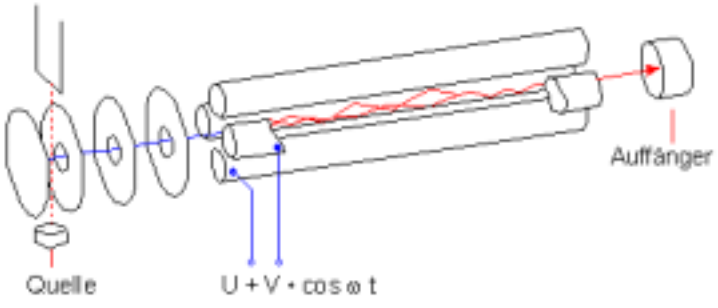


Abbildung 5-1 Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (nach Römpp, 1995)

Beim Durchlauf der Ionen in Längsrichtung der Stäbe werden Spannung und Frequenz so geändert, dass jeweils Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-verhältnis auf einer bestimmten Bahn durch die Stäbe zum Detektor gelangen. Es können verschiedene Messtechniken angewendet werden. Im „full scan“ Modus wird beispielsweise ein bestimmter Ionenbereich einmal pro Scan vermessen. Hierbei werden alle in diesem Bereich entstehenden Ionen erfasst, was z.B. wichtig bei der Identifizierung unbekannter Substanzen und bei einer Bibliothekssuche ist. Nachteilig an diesem Modus ist die geringe Verweildauer des Analysators bei den einzelnen Massen, was zu einer relativ geringen Empfindlichkeiten führt. Im „selected ion monitoring“ (SIM) Modus werden im Gegensatz zum „full scan“ Modus nur wenige, ausgewählte Fragmente gemessen. Unbedingte Voraussetzung für den SIM Modus ist die Kenntnis der Massenspektren der zu bestimmenden Substanzen. Aus diesen Spektren werden charakteristische Fragmente ausgewählt, die zum einen eine relativ hohe Massenzahl haben (große Selektivität) und andererseits eine relativ hohe Intensität aufweisen, um eine gute Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Da im SIM Modus nicht ganze Massenbereiche, sondern nur einzelne Fragmente erfasst werden, ist die Messzeit für jedes dieser Fragmente pro Scan sehr viel länger. Dadurch erreicht man gegenüber dem „full scan“ Modus eine höhere Empfindlichkeit, was gerade bei der Spurenanalytik von Umweltproben erforderlich ist. Nachteilig bei diesem Modus ist der reduzierte Informationsgehalt der Massenspektren. Eine sichere Identifizierung ist dennoch möglich, wenn man mehrere typische Fragmente einer Substanz auswählt und deren Verhältnis zueinander bei der richtigen Retentionszeit überprüft.

Detektoren

In der Massenspektrometrie werden am häufigsten Sekundärelektronen-vervielfacher (SEV) als Detektoren eingesetzt. Deren Dynoden sind mit einer photonenempfindlichen Cu/Be-Schicht überzogen. Die durch das Auftreffen der Ionen aus der Photokathode frei werdenden Elektronen gelangen zur nächstgelegenen Elektrode und schlagen Sekundärelektronen frei, die ihrerseits zu einer weiteren Elektrode geführt werden und dort wiederum Sekundärelektronen erzeugen. Mit Vervielfachungsfaktoren von 4-6 je

Elektrode lassen sich mit einem SEV Stromverstärkungen um den Faktor 10^4 bis 10^7 realisieren [Otto, 1995].

5.2. Praktische Anwendung

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und im folgenden Abschnitt beschriebenen Analysenmethoden basieren auf zwei am Institut für Lebensmittelchemie der TU Berlin durchgeführten Diplomarbeiten [Fuhrmann, 1999, These, 1999] und wurden kürzlich veröffentlicht [Reddersen & Heberer, 2003].

5.2.1. Material und Methoden

5.2.1.1. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien, die alle analytische Reinheit aufwiesen, wurden von folgenden Herstellern bezogen: Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland), Ferak (Berlin, Deutschland), Fluka (Steinheim, Deutschland) und Merck (Darmstadt, Deutschland). Pentafluorbenzylbromid (PFBBr) und N-(t-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoracetamid (MTBSTFA) wurden von Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland), Triethylamin wurde von Merck (Darmstadt, Germany) bezogen. Die zur Probenaufarbeitung verwendeten analytisch hochreinen Lösungsmittel wurden von Merck (Darmstadt, Deutschland) bezogen.

1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH) war als Standardsubstanz nicht kommerziell erhältlich und wurde mit kleinen Abänderungen wie in der Literatur beschrieben synthetisiert [Charonnat et al., 1930]. Die verwendete Synthese wurde wie folgt durchgeführt und ist im Detail in Reddersen et al., (2002) nachzulesen.

Synthese von AMDOPH

30 g Dimethylaminophenazon wurden in 30 ml destilliertem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung auf einem Eisbad gekühlt wurde, wurden 19 ml einer 30% H_2O_2-Lösung hinzugefügt. Das farblose Produkt wurde dreimal mit je 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter einem leichten Stickstoffstrom abgeblasen. Die Charakterisierung der Substanz wurde mittels GC/MS durchgeführt.

5.2.1.2. Probenaufarbeitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Multimethoden zur Analytik von Arzneimittelrückständen und anderen relevanten polaren Kontaminanten in Wasserproben entwickelt. Diese Methoden sind sowohl auf Grundwasserproben, Oberflächenwasserproben als auch auf Klärwerksabläufe anwendbar. In beiden Methoden erfolgt die Anreicherung der Analyten mittels Festphasenextraktion mit RP-C18 Material, gefolgt von der Derivatisierung der sauren Gruppen und anschließender GC/MS Detektion im SIM Modus. Die beiden Methoden verwenden zwei verschiedene Derivatisierungsarten und entsprechend unterschiedliche GC/MS-Bedingungen, um so viele in der Umwelt bedeutende pharmazeutische Rückstände wie möglich zu erfassen.

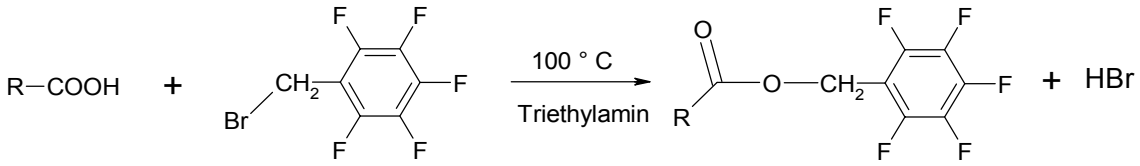
Methode 1: Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid (PFBBr)

Wie bereits erwähnt, sind die entwickelten Methoden sowohl auf Grundwasser, Oberflächenwasser als auch auf Klärwerksabläufe anwendbar. Bei der Probenaufarbeitung unterscheidet sich das eingesetzte Probevolumen. Bei Grundwasserproben werden 1000 ml Probe, bei Oberflächenwasserproben 500 ml Probe und bei Klärwerksabläufen 200 ml Probe eingesetzt. Klärwerksabläufe werden vor der Extraktion durch Zellulosefilter filtriert, um eine Verstopfung der SPE-Kartuschen zu vermeiden. An dieser Stelle wird die Aufarbeitung für Grundwasser beschrieben.

1000 ml Probe werden mit verdünnter Salzsäure auf pH <2 eingestellt. Zu der Probe werden 100 ng des Surrogates 2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure dotiert (100 µl einer Lösung des Standards in Methanol mit einer Konzentration von 1 ng/µl) und 10 ml Methanol gegeben, um einen intensiveren Kontakt zwischen der Festphase und der Probe zu ermöglichen. Als SPE-Material wird 1 g RP-C18 (BAKERBOND Polar Plus® von Mallinckrodt-Baker, Griesheim, Deutschland) in Polyethylenkartuschen eingesetzt. Die Konditionierung der Kartuschen erfolgt durch Applikation von 5 ml Aceton, 10 ml Methanol und 10 ml entionisiertem Wasser (pH<2). Die Lösungsmittel werden nacheinander durch die Kartuschen gezogen, wobei ein Trockenlaufen vermieden werden sollte. Danach wird die Probe durch Anlegen eines Vakuums mit einem Fluss von ca. 8 ml/min durch die

Kartusche gesaugt. Die Kartuschen werden danach über Nacht mit Hilfe eines leichten Stickstoffstroms getrocknet. Zur Elution der Analyten wird auf die Kartusche 3x1 ml Methanol gegeben und in ein Probevial eluiert (die Elution wird nach ca. 1,5 ml Elutionsvolumen gestoppt). Das Eluat wird durch vorsichtiges Heizen unter einem leichten Stickstoffstrom getrocknet. Vor der Derivatisierung werden in das Vial 100 ng 2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (100 µl einer Lösung des Standards in Methanol mit einer Konzentration von 1 ng/µl) als Interner Standard zugegeben, um die Vollständigkeit des Derivatisierungsschrittes überprüfen zu können. Das getrocknete Eluat wird in 100 µl einer verdünnten PFBBr-Lösung (2 % v/v in Toluol) und 4 µl Triethylamin gelöst. Triethylamin wird als Katalysator der Derivatisierungsreaktion zugesetzt. Das Reaktionsschema dieser Derivatisierung ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Das verschlossene Probevial wird 1 Stunde in den Trockenschrank bei 100 °C gestellt.

Derivatisierung mit PFBBr:



PFBBr

Abbildung 5-2 Reaktionsgleichung der Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid (PFBBr)

Anschließend wird die Lösung, die jetzt die derivatisierten Analyten enthält, unter einem leichten Stickstoffstrom vorsichtig zur Trockne abgeblasen. Der getrocknete Rückstand wird in 100 µl Toluol aufgenommen, in ein 200 µl Microvial überführt und zur GC/MS-Analytik eingesetzt.

Das Fließschema der Probenaufbereitung dieser und der im folgenden beschriebenen Methode ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

Methode 2: Derivatisierung mit N-(t-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluor-acetamid (MTBSTFA)

Die Festphasenanreicherung bei dieser Methode wird genauso durchgeführt wie bereits für Methode 1 beschrieben. Zusätzlich wird 10,11-Dihydro-

carbamazepin als zweiter Surrogate zu den Proben dotiert, um Matrixeffekte zu kompensieren, die bei der Analytik von Carbamazepinrückständen auftreten.

Nachdem wie bereits bei Methode 1 beschrieben zum getrockneten Eluat der interne Standard hinzugefügt und das Lösungsmittel erneut abgeblasen wurde, wird der Rückstand in 50 µl MTBSTFA und 50 µl Acetonitril aufgenommen und für 1 Stunde bei 80 °C in den Trockenschrank gestellt. Das Reaktionsschema dieser Derivatisierung ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Nach der Derivatisierung wird die Lösung in ein 200 µl Microvial überführt und zur GC/MS-Analytik eingesetzt.

Das Fließschema der Probenaufarbeitung dieser und der zuvor beschriebenen Methode ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

Derivatisierung mit MTBSTFA:

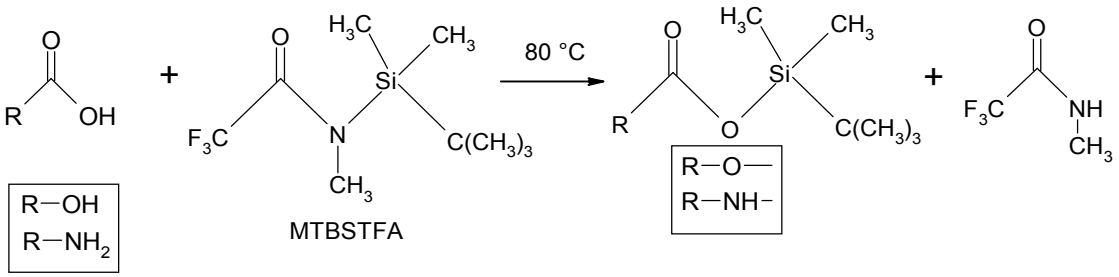


Abbildung 5-3 Reaktionsgleichung der Derivatisierung mit N-(t-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoracetamid (MTBSTFA)

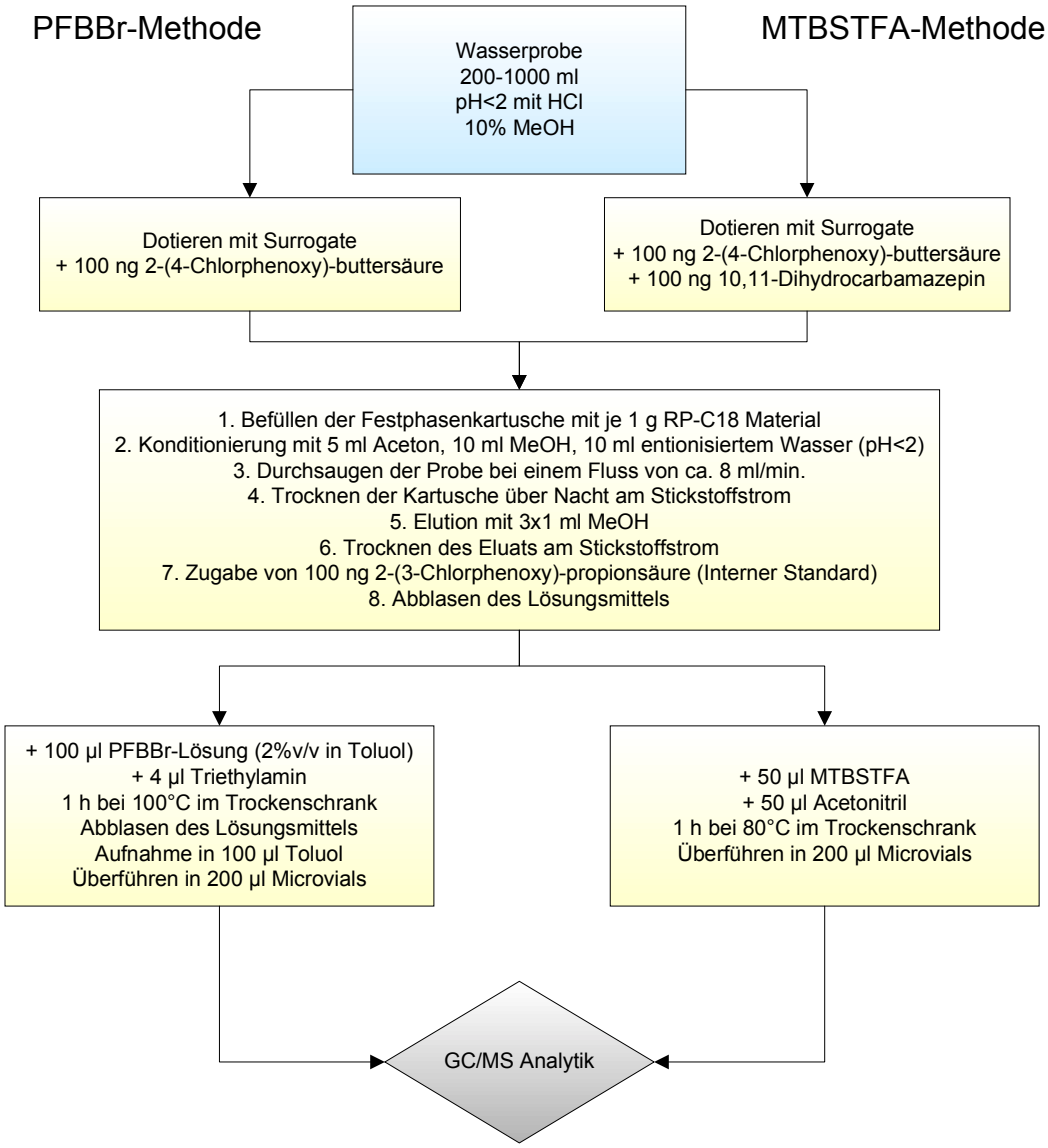


Abbildung 5-4 Fließschema der Probenaufarbeitung der PFBBr- und MTBSTFA-Methoden

5.2.1.3. Chromatographische und massenspektrometrische Bedingungen

Die GC/MS-Messungen wurden an dem HP 6890 Gaschromatograph kombiniert mit dem HP 5973 Massenspektrometer der Firma Agilent Technologies (Waldbronn, Deutschland) durchgeführt.

Zur chromatographischen Trennung wurde eine mit (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan belegte Kapillarsäule (HP5MS, 30 m x 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke) der Firma Agilent Technologies (Waldbronn, Deutschland) benutzt. Als Trägergas wurde Helium 5.0 (99,999 % Reinheit) eingesetzt. Das Injektionsvolumen beträgt 2 µl für Methode 1 (Derivatisierung mit PFBBr) und 1 µl für Methode 2 (Derivatisierung mit MTBSTFA). Die Temperatur des

Injektionsports und der Transferline beträgt 250 bzw. 260°C. Der konstant gehaltene Säulenfluss beträgt für beide Methoden 1 ml/min (ca. 37 cm/sec).

Die Temperaturprogramme beider Methoden sind in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-1 Temperaturprogramm von Methode 1 (Derivatisierung mit PFBBr)

Heizrate in °C/min	Temperatur in °C	Haltezeit in min
	100	1
30	150	2
3	205	1
10	260	5
10	280	14

Tabelle 5-2 Temperaturprogramm von Methode 2 (Derivatisierung mit MTBSTFA)

Heizrate in °C/min	Temperatur in °C	Haltezeit in min
	80	1
10	150	--
3	215	1
10	260	2
10	280	10

Eine Auflistung aller untersuchten Stoffe, die im Massenspektrum detektierten Molekül- und Fragmentionen sowie deren Intensitäten sind in Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 zusammengestellt.

Tabelle 5-3 Massenfragmente (m/z) der mit PFBBr derivatisierten Komponenten und deren relative Intensitäten in Klammern

Substanz	Basis-peak	Ion 1	Ion2	Ion 3	Molekül-gewicht
2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (Interner Standard)	155	155 (100)	157 (32)	380 (37)	380
2,4-D	181	400 (40)	402 (29)	175 (39)	400
2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	181	128 (80)	169 (65)	394 (53)	394
AMDOPH*	72	72 (100)	191 (18)	221 (22)	263
Bentazon	181	378 (18)	420 (8)	341 (8)	420
Clofibrinsäure	128	128 (100)	130 (33)	394 (9)	394
Dichlorprop	181	162 (58)	189 (46)	414 (35)	414
Diclofenac	214	214 (100)	475 (33)	242 (19)	475
Fenofibrat*	121	273 (80)	232 (71)	360 (19)	360
Fenoprofen	197	197 (100)	422 (85)		422
Gemfibrozil	181	309 (83)	122 (30)	430 (12)	430
Ibuprofen	161	161 (100)	118 (25)	386 (21)	386
Ketoprofen	209	209 (100)	105 (50)	434 (7)	434
MCPA	181	141 (75)	155 (43)	380 (95)	380
Meclufenaminsäure	242	242 (100)	475 (44)	477 (27)	475
Mecoprop	169	169 (100)	394 (82)	142 (49)	394
Mefenaminsäure	421	421 (100)	223 (78)	194 (42)	421
N-(Phenysulfonyl)sarcosin	184	184 (100)	141 (59)	268 (26)	409
Naproxen	185	185 (100)	410 (50)	170 (13)	410
p,p´-DDA	235	235 (100)	237 (65)	460 (7)	460
Pentoxifyllin*	221	221 (100)	193 (73)	278 (47)	278
Propyphenazon*	215	215 (100)	230 (37)		230
Tolfenaminsäure	441	441 (100)	208 (73)	243 (56)	441

*nicht derivatisiert

Tabelle 5-4 Massenfragmente der mit MTBSTFA derivatisierten Komponenten und deren relative Intensitäten in Klammern

Substanz	Basispeak	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Molekül-gewicht
2-(3-Chlorphenoxy)propion-säure (Interner Standard)	211	211 (100)	257 (60)	213 (34)	314
2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	185	185 (100)	187 (37)	271 (31)	328
10,11-Dihydrocarbamazepin (Surrogate)	195	195 (100)	295 (19)	180 (15)	352
AMDOPH*	72	72 (100)	191 (17)	221 (15)	263
Carbamazepin	193	193 (100)	293 (13)	250 (5)	350
Clofibrinsäure	143	143 (100)	271 (61)	185 (49)	328
Diclofenac	352	352 (100)	354 (69)	409 (26)	409
Fenofibrat*	121	273 (78)	232 (53)	360 (25)	360
Fenoprofen	299	299 (100)	75 (37)	341 (2)	356
Gemfibrozil	243	243 (100)	185 (43)	307 (36)	364
Ibuprofen	263	263 (100)	75 (31)		320
Ketoprofen	311	311 (100)	295 (21)	267 (8)	368
Meclufenaminsäure	352	352 (100)	354 (73)	243 (46)	409
Mefenaminsäure	298	298 (100)	224 (81)	355 (47)	355
Naproxen	287	287 (100)	185 (27)	344 (6)	344
Oxazepam	457	457 (100)	459 (43)	513 (31)	514
Phenacetin	236	236 (100)	162 (80)	293 (3)	293
Primidon	389	389 (100)	232 (53)	446 (5)	446
Propyphenazon*	215	215 (100)	230 (37)		230
Tolfenaminsäure	318	318 (100)	244 (56)	375 (29)	375

*nicht derivatisiert

Die massenspektrometrische Detektion wurde im „selected ion monitoring“ (SIM) Modus mit Elekronenstoßionisation (EI) bei 70 eV durchgeführt. Beim Quadrupolgerät ist zu berücksichtigen, dass die Empfindlichkeit zur Erfassung des Spektrums von der Messzeit der Ionen abhängt. Die Messzeit pro Masse ergibt sich aus der Weite des Massenscans, beispielsweise 50-550 amu, und der Abtastrate des Chromatogramms, zum Beispiel 500 ms. Hieraus erreichnet sich ein Scanrate von 1000 Massen/s. So wird jede einzelne Masse aus dem gewählten Messbereich nur einmal während eines Scans kurzzeitig gemessen, beispielsweise 1 ms. Alle übrigen in der Ionenquelle parallel aus der Substanz entstandenen Ionen werden während des Massenscans ausgeblendet. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wird der SIM

Modus eingesetzt. Hierbei wird das Chromatogramm in Zeitfenster unterteilt. Im jeweiligen Fenster werden bis zu drei typische Ionen der jeweils in diesem Bereich eluierenden Substanzen gemessen. Die ausgewählten Ionen sollten ein hohes Masse/Ladungsverhältnis aufweisen und nicht durch Ionen der Matrix gestört werden. Durch diese Reduzierung der Ionenanzahl ist eine längere Messzeit pro Ion und somit eine Erhöhung der Empfindlichkeit möglich. In Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 sind die SIM-Programme mit den dazugehörigen Daten dargestellt. Eluiert eine Substanz über einen breiten Bereich des Chromatogramms bzw. verschiebt sich die Retentionszeit einer Substanz abhängig vom Matrixgehalt der Probe, so kann es nötig sein, die charakteristischen Ionen dieser Verbindung in zwei oder mehreren Fenstern zu erfassen. Die trifft zum Beispiel für Carbamazepin in Tabelle 5-6 in den Fenstern 9 und 10 zu. Wichtig ist hierbei zu beachten, dass in beiden Fenstern die gleiche Dwell Time angewendet wird, um eine gleiche Empfindlichkeit zu erhalten.

Tabelle 5-5 SIM-Programm für PFBBr-Derivate

Fenster Nr.	Zeitfenster [min]	Verbindung	Retentionszeit [min]	Ionen	Dwell Time
1	13,00– 20,40	2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (Int.Std.)	18,65	155 , 157 , 380	150
		Clofibrinsäure	19,41	128 , 394 , 130	
		Propyphenazon	19,62	215 , 230	
2	20,40 – 21,80	Ibuprofen	20,71	161 , 386 , 118	120
		Mecoprop	20,78	169 , 394 , 142	
		2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	21,11	128 , 169 , 394	
3	21,80 – 23,50	MCPA	22,44	380 , 141 , 155	120
		AMDOPH	22,46	72 , 191 , 221	
		Dichlorprop	22,93	162 , 414 , 189	
4	23,50 – 27,20	2,4 – D	24,70	400 , 175 , 402	200
5	27,20 – 28,20	Bentazon	27,60	378 , 420 , 341	200
		Gemfibrozil	27,94	309 , 430 , 122	
6	28,20 – 29,40	N-(Phenylsulfonyl)sarcosin	28,36	184 , 268 , 141	200
		Fenoprofen	28,88	197 , 422	
7	29,40 – 31,00	Naproxen	29,85	185 , 410 , 170	200
		Pentoxifyllin	30,11	221 , 193 , 278	
8	31,00 – 32,00	Fenofibrat	31,34	273 , 360 , 232	120
		Ketoprofen	31,85	209 , 434 , 105	
		p,p´ – DDA	31,89	235 , 237 , 460	
9	32,00 – 33,55	Mefenaminsäure	32,25	421 , 223 , 194	200
		Diclofenac	33,45	214 , 475 , 242	
10	33,55 – 40,00	Tolfenaminsäure	33,68	441 , 243 , 208	200
		Meclufenaminsäure	35,58	242 , 475 , 477	

Tabelle 5-6 SIM-Programm für TBDMS-Derivate

Fenster Nr.	Zeitfenster [min]	Verbindung	Retentionszeit [min]	Ionen	Dwell Time
1	15,00 – 18,50	2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (Int.Std.)	16,85	211 , 257 , 213	120
		Clofibrinsäure	17,63	143 , 271 , 185	
		Phenacetin	18,04	236 , 162 , 293	
2	18,50 – 21,50	Ibuprofen	18,73	263 , 75	150
		2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	19,12	185 , 271 , 187	
3	21,50 – 24,00	Propyphenazon	22,11	215 , 230	200
4	24,00 – 27,00	AMDOPH	24,90	72 , 221 , 191	200
5	27,00 – 28,30	Gemfibrozil	27,96	243 , 185 , 307	150
6	28,30 – 30,00	Primidon	28,59	389 , 232 , 446	150
		Fenoprofen	29,07	299 , 75 , 341	
7	30,00 – 33,50	Naproxen	31,49	287 , 185 , 344	200
8	33,50 – 34,30	Ketoprofen	34,09	311 , 295 , 267	150
		Mefenaminsäure	34,12	298 , 224 , 355	
9	34,30 – 35,05	Dihydrocarbamazepin (Surrogate)	34,51	195 , 295 , 180	150
		Carbamazepin	34,96	193 , 293 , 250	
10	35,05 – 35,35	Carbamazepin	34,96	193 , 293 , 250	150
		Tolfenaminsäure	35,18	318 , 375 , 244	
11	35,35 – 36,40	Diclofenac	35,50	352 , 354 , 409	150
		Fenofibrat	35,73	273 , 232 , 360	
12	36,40 – 38,00	Meclufenaminsäure	36,78	352 , 354 , 243	200
13	38,00 – 44,00	Oxazepam	38,88	457 , 459 , 513	200

In Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 sind die Chromatogramme eines Standardgemisches für beide Methode aufgenommen im SIM-Modus dargestellt. Die Retentionszeiten der nummerierten Peaks sind für beide Methoden in Tabelle 5-7 zusammengestellt.

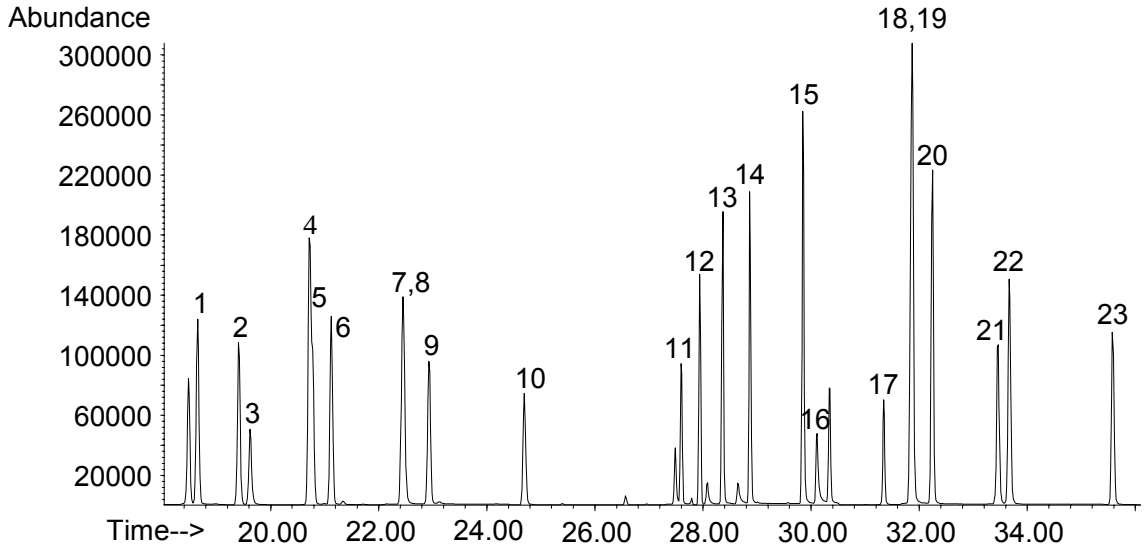


Abbildung 5-5 Chromatogramm eines mit PFBBr derivatisierten Standardgemisches aufgenommen im SIM-Modus, c= 1 ng/µL (Peaknummern beziehen sich auf Tabelle 5-7)

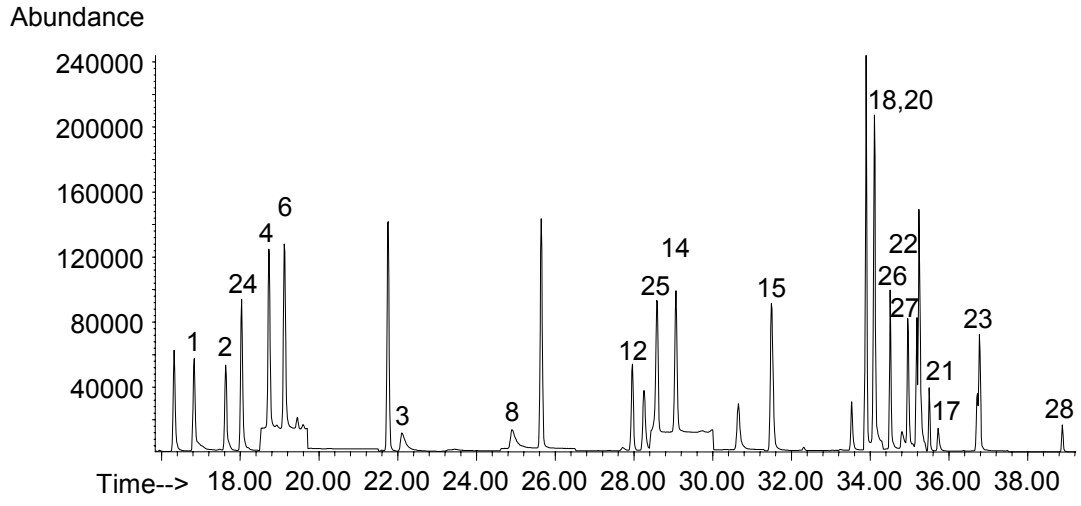


Abbildung 5-6 Chromatogramm eines mit MTBSTFA derivatisierten Standardgemisches aufgenommen im SIM-Modus, c= 1 ng/µL (Peaknummern beziehen sich auf Tabelle 5-7)

Tabelle 5-7 Retentionszeiten von Methode 1 (derivatisiert mit PFBBr) und Methode 2 (derivatisiert mit MTBSTFA) (GC-Konditionen siehe Abschnitt 5.2.1.3)

Nummer	Substanz	Rt [min] PFBBr Methode	Rt [min] MTBSTFA Methode
1	2-(3-Chlorphenoxy)-propionsäure (Interner Standard)	18.65	16.85
2	Clofibrinsäure	19.41	17.63
3	Propiphenazon	19.62	22.11
4	Ibuprofen	20.71	18.73
5	Mecoprop	20.78	
6	2-(4-Chlorphenoxy)buttersäure (Surrogate)	21.11	19.12
7	MCPA	22.44	
8	AMDOPH	22.46	24.90
9	Dichlorprop	22.93	
10	2,4-D	24.70	
11	Bentazon	27.60	
12	Gemfibrozil	27.94	27.96
13	N-(Phenysulfonyl)sarcosin	28.36	
14	Fenoprofen	28.88	29.07
15	Naproxen	29.85	31.49
16	Pentoxifyllin	30.11	
17	Fenofibrat	31.34	35.73
18	Ketoprofen	31.85	34.09
19	p,p´-DDA	31.89	
20	Mefenaminsäure	32.25	34.12
21	Diclofenac	33.45	35.50
22	Tolfenaminsäure	33.68	35.18
23	Meclufenaminsäure	35.58	36.78
24	Phenacetin		18.04
25	Primidon		28.59
26	10,11-Dihydrocarbamazepin (Surrogate)		34.51
27	Carbamazepin		34.96
28	Oxazepam		38.88

Einige der zu untersuchenden Substanzen besitzen ähnliche chromatographische Eigenschaften und koeluieren daher. Dies bedeutet, dass einige Substanzen beinahe identische Retentionszeiten haben. Dies macht eine eindeutige Trennung im „Total Ion Chromatogramm“ (TIC) aufgrund der fehlenden Basislinientrennung teilweise unmöglich. Man könnte nur vermuten, dass sich hinter einem Peak zwei Stoffe verbergen. Dieses tritt

zum Beispiel bei dem Pärchen Ibuprofen/Mecoprop bei der Derivatisierung mit PFBBr auf (Peak 4/5 in Abbildung 5-5).

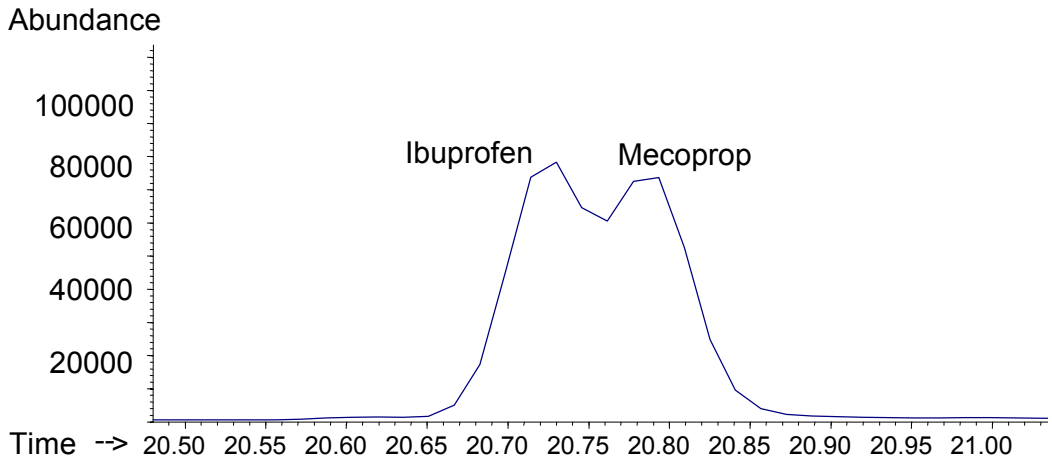


Abbildung 5-7 Vergrößerung des koeluierenden Peaks 4/5 in Abbildung 5-5

Eine qualitative und quantitative Bestimmung dieser Substanzen ist durch die Detektion ihrer charakteristischen Ionenspuren dennoch möglich. Dies soll anhand des Beispiels in Abbildung 5-8 dargestellt werden.

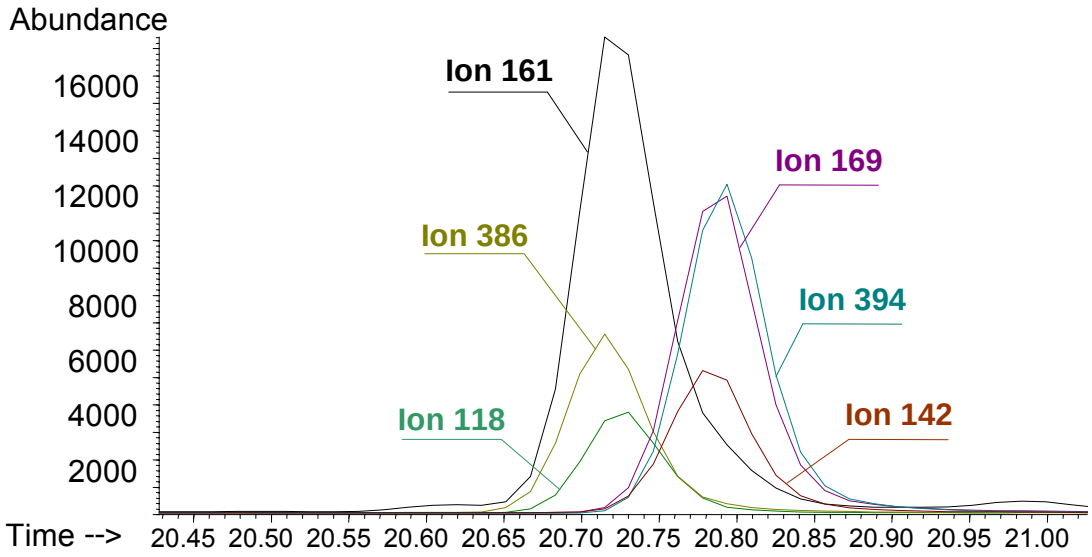


Abbildung 5-8 Extrahierte Ionenspuren von Ibuprofen mit m/z 161, 386 und 118 sowie Mecoprop mit m/z 169, 394 und 142

In dieser Abbildung kann man sehen, dass anhand der extrahierten Ionenspuren beide Analyten deutlich voneinander zu unterscheiden sind. So kann eindeutig sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Aussage getroffen werden.

Die Identifizierung der Analyten in den Proben erfolgte anhand mehrerer Kriterien. Zunächst wurde die substanztypische Retentionszeit überprüft. Desweiteren wurde auf das Vorhandensein der für die jeweilige Substanz typischen Ionen getestet. Schließlich musste das Verhältnis der Intensität der Ionen zueinander übereinstimmen.

Die Quantifizierung erfolgte über den Surrogate. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass sich der Surrogate im Verlauf der Festphasenextraktion ähnlich verhält wie die Analyten. Betrugen die Wiederfindungen des Surrogate während der Analyse deutlich unter 100 %, so wurde von Verlusten während der SPE ausgegangen und die Ergebnisse der Analyten wurden mit einem entsprechenden Faktor multipliziert. Der Interne Standard, der unmittelbar vor der Derivatisierung zugesetzt wurde, dient der Kontrolle der Vollständigkeit des Derivatisierungsschrittes. Er wurde jedoch nicht zur Quantifizierung herangezogen.

5.2.1.4. Eigenschaften und Interpretation der Fragmentierungen der entstehenden Derivate beider Analysenmethoden

Bei der Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid kommt es zu einer Substitution des aciden, endständigen Wasserstoffs mit dem Pentafluorbenzylrest (siehe Abbildung 5-2). Bei der Ionisation im Massenspektrometer entsteht das derivattypische Fragment m/z 181. Bei der massenspektrometrischen Bestimmung wird dieses Ion als so genanntes „Übersichtsion“ (engl. „Monitor Ion“) zur Erkennung aller Substanzen benutzt, die mit PFBBr derivatisiert wurden. Im folgenden wird auf die Fragmentierung des Diclofenac-Pentafluorbenzyl-Derivats im EI Massenspektrum näher eingegangen, welches in Abbildung 5-9 dargestellt ist.

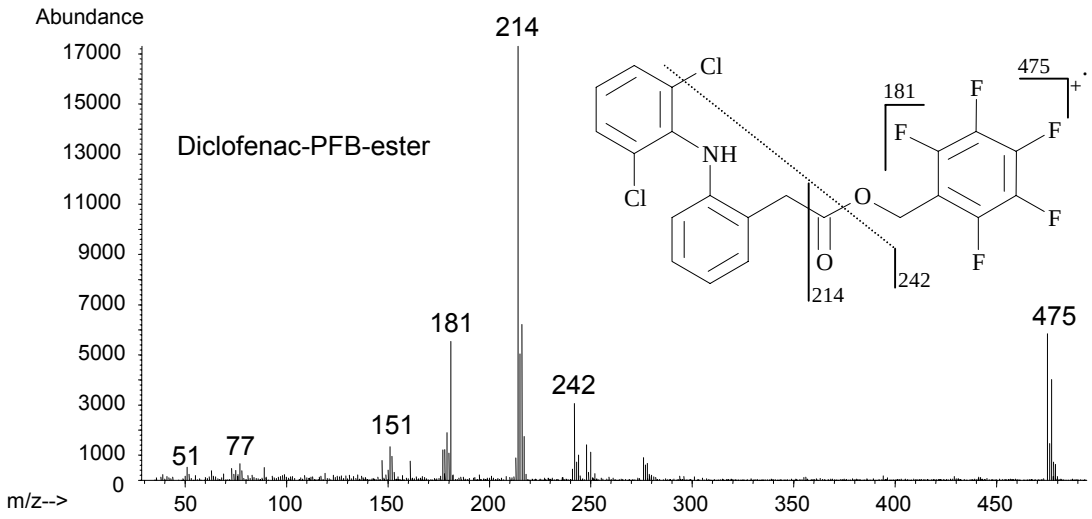


Abbildung 5-9 EI Massenspektrum des Diclofenac-PFB-Derivats, aufgenommen im Full Scan Modus (70 eV)

In dem Massenspektrum erkennt man im Fragment m/z 475 das Molekülion des Diclofenac-PFB-esters. Die im Diclofenac enthaltenen Chloratome führen durch ihre Zusammensetzung aus den natürlichen Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl zu weiteren „Isotopenpeaken“ bei m/z 477 und 479. Chlor und Brom weisen einen natürlichen Gehalt an Isotopen auf. So liegen z.B. die Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis 3:1 und die Bromisotope ^{79}Br und ^{81}Br im Verhältnis 1:1 vor. Molekül- und Fragmentionen mit Chlor- und Bromatomen in verschiedener Anzahl und/ oder Zusammensetzung zeigen daher unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Mit Hilfe dieser „Clusterionen“ (deutsch: Satellitenpeaks) lassen sich nun die Massenspektren hinsichtlich ihrer Cl- und Br-Atom Anzahl interpretieren. Aus der Höhe der Clusterionen m/z 475, 477 und 479, die im Verhältnis 100:65:11 vorliegen, lässt sich erkennen, dass im Molekül zwei Chloratome vorhanden sind. Den Basepeak im Spektrum, also das intensivste Fragment, bildet m/z 214. Dieses Fragment entsteht durch Abspaltung der Säuregruppe sowie eines Chloratoms. An diesem Fragment ist ein anderes Isotopenmuster zu erkennen. So liegen m/z 214 und 216 im Verhältnis 3:1 vor, was daraus resultiert, dass in diesem Fragment nur noch ein Chloratom vorhanden ist. Weiterhin ist im Massenspektrum das Fragment m/z 181 vorhanden, das aus dem Pentafluorbenzylrest stammt und wie schon oben beschrieben charakteristisch für mit PFBBr derivatisierte Substanzen ist. Das Fragment

m/z 242 entsteht durch Abspaltung eines Sauerstoffatoms der Säuregruppe sowie eines Chloratoms. Auch hier liegt zwischen m/z 242 und 244 das typische Chlorcluster für ein Chloratom vor.

Die Derivatisierung mit MTBSTFA führt zur Silylierung von Carboxy- und Hydroxygruppen, aber auch von Amino- und Thiogruppen (siehe Abbildung 5-3). Die Fragmentierung der dabei entstehenden Tertbutyldimethylsilylester (TBDMS) soll am Beispiel des Carbamazepin-TBDMS-esters näher betrachtet werden. Das EI-Massenspektrum dieser Substanz ist in Abbildung 5-10 dargestellt.

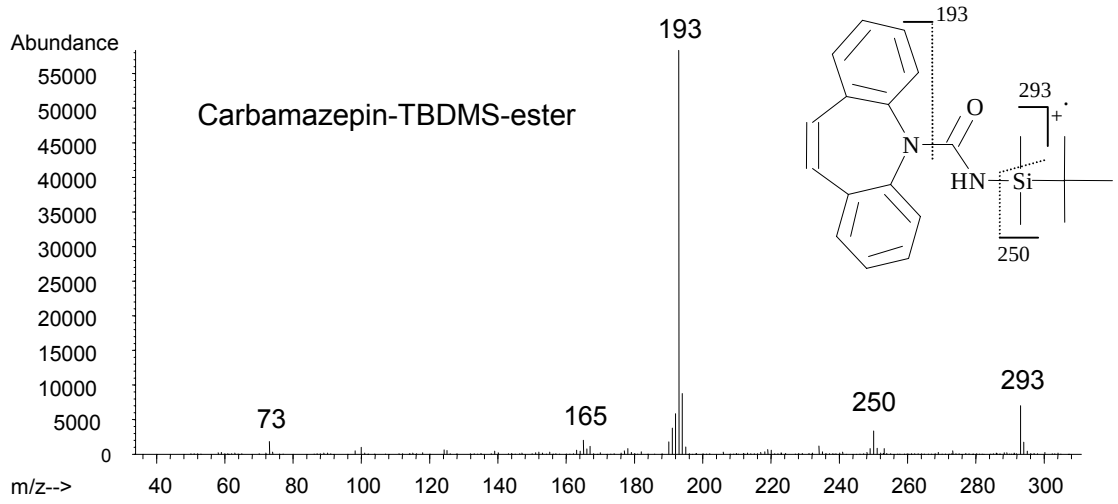


Abbildung 5-10 EI Massenspektrum des Carbamazepin-TBDMS-esters, aufgenommen im Full Scan Modus (70 eV)

Typisch für die Derivatisierung mit MTBSTFA ist das Auftreten des Fragments m/z M^+-57, bei Carbamazepin m/z 293. Dies entspricht dem Molekülion - $C(CH_3)_3$, welches durch Abspalten des tert-Butylrestes des Derivatisierungs-reagenzes entsteht. Bei vielen Substanzen ist dieses Fragment das intensivste im Spektrum. Im Massenspektrum des Carbamazepin-Derivats ist der Basepeak jedoch das Fragment m/z 193. Es entsteht durch Abspaltung der Carboxamid-Gruppe. Ein weiteres für diese Derivatisierung typisches Fragment ist $Si(CH_3)_3^+$ mit m/z 73. Das Fragment m/z 250 entsteht durch Abspaltung des TBDMS-Restes und Umlagerung einer Methylgruppe.

5.2.1.5. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Wiederfindungsraten der Methoden

Um die Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Methoden zu ermitteln, wurden Reinstwasserproben mit verschiedenen Analytenkonzentrationen dotiert und nach den beschriebenen Methoden aufgearbeitet. Nach dem Dotieren hatten die Wasserproben Konzentrationen von 1, 5, 10, 25, 50 und 100 ng/L. Als Nachweisgrenze wurde die Konzentration bestimmt, bei der für den jeweiligen Analyt ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 3:1 vorliegt. Als Bestimmungsgrenze wurde die Konzentration ermittelt, bei der das Signal-zu-Rausch-Verhältnis 11:1 beträgt. Die Wiederfindungsraten (Wdf) wurden mittels eines fünffachen Ansatzes bei einer Konzentration von 100 ng/L durch externe Kalibrierung bestimmt.

In Tabelle 5-8 und Tabelle 5-9 sind für beide Methoden die NWG, BG und Wiederfindungsraten zusammengestellt.

Tabelle 5-8 Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten für Methode 1 (Derivatisierung mit PFBBr) mit der relativen Standardabweichung in Klammern

Substanz	NWG in ng/L	BG in ng/L	Wdf in %
2,4-D	< 1	1	97 (4)
2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	< 1	1	89 (8)
AMDOPH	< 1	2	111 (5)
Bentazon	< 2	2	100 (7)
Clofibrinsäure	< 1	2	78 (7)
Dichlorprop	< 1	1	96 (3)
Diclofenac	< 1	1	89 (8)
Fenofibrat	1	4	101 (8)
Fenoprofen	< 1	1	92 (2)
Gemfibrozil	< 1	2	80 (9)
Ibuprofen	1	4	74 (10)
Ketoprofen	< 1	2	95 (4)
MCPA	< 1	1	93 (3)
Meclufenaminsäure	< 1	2	93 (2)
Mecoprop	< 2	2	90 (9)
Mefenaminsäure	< 1	1	91 (8)
N-(Phenysulfonyl)sarcosin	10	50	100 (7)
Naproxen	< 1	1	88 (9)
p,p´-DDA	< 2	2	92 (4)
Pentoxifyllin	10	30	136 (35)
Propyphenazon	< 1	2	70 (14)
Tolfenaminsäure	< 1	1	79 (12)

Tabelle 5-9 Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten für Methode 2 (Derivatisierung mit MTBSTFA) mit der relativen Standardabweichung in Klammern

Substanz	NWG in ng/L	BG in ng/L	Wdf in %
10,11-Dihydrocarbamazepin (Surrogate)	<1	2	111 (4)
2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure (Surrogate)	1	4	103 (19)
AMDOPH	5	20	134 (17)
Carbamazepin	< 1	2	112 (10)
Clofibrinsäure	5	20	105 (18)
Diclofenac	1	4	93 (6)
Fenofibrat	5	20	105 (2)
Fenoprofen	1	4	117 (6)
Gemfibrozil	1	4	115 (16)
Ibuprofen	< 1	1	83 (19)
Ketoprofen	1	4	110 (4)
Meclufenaminsäure	< 1	2	90 (2)
Mefenaminsäure	< 1	2	85 (10)
Naproxen	< 1	1	103 (5)
Oxazepam	5	20	72 (5)
Phenacetin	10	40	139 (19)
Primidon	< 1	1	82 (3)
Propyphenazon	5	20	60 (27)
Tolfenaminsäure	1	4	91 (11)

5.2.1.6. Vergleich der Analysenmethoden

Wie in Tabelle 5-8 gezeigt wird, sind die Nachweisgrenzen bei Methode 1 (Derivatisierung mit PFBBr) für die meisten Stoffe <1 ng/L. Auch die Bestimmungsgrenzen liegen im unteren ng/L-Bereich. Dies zeigt, dass die Methode zur Bestimmung von Spuren von Arzneimittelrückständen, wie sie in Umweltproben vorkommen, geeignet ist. Die Wiederfindungsraten betragen zwischen 70% und 110%. Eine gute Übereinstimmung zeigt sich zwischen den Wiederfindungsraten der Analyten und 2-(4-Chlorphenoxy)-buttersäure, die als Surrogate eingesetzt wurde. Dies zeigt, dass diese Substanz gut geeignet zur Qualitätskontrolle der Analysenmethode ist.

Vergleicht man die Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen beider Methoden, so stellt man fest, dass die Werte für Methode 2 (Derivatisierung mit MTBSTFA) für einige Analyten zum Teil erheblich höher sind.

Diese Methode, bei der eine Silylierungsreaktion stattfindet, hat aber den Vorteil, dass bei dieser Reaktion nicht nur Carboxy- und Hydroxygruppen derivatisiert werden, sondern auch Amino- und Thiogruppen [Schoene et.al, 1994]. Dadurch erweitert sich das Spektrum der Analyten, die durch diese Derivatisierung der Gaschromatographie zugänglich gemacht werden können. Zu den Substanzen, die nur durch Derivatisierung mit MTBSTFA analysierbar sind, gehören die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon sowie das Psychopharmakon Oxazepam. Primidon und Oxazepam lassen sich mit PFBBr nicht derivatisieren, sind ohne Derivatisierung auch nicht GC-gängig. Carbamazepin kann bei der PFBBr-Methode underivatisiert gemessen werden, aber der Peak zeigt ein starkes Tailing auf. Ein Teil der Verbindung zersetzt sich außerdem im Insertliner zu Iminostilben. Einige Autoren benutzen als Surrogate 10,11-Dihydrocarbamazepin, um diesen Zersetzungsprozess auszugleichen [Öllers et al., 2001, Ternes et al., 1998b]. In der vorliegenden Arbeit konnte aber kein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der Standardkonzentration und der gebildeten Menge an Iminostilben nachgewiesen werden. Daher scheint eine Übertragung auf „reale“ Wasserproben als nicht sinnvoll.

Derivatisiert man Carbamazepin mit MTBSTFA, erhält man im Chromatogramm einen scharfen Peak. Das gebildete Derivat zersetzt sich auch nicht im heißen Insertliner. Man sollte allerdings nicht auf 10,11-Dihydrocarbamazepin als Surrogate verzichten, um eventuell auftretende Matrixeffekte kompensieren zu können.

Bei Methode 2 (Derivatisierung mit MTBSTFA) stellte sich heraus, dass der Zustand des Insertliners eine wesentliche Rolle vor allem für die Analytik von Carbamazepin, 10,11-Dihydrocarbamazepin und Primidon spielt. Diese Stoffe reagieren besonders empfindlich auf aktive Stellen im Insertliner. Sind diese vorhanden, wird im Chromatogramm kein oder nur ein sehr schwacher Peak bei den jeweiligen Substanzen detektiert. Diese Problematik kann man umgehen, indem man vor der Analyse der Proben 3-4 mal ein Aliquot eines derivatisierten Standard injiziert, wobei der Insertliner komplett deaktiviert wird.

Bei der Bestimmung von Diclofenac wurde im Laufe der Untersuchungen festgestellt, dass sich bei der Probenaufbereitung während des

Anreicherungsschrittes im sauren Millieu ein Teil des Diclofenacs in 1-(2,6-dichlorophenyl)indolin-2-on umwandelt. Details hierzu sind in Reddersen & Heberer [2003a] beschrieben. Der Anteil des gebildeten Artefakts ist stark matrixabhängig. In Oberflächengewässern und Klärwerksabläufen betrug er bis zu 40 % der ursprünglichen Menge an Diclofenac. Da diese Erkenntnisse erst gegen Ende der hier vorliegenden Arbeit gewonnen wurden und bei den durchgeführten Messungen nicht berücksichtigt werden konnten, ist bei der Betrachtung der Konzentrationen von Diclofenac in diesen Studien von Unterbefunden auszugehen.

5.2.1.7. Einfluß der Matrix auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie die Wiederfindungsraten

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde der Matrixeinfluss unterschiedlicher Wässer auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie auf die Wiederfindungsraten beider Methoden untersucht [Yilmaz, 2003]. Hierfür wurden sowohl Reinstwasser als auch nicht durch Abwassereinflüsse belastetes Grund- und Oberflächenwasser mit Standardgemischen so dotiert, dass die Proben Konzentrationen von 0,5; 1; 2,5; 5; 12,5; 25 und 50 ng/L je Einzelsubstanz enthielten. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Tabelle 5-10 Nachweisgrenzen beider Analysenmethoden für verschiedene Wässer

Analyt	PFBBr [ng/L]			MTBSTFA [ng/L]		
	RW	GW	OW	RW	GW	OW
2,4 – D	0,5	1	5	—	—	—
AMDOPH	0,5	1	n.n.	1	5	100
Bentazon	0,5	1	10	—	—	—
Carbamazepin	—	—	—	0,5	1	10
Clofibrinsäure	0,5	2	5	1	5	100
Dichlorprop	0,5	1	3	—	—	—
Diclofenac	0,5	1	1	1	10	50
Fenofibrat	1	5	5	5	10	10
Fenoprofen	0,5	1	2	1	10	n.n.
Gemfibrozil	0,5	1	10	1	1	2
Ibuprofen	1	1	2	0,5	100	n.n.
Ketoprofen	0,5	5	10	1	5	10
MCPA	0,5	1	3	—	—	—
Meclufenaminsäure	0,5	1	5	0,5	1	2
Mecoprop	0,5	1	5	—	—	—
Mefenaminsäure	0,5	1	5	0,5	2	10
Naproxen	0,5	1	10	0,5	25	100
NPS	1	10	10	—	—	—
Oxazepam	—	—	—	5	20	n.n.
p,p´ – DDA	0,5	2	5	—	—	—
Pentoxyfyllin	10	50	100	—	—	—
Phenacetin	—	—	—	2	10	n.n.
Primidon	—	—	—	0,5	1	10
Propyphenazon	0,5	1	5	5	10	n.n.
Surrogate (CPB)	0,5	1	2	1	5	25
Surrogate (DHC)	—	—	—	0,5	1	5
Tolfenaminsäure	0,5	1	5	1	2	10

RW Reinstwasser GW Grundwasser OW Oberflächenwasser

Tabelle 5-11 Bestimmungsgrenzen beider Analysenmethoden für verschiedene Wässer

Analyt	PFB – Derivate [ng/L]			TBDMS – Derivate [ng/L]		
	RW	GW	OW	RW	GW	OW
2,4 – D	1	4	20	—	—	—
AMDOPH	2	4	n.n.	4	20	360
Bentazon	2	4	30	—	—	—
Carbamazepin	—	—	—	2	4	30
Clofibrinsäure	2	7	20	4	20	360
Dichlorprop	1	4	10	—	—	—
Diclofenac	1	4	4	4	30	180
Fenofibrat	4	20	20	20	30	30
Fenoprofen	1	4	7	4	30	n.n.
Gemfibrozil	2	4	30	4	4	7
Ibuprofen	4	4	7	1	360	n.n.
Ketoprofen	2	20	30	4	20	30
MCPA	1	4	10	—	—	—
Meclufenaminsäure	2	4	20	2	7	4
Mecoprop	2	4	20	—	—	—
Mefenaminsäure	1	4	20	2	7	30
Naproxen	1	4	30	1	90	360
NPS	4	30	30	—	—	—
Oxazepam	—	—	—	40	180	n.n.
p,p´ – DDA	2	7	20	—	—	—
Pentoxyfyllin	30	180	360	—	—	—
Phenacetin	—	—	—	7	40	n.n.
Primidon	—	—	—	1	4	30
Propyphenazon	2	4	20	20	30	n.n.
Surrogate (CPB)	1	4	7	4	20	90
Surrogate (DHC)	—	—	—	2	4	20
Tolfenaminsäure	1	4	20	4	7	30

RW Reinstwasser GW Grundwasser OW Oberflächenwasser

Tabelle 5-12 Wiederfindungsraten der Methode mit PFBBr-Derivatisierung für verschiedene Wässer

Analyt	PFBBr – Methode (n = 4 ; c = 100 ng / 500 ml)					
	RW		GW		OW	
	WF [%]	RSD [%]	WF [%]	RSD [%]	WF [%]	RSD [%]
2,4 – D	108	2	82	5	93	9
AMDOPH	109	4	156	3	114	1
Bentazon	112	4	149	4	118	6
Clofibrinsäure	80	4	104	7	n.d.	—
Dichlorprop	99	1	98	9	89	5
Diclofenac	70	9	90	8	87	8
Fenofibrat	91	2	147	8	111	2
Fenoprofen	106	3	106	8	98	5
Gemfibrozil	98	4	76	8	55	5
Ibuprofen	62	14	96	10	78	5
Ketoprofen	104	7	116	7	95	6
MCPA	102	2	83	6	93	9
Meclufenaminsäure	65	6	135	4	89	6
Mecoprop	87	2	92	5	130	9
Mefenaminsäure	78	6	102	5	74	6
Naproxen	105	3	103	8	108	8
NPS	107	5	98	6	102	7
p,p´ – DDA	103	5	138	4	104	5
Pentoxyfyllin	111	21	212[1]	2	173[1]	9
Propyphenazon	67	3	129	5	116	4
Surrogate (CPB)	93	1	103	6	93	6
Tolfenaminsäure	87	7	122	3	87	6

RW Reinstwasser GW Grundwasser OW Oberflächenwasser

WF Wiederfindungsrate RSD Relative Standardabweichung

[1] unterhalb der Bestimmungsgrenze

Tabelle 5-13 Wiederfindungsraten der Methode mit MTBSTFA-Derivatisierung für verschiedene Wässer

Analyt	MTBSTFA-Methode (n = 4 ; c = 100 ng / 500 ml)					
	RW		GW		OW	
	WF [%]	RSD [%]	WF [%]	RSD [%]	WF [%]	RSD [%]
AMDOPH	94	5	139	4	147	3
Carbamazepin	101	4	88	13	110	10
Clofibrinsäure	100	12	139	4	112	6
Diclofenac	65	18	98	4	104	8
Fenofibrat	87	4	109	2	91	3
Fenoprofen	108	1	112	21	110	10
Gemfibrozil	103	4	114	5	111	8
Ibuprofen	51	17	124[1]	2	166[1]	6
Ketoprofen	102	2	114	3	124	10
Meclufenaminsäure	56	6	99	4	86	8
Mefenaminsäure	66	4	69	11	72	10
Naproxen	99	2	98	4	94[1]	8
Oxazepam	240	29	—	—	—	—
Phenacetin	102	4	107	4	85[1]	17
Primidon	89	1	96	4	93	7
Propyphenazon	79	11	232	6	161	19
Surrogate (CPB)	89	6	107	4	92	5
Surrogate (DHC)	106	4	97	1	92	9
Tolfenaminsäure	70	2	82	5	67	6

RW Reinstwasser GW Grundwasser OW Oberflächenwasser

WF Wiederfindungsrate RSD Relative Standardabweichung

[1] unterhalb der Bestimmungsgrenze

Bei Methode 1 (PFBBr) liegen die Nachweisgrenzen bei Reinstwasser für die meisten Substanzen kleiner 1 ng/L, bei Grundwasser meist bei 1 ng/L. Für matrixhaltigere Wässer erhöht sich die NWG erwartungsgemäß und lag im Oberflächenwasser meist bei 5-10 ng/L. Die BG wurden für Oberflächenwasser für die meisten Substanzen mit 20-30 ng/L bestimmt. Die Bestimmung der Wiederfindungsraten zeigte für alle drei untersuchten Wässer bei den einzelnen Substanzen jeweils ähnliche Werte (Tabelle 5-12). Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dieser Derivatisierungsmethode war nicht matrixabhängig. So betrug die relative Standardabweichung der Wiederfindungsraten bei allen Bestimmungen meist weniger als 10 %. Um den Einfluß der Matrix genau zu bestimmen, ist es möglich, eine Quantifizierung mittels Standardaddition durchzuführen. Da aber zum einen auch bei Vorhandensein von Matrix gut reproduzierbare Ergebnisse mittels

externer Kalibrierung erhalten wurden, zum anderen mit der Standardaddition ein erheblich größerer Analysenaufwand verbunden ist, wurde von dieser Methode abgesehen.

Bei Methode 2 (MTBSTFA) zeigte sich ein deutlicher Matrixeinfluss auf die NWG und BG. Insgesamt sind die Werte im Vergleich zu Methode 1, wie schon in Abschnitt 5.2.1.6 erwähnt, für einen Großteil der Substanzen höher. Vor allem im Oberflächenwasser ist der Einfluss der Matrix sichtbar, so wurden für einige Komponenten NWG von 100 ng/L bestimmt. Die Wiederfindungsraten zeigen auch für diese Methode für die meisten Substanzen vergleichsweise geringe relative Standardabweichungen mit Werten <10 % und verdeutlichen die gute Reproduzierbarkeit der Analysenmethode.

In der folgenden Abbildung 5-11 ist das TIC-Chromatogramm einer Realprobe, derivatisiert mit PFBBr und aufgenommen im SIM-Modus, dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Probe aus dem Kleinen Wannsee im Juni 2002. In dieser Probe wurden neben den Analgetika/ Antiphlogistika Diclofenac, Naproxen, Ibuprofen, Propyphenazon und AMDOPH der Blutlipidsenker Clofibrinsäure sowie das Herbizid Mecoprop und der Insektizidmetabolit p,p´-DDA nachgewiesen.

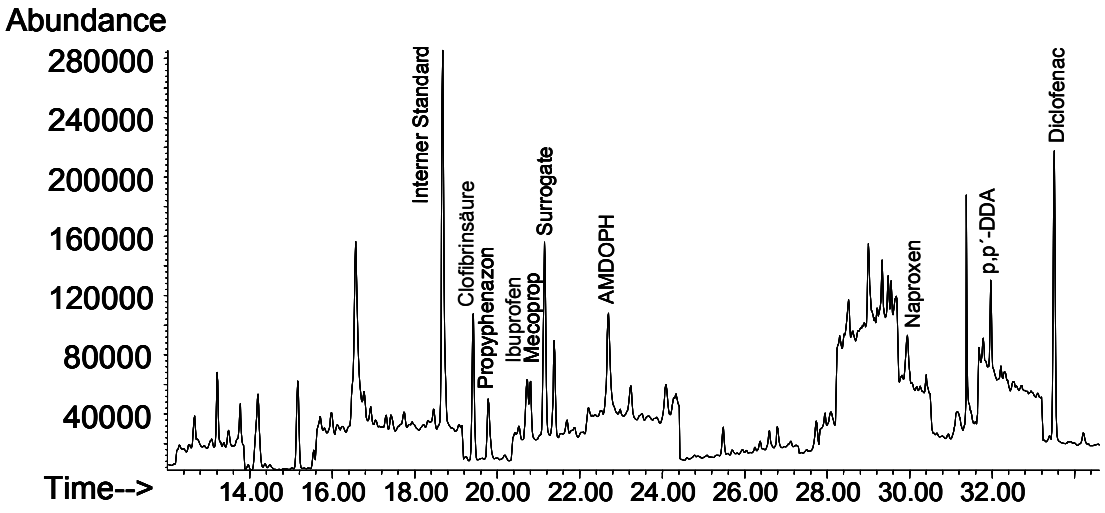


Abbildung 5-11 TIC-Chromatogramm einer Probe aus dem Kleinen Wannsee, aufgenommen im SIM-Modus

6. Ergebnisse und Diskussion

Ab Juni 2000 wurde in Kooperation mit der Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie (SenSUT) ein Monitoring-programm zur Erfassung der Belastung der Berliner Oberflächengewässer durch Arzneimittelrückstände begonnen. Hierfür wurden bis Juni 2002 alle drei Monate an ausgewählten Messstellen Proben untersucht. Parallel dazu wurden in Zusammenarbeit mit den Berliner Wasserbetrieben ab Dezember 2000 alle drei Monate die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke und die geklärten Abwässer der Berliner Klärwerke auf Arzneimittelrückstände und weitere Stoffe wie zum Beispiel Herbizid- und Insektizidrückstände analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war eine langfristige und wiederholte Erfassung der Belastungssituation mit Arzneimittelrückständen des gesamten Berliner Wasserkreislaufes. Anhand von Durchflusswerten, Produktionsdaten und Abwassermengen sollte für verschiedene Einzelstoffe eine Frachten-berechnung durchgeführt werden und eine Bilanzierung im aquatischen System Berlins erfolgen. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Konzentrationsergebnisse der untersuchten Substanzen in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufs im Überblick dargestellt. Nach der sich anschließenden Erläuterung der durchgeführten Frachtenberechnungen werden die Ergebnisse ausgewählter Substanzen detailliert diskutiert. Die Messwerte aller Proben sind Anhang - G bis K zu entnehmen.

6.1. Überblick über die Konzentrationen in Berliner Klärwerken

Von Dezember 2000 bis Juni 2002 wurden alle drei Monate die Abläufe von jeweils vier bis sechs Berliner Klärwerken auf Arzneimittelrückstände analysiert. Aus organisatorischen Gründen war nicht an allen Beprobungs-monaten die Probenahme aller Berliner Klärwerke möglich, es wurde aber eine kontinuierliche Beprobung der kapazitätsstärksten Klärwerke angestrebt. Die Proben wurden als 24 h Mischproben genommen. Die Probenahmedaten sind in Anhang - B zusammengestellt.

In Tabelle 6-1 sind die Konzentrationsbereiche der analysierten Substanzen, gruppiert nach Indikationsgruppen, in den Berliner Klärwerksabläufen für alle Beprobungen zusammengefasst.

Tabelle 6-1 Übersicht über die Konzentrationsbereiche und Häufigkeit der Positivbefunde der untersuchten Substanzen in Berliner Klärwerksabläufen (Dezember 2000 bis Juni 2002, N=33)

Indikations-gruppe	Substanz	Positivbefunde in %	Konzentrationsbereich in ng/L*
Analgetika/ Antiphlogistika	Diclofenac	100	830 - 4040
	Naproxen	100	110 - 630
	Propyphenazon	100	210 - 5500
	Ketoprofen	100	60 - 715
	Indometacin	100	40 - 480
	AMDOPH	94	n.n. - 2050
	Ibuprofen	88	n.n. - 825
	Mefenaminsäure	15	n.n. - 25
	Meclufenaminsäure	3	n.n. - 30
	Phenacetin	0	n.n.
	Fenoprofen	0	n.n.
	Tolfenaminsäure	0	n.n.
Antiepileptika	Carbamazepin	100	1530 - 5080
	Primidon	100	450 - 1315
Lipidsenker bzw. -metabolite	Clofibrinsäure	100	170 - 695
	Bezafibrat	100	80 - 2630
	Gemfibrozil	73	n.n. - 160
	Fenofibrat	0	n.n.
Tranquillantien/ Vasodilatatoren	Oxazepam	58	n.n. - 550
	Pentoxifyllin	30	n.n. - 650
Sonstige organische Rückstände	Mecoprop	88	n.n. - 240
	2,4-D	6	n.n. - 70
	MCPA	3	n.n. - 40
	Bentazon	3	n.n. - 150
	p,p´-DDA	0	n.n.
	o,p´-DDA	0	n.n.
	Dichlorprop	0	n.n.
	NPS	67	n.n. - 4480

* n.n. nicht nachweisbar

In der Gruppe der Analgetika/ Antiphlogistika waren die Substanzen Diclofenac, Naproxen, Propyphenazon, Ketoprofen und Indometacin in allen untersuchten Klärwerksabläufen nachweisbar, die Konzentrationen reichen hierbei bis in den unteren µg/L Bereich. AMDOPH und Ibuprofen waren in einem Großteil der Proben nachweisbar. Die in diesem Monitoring untersuchten Antiepileptika Carbamazepin und Primidon waren auch in allen untersuchten Klärwerksabläufen nachweisbar, die höchsten Konzentrationen betrugen einige µg/L. Bei den Blutlipidsenkern waren die Substanzen Clofibrinsäure und Bezafibrat in allen Proben mit Konzentrationen bis in den µg/L Bereich nachweisbar. Hier wird unter anderem deutlich, dass Arzneimittel in Form aktiver Metabolite in nicht unbedeutenden Mengen über die Klärwerksabläufe in die aquatische Umwelt gelangen können. Gemfibrozil wurde in einem Großteil der Proben nachgewiesen, die Konzentrationen lagen jedoch mit max. 160 ng/L deutlich niedriger. Das Psychopharmakon Oxazepam war in mehr als der Hälfte der untersuchten Klärwerksabläufe nachweisbar, wobei die maximalen Konzentrationen um 500 ng/L lagen. Pentoxifyllin, ein durchblutungsförderndes Mittel, war in knapp einem Drittel der Proben mit ähnlichen Maximalkonzentrationen wie Oxazepam nachweisbar. Von den sonstigen untersuchten organischen Rückständen waren lediglich das Herbizid Mecoprop in einem Großteil der Proben und NPS, der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, in einem Teil der Proben nachweisbar. Die maximal gefundenen Konzentrationen für Herbizidrückstände liegen aber mit 240 ng/L deutlich unterhalb der maximalen Konzentrationen von Arzneimittelrückständen in den Klärwerksabläufen Berlins. Die Insektizidmetabolite o,p´- und p,p´-DDA wurden in den untersuchten Klärwerksabläufen nicht detektiert.

Eine ausführliche Diskussion dieser hier in der Übersicht dargestellten Konzentrationsergebnisse sowie der daraus berechneten Frachten an Arzneimittelrückständen erfolgt in Abschnitt 6.5.

6.2. Übersicht über die Konzentrationen in Berliner Oberflächengewässern

Von Juni 2000 bis Juni 2002 wurden alle drei Monate ausgewählte Messstellen im Berliner Oberflächengewässer auf Arzneimittelrückstände analysiert. Hierbei wurden an insgesamt 18 Probenahmestellen sowohl die Zuflüsse Berlins, die für fast alle untersuchten Substanzen nicht oder wenig belastet sind, als auch durch Berliner Klärwerksabläufe belastete Gewässerabschnitte untersucht (siehe Abbildung 4-1). Eine Zusammenfassung der Konzentrationsbereiche der einzelnen Substanzen in den Oberflächengewässern und die Häufigkeit der Positivbefunde gibt Tabelle 6-2 an.

Von den Analgetika/ Antiphlogistika waren Propyphenazon in allen bzw. Diclofenac, AMDOPH und Ibuprofen in einem Großteil der Oberflächenwasserproben nachweisbar, wobei die maximalen Konzentrationen auch hier noch z.T. in dem unteren µg/L Bereich lagen. Für Ibuprofen, Naproxen, Indometacin und Ketoprofen, die in einem großen Teil der Proben nachweisbar waren, lagen die maximalen Konzentrationen ≤ 150 ng/L. Die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon wurden in nahezu allen Proben detektiert. Für Carbamazepin wurden maximale Konzentrationen im unteren µg/L Bereich gemessen, die maximalen Konzentrationen für Primidon lagen im mittleren ng/L Bereich. Der Blutlipidsenker-Metabolit Clofibrinsäure wurde auch in nahezu allen Proben gefunden, die maximalen Konzentrationen lagen jedoch unterhalb 500 ng/L. Bezafibrat und Gemfibrozil wurden in über der Hälfte der Proben detektiert. Oxazepam wurde nur in wenigen Proben, Pentoxifyllin vereinzelt mit maximalen Konzentrationen um 100 ng/L gefunden. Bei den sonstigen organischen Rückständen wurden die DDT-Metabolite p,p´- und o,p´-DDA, das Herbizid Mecoprop und NPS, der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, in einem großen Teil der Oberflächenwasserproben detektiert. Die maximalen Konzentrationen der Insektizid- und Herbizidrückstände lagen um die 100 ng/L oder geringer, bei NPS reichten sie in den unteren µg/L Bereich. Insgesamt liegen die maximalen Konzentrationen der Pestizidrückstände auch in den

Oberflächengewässern deutlich unterhalb der maximalen Konzentrationen der Arzneimittelrückstände.

Tabelle 6-2 Übersicht über die Konzentrationsbereiche und Häufigkeit der Positivbefunde der untersuchten Substanzen in Berliner Oberflächengewässern (Juni 2000 bis Juni 2002, N=131)

Indikations-gruppe	Substanz	Positivbefunde in %	Konzentrationsbereich in ng/L*
Analgetika/ Antiphlogistika	Propyphenazon	100	5 - 3350
	Diclofenac	90	n.n. - 1580
	AMDOPH	86	n.n. - 1100
	Ibuprofen	82	n.n. - 120
	Naproxen	73	n.n. - 130
	Indometacin	71	n.n. - 150
	Ketoprofen	40	n.n. - 90
	Mefenaminsäure	5	n.n. - 20
	Meclufenaminsäure	2	n.n. - 9
	Tolfenaminsäure	1	n.n. - 20
	Phenacetin	0	n.n.
	Fenoprofen	0	n.n.
Antiepileptika	Carbamazepin	99	n.n. - 1700
	Primidon	97	n.n. - 635
Lipidsenker bzw. -metabolite	Clofibrinsäure	97	n.n. - 450
	Bezafibrat	76	n.n. - 670
	Gemfibrozil	55	n.n. - 85
	Fenofibrat	0	n.n.
Tranquillantien/ Vasodilatatoren	Oxazepam	33	n.n. - 120
	Pentoxifyllin	2	n.n. - 30
Sonstige organische Rückstände	p,p´-DDA	83	n.n. - 120
	o,p´-DDA	73	n.n. - 40
	Mecoprop	79	n.n. - 130
	Bentazon	22	n.n. - 50
	2,4-D	6	n.n.- 30
	MCPA	0	n.n.
	Dichlorprop	0	n.n.
	NPS	95	n.n. -1180

* n.n. nicht nachweisbar

Eine ausführliche Diskussion dieser hier in der Übersicht dargestellten Ergebnisse der Konzentrationen sowie der daraus berechneten Frachten an Arzneimittelrückständen erfolgt in Abschnitt 6.5.

6.3. Übersicht über die Konzentrationen in Berliner Wasserwerken

Von Dezember 2000 bis Juni 2002 wurden im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms alle drei Monate die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke untersucht. Die Konzentrationsbereiche der einzelnen Substanzen und die Häufigkeit der Positivbefunde sind in Tabelle 6-3 zusammengestellt.

In den Reinwässern der Berliner Wasserwerke wurden 6 der untersuchten Arzneimittelrückstände nachgewiesen. Die Analgetika/ Antiphlogistika Propyphenazon und AMDOPH waren in einem großen Teil der Proben nachweisbar. Die höchsten Konzentrationen wurden für AMDOPH gemessen, wobei in einigen Wasserwerken Werte im unteren µg/L Bereich gemessen wurden. Für Propyphenazon lagen die maximalen Konzentrationen mit 260 ng/L deutlich niedriger. Bei Diclofenac, das nur vereinzelt detektiert wurde, lagen die Konzentrationen im unteren ng/L Bereich. Von den Antiepileptika waren Primidon in nahezu allen Proben und Carbamazepin in fast 30 % der Proben nachweisbar. Die Konzentrationen beider Stoffe lagen unterhalb von 150 ng/L. Aus der Gruppe der Blutlipidsenker wurde Clofibrinsäure in einem Großteil der Wasserwerksproben detektiert, die maximalen Konzentrationen lagen < 200 ng/L. Bei den sonstigen organischen Rückständen war NPS, der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, in einem Großteil der Proben mit Konzentrationen bis zu 425 ng/L nachweisbar. Die Insektizid-Metabolite p,p´- und o,p´-DDA wurden in ca. einem Viertel der Proben detektiert, die Konzentrationen lagen hierbei wie für weitere vereinzelt detektierte Herbizidrückstände im unteren ng/L Bereich.

Tabelle 6-3 Übersicht über die Konzentrationsbereiche und Häufigkeit der Positivbefunde der untersuchten Substanzen in Berliner Wasserwerken (Dezember 2000 bis Juni 2002, N=71)

Indikations-gruppe	Substanz	Posititvbefunde in %	Konzentrationsbereich in ng/L*
Analgetika/ Antiphlogistika	Propyphenazon	85	n.n. - 260
	AMDOPH	83	n.n. - 2455
	Diclofenac	3	n.n. - 10
	Ibuprofen	0	n.n.
	Naproxen	0	n.n.
	Ketoprofen	0	n.n.
	Phenacetin	0	n.n.
	Meclufenaminsäure	0	n.n.
	Mefenaminsäure	0	n.n.
	Fenoprofen	0	n.n.
	Indometacin	0	n.n.
	Tolfenaminsäure	0	n.n.
Antiepileptika	Primidon	99	n.n. - 120
	Carbamazepin	28	n.n. - 140
Lipidsenker bzw. -metabolite	Clofibrinsäure	85	n.n. - 185
	Gemfibrozil	0	n.n.
	Bezafibrat	0	n.n.
	Fenofibrat	0	n.n.
Tranquillantien/ Vasodilatatoren	Oxazepam	0	n.n.
	Pentoxifyllin	0	n.n.
Sonstige organische Rückstände	p,p´-DDA	27	n.n. - 15
	o,p´-DDA	15	n.n. - 15
	Bentazon	6	n.n. - 8
	Mecoprop	4	n.n. - 30
	Dichlorprop	1	n.n. - 5
	2,4-D	0	n.n.
	MCPA	0	n.n.
	NPS	79	n.n. - 425

* n.n. nicht nachweisbar

Am Beispiel der Clofibrinsäure zeigt sich bei den Wasserwerken deutlich eine Korrelation zwischen der Konzentration eines Arzneimittelrückstandes und dem Anteil an UF/GWA bzw. der Belastung des angrenzenden Oberflächengewässers. So wurden z.B. niedrige Konzentrationen in den WW Kaulsdorf

(keine UF/GWA) und Friedrichshagen (82 % UF/GWA, Müggelsee gering belastet), hohe Konzentrationen dagegen im WW Johannisthal (62 % UF, Teltowkanal stark belastet) gemessen.

Eine ausführliche Diskussion dieser hier in der Übersicht dargestellten Ergebnisse der Konzentrationen sowie der daraus berechneten Frachten an Arzneimittelrückständen erfolgt in Abschnitt 6.5.

6.4. Frachtenberechnung

Die Frachtenberechnung der einzelnen Arzneimittelrückstände in den Klärwerksabläufen erfolgte durch Multiplikation der analysierten Konzentrationen mit den Ablaufmengen der Klärwerke zum jeweiligen Probenahmedatum. Da es sich bei den Klärwerksproben um 24 h Mischproben handelte, wurde als Ablaufmenge der Mittelwert aus den beiden Tagen der Probenahme genommen (siehe Anhang - B). Dieses Verfahren wurde insofern als zulässig betrachtet, als dass sich die Ablaufwerte für beide Tage bei den meisten Beprobungen ähnelten. Lediglich im März 2001 wurde auf eine Mittelwertbildung der Abläufe und somit auf eine Frachtenberechnung verzichtet, da sich aufgrund eines Starkregen-ereignisses (siehe Anhang - E) die Ablaufwerte der jeweiligen Probenahme-tage um den Faktor zwei unterschieden.

Zur Berechnung der Frachten von Arzneimittelrückständen im Wasserwerk wurden die Konzentrationen der jeweiligen Probenahmetage mit den Produktionsmengen der einzelnen Wasserwerke an dem Tag multipliziert (siehe Anhang - C).

Die Frachtenberechnung in den Oberflächengewässern erfolgte durch Multiplikation der Konzentrationen an einzelnen Messpunkten mit den Abflussmengen des jeweiligen Messpunktes am Probenahmetag.

Um eine Abschätzung des Abflussgeschehens in Berlin zu ermöglichen, wurde im Jahr 1993 von der Firma HYDRO Consult im Auftrag der SenSUT ein Berechnungs- und Informationssystem der Berliner Oberflächengewässer, kurz BIBER genannt, entwickelt. Hierbei handelt es sich um ein rechnergestütztes Informationssystem, dessen Funktionalität sowohl hydraulische Berechnungen als auch die Verwaltung und statistische

Bearbeitung von Stammdaten sowie Fernübertragung von Messdaten für das Berliner Gewässersystem umfasst [Pekdeger et al., 1997]. Im Numerik-Modul von BIBER zur hydraulischen Berechnung des Abflussgeschehens wird der stationäre Abfluss eindimensional (Fließgeschwindigkeiten, Wasserspiegellagen) berechnet, wobei von Annahmen wie zum Beispiel einer konstanten Geschwindigkeit über den Gewässerquerschnitt oder einem geringen Energie-, Wasserspiegel- und Sohlengefälle ausgegangen wird. Im gesamten System werden die Faktoren Regenwassereinleitungen, Einleitungen von Kraftwerken, Abflüsse von versiegelten Oberflächen und Versickerungen ins Grundwasser, die über die Grundwasseranreicherung durch Wasserwerke hinausgehen, nicht berücksichtigt. Das BIBER-System umfasst zum einen gemessene Durchflüsse, die so genannten Randbedingungen, sowie aus diesen Randbedingungen berechnete Durchflusswerte. Dabei sind die Pegel zur Messung der insgesamt 11 Randbedingungen so gewählt, dass die Zu- und Abläufe Berlins sowie markante Stellen im Berliner Gewässersystem erfasst werden. Auf Grundlage dieser Randbedingungen werden dann die Abflüsse an insgesamt 48 Stellen im Berliner Oberflächenwassersystem errechnet. Für die Bilanzierung der Arzneimittelrückstände in den Berliner Oberflächengewässern wurden die BIBER-Daten für alle Probenahmetage von SenSUT zur Verfügung gestellt (siehe Anhang - D). Einige der mit BIBER errechneten Abflussdaten zum Beispiel für den Teltowkanal zeigten nicht für alle Messstellen eine logische Erhöhung der Abflussmengen. So wurden z.B. anhand der Abflussdaten nicht die Einleitungen der geklärten Abwässer des KW Ruhleben ersichtlich, die im Sommer einen erheblichen Anteil des Gesamtflusses des Teltowkanals ausmachen. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit die Arzneimittelfrachten vorwiegend aus den gemessenen und somit zuverlässigeren Randbedingungen berechnet. Dies wurde für eine Bilanzierung von Arzneimittelrückständen im Berliner Gewässersystem als ausreichend erachtet. Die mit BIBER berechneten Durchflusswerte wurden bei der Frachtenberechnung überwiegend nicht berücksichtigt, um die daraus entstehenden Fehler möglichst gering zu halten.

Zur Berechnung der Jahresfrachten in den Oberflächengewässern wurde eine abflusskorrigierte Methode verwendet [LAWA, 2003]. Hierbei wird zur

Berücksichtigung nichtrepräsentativer Beprobungen der Abflussdynamik die mittlere Fracht $\bar{F} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} c(t_i) \cdot Q(t_i)$

mit einem Korrekturfaktor an das Abflussgeschehen des Messjahres angeglichen. Die abflusskorrigierte Fracht F_Q ergibt sich aus $\bar{F}$ durch Multiplikation mit dem Verhältnis aus mittlerem Jahresabfluss $\bar{Q}$ zu mittlerem beprobten Abfluss $Q_M = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Q_i$ als $F_Q = \bar{F}\frac{\bar{Q}}{Q_M}$.

In dieser Arbeit wurden Jahresfrachten für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 und Juni 2001 bis Mai 2002 berechnet. Die an den Messtagen gemittelten Abflüsse stimmen relativ gut mit den mittleren Jahresabflüssen überein, so dass der Korrekturfaktor nahe 1 ist und von einer repräsentativen Beprobung der Abflussdynamik während des Monitorings ausgegangen wird (siehe Anhang - N).

6.4.1. Fehlerbetrachtung bei der Frachtenermittlung

Der Fehler, der bei der Frachtenberechnung entsteht, setzt sich aus der Konzentrationsmessung, der Probenahme und der Erfassung der Wassermengen zusammen.

Bei der Berechnung der Wasserwerksfrachten wird dieser Fehler eher als gering eingeschätzt. Die relative Standardabweichung bei der Bestimmung der Konzentrationen ist für die meisten Substanzen <10 %. Die Konzentrationen der Substanzen im Grundwasser schwanken nur wenig, daher ist der Fehler, der durch die Probenahme entsteht, klein. Die Produktionsmengen der einzelnen Wasserwerke sind über den Probenahmezeitraum ähnlich, so dass die aus den gemessenen Werten berechneten Jahresfrachten wenig fehlerbehaftet sind.

Bei der Berechnung der Frachten im Oberflächenwasser entsteht ein höherer Fehler. Der durch die Konzentrationsmessung einfließende Fehler ist relativ gering, die relative Standardabweichung beträgt auch hier für die meisten Substanzen <10 %. Die Probenahme erfolgte in den Oberflächengewässern als Schöpfprobe. Im Rahmen der Untersuchungen erfolgte eine Abschätzung des Fehlers, der sich aus der Schöpfprobennahme bei einem eventuell

existierenden Tagesgang der Konzentrationen der Arzneimittelrückstände in den Oberflächengewässern ergibt. Hierfür wurden am Teltowkanal, der einen relativ hohen Anteil an geklärten Abwässern enthält, an der Messstelle 421 24 Stunden lang jeweils 1h-Mischproben genommen und anschließend analysiert. Es wurden für die untersuchten Arzneimittelrückstände keine signifikanten Unterschiede der Konzentrationen im Verlauf der 24 Stunden gemessen (siehe Anhang - F), so dass der Fehler, der sich durch einen Tagesgang der Konzentrationen bei einer Schöpfprobennahme ergibt, als eher gering einzuschätzen ist. Bei einem Vergleich der Frachten in den Oberflächengewässern ist weiterhin zu beachten, dass sich die Probenahmedaten des Teltowkanals und der Unterhavel in jedem Beprobungsmonat um ca. eine Woche unterscheiden. Bei den Beprobungen konnten aus logistischen Gründen die Fließzeiten der einzelnen Gewässerabschnitte nicht beachtet werden (siehe Tabelle 3-1). Bei der Erfassung der Wassermengen sind die in Abschnitt 6.4 bereits erörterten Probleme der mit dem BIBER-System ermittelten Werte zu beachten. Die zur Berechnung der Jahresfrachten aus den Messtagen ermittelten durchschnittlichen Abflusswerte ähnelten den durchschnittlichen Jahres-abflusswerten (siehe Anhang - N), so dass von einer repräsentativen Probenahme der vor allem in der Havel stark schwankenden Abflüsse ausgegangen werden kann. Da zur Abschätzung der Jahresfrachten nur viermal pro Jahr beprobt wurde, ist hier von einem größeren Fehler auszugehen. Die in dieser Arbeit berechneten Jahresfrachten stellen daher lediglich Abschätzungen der Größenordnung dar.

In den Klärwerken erfolgte die Probenahme als 24h-Mischproben, so dass der Fehler, der durch einen eventuellen Tagesgang der Konzentrationen entsteht, gering gehalten wird. Bei der Ermittlung der Frachten wird als Abwasser-menge jeweils der Mittelwert aus zwei folgenden Tagen berechnet. Der dabei entstehende Fehler wird als gering angesehen, da sich die Werte an zwei folgenden Tagen nur wenig unterscheiden. Vor allem bei der Betrachtung der Jahresfrachten ist auch hier von einem erheblichen Fehler auszugehen, da die Klärwerke nur viermal jährlich beprobt wurden. Daher zeigen die in dieser Arbeit berechneten Jahresfrachten lediglich die Größenordnung auf.

Beim Vergleich der Arzneimittelfrachten zwischen Klärwerksabläufen, Oberflächengewässern und Wasserwerken ist weiterhin zu beachten, dass die Proben der Klärwerke, Wasserwerke und Oberflächengewässer aus logistischen Gründen pro Zyklus nicht genau zeitgleich, sondern innerhalb von ein bis zwei Wochen genommen wurden. Bei der Bilanzierung der Frachten in den Berliner Wasserwerken und Kläranlagenabläufen müssen weitere Fehlerquellen beachtet werden, die kurz beschrieben werden sollen. Zum einen deckt sich das Trinkwasserversorgungsgebiet der Berliner Wasser Betriebe nicht mit dem Abwasserentsorgungsgebiet. Bei beiden wird für die Jahre 1993-1997 ein Umlandanteil von <2 bzw. <8 % angegeben [Ziegler, 2001]. Da sich diese Umlandgebiete jedoch zum Teil überschneiden, verringert sich dieser Fehler. Das produzierte Trinkwasser wird nach der Nutzung nicht vollständig den Kläranlagen zugeführt. Ein Teil wird vor allem in den Sommermonaten zur Bewässerung genutzt, weiterhin kommt es zu Verlusten im Rohrleitungsnetz. Im Berliner Abwasserkanalnetz ist auch aufgrund von Eigenwasserförderungen ein Fremdwasseranteil vorhanden, der auf 1 % der behandelten Abwassermenge geschätzt wird [Ziegler, 2001].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch als wichtig erachtet, trotz diverser Fehlerquellen die Größenordnungen der Frachten von Arzneimittelrückständen in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufs abzuschätzen und in Zusammenhang zu bringen.

6.4.2. Darstellung der Daten

Bei den in diesem Kapitel diskutierten Werten handelt es sich aufgrund des relativ kleinen Stichprobenumfangs (max. n=9) um Mittelwerte. Beim Vorliegen einer größeren Probenmenge ist es sinnvoll, Mediane zu diskutieren, da es bei Vorliegen von einseitigen Ausreißern bei der Verwendung von Mittelwerten zu einer verfälschten Interpretation kommen kann. Bei einem geringen Stichprobenumfang kann jedoch nicht mehr beurteilt werden, ob es sich bei Einzelwerten um Ausreißer handelt. Liegt bei den Werten eine Normalverteilung vor, so sind Mittelwert und Median gleich.

Die graphische Darstellung der Messwerte und Berechnungen erfolgte überwiegend mit Box-and-Whisker-Plots. In diesen sind die Mediane sowie die Verteilung der Werte dargestellt. Diese Darstellung ist zwar vor allem für

einen großen Stichprobenumfang geeignet, wurde aber für diese Arbeit gewählt, weil so die Daten in einer sehr anschaulichen und übersichtlichen Form dargestellt und verschiedene Datensätze gut miteinander verglichen werden können.

In einem Box-and-Whisker-Plot (Boxplot, siehe Abbildung 6-1) bilden der Median, also der Wert, bei dem 50 % der Werte ober- und unterhalb liegen und der interquartile Bereich (25 % und 75 % Quantil) die „Box“. Die „Whisker“ (Bart) stellen die Spannweite der „normalen“ Werte, die also weder Extremwerte noch Ausreißer sind, dar. Ausreißer liegen mehr als 1,5 Boxlängen außerhalb der Box und werden mit einem Kreis markiert. Extremwerte liegen mehr als 3 Boxlängen außerhalb der Box und werden mit einem Stern dargestellt.

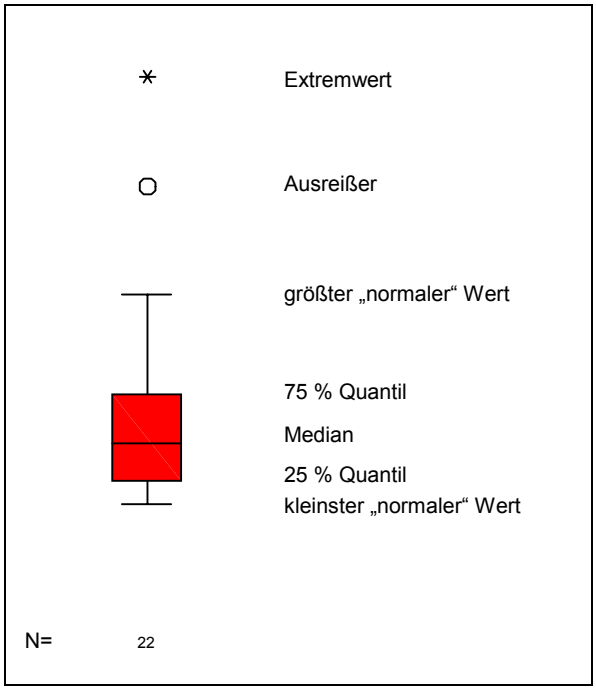


Abbildung 6-1 Box-and-Whisker-Plot

6.5. Betrachtungen für Einzelverbindungen

6.5.1. Primidon

6.5.1.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

Das Antiepileptikum Primidon konnte in allen untersuchten Klärwerksabläufen mit Konzentrationen von 450 bis 1320 ng/L nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 6-2 ersichtlich, sind die Konzentrationswerte im KW Ruhleben etwas geringer als in den anderen KW.

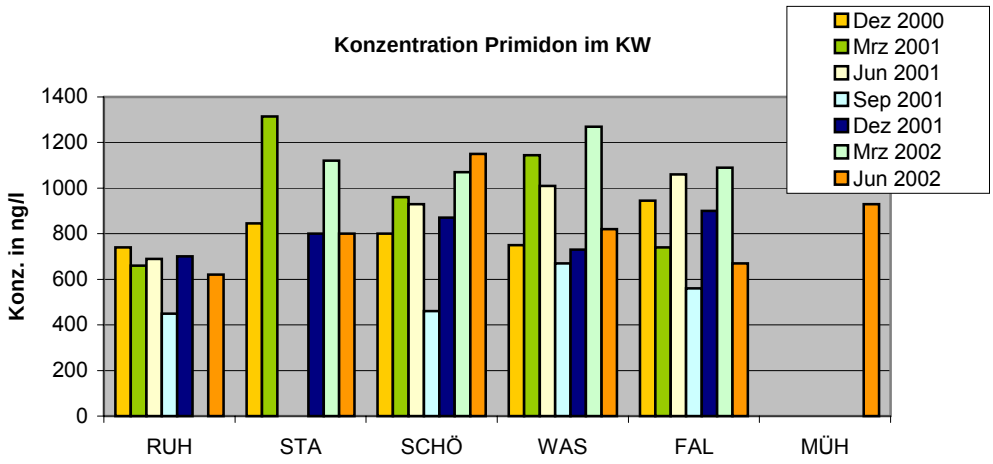


Abbildung 6-2 Konzentrationen von Primidon in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Bei der Berechnung der Frachten von Primidon in den Klärwerksabläufen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-3).

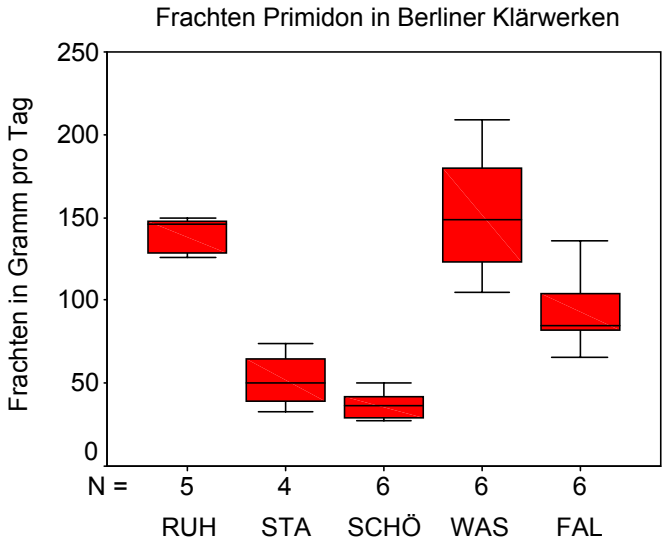


Abbildung 6-3 Frachten von Primidon in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Die Frachten an Primidon sind in den kapazitätsstärksten KW Ruhleben und Waßmannsdorf mit Mittelwerten von 140 bzw. 152 g/d am höchsten, was einer Jahresfracht von 51 bzw. 55 kg entspricht. Im KW Falkenberg, das im Durchschnitt nur die Hälfte der Ablaufmenge des KW Ruhleben aufweist, lagen die Frachten an Primidon im Mittel bei 93 g/d bzw. 34 kg/a. In den KW Stahnsdorf und Schönerlinde waren die Frachten mit Mittelwerten zwischen 37 und 52 g/d niedriger, wobei das Verhältnis der Frachten zwischen den einzelnen KW in etwa dem Verhältnis der durchschnittlichen Abwassermengen der KW entspricht. Im Verlauf der einzelnen Beprobungen wurden nur geringe Schwankungen in den Abläufen der KW beobachtet. Das KW Münchehofe wurde in den Untersuchungen nur einmal beprobt. Die Frachten lagen in dieser Beprobung im Juni 2002 bei 47 g/d.

6.5.1.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Primidon wurde in nahezu allen untersuchten Oberflächenwasserproben nachgewiesen. Die Konzentrationen reichten bis zu 640 ng/L. Die Messergebnisse an den verschiedenen Probenahmestellen sind für alle Beprobungen in Abbildung 6-4 dargestellt.

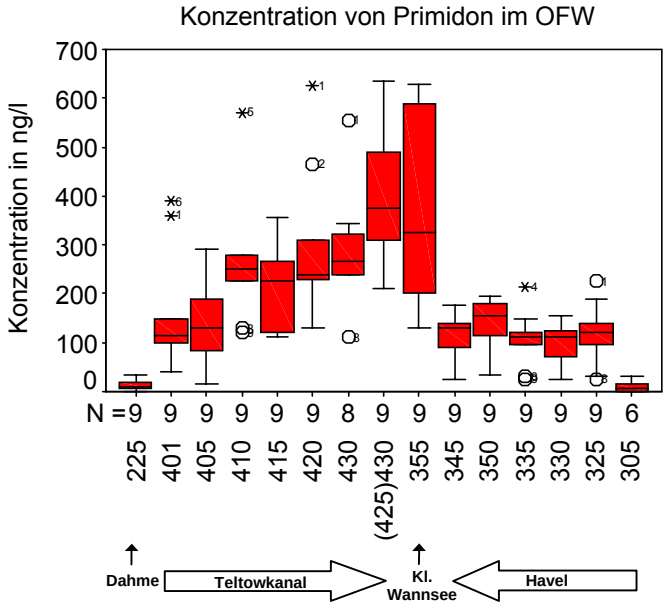


Abbildung 6-4 Konzentration von Primidon in den Berliner Oberflächengewässern

Wie in der Abbildung ersichtlich ist, nehmen die Konzentrationen von Primidon im Verlauf des Teltowkanals aufgrund der Einleitungen der KW Waßmannsdorf, Ruhleben und Stahnsdorf zu. In der Havel dagegen sind die

Konzentrationen aufgrund höherer Abflussmengen deutlich niedriger. In den Zuflüssen an den Messstellen 225 in der Dahme und 305 in der Oberhavel sind die Konzentrationen mit Werten bis zu 35 ng/L relativ gering.

Um die Konzentrationsverläufe zwischen den verschiedenen Jahreszeiten zu vergleichen, sind in Abbildung 6-5 beispielhaft die Konzentrationen von Primidon für Juni und Dezember 2000 dargestellt.

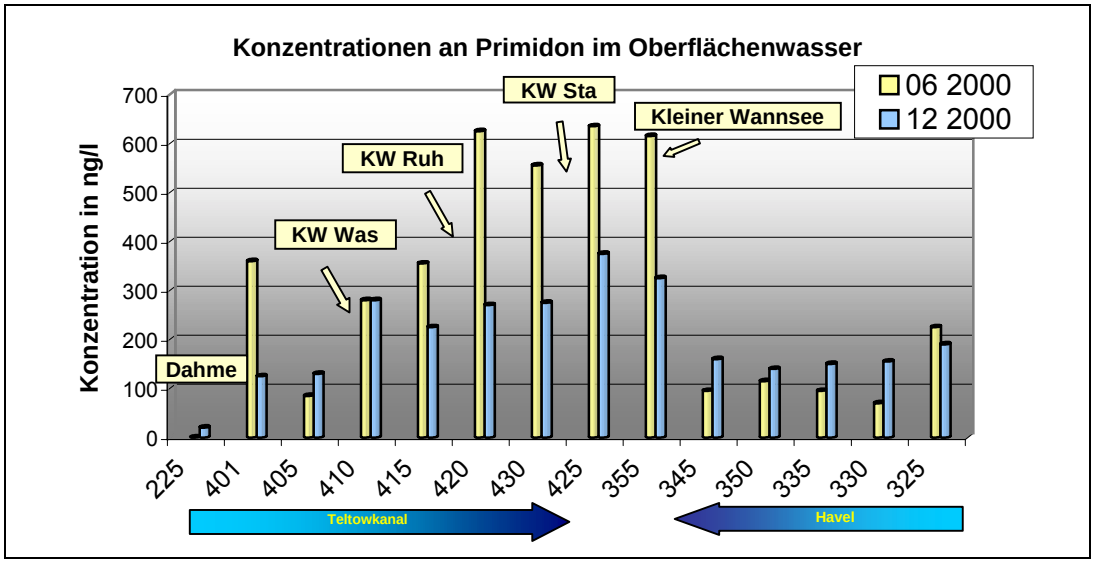


Abbildung 6-5 Konzentration von Primidon im Berliner Oberflächengewässer, Beprobung Juni, Dezember 2000

Betrachtet man die Konzentrationen von Primidon im Verlauf des Teltowkanals von Ost nach West (401-425), so sind anhand der Konzentrationsanstiege die Einleitungsstellen der Klärwerke sichtbar. Zwischen den Messstellen 415 und 420 leitet in den Sommermonaten das KW Ruhleben die geklärten Abwässer über eine Druckrohrleitung in den Teltowkanal ein, während die Abwässer im Winterhalbjahr in die Spree eingeleitet werden. Das unterschiedliche Einleitungsverhalten des KW Ruhleben zwischen diesen beiden Messstellen ist bei der Juni-Beprobung im Vergleich zur Dezember-Beprobung deutlich sichtbar. Die Konzentrationen von Primidon im Kleinen Wannsee sind ähnlich den Werten, die am westlichen Ende des Teltowkanals gemessen werden. Diese Messungen zeigen, dass der Kleine Wannsee bis auf wenige Ausnahmen im Jahr von Teltowkanalwasser und nicht von Havelwasser gespeist wird.

In den Havelproben sind die Konzentrationen an Primidon deutlich niedriger als im Teltowkanal, wobei die Werte im Winter etwas höher als im Sommer

sind. Dies kann zum einen durch die Einleitung der geklärten Abwässer von KW Ruhleben im Winter in die Spree, zum anderen durch unterschiedliche biochemische und/oder physikalische Prozesse im Gewässersystem zu verschiedenen Jahreszeiten erklärt werden und soll bei der Betrachtung der Frachten näher diskutiert werden.

Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden für die Frachtenberechnung einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-4). Die folgende Abbildung 6-6 zeigt die Frachten von Primidon an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

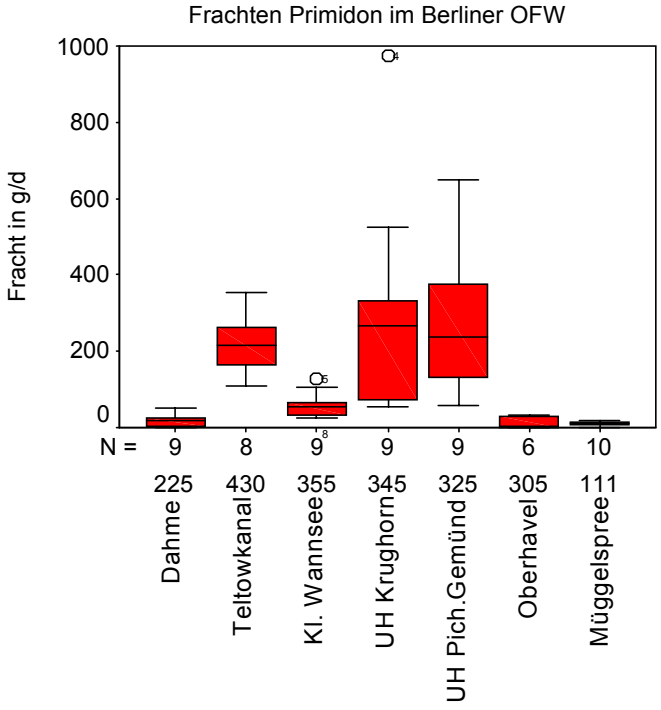


Abbildung 6-6 Frachten von Primidon an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

Die Frachten, die über die Zuflüsse nach Berlin gelangen, sind, wie in Abbildung 6-6 dargestellt, relativ gering. So beträgt die Summe der Mittelwerte der Frachten in Dahme (225), Müggelspree (111) und Oberhavel (305) ca. 40 g/d. Diese Werte sind vermutlich auf flussaufwärts eingeleitete geklärte Abwässer zurückzuführen. Am westlichen Ende des Teltowkanals liegt der Mittelwert der Frachten bei 219 g/d. In der Unterhavel ist eine relativ große Streuung der Frachten zu verzeichnen, die Mittelwerte an den Messstellen 325 und 345 liegen bei 270 bzw. 314 g/d. Die Schwankungen der Frachten über den gesamten Probenahmezeitraum an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd) sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

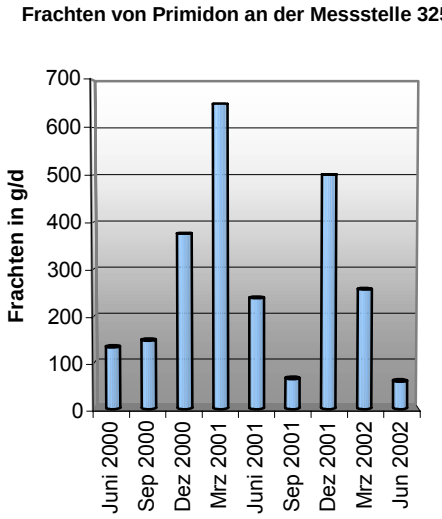


Abbildung 6-7 Frachten von Primidon an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd)

In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die höchsten Frachten für Primidon jeweils für die Dezember- und Märzbeprobungen berechnet wurden. Eine Erklärung hierfür ist zum einen die Einleitung der geklärten Abwässer des KW Ruhleben im Winterhalbjahr in die Spree, die kurz nach der Einleitungsstelle mit der Havel zusammen fließt. Ein weiterer Erklärungsansatz für die Befunde ergibt sich durch unterschiedliche biochemische und/oder physikalische Prozesse in dem Gewässersystem zu verschiedenen Jahreszeiten. Um diesen Punkt zu untersuchen, wurde eine Bilanz im Unterhavelbereich durchgeführt, in der die Frachten, die in die Unterhavel verbracht werden (325+355) mit den Frachten am westlichen Ausgang der Unterhavel (345) an allen Beprobungsmonaten verglichen wurden (siehe Abbildung 6-8).

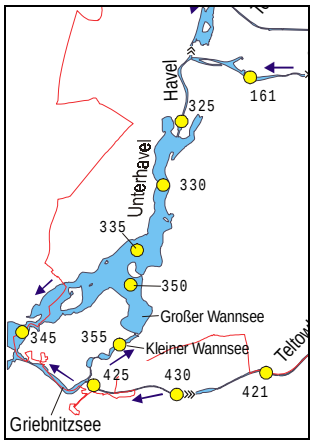


Abbildung 6-8 Probenahmestellen im Berliner Oberflächenwasser, Bereich Unterhavel

In der folgenden Abbildung 6-9 sind die Ergebnisse dieser Bilanzierung für Primidon dargestellt.

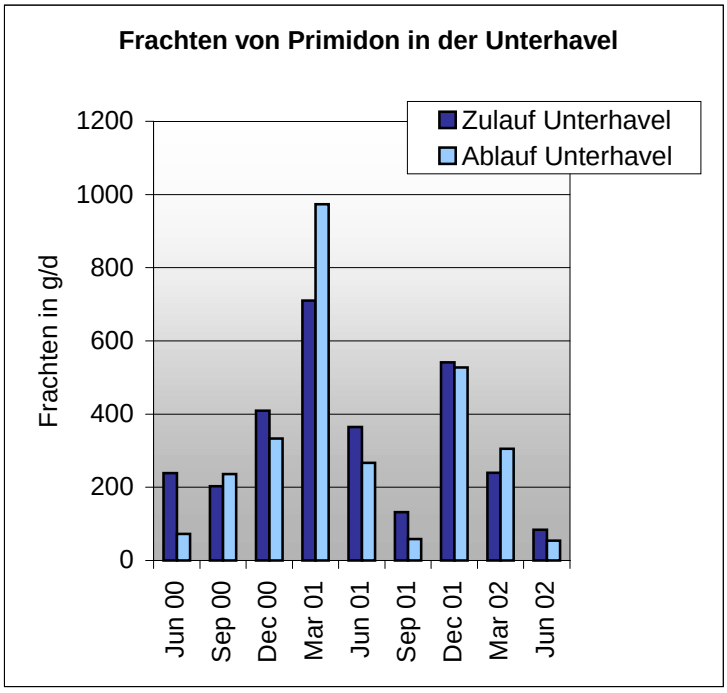


Abbildung 6-9 Bilanzierung der Frachten von Primidon in der Unterhavel

Betrachtet man die Frachten an Primidon im Zulauf und Ablauf der Unterhavel, so lässt sich aus den Werten kein einheitliches Muster der einzelnen Jahreszeiten erkennen. Mit Ausnahme der Beprobungen im Juni 2000 und März 2001 haben die Frachten der anderen Beprobungen im Zulauf und Ablauf des Bilanzierungsbereiches in etwa die gleichen Größenordnungen. Dieses Bild spricht dafür, dass nicht von einem signifikanten

Abbau von Primidon in den Oberflächengewässern ausgegangen werden kann.

Um die Plausibilität der Frachten an Primidon in den Oberflächengewässern vor allem in den Wintermonaten zu überprüfen, wurden für jeden Monat die Frachten, die als Summe aus den Klärwerken kommen, mit der Fracht verglichen, die über das Havelsystem Berlin verlässt. Für diese Berechnung wurden die Frachten von Krughorn (345) zu den Frachten addiert, die Berlin über den Griebnitzsee im Südwesten verlassen. Da in diesem See keine Probenahme möglich war, wurde als Fracht für dieses Gewässer die Fracht am westlichen Ende dese Teltowkanals (430) abzüglich der Fracht, die über den Kleinen Wannsee abfließt (355), angenommen (siehe Abbildung 6-8).

Bei dem Monitoring konnten aus logistischen Gründen nicht in jedem Beprobungsmonat alle Berliner Klärwerke untersucht werden. Um die Plausibilität der Frachten in den Oberflächengewässern zu überprüfen und diese mit den Frachten aus den Klärwerken vergleichen zu können, wurden deshalb für die in den jeweiligen Monaten nicht untersuchten Klärwerke die Mittelwerte der Frachten dieser Klärwerke addiert und so eine theoretische Summe aller Klärwerke berechnet (Tabelle 6-4). Beim Vergleich Oberflächengewässer - Klärwerke sollte noch die durchschnittliche Fracht von 40 g/d Primidon betrachtet werden, die über die Zuflüsse Dahme, Oberhavel und Müggelspree bereits nach Berlin hinein kommt. Weiterhin muss der Anteil an Primidon von den Oberflächenwerten abgezogen werden, der durch die Wasserwerke aus den Oberflächengewässern entfernt wird. Diese Menge beträgt für Primidon mindestens 23 g/d in den Reinstwässern der Wasserwerke (siehe Abschnitt 6.5.1.4). Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden im März 2001 keine Frachten für die KW berechnet, da bei der Probenahme sehr starke Abflussschwankungen zu verzeichnen waren.

Tabelle 6-4 Vergleich der Frachten von Primidon, die über die Havel Berlin verlassen, mit den Frachten, die über die Klärwerke in das Oberflächengewässer gelangen (gemessene und theoretische Summe), Frachtenangaben in g/d

Probe-monat	Ausgang Berlin Havel 345+(430-355)	Summe untersuchte KW	Untersuchte KW	Nicht untersuchte KW	Mittel nicht untersuchter KW	Theor. Summe
Dez 2000	469	416	R, St, Sc, W, F	M	47	463
Mrz 2001	913	-*	R, St, Sc, W, F	M	47	
Jun 2001	373	454	R, Sc, W, F	St, M	52+47	553
Sep 2001	278	362	R, Sc, W, F	St, M	52+47	461
Dez 2001	687	418	R, St, Sc, W, F	M	47	465
Mrz 2002	432	469	St, Sc, W, F	R, M	140+46	655
Jun 2002	191	523	R, St, Sc, W, F,M		47	570

R Ruhleben St Stahnsdorf Sc Schönerlinde W Waßmannsdorf F Falkenberg M Münchehofe

* Für diesen Monat wurden aufgrund stark schwankender Abflusswerte keine Frachten berechnet (siehe Abschnitt 6.4).

Vergleicht man die Frachten an Primidon, die über die Havel Berlin verlassen, mit der theoretischen Summe der Frachten, die über die Klärwerke eingetragen werden, so sind bis auf die Beprobung im Dezember 2001 die Werte aus den Klärwerken höher als in den Oberflächengewässern, was die Plausibilität der in den Oberflächengewässern berechneten Frachten an Primidon belegt. In den Juni- und Septemberbeprobungen sind die Frachten in den Oberflächengewässern im Vergleich zu den Klärwerksabläufen niedriger als beim Vergleich der Winterbeprobungen. Dies weist im Gegensatz zu den vorangehenden Betrachtungen auf ein unterschiedliches Verhalten von Primidon in den Oberflächengewässern zu unterschiedlichen Jahreszeiten hin. Ob und unter welchen Bedingungen Primidon in Oberflächengewässern abgebaut wird, muss daher in weiteren Forschungsarbeiten tiefergehend untersucht werden.

In der folgenden Tabelle 6-5 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für Primidon in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, betragen 140 bis 192 kg/a.

Tabelle 6-5 Jahresfrachten an Primidon im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

Probe		Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	5	8
430	Teltowkanal	63	64
355	Kl. Wannsee	18	29
345	UH Krughorn	147	105
325	UH Pich. Gemünd	120	95
305	Oberhavel	n.a.	3
111	Müggelspree	n.a.	3
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	192	140

n.a. nicht analysiert

6.5.1.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Abbildung 6-10 zeigt die Konzentrationsverteilung von Primidon in den einzelnen Berliner Wasserwerken. Die Substanz wurde in allen WW detektiert, der Maximalwert lag bei 120 ng/L (WW Tegel).

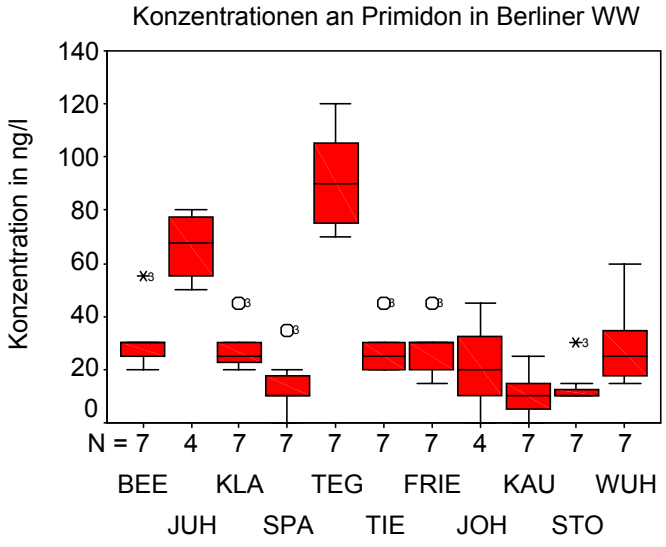


Abbildung 6-10 Konzentration von Primidon in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Konzentrationen an Primidon wurden in den WW Tegel und Jungfernheide gemessen.

Für die Frachten von Primidon in den Wasserwerken ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-11).

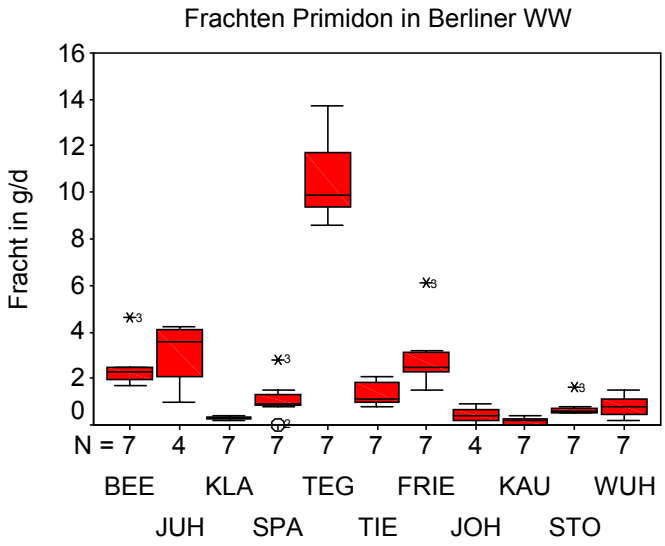


Abbildung 6-11 Frachten von Primidon in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Frachten an Primidon wurden im WW Tegel verzeichnet. Hier liegt der Mittelwert bei 11 g/d, was einer Jahresfracht von 3,9 kg entspricht. In den anderen Wasserwerken liegen die Mittelwerte der Frachten unterhalb von 4 g/d.

Für Arzneimittelrückstände existieren in der Trinkwasserverordnung keine Grenzwerte. Die Gesundheitsbehörden müssen jedoch auch Stoffe bewerten, die nach toxikologischen Kriterien nicht oder nur teilweise bewertbar sind. Hierzu zählen auch Arzneimittelrückstände bzw. deren Metaboliten. So wurden in einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] für derartige Substanzen vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen hierbei je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Zur Einschätzung der Konzentrationen an Primidon in den Berliner Wasserwerken dient der niedrigste empfohlene Leitwert der Gruppe Ia von 0,10 µg/L für Stoffe mit toxikologisch fehlender Datenbasis [UBA, 2003]. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in den Wasserwerken liegen fast immer unterhalb 0,10 µg/L. Lediglich im WW Tegel wurde zweimalig eine Konzentration von 0,12 µg/L gemessen.

Um das Verhalten von Primidon während der Uferfiltration und Wasseraufbereitung abzuschätzen, wurden für das WW Beelitzhof die theoretischen maximalen Frachten für Primidon mit den tatsächlich

bestimmten Frachten verglichen. Zur Abschätzung der theoretischen Frachten wurde von konservativen Bedingungen ausgegangen, d.h. dass keine Elimination während der Untergrundpassage und der Wasseraufbereitung stattfindet. Die Berechnung erfolgte durch Multiplikation der durchschnittlichen Konzentration an Primidon in der Unterhavel für alle Beprobungen mit dem Anteil von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung an der durchschnittlichen Tagesproduktion. Da nach bisherigen Ermittlungen der in Berlin durchgeführten Studien die Dauer der Untergrundpassage während der Uferfiltration auf 3-4 Monate geschätzt wird [KWB, 2003], wurden die in dem Monitoringprogramm im Laufe von zwei Jahren gemessenen Konzentrationen der Oberflächengewässer für diese Berechnungen verwendet. In Tabelle 6-6 sind die Berechnungen zusammengefasst.

Tabelle 6-6 Berechnung der theoretischen Frachten an Primidon im WW Beelitzhof

Mittlere Konzentration in der Unterhavel*	114	ng/L
Mittlere Tagesproduktion im WW Beelitzhof	82043	m³/d
Anteil Uferfiltration (bei 66 % UF)	54148	m³/d
Anteil GWA (bei 7 % GWA)	5743	m³/d
Theoretische Fracht über UF	6,2	g/d
Theoretische Fracht über GWA	0,7	g/d
Gemessene Frachten	2,5	g/d

* an den Messstellen 350,330,335 und 325 gemittelt

Beim Vergleich der Frachten findet man ca. ein Drittel der theoretisch berechneten Frachten tatsächlich im Wasserwerk wieder. Geht man davon aus, dass das bei UF und GWA genutzte Oberflächengewässer die einzige Quelle von Primidon ist, so werden die Frachten an Primidon entweder während der Untergrundpassage oder bei der Wasseraufbereitung im Wasserwerk um zwei Drittel vermindert.

6.5.1.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke

Im folgenden werden die Frachten an Primidon, die die Wasserwerke verlassen, mit den Frachten verglichen, die aus den Berliner Klärwerken in die Oberflächengewässer geleitet werden. Durch diesen Vergleich soll verdeutlicht werden, in welchem Maß die mit Arzneimittelrückständen

belasteten Klärwerksabläufe die Qualität des Berliner Trinkwassers beeinflussen. Hierfür wurden zum einen für jeden Beprobungsmonat die Frachten aller Wasserwerke addiert, zum anderen wurden für jede Beprobung die Frachten der untersuchten Klärwerke summiert. Besonders bei der Betrachtung der Klärwerke muss beachtet werden, dass nicht in jedem Beprobungsmonat des Monitorings die Untersuchung aller Klärwerke möglich war, so dass die Summe der Frachten nur eine Größenordnung darstellt.

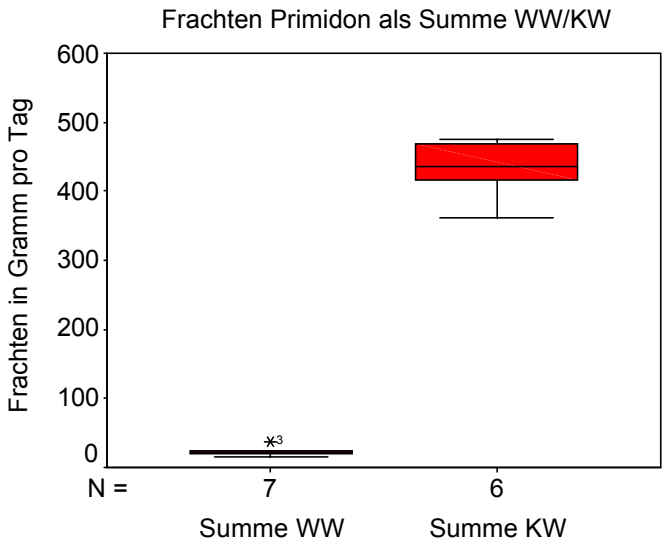


Abbildung 6-12 Vergleich der Frachten von Primidon als Summe der Wasserwerke und Klärwerke

Wie in Abbildung 6-12 dargestellt, ist ein erwartungsgemäß deutlicher Unterschied zwischen den Frachten aus den Wasserwerken und den Frachten aus den untersuchten Klärwerken sichtbar. In den Wasserwerken liegt die Summe der Frachten an Primidon im Mittel bei 23 g/d (jährlich ca. 8,4 kg), in den untersuchten Klärwerken beträgt die Summe der Frachten im Mittel 433 g/d (jährlich ca. 158 kg). Die Differenz der Frachten zwischen Wasserwerken und Klärwerken wird durch den Verbraucher in das aquatische System verbracht. Geht man davon aus, dass im Berliner Gewässersystem außer den 433 g/d aus den Klärwerksabläufen und den ca. 40 g/d aus den Zuflüssen Berlins keine weiteren Kontaminationsquellen für Primidon vorhanden sind, so sind ca. 5 % dieser Frachten in den Wasserwerken nachweisbar.

6.5.1.5. Zusammenfassung Primidon

In Abbildung 6-13 sind die berechneten Jahresfrachten an Primidon im Berliner Wasserkreislauf zusammengefasst. Es sind zum einen die Gesamtfrachten der Berliner Wasserwerke sowie der untersuchten Kläranlagen dargestellt. Zum anderen sind die Summe der Frachten der untersuchten Zuflüsse Berlins und die Frachten, die mit der Havel Berlin verlassen, zu sehen.

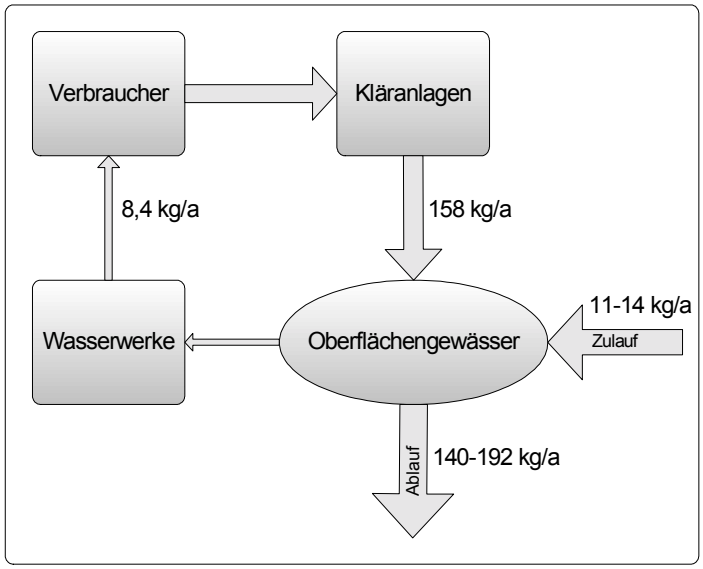


Abbildung 6-13 Überblick über die Jahresfrachten an Primidon im Berliner Wasserkreislauf

Das Antiepileptikum Primidon konnte in allen untersuchten Klärwerksabläufen mit Konzentrationen bis zu 1320 ng/L nachgewiesen werden. Die höchsten Frachten wurden in den Klärwerken Ruhleben und Waßmannsdorf mit Mittelwerten von 140 bzw. 152 g/d gemessen, was einer Jahresfracht von 51 bzw. 55 kg entspricht. Als Summe aller untersuchten Klärwerksabläufe wurden für Primidon im Mittel Frachten von ca. 430 g/d (jährlich ca. 158 kg) berechnet.

In den Oberflächengewässern wurde Primidon in fast allen Proben nachgewiesen. Hier reichten die Konzentrationen bis zu 635 ng/L. Betrachtet man das Konzentrationsprofil von Primidon entlang des Teltowkanals, so sind deutlich die Klärwerkseinleitungen sichtbar. Vergleicht man die Frachten von Primidon in einzelnen Gewässerabschnitten wie z.B. der Unterhavel, so lässt sich keine deutliche Abreicherung in diesem Gewässer nachweisen, ein jahreszeitlich differenziertes Muster ist nicht erkennbar. Beim Vergleich der

Frachten der Summe der Klärwerke mit den Frachten am Ausgang Berlins dagegen sind die Abnahmen der Frachten im Sommer deutlicher als im Winterhalbjahr.

Die über die Zuflüsse Oberhavel, Dahme und Müggelspree bestimmten Frachten an Primidon, die nach Berlin eingetragen werden, betragen im Mittel ca. 40 g/d. Als Jahresfrachten wurden in diesen Zuflüssen Werte von 11 bis 14 kg/a bestimmt. Die Jahresfrachten, die über die Havel Berlin verlassen, liegen bei 140 bis 192 kg/a.

Primidon wurde in allen Berliner Wasserwerken nachgewiesen, wobei im WW Tegel die Frachten mit einem Mittelwert von 11 g/d (3,9 kg/a) am höchsten sind. Beim Vergleich der theoretischen Frachten an Primidon im WW Beelitzhof mit den tatsächlich gemessenen Frachten wurde abgeschätzt, dass ca. zwei drittel der Frachten von Primidon während der Uferfiltration und der Wasseraufbereitung im Wasserwerk abgereichert werden.

6.5.2. Clofibrinsäure

6.5.2.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

Der Blutlipidsenker-Metabolit Clofibrinsäure wurde in allen untersuchten Klärwerksabläufen nachgewiesen, wobei die höchsten Konzentrationen bei ca. 700 ng/L lagen.

Abbildung 6-14 stellt die Konzentrationen von Clofibrinsäure in den verschiedenen Klärwerken für alle Beprobungen dar.

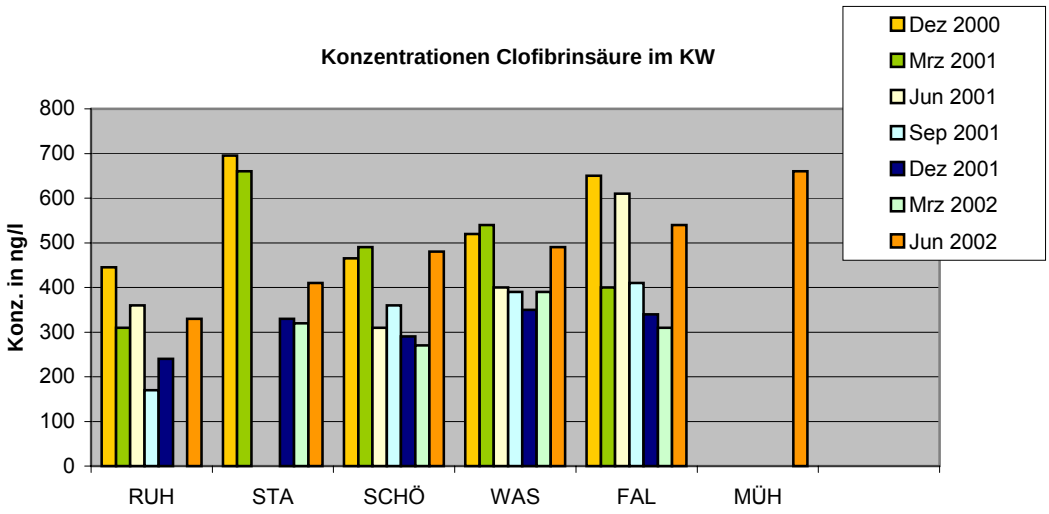


Abbildung 6-14 Konzentration von Clofibrinsäure in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Die Konzentrationen an Clofibrinsäure sind in den Abläufen der einzelnen KW ähnlich und schwanken im Laufe des Beprobungszeitraumes etwas. Bei der Betrachtung der Frachten an Clofibrinsäure in den Kläranlagenabläufen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-15).

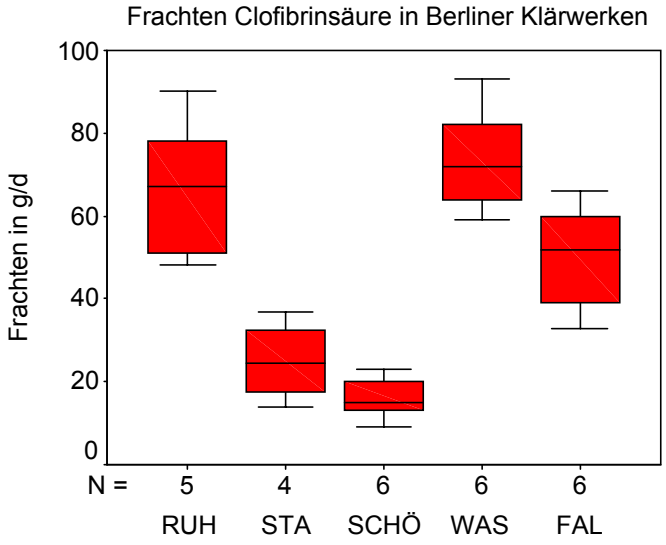


Abbildung 6-15 Frachten von Clofibrinsäure in den Abläufen der Berliner Klärwerke

In den KW Waßmannsdorf und Ruhleben werden mit Mittelwerten von 74 bzw. 67 g/d die höchsten Frachten an Clofibrinsäure berechnet. Dies entspricht Jahresfrachten von ca. 27 bzw. 24 kg. Angesichts der Tatsache, dass im KW Falkenberg nur ca. die Hälfte der Abwassermengen von Ruhleben und Waßmannsdorf gereinigt wird, sind die Frachten mit einem

Mittelwert von 50 g/d (18 kg/a) relativ hoch. In den KW Stahnsdorf und Schönerlinde sind die Frachten aufgrund geringerer Abwassermengen mit Mittelwerten von ca. 20 g/d niedriger. Die Summe der Frachten in allen Klärwerken beträgt im Mittel 212 g/d (77 kg/a).

6.5.2.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Clofibrinsäure wurde in nahezu allen Oberflächenwasserproben nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden mit 450 ng/L detektiert. Abbildung 6-16 stellt die Konzentrationen von Clofibrinsäure an den einzelnen Probenahmestellen für den gesamten Beprobungszeitraum dar.

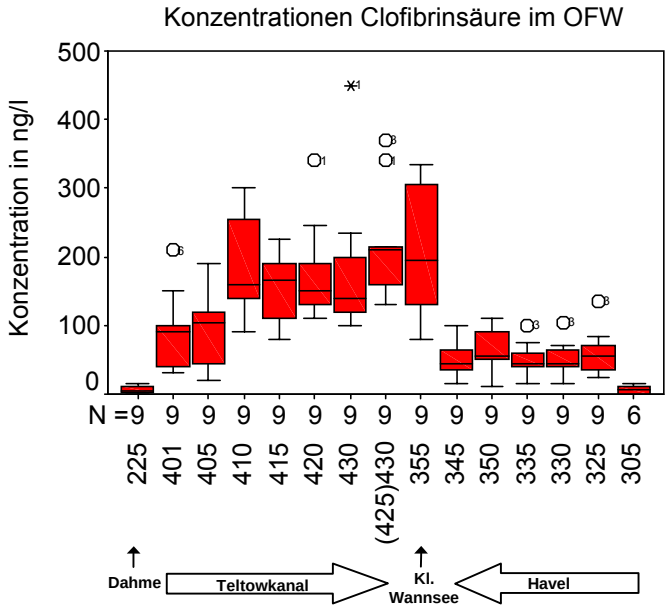


Abbildung 6-16 Konzentration von Clofibrinsäure im Berliner Oberflächengewässer

Wie in Abbildung 6-16 ersichtlich, nehmen die Konzentrationen von Clofibrinsäure im Verlauf des Teltowkanals aufgrund der Einleitungen der KW Waßmannsdorf, Ruhleben und Stahnsdorf zu. An der Messstelle (425)430 liegt der Mittelwert der Konzentration von Clofibrinsäure bei 218 ng/L. In der Havel dagegen sind die Konzentrationen aufgrund höherer Abflussmengen deutlich niedriger. In den Zuflüssen an den Messstellen 225 in der Dahme und 305 in der Oberhavel sind die Konzentrationen mit Werten bis zu 15 ng/L relativ gering.

Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden für die Frachtenberechnung einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten

erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-16). Die folgende Abbildung 6-17 zeigt die Frachten von Clofibrinsäure an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

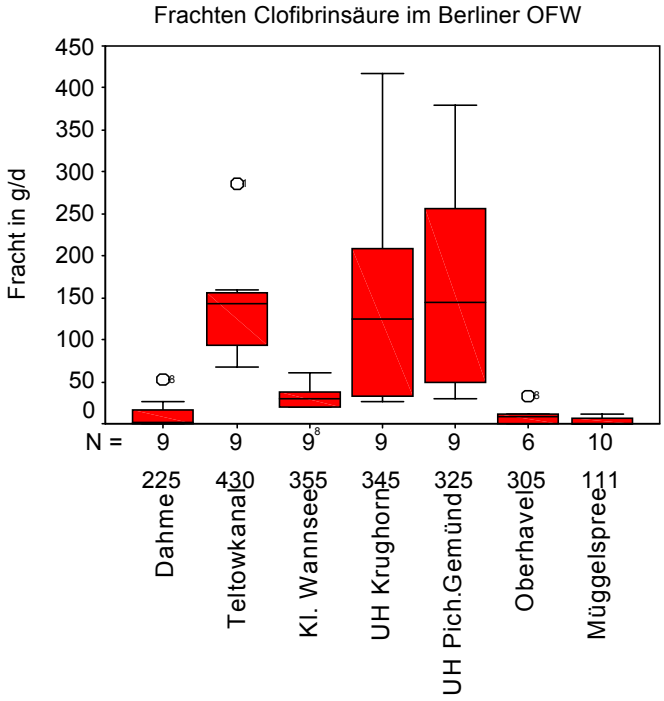


Abbildung 6-17 Frachten von Clofibrinsäure an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

Aus Abbildung 6-17 ist ersichtlich, dass die Frachten an Clofibrinsäure, die über die Zuflüsse nach Berlin kommen, relativ gering sind. Die Summe der Mittelwerte an den Probenahmestellen in der Dahme (225), der Oberhavel (305) und der Müggelspree (111) ist ca. 26 g/d. Am westlichen Ende des Teltowkanals liegt das Mittel der Frachten bei 142 g/d, was einer jährlichen Fracht von 52 kg entspricht. In der Unterhavel ist eine relativ große Streuung der Frachten zu verzeichnen, wobei die Mittelwerte am Pichelsdorfer Gemünd (325) und am Krughorn (345) bei 153 bzw. 158 g/d liegen, was einer

Jahresfracht von 56 bzw. 58 kg entspricht. Die Schwankungen der Frachten an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd) sind in Abbildung 6-18 für die einzelnen Beprobungen aufgeführt.

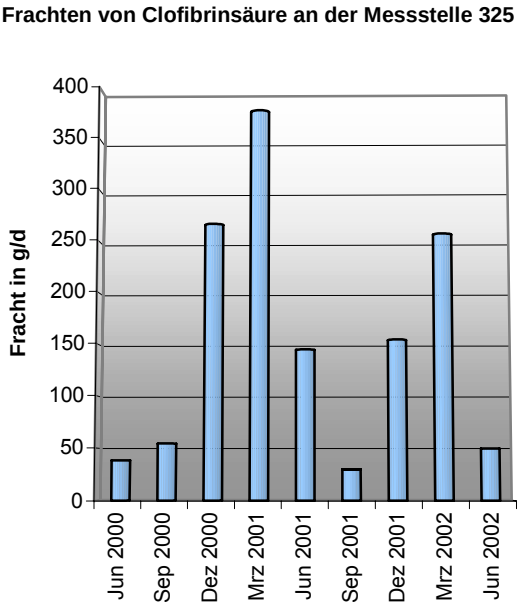


Abbildung 6-18 Frachten von Clofibrinsäure an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd)

Die Frachten an Clofibrinsäure in der Unterhavel sind in den Beprobungen im Dezember und März jeweils am größten. In diesem Zeitraum leitet das KW Ruhleben seine geklärten Frachten stromaufwärts des Messpunktes ein, so dass ein Teil des Anstiegs der Frachten dadurch erklärbar ist. Ein weiterer Erklärungsansatz ergibt sich durch unterschiedliche biochemische und/oder physikalische Prozesse in dem Gewässersystem zu verschiedenen Jahreszeiten. Um den letztgenannten Punkt zu untersuchen, wurde eine Bilanz im Unterhavelbereich durchgeführt, in der die Frachten, die in die Unterhavel verbracht werden (325+355) mit den Frachten am westlichen Ausgang der Unterhavel (345) an allen Beprobungsmonaten verglichen wurden. Abbildung 6-19 stellt diese Zusammenhänge dar.

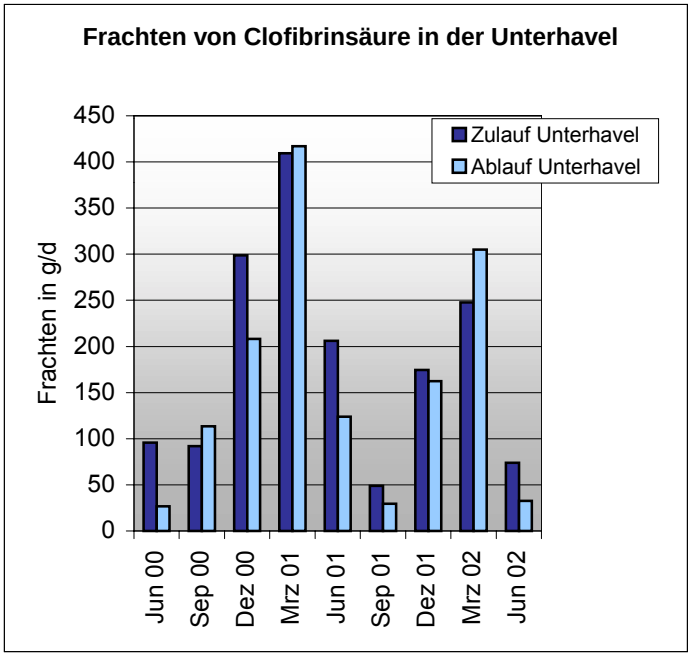


Abbildung 6-19 Bilanzierung der Frachten von Clofibrinsäure in der Unterhavel

Wie in Abbildung 6-19 ersichtlich, sind bei allen Junibeprobungen die Frachten am Ablauf Unterhavel jeweils niedriger als am Zulauf Unterhavel. Auch an anderen Probemonaten spricht das Bild für eine Abreicherung, es lässt sich aber kein jahreszeitlicher Zusammenhang herstellen.

Um die Plausibilität der Frachten von Clofibrinsäure in den Oberflächengewässern vor allem in den Wintermonaten zu überprüfen, wurden für jeden Monat die Frachten, die als Summe aus den Klärwerken kommen, mit der Fracht verglichen, die über das Havelsystem Berlin verlässt. Für diese Berechnung wurden die Frachten von Krughorn (345) zu den Frachten addiert, die Berlin über den Griebnitzsee im Südwesten verlassen. Da in diesem See keine Probenahme möglich war, wurde als Fracht für dieses Gewässer die Fracht am westlichen Ende des Teltowkanals (430) abzüglich der Fracht, die über den Kleinen Wannsee abfließt (355), angenommen.

Bei dem Monitoring konnten aus logistischen Gründen nicht in jedem Beprobungsmonat alle Berliner Klärwerke untersucht werden. Um die Plausibilität der Frachten in den Oberflächengewässern zu überprüfen und diese mit den Frachten aus den Klärwerken vergleichen zu können, wurden deshalb für die in den jeweiligen Monaten nicht untersuchten Klärwerke die Mittelwerte der Frachten dieser Klärwerke addiert und so eine theoretische Summe aller Klärwerke berechnet (Tabelle 6-7). Beim Vergleich

Oberflächengewässer - Klärwerke sollte noch die durchschnittliche Fracht von 26 g/d Clofibrinsäure betrachtet werden, die über die Zuflüsse Dahme, Oberhavel und Müggelspree bereits nach Berlin hinein kommt. Weiterhin muss der Anteil an Clofibrinsäure von den Oberflächenwerten abgezogen werden, der durch die Wasserwerke aus den Oberflächengewässern entfernt wird. Diese Menge beträgt für Clofibrinsäure mindestens 14 g/d in den Reinstwässern der Wasserwerke (siehe Abschnitt 6.5.2.3). Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden im März 2001 keine Frachten für die KW berechnet, da bei der Probenahme sehr starke Abflussschwankungen zu verzeichnen waren.

Tabelle 6-7 Vergleich der Frachten von Clofibrinsäure, die über die Havel Berlin verlassen, mit den Frachten, die über die Klärwerke in das Oberflächengewässer gelangen (gemessene und theoretische Summe), Frachtenangaben in g/d

Probe-monat	Ausgang Berlin Havel 345+(430-355)	Summe untersuchte KW	Untersuchte KW	Nicht untersuchte KW	Mittel nicht untersuchter KW	Theor. Summe
Dez 2000	321	276	R, St, Sc, W, F	M	34	310
Mrz 2001	547	-*	R, St, Sc, W, F	M	34	
Jun 2001	218	212	R, Sc, W, F	St, M	25+34	271
Sep 2001	153	201	R, Sc, W, F	St, M	25+34	260
Dez 2001	225	165	R, St, Sc, W, F	M	34	199
Mrz 2002	455	137	St, Sc, W, F	R, M	67+34	238
Jun 2002	76	315	R, St, Sc,M, W, F			

R Ruhleben St Stahnsdorf Sc Schönerlinde W Waßmannsdorf F Falkenberg M Münchehofe

* Für diesen Monat wurden aufgrund stark schwankender Abflusswerte keine Frachten berechnet (siehe Abschnitt 6.4).

Vergleicht man die Frachten an Clofibrinsäure, die Berlin über die Havel verlassen, mit den Frachten, die aus den Klärwerken kommen, so ist die Summe der Frachten aus den Klärwerken mit Ausnahme der Beprobung im März 2002 ähnlich oder nur etwas höher als die Frachten in den Oberflächengewässern, was die berechneten Frachten für die Oberflächengewässer plausibel erscheinen lässt. Wie auch im folgenden Abschnitt beschrieben, überlagern sich bei Clofibrinsäure zwei Eintragspfade in die Oberflächengewässer. So wird die Substanz zum einen über Klärwerksabläufe eingetragen. Zum anderen wurde bereits in der Literatur beschrieben, dass vermutlich die Altlasten einer pharmazeutischen Fabrik erhöhte Grundwasserkonzentrationen an Clofibrinsäure in Berlin hervorrufen [Heberer

et al., 1997] und somit ein erhöhter Eintrag in die Oberflächengewässer erklärbar ist.

In der folgenden Tabelle 6-8 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für Clofibrinsäure in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, betragen ca. 84 bis 115 kg/a.

Tabelle 6-8 Jahresfrachten an Clofibrinsäure im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

	Probe	Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	3	6
430	Teltowkanal	57	40
355	Kl. Wannsee	11	12
345	UH Krughorn	70	56
325	UH Pich. Gemünd	68	52
305	Oberhavel	n.a.	5
111	Müggelspree	n.a.	1
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	115	84

n.a. nicht analysiert

6.5.2.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Clofibrinsäure wurde in 85 % der untersuchten Wasserwerksproben detektiert, die Konzentrationen erreichten maximal 185 ng/L. Betrachtet man die Konzentrationsverteilung von Clofibrinsäure in den verschiedenen WW, so ergibt sich ein unterschiedliches Bild im Vergleich zu Substanzen wie Primidon oder Carbamazepin, wobei auffällt, dass die höchsten Konzentrationen nicht bei den Havel-Wasserwerken, sondern im Ostteil der Stadt im WW Johannisthal mit einem Mittelwert von 116 ng/L gemessen werden (Abbildung 6-20).

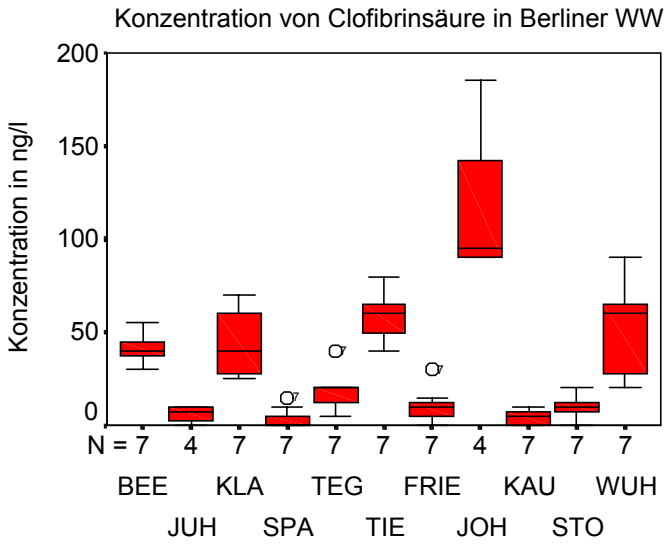


Abbildung 6-20 Konzentration von Clofibrinsäure in den Berliner Wasserwerken

Berechnet man die Frachten an Clofibrinsäure in den Wasserwerken, so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-21).

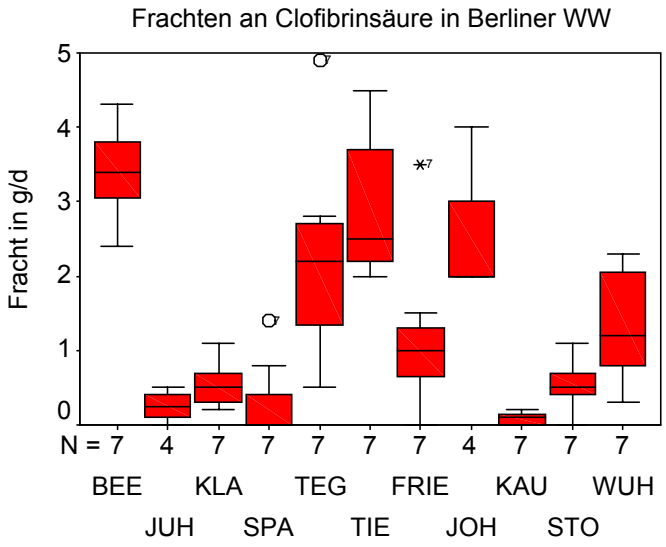


Abbildung 6-21 Frachten von Clofibrinsäure in den Berliner Wasserwerken

In der Summe betragen die Frachten an Clofibrinsäure in allen Wasserwerken im Durchschnitt 14 g/d, was einer Jahresfracht von 5 kg/a entspricht. Die höchsten Frachten von Clofibrinsäure werden für die WW Beelitzhof (Mittelwert 3,4 g/d) und Tiefwerder (Mittelwert 3,0 g/d) berechnet, die Frachten in den WW Johannisthal, Tegel und Wuhlheide sind ebenfalls vergleichsweise hoch. Bei der Betrachtung des Eintrags von Clofibrinsäure in das aquatische System Berlins überlagern sich zwei unterschiedliche Quellen.

Zum einen findet der Eintrag über die Kläranlagenabläufe statt, zum anderen wurde bereits in der Literatur beschrieben, dass vermutlich die Altlasten einer pharmazeutischen Fabrik erhöhte Grundwasserkonzentrationen an Clofibrinsäure in Berlin hervorrufen [Heberer et al., 1997]. Dies erklärt auch die erhöhten Frachten an Clofibrinsäure in einigen Berliner WW.

Für Arzneimittelrückstände existieren in der Trinkwasserverordnung keine Grenzwerte. Die Gesundheitsbehörden müssen jedoch auch Stoffe bewerten, die nach toxikologischen Kriterien nicht oder nur teilweise bewertbar sind. Hierzu zählen auch Arzneimittelrückstände bzw. deren Metaboliten. So wurden in einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] für derartige Substanzen vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen hierbei je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Zur Einschätzung der Konzentrationen an Clofibrinsäure in den Berliner Wasserwerken dient der niedrigste empfohlene Leitwert der Gruppe Ia von 0,10 µg/L für Stoffe mit toxikologisch fehlender Datenbasis [UBA, 2003]. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in den Wasserwerken liegen fast immer unterhalb 0,10 µg/L. Lediglich im WW Johannisthal wurde einmalig eine Konzentration von 0,19 µg/L gemessen. Bei einer Einschätzung der Konzentrationen von Clofibrinsäure im Berliner Trinkwasser wurde jedoch 1994 vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt festgestellt, dass die damals detektierten Konzentrationen von 0,27 µg/L weit unterhalb der Wirkschwelle liegen und daher vom Trinkwasser keine gesundheitlichen Gefahren ausgehen [Heberer & Stan, 1996].

Um das Verhalten von Clofibrinsäure während der Uferfiltration und Wasseraufbereitung abzuschätzen, wurden für das WW Beelitzhof die theoretischen maximalen Frachten für Clofibrinsäure mit den tatsächlich bestimmten Frachten verglichen. Zur Abschätzung der theoretischen Frachten wurde von konservativen Bedingungen ausgegangen, d.h. dass keine Elimination während der Untergrundpassage und der Wasseraufbereitung stattfindet. Die Berechnung erfolgte durch Multiplikation der durchschnittlichen Konzentration an Clofibrinsäure in der Unterhavel für alle Beprobungen mit dem Anteil von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung an der

durchschnittlichen Tagesproduktion. Da nach bisherigen Ermittlungen der in Berlin durchgeführten Studien die Dauer der Untergrundpassage während der Uferfiltration auf 3-4 Monate geschätzt wird [KWB, 2003], wurden die in dem Monitoringprogramm im Laufe von zwei Jahren gemessenen Konzentrationen der Oberflächengewässer für diese Berechnungen verwendet. In Tabelle 6-9 sind die Berechnungen zusammengefasst.

Tabelle 6-9 Berechnung der theoretischen Frachten an Clofibrinsäure im WW Beelitzhof

Mittlere Konzentration in der Unterhavel	56	ng/L
Mittlere Tagesproduktion im WW Beelitzhof	82043	m³/d
Anteil Uferfiltration (bei 66 % UF)	54148	m³/d
Anteil GWA (bei 7 % GWA)	5743	m³/d
Theoretische Fracht über UF	3,03	g/d
Theoretische Fracht über GWA	0,3	g/d
Gemessene Frachten	3,4	g/d

* an den Messstellen 350,330,335 und 325 gemittelt

Beim Vergleich der Frachten findet man eine gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Frachten mit den tatsächlich im Wasserwerk gemessenen Frachten. Geht man davon aus, dass das bei UF und GWA genutzte Oberflächengewässer die einzige Quelle von Clofibrinsäure ist, so kann man keine Elimination während der Untergrundpassage oder bei der Wasseraufbereitung im Wasserwerk feststellen. Auch in Laborsäulen-versuchen zum Verhalten von Clofibrinsäure in der wassergesättigten Grundwasserzone wurden für Clofibrinsäure weder Sorptions- noch Abbauprozesse beobachtet [Mersmann et al., 2002].

In aktuell durchgeführten Studien zum Verhalten von Arzneimittlerückständen während der Uferfiltration (NASRI) wurden im gleichen Wasserwerk zum Teil höhere Konzentrationen an Clofibrinsäure in den Wasserwerksbrunnen als im Oberflächengewässer gemessen [KWB, 2003]. Dies weist auf eine Kontamination des Grundwasserleiters mit Clofibrinsäure in diesem Bereich hin. Da die Verschreibungsmengen für Clofibrinsäure seit Jahren rückläufig sind, kann eine solche Kontamination auch durch deutlich höhere Verschreibungsmengen in der Vergangenheit verursacht worden sein. Trägt

eine Kontamination zu den Gesamtfrachten an Clofibrinsäure im Wasserwerk bei, so muss aufgrund der hier dargestellten Berechnungen während der Uferfiltration oder Wasseraufbereitung eine Abreicherung stattfinden, deren Anteil jedoch anhand der in dieser Arbeit vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden kann.

6.5.2.4. Zusammenfassung Clofibrinsäure

In Abbildung 6-22 sind die berechneten Jahresfrachten an Clofibrinsäure im Berliner Wasserkreislauf zusammengefasst. Es sind zum einen die Gesamtfrachten der Berliner Wasserwerke sowie der untersuchten Kläranlagen dargestellt. Zum anderen sind die Summe der Frachten der untersuchten Zuflüsse Berlins und die Frachten, die mit der Havel Berlin verlassen, zu sehen.

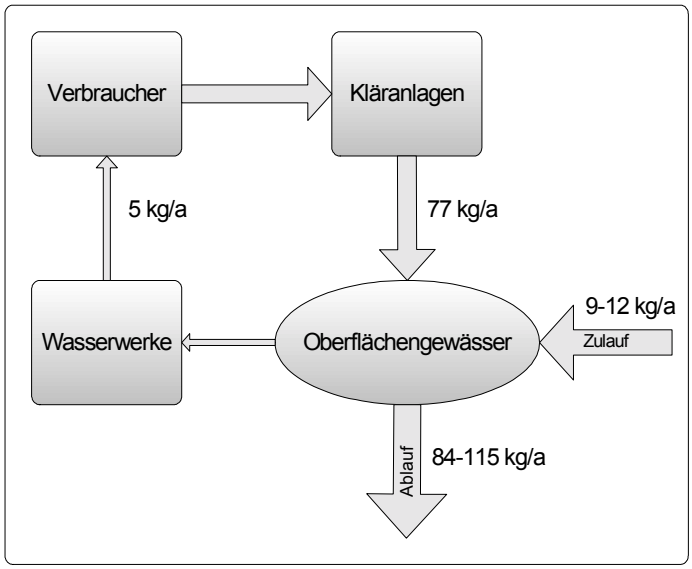


Abbildung 6-22 Überblick über die Jahresfrachten an Clofibrinsäure im Berliner Wasserkreislauf

Der Lipidsenker-Metabolit Clofibrinsäure wurde in allen untersuchten Klärwerksabläufen mit Konzentrationen bis zu 700 ng/L nachgewiesen. Die höchsten Frachten wurden in den KW Waßmannsdorf und Ruhleben mit Mittelwerten von 74 bzw. 67 g/d detektiert, was einer jährlichen Fracht von 27 bzw. 24 kg entspricht. Als Summe aller untersuchten Klärwerksabläufe wurden für Clofibrinsäure im Mittel Frachten von 212/d (77 kg/a) berechnet.

In den Oberflächengewässern wurde Clofibrinsäure in 85 % der untersuchten Proben mit maximalen Konzentrationen von 450 ng/L nachgewiesen. Bei der

Betrachtung der Konzentrationen entlang des Teltowkanals sind anhand von Konzentrationsanstiegen die Einleitungen von Klärwerksabläufen sichtbar.

Die über die Zuflüsse Oberhavel, Dahme und Müggelspree bestimmten Frachten an Clofibrinsäure, die nach Berlin eingetragen werden, betragen im Mittel 26 g/d. Als Jahresfrachten wurden in diesen Zuflüssen Werte von 9 bis 12 kg/a berechnet. Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, liegen bei 84 bis 115 kg/a.

Bei der Untersuchung der Wasserwerke wurde Clofibrinsäure in allen Berliner WW nachgewiesen. Die höchsten Frachten wurden im WW Beelitzhof mit einem Mittelwert von 3,4 g/d (1,2 kg/a) berechnet. Für Clofibrinsäure wurde keine Elimination während der Untergrundpassage bzw. Wasseraufbereitung beobachtet. Die Summe der Frachten an Clofibrinsäure in allen Wasserwerken beträgt im Durchschnitt 14 g/d (5 kg/a).

6.5.3. Carbamazepin

6.5.3.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

Das Antiepileptikum Carbamazepin wurde in allen untersuchten Klärwerksabläufen mit Konzentrationen von ca. 1500 bis 5000 ng/L nachgewiesen. Die Konzentrationen waren, wie in

Abbildung **6-23** ersichtlich, für die Klärwerke Stahnsdorf, Schönerlinde und Falkenberg in einem ähnlichen Bereich, Ruhleben und Waßmannsdorf zeigten etwas niedrigere Konzentrationen. Bei den verschiedenen Klärwerken waren Unterschiede der Konzentrationen innerhalb der einzelnen Beprobungen festzustellen. Die höchsten Konzentrationen wurden in fast allen Kläranlagen für Dezember 2001 gemessen, während die Werte im Dezember 2000 meist nicht über denen der anderen Monate lagen.

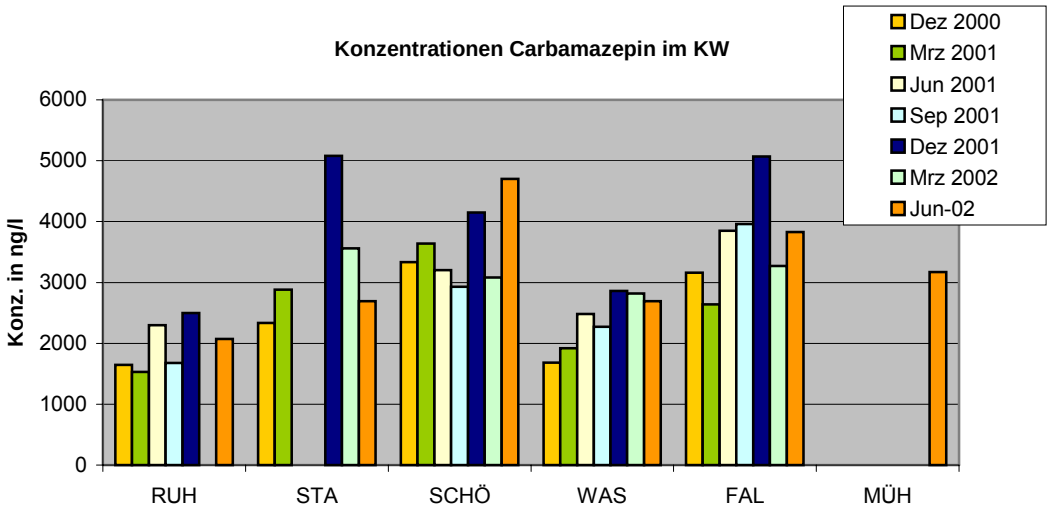


Abbildung 6-23 Konzentrationen von Carbamazepin in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Betrachtet man die Frachten von Carbamazepin, so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-24).

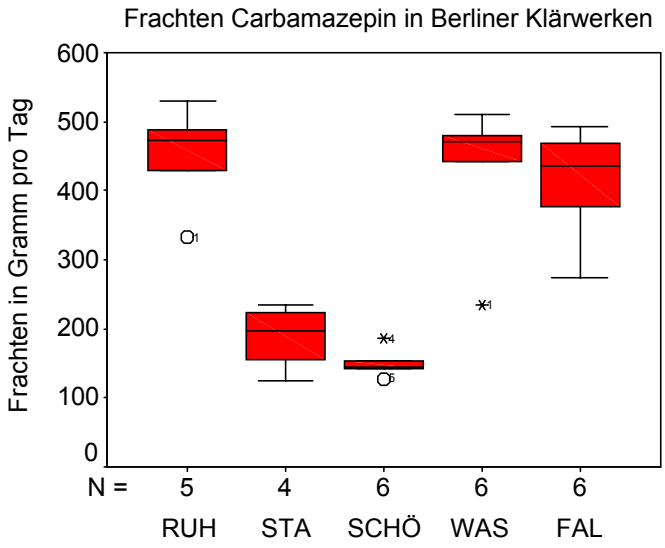


Abbildung 6-24 Frachten von Carbamazepin in den Abläufen der Berliner Klärwerke

In den Klärwerken Ruhleben und Waßmannsdorf sind die Frachten mit Mittelwerten von 450 und 435 g/d am höchsten, wobei die Frachten zwischen den einzelnen Beprobungen nur wenig Schwankungen aufweisen. Die Frachten in diesen Klärwerken entsprechen im Mittel Jahreswerten von 164 bzw. 159 kg/a. Wie in Anhang - B ersichtlich, sind im KW Ruhleben die höchsten Ablaufmengen zu verzeichnen, gefolgt vom KW Waßmannsdorf. Im KW Falkenberg, das im Durchschnitt nur ca. die Hälfte der Ablaufmenge vom

KW Ruhleben hat, wurden für Carbamazepin Frachten berechnet, die mit einem Mittelwert von 414 g/d nur wenig unterhalb der Frachten von Ruhleben und Waßmannsdorf liegen. Diese relativ hohen Frachten in Falkenberg könnten mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung des Abwasser in diesem Gebiet zusammenhängen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine Klärwerkszuläufe beprobt, so dass keine Aussage über die Zusammensetzung des Abwassers in den verschiedenen Klärwerken getroffen werden kann. Da in der Literatur die Abbauraten für Carbamazepin in Kläranlagen mit <10% als sehr gering beschrieben werden [Heberer, 2002, Ternes, 1998a], sind die hohen Frachten im KW Falkenberg nicht mit einem unterschiedlichen Abbauverhalten in den verschiedenen Berliner Kläranlagen erklärbar. Das KW Münchehofe wurde in den Untersuchungen nur einmal beprobt. Die Frachten lagen in der Beprobung von Juni 2002 bei 162 g/d.

6.5.3.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Carbamazepin konnte in fast allen untersuchten Oberflächenwasserproben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten bis in den µg/L Bereich. Um die Fülle der Messergebnisse zusammenfassend darzustellen, wurden die Konzentrationswerte aller Beprobungen als Boxplot über die einzelnen Probenahmestellen aufgetragen (Abbildung 6-25).

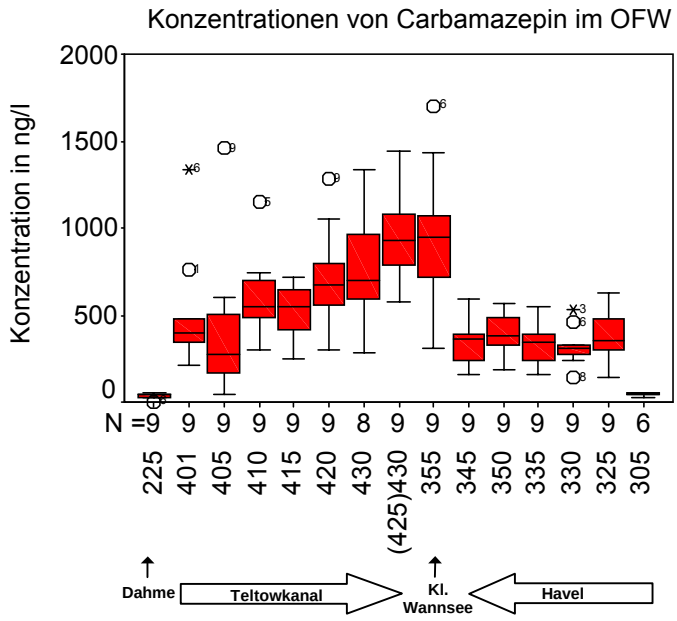


Abbildung 6-25 Konzentrationen von Carbamazepin für alle Beprobungen der Berliner Oberflächengewässer

Betrachtet man die Konzentration von Carbamazepin im Verlauf des Teltowkanals, so ist eine deutliche Zunahme der mittleren Konzentrationen, hervorgerufen durch die Klärwerkseinleitungen, zu verzeichnen. In der Havel dagegen sind die Konzentrationen aufgrund höherer Abflussmengen deutlich niedriger. Die Konzentrationen der Zuflüsse an den Messstellen 225 und 305 sind mit maximal 50 ng/L vergleichsweise gering.

Um die Konzentrationsverläufe zwischen verschiedenen Jahreszeiten zu vergleichen, sind in der folgenden Abbildung beispielhaft die Konzentrationen von Carbamazepin für Juni und Dezember 2000 dargestellt (Abbildung 6-26).

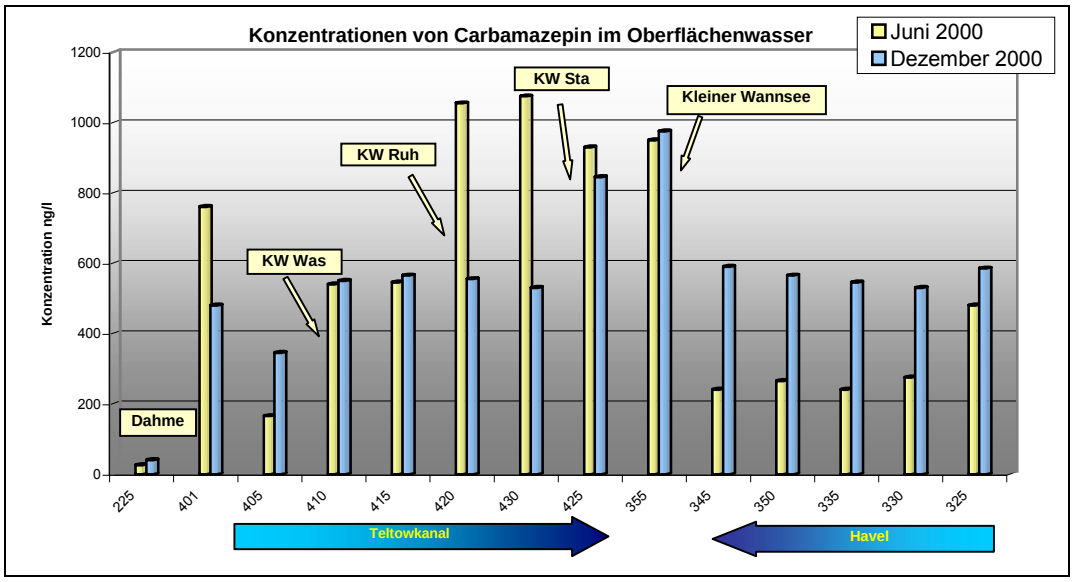


Abbildung 6-26 Konzentration von Carbamazepin im Berliner Oberflächengewässer, Beprobung Juni, Dezember 2000

Im Verlauf des Teltowkanals sind anhand der Konzentrationsanstiege von Carbamazepin die Einleitungsstellen der Klärwerke sichtbar. Zwischen den Messstellen 415 und 420 leitet in den Sommermonaten das KW Ruhleben die geklärten Abwässer über eine Druckrohrleitung in den Teltowkanal ein. Dies ist bei der Juni-Beprobung im Vergleich zur Dezember-Beprobung deutlich sichtbar. Die Konzentrationen im Kleinen Wannsee stimmen gut mit den Werten am westlichen Ende des Teltowkanals überein. Diese Messungen zeigen, dass der Kleine Wannsee bis auf wenige Ausnahmen im Jahr von Teltowkanalwasser und nicht von Havelwasser gespeist wird. In den Havelproben sind die Konzentrationen niedriger als im Teltowkanal, wobei die Winterwerte höher als die Sommerwerte sind. Dies ist zum einen durch die

Einleitung der geklärten Abwässer vom KW Ruhleben im Winter in die Spree, zum anderen durch unterschiedliche biochemische und/oder physikalische Prozesse im Gewässersystem zu verschiedenen Jahreszeiten zu erklären und soll bei der Betrachtung der Frachten eingehender diskutiert werden.

Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden für die Frachtenberechnung einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-25). Die folgende Abbildung 6-27 zeigt die Frachten von Carbamazepin an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

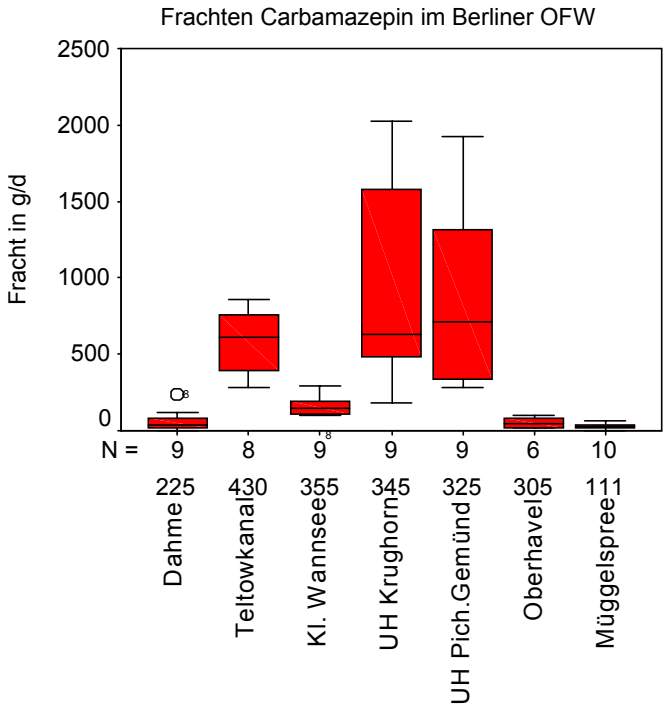


Abbildung 6-27 Frachten von Carbamazepin an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

Wie in der Abbildung ersichtlich, sind die Frachten an Carbamazepin, die über die Zuflüsse nach Berlin hineinkommen, relativ gering. Die Summe der Mittelwerte aus den Messstellen 225, 305 und 111 beträgt ca. 147 g/d. Diese Werte sind vermutlich auf flussaufwärts eingeleitete geklärte Abwässer zurückzuführen. Am westlichen Ende des Teltowkanal liegt der Mittelwert der Frachten bei 583 g/d, dies entspricht einem jährlichen Wert von ca. 213 kg. In der Unterhavel ist eine relativ große Streuung der Frachten zu verzeichnen, wobei die Mittelwerte an den Stellen 325 und 345 bei 900 bzw. 952 g/d liegen. Die Schwankungen der Frachten an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd) sind in Abbildung 6-28 für die einzelnen Beprobungen aufgeführt.

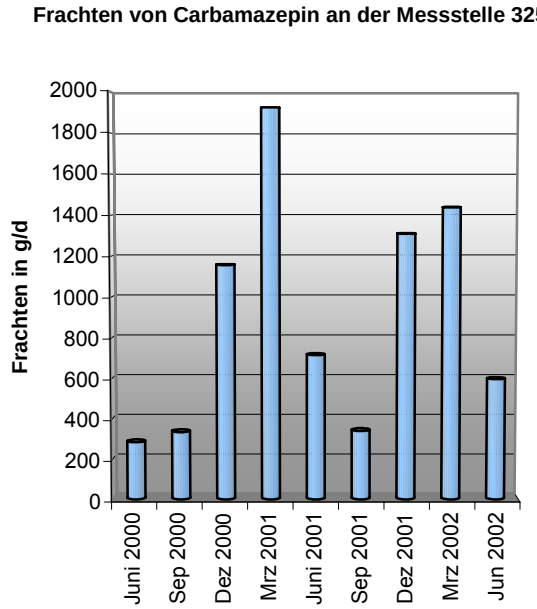


Abbildung 6-28 Frachten von Carbamazepin an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd)

Es ist zu erkennen, dass die Frachten von Carbamazepin in der Unterhavel im Dezember und im März jeweils am höchsten sind. In diesen Monaten werden die höchsten Durchflussmengen gemessen (siehe Anhang - D). Die Frachten sind in diesen Monaten erhöht, weil das KW Ruhleben im Winterhalbjahr die geklärten Abwässer in die Spree ableitet. Ein weiterer Erklärungsansatz für die Befunde ergibt sich durch unterschiedliche biochemische und/oder physikalische Prozesse in dem Gewässersystem zu verschiedenen Jahreszeiten. Um diesen Punkt zu untersuchen, wurde eine Bilanz im Unterhavelbereich durchgeführt, in der die Frachten, die in die

Unterhavel verbracht werden (325+355) mit den Frachten am westlichen Ausgang der Unterhavel (345) an allen Beprobungsmonaten verglichen wurden. Abbildung 6-29 stellt diese Zusammenhänge dar.

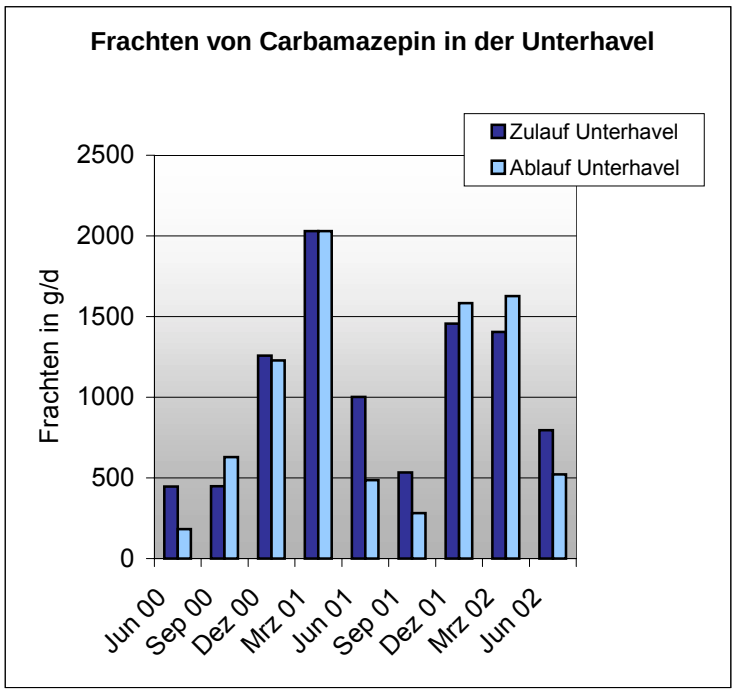


Abbildung 6-29 Bilanzierung der Frachten von Carbamazepin in der Unterhavel

In der Grafik sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Jahreszeiten bei der Bilanzierung im Unterhavelbereich Berlins sichtbar. In allen Juni-Beprobungen und bei der September-Beprobung 2001 sind die Frachten, die bei Krughorn (345) gemessen werden, deutlich niedriger als die Summe der Frachten, die über das Pichelsdorfer Gemünd (325) und den kleinen Wannsee (355) in die Unterhavel gelangen. Im Gegensatz dazu sind bei den Dezember- und Märzbeprobungen und im September 2000 die beiden Frachten nahezu identisch oder zumindest in der gleichen Größenordnung. Es wird daher geschlussfolgert, dass in den Sommermonaten entweder aufgrund höherer Wassertemperaturen, stärkerer UV Strahlung und/oder größerer Biomasse vermehrt biochemische Abbaureaktionen stattfinden oder Adsorptionsvorgänge an der Biomasse oder Sediment in größerem Umfang stattfinden.

Um die Plausibilität der Frachten an Carbamazepin in den Oberflächen-gewässern vor allem in den Wintermonaten zu überprüfen, wurden für jeden

Monat die Frachten, die als Summe aus den Klärwerken kommen, mit der Fracht verglichen, die über das Havelsystem Berlin verlässt. Für diese Berechnung wurden die Frachten von Krughorn (345) zu den Frachten addiert, die Berlin über den Griebnitzsee im Südwesten verlassen. Da in diesem See keine Probenahme möglich war, wurde als Fracht für dieses Gewässer die Fracht am westlichen Ende des Teltowkanals (430) abzüglich der Fracht, die über den Kleinen Wannsee abfließt (355), angenommen.

Bei dem Monitoring konnten aus logistischen Gründen nicht in jedem Beprobungsmonat alle Berliner Klärwerke untersucht werden. Um die Plausibilität der Frachten in den Oberflächengewässern zu überprüfen und diese mit den Frachten aus den Klärwerken vergleichen zu können, wurden deshalb für die in den jeweiligen Monaten nicht untersuchten Klärwerke die Mittelwerte der Frachten dieser Klärwerke addiert und so eine theoretische Summe aller Klärwerke berechnet (Tabelle 6-10). Beim Vergleich Oberflächengewässer - Klärwerke sollte noch die durchschnittliche Fracht von ca. 150 g/d Carbamazepin betrachtet werden, die über die Zuflüsse Dahme, Oberhavel und Müggelspree bereits nach Berlin hinein kommt. Weiterhin muss der Anteil an Carbamazepin von den Oberflächenwerten abgezogen werden, der durch die Wasserwerke aus den Oberflächengewässern entfernt wird. Diese Menge beträgt für Carbamazepin mindestens 15 g/d in den Reinstwässern der Wasserwerke (siehe Abschnitt 6.5.3.4). Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden im März 2001 keine Frachten für die KW berechnet, da bei der Probenahme sehr starke Abflussschwankungen zu verzeichnen waren.

Tabelle 6-10 Vergleich der Frachten von Carbamazepin, die über die Havel Berlin verlassen, mit den Frachten, die über die Klärwerke in das Oberflächengewässer gelangen (gemessene und theoretische Summe), Frachtenangaben in g/d

Probe-monat	Ausgang Berlin Havel 345+(430-355)	Summe untersuchte KW	Untersuchte KW	Nicht untersuchte KW	Mittel nicht untersuchter KW	Theor. Summe
Dez 2000	1454	1110	R, St, Sc, W, F	M	162	1272
Mrz 2001	1923	-*	R, St, Sc, W, F	M	162	
Jun 2001	866	1391	R, Sc, W, F	St, M	189+162	1742
Sep 2001	946	1599	R, Sc, W, F	St, M	189+162	1950
Dez 2001	1987	1841	R, St, Sc, W, F	M	162	2003
Mrz 2002	1943	1251	St, Sc, W, F	R, M	450+162	1863
Jun 2002	1151	1968	R, St, Sc, W, F, M		162	1968

R Ruhleben St Stahnsdorf Sc Schönerlinde W Waßmannsdorf F Falkenberg M Münchehofe

* Für diesen Monat wurden aufgrund stark schwankender Abflusswerte keine Frachten berechnet (siehe Abschnitt 6.4).

Vergleicht man die berechneten Frachten an Carbamazepin, die über die Havel Berlin verlassen, mit der theoretischen Summe der Frachten, die über die Klärwerke eingetragen werden, so liegen beide Frachten in den Wintermonaten Dezember und März in etwa gleich, in den Sommer-beprobungen liegen die Werte in den Oberflächengewässern deutlich niedriger. Hier sind die oben besprochenen Abreicherungsprozesse von Bedeutung. Die in den Oberflächengewässern berechneten Frachten sind bei allen Beprobungen in der gleichen Größenordnung wie die Frachten aus den KW. Daher sind die berechneten Frachten in den Oberflächengewässern, die vor allem im Winter relativ hoch sind, plausibel über die Klärwerkseintragungen erklärbar.

In der folgenden Tabelle 6-11 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für Carbamazepin in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, betragen 463 bis 500 kg/a.

Tabelle 6-11 Jahresfrachten an Carbamazepin im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

	Probe	Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	18	25
430	Teltowkanal	164	183
355	Kl. Wannsee	35	79
345	UH Krughorn	370	359
325	UH Pich. Gemünd	341	340
305	Oberhavel	n.a.	19
111	Müggelspree	n.a.	11
	Ausgang Berlin 345+(430-355)	500	463

n.a. nicht analysiert

6.5.3.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Bei den Beprobungen der Berliner Wasserwerke wurde Carbamazepin nur in einigen Werken detektiert. Abbildung 6-30 stellt die Befunde dar.

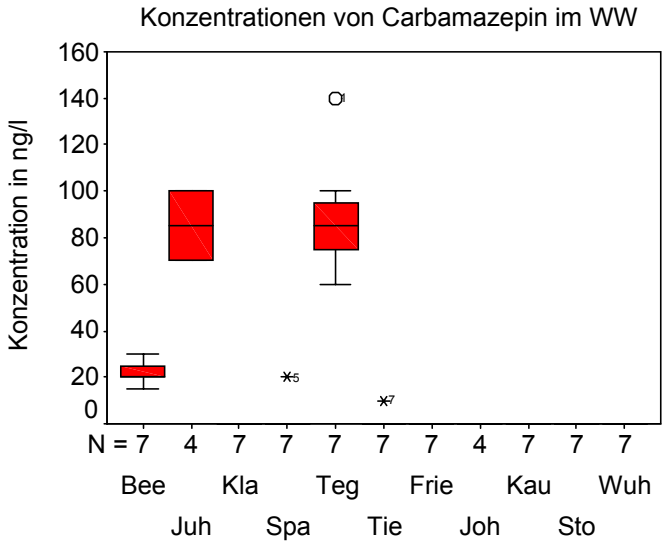


Abbildung 6-30 Konzentrationen von Carbamazepin in den Berliner Wasserwerken

In den WW Beelitzhof, Jungfernheide und Tegel konnte Carbamazepin bei allen Beprobungen, in den WW Spandau und Tiefwerder einmalig nachgewiesen werden. In den übrigen Wasserwerken, die zumeist nicht an der Unterhavel gelegen sind, wurde Carbamazepin nicht detektiert. Die maximal gefundenen Konzentrationen lagen bei 140 ng/L. Für die Frachten

von Carbamazepin in den Wasserwerken ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-31).

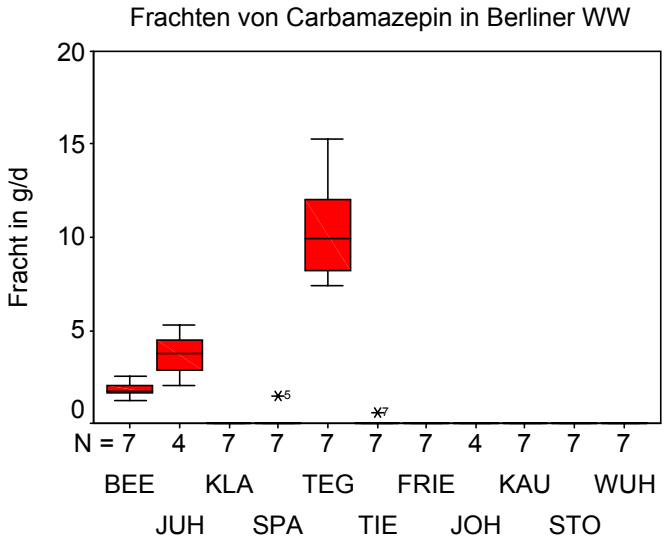


Abbildung 6-31 Frachten von Carbamazepin in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Frachten an Carbamazepin sind im Wasserwerk Tegel zu verzeichnen, bei dem der Mittelwert bei 10,4 g/d liegt. Dies entspricht einer jährlichen Menge von ca. 3,8 kg. Im WW Jungfernheide, das ähnliche Konzentrationen wie Tegel aufweist, sind die Frachten aufgrund deutlich geringerer Produktionsmengen niedriger.

Für Arzneimittelrückstände existieren in der Trinkwasserverordnung keine Grenzwerte. Die Gesundheitsbehörden müssen jedoch auch Stoffe bewerten, die nach toxikologischen Kriterien nicht oder nur teilweise bewertbar sind. Hierzu zählen auch Arzneimittelrückstände bzw. deren Metaboliten. So wurden in einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] für derartige Substanzen vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen hierbei je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Zur Einschätzung der Konzentrationen an Carbamazepin in den Berliner Wasserwerken dient der niedrigste empfohlene Leitwert der Gruppe Ia von 0,10 µg/L für Stoffe mit fehlender toxikologischer Datenbasis [UBA, 2003]. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in den Wasserwerken liegen fast immer unterhalb 0,10 µg/L. Lediglich im WW Tegel wurde einmalig eine Konzentration von 0,14 µg/L gemessen.

Um das Verhalten von Carbamazepin während der Uferfiltration und Wasseraufbereitung abzuschätzen, wurden für das WW Beelitzhof die theoretischen maximalen Frachten für Carbamazepin mit den tatsächlich bestimmten Frachten verglichen. Zur Abschätzung der theoretischen Frachten wurde von konservativen Bedingungen ausgegangen, d.h. dass keine Elimination während der Untergrundpassage und der Wasseraufbereitung stattfindet. Die Berechnung erfolgte durch Multiplikation der durchschnittlichen Konzentration an Carbamazepin in der Unterhavel für alle Beprobungen mit dem Anteil von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung an der durchschnittlichen Tagesproduktion. Da nach bisherigen Ermittlungen der in Berlin durchgeführten Studien die Dauer der Untergrundpassage während der Uferfiltration auf 3-4 Monate geschätzt wird [KWB, 2003], wurden die in dem Monitoringprogramm im Laufe von zwei Jahren gemessenen Konzentrationen der Oberflächengewässer für diese Berechnungen verwendet. In Tabelle 6-12 sind die Berechnungen zusammengefasst.

Tabelle 6-12 Berechnung der theoretischen Frachten an Carbamazepin im WW Beelitzhof

Mittlere Konzentration in der Unterhavel	356	ng/L
Mittlere Tagesproduktion im WW Beelitzhof	82043	m³/d
Anteil Uferfiltration (bei 66 % UF)	54148	m³/d
Anteil GWA (bei 7 % GWA)	5743	m³/d
Theoretische Fracht über UF	19,3	g/d
Theoretische Fracht über GWA	2,0	g/d
Gemessene Frachten	1,8	g/d

* an den Messstellen 350,330,335 und 325 gemittelt

Beim Vergleich der Frachten findet man ca. ein zehntel der theoretisch berechneten Frachten tatsächlich im Wasserwerk wieder. Geht man davon aus, dass das bei UF und GWA genutzte Oberflächengewässer die einzige Quelle von Carbamazepin ist, so werden die Frachten an Carbamazepin entweder während der Untergrundpassage oder bei der Wasseraufbereitung im Wasserwerk um 90 % vermindert.

6.5.3.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke

Im folgenden werden die Frachten an Carbamazepin, die die Wasserwerke verlassen, mit den Frachten verglichen, die aus den Berliner Klärwerken in die Oberflächengewässer geleitet werden. Durch diesen Vergleich soll verdeutlicht werden, in welchem Maß die mit Arzneimittelrückständen belasteten Klärwerksabläufe die Qualität des Berliner Trinkwassers beeinflussen. Hierfür wurden zum einen für jeden Beprobungsmonat die Frachten aller Wasserwerke addiert, zum anderen wurden für jede Beprobung die Frachten der untersuchten Klärwerke summiert. Besonders bei der Betrachtung der Klärwerke muss beachtet werden, dass nicht in jedem Beprobungsmonat des Monitorings die Untersuchung aller Klärwerke möglich war, so dass die Summe der Frachten nur eine Größenordnung darstellt.

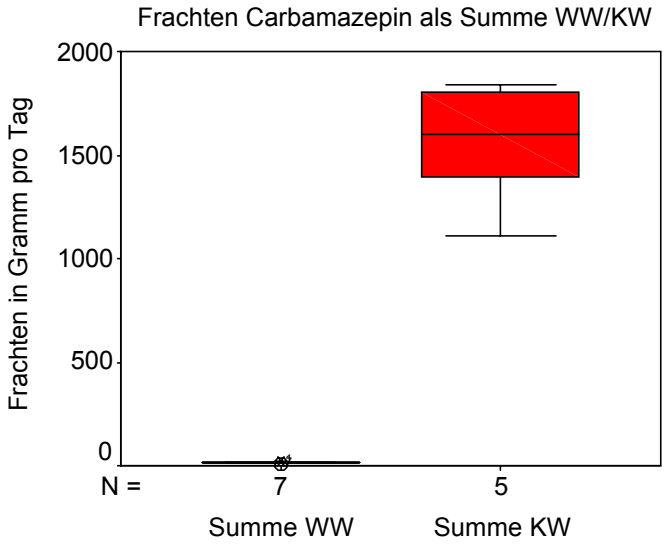


Abbildung 6-32 Vergleich der Frachten von Carbamazepin als Summe der Wasserwerke und Klärwerke

Wie in Abbildung 6-32 dargestellt, ist ein erwartungsgemäß deutlicher Unterschied zwischen den Frachten aus den Wasserwerken und den Frachten aus den Klärwerken zu verzeichnen. In den Wasserwerken liegt die Summe der Frachten an Carbamazepin im Mittel bei 14,6 g/d (jährlich ca. 5,3 kg), in den Klärwerken beträgt die Summe der Frachten an Carbamazepin im Mittel 1500 g/d (jährlich 548 kg). Die Differenz zwischen Wasserwerken und Klärwerken wird durch den Verbraucher in das aquatische System verbracht. Geht man davon aus, dass im Berliner Gewässersystem außer den 1500 g/d aus den Klärwerksabläufen und den ca. 150 g/d aus den Zuflüssen

Berlins keine weiteren Kontaminationsquellen für Carbamazepin vorhanden sind, so sind ca. 1 % dieser Frachten in den Wasserwerken nachweisbar.

6.5.3.5. Zusammenfassung Carbamazepin

In Abbildung 6-33 sind die berechneten Jahresfrachten an Carbamazepin im Berliner Wasserkreislauf zusammengefasst. Es sind zum einen die Gesamtfrachten der Berliner Wasserwerke sowie der untersuchten Kläranlagen dargestellt. Zum anderen sind die Summe der Frachten der untersuchten Zuflüsse Berlins und die Frachten, die mit der Havel Berlin verlassen, zu sehen.

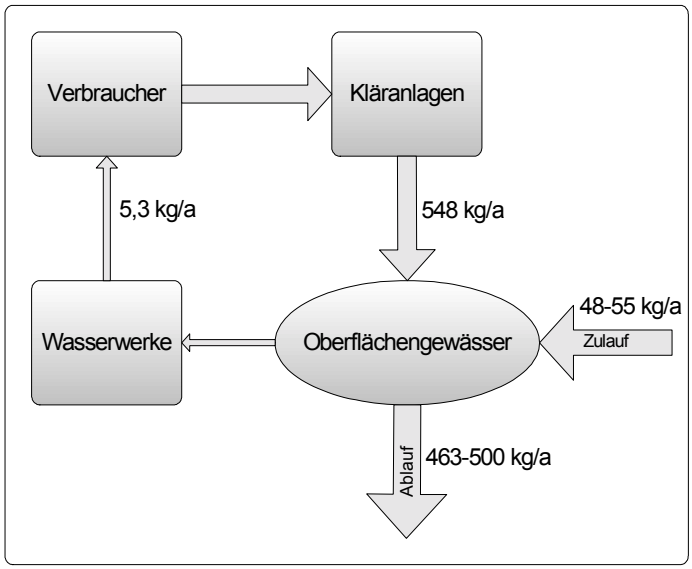


Abbildung 6-33 Überblick über die Jahresfrachten an Carbamazepin im Berliner Wasserkreislauf

Carbamazepin konnte in allen Berliner Klärwerksabläufen mit Konzentrationen bis zu 5080 ng/L nachgewiesen werden. Die höchsten Frachten wurden für die KW Ruhleben und Waßmannsdorf mit Mittelwerten von 450 g/d (164 kg/a) und 435 g/d (159 kg/a) sowie Falkenberg mit 414 g/d (151 kg/a) ermittelt. Als Summe aller Klärwerksabläufe wurden für Carbamazepin im Mittel Frachten von 1500 g/d (548 kg/a) berechnet.

In den Oberflächengewässern wurde Carbamazepin in fast allen Proben nachgewiesen, die höchste Konzentration lag bei 1700 ng/L. Bei der Betrachtung der Konzentrationen sind deutlich die Klärwerkseinflüsse in den Oberflächengewässern nachweisbar. Vergleicht man die Frachten in einzelnen Gewässerabschnitten wie z.B. der Unterhavel, so ist eine

jahreszeitlich unterschiedliche Abreicherung von Carbamazepin zu verzeichnen, wobei diese im Winterhalbjahr deutlich geringer ist. Diese Abreicherung ist auch beim Frachtenvergleich der Summe der Klärwerke mit dem Ausgang Berlins zu beobachten.

Die über die Zuflüsse Oberhavel, Dahme und Müggelspree bestimmten Frachten an Carbamazepin, die nach Berlin eingetragen werden, betragen im Mittel 147 g/d. Als Jahresfrachten wurden in diesen Zuflüssen Werte von 48 bis 55 kg/a berechnet. Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, liegen bei 463 bis 500 kg/a.

Bei der Untersuchung der Wasserwerke wurde Carbamazepin nur in Werken detektiert, die an der Unterhavel gelegen sind, wobei im WW Tegel die Frachten mit ca. 10,4 g/d (3,8 kg/a) am höchsten sind. Beim Vergleich der theoretischen Frachten an Carbamazepin im WW Beelitzhof mit den tatsächlich gemessenen Frachten wurde abgeschätzt, dass ca. 90 % der Frachten von Carbamazepin während der Uferfiltration und der Wasseraufbereitung im Wasserwerk abgereichert werden.

6.5.4. Diclofenac

6.5.4.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

Das Analgetikum/ Antirheumatikum Diclofenac wurde in allen im Rahmen des Monitorings untersuchten Klärwerksabläufen nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 830 bis 4040 ng/L.

Abbildung 6-34 stellt die Konzentrationen von Diclofenac in den einzelnen Kläranlagen über alle Beprobungen dar.

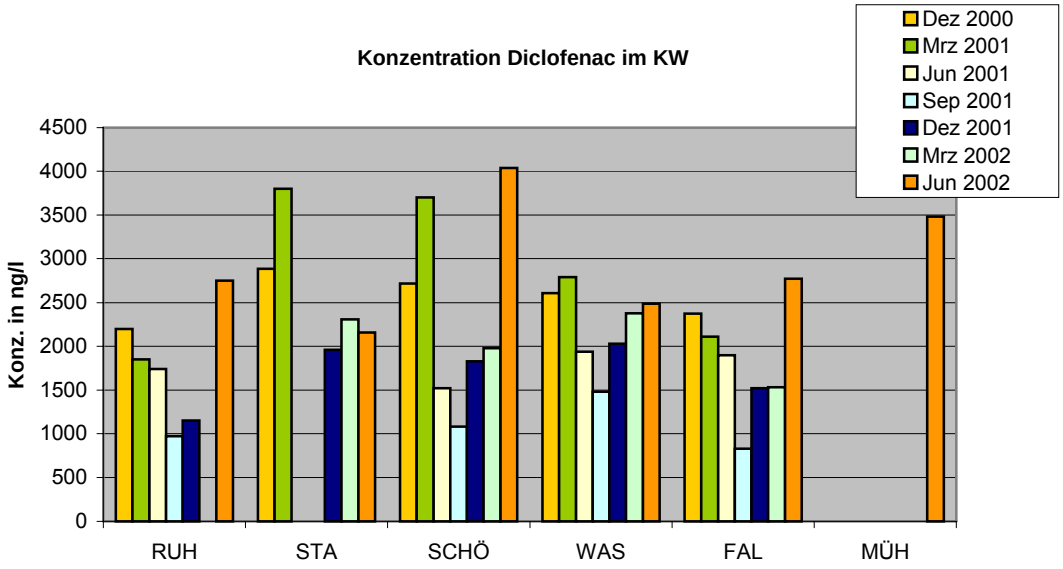


Abbildung 6-34 Konzentration von Diclofenac in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Bei den Konzentrationen von Diclofenac treten in den einzelnen Klärwerken Schwankungen zwischen den verschiedenen Probemonaten auf. So sind die Konzentrationen an Diclofenac im Juni/ September 2001 wesentlich niedriger als in den anderen Monaten. Für die Frachten an Diclofenac in den Kläranlagen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-35).

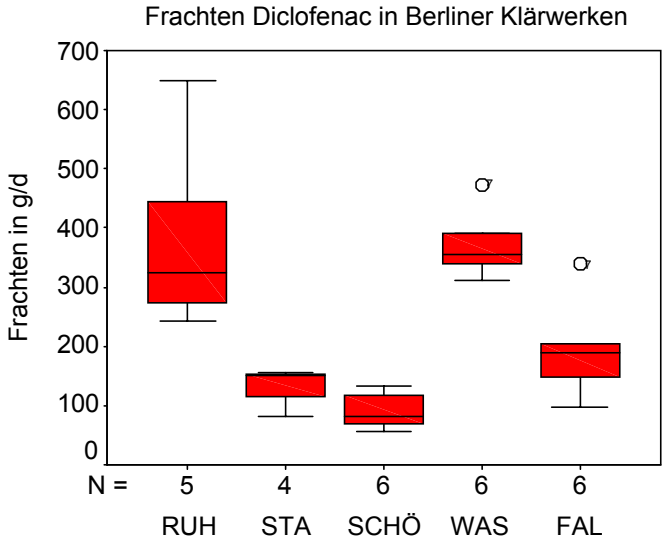


Abbildung 6-35 Frachten an Diclofenac in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Die Frachten an Diclofenac sind in den KW Ruhleben und Waßmannsdorf mit Mittelwerten von jeweils ca. 390 und 370 g/d am höchsten. Dies entspricht Jahresfrachten von ca. 140 und 135 kg. In den Klärwerken Falkenberg, Stahnsdorf und Schönerlinde sind die Frachten mit Mittelwerten von 89 bis

194 g/d niedriger. Das Verhältnis entspricht in etwa dem durchschnittlichen Abwasseraufkommen in den jeweiligen Kläranlagen. Im KW Münchehofe wurde bei der einmaligen Beprobung eine Fracht von ca. 180 g/d berechnet. Die Summe der Frachten an Diclofenac in allen Klärwerken beträgt im Mittel 1066 g/d (ca. 390 kg/a). Abbildung 6-36 zeigt die Schwankungen der Frachten an Diclofenac in den einzelnen Klärwerken.

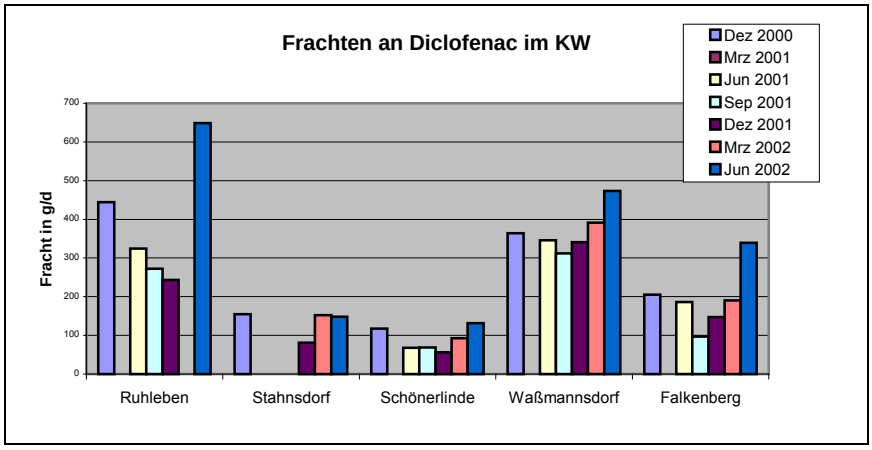


Abbildung 6-36 Frachten an Diclofenac in den Abläufen der Berliner Klärwerke (Einzeldarstellung)

Vergleicht man die Schwankungen der Frachten mit denen der Konzentrationen, so kann man mit Ausnahme des KW Ruhleben nur geringe Schwankungen der Frachten an Diclofenac innerhalb eines Klärwerks zu beobachten. In den meisten Klärwerken sind die niedrigsten Frachten für September oder Dezember 2001 zu verzeichnen. Es ist aber hierbei kein jahreszeitlich eindeutiges Muster erkennbar.

6.5.4.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Diclofenac konnte in 90 % der untersuchten Oberflächenwasserproben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten bis 1600 ng/L. In Abbildung 6-37 sind die Konzentrationen der einzelnen Messstellen für alle Beprobungen dargestellt.

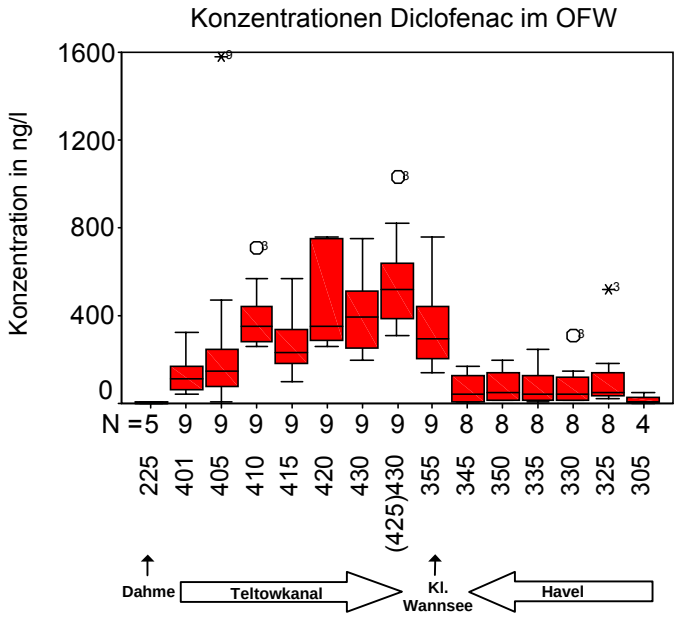


Abbildung 6-37 Konzentrationen von Diclofenac im Berliner Oberflächenwasser

In der Dahme und der Oberhavel wurde Diclofenac nur vereinzelt mit Konzentrationen <50 ng/L detektiert. Im Verlauf des Teltowkanal steigen die Konzentrationen bedingt durch die Klärwerkseinleitungen bis zu einem Mittelwert von 570 ng/L bei der Messstelle (425)430 an. In der Havel sind die Konzentrationen aufgrund höherer Wassermengen deutlich niedriger.

Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden für die Frachtenberechnung einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-37). Die folgende Abbildung 6-38 zeigt die Frachten von Diclofenac an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

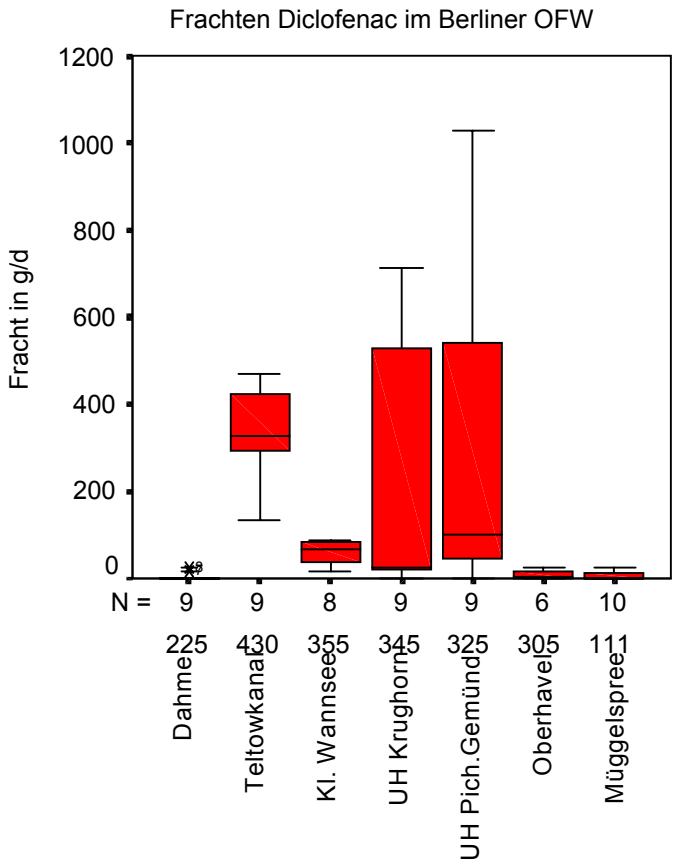


Abbildung 6-38 Frachten von Diclofenac an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

Die Frachten an Diclofenac in den Zuflüssen Dahme (225), Müggelspree (111) und Oberhavel (305) sind mit einer Summe der Mittelwerte von 19 g/d relativ gering und sind vermutlich auf flussaufwärts gelegene Klärwerks-einleitungen zurückzuführen. Am westlichen Ende des Teltowkanals an der Messstelle 430 wurde ein Mittelwert von ca. 330 g/d berechnet, im Kleinen Wannsee (355) liegt er bei ca. 50 g/d. An den beiden Messstellen in der Unterhavel sind relativ große Schwankungen der Frachten über die verschiedenen Probemonate zu verzeichnen. Am Pichelsdorfer Gemünd (325) wurde ein Mittelwert von 333 g/d, am Krughorn (345) von 258 g/d berechnet. An beiden Messstellen weichen der Median und der Mittelwert der Frachten aufgrund sehr unterschiedlicher Werte innerhalb eines Jahres stark voneinander ab. In welchem Maß die Frachten an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd) in den einzelnen Probemonaten schwanken, ist in Abbildung 6-39 dargestellt.

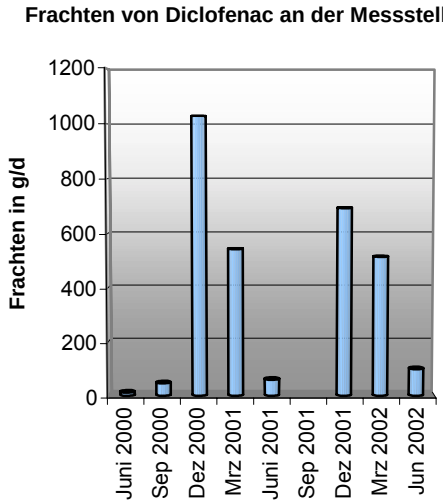


Abbildung 6-39 Frachten von Diclofenac an der Messstelle 325 (Pichelsdorfer Gemünd)

Wie Abbildung 6-39 zeigt, sind die berechneten Frachten an Diclofenac in den Dezember- und Märzbeprobungen beider Jahre deutlich höher als die Wert im Juni und September. Ein Grund für diese Befunde ist zum einen die Einleitung der Abwässer des KW Ruhleben im Winterhalbjahr in die Spree sein, die dann oberhalb der Messstelle 325 in die Havel mündet. Einen bedeutenderer Einfluss auf die Frachten in der Unterhavel hat aber vermutlich das unterschiedliche Abbauverhalten dieser Substanz in den verschiedenen Jahreszeiten. Buser et al. (1998a) und Tixier et al. (2003) beobachteten einen Abbau von Diclofenac in Oberflächengewässern, den sie auf photolytische Reaktionen zurückführen. Diese Theorie deckt sich mit den Befunden in den Berliner Gewässern. Da die Sonneneinstrahlung im Sommerhalbjahr deutlich höher ist als im Winterhalbjahr, findet im Sommer ein größerer Abbau von Diclofenac in den Oberflächengewässern statt und führt so zu niedrigen Frachten.

Um die Abbauvorgänge näher zu untersuchen, wurde eine Bilanz im Unterhavelbereich durchgeführt, in der die Frachten, die in die Unterhavel verbracht werden (325+355) mit den Frachten am westlichen Ausgang der Unterhavel (345) an allen Beprobungsmonaten verglichen wurden. Abbildung 6-40 stellt diese Zusammenhänge dar.

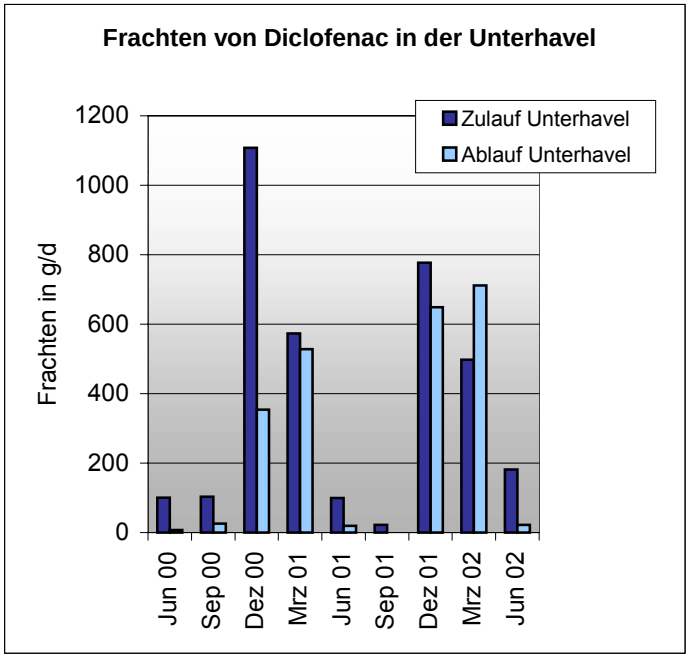


Abbildung 6-40 Bilanzierung der Frachten von Diclofenac in der Unterhavel

In den Beprobungen im Juni und September ist eine starke Abnahme von Diclofenac innerhalb der Unterhavel zu verzeichnen, die vermutlich auf die höhere Sonneneinstrahlung in dieser Jahreszeit zurückzuführen ist. Weiterhin wird auch die Wassertemperatur und eventuell die Menge an Biomasse in den Gewässern beim Abbau von Diclofenac eine Rolle spielen. In den Monaten Dezember und März liegen die Frachten mit Ausnahme von Dezember 2000 an beiden Stellen in etwa der gleichen Größenordnung. Die Abnahme im Dezember 2000 kann eventuell auf unterschiedliche Wetterbedingungen zurückzuführen sein. Vergleicht man die Wetterdaten für Dezember 2000 und 2001, so hat man im Dezember 2000 eine längere Sonneneinstrahlung und höhere Lufttemperatur (3-4 h, 6-8°C) als im Dezember 2001 (bis 1 h, -2-3°C), was zu einem unterschiedlichen Abbau von Diclofenac führen könnte.

Um die Plausibilität der Frachten an Diclofenac in den Oberflächengewässern vor allem in den Wintermonaten zu überprüfen, wurden für jeden Monat die Frachten, die als Summe aus den Klärwerken kommen, mit der Fracht verglichen, die über das Havelsystem Berlin verlässt. Für diese Berechnung wurden die Frachten von Krughorn (345) zu den Frachten addiert, die Berlin über den Griebnitzsee im Südwesten verlassen. Da in diesem See keine Probenahme möglich war, wurde als Fracht für dieses Gewässer die Fracht

am westlichen Ende des Teltowkanals (430) abzüglich der Fracht, die über den Kleinen Wannsee abfließt (355), angenommen.

Bei dem Monitoring konnten aus logistischen Gründen nicht in jedem Beprobungsmonat alle Berliner Klärwerke untersucht werden. Um die Plausibilität der Frachten in den Oberflächengewässern zu überprüfen und diese mit den Frachten aus den Klärwerken vergleichen zu können, wurden deshalb für die in den jeweiligen Monaten nicht untersuchten Klärwerke die Mittelwerte der Frachten dieser Klärwerke addiert und so eine theoretische Summe aller Klärwerke berechnet (Tabelle 6-13). Beim Vergleich Oberflächengewässer - Klärwerke sollte noch die durchschnittliche Fracht von 17 g/d Diclofenac betrachtet werden, die über die Zuflüsse Dahme, Oberhavel und Müggelspree bereits nach Berlin hinein kommt. Wie bereits in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden im März 2001 keine Frachten für die KW berechnet, da bei der Probenahme sehr starke Abflussschwankungen zu verzeichnen waren.

Tabelle 6-13 Vergleich der Frachten von Diclofenac, die über die Havel Berlin verlassen, mit den Frachten, die über die Klärwerke in das Oberflächengewässer gelangen (gemessene und theoretische Summe), Frachtenangaben in g/d

Probe-monat	Ausgang Berlin Havel 345+(430-355)	Summe untersuchte KW	Untersuchte KW	Nicht untersuchte KW	Mittel nicht untersuchter KW	Theor. Summe
Dez 2000	697	1286	R, St, Sc, W, F	M	177	1463
Mrz 2001	968	-*	R, St, Sc, W, F	M	177	
Jun 2001	173	924	R, Sc, W, F	St, M	134+177	1235
Sep 2001	281	750	R, Sc, W, F	St, M	134+177	1061
Dez 2001	891	870	R, St, Sc, W, F	M	177	1047
Mrz 2002	1058	828	St, Sc, W, F	R, M	387+177	1392
Jun 2002	404	1918	R, St, Sc, W, F, M			

R Ruhleben St Stahnsdorf Sc Schönerlinde W Waßmannsdorf F Falkenberg M Münchehofe

* Für diesen Monat wurden aufgrund stark schwankender Abflusswerte keine Frachten berechnet (siehe Abschnitt 6.4).

Die Frachten, die über die Havel Berlin verlassen, sind, verglichen mit der theoretischen Summe der Frachten, die über die Klärwerke in die Oberflächengewässer gelangen, bei allen Beprobungen geringer. Somit sind auch die relativ hohen Frachten in den Winterhalbjahren plausibel. In den

Sommermonaten ist die Abnahme von den Klärwerken bis zum Oberflächengewässer deutlicher, was die Theorie des jahreszeitlich unterschiedlichen Abbaus von Diclofenac im Oberflächengewässer unterstützt.

In der folgenden Tabelle 6-14 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für Diclofenac in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Da die Frachten an Diclofenac bei den einzelnen Beprobungen sehr stark voneinander abweichen, ist die Berechnung der Jahresfrachten anhand der Messwerte stärker fehlerbehaftet als für andere Substanzen und dient vor allem zum Abschätzen der Größenordnung. Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, wurden mit 175 bis 197 kg/a bestimmt.

Tabelle 6-14 Jahresfrachten an Diclofenac im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

Probe		Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	0,1	3
430	Teltowkanal	110	89
355	Kl. Wannsee	19	17
345	UH Krughorn	83	125
325	UH Pich. Gemünd	150	114
305	Oberhavel	n.a.	5
111	Müggelspree	n.a.	2
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	175	197

n.a. nicht analysiert

6.5.4.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Diclofenac konnte nur in zwei Wasserwerksproben nachgewiesen werden. Im WW Beelitzhof wurde es im März und Juni 2002 in Spurenkonzentrationen (5 bzw. 10 ng/L) detektiert. Dies bestätigt Beobachtungen aus der Literatur, die auf eine deutliche Sorption und Abreicherung von Diclofenac während der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung hinweisen [Brauch et al., 2000, Heberer, et al., 2001b, Preuß et al., 2001].

6.5.4.4. Zusammenfassung Diclofenac

Diclofenac wurden in allen untersuchten Klärwerksabläufen mit Konzentrationen bis 4040 ng/L nachgewiesen. Die höchsten Frachten wurden für die KW Ruhleben und Waßmannsdorf berechnet, die Mittelwerte betragen jeweils ca. 390 und 370 g/d. Dies entspricht in diesen Klärwerken jährlichen Mengen von 140 bzw. 135 kg, die in die Oberflächengewässer eingetragen werden. Die Summe der Frachten an Diclofenac in allen untersuchten Klärwerken beträgt 1070 g/d (ca. 390 kg/a). In den Oberflächengewässern wurde Diclofenac in einer Vielzahl der Proben nachgewiesen. Die Konzentrationen reichten bis 1600 ng/L. Im Verlauf des Teltowkanals sind bei den Konzentrationswerten deutlich die Einflüsse der Klärwerkseinleitungen sichtbar. Bei der Betrachtung der Frachten an Diclofenac in den Oberflächengewässern ergeben sich an den einzelnen Messstellen relativ große Schwankungen zwischen den verschiedenen Beprobungsmonaten. Es konnte anhand der Bilanzierung der Frachten im Bereich der Unterhavel gezeigt werden, dass Diclofenac in den Sommermonaten sehr viel stärker abgebaut wird als im Winter. Dies stimmt mit Literaturhinweisen auf einen photolytischen Abbau von Diclofenac überein [Buser et al., 1998a, Tixier et al., 2003]. Als Jahresfrachten wurden für die Zuflüsse Dahme, Müggelspree und Oberhavel 7 bis 10 kg/a berechnet. Über das Havelsystem verlassen Berlin ca. 175 bis 197 kg/a, wobei diese Frachten aufgrund sehr stark voneinander abweichender Einzelwerte stark fehlerbehaftet sind und nur die Größenordnung widerspiegeln. In den Wasserwerksproben wurde Diclofenac nur zweimalig im WW Beelitzhof in Spurenkonzentrationen detektiert. Diese Befunde bestätigen Literaturangaben, die eine deutliche Abreicherung von Diclofenac während der Untergrundpassage beschreiben [Brauch et al., 2000, Heberer, et al., 2001b, Preuß et al., 2001].

6.5.5. 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH)

6.5.5.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

AMDOPH, der Metabolit des Analgetikums Dimethylaminophenazon, wurde in einem großen Teil der untersuchten Kläranlagenabläufe mit Konzentrationen

bis zu 2050 ng/L nachgewiesen. In Abbildung 6-41 sind die Konzentrationen von AMDOPH in den einzelnen Klärwerken dargestellt.

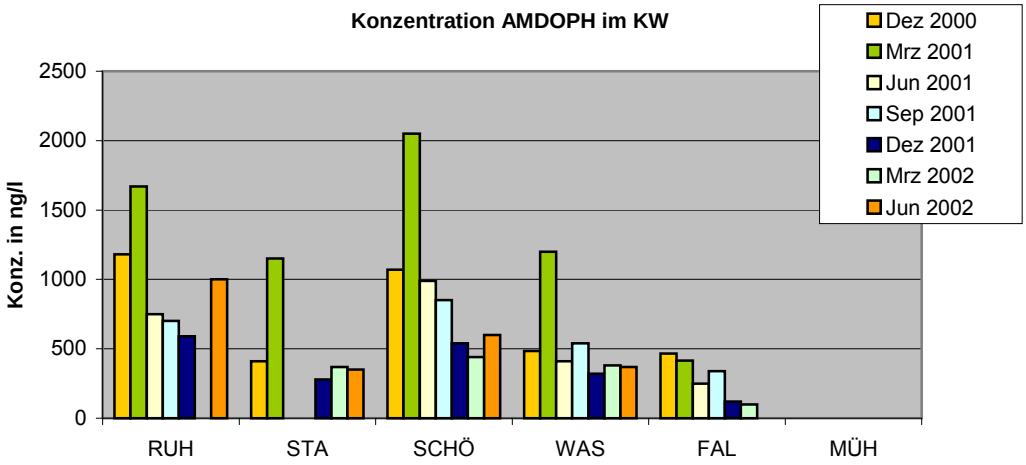


Abbildung 6-41 Konzentrationen von AMDOPH in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Bei der Beprobung im März 2001 sind die Konzentrationen von AMDOPH in fast allen Klärwerken am höchsten. Vergleicht man die durchschnittlichen Konzentrationen der einzelnen Klärwerke miteinander, so sind in den KW Ruhleben und Schönerlinde die höchsten Konzentrationen zu verzeichnen, in Waßmannsdorf, Stahnsdorf und Falkenberg sind sie niedriger. Bei der einmaligen Beprobung des KW Münchehofe konnte AMDOPH nicht nachgewiesen werden. In Abbildung 6-42 sind die berechneten Frachten von AMDOPH in den Kläranlagenabläufen dargestellt.

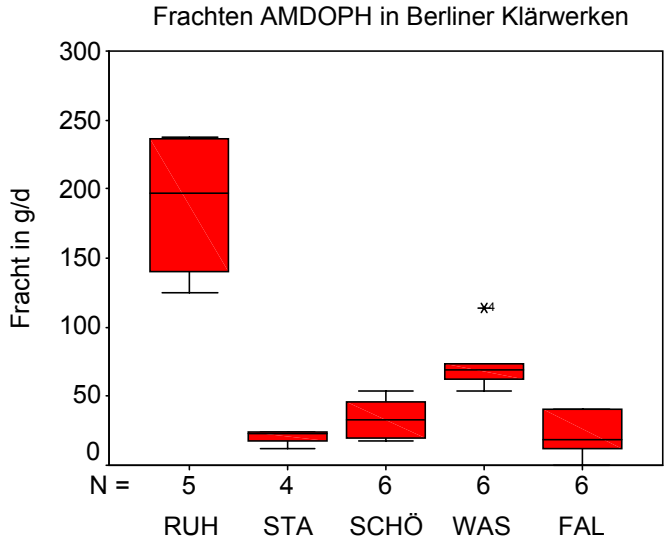


Abbildung 6-42 Frachten an AMDOPH in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Wie in Abbildung 6-42 zu erkennen, sind im KW Ruhleben mit Abstand die höchsten Frachten an AMDOPH vorhanden. Hier liegt der Mittelwert der Frachten bei ca. 190 g/d, was einer jährlichen Fracht von ca. 69 kg entspricht. Im KW Waßmannsdorf, das ähnliche Abwassermengen wie Ruhleben aufweist, liegen die Frachten im Mittel nur bei 74 g/d (27 kg/a). In den KW Schönerlinde, Falkenberg und Stahnsdorf wurden die Frachten mit Mittelwerten von ca. 20 bis 30 g/d berechnet. Anhand der unterschiedlichen Frachten in Ruhleben und Waßmannsdorf ist bereits der geographisch bedingte unterschiedliche Eintrag in die einzelnen Klärwerke zu erkennen. Das KW Ruhleben entwässert hauptsächlich das westliche Stadtgebiet Berlins. Bei der folgenden Diskussion der Substanz AMDOPH wird deutlich werden, dass der Haupteintrag der Substanz im westlichen Bereich Berlins erfolgt, was die hohen Frachten im KW Ruhleben erklärt.

6.5.5.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Während der Untersuchungen der Oberflächengewässer konnte AMDOPH in einem großen Teil der Proben nachgewiesen werden. Hierbei reichten die Konzentrationen bis zu 1100 ng/L. Wie die Konzentrationen über den gesamten Beprobungszeitraum an den einzelnen Messstellen verteilt sind, ist in Abbildung 6-43 dargestellt.

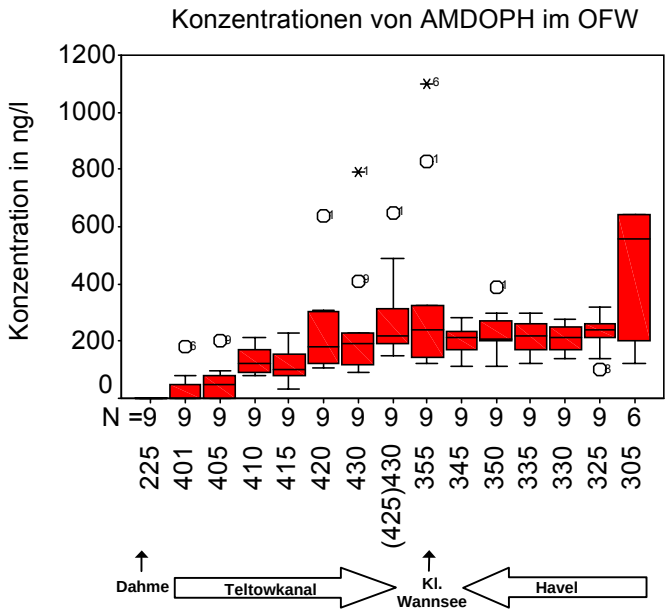


Abbildung 6-43 Konzentrationen von AMDOPH im Berliner Oberflächenwasser

Betrachtet man die Verteilung der Konzentrationen an den einzelnen Messstellen, so ergibt sich ein anderes Bild als bei Substanzen wie Diclofenac oder Carbamazepin (siehe Abbildung 6-37 und Abbildung 6-26). Auffällig sind hierbei die vergleichsweise hohen Konzentrationen im Zufluss Berlins an der Stelle 305 in der Oberhavel. Hier liegt die Konzentration im Mittel bei 450 ng/L. In der Dahme (225) dagegen ist AMDOPH nicht nachweisbar. Im Verlauf des Teltowkanals ist in Fließrichtung ein Anstieg der Konzentrationen zu verzeichnen, was auf einen Eintrag über Kläranlagenabwässer hinweist. Im Gegensatz zu anderen Verbindungen sind die Konzentrationen in der Unterhavel jedoch vergleichbar mit den Konzentrationen, die am westlichen Ende des Teltowkanals gemessen werden.

Für die Frachtenberechnung wurden einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-43). Die folgende Abbildung 6-44 zeigt die Frachten von AMDOPH an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

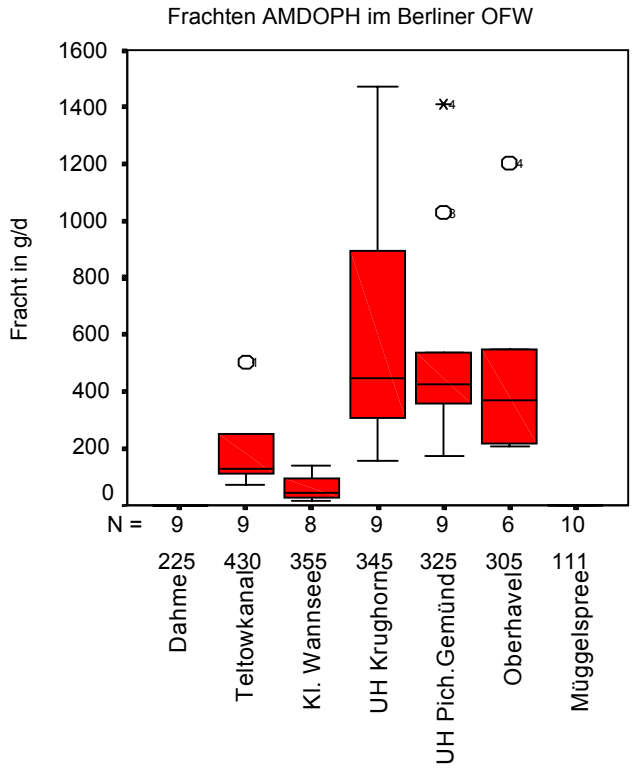


Abbildung 6-44 Frachten von AMDOPH an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

In den Zuflüssen der Dahme (225) und der Müggelspree (111) wurde AMDOPH nicht oder nur vereinzelt detektiert. Im Zufluss der Oberhavel (305) betrugen die Frachten dagegen im Mittel 480 g/d, was einer Jahresfracht von ca. 175 kg entspricht. Diese hohen Frachten, die über die Oberhavel nach Berlin gelangen, belegen einen anderen Eintragspfad von AMDOPH in das aquatische System Berlins als andere Arzneimittelrückstände, die hauptsächlich über Kläranlagenabläufe eingetragen werden. Auffällig ist weiterhin, dass von AMDOPH nur im westlichen Stadtgebiet hohe Frachten in den Oberflächengewässern nachzuweisen sind, in den östlichen Zuflüssen ist die Substanz nicht detektierbar. Am westlichen Ende des Teltowkanals (430) wurde der Mittelwert der Frachten mit 190 g/d bestimmt. In der Unterhavel sind an den Messstellen 325 und 345 Mittelwerte von 560 bzw. 600 g/d berechnet worden. Die Erhöhung der Frachten gegenüber der Messstelle 305 in der Oberhavel wird vermutlich durch die Klärwerkseinleitungen im Berliner Stadtgebiet hervorgerufen.

In der folgenden Tabelle 6-15 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für AMDOPH in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, wurden mit 246 bis 284 kg/a bestimmt.

Tabelle 6-15 Jahresfrachten an AMDOPH im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

	Probe	Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal	69	48
355	Kl. Wannsee	18	25
345	UH Krughorn	234	223
325	UH Pich. Gemünd	224	187
305	Oberhavel	n.a.	113
111	Müggelspree	n.a.	2
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	284	246

n.n. nicht nachgewiesen n.a. nicht analysiert

6.5.5.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Bei der Untersuchung der Reinwässer der Berliner Wasserwerke konnte AMDOPH in einem großen Teil der Proben nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen wurden mit 2460 ng/L bestimmt (Abbildung 6-45).

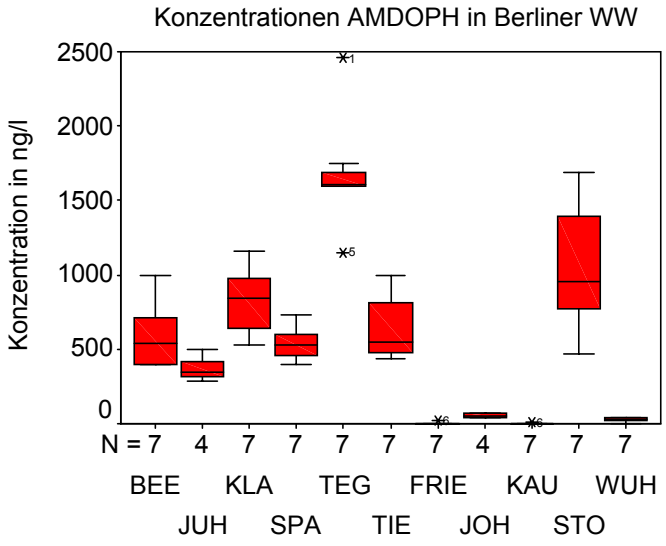


Abbildung 6-45 Konzentration von AMDOPH in den Berliner Wasserwerken

Beim Vergleich der Konzentrationen von AMDOPH in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufs stellt man fest, dass die Konzentrationen in einzelnen Wasserwerken über den Konzentrationen in den Klärwerksabläufen und deutlich über den Befunden in den Oberflächengewässern liegen. Dieses Ergebnis lässt sich nur über eine Kontamination des Grundwassers erklären. Bei der Verteilung der Konzentration von AMDOPH auf die einzelnen Wasserwerke fällt auf, dass nur in den Wasserwerken mit Uferfiltratanteil aus der Havel erhöhte Werte auftreten, während in den Wasserwerken im Ostteil der Stadt diese Substanz nur vereinzelt in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden kann.

Nach bisherigen Erkenntnissen ist die Kontaminationsquelle von AMDOPH ein Pharmabetrieb in Oranienburg, einer Stadt an der Oberhavel im Nordwesten Berlins (siehe Abbildung 6-46). Dort wurde die Ursprungssubstanz von AMDOPH, Dimethylaminophenazon, produziert, bis dieses 1978 nicht mehr als Arzneimittel zugelassen war. Nach über 25 Jahren ist der Metabolit jedoch immer noch in hohen Konzentrationen im gesamten Berliner Wasserkreislauf nachweisbar. Aufgrund der vermutlich unsachgemäßen Entsorgung von Produktionsrückständen in die Havel sind zum heutigen Zeitpunkt sowohl das Grundwasser als auch das Oberflächenwasser des Havelsystems kontaminiert [Reddersen et al., 2002]. Beim Vergleich der Konzentrationen von AMDOPH in den Wasserwerken fällt auf, dass im WW Tegel höhere Konzentrationen zu finden sind als im WW Stolpe, das sich in größerer Nähe zu dem bereits erwähnten Pharmawerk in Oranienburg befindet (siehe Abbildung 6-46). Diese Befunde lassen sich mit dem Förderverhalten dieser WW in der Vergangenheit erklären. In der Zeit vor 1978, als in Oranienburg noch Dimethylaminophenazon, die Ausgangssubstanz von AMDOPH, produziert wurde, wies das WW Tegel ähnliche Förderleistungen auf wie heute, während im WW Stolpe weniger Brunnengalerien vorhanden waren und somit deutlich weniger gefördert wurde als heute. In Tegel kam es so trotz größerer Entfernung zum Pharmawerk durch Uferfiltration des kontaminierten Havelwassers, welches über eine Druckrohrleitung in den Tegeler See verbracht wurde, zu einer stärkeren Anreicherung von AMDOPH im Grundwasserleiter als in Stolpe, was auch heute noch zu höheren Grundwasserkonzentrationen in Tegel führt

[Zühlke, in Vorbereitung]. Im Juli 2001 wurde vom Umweltbundesamt für AMDOPH als vorläufiger Leitwert eine Konzentration von 3 µg/L im Trinkwasser festgelegt, die gesundheitlich lebenslang duldbar erscheint [Grummt & Dieter, 2001]. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in den Berliner Wasserwerken liegen unterhalb dieses vorläufigen Leitwertes.

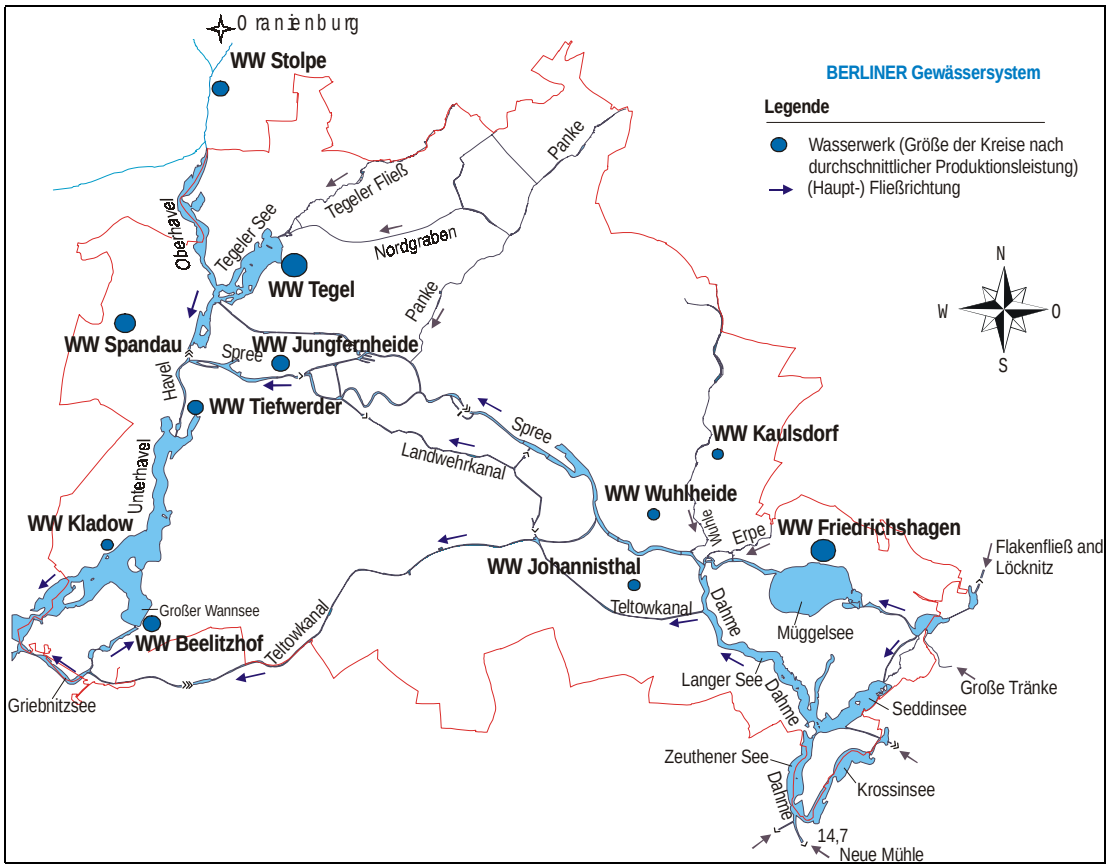


Abbildung 6-46 Lage der Berliner Wasserwerke

Für die Frachten an AMDOPH in den verschiedenen Wasserwerken ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-47).

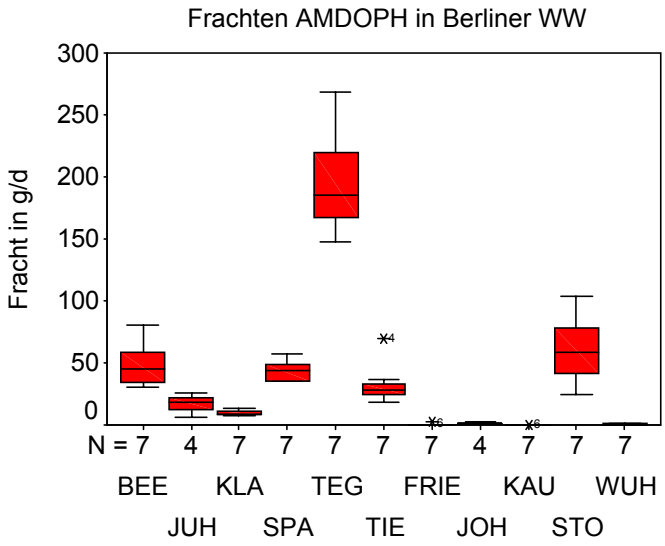


Abbildung 6-47 Frachten von AMDOPH in den Berliner Wasserwerken

Im WW Tegel sind die Frachten mit einem Mittelwert von 197 g/d am höchsten, was einer Jahresfracht von ca. 72 kg entspricht. Im WW Stolpe, das die zweithöchsten Konzentrationen aufweist, sind die Frachten aufgrund geringerer Produktionszahlen mit einem Mittel von 61 g/d niedriger.

Um das Verhalten von AMDOPH während der Uferfiltration und Wasseraufbereitung abzuschätzen, wurden für das WW Beelitzhof die theoretischen maximalen Frachten für AMDOPH mit den tatsächlich bestimmten Frachten verglichen. Zur Abschätzung der theoretischen Frachten wurde von konservativen Bedingungen ausgegangen, d.h. dass keine Elimination während der Untergrundpassage und der Wasseraufbereitung stattfindet. Die Berechnung erfolgte durch Multiplikation der durchschnittlichen Konzentration an AMDOPH in der Unterhavel für alle Beprobungen mit dem Anteil von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung an der durchschnittlichen Tagesproduktion. Da nach bisherigen Ermittlungen der in Berlin durchgeführten Studien die Dauer der Untergrundpassage während der Uferfiltration auf 3-4 Monate geschätzt wird [KWB, 2003], wurden die in dem Monitoringprogramm im Laufe von zwei Jahren gemessenen Konzentrationen der Oberflächengewässer für diese Berechnungen verwendet. In Tabelle 6-16 sind die Berechnungen zusammengefasst.

Tabelle 6-16 Berechnung der theoretischen Frachten an AMDOPH im WW Beelitzhof

Mittlere Konzentration in der Unterhavel	223	ng/L
Mittlere Tagesproduktion im WW Beelitzhof	82043	m³/d
Anteil Uferfiltration (bei 66 % UF)	54148	m³/d
Anteil GWA (bei 7 % GWA)	5743	m³/d
Theoretische Fracht über UF	12,1	g/d
Theoretische Fracht über GWA	1,3	g/d
Gemessene Frachten	49	g/d

* an den Messstellen 350,330,335 und 325 gemittelt

Beim Vergleich der Frachten findet man mehr als das dreifache der theoretisch berechneten Frachten tatsächlich im Wasserwerk wieder. Dies zeigt, dass das Oberflächenwasser nicht die alleinige Quelle von AMDOPH im Wasserwerk sein kann. Diese hohen Befunde der Frachten im WW lassen sich nur über mit AMDOPH kontaminiertes Grundwasser erklären. Es kann jedoch nicht anhand dieser Berechnungen abgeschätzt werden, wie sich die Substanz während der Untergrundpassage verhält. Dies wird jedoch in einem parallel laufenden Projekt zur Uferfiltration in Berlin (Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration, NASRI) untersucht. Frühere Untersuchungen zum Verhalten von AMDOPH während der Trinkwasseraufbereitung im WW Stolpe zeigten nur geringe Abreicherungsraten [Reddersen et al., 2002].

6.5.5.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke

Im folgenden werden die Frachten an AMDOPH, die die Wasserwerke verlassen, mit den Frachten verglichen, die aus den Berliner Klärwerken in die Oberflächengewässer geleitet werden. Hierfür wurden zum einen für jeden Beprobungsmonat die Frachten aller Wasserwerke addiert, zum anderen wurden für jede Beprobung die Frachten der untersuchten Klärwerke summiert. Besonders bei der Betrachtung der Klärwerke muss beachtet werden, dass nicht in jedem Beprobungsmonat des Monitorings die Untersuchung aller Klärwerke möglich war, so dass die Summe der Frachten nur eine Größenordnung darstellt.

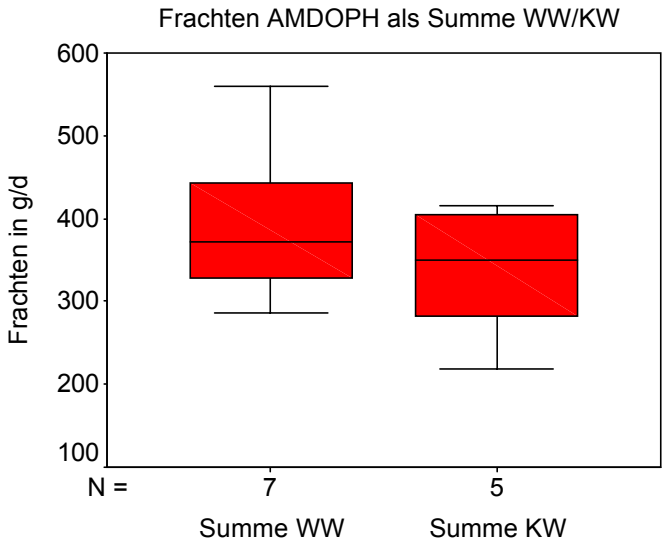


Abbildung 6-48 Vergleich der Frachten von AMDOPH als Summe der Wasserwerke und Klärwerke

Hierbei ergibt sich im Vergleich zu anderen Substanzen ein sehr unterschiedliches Bild (vgl. Abbildung 6-32). Die Summe der Frachten in den Wasserwerken ist mit einem Mittelwert von 395 g/d (144 kg/d) höher als die Summe der Frachten der Klärwerksabläufe mit Mittelwerten von 298 g/d (109 kg/a). Auch hierbei wird deutlich, dass AMDOPH nicht ursprünglich über die Kläranlagen eingetragen wird und von da in die Wasserwerke gelangt, sondern dass die Frachten in den Klärwerken aus den Wasserwerken stammen. Der Eintrag über Medikation des Verbrauchers ist ausgeschlossen, da Dimethylaminophenazon als Ausgangssubstanz von AMDOPH seit 1978 in Deutschland nicht mehr als Arzneimittel zugelassen ist [Reddersen et al., 2003].

6.5.5.5. Zusammenfassung AMDOPH

In Abbildung 6-49 sind die berechneten Jahresfrachten an AMDOPH im Berliner Wasserkreislauf zusammengefasst. Es sind zum einen die Gesamtfrachten der Berliner Wasserwerke sowie der untersuchten Kläranlagen dargestellt. Zum anderen sind die Summe der Frachten der untersuchten Zuflüsse Berlins und die Frachten, die mit der Havel Berlin verlassen, zu sehen.

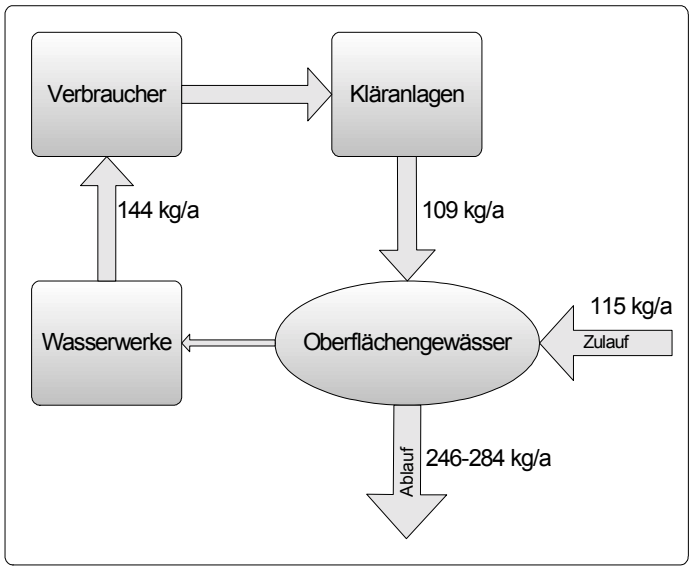


Abbildung 6-49 Überblick über die Jahresfrachten an AMDOPH im Berliner Wasserkreislauf

AMDOPH, ein Metabolit des Analgetikums Dimethylaminophenazon, wurde in fast allen untersuchten Kläranlagenabläufen mit Konzentrationen bis zu 2050 ng/L detektiert. Im KW Ruhleben wurden mit einem Mittelwert von ca. 190 g/d (69 kg/a) mit Abstand die höchsten Frachten nachgewiesen, was auf einen geographisch bedingten unterschiedlichen Eintrag von AMDOPH in die einzelnen Klärwerke hinweist. Bei der Untersuchung der Oberflächengewässer wurde AMDOPH in einem Großteil der Proben mit Konzentrationen bis zu 1100 ng/L nachgewiesen. Vergleichsweise hohe Konzentrationen wurden im Zufluss über die Oberhavel gemessen, hier wurden im Mittel Frachten von 480 g/d berechnet. Die Jahresfracht an AMDOPH in den Zuflüssen wurde mit 115 kg/a berechnet. Für AMDOPH zeigt sich ein unterschiedlicher Eintragspfad in das aquatische System als für andere Arzneimittelrückstände. Nach bisherigen Erkenntnissen ist die Kontaminationsquelle für AMDOPH ein Pharmabetrieb in Oranienburg, einer Stadt an der Oberhavel im Nordwesten Berlins (siehe Abbildung 6-46), wo bis zum Jahr 1978 Dimethylaminophenazon, die Ursprungssubstanz von AMDOPH, produziert wurde. Aufgrund der unsachgemäßen Entsorgung von Produktionsrückständen in die Havel sind zum heutigen Zeitpunkt sowohl das Grundwasser als auch das Oberflächenwasser des Havelsystems kontaminiert [Reddersen et al., 2002]. In den Zuflüssen der Dahme wurde AMDOPH nicht, in der Müggelspree einmalig detektiert.

Bei der Untersuchung der Wasserwerke zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Lage innerhalb der Stadt (siehe auch Abbildung 6-46). Die höchsten Konzentrationen wurden in den Wasserwerken entlang der Havel, vor allem Tegel und Stolpe, gemessen, in den Wasserwerken im Ostteil der Stadt war die Substanz nur vereinzelt in niedrigen Konzentrationen nachweisbar. Vergleicht man die Frachten aller Wasserwerke mit den Frachten aller untersuchten Klärwerke, so ist die Summe der Frachten aus den Wasserwerken mit einem Mittelwert von 395 g/d (144 kg/a) höher als die Summe der Frachten aus den Klärwerken (298 g/d bzw. 109 kg/a). Man kann davon ausgehen, dass die Frachten in den Klärwerken durch die Mengen bedingt werden, die über das Trinkwasser in den Wasserkreislauf gelangen. Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, wurden mit 246 bis 284 kg/a berechnet.

6.5.6. Propyphenazon

6.5.6.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

Das Antiphlogistikum Propyphenazon konnte in allen untersuchten Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten bei einzelnen Beprobungen bis in den unteren µg/L Bereich. Abbildung 6-50 stellt die Konzentrationen von Propyphenazon in den untersuchten Kläranlagen dar.

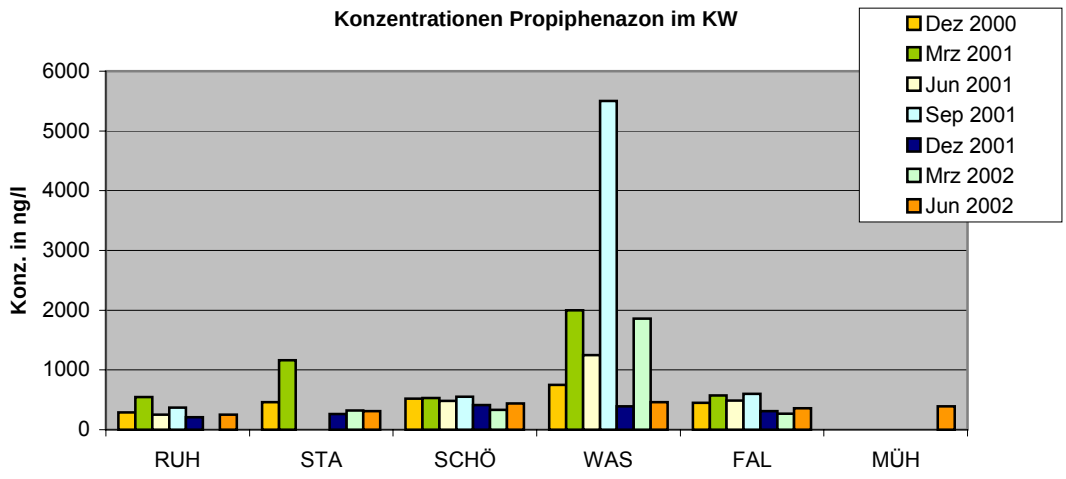


Abbildung 6-50 Konzentration von Propyphenazon in Berliner Klärwerksabläufen

Beim Vergleich der Konzentrationen von Propyphenazon in den einzelnen Klärwerken fällt auf, dass im KW Waßmannsdorf mit Abstand die höchsten Konzentrationen zu verzeichnen sind. In den übrigen untersuchten KW sind die Konzentrationen vergleichbar und liegen meist unterhalb von 1 µg/L. Bei der Berechnung der Frachten an Propyphenazon in den KW ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-51).

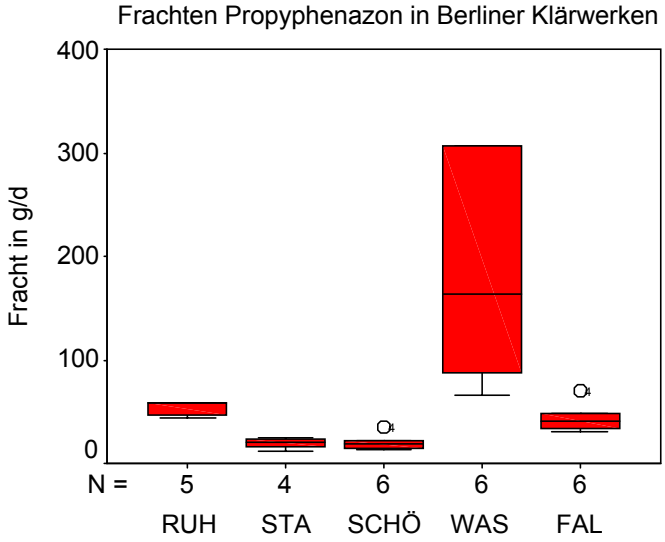


Abbildung 6-51 Frachten an Propyphenazon in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Im KW Waßmannsdorf sind die Frachten an Propyphenazon mit einem deutlich höher als in den anderen untersuchten Kläranlagen. In diesem Klärwerk weicht jedoch der Mittelwert von 324 g/d (118 kg/a) deutlich von dem in der Grafik dargestellten Median von 164 g/d (60 kg/a) ab. Diese Abweichung wird durch die sehr hohe Fracht im September 2001 verursacht. Die signifikanten Unterschiede zwischen Median und Mittelwert deuten auf eine Inkonsistenz der Analysenwerte hin, deren Ursache an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden kann. Im KW Ruhleben, welches das kapazitätsstärkste KW Berlins ist, liegt das Mittel der Frachten bei 63 g/d (23 kg/a). Im KW Falkenberg wurden im Mittel Frachten von 44 g/d (16 kg/a), in den KW Stahnsdorf und Schönerlinde ca. 20 g/d (7,3 kg/a) berechnet. Auch im KW Münchehofe, das nur einmalig beprobt wurde, lag die Fracht bei 20 g/d. Erklärungen für die hohen Frachten im KW Waßmannsdorf könnten zum einen ein höherer Verbrauch dieser Substanz in den von diesem Klärwerk entwässerten Gebieten sein, die vor allem den Ostteil der Stadt umfassen. Dies könnte auf einen unterschiedlichen Verbrauch bestimmter Medikamente

in Ost- und Westberlin hinweisen. Des weiteren könnte die Substanz in diesem Klärwerk schlechter eliminiert werden. In der Literatur wird der Abbau von Propyphenazon während der Klärwerkspassage von Ternes et al. (2001) als vernachlässigbar beschrieben, dagegen gibt Heberer (2002a) eine Abreicherungsrate von 64 % für Propyphenazon während der Klärwerkspassage an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Klärwerkszuläufe beprobt. Dies wäre notwendig zur Klärung der Frage, ob das Rohabwasser des KW Waßmannsdorf aufgrund unterschiedlichen Verbraucherverhaltens deutlich höhere Frachten an Propyphenazon als die anderen Klärwerke enthält oder ob in den verschiedenen Klärwerken unterschiedliche Eliminationsraten vorliegen.

6.5.6.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

Propyphenazon wurde in allen untersuchten Oberflächenwasserproben nachgewiesen. Die Konzentrationen reichten bis in den µg/L Bereich. Wie die Konzentration über den gesamten Untersuchungszeitraum an den einzelnen Messstellen verteilt sind, ist in Abbildung 6-52 dargestellt.

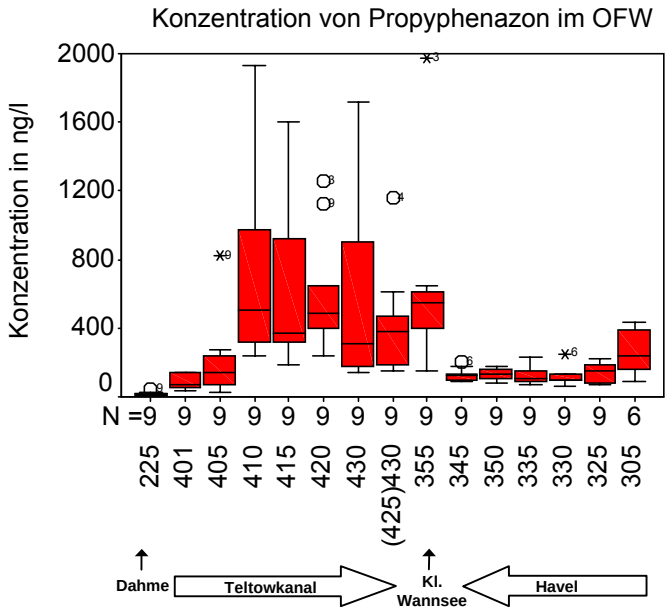


Abbildung 6-52 Konzentration von Propyphenazon im Berliner Oberflächenwasser

Im Verlauf des Teltowkanals ist ein Konzentrationsanstieg, verursacht durch die Klärwerkseinleitungen zu verzeichnen. Zwischen den Messstellen 405 und 410 ist der größte Anstieg zu sehen, da zwischen diesen Probenahmepunkten das KW Waßmannsdorf mit den bereits besprochenen hohen

Frachten an Propyphenazon seine gereinigten Abwässer in den Teltowkanal einleitet. In der Havel sind die Konzentrationen niedriger als im Teltowkanal. Auffällig ist, dass in den untersuchten Zuflüssen in der Dahme (225) sehr niedrige Konzentrationen mit einem Mittelwert von 17 ng/L gemessen wurden, während die Konzentrationen in der Oberhavel (305) mit einem Mittelwert von 256 ng/L vergleichsweise hoch ist.

Für die Frachtenberechnung wurden einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die Anordnung der Messstellen im Diagramm entsprechen zur besseren Vergleichbarkeit in etwa der Anordnung des Diagramms, das die Konzentrationen darstellt (Abbildung 6-52). Die folgende Abbildung 6-53 zeigt die Frachten von Propyphenazon an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

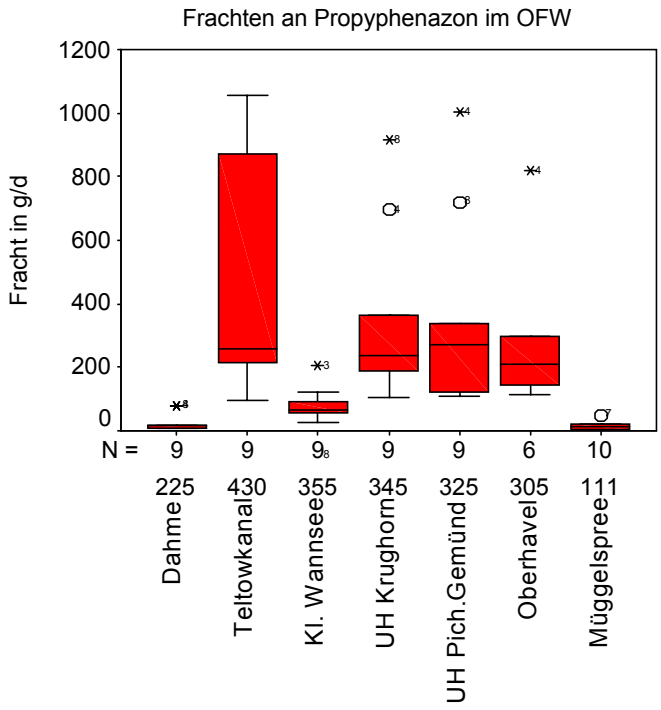


Abbildung 6-53 Frachten von Propyphenazon an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

In den Zuflüssen der Dahme (225) und der Müggelspree (111) wurden nur geringe Frachten an Propyphenazon mit Mittelwerten von 28 bzw. 17 g/d berechnet. In der Oberhavel (305) waren die Frachten vergleichsweise hoch und betrugen im Mittel 299 g/d.

Hier ergeben sich Parallelen zu der bereits besprochenen Substanz AMDOPH, die auch in der Messstelle 305 sehr hohe Frachten aufweist und über eine Kontamination des Grundwassers in das aquatische System eingetragen wird. Auch Propyphenazon wurde in dem bereits beschriebenen Pharmabetrieb in Oranienburg produziert und ist vermutlich, ähnlich wie Dimethylaminophenazon, die Ausgangssubstanz von AMDOPH, in hohen Konzentrationen in das Oberflächenwasser und/oder das Grundwasser gelangt, was die hohen Frachten in der Oberhavel erklärt. Bei Propyphenazon überlagern sich allerdings zwei unterschiedliche Eintragspfade. Da die Substanz im Gegenteil zu Dimethylaminophenazon heute noch angewendet wird, gelangt sie auch über die Medikation der Verbraucher in die Kläranlagen. Dies ist an den hohen Frachten im Teltowkanal an der Messstelle 430 zu erkennen. Hier betrug das Mittel der Frachten 451 g/d. In

der Unterhavel an den Messstellen 325 und 345 wurden ähnliche Frachten mit Mittelwerten von jeweils 357 g/d berechnet.

In der folgenden Tabelle 6-17 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für Propyphenazon in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, wurden mit 227 bis 246 kg/a bestimmt.

Tabelle 6-17 Jahresfrachten an Propyphenazon im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

Probe		Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	10	9
430	Teltowkanal	131	125
355	Kl. Wannsee	31	24
345	UH Krughorn	127	145
325	UH Pich. Gemünd	145	122
305	Oberhavel	n.a.	70
111	Müggelspree	n.a.	6
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	227	246

n.a. nicht analysiert

6.5.6.3. Ergebnisse der Wasserwerke

Bei der Untersuchung der Wasserwerke wurde Propyphenazon in einem Großteil der Proben nachgewiesen, die Konzentrationen reichten bis zu 260 ng/L. In Abbildung 6-54 ist die Verteilung der Konzentrationen von Propyphenazon in den untersuchten Wasserwerken dargestellt.

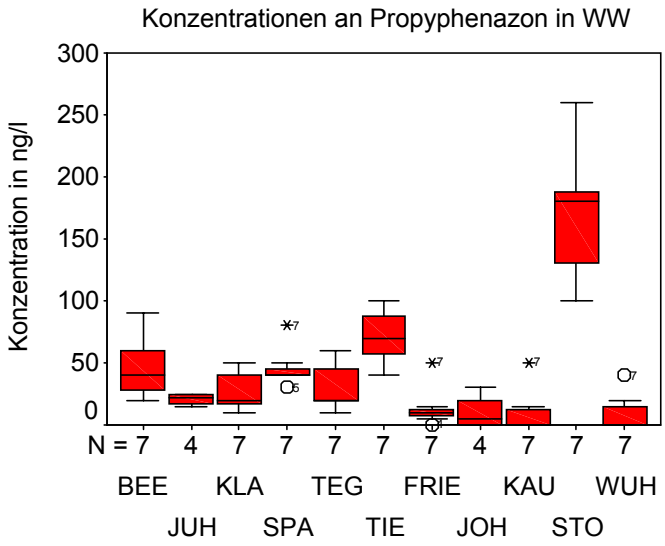


Abbildung 6-54 Konzentration von Propyphenazon in den Berliner Wasserwerken

Im WW Stolpe wurden für Propyphenazon mit einem Mittelwert von 170 ng/L die mit Abstand höchsten Konzentrationen gemessen. Die Konzentrationen in den Wasserwerken entlang der Havel sind mit Mittelwerten zwischen 20 und 70 ng/L höher als in den Wasserwerken im Ostteil von Berlin, wo die Konzentration im Mittel kleiner als 15 ng/L ist. Diese Ergebnisse sind ähnlich der Konzentrationsverteilung von AMDOPH in den Wasserwerken (siehe Abschnitt 6.5.5.3), wobei im WW Stolpe die Konzentrationen an Propyphenazon im Verhältnis zum WW Tegel deutlich höher sind. Dies ergibt sich durch die geographische Nähe des WW Stolpe zu Oranienburg, wo in der bereits in Abschnitt 6.5.5.3 beschriebenen Pharmafabrik nach 1978 verstärkt Propyphenazon als Ersatzstoff für Dimethylaminophenazon produziert wurde. Im gleichen Zeitraum wurden im WW Stolpe die Brunnengalerien ausgebaut und mehr Wasser gefördert. Durch die Grundwasseranreicherung mit kontaminierten Havelwasser im Bereich Stolpe kam es zur Anreicherung von Propyphenazon im Grundwasserleiter, was auch heute noch zu hohen Grundwasserkonzentrationen im Bereich Stolpe führt [Zühlke, in Vorbereitung].

Für Arzneimittelrückstände existieren in der Trinkwasserverordnung keine Grenzwerte. Die Gesundheitsbehörden müssen jedoch auch Stoffe bewerten, die nach toxikologischen Kriterien nicht oder nur teilweise bewertbar sind. Hierzu zählen auch Arzneimittelrückstände bzw. deren Metaboliten. So wurden in einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] für

derartige Substanzen vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen hierbei je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Zur Einschätzung der Konzentrationen an Propyphenazon in den Berliner Wasserwerken dient der niedrigste empfohlene Leitwert der Gruppe Ia von 0,10 µg/L für Stoffe mit toxikologisch fehlender Datenbasis [UBA, 2003]. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen an Propyphenazon liegen in den meisten Wasserwerken unterhalb 0,10 µg/L. Eine Ausnahme bildet das WW Stolpe. Hier reichten die Konzentrationen bis zu 0,26 µg/L. Diese Werte überschreiten den niedrigsten empfohlenen Leitwert von 0,10 µg/L. Sie liegen unterhalb des zweitniedrigsten empfohlenen Leitwerts der Gruppe Ib von 0,3 µg/L für Stoffe mit mangelhafter toxikologischer Datenbasis [UBA, 2003].

Bei der Betrachtung der Frachten in den WW ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-55).

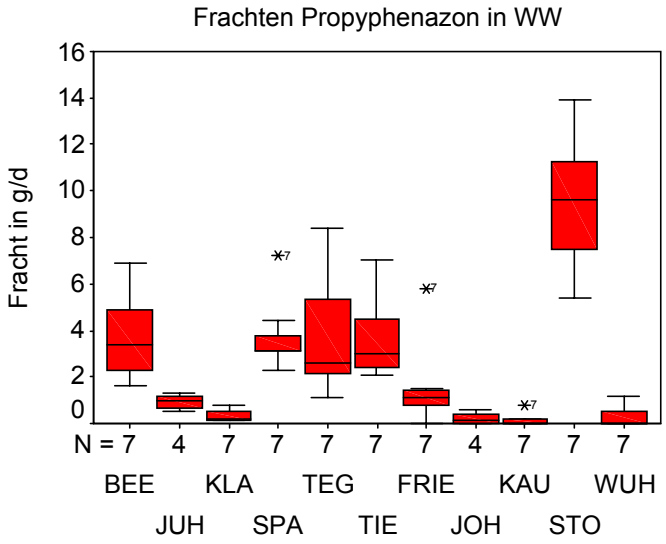


Abbildung 6-55 Frachten von Propyphenazon in den Berliner Wasserwerken

Im WW Stolpe sind die Frachten an Propyphenazon mit einem Mittelwert von 9,5 g/d am höchsten, die entspricht einer Jahresfracht von ca. 3,5 kg. Dies ist über die bereits besprochene Kontamination des Grundwassers im Bereich Oranienburg erklärbar. In den WW Tegel, Tiefwerder, Spandau und Beelitzhof liegen die Mittelwerte der Frachten zwischen 3-4 g/d, in den WW im Ostteil der Stadt sowie Jungfernheide und Kladow liegen die Frachten unterhalb 2 g/d.

6.5.6.4. Vergleich der Frachten der Wasserwerke und Klärwerke

Im folgenden werden die Frachten an Propyphenazon, die die Wasserwerke verlassen, mit den Frachten verglichen, die aus den Berliner Klärwerken in die Oberflächengewässer geleitet werden (Abbildung 6-56). Hierfür wurden zum einen für jeden Beprobungsmonat die Frachten aller Wasserwerke addiert, zum anderen wurden für jede Beprobung die Frachten der untersuchten Klärwerke summiert. Besonders bei der Betrachtung der Klärwerke muss beachtet werden, dass nicht in jedem Beprobungsmonat des Monitorings die Untersuchung aller Klärwerke möglich war, so dass die Summe der Frachten nur eine Größenordnung darstellt.

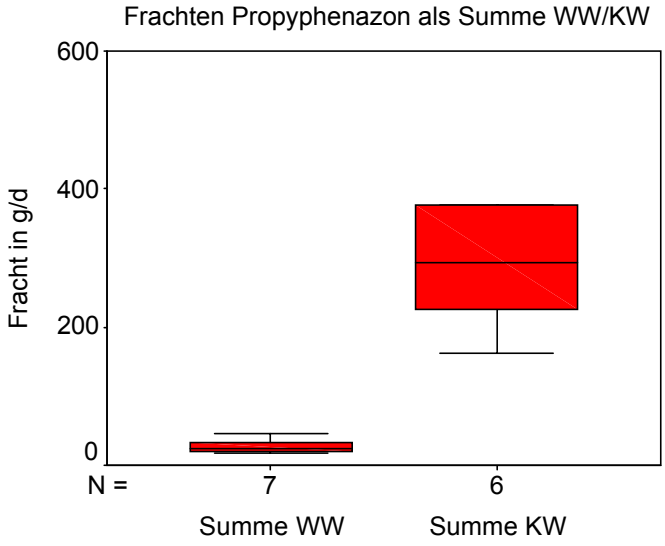


Abbildung 6-56 Vergleich der Frachten von Propyphenazon als Summe der Wasserwerke und Klärwerke

Wie in Abbildung 6-56 dargestellt, ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Frachten aus den Wasserwerken und den Klärwerken zu verzeichnen. In den Wasserwerken liegt die Summe der Frachten im Mittel bei 28 g/d (jährlich ca. 10 kg), in den untersuchten Klärwerken beträgt die Summe der Frachten an Propyphenazon im Mittel 450 g/d (jährlich ca. 164 kg). Die Differenz zwischen Wasserwerken und Klärwerken wird durch den Verbraucher in das aquatische System verbracht. Ginge man von den Klärwerken als einziger Eintragsquelle von Propyphenazon in das aquatische System aus, so würden in den Wasserwerken ca. 6 % der Frachten aus den Kläranlagenabläufen zu finden sein. Da aber Propyphenazon auch über Altlasten in das aquatische System

eingetragen wird, überlagern sich beide Effekte und ergeben diese vergleichsweise hohen Frachten in den Wasserwerken.

6.5.6.5. Zusammenfassung Propyphenazon

In Abbildung 6-57 sind die berechneten Jahresfrachten an Propyphenazon im Berliner Wasserkreislauf zusammengefasst. Es sind zum einen die Gesamtfrachten der Berliner Wasserwerke sowie der untersuchten Kläranlagen dargestellt. Zum anderen sind die Summe der Frachten der untersuchten Zuflüsse Berlins und die Frachten, die mit der Havel Berlin verlassen, zu sehen.

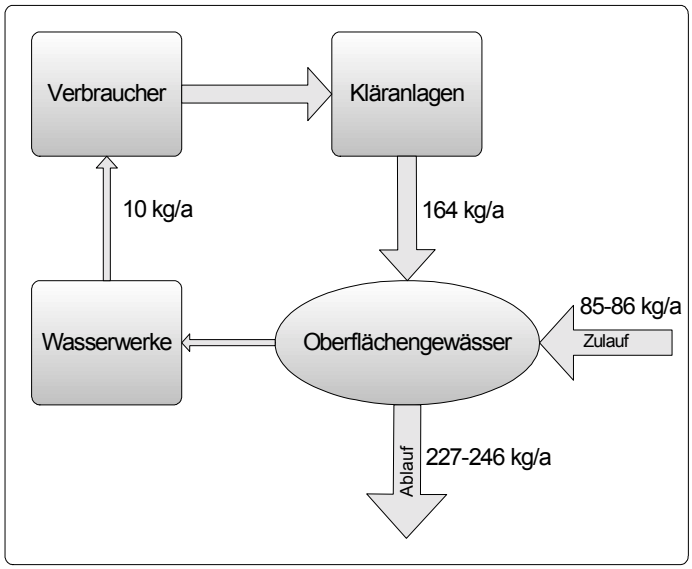


Abbildung 6-57 Überblick über die Jahresfrachten an Propyphenazon im Berliner Wasserkreislauf

Das Antiphlogistikum Propyphenazon wurde in allen untersuchten Klärwerksabläufen detektiert. Im KW Waßmannsdorf wurden hierbei deutlich höhere Konzentrationen nachgewiesen als in den anderen untersuchten Kläranlagen, die Frachten in den Abläufen dieses Klärwerks lagen im Mittel bei 324 g/d (jährlich 118 kg). In den Untersuchungen des Oberflächenwassers wurde Propyphenazon in einem Großteil der Proben mit Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachgewiesen. Im Verlauf des Teltowkanals ist ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen, hervorgerufen durch die Klärwerkseinleitungen, nachweisbar. Die über die Zuflüsse Dahme und Müggelspree bestimmten Frachten an Propyphenazon sind relativ gering (Mittel von 28 bzw. 17 g/d), während in der Oberhavel Frachten im Mittel von 299 g/d

bestimmt wurden. Diese hohen Frachten sind, ähnlich wie bei AMDOPH, durch eine Altlastenkontamination des Grund- und Oberflächenwassers im nordwestlichen Bereich Berlins zu erklären. Bei den Untersuchungen der Wasserwerke wurden die höchsten Konzentrationen im WW Stolpe gefunden. In diesem WW liegen die berechneten Frachten bei 9,5 g/d (3,5 kg/a). In den Wasserwerken entlang der Havel wurden meist höhere Konzentrationen gemessen als in den Wasserwerken im Ostteil der Stadt. Für die Summe aller Wasserwerke betragen die Frachten im Mittel 28 g/d (10 kg/a), die Klärwerke ergeben als Summe im Mittel Frachten von 450 g/d (164 kg/a). Die Jahresfrachten an Propyphenazon, die über die Zuflüsse Dahme, Müggelspree und Oberhavel nach Berlin gelangen, wurden mit 85-86 kg/a berechnet. Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, betragen 227-246 kg/a.

6.5.7. N-(Phenylsulfonyl)-sarkosin (NPS)

NPS ist der Metabolit von 6-[Methyl(phenylsulfonyl)amino]-hexansäure, die als Zusatzstoff in Korrosionsschutzmittel für Kühlerflüssigkeiten, aber auch bei metallverarbeitenden Prozessen Verwendung findet [Knepper et al., 1995]. NPS wurde bereits in früheren Untersuchungen in Kläranlagenabläufen, in Oberflächengewässern und im Grund- und Trinkwasser nachgewiesen [Knepper et al., 1995, 1999, Knepper & Haberer, 1996, Heberer & Stan, 1996, 1997, Heberer et al., 1998]. In diesen Studien wurde festgestellt, dass NPS während der Untergrundpassage nicht eliminiert wird. In verschiedenen Trinkwasseraufbereitungsschritten wurde die Konzentration von NPS nur gering oder gar nicht reduziert [Knepper et al., 1999].

6.5.7.1. Ergebnisse der Kläranlagenabläufe

NPS wurde in einem großen Teil der untersuchten Kläranlagenabläufen detektiert. Die Verteilung der Konzentrationen in den Proben ist in Abbildung 6-58 dargestellt.

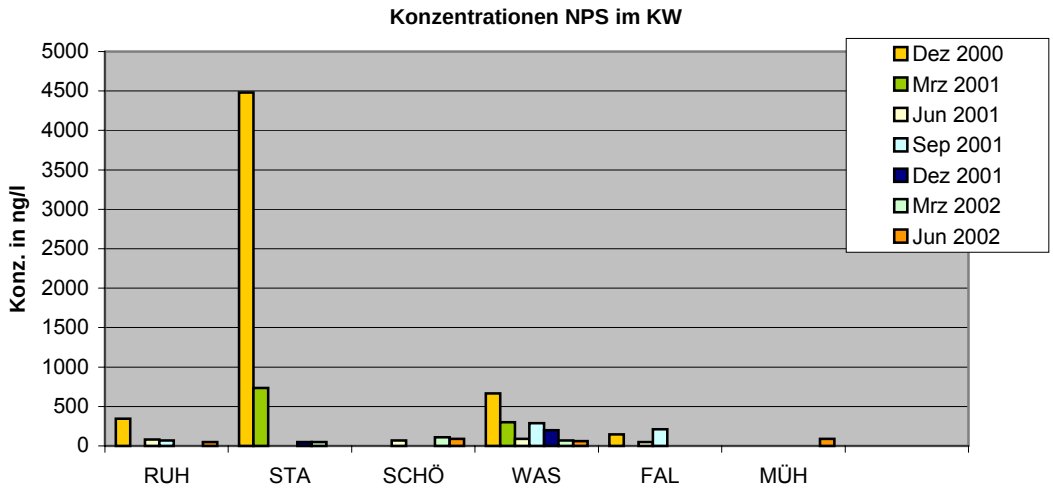


Abbildung 6-58 Konzentrationen von NPS in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Im KW Stahnsdorf wurden mit Abstand die höchsten Konzentrationen an NPS detektiert. Hier wurden im Dezember 2000 Konzentrationen von 4,5 µg/L gemessen. Bei den weiteren Beprobungen und in den anderen KW lagen die Konzentrationen an NPS mit Werten von meist <500 ng/L deutlich niedriger. Mit Ausnahme des KW Waßmannsdorf wurde NPS nicht bei allen Beprobungen der jeweiligen Klärwerke detektiert.

Bei der Berechnung der Frachten an NPS in den Kläranlagenabläufen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-59).

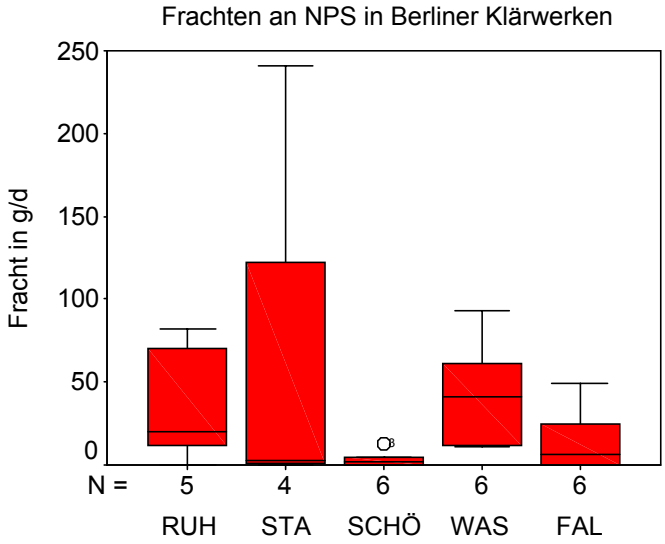


Abbildung 6-59 Frachten an NPS in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

Im Mittel wurden die höchsten Frachten mit 61 g/d für das KW Stahnsdorf bestimmt, wobei im Gegensatz dazu der in dieser Abbildung dargestellte

Median in diesem Klärwerk bei 3 g/d lag. Diese deutlichen Unterschiede werden durch die Inkonsistenz der Analysenwerte hervorgerufen, deren Ursache an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden kann. In den KW Waßmannsdorf und Ruhleben wurden mittlere Frachten von 41 und 20 g/d berechnet. Als Summe der Frachten in den untersuchten Kläranlagenabläufen wurde im Mittel 133 g/d (49 kg/a) bestimmt. Dieser Wert ist jedoch wahrscheinlich stark fehlerbehaftet, da die Summen der Frachten für die einzelnen Probenahmen sehr unterschiedlich sind.

6.5.7.2. Ergebnisse der Oberflächengewässer

NPS wurde in dem überwiegenden Teil aller untersuchter Oberflächenwasserproben nachgewiesen. Die Messergebnisse für alle Beprobungen sind in Abbildung 6-60 dargestellt.

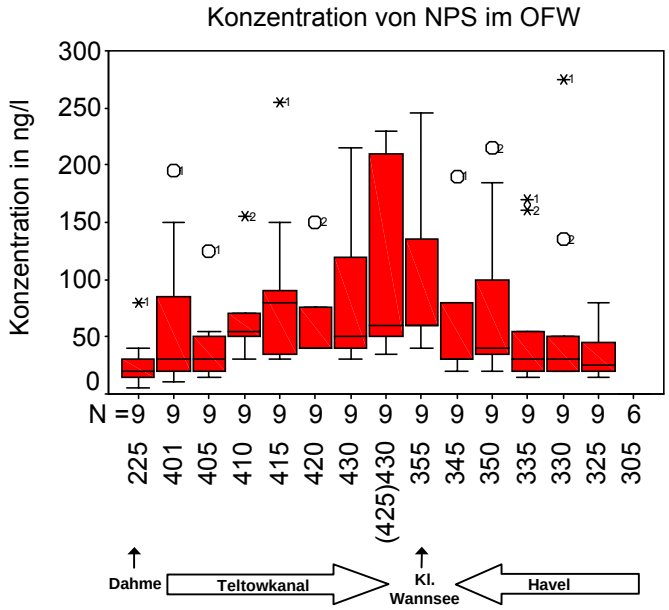


Abbildung 6-60 Konzentrationen von NPS in den Berliner Oberflächengewässern

Wie in Abbildung 6-60 ersichtlich, nehmen die Konzentrationen im Verlauf des Teltowkanals aufgrund von Klärwerkseinleitungen zu. In der Havel sind im Vergleich zum Teltowkanal trotz deutlich höherer Abflussmengen nur etwas geringere Konzentrationen zu verzeichnen. In den Zuflüssen wurde NPS in der Dahme (225) mit mittleren Konzentrationen von 22 ng/L gemessen, während es in der Oberhavel (305) nicht detektiert wurde. An allen Messstellen wurden bei den Beprobungen im Juni und September 2000 die mit

Abstand höchsten Werte gemessen, während im übrigen Beprobungszeitraum die Konzentrationen jeweils deutlich niedriger waren.

Für die Frachtenberechnung wurden einzelne Beprobungsstellen ausgewählt, bei denen die Abflusswerte der Gewässer, die aus dem BIBER System stammen, am zuverlässigsten erschienen. Als Messpunkte wurden von den Zuläufen die 225 (Dahme), die 305 (Oberhavel) und die Frachten bei 111 (Müggelspree), die über die 24 h Mischproben erhalten wurden, gewählt. Die Frachten im Teltowkanal werden im Punkt 430 (Schleuse Klein-Machnow), der Kleine Wannsee im Punkt 355 dargestellt. In der Unterhavel wurden die Stellen 325 (Pichelsdorfer Gemünd) und 345 (Krughorn) ausgewählt. Die folgende Abbildung 6-61 zeigt die Frachten von NPS an den ausgewählten Messstellen für alle Probemonate.

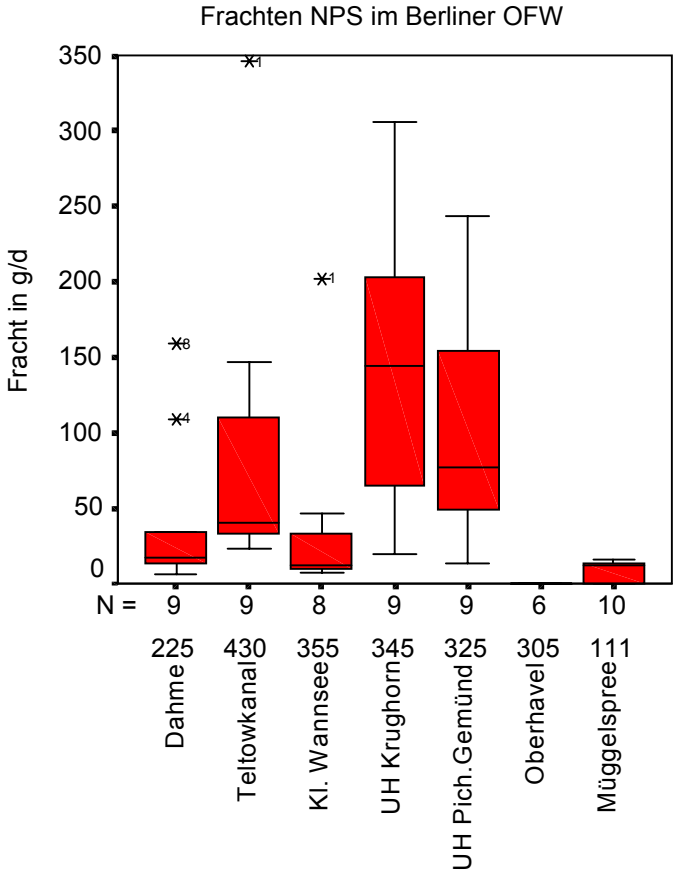


Abbildung 6-61 Frachten von NPS an ausgewählten Messstellen im Berliner Oberflächengewässer

Die Frachten an NPS, die über die Zuflüsse nach Berlin gelangen, sind vergleichsweise gering. Die Summe der Mittelwerte in der Dahme (225) und Müggelspree (111) betrug 52 g/d, in der Oberhavel wurde NPS nicht

detektiert. Am westlichen Ende des Teltowkanal wurden im Mittel Frachten von 90 g/d berechnet. In der Havel wurden am Pichelsdorfer Gemünd (325) und am Krughorn (345) vergleichsweise hohe mittlere Frachten von 100 bzw. 180 g/d berechnet. Diese Werte liegen weit oberhalb der Frachten, die in den Klärwerksabläufen bestimmt wurden. Da in den Zuflüssen NPS nicht oder nur in geringen Konzentrationen detektiert wurde, weisen diese Befunde auf eine weitere Eintragsquelle für NPS in das aquatische System hin, die sich auf Berliner Stadtgebiet befindet.

In der folgenden Tabelle 6-18 sind die berechneten, abflusskorrigierten Jahresfrachten für NPS in den Oberflächengewässern zusammengestellt (siehe Anhang - N). Die Jahresfrachten, die über das Havelsystem Berlin verlassen, wurden mit ca. 43 bis 142 kg/a bestimmt.

Tabelle 6-18 Jahresfrachten an NPS im Berliner Oberflächengewässer, berechnet für die Zeiträume Juni 00-Mai 01 und Juni 01-Mai 02

Probe		Fracht Jun 00-Mai 01 in kg/a	Fracht Jun 01-Mai 02 in kg/a
225	Dahme	15	16
430	Teltowkanal	53	11
355	Kl. Wannsee	20	3
345	UH Krughorn	109	35
325	UH Pich. Gemünd	58	25
305	Oberhavel	n.a.	n.n.
111	Müggelspree	n.a.	3
	Ausgang Berlin		
	345+(430-355)	142	43

n.n. nicht nachgewiesen n.a. nicht analysiert

6.5.7.3. Ergebnisse der Wasserwerke

NPS wurde in einem Großteil der untersuchten Reinwässer der Berliner Wasserwerke nachgewiesen. Die Konzentrationen erreichten maximal 425 ng/L. In der folgenden Abbildung 6-62 sind die Konzentrationen von NPS in den Wasserwerken dargestellt.

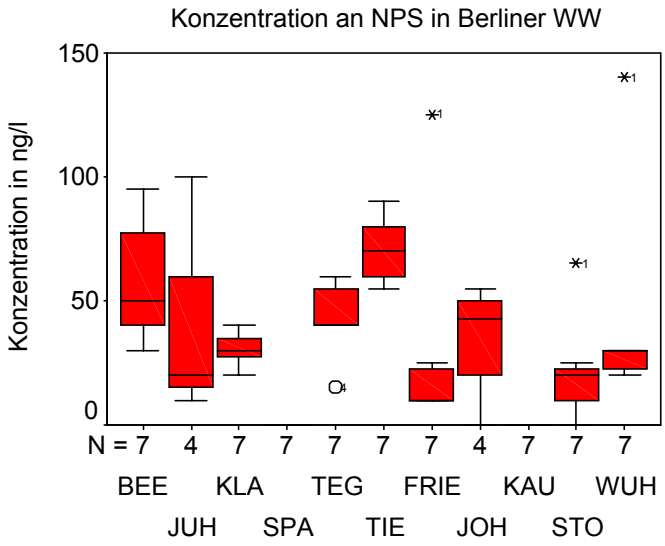


Abbildung 6-62 Konzentration von NPS in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Konzentrationen an NPS wurden im WW Tiefwerder gemessen. Sie lagen im Probenahmezeitraum im Mittel bei 120 ng/L. In den WW Tegel und Beelitzhof lagen die mittleren Konzentrationen bei ca. 70 ng/L. Im WW Spandau wurde NPS nicht nachgewiesen, im WW Kaulsdorf nur einmalig. Da im WW Tiefwerder die Konzentrationen an NPS im Durchschnitt höher sind als die Konzentrationen in der für die Uferfiltration in diesem WW genutzten Unterhavel (Messstellen 325-335, Abbildung 6-60), wird vermutet, dass NPS eventuell aufgrund höherer Konzentrationen im Oberflächenwasser in der Vergangenheit im Grundwasser angereichert wurde oder eine andere Kontaminationsquelle des Grundwassers vorliegt.

Für die Frachten an NPS in den Wasserwerken ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-63).

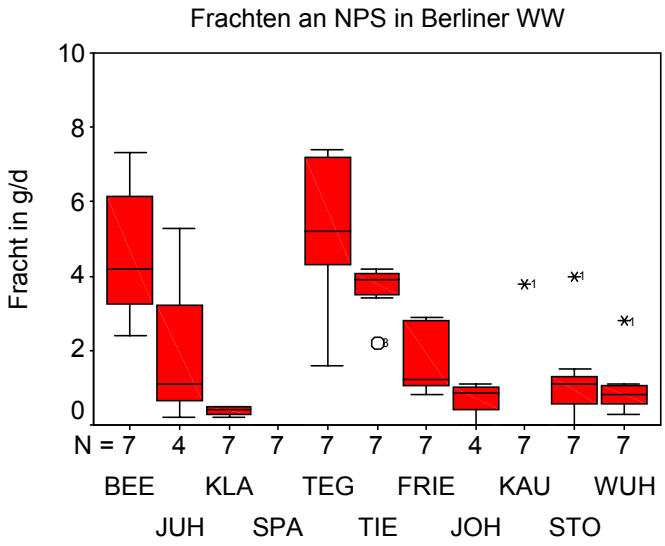


Abbildung 6-63 Frachten von NPS in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Frachten wurden für die WW Tegel, Beelitzhof und Tiefwerder bestimmt. Hier wurden im Mittel Frachten von 5 bis 7,5 g/d berechnet. Als Summe aller Wasserwerke wurde eine Fracht von ca. 27 g/d bestimmt. Dies entspricht einer Jahresfracht von 9,8 kg/a.

6.5.7.4. Zusammenfassung NPS

NPS, der Metabolit eines Korossionsschutzmittels, wurde in einem großen Teil der untersuchten Kläranlagenabläufen detektiert, wobei die Konzentrationen meist <500 ng/L lagen. Für die KW Waßmannsdorf und Ruhleben wurden im Mittel Frachten von 41 bzw. 20 g/d berechnet. Als Summe der untersuchten KW wurde im Mittel eine Fracht von 133 g/d (49 kg/a) berechnet. Dieser Wert ist aber aufgrund stark schwankender Einzelwerte mit einem großen Fehler behaftet. In den Oberflächengewässern war NPS im überwiegenden Teil der Proben nachweisbar. An den Konzentrationen der Messstellen des Teltowkanals waren die Einleitungen der Kläranlagenabläufe sichtbar. In der Havel wurden im Vergleich zum Teltowkanal trotz deutlich höherer Wassermengen relativ hohe Konzentrationen an NPS gemessen. In den Zuflüssen Berlins wurde NPS in der Oberhavel nicht detektiert. In Dahme und Müggelspree wurden im Mittel Frachten von 44 und 8 g/d berechnet. Die Jahresfrachten an NPS in den Oberflächengewässern wurden für die Zuflüsse mit 18-19 kg/a, für den Ablauf über das Havelsystem mit 43-142 kg/a berechnet. NPS wurden in fast allen

Berliner Wasserwerken nachgewiesen, die Konzentrationen lagen meist unterhalb 100 ng/L. Da die Konzentration von NPS im WW Tiefwerder höher liegt als in dem angrenzenden Oberflächengewässer, wird eine Kontamination des Grundwassers mit NPS vermutet. In der Summe lagen die Frachten aller Wasserwerke bei ca. 27 g/d, was einer jährlichen Fracht von 9,8 kg/a entspricht.

6.5.8. Weitere Substanzen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse für weitere untersuchte Substanzen dargestellt werden. Dabei soll vor allem auf die Besonderheiten der Einzelstoffe, d.h. ihr Verhalten in einzelnen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufes eingegangen werden.

6.5.8.1. Ibuprofen

Das Analgetikum Ibuprofen konnte in fast 90 % der untersuchten Kläranlagenabläufe mit Konzentrationen bis zu 830 ng/L nachgewiesen werden. Bei der Berechnung der Frachten an Ibuprofen in den untersuchten Kläranlagen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-64).

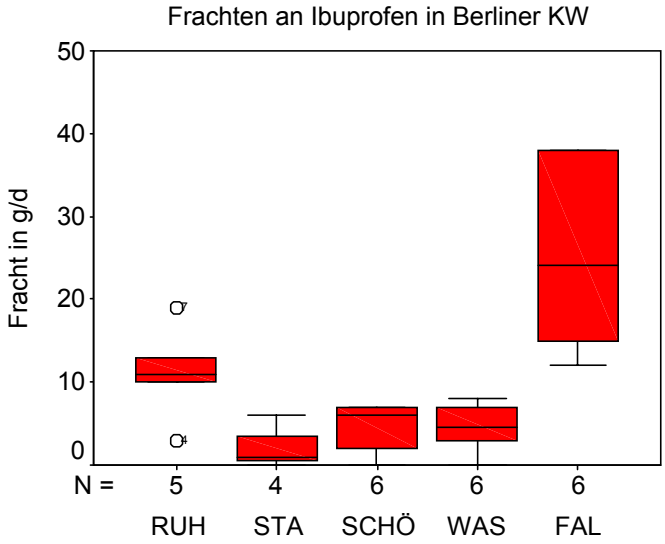


Abbildung 6-64 Frachten an Ibuprofen in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Wie in Abbildung 6-64 ersichtlich, ergibt sich bei der Verteilung der Frachten an Ibuprofen zwischen den verschiedenen Klärwerken ein überraschendes Bild. So wurden die mit Abstand höchsten Frachten im KW Falkenberg bestimmt. Hier wurde ein Mittelwert von 32 g/d (ca. 11,7 kg/a) ermittelt,

während für das KW Ruhleben, das ca. die doppelte Abwassermenge von Falkenberg klärt, nur eine Fracht im Mittel von 11 g/d (ca. 4 kg/a) berechnet wurde. Diese Befunde werden vermutlich durch ein unterschiedliches Abbauverhalten von Ibuprofen in den verschiedenen Klärwerken hervorgerufen. Im menschlichen Körper wird Ibuprofen zu den Hauptmetaboliten Hydroxy- und Carboxyibuprofen sowie Carboxy-hydratropsäure umgewandelt, die alle neben Ibuprofen in Klärwerkszuläufen nachgewiesen werden konnten [Buser et al., 1999, Stumpf et al., 1998]. Nach Stumpf et al. (1998) wird Ibuprofen und Carboxyibuprofen während der Klärwerkspassage deutlich abgebaut, Hydroxyibuprofen jedoch kaum. Im Gegensatz dazu beobachteten Buser et al. (1999) einen sehr effektiven Abbau aller Ibuprofen-Abkömmlinge, inclusive Hydroxyibuprofen, mit Abbauraten von 96-99,9 %. Die hohen Frachten im Ablauf des KW Falkenberg weisen also auf einen schlechteren Abbau dieser Substanz hin. Wie in Tabelle 3-6 ersichtlich, wird nach BWB (2002) im KW Falkenberg nur zum Teil eine biologische Phosphorentfernung mit zeitweiser Nitrifikation durchgeführt. Eine biologische Denitrifikation wird in diesem KW nicht angewendet. Da in den übrigen untersuchten Kläranlagen die genannten Behandlungsmethoden angewandt werden, wird davon ausgegangen, dass die im KW Falkenberg fehlenden oder geringer ausgebauten biologischen Stufen für den möglicherweise schlechteren Abbau von Ibuprofen verantwortlich sind. Hier besteht weiterhin Forschungsbedarf. Um die Frage nach einem unterschiedlichen Abbau von Ibuprofen in den Berliner Klärwerken zu klären, ist die Untersuchung der Zu- und Ablaufproben der einzelnen Klärwerke notwendig.

Betrachtet man die Konzentrationsverteilung von Ibuprofen in den untersuchten Oberflächengewässern, so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-65).

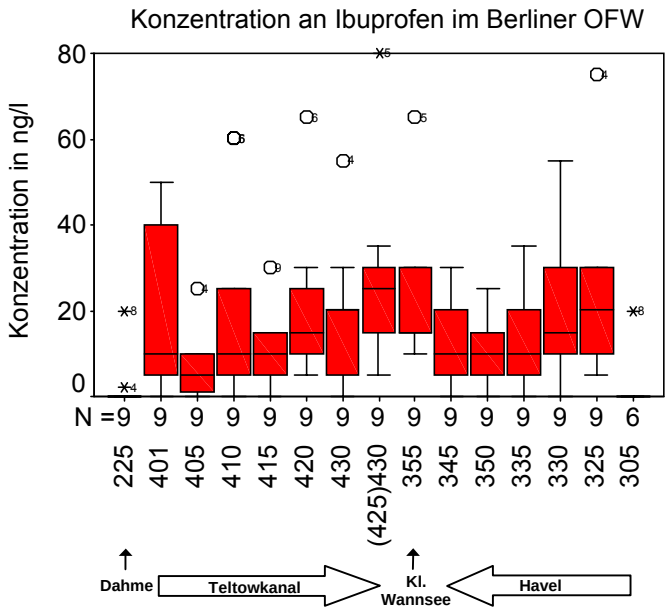


Abbildung 6-65 Konzentration von Ibuprofen in den Berliner Oberflächengewässern

In den Zuflüssen der Dahme (225) und der Oberhavel (305) wurde Ibuprofen nur vereinzelt detektiert. Im Verlauf des Teltowkanals ist ein Konzentrationsanstieg zu verzeichnen, der durch die Klärwerkseinleitungen hervorgerufen wird. In der Unterhavel sind die Konzentrationen im Vergleich zum Teltowkanal trotz höherer Durchflüsse relativ hoch. Dies lässt sich durch die höheren Frachten an Ibuprofen erklären, die über das KW Falkenberg in die Spree geleitet werden, welche oberhalb der Messstelle 325 in die Havel mündet.

Die Frachten an Ibuprofen in den einzelnen Gewässerabschnitten sind in der folgenden Abbildung 6-66 dargestellt.

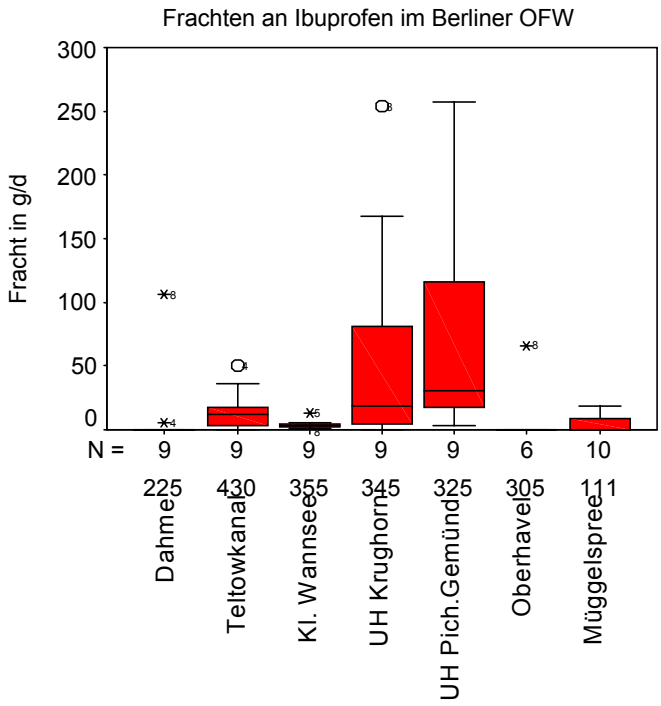


Abbildung 6-66 Frachten an Ibuprofen in den Berliner Oberflächengewässern

Ibuprofen wurde in den Zuflüssen nur vereinzelt detektiert, die Mittelwerte der Frachten liegen in der Dahme (225), der Oberhavel (305) und der Müggelspree (111) bei 12, 11 und 4 g/d. In der Unterhavel sind die Frachten an den Messstellen 325 und 345 mit Mittelwerten von 102 bzw. 62 g/d höher als am westlichen Ende des Teltowkanals (430), wo im Mittel 16 g/d Ibuprofen gefunden wurde. Die hohen Frachten in der Havel werden, wie bereits diskutiert, durch die Einleitungen der geklärten Abwässer des KW Falkenberg in die Spree verursacht, welche oberhalb der Messstelle 325 in die Havel mündet.

Ibuprofen wurde nicht in Berliner Trinkwasserproben nachgewiesen.

6.5.8.2. Naproxen

Das Analgetikum Naproxen konnte in allen untersuchten Berliner Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten bis zu 630 ng/L. Die Verteilung der Frachten an Naproxen in den verschiedenen Kläranlagen sieht wie folgt aus (Abbildung 6-67).

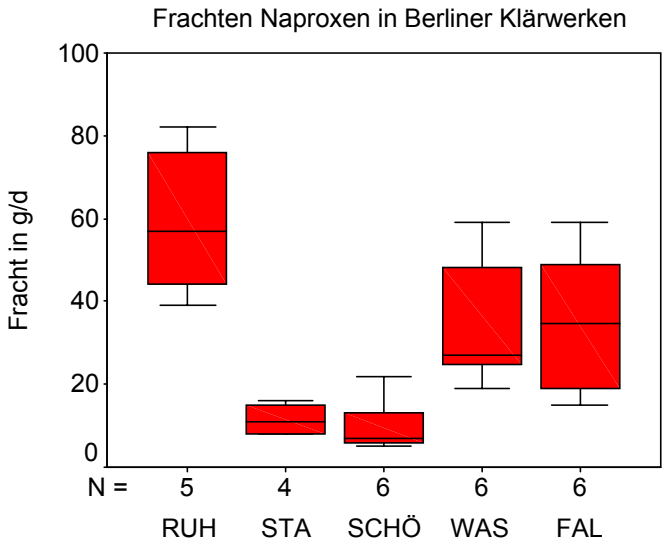


Abbildung 6-67 Frachten an Naproxen in den Abläufen der Berliner Klärwerke

Ähnlich wie bei dem zuvor besprochenen Analgetikum Ibuprofen wurden auch für Naproxen vergleichsweise hohe Frachten für das KW Falkenberg berechnet, obwohl dieses KW deutlich weniger Abwasser im Vergleich zu dem KW Waßmannsdorf reinigt. Auch hier wird von einem schlechteren Abbau der Substanz in Falkenberg ausgegangen. Nach Literaturangaben wird Naproxen während der Klärwerkspassage zu 66 – 78 % abgebaut [Ternes, 1998a, Stumpf et al., 1999]. Wie bereits für Ibuprofen besprochen, sind wahrscheinlich auch bei Naproxen fehlende oder nicht komplett ausgebaute biologische Reinigungsstufen für die erhöhten Frachten dieser Substanz im KW Falkenberg verantwortlich.

6.5.8.3. Gemfibrozil

Der Blutlipidsenker Gemfibrozil wurde in einem großen Teil der Kläranlagenabläufe nachgewiesen, die Konzentrationen reichten bis zu 160 ng/L. Bei der Berechnung der Frachten in den untersuchten Kläranlagen ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-68).

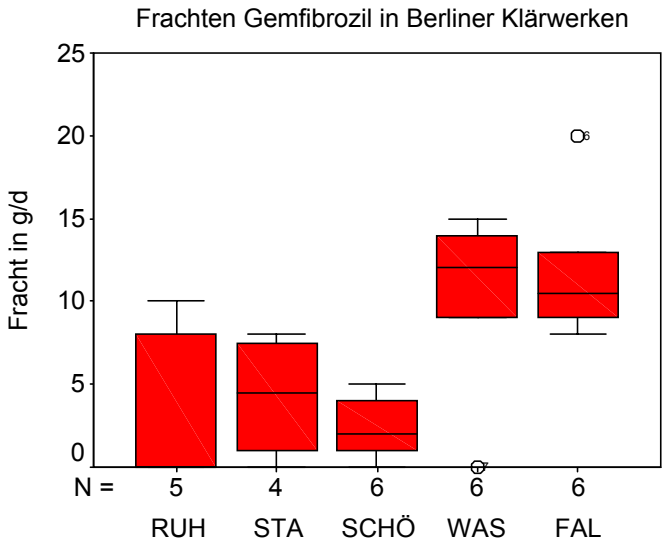


Abbildung 6-68 Frachten an Gemfibrozil in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

In dem kapazitätsstärksten KW Ruhleben wurde für die Frachten an Gemfibrozil ein Mittelwert von 4 g/d ermittelt. Im KW Waßmannsdorf betrugen die Frachten im Mittel 10 g/d. In den Abläufen des KW Falkenberg lag der Mittelwert der Frachten an Gemfibrozil trotz deutlich niedrigerer Abwassermengen im Vergleich zu Ruhleben bei 12 g/d. Diese Befunde deuten, geht man von in etwa der gleichen Abwasserzusammensetzung der Klärwerke aus, auf ein unterschiedliches Abbauverhalten von Gemfibrozil in den untersuchten Klärwerken hin. Nach Literaturangaben beträgt die Abbaurate von Gemfibrozil während der Klärwerkspassage 50 – 70 % [Ternes, 1998a, Stumpf et al., 1999]. Da Gemfibrozil sehr lipophil ist, reichert es sich nach Khan & Ongerth (2002) im Klärschlamm an. Die im Vergleich zu den anderen Klärwerken höheren Verweilzeiten im KW Ruhleben [Heberer & Feldmann, in press], die u.a. mit einer längeren Absetzzeit der Festphase verbunden sind, könnten die niedrigen Werte im Ablauf dieses Klärwerks erklären.

6.5.8.4. Mecoprop

Das Herbizid Mecoprop wurde in einem großen Teil der untersuchten Kläranlagenabläufe mit Konzentrationen bis zu 240 ng/L nachgewiesen. Bei der Verteilung der Frachten von Mecoprop in den Klärwerken über den Probenahmezeitraum wurden jahreszeitlich bedingte Unterschiede festgestellt. In Abbildung 6-69 sind die Frachten an Mecoprop in den untersuchten Klärwerken für alle Beprobungen dargestellt.

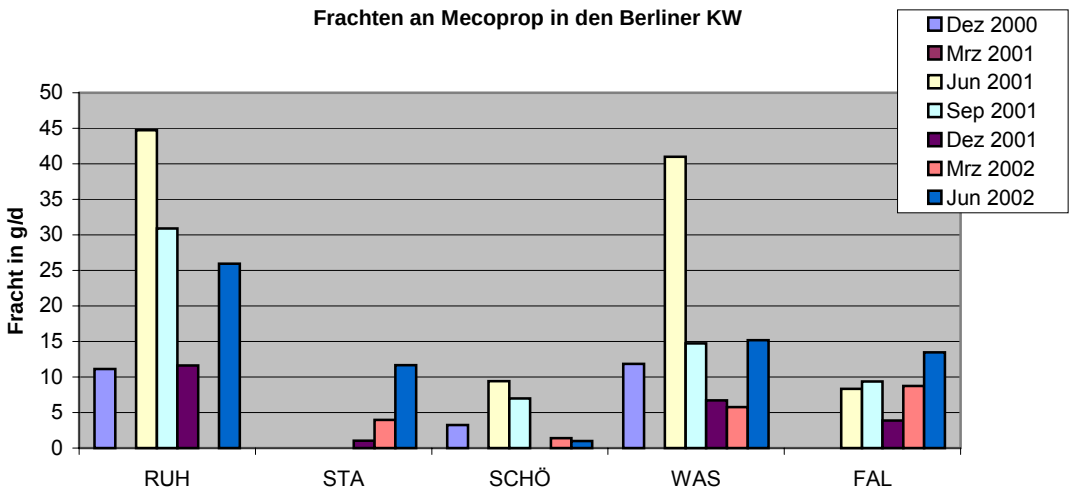


Abbildung 6-69 Frachten an Mecoprop in den Abläufen der Berliner Kläranlagen

In den KW Ruhleben und Waßmannsdorf sind die Frachten an Mecoprop mit Mittelwerten von 25 und 16 g/d am höchsten. In allen untersuchten Klärwerken wurden die höchsten Frachten jeweils für die Beprobungsmonate Juni berechnet. Dies erklärt sich durch den Anwendungszeitraum von Mecoprop, das als Vorauflaufherbizid und auch in Kleingärten, Grünanlagen und auf Betriebsgeländen hauptsächlich im Frühjahr zur Anwendung kommt.

In Abbildung 6-70 ist die Verteilung der Frachten von Mecoprop in den Oberflächengewässern an ausgewählten Messstellen für den gesamten Probenahmezeitraum dargestellt.

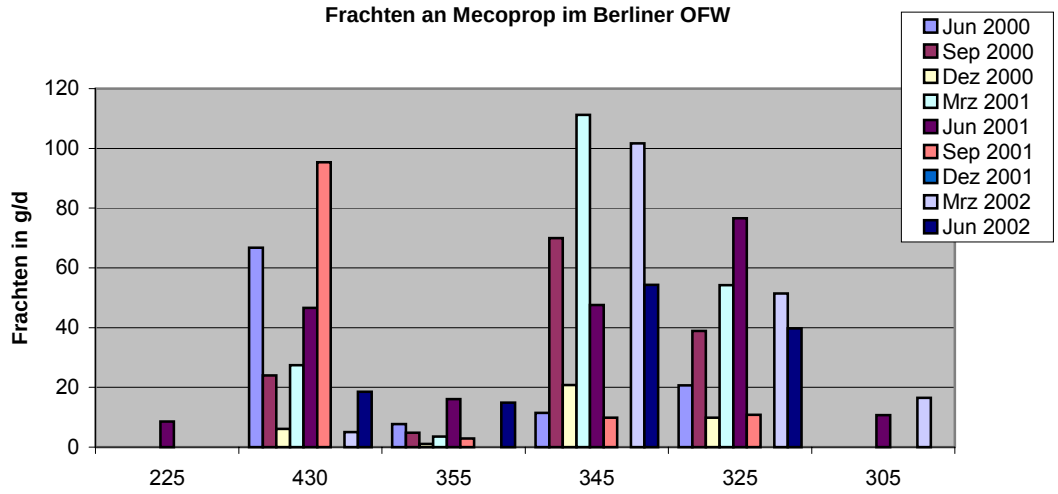


Abbildung 6-70 Frachten an Mecoprop im Berliner Oberflächenwasser

In den Oberflächengewässern sind die Frachten in den Monaten Juni oder September meist am höchsten, während bei den Dezemberbeprobungen die Substanz fast nicht oder nur in geringen Mengen detektiert wurde. Dies bestätigt den durch die Anwendung bedingten jahreszeitlich unterschiedlichen Eintrag von Mecoprop in das aquatische System. In den Oberflächengewässern sind an den Messtellen im Teltowkanal und in der Unterhavel höhere Frachten berechnet wurden als in den Kläranlagenausläufen. Dies spiegelt die unterschiedliche Regenwasserentsorgung im Berliner Stadtgebiet wider (siehe Abschnitt 3.3.). Während im Innenstadtbereich das Regenwasser mit der Mischkanalisation den Klärwerken zugeführt wird, gelangt es in den Außengebieten über die Trennkanalisation direkt in die Oberflächengewässer. Mecoprop, das oft in Betriebsgeländen, Grünanlagen und Kleingärten angewendet wird, wird dann mit den Niederschlägen direkt in die Oberflächengewässer gespült. So ergeben sich die vergleichsweise hohen Frachten im Teltowkanal und im Havelbereich.

In den Wasserwerken wurde Mecoprop nur vereinzelt detektiert. Hier lagen die Konzentrationen bei maximal 30 ng/L. Diese Werte liegen unterhalb des in der Trinkwasserverordung angegebenen Grenzwertes für Herbizide von 100 ng/L [TrinkwV, 2001].

6.5.8.5. 2,2-Bis(chlorphenyl)essigsäure (DDA)

Bei p,p´- und o,p´-DDA, den Metaboliten des Insektizids DDT (2,2-bis-(chlorphenyl)-1,1,1-trichloroethan) [Heberer & Dünnbier, 1999] handelt es sich nicht um abwasserbürtige Kontaminanten des aquatischen Systems. Beide Metabolite wurden in keiner der untersuchten Kläranlagenabläufe detektiert.

Die in Berlin gemessenen Befunde an DDA stammen von Altlasten, die über die ehemalige Fabrik VEB Berlin-Chemie im Ostteil der Stadt am östlichen Ende des Teltowkanals in die Umwelt verbracht wurden. In diesem Werk wurden von 1943 bis 1986 DDT-haltige Pflanzenschutzmittel hergestellt. Die Mengen an technischem DDT, die in diesem Zeitraum produziert bzw. formuliert wurden, werden auf insgesamt etwa 60.500 Tonnen geschätzt [Anthofer, 1994]. In dieser Zeit gelangten Produktionsrückstände in den Untergrund und in den Teltowkanal [Heberer & Dünnbier, 1999]. Bereits in früheren Untersuchungen wurden erhöhte Konzentrationen an DDA und

anderen DDT-Metaboliten in Berliner Grund- und Oberflächengewässern sowie in Fischen und Sedimenten nachgewiesen [Heinisch, 1992, Dünnbier et al., 1997, Heberer & Dünnbier, 1999]. So wurde p,p´-DDA in Grundwasserbrunnen mit Konzentrationen bis zu 1,7 µg/L detektiert [Heberer & Dünnbier, 1999].

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Metabolite in einem Großteil der Oberflächenwasserproben und Grundwasserproben detektiert, wobei die Konzentrationen von p,p´-DDA durchschnittlich um den Faktor 3-4 höher waren als die Konzentrationen von o,p´-DDA. In diesem Isomerenverhältnis spiegelt sich das Isomerenverhältnis des technischen DDTs bei der Herstellung wider [Heberer & Dünnbier, 1999]. Die folgenden Diagramme beschränken sich auf die Darstellung von p,p´-DDA.

Abbildung 6-71 zeigt die Verteilung der Konzentration von p,p´-DDA in den Berliner Oberflächengewässern.

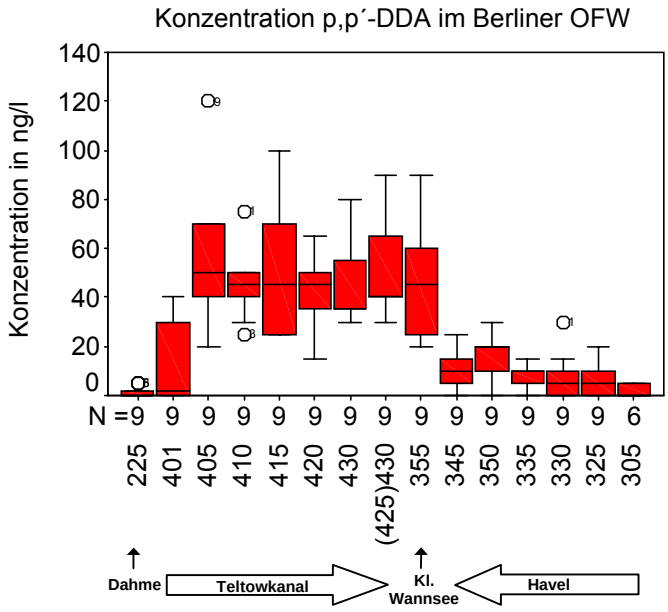


Abbildung 6-71 Konzentration von p,p´-DDA im Berliner Oberflächenwasser

Die höchsten Konzentrationen an p,p´-DDA wurden im Teltowkanal gemessen, wobei die mittleren Konzentrationen im Verlauf des Teltowkanals von den Messstellen 405 bis (425)430 nicht signifikant ansteigen. Bei diesen Befunden zeigt sich deutlich, dass DDA am östlichen Ende des Teltowkanals eingetragen wird und die Konzentrationen nicht durch Klärwerkseinleitungen

erhöht werden. Berechnet man die Frachten an p,p´-DDA in den Berliner Oberflächengewässern, so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 6-72).

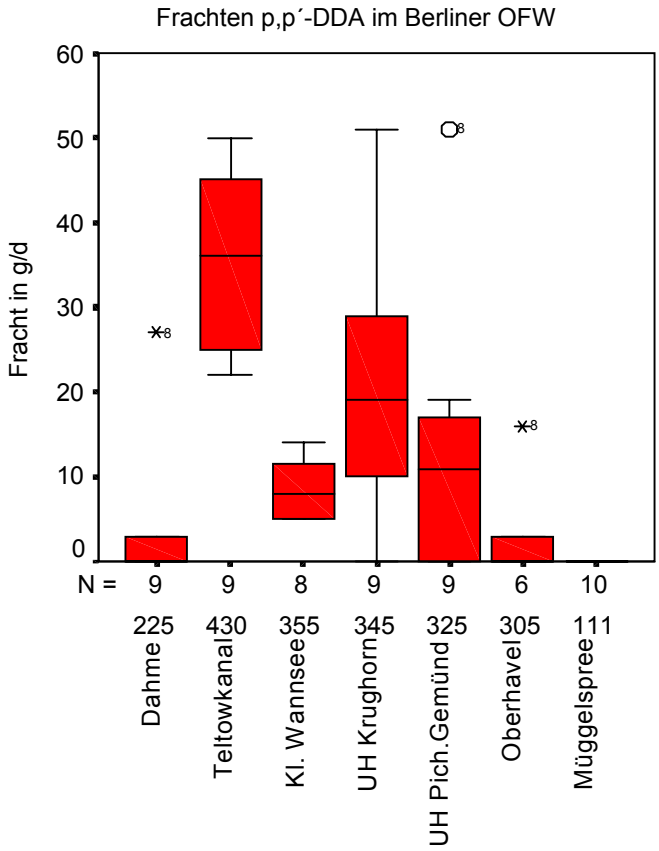


Abbildung 6-72 Frachten an p,p´-DDA im Berliner Oberflächenwasser

Wie in Abbildung 6-72 ersichtlich, sind im Teltowkanal an der Messstelle 430 mit einem Mittelwert von 36 g/d die höchsten Frachten an p,p´-DDA zu verzeichnen. In der Unterhavel, die bedeutend höhere Wassermengen führt, sind für die Messstellen 325 und 345 Frachten im Mittel von 12 bzw. 22 g/d berechnet worden. In den Zuflüssen Dahme (225) und Oberhavel (305) liegen die Mittel der Frachten an p,p´-DDA bei 4 und 3 g/d, so dass die hohen Frachten, die über den Teltowkanal fließen, erst im Berliner Stadtgebiet über andere Quellen als die Kläranlagenabläufe in das aquatische System eingetragen werden (siehe oben). Die Frachten von 12 g/d am Pichelsdorfer Gemünd (325) weisen auf eine weitere Quelle für DDA neben dem Teltowkanal hin.

In einzelnen Berliner Wasserwerken wurde p,p´-DDA detektiert, wobei die Konzentrationen meist in der Nähe der Bestimmungsgrenze lagen. Die

berechneten Frachten dienen daher als Abschätzung. Es ergibt sich folgende Verteilung der Frachten in den Wasserwerken (Abbildung 6-73).

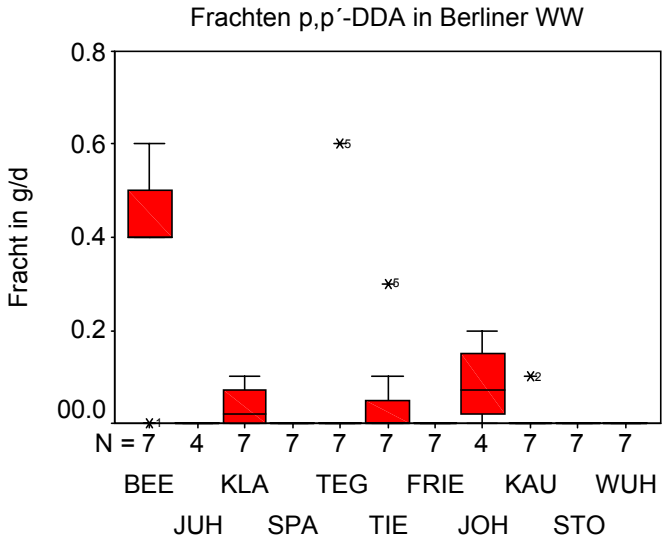


Abbildung 6-73 Frachten an p,p´-DDA in den Berliner Wasserwerken

Die höchsten Frachten an p,p´-DDA wurden für das WW Beelitzhof berechnet. Sie liegen hier im Mittel bei 0,5 g/d. Das Oberflächenwasser im Großen Wannsee, das in diesem WW zur Uferfiltration genutzt wird (73 % Uferfiltration + Grundwasseranreicherung, Tabelle 3-5.), besteht zu einem hohen Anteil aus Teltowkanalwasser, das über den Kleinen Wannsee bis vor die Brunnengalerien dieses WW gelangt. Da der Teltowkanal vergleichsweise hohe Frachten an DDA aufweist, gelangt die Substanz so über die Uferfiltration in die Wasserwerksbrunnen. Weitere Wasserwerke, in denen DDA detektiert wurde, sind Johannisthal, Tiefwerder und Kladow.

Die in den Wasserwerken detektierten Konzentrationen an p,p´-DDA lagen bei max. 15 ng/L. In der Trinkwasserverordung gilt der Grenzwert von 100 ng/L für Insektizide bzw. deren relevante Metabolite [TrinkwV, 2001]. Je nach Auslegung gilt dieser Grenzwert also auch für p,p´-DDA, er wird in den Berliner Wasserwerken jedoch deutlich unterschritten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der Zeit von Juni 2000 bis Juni 2002 wurde ein umfassendes Monitoring-programm zum Verbleib von Arzneimittelrückständen im Berliner Wasser-kreislauf durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden viermal jährlich 15 Messstellen im Berliner Oberflächenwasser sowie die Reinwässer aller Berliner Wasserwerke und die geklärten Abwässer der Berliner Klärwerke beprobt und auf Arzneimittelrückstände und andere organische Stoffe analysiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, das Verhalten von ausgewählten Arzneimitteln im aquatischen System Berlins zu studieren. Hierbei war es wichtig, diese Beprobungen wiederholt über einen längeren Zeitraum durchzuführen, um jahreszeitliche Schwankungen erfassen zu können. Ein weiteres Ziel war die Berechnung der Frachten von Arzneimittel-rückständen in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasser-kreislaufs. Durch eine parallele Probenahme sollten die Zusammenhänge der Mengen von Arzneimittelrückständen in den Klärwerksabläufen, deren Einflüsse auf die Oberflächengewässer und, wenn vorhanden, auf die Wasserwerke dargestellt werden. Aus den berechneten Frachten sollte eine Bilanzierung erfolgen, die die Höhe des Eintrags von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt durch das urbane System Berlin aufzeigt.

Die Auswahl der untersuchten Substanzen erfolgte zum einen nach den jährlichen Verbrauchsmengen. Zum anderen wurden in dem Monitoring-programm Arzneimittelrückstände erfasst, die bereits in Umweltproben nachgewiesen wurden oder bei denen bekannt war, dass sie über Altlasten in das Berliner Gewässersystem gelangen. Weiterhin wurden einige polare Herbizid- und Insektizidrückstände sowie der Metabolit eines Korrosions-schutzmittels analysiert. Der Hauptteil der untersuchten Arzneimittel gehörte der Gruppe der nicht-steroidalen Analgetika/ Antiphlogistika an. Des weiteren wurden Antiepileptika, Blutlipidsenker, Psychopharmaka sowie Vasodila-tatoren (durchblutungsfördernde Mittel) untersucht. Die Analytik erfolgte durch Anwendung von zwei Multimethoden, in denen die Analyten nach Fest-phasenanreicherung und Derivatisierung mit PFBBr bzw. MTBSTFA mittels GC/MS identifiziert und quantifiziert wurden.

Von den 28 untersuchten Einzelsubstanzen konnten 21 in den Berliner Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Hierbei wurden in allen untersuchten Proben die Analgetika/ Antiphlogistika Diclofenac, Naproxen, Propyphenazon, Ketoprofen und Indometacin, die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon und die Blutlipidsenker Clofibrinsäure (Metabolit) und Bezafibrat detektiert. Die Konzentrationen reichten dabei bis in den unteren µg/L Bereich. In einem Großteil der Kläranlagenabläufe waren weiterhin die Analgetika/Antiphlogistika Ibuprofen und AMDOPH (Metabolit), der Blutlipidsenker Gemfibrozil, das Herbizid Mecoprop und NPS, der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, mit Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachweisbar. Die maximal gefundenen Konzentrationen für Herbizidrückstände lagen mit 240 ng/L deutlich unterhalb der maximalen Konzentrationen von Arzneimittelrückständen in den Klärwerksabläufen Berlins.

In den untersuchten Oberflächenwasserproben waren eine Vielzahl von Arzneimittelrückständen nachweisbar. Auch hier wurden Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich bestimmt. Zu den Substanzen, die in einem Großteil der Proben detektiert wurden, gehören die Analgetika/Antiphlogistika Propyphenazon, Diclofenac, AMDOPH (Metabolit), Ibuprofen, Naproxen und Indometacin, die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon, die Blutlipidsenker Clofibrinsäure (Metabolit) und Bezafibrat, die Insektizidmetabolite p,p´- und o,p´-DDA, das Herbizid Mecoprop sowie der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels NPS. Die höchsten Konzentrationen an Arzneimittelrückständen wurden für die meisten Substanzen im Berliner Teltowkanal gemessen, in den im Sommer drei Berliner Klärwerke ihre geklärten Abwässer einleiten und der somit einen hohen Abwasseranteil aufweist. Anhand der Konzentrationsanstiege von Arzneimittelrückständen im Teltowkanal waren hier deutlich die Einleitungen der Kläranlagenabläufen sichtbar.

In den Berliner Wasserwerken konnte ein Teil der untersuchten Verbindungen nachgewiesen werden. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen wurden für AMDOPH, den Metabolit eines Analgetikums, gemessen, wobei in einigen Wasserwerken Konzentrationen bis in den unteren µg/L Bereich nachweisbar waren. In geringeren Konzentrationen wurde in einem Großteil der Wasserwerksproben das Analgetikum Propyphenazon, das Antiepileptikum Primidon,

der Blutlipidsenkermetabolit Clofibrinsäure und NPS, der Metabolit eines Korrosionsschutzmittels, nachgewiesen. In einem Teil der Proben waren das Antiepileptikum Carbamazepin sowie die Insektizidmetabolite p,p´- und o,p´-DDA nachweisbar. Im allgemeinen waren hierbei die Wasserwerke, die Wasser über die Uferfiltration von Havelwasser oder Teltowkanalwasser anreichern, höher mit Arzneimittelrückständen belastet als die Wasserwerke im Osten von Berlin.

Zur Bilanzierung der Arzneimittelmengen in den verschiedenen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufs erfolgte eine Frachtenberechnung für die Klärwerksabläufe, die Wasserwerke sowie für ausgewählte Messstellen in den Berliner Oberflächengewässern. Hierbei wurde als wichtig erachtet, trotz möglicher Fehlerquellen bei diesen Berechnungen vor allem die Größenordnung der Mengen an Arzneimittelrückständen im aquatischen System zu verdeutlichen. Insbesondere die Berechnung von Jahresfrachten in den Oberflächengewässern dient aufgrund der nur viermaligen Beprobung pro Jahr lediglich der Abschätzung der Mengen an Arzneimittelrückständen, die über die Zuflüsse nach Berlin gelangen bzw. es über das Havelsystem verlassen.

In den Klärwerksabläufen wurden die höchsten Frachten für das Antiepileptikum Carbamazepin bestimmt. In der Summe der untersuchten Kläranlagen wurden ca. 550 kg/a dieser Substanz in die Oberflächengewässer geleitet. An zweiter Stelle steht das Analgetikum Diclofenac, dessen Jahresfrachten als Summe der Klärwerke mit knapp 400 kg/a berechnet wurden. Für AMDOPH, Primidon, Propyphenazon und Bezafibrat wurden Jahresfrachten zwischen 100 und 200 kg/a berechnet. Die Frachten weiterer Verbindungen lagen als Summe der Klärwerke <100 kg/a (siehe Tabelle 7-1).

In den Oberflächengewässern wurden die Frachten der Arzneimittelrückstände mit Werten bis zu 500 kg/a für Carbamazepin im Ablauf des Havelsystems bestimmt. Bereits in den Zuflüssen Berlins wurden einige Substanzen mit Mengen bis zu 115 kg/a detektiert. Hierbei handelt es sich zum einen vermutlich um Frachten von außerhalb Berlins flussaufwärts gelegenen Kläranlagenabläufen, zum anderen um Rückstände von Kontaminationsquellen durch industrielle Altlasten (AMDOPH,

Propyphenazon). Der Großteil der Frachten an Arzneimittelrückständen in dem Ablauf Berlins über das Havelsystem wird jedoch erst auf Berliner Stadtgebiet in das aquatische System verbracht (siehe Tabelle 7-1).

In den Wasserwerken wurden die mit Abstand höchsten Frachten für AMDOPH bestimmt. Hier wurden als Summe der Wasserwerke Jahresfrachten von ca. 150 kg/a berechnet. Für die weiteren detektierten Substanzen lagen die Jahresfrachten <10 kg/a (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1 Jahresfrachten von Arzneimittelrückständen in Berliner Klärwerksabläufen, in den Oberflächengewässern im Zulauf Berlins (über Dahme, Müggelspree, Oberhavel) und Ablauf Berlins (über Havelsystem) und in den Berliner Wasserwerken

	Jahresfracht in kg/a			
		Oberflächengewässer		
Substanz	Summe Klärwerke	Summe Zulauf	Ablauf Havel	Summe Wasserwerke
AMDOPH	109	115	246-284	144
Bezafibrat	107	n.n.	139	n.n.
Carbamazepin	548	48-55	463-500	5,3
Clofibrinsäure	77	9-12	84-115	5,0
Diclofenac	390	7-10	175-197	*
Gemfibrozil	11	n.n.	17-22	n.n.
Ibuprofen	20	8-16	22-35	n.n.
Indometacin	31	n.n.	21	n.n.
Ketoprofen	40	n.n.	4-10	n.n.
Mecoprop	19	2,9-3,3	23-29	n.n.
Naproxen	50	n.n.	22-35	n.n.
NPS	49	18-19	43-142	9,8
Oxazepam	37	n.n.	8-24	n.n.
p,p´-DDA	n.n.	2,1-4,3	14-19	0,26
Primidon	158	11-14	140-192	8,4
Propyphenazon	164	85-86	227-246	10

* nur vereinzelt detektiert

Durch die Untersuchung der unterschiedlichen Kompartimente des Berliner Wasserkreislaufs konnte anschaulich der Verbleib einzelner Arzneimittel-rückstände im aquatischen System Berlins gezeigt werden. Einige der

untersuchten Substanzen waren sowohl in den Kläranlagenabläufen und den Oberflächengewässern als auch in den Wasserwerken nachweisbar (AMDOPH, Carbamazepin, Clofibrinsäure, Primidon, Propyphenazon, NPS). Vergleicht man die Differenz der Frachten aus Ab- und Zulauf der Oberflächengewässer Berlins (Nettoeintrag Berlin) mit den Frachten, die in den Kläranlagenabläufen bestimmt wurden, so findet man eine gute Übereinstimmung für rein abwasserbürtige Substanzen. Liegt der Nettoeintrag Berlins in die Oberflächengewässer deutlich unterhalb der Frachten aus den Kläranlagen, so können Abbauvorgänge in den Oberflächengewässern die Ursache sein, wie es z.B. bei Diclofenac in den Sommermonaten beobachtet wurde. Für einige Substanzen war dagegen der Nettoeintrag Berlins in die Oberflächengewässer größer als die in den Kläranlagenabläufen gemessenen Frachten. Ursache hierfür ist zum einen der Eintrag über industrielle Altlasten (AMDOPH, Clofibrinsäure, Propyphenazon, DDA). Zum anderen wurde mit dem Herbizid Mecoprop neben dem Klärwerkseintrag als weiterer Eintragspfad die Einleitung von Niederschlägen in die Oberflächengewässer über die Trennkanalisation aufgezeigt.

In dieser Arbeit wurde anhand des urbanen Systems Berlin gezeigt, dass es bei Arzneimittelrückständen eine Reihe von Substanzen gibt, die aufgrund ihrer Persistenz über Kläranlagenabläufe in die Oberflächengewässer gelangen und unter influenten Bedingungen zum Teil ins Grundwasser übergehen können. In den vorliegenden Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass diese Rückstände bei der Trinkwasser-gewinnung mittels Uferfiltration bzw. Grundwasseranreicherung von Oberflächenwasser mit hohem Abwasseranteil bis in die Berliner Wasserwerke gelangen, wo sie in Spurenkonzentrationen nachweisbar sind. Am Beispiel von Substanzen wie AMDOPH und Clofibrinsäure wurde verdeutlicht, dass vor allem die Metabolite von Arzneimitteln, die zum Teil auch pharmakologisch aktiv sein können, mengenmäßig eine große Bedeutung im aquatischen System haben. In den meisten Untersuchungen zum Verbleib von Arzneimittelrückständen in der Umwelt werden vor allem die Ursprungssubstanzen erfasst. Es erscheint daher wichtig, in zukünftigen Untersuchungen stärker auf die Identifizierung und Quantifizierung von umweltrelevanten Arzneimittelmetaboliten einzugehen, um die Belastung der

Umwelt mit pharmakologisch aktiven Substanzen möglichst vollständig zu erfassen.

Die in den Wasserwerken nachgewiesenen Konzentrationen an Arzneimittelrückständen liegen weit unterhalb der pharmakologischen Wirkschwelle. Nach heutigem wissenschaftlichem Erkenntnisstand besteht keine humantoxikologische Gefährdung durch diese Befunde [Schmidt, 2003]. In einer Empfehlung des Umweltbundesamtes [UBA, 2003] werden u.a. für Arzneimittelrückstände vorläufige Leitwerte für die Konzentrationen im Trinkwasser vorgeschlagen, die gegebenenfalls lebenslang gesundheitlich duldbar wären. Die empfohlenen Konzentrationen reichen je nach Umfang der toxikologischen Datenbasis von 0,10 µg/L bis 3 µg/L. Diese Rückstände sind jedoch allein aus umwelthygienischer Sicht nicht wünschenswert [Schmidt, 2003], weshalb deren Eintrag in das Grund- oder Trinkwasser bereits im Vorfeld soweit wie möglich reduziert bzw. vermieden werden sollte.

Da kommunale Kläranlagenabläufe der Haupteintragspfad von Humanpharmaka in die aquatische Umwelt sind, ist die Anwendung neuer und verbesserter Klärwerkstechniken ein erster Schritt zur Verminderung dieser Einträge. In Studien zur Anwendung moderner Membrantechnologien konnte gezeigt werden, dass Arzneimittelrückstände sehr effektiv mit Hilfe der Nanofiltration bzw. Umkehrosmose aus den Kläranlagenabläufen und kontaminierten Oberflächengewässern entfernt werden können [Heberer et al., 2002a, Drewes et al., 2002, Heberer & Feldmann, in press]. Hierbei stellt sich jedoch die Frage nach dem Verbleib des neben dem Permeat anfallenden Konzentrats. Weiterhin sind diese Technologien zum heutigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich einsetzbar.

Die Anwendung von Pharmaka ist zweifellos ein unverzichtbarer Bestandteil der Human- und Veterinärmedizin, ohne die der hohe Stand unseres Gesundheitswesens nicht erreicht worden wäre und auch nicht aufrecht erhalten werden könnte. Daran kann und wird nichts zu ändern sein, weil die kurierende Wirkung bei einer Nutzen-Risiko-Abschätzung immer im Vordergrund steht. Um jedoch den Eintrag von Arzneimittelrückständen in die Umwelt auf Anwenderseite zu vermindern, ist es vor allem erforderlich, durch verstärkte Verbraucherinformation in der Öffentlichkeit ein Bewusstsein für diese Problematik zu schaffen. Dass das Bewusstsein für das Vorhandensein

abwasserbürtiger Kontaminanten in der Umwelt in der Allgemeinbevölkerung nicht sehr ausgeprägt ist, zeigt auch das folgende Bild eines Anglers am Auslauf der Kläranlage Ruhleben im Teltowkanal im Sommer 2002.

Durch die Aufklärung der Bevölkerung über die Eintragspfade von Arzneimitteln in die Umwelt kann zum Beispiel der Eintrag unbenutzter Medikamente über die Toiletten reduziert werden. So sollten Altmedikamente über die Apotheken umweltfreundlich entsorgt werden. Eine weitere Reduktion des Eintrags erscheint über die Verminderung der Stoffvielfalt möglich. So sollten beispielsweise nur nachgewiesen wirksame Stoffe verordnet werden. Bei vergleichbarer Wirkungsweise sollte das Arzneimittel gewählt werden, dessen Umweltrelevanz geringer ist. Ziel aller genannten Maßnahmen muss es aus vorsorgenden Gewässerschutzgründen sein, die aquatischen Ökosysteme und Trinkwasserressourcen vor vermeidbaren Emissionen durch Arzneimittelrückstände zu schützen.

Um die Auswirkungen der Arzneimittelbefunde in der Umwelt beurteilen zu können, ist eine umfassende Risikoabschätzung notwendig. Dies ist derzeit nur beschränkt möglich, da bisher nur wenig valide Daten über die ökotoxikologischen Wirkungen von Arzneistoffen vorhanden sind. Darüber hinaus werden diese Abschätzungen dadurch erschwert, dass Pharmaka je nach Umweltbedingungen und Kombination mit anderen Substanzen ein differenziertes Umweltverhalten zeigen [Kratz et al., 2000, Cleuvers, 2002]. Grundlage für die Risikoabschätzung ist neben ökotoxischen Betrachtungen eine Expositionsanalyse von Arzneimittelrückständen im aquatischen System. Letztere wurde mit dieser Arbeit für ausgewählte Pharmaka für den Berliner Raum durchgeführt. Über die reine Erfassung der Belastungssituation hinausgehend ist es von hohem Interesse, das Verhalten der Arzneimittel in der Eintragskette Verbraucher-Klärwerk-Oberflächenwasser-Grundwasser-Wasserwerk zu ermitteln. Ziel dieser Betrachtungen sollte es sein, aus Verbrauchsdaten Modelle zum Verbleib von Arzneimitteln in der Umwelt zu

erstellen und zu validieren. Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Daten können sowohl die Grundlage dieser Modelle für den Berliner Raum sein als auch zu deren Validierung dienen.

8. Literatur

Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. Journal of Environmental Engineering 128 (3), pp. 253-260.

Adler, P, Steger-Hartmann, T., Kalbfus, W., 2001. Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogener Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumes. Acta hydrochim hydrobiol 29 (4), pp. 227-241.

Ahel, M., Jeličić, I., 2001. Phenazone analgesics in soil and groundwater below a municipal solid waste landfill. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 100-115.

Ahrer, W., Buchberger, W., 2001. Combination of Aqueous and Non-Aqueous Capillary Electrophoresis with Electrospray Mass Spectrometry for the Determination of Drug Residues in Water. Monatshefte für Chemie 132, pp. 329-337.

Ahrer, W., Scherwenk, E., Buchberger, W., 2001. Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry. Journal of Chromatography A 910 (1), pp. 69-78.

Alder, A.C., McArdell, C.S., Golet, E.M., Ibric, S., Molnar, E., Nipales, N.S., Giger, W., 2001. Occurrence an Fate of Fluoroquinolone, Macrolide, and Sulfonamide Antibiotics during Wastewater Treatment and in Ambient Waters in Switzerland. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 56-69.

Anderson, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B., Ternes, T.A., 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. Environmental Science & Technology 37 (18), pp. 4021-4026.

Anthofer, P. (1994) Erfassung und Bewertung eines „Altlastenstandortes“ am Beispiel der Hexachlorcyclohexan (HCH)-Produktion des VEB Berlin Chemie. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Abfallwirtschaft, Berlin, Germany, 1994.

Baronti, C., Curini, R., D' Ascenzo, G., Di Corcia,A., Gentili, A., Samperi, R., 2000. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. Environmental Science & Technology 34 (24), pp. 5059-5066.

Belfroid, A.C., Van der Horst, A., Vethaak, A.D., Schäfer, A.J., Rijs, G.B.J., Wegener, J., Cofino, W.P., 1999. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. The Science of the Total Environment 225 (1-2), pp. 101-108.

Beyer, K.-H., 1990. Biotransformation der Arzneimittel. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2.Auflage.

BFB - Berlin Fishery Board, 1997. Fishery in Berlin, Eigenverlag, Berlin.

BLAC, 2003. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC). Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg.

Bliefert, C., 1997. Umweltchemie. Wiley-VCH Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Sangapore, Toronto, 2. erw. Auflage.

Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., 2001. Drug residues in foods – Pharmacology, Food Safety, and Analysis. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.

Brauch, H.-J., Sacher, F., Denecke, E., Tacke, T., 2000. Wirksamkeit der Uferfiltration für die Entfernung von polaren organischen Spurenstoffen. Wasser Abwasser, Vol. 141 (4), pp. 226-234.

Bruchet, A., Prompsy, C., Filippi, G., Souali, A., 2002. A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. Water Science and Technology 46 (3), pp. 97-104.

Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1998a. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. Environmental Science & Technology 32 (22), pp. 3449-3456.

Buser, H.-R., Müller, M.D., Theobald, N., 1998b. Occurrence and fate of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the Nord Sea. Environmental Science & Technology 32, (1), pp. 188-192.

Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1999. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. Environmental Science & Technology 33 (15), pp. 3529-2535.

BWB (Berliner Wasser Betriebe), 1998. Alle Berliner Wasserwerke.

BWB (Berliner Wasser Betriebe), 1999. Kanalisation von Berlin.

BWB (Berliner Wasser Betriebe), 2002. Im Internet: www.bwb.de, Zugang am 18.12.2002

Charonnat, R., Delaby, R., 1930. A new derivative of pyramidone, I. The preparation and properties of „dioxypyramidone“. Chemical Abstracts 24, pp.1860.

Christian, T., Schneider, R.J., Färber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T., Goldbach, H.E., 2003. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. Acta hydrochim. hydrobiol. 31 (1), pp. 36-44.

Cleuvers, M., 2002. Aquatische Ökotoxikologie ausgewählter Arzneimittel. UWSF-Z.Umweltchem. Ökotox 14 (2), pp. 85-89.

CPMP, 1994. Assessment of potential risks to the environment posed by medicinal products for human use (excluding products containing live genetically modified organisms. Phase1: environmental risk assessment. Ad hoc working group on environmental risk assessment for non-GMO containing medicinal products. III/5504/94, draft 6, version 4, European Commission, Brussels.

Daughton, C.G., Jones-Lepp, T. (eds.), 2001. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues, Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C.

Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environ. Health Perspect. 107, pp. 907-938.

Davis, N.M., 1998. Clinical Pharmacokinetics of Ibuprofen: The First 30 Years. Clin. Pharmacokinet. 34 (2), pp. 101-154.

Deng, A., Himmelsbach, M., Zhu, Q., Frey, S., Sengl, M., Buchberger, W., Niessner, R., Knopp, D., 2003. Residue Analysis of the Pharmaceutical Diclofenac in Different Water Types Using ELISA and GC-MS. Environmental Science & Technology 37 (15), pp. 3422-3429.

Desbrow, C., Routledge, E.J., Brighty, G.C., Sumpter, J.C., Waldock, M., 1998. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. Environmental Science & Technology 32 (11), pp. 1549-1558.

Dieter, H.H., Grohmann, A., 2003. Gesundheitliche Bewertung von Stoffen im Trinkwasser bei zeitlich begrenzter Grenzwertüberschreitung. In: Grohmann, A., Hässelbarth, Schwerdtfeger, W. (Hrsg.) Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserverordnungsunternehmen und Überwachungsbehörden, 4. Aufl., Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Drewes, J., Heberer, Th., Reddersen, K., 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. Water Sci. Technol. 46, pp. 73-80.

Drewes, J.E., Heberer, T., Rauch, T., Reddersen, K., 2003. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. Ground Water Monitoring & Remediation 23 (3) pp. 64-72.

DIN 4049-3,1994. Hydrologie Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie. - DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag Berlin.

Dünnbier, U., Heberer, Th., Reilich, C., 1997. Occurrence of bis(chlorophenyl)-acetic acid (DDA) in surface and ground water in Berlin. Fresenius Envir. Bull. 6, pp. 753-759.

Eckel, W.P., Ross, B., Isensee, R.K., 1993. Pentobarbital found in ground water. Ground Water 31, pp. 801-804.

EG-Badegewässerrichtlinie, 1975. Richtlinie 76/160/EWG des Rates über die Qualität der Badegewässer vom 8. Dezember 1975 (ABl. EG vom 05.02.1976 Nr. L 31 S. 1) zuletzt geändert am 23. Dezember 1991 durch Artikel 3 der Richtlinie 91/692/EWG des Rates zur Vereinheitlichung und zweckmäßigen Gestaltung der Berichte über die Durchführung bestimmter Umweltschutzrichtlinien (ABl. EG vom 31.12.1991 Nr. L 377 S. 48).

EMEA, 1997. Environmental risk assessment for veterinary medicinal products other than GMO-containing and immunological products. EMEA/CVMP/055/96. EMEA, London. Erhältlich im Internet unter http://www.emea.eu.int/pdfs/vet/regaffair/005596en.pdf.

EMEA, 2003. Committee for Proprietary Medicinal Products (CPMP). Note for Guidance on Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use (Draft). Erhältlich im Internet unter http://www.emea.eu.int/pdfs/human/swp/444700en.pdf.

Ericson, J.F., Laenge, R., Sullivan, D.E., 2002. Comment on "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminantsin U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance". Environmental Science & Technology 36 (18), pp. 4005-4006.

Fachinfo (N.N.), Fachinformationsverzeichnis Deutschland, CD-Version. BPI Service GmbH, Frankfurt/ Main, Ausgabe 2002/1.

Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D., 2001. Determination of drugs in surface-water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. Journal of Chromatography A 938, pp. 187-197.

Feldmann, D., Heberer, Th., Reddersen, K., Altmann, H., Zimmermann, Th., 2003. Loads and Fate of Pharmaceutical Residues Originating from Hospital Effluents. Vortrag: 3rd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, March 18-21, 2003, Minneapolis, Minnesota, USA

Forth, W., Henschler, D., Rummel, W. 2001. Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. Urban & Fischer Verlag, München, Jena, 8. Auflage.

Fritz, J.S., Macka, M., 2000. Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. Journal of Chromatography A 902 (1), pp. 137-166.

Fuhrmann, B., 1999. Vergleichende Untersuchung von Oberflächenwässern in Athen und Berlin auf Arzneimittelrückstände aus kommunalen Kläranlagen. Diplomarbeit, TU Berlin.

Gans, O., Sattelberger, R., Scharf, S., 2002. Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe in Zu- und Abläufen kommunaler österreichischer Kläranlagen. Vom Wasser 98, pp. 165-176.

Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen, F.R., 1976. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith,C.H.(edt.), Identification and analysis of organic pollutants in water. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Chapter 30, pp. 517-566.

Gartiser, S., Brinker, L., Erbe, T., Kümmerer, K., Willmund, R., 1996. Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by §7a WHG. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 24, pp. 90-97.

Glugla, G.; Goedecke, M.; Wessolek, G.; Fürtig, G., 1999. Langjährige Abflußbildung und Wasserhaushalt im urbanen Gebiet Berlin. Wasserwirtschaft, Vol 89 (1), pp 34-42.

Golet, E.M., Alder, A.C., Hartmann, A., Ternes, T.A., Giger, W., 2001. Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. Analytical Chemistry 73 (1), pp. 3632-3638.

Golet, E.M., Alder, A.C., Giger, W., 2002. Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. Environmental Science and Technology 36 (17), pp. 3645-3651.

Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C., Giger, W., 2003. Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. Environmental Science and Technology 37 (15), pp. 3243-3249.

Grummt, T., Dieter, H.H., 2001. Untersuchungsbericht zur Substanz „AMDOPH“. Umweltbundesamt, unveröffentlicht.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, N., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Hansen, L., Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere 36, pp. 357-394.

Hartig, C., Storm, T., Jekel, M., 1999. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 854 (1), pp. 163-173.

Hartmann, A., Alder, A.C., Koller,T., Widmer, R.M., 1998. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuc genotoxicity in native hospital wastewater. Environmental Toxicology and Chemistry 17 (23), pp. 377-382.

Heberer, Th., Stan, H.-J., 1996. Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. Vom Wasser 86, pp.19-31.

Heberer, Th., Dünnbier, U., Reilich, Ch., Stan, H.J., 1997. Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant. Fresenius' Environmental Bulletin 6, pp. 438–443.

Heberer, T., Stan, H.J., 1997. Determination of clofibric acid and N-(Phenyl-sulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 67, pp. 113-124.

Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K., Stan, H.-J., 1998. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system on Berlin. Part I: Drug Residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater. Acta hydrochim hydrobiol 26 (5), pp. 272-278.

Heberer, T., Dünnbier, U., 1999. DDT Metabolite Bis(Chlorophenyl)acetic Acid: The Neglected Environmental Contaminant. Environmental Science & Technology 33 (14), pp. 2346-2351.

Heberer, T., Fuhrmann, B., Schmidt-Bäumler, K., Tsipi, D., Koutsouba, V., Hiskia, A., 2001a. Occurrence of pharmaceutical residues in sewage, river, ground and drinking water in Greece and Germany. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 70-83.

Heberer, T., Verstraeten, I., Meyer, M.T., Mechlinski, A., Reddersen, K., 2001b. Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration - Preliminary results from investigations in Germany an the United States. Water Resources Update 120, pp. 4-17.

Heberer, T., 2002a. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Journal of hydrology 266, pp. 175-189.

Heberer, T., 2002b. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131, pp 5-17.

Heberer, T., Reddersen, K., Mechlinski, A., 2002. From municipal sewage to drinking water: Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. Water Science and Technology, Vol. 46 (3), pp. 81–88.

Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H., Zimmermann, Th., 2002a. Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 30, pp. 24-33.

Heberer, Th., Mechlinski, A., Knappe, A., Pekdeker, A., Skutlarek, D., Färber, H., in Vorbereitung. Natural attenuation of antibiotic and bacteriostatic drug residues during bank filtration. Chemosphere.

Heberer, Th., Feldmann, D., in press. Removal of pharmaceutical residues from contaminated raw water sources by membrane filtration. In (KÜMMERER, K., ed.): Pharmaceuticals in the Environment, 2nd Edition, Springer Verlag, Berlin, 2004.

Heinisch, E. (1992) Umweltbelastung in Ostdeutschland: Fallbeispiele: chlorierte Kohlenwasserstoffe. Wiss. Buchges., Darmstadt, 1992

Hennion, M.C., 1999. Review Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. Journal of Chromatography A 856 (1-2), pp. 3-54.

Hignite, C., Azarnoff, D.L., 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxybutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. Life Sciences 20, pp. 377-342.

Hilton, M.J., Thomas, K.V., 2003. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1015, pp. 129-141.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1996. Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt. Vom Wasser 87, pp. 263-274.

Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Mehlich, A.; Ballwanz, F.; Kratz, K.-L., 1998. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A 815, pp. 213-223.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. The Science of the Total Environment 225, pp. 109-118.

Hirsch, R., Ternes, T., Lindart, A., Haberer, K., Wilken, R.-D., 2000. A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 366, pp. 835-841.

Holm, J.V., Rügge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds of a Landfill (Grindsted, Denmark). Environmental Science & Technology 29 (5), pp. 1415-1420.

Hölting, B., 1996. Hydrogeologie – Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. Enke Verlag Stuttgart, 5. Auflage.

Huang, C.H., Sedlak, D.L., 2001. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunoadsorbent assay and gas chromatography/ tandem mass spectrometry. Environ. Toxicol. Chem. 20, pp. 133-139.

Johnson, A., Belfroid, A.C., di Corcia, A., 2000. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. Science of the Total Environment 256 (2-3), pp. 163-173.

Kalsch, W., 1999. Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. The Science of the Total Environment 225, pp. 143-153.

Khan, S.J., Ongerth, J.E., 2002. Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modeling. Water Science and Technology 46 (3), pp. 105-113.

Knepper, T.P., Weber, A., Haberer, K., 1995. Identifizierung eines polaren, wasserwerksgängigen Sulfonamids: Analytik, Vorkommen und Verhalten während der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser 85, pp. 271-284.

Knepper, T.P., Haberer, K., 1996. Auftreten von Phenylsulfonamiden in Kläranlagen-, Oberflächen- und Trinkwässern. Vom Wasser 86, pp. 263-276.

Knepper, T.P., Kirschhöfer, F., Lichter, I., Maes, A., Wilken, R.D., 1999. Metabolism studies of phenylsulfonamides relevant for water works. Environmental Science & Technology 33, pp. 945-950.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002a. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminantes in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. Environmental Science & Technology 36 (6), pp. 1202-1211.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002b. Response to Comment on “Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminantsin U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance”. Environmental Science & Technology 36 (18), pp. 4007-4008.

Kratz, W., Abbas, B., Linke, I., 2000. Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt. UWSF-Z.Umweltchem. Ökotox 12 (6), pp. 343-349.

Kuch, H.M., Ballschmiter, K., 2000. Determination of endogenous and exogenous estrogens in effluents from sewage treatment plants at the ng/L-level. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 366, pp. 392-395.

Kuch, H.M., Ballschmiter, K., 2001. Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range. Environmental Science & Technology 35, pp. 3201-3206.

Kühn, W., Müller, U., 2000. Riverbank filtration – an overview. Journal AWWA, Dez., pp. 60-69.

Kühnert, C., 2001. Untersuchungen zum Potenzial der vermehrten biologischen Phosphorelimination in Membranbioreaktoren zur kommunalen Abwasserreinigung. Studienarbeit am Institut für Verfahrenstechnik, TU Berlin, unveröffentlicht.

Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Steger-Hartmann, T., 1996. Verhalten des Zytostatikums Epirubicin Hydrochlorid in der aquatischen Umwelt. Umweltmed Forsch Prax 1 (3), pp. 133-137.

Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agents hospital 5-Fluorouracil, Cytarabine, and Gemcitabine: Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. Acta hydrochim hydrobiol 25 (4), pp. 166 –172.

Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurence in hospital effluent and communal sewage. Water Research 31 (11), pp. 2705-2710.

Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Bertram, B., Wießler, M., 2000. Biodegradability of antineoplastic compounds in sreening tests: influence of glucosidation and of stereochemistry. Chemosphere 40, pp. 767-773.

Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. Chemosphere 45, pp. 957-969.

KWB, 2003. Kompetenzzentrum Wasser Berlin. 1st Report Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration (NASRI), Eigenverlag, Kompetentzzentrum Wasser Berlin.

LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), 2003. Ermittlung von Stoff-Frachten in Fließgewässern. Probenahmestrategien und Berechnungsverfahren. Kulturbuch-Verlag Berlin.

Lindsey, M.E., Meyer, M., Thurman, 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 (1), pp. 4640-4646.

Liska, I., 2000. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis - historical development and overview. Journal of Chromatography A 885, pp. 3-16.

Masqué, N., Marcé, R.M., Borrull, F., 1998. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. Trends in analytical chemistry 17 (6), pp. 384-394.

McArdell, 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 & Technology 37 (24), pp. 5479-5486.

Mechlinski, A., 2002. Untersuchung zur Mobilität von Arzneimitteln im Uferfiltrat. Diplomarbeit am Institut für Lebensmittelchemie, TU Berlin.

Mersmann, P., Scheytt, T., Heberer, Th., 2002. Säulenversuche zum Transportverhalten von Arzneimittelwirkstoffen in der wassergesättigten Zone. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 30, pp. 275-284.

Miao, X.S., Koenig, B.G., Metcalfe, C.D., 2002. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 952 (1-2), pp. 139-147.

Möhle, E., Horvath, S., Merz, W., Metzger, J.W., 1999. Bestimmung schwer abbaubarer organischer Verbindungen im Abwasser. Vom Wasser 92, pp. 207-223.

Möhle, E., Metzger, J.W., 2001. Drugs in municipal sewage effluents: Screening and biodegradation studies. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 192-205.

Oleksy-Frenzel., J., Wischnack, S., Jekel, M., 2000. Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water. Fresenius´ Journal of Analytical Chemistry 366, pp. 89-94.

Öllers, S., Singer, H.P., Fassler, P., Müller, S.R., 2001. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/ l level in surface and waste water . Journal of Chromatography A 911, pp. 225-234.

Otto, M. 1995. Analytische Chemie. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.

Parke, Davis & Company, 1988. Standardinformation für Krankenhausapotheker zu dem Fertigarzneimittel Gevilon (Gemfibrozil)

Pekdeger, A., Sommer-von Jarmersted, C. Kösters, E., 1997. Sicherung der Trinkwasserversorgung Berlins – Hydrogeologische Voraussetzungen, Abschlußbericht. Freie Universität Berlin, Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik Berlin –unveröffentlicht-

Pfeifer, S., 1975-1983. Biotransformation von Arzneimitteln, Band 1 – 5. VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin.

Pichon, V., 2000. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. Journal of Chromatography A 885 (1), pp. 195-215.

Preuß, G., Willme, U., Zullei-Seibert, N., 2001. Verhalten ausgewählter Arzneimittel bei der künstlichen Grundwasseranreicherung - Eliminierung und Effekte auf die mikrobielle Besiedlung. Acta hydrochim hydrobiol 29 (5), pp. 269-277.

Purdom, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.J., Eno, N.C., Tyler, C.R., Sumpter, J.P., 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. Chem. Ecol. 8, pp. 275-285.

Putschew, A., Jekel, M., 2001. Iodierte Röntgenkontrastmittel im anthropogenen beeinflußten Wasserkreislauf. Vom Wasser 97, pp. 103-114.

Putschew, A., Wischnack, S., Jekel, M., 2000. Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. The Science of the Total Environment 255 (1-3), pp. 129-134.

Putschew, A., Schittko, S., Jekel, M., 2001. Quantification of triiodinated benzene derivatives and X-ray contrast media in water samples by liquid chromatography- electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 930, pp. 127-134.

Reddersen, K., Heberer, Th., Dünnbier, U., 2002. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. Chemosphere 49, pp. 539-544.

Reddersen, K., Heberer, Th., 2003. Multi-compound methods for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection. J. Sep. Sci. 26, pp. 1443-1450.

Reddersen, K., Heberer, Th., 2003a. Formation of an artifact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples. J. Chromatogr. A 1011, pp. 221-226.

Riess, W., Stierlin, H., Degen, P., et al., 1978. Pharmacokinetics and metabolism of the anti-inflammatory agent Voltaren. Scan J Rheumatol Suppl, 22, pp. 17-29.

Ritter, M., Bruischütz, R., 1997. Trinkwasser. Universität Bayreuth SS 1996, SS 1997, im Internet: http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/trinkwasser/trinkwasser.html

Rodriguez, I., Carpinteiro, J., Quintana, J.B., Carro, A.M., Lorenzo, R.A., Cela, R., 2004. Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. Journal of Chromatography A 1024, pp. 1-8.

Römpp Chemie Lexikon, 1995. Georg Thieme Verlag, 9. überarb. Auflage.

Rote Liste, 2001. Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V., Editor Cantor Verlag für Medizin und Naturwissenschaften GmbH, Aulendorf.

Roth, H. J., Fenner, H., 2000. Arzneistoffe. Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, 3. Auflage.

Rüssel, H., 1986. Rückstandsanalytik von Wirkstoffen in tierischen Produkten. Herausg. Hulpke, H., Hartkamp, H., Tölg, G., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.

Sacher, F., Lochow, E., Bethmann, D., Brauch, H.-J., 1998. Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern. Vom Wasser 90, pp. 233-243.

Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. Journal of Chromatography A 938 (1), pp. 199-210.

Sattelberger,R., 1999. Arzneimittelrückstände in der Umwelt-Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Report vom UBA Wien, Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien.

Scheytt, T., Mersmann, P., Heberer, Th., 2001. Natural attenuation of pharmaceuticals. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, October 9-11, Minneapolis, Minnesota, pp. 253-259.

Schmidt, R., 2003. Arzneimittel im Wasser. In: Grohmann, A., Hässelbarth, Schwerdtfeger, W. (Hrsg.) Die Trinkwasserverordnung – Einführung und Erläuterungen für Wasserverordnungsunternehmen und Überwachungsbehörden, 4. Aufl., Erich Schmidt Verlag, Berlin, pp. 441-452.

Schoene, K., Bruckert, H.-J., Steinhanses, J., 1994. Two stage derivatization with N-(tert-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoroacetamide (MTBSTFA) and N-methyl-bis-(trifluoroacetamide) (MBTFA) for the gas-chromatographic analysis of OH-, SH- and NH-compounds. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 348, pp. 364-370.

Schwabe, U., Paffrath D., 2001. Arzneimittelverordnungsreport 2001. Aktuelle Daten, Kosten, Trends und Kommentare. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Sedlak, D.L., Pinkston, K.E., 2001. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. Water Resources Update 120, pp. 56-64.

Seiler, R.L., Zaugg, S.D., Thomas, J.M., Howcroft, D.L., 1999. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. Ground Water 37 (3), pp. 405-410.

SenStadtUm, Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz, 1986. Der Teltowkanal. 2. Auflage.

SenSUT, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie, 2000. Abwasserbeseitigunsplan Berlin. Kulturbuchverlag Berlin.

SenSUT, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berliner Wasserbetriebe, 2002. Jahresbericht der Wasserwirtschaft – Berlin. Wasser & Boden, 54 (7+8), pp. 22-26.

SenSUT, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie, 2003. Digitaler Umweltatlas Berlin, 2. Ausgabe, regelmäßig aktualisiert, Kulturbuch-Verlag Berlin, Internetzugriff über: http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/index.shtml

Sidelmann, U. G., Christiansen, E., Krogh, L., Cornett, C., 1997. Purification and 1H NMR Spectroscopic characterization of phase II metabolites of tolfenamic acid. Drug Metabolism and Disposition 25 (6), pp. 725-31.

Snyder, S., Villeneuve, D., Snyder, E., Giesy, J.P., 2001a. Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents. Environmental Science & Technology 35 (18), pp. 3620-3625.

Snyder, S.A., Kelly, K.L., Grange, A.H., Sovocool, G.W., Snyder, E.M., Giesy, J.P., 2001b. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Waters of Lake Mead, Nevada. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 116-139.

Spengler, P., Körner, W., Metzger, J.W., 1999. Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser von kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen. Vom Wasser 93, pp. 141-157.

Stan, H.J., Linkerhägner, M., 1992. Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. Vom Wasser 79, pp. 75-88.

Stan, H.J., Heberer, Th., Linkerhägner, M., 1994. Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser?. Vom Wasser 83, pp. 57-68.

Stan, H.J., Heberer, Th., 1997. Pharmaceuticals in the aquatic environment. In Suter, M.J.F., ed., Dossier Water Analysis. Analusis 25, M20-23.

Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., Schecker, J., 1996. Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by two-step solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 726 (1-2), pp. 179-184.

Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., Hartmann, A., 1997. Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water. Ecotoxicology and Environmental Safety 36, pp. 174-179.

Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H., Tschampel, M., Rehmann, I., 2002. Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated X-ray contrast medium. Water Research 36 (1), pp. 266-274.

Stüben, D., Dietz, S., 2002. Arzneimittel im Abwasser. Geochemisches Seminar. Im Internet: http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~dg21/medik.pdf. Zugang am 13.01.2004.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Seel, P., Baumann, W., 1996a. Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. Vom Wasser 86, pp. 291-303.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Baumann, W., 1996b. Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. Vom Wasser 87, pp. 251-261.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Baumann, W., 1998. Isolierung von Ibuprofen-Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt. Vom Wasser 91, pp. 291-303.

Stumpf, M.; Ternes, T.A.; Wilken, R.-D.; Rodrigues, S.V.; Baumann, W., 1999. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. The Science of the Total Environment 225, pp. 135-141.

Suling, V., Thiemann, W., 2000. Nachweis ausgewählter Pharmaka in Bremer Wässern. Vom Wasser 95, pp. 269-278.

Ternes, T.A., 1998a. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32, pp. 3245–3260.

Ternes, T.A., Hirsch, R., Mueller, J., Haberer, K., 1998b. Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and ß2-sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 362, pp. 329-340.

Ternes, T.A., Stumpf, M., Schuppert, B., Haberer, K., 1998c. Simultaneous Determination of Antiseptics and Acidic Drugs in Sewage and River Water. Vom Wasser 90, pp 295-309.

Ternes, T.A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R.-D., Servos, M., 1999a. Behaviour and occurence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. The Science of the Total Environment 225 (1-2), pp. 81-90.

Ternes, T.A., Kreckel, P., Mueller, J., 1999b. Behaviour and occurence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. The Science of the Total Environment 225 (1-2), pp. 91-99.

Ternes, T.A., Hirsch, R., 2000. Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. Environmental Science & Technology 34, pp. 2741-2748.

Ternes, T.A., 2001. Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., eds.) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chemical Society: Washington, D.C., pp. 39-54.

Ternes, T.A., 2001a. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. TRAC- Trends Anal. Chem. 20, pp. 419-434.

Ternes, T.A., Bonerz, M., Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938, (1), pp. 175-185.

Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003. Ozonation:a tool for removal of pharmaceuticals,contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research 37, pp. 1976-1982.

These, A., 1999. Untersuchung von Pharmarückständen in Kläranlagen und Rieselfeldern in Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg. Diplomarbeit, TU Berlin.

Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. Environmental Science & Technology 37 (6), pp. 1061-1068.

TrinkwV, 2001. Trinkwasserverordnung. Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001, Teil I Nr. 24, ausgegeben zu Bonn am 28. Mai 2001, Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001

UBA (Umweltbundesamt), 2003. Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. Bundesgesundheitsblatt 46 (3), pp. 249-251.

Umweltlexikon, 2002. Internet: www.umweltlexikon-online.de

Verstraeten, I.M., Heberer, Th., Scheytt, T, 2002. Occurrence, characteristics, and transport and fate of pesticides, pharmaceutical active compounds, and industrial and personal care products at bank-filtration sites. Chapter 9 In: Ray, C., Melin, G., Linsky, R.B. (Ed.): Riverbank Filtration: Improving Source-Water Quality. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 321-330.

Verstraeten, I.M., Heberer, Th., Vogel, J.R., Speth, Th., Zuehlke, S., Duennbier, U., 2003. Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater compounds during water treatment with case studies from Lincoln, Nebraska and Berlin, Germany. In (ADAM, C., ed.) Endocrine Disrupting Compounds in the Environment. ASCE - Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, October 2003 Volume 7, Issue 4, 253-263.

Wasserlexikon, 2002. Internet: www.wasser-lexikon.de

Weigel, S., Kuhlmann, J., Hühnerfuss, H., 2002. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. The Science of the Total Environment 295, pp. 131-141.

Weigel, S., Kallenborn, R., Hühnerfuss, H., 2004. Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1023, pp. 183-195.

Werres, F., Stien, J., Balsaa, P., Schneider, A., Winterhalter, P., Overath, H., 2000. Automatisierte Bestimmung polarer Arzneimittelrückstände in Wässern mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Derivatisierung. Vom Wasser 94, pp. 135-147.

Winkler, M., Lawrence, J.R., Neu, T.R., 2001. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. Water Research 35 (13), pp. 3197–3205.

Xiao, X.Y., McCalley, D.V., McEvoy, J., 2001. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. Journal of Chromatography A 923, pp. 195-204.

Yang, S., Carlson, K., 2003. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. Water research 37, pp. 4645-4656.

Yilmaz, F., 2003. Einfluss der Matrix auf den Nachweis von Arzneimittelrückständen in Wässern verschiedener Herkunft. Diplomarbeit am Institut für Lebensmittelchemie, TU Berlin.

Ziegler, D.H., 2001. Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlins. Dissertation an der Freien Universität Berlin.

Zwiener, C., Frimmel, F. H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. Water Research 34 (6), pp. 1881-1885.

Zwiener, C., Glauner, T., Frimmel, F.H., 2000. Biodegration of Pharmaceutical Residues Investigated by SPE-GC/ITD-MS and On-Line Derivatization. Journal of High Resolution Chromatography 23 (7/8), pp. 474-478.

Zuccato, E., Calamari, D. Natangelo, M., Fanelli, R., 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet 355, pp. 1789-1790.

Zühlke, S., in Vorbereitung. Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung. Dissertation an der TU Berlin.

9. Anhang

Anhang – A	**Messstellen in den Berliner Oberflächengewässern**	**234**
Anhang – B	**Ablaufdaten der Berliner Kläranlagen an den Probenahmetagen**	**235**
Anhang – C	**Produktionsmengen der Wasserwerke an den Probenahmetagen**	**236**
Anhang – D	**Durchflüsse der Oberflächengewässer an den Probenahmetagen**	**237**
Anhang – E	**Wetterdaten im Probenahmezeitraum**	**240**
Anhang – F	**Tagesganglinie im Teltowkanal an der Messstelle 421**	**242**
Anhang – G	**Konzentrationen in Oberflächengewässern**	**243**
Anhang – H	**Konzentrationen in den Wasserwerken**	**261**
Anhang – I	**Konzentrationen in den Klärwerken**	**275**
Anhang – J	**Konzentrationen an den Messstellen 111, 161 und 421 sowie Frachten an der Messstelle 111**	**282**
Anhang – K	**Frachten in den Oberflächengewässern**	**286**
Anhang – L	**Frachten in den Wasserwerken**	**292**
Anhang – M	**Frachten in den Klärwerken**	**295**
Anhang – N	**Jahresfrachten in den Oberflächengewässern**	**299**

Anhang - A Messstellen in den Berliner Oberflächengewässern

Tabelle A-1 Beschreibung der Messstellen in den Oberflächengewässern

Nummer	Name	Beschreibung	Flusskilometer	Messtiefe [m]
111	MS* Rahnsdorf	Müggelspree, an der Fähre Rahnsdorf	41,500	0,50
161	MS* Sophienwerder	600 m oh. Spreemündung	0,600	0,50
225	Dahme	Langer See, Bammelecke	7,000	0,50
305	Oberhavel, Konradshöhe	Havelmitte	6,110	0,50
325	Havel, Pichelsdorfer Gemünd	unterhalb Pichelsee	3,650	0,50
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	Havelmitte	7,000	0,50
335	Havel, Höhe Großes Fenster	Havelmitte	9,850	0,50
345	Havel, Krughorn	Unterhavel, linkes Ufer (an der Sacrower Fähre)	16,100	0,50
350	Großer Wannsee, Höhe Strandbad	ca. 100 m vor Badesteg	2,500	0,50
355	Kleiner Wannsee	Seemitte	3,150	0,50
401	MS* Britzer Zweigkanal	Rodelbergweg, nahe Spreeabzweigung	31,600	0,50
405	Teltowkanal, Hafen Rudow-West	50 m unterhalb ehemaliger Wredebrücke	33,900	0,50
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke Britz		27,700	0,50
415	Teltowkanal, uh. Hafen Steglitz		18,600	0,50
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	Lichterfelde	15,700	0,50
421	MS* Schönow	Teltow-Werft, Gelände Teltowkanal AG	11,400	0,50
430	Teltowkanal, Schleuse Kleinmachnow	auf Brandenburger Gebiet	8,500	0,50
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	Zehlendorf, Kohlhasenbrück	3,800	0,50

*Messstation

Anhang - B Ablaufdaten der Berliner Kläranlagen an den Probenahmetagen

Tabelle B-1 Ablaufdaten der Berliner Kläranlagen an den Probenahmetagen, Ablaufmengen in m³/d

Probenahme	RUH	WAS		Σ WAS	SCHÖ	FAL	STA	MÜH
		Abl. Süd	Abl. Schönefeld					
01.12.2000							54785	
02.12.2000					43168	86525	52610	
03.12.2000		56700	82800	139500				
04.12.2000	202100							
Mittelwerte							53698	
18.03.2001		58600	86600	145200				
19.03.2001	428000	105200	122800	228000	37283	197974	83927	
20.03.2001	222500				52900	105800	68656	
Mittelwerte		Aufgrund zu starker Schwankungen nicht ermittelt						
18.06.2001		69100	125400	194500				
19.06.2001	194050	62100	100000	162100	43288	98624		
20.06.2001	178630				46189	97460		
Mittelwerte	186340	65600	112700	178300	44739	98042		
07.09.2001						91977		
08.09.2001	290650	60300	157100	217400	71103	142048		
09.09.2001	271440	75900	128000	203900	55543			
Mittelwerte	281045	68100	142550	210650	63323	117013		
12.12.2001		16800	155000	171800		100174	41653	
13.12.2001	207700	16800	147200	164000	31698	93940	41507	
14.12.2001	215472				30001			
Mittelwerte	211586	16800	151100	167900	30850	97057	41580	
10.03.2002						134840	66116	
11.03.2002		47700	116100	163800	47256	114399	65860	
12.03.2002		48500	116600	165100	46751			
Mittelwerte		48100	116350	164450	47004	124620	65988	
09.06.2002		47900	113600	161500				42000
10.06.2002	262445	75100	143400	218500		131094	72000	60000
11.06.2002	209209				30716	113913	65000	
12.06.2002					34511			
Mittelwerte	235827	61500	128500	190000	32614	122504	68500	51000

Anhang - C Produktionsmengen der Wasserwerke an den Probenahmetagen

Tabelle C-1 Produktionsmengen der Berliner Wasserwerke an den Probenahmetagen, Produktionsmengen in m³/d

	14.12.00	19.03.01	21.06.01	10.09.01	10.12.01	11.12.01	13.12.01	11.03.02	12.03.02	13.06.02
BEE	84.900	76.600	83.800	81.300	83.900			78.300		85.500
JUN	53.300	53.000	52.900	19.900						
KLA	9.200	11.400	8.700	11.400	13.300	12.200		12.200		16.130
SPA	77.800	79.000	78.600	77.400			76.600	88.600		90.300
TEG	109.300	98.800	114.400	109.900			129.000	140.600		122.900
TIE	35.500	39.500	39.800	70.300			64.300	49.000		55.800
FRI	102.410	114.930	135.990	83.390			105.370		100.790	116.300
JOH	20.000	20.200	19.200	20.000						
KAU	15.650	14.070	16.420	15.400		15.210			16.100	16.130
STO	61.800	61.100	53.100	59.100	54.100			53.600		53.300
WUH	20.100	12.000	25.400	25.000			32.200	36.700	26.100	30.400

Anhang - D Durchflüsse der Oberflächengewässer an den Probenahmetagen

Tabelle D-1 Durchflüsse der Oberflächengewässer in m³/s, unterlegte Werte aus Randbedingungen im BIBER-System

Messstelle Datum	161 Sophien-werder	305 Borgs-dorf	111 Müggel-spree (Rahnsdorf)	225 Langer See (Bammel-ecke)	401 Britzer Zweigkanal*	325 Freybrücke + Stößensee	405 Teltowkanal (Ernst-Keller-Brücke)	410 Teltowkanal (Colditz-brücke)	430 Teltowkanal UP(Klein Machnow)	355 Alsen-brücke**	345 Freybr.+Stößen-see+Alsenbr.
20.06.00	7,37	3,2	2,95	4,36	1,9	7,99	1,81	3,41	7,36	1,07	9,06
26.06.00	6,67	3,07	2,52	3,88	0,6	6,85	1,48	1,78	5,73	1,98	8,83
11.09.00	10,2	8,09	4,47	14,5	-0,16	25,6	3,59	3,13	7,08	1,18	26,78
12.09.00	16,5	7,06	4,04	13,2	0,89	20,6	3,4	3,99	7,94	1,25	21,85
18.09.00	15,1	11,7	2,77	8,51	3,42	18	2,7	5,82	9,77	2,23	20,23
04.12.00	18,6	8,55	5,3	12,2	-0,19	26,5	3,48	2,99	6,94	1,03	27,53
05.12.00	16,3	10,2	4,76	10	0,5	24,6	2,98	3,18	7,13	1,16	25,76
11.12.00	16,5	9,57	4,37	9,4	0,51	22,9	2,79	3	6,95	1,2	24,1
13.03.01	42,3	11,9	10,2	31,4	0,15	54,7	7,41	7,26	8,21	1,38	56,08
19.03.01	42,7	16,8	9,39	34,6	-3,35	62,7	7,76	4,11	8,06	1,66	64,36
20.03.01	39,6	24,8	8,53	25,2	1,5	58,2	6,04	7,24	8,19	2,38	60,58
27.03.01	45,3	20,7	8,8	33,9	2,65	61	7,5	9,85	10,8	1,87	62,87
02.04.01	45,2	14,8	9,21	36,2	-0,73	56,4	7,68	6,65	10,6	1,79	58,19
05.06.01	14	5,61	5,46	12,4	2,52	19,4	3,53	5,75	9,7	2,74	22,14
11.06.01	15,2	9,55	4,63	9,1	2,07	19,7	2,76	4,53	8,48	2,33	22,03
15.06.01	10,9	6,46	3,46	9,36	2,19	15,5	2,72	4,61	8,56	1,54	17,04
19.06.01	9,01	5,27	4,41	6,64	2,82	11,7	2,44	4,96	9,91	3,21	14,91
20.06.01	9,29	6,17	6,51	5,18	2,95	10,5	2,17	4,82	8,77	2,15	12,65
25.06.01	6,89	7,38	3,07	4,12	3,27	8,94	2,08	5,05	9	2,54	11,48
03.09.01	6,28	3,91	1,04	2,93	1,9	6,25	1,49	3,09	7,04	1,32	7,57
04.09.01	7,04	3,87	1,34	3,8	1,88	7,44	1,66	3,24	7,19	1,34	8,78
10.09.01	41,5	5,05	7,19	38,3	2,1	46,4	8,25	10	14	3,9	50,3
11.09.01	46,4	15,3	5,27	36,5	2,61	51,8	7,54	9,85	13,8	2,88	54,68
02.09.01	6,52	3,24	1,38	3,59	1,86	6,73	1,64	3,2	7,15	2,06	8,79
06.09.01	7,38	3,17	1,45	2,81	1,08	6,6	1,33	2,11	6,06	1,67	8,27

* neg. bei Flüssen entgegen der hauptsächlichen Fließrichtung (O->W) **neg. bei Flüssen entgegen der hauptsächlichen Fließrichtung (S->N)

Fortsetzung Tabelle D-1 Durchflüsse der Oberflächengewässer in m³/s, unterlegte Werte aus Randbedingungen im BIBER-System

Messstelle Datum	161 Sophien-werder	305 Borgs-dorf	111 Müggel-spree (Rahnsdorf)	225 Langer See (Bammel-ecke)	401 Britzer Zweigkanal*	325 Freybrücke + Stößensee	405 Teltowkanal (Ernst-Keller-Brücke)	410 Teltowkanal (Colditz-brücke)	430 Teltowkanal UP(Klein Machnow)	355 Alsen-brücke**	345 Freybr.+Stößen-see+Alsenbr.
07.09.01	7,23	3,66	2	3,38	1,29	7,62	1,5	2,49	6,44	1,67	9,29
02.10.01	44,3	16,8	8,76	38,3	-2,99	62,6	8,1	4,81	8,76	0,144	62,74
03.10.01	47,8	16,5	9,21	41	-2,05	64,5	8,7	6,35	10,3	1,56	66,06
06.10.01	40,2	17,5	7,15	32,7	-3,34	56,4	6,76	3,12	7,07	0,768	57,17
07.10.01	35,9	15	7,09	31,8	-2,99	52,3	6,56	3,27	7,22	0,665	52,97
08.10.01	36,2	12,2	6,88	32,3	-3,18	50,4	6,67	3,19	7,14	0,69	51,09
09.10.01	36,2	13,4	6,77	31	-2,39	49,2	6,45	3,76	7,71	0,943	50,14
03.11.01	11,3	6,99	4,67	10,3	2,75	18,5	3,19	5,64	9,59	2,76	21,26
04.11.01	11,2	7,77	5,16	11,3	2,65	20,3	3,33	5,68	9,63	2,59	22,89
05.11.01	10,9	12,6	4,79	9,45	3,01	22	2,95	5,66	9,61	3,38	25,38
06.11.01	14,2	12,2	6,73	14,1	2,17	29,1	3,92	5,79	9,74	1,89	30,99
04.12.01	23,5	15,7	4,75	19,4	0,41	38,1	4,42	4,53	8,48	1,48	39,58
05.12.01	24,4	10,8	6,02	20,1	0,18	41	4,71	4,59	8,54	1,85	42,85
06.12.01	28,3	10,3	8,55	24	0,09	40,3	5,71	5,5	9,45	2,02	42,32
10.12.01	32	13,1	9,1	25	0,04	44,6	5,98	5,72	9,67	2,36	46,96
11.12.01	31,8	11,9	8,23	24,8	3	42,5	5,94	8,64	9,59	2,57	45,07
03.01.02	39,2	24	8,26	29,4	2,14	59,6	6,6	8,44	9,39	1,55	61,15
04.01.02	41,6	21,9	7,04	21	0,79	46,8	4,94	5,43	9,38	2,02	48,82
06.02.02	52,9	30,7	12,3	42,6	-3,21	80,6	9,14	5,63	9,58	0,89	81,49
07.02.02	51,6	22,4	12,5	41,1	-2,96	80,2	8,97	5,71	9,66	1,4	81,6
08.02.02	50,9	17	12,1	37,3	-2,47	64	8,3	5,53	9,48	1,58	65,58
09.02.02	52,2	21,4	10,9	42,6	-3,26	74,2	9,14	5,58	9,53	1,13	75,33
03.03.02	67,8	39,5	11,6	51,6	-2,5	98,4	10,3	7,55	11,5	2,17	100,57
04.03.02	74,3	36,6	14,9	65,2	-5,22	115	13,1	7,65	11,6	1,47	116,47
05.03.02	77,8	35,3	14	61,4	-4,32	108	12,3	7,75	11,7	1,26	109,26
06.03.02	79,2	35,9	14,8	61,4	-4,62	110	12,5	7,65	11,6	0,4	110,4
11.03.02	78,4	39,2	15,2	65,4	-6,39	119	13,1	6,45	10,4	-1,33	117,67
12.03.02	78,2	38,1	15,2	66,2	-6,54	119	13,2	6,45	10,4	-0,81	118,19
02.04.02	29,8	25,3	10	25,4	3,06	54,8	6,29	9,05	13	2,33	57,13

* neg. bei Flüssen entgegen der hauptsächlichen Fließrichtung (O->W) **neg. bei Flüssen entgegen der hauptsächlichen Fließrichtung (S->N)

Fortsetzung Tabelle D-1 Durchflüsse der Oberflächengewässer in m³/s, unterlegte Werte aus Randbedingungen im BIBER-System

Messstelle Datum	161 Sophien-werder	305 Borgs-dorf	111 Müggel-spree (Rahnsdorf)	225 Langer See (Bammel-ecke)	401 Britzer Zweigkanal	325 Freybrücke + Stößensee	405 Teltowkanal (Ernst-Keller-Brücke)	410 Teltowkanal (Colditz-brücke)	430 Teltowkanal UP(Klein Machnow)	355 Alsen-brücke	345 Freybr.+Stößen-see+Alsenbr.
03.04.02	34,1	28,5	11	25,6	3,66	58,8	6,59	9,95	13,9	2,38	61,18
04.04.02	35	25,3	11,4	28,1	3,16	59,3	7,09	9,95	13,9	2,45	61,75
01.05.02	36,4	21,8	8,38	25,8	2,52	50,1	6,03	8,25	12,2	2,77	52,87
02.05.02	25,6	26,5	8,3	21,5	3,25	50,1	5,4	8,35	12,3	2,79	52,89
09.05.02	37,5	22,5	8,91	30,1	3,54	53,8	6,81	10	14	2,66	56,46
10.05.02	30,5	23,4	7,94	25,2	4,38	48,4	5,97	10	14	2,76	51,16
31.05.02	22,3	10,3	7,28	17,4	2,00	29,4	4,29	5,99	9,94	2,38	31,78
01.06.02	23	12,3	7,66	16,9	1,94	31,4	4,28	5,92	9,87	2,53	33,93
17.06.02	12,7	13,9	5,06	9,22	2,69	23	2,81	5,2	9,15	2,16	25,16
18.06.02	11,7	11,5	4,27	11,3	2,54	21,8	2,98	5,22	9,17	1,82	23,62
24.06.02	8,33	11,7	2,45	4,57	2,63	11,8	1,82	4,18	8,13	2,1	13,9
27.06.02	8,92	9,84	1,97	5,2	1,74	14,8	1,77	3,21	7,16	1,82	16,62

Anhang - E Wetterdaten im Probenahmezeitraum

Tabelle E-1 Wetterdaten im Probenahmezeitraum

Datum	Temperatur in °C	Niederschlag in mm	Sonnenschein-dauer in h	Datum	Temperatur in °C	Niederschlag in mm	Sonnenschein-dauer in h
19.06.2000	23,2		15,6	10.06.2001	11,1	2,8	
20.06.2000	26,3		14,8	11.06.2001	11,3	5,7	7,8
25.06.2000	14,1	0,7	2,5	14.06.2001	15	1	4,8
26.06.2000	12,4	0,7	3,6	15.06.2001	17,1	2,1	6,4
10.09.2000	17,4	0	5,7	18.06.2001	15,4	0	3,5
11.09.2000	15,3	0	2,1	19.06.2001	14,4		6,9
12.09.2000	15,4	0	6,2	20.06.2001	14,9	0,2	14,6
17.09.2000	10,7	0		02.09.2001	14,7	1,5	2,4
18.09.2000	10,9		11,2	03.09.2001	16,9	3,7	0,3
01.12.2000	4,8	0	3,2	04.09.2001	14,4	1,7	1,7
02.12.2000	6	0,3		06.09.2001	14,4	0	3,1
03.12.2000	6,4		4,2	07.09.2001	13,3	9,7	1,3
04.12.2000	4,3		3,4	08.09.2001	12,2	0,6	6,9
05.12.2000	5,4		4,7	09.09.2001	10	27	
10.12.2000	6,4	2,3	2,3	10.09.2001	12,8	6,4	0,9
11.12.2000	8,6	4,2	0,1	11.09.2001	10,6	10,5	
12.03.2001	10,8	1,5	0,3	01.10.2001	14,1	8,8	
13.03.2001	8	0,8	5,6	02.10.2001	17	1,6	0,4
18.03.2001	1,6	5,3		03.10.2001	14,3	12,4	2,3
19.03.2001	3,1	4,7	1	05.10.2001	11,7		4
20.03.2001	-1,4		5,2	06.10.2001	12,5		9,3
26.03.2001	0,1		7,7	07.10.2001	13,5	0,7	1,4
27.03.2001	-1,1		6,9	08.10.2001	14,6	1,3	7,6
01.04.2001	11,2	0	2,5	09.10.2001	12,7		6,3
02.04.2001	12,6		11	02.11.2001	7,6	0	
05.06.2001	12,4	0	1,4	03.11.2001	9,8		

Fortsetzung Tabelle E-1 Wetterdaten im Probenahmezeitraum

Datum	Temperatur in °C	Niederschlag in mm	Sonnenschein-dauer in h	Datum	Temperatur in °C	Niederschlag in mm	Sonnenschein-dauer in h
06.06.2001	14,2	0	2,8	04.11.2001	9,5	1,2	0,4
05.11.2001	7,1	0	6,4	11.03.2002	7,8		9,8
06.11.2001	6	1,5		12.03.2002	8,3	0	1
03.12.2001	-1			01.04.2002	9,7		11,1
04.12.2001	0,6	8,1	0,1	02.04.2002	11,7		11
05.12.2001	5,6	4	0,4	03.04.2002	10,4		10,7
06.12.2001	4,3	0,8		04.04.2002	7,5		11,9
09.12.2001	-2,4		1,5	30.04.2002	10,4	0,2	3,7
10.12.2001	-0,2	0,1		01.05.2002	14,3	5,8	2,3
11.12.2001	2,8	1,5		02.05.2002	12,6	0	0,4
12.12.2001	3,6	0,1	0,1	08.05.2002	17,1		8,2
13.12.2001	-5,5		6,2	09.05.2002	20,2		11,7
14.12.2001	-7,9	0,1	4,9	10.05.2002	20,2		11,8
02.01.2002	0,2	0	4,8	30.05.2002	15,4		12
03.01.2002	-5,5		6,3	31.05.2002	14,6	0,4	6,2
04.01.2002	-7,9		7,4	01.06.2002	13		11,6
05.02.2002	10,7	2,9	0,1	08.06.2002	15,4		0,1
06.02.2002	8,9	0	3,5	09.06.2002	16,4		2,4
07.02.2002	6,6	1,8	0,5	10.06.2002	16	1,7	1
08.02.2002	7,5	2,8	2,2	11.06.2002	15,5	0	5,5
09.02.2002	9,8	3,9	0,1	12.06.2002	15,9	13	2
02.03.2002	1,3	0	8,2	16.06.2002	18,5		5,6
03.03.2002	2,9	0	7,2	17.06.2002	21,8		10,8
04.03.2002	6,3	0,1		18.06.2002	25,9		14,7
05.03.2002	7,1			23.06.2002	19,2	0	6,1
06.03.2002	7,8	3,6	2,2	24.06.2002	16,4		9,6
09.03.2002	7,2	2,8		26.06.2002	18,2		9,9
10.03.2002	6,4	0,7	3,8	27.06.2002	17,2	1,1	7

Anhang - F Tagesganglinie im Teltowkanal an der Messstelle 421

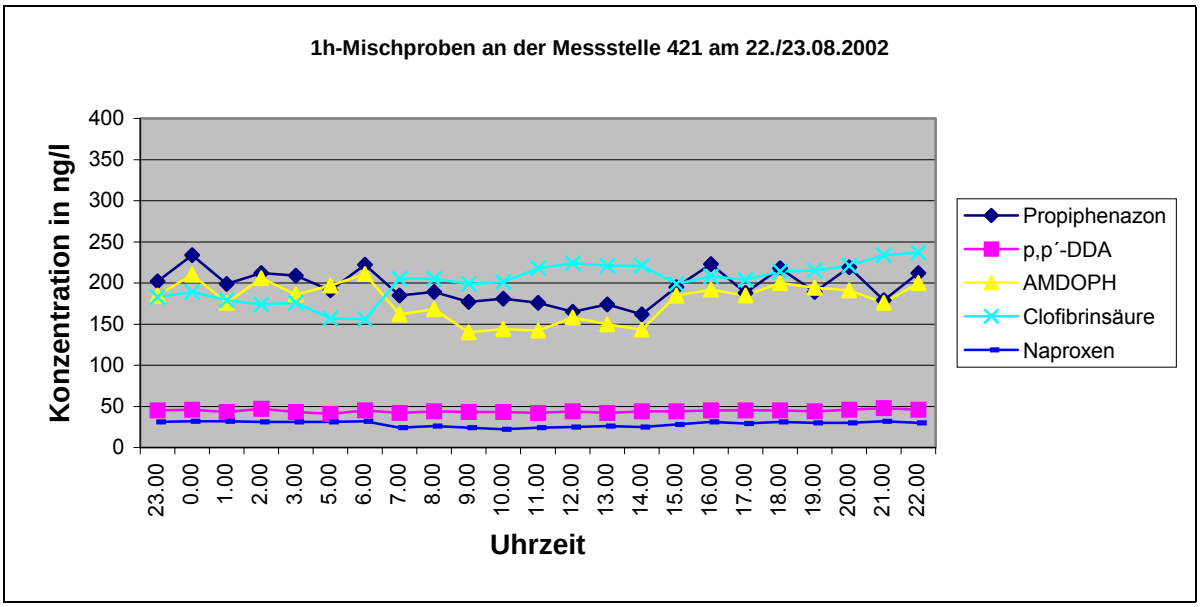


Abbildung F-1 Tagesganglinie der Konzentrationen ausgewählter Substanzen im Teltowkanal an der Messstelle 421 im August 2002

Anhang - G Konzentrationen in Oberflächengewässern

Tabelle G-1 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	NPS	AMDOPH	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Diclofenac
225	Dahme, Bammelecke	20.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	n.n.	25	5	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	05.12.1999	n.n.	10	n.n.	n.n.	25	10	30	195	80	760	150	170
405	Teltowkanal, Wredebrücke	20.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	15	50	125	50	165	45	150
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	20.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	40	20	75	1110	210	540	265	400
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	20.06.2000	n.n.	10	n.n.	n.n.	130	20	70	255	190	545	175	140
420	Teltowkanal, Euegn-Kleine-Brücke	20.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	65	470	635	1055	340	750
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	20.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	105	20	70	544	790	1075	450	460
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	20.06.2000	n.n.	20	n.n.	n.n.	40	25	90	885	650	930	340	515
355	Kleiner Wannsee, Mitte	26.06.2000	n.n.	50	n.n.	n.n.	45	20	80	1180	830	950	335	520
345	Havel, Krughorn	26.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	15	<10	25	190	205	240	35	10
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	26.06.2000	n.n.	20	n.n.	n.n.	20	10	30	185	390	265	55	15
335	Havel, Höhe Großes Fenster	26.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	15	<10	15	170	245	240	40	10
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	26.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	25	10	30	275	275	275	55	15
325	Havel, Pichelsee	26.06.2000	n.n.	15	n.n.	n.n.	35	<10	20	355	320	480	65	20

Fortsetzung Tabelle G-1 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Fenofibrat	Fenoprofen	Gemfibrozil	Ibuprofen	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	20.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	05.12.1999	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	30	n.n.	360	140	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	20.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	1	5	n.n.	n.n.	10	n.n.	<30	n.n.	85	75	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	20.06.2000	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	280	385	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	20.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	355	185	n.n.
420	Teltowkanal, Euegn-Kleine-Brücke	20.06.2000	n.n.	n.n.	20	5	40	n.n.	15	65	n.n.	n.n.	n.n.	625	400	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	20.06.2000	n.n.	n.n.	15	5	n.n.	n.n.	15	40	n.n.	n.n.	n.n.	555	410	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	20.06.2000	n.n.	n.n.	15	5	n.n.	n.n.	15	45	n.n.	n.n.	n.n.	635	425	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	20	40	n.n.	n.n.	n.n.	615	545	n.n.
345	Havel, Krughorn	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	95	135	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	115	145	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	95	150	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	100	n.n.
325	Havel, Pichelsee	26.06.2000	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	225	185	n.n.

Tabelle G-2 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme September 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	NPS	AMDOPH	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Diclofenac
225	Dahme, Bammelecke	12.09.2000	n.n.	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	15	n.n.	30	2	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	11.09.2000	n.n.	1	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	85	n.n.	345	40	40
405	Teltowkanal, Wredebrücke	12.09.2000	n.n.	1	n.n.	n.n.	<2	10	40	55	50	270	65	75
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	45	155	120	355	180	260
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	12.09.2000	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	<10	25	150	80	420	100	100
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	<10	15	150	305	790	140	315
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	10	35	215	190	680	135	195
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	40	230	315	1060	215	385
355	Kleiner Wannsee, Mitte	18.09.2000	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	10	25	245	325	595	195	295
345	Havel, Krughorn	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	<10	10	330	280	360	65	15
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	<10	20	215	295	370	60	15
335	Havel, Höhe Großes Fenster	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	<10	10	160	295	345	50	15
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	<10	<10	135	230	300	45	20
325	Havel, Pichelsee	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	<10	<10	80	260	215	35	30

Fortsetzung Tabelle G-2 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme September 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Fenofibrat	Fenoprofen	Gemfibrozil	Ibuprofen	Ketoprofen	Meclofenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	10	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	11.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	115	35	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	15	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	105	145	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	15	n.n.	n.n.	35	n.n.	n.n.	n.n.	270	1310	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	170	355	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	25	30	n.n.	n.n.	55	n.n.	n.n.	n.n.	465	240	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	12.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	35	n.n.	n.n.	n.n.	345	140	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	25	45	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.	530	470	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	45	n.n.	n.n.	n.n.	285	405	n.n.
345	Havel, Krughorn	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	135	135	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	155	135	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	115	110	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	120	75	n.n.
325	Havel, Pichelsee	18.09.2000	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	95	80	n.n.

Tabelle G-3 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	NPS	AMDOPH	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Diclofenac
225	Dahme, Bammelecke	05.12.2000	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	40	3	1
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	20	n.n.	480	95	210
405	Teltowkanal, Wredebrücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	15	70	25	65	345	130	245
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	25	50	120	550	255	710
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	40	35	90	565	225	565
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	40	40	105	555	245	755
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	35	55	115	530	235	685
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	30	210	165	845	370	1030
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	45	130	145	975	305	760
345	Havel, Krughorn	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	<1	5	80	215	590	100	170
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	<1	10	100	205	565	105	195
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	30	220	545	100	245
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	25	210	530	105	310
325	Havel, Pichelsee	11.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	25	215	585	135	520

Fortsetzung Tabelle G-3 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Fenofibrat	Fenoprofen	Gemfibrozil	Ibuprofen	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	05.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	04.12.2000	n.n.	n.n.	10	13	<1	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	125	100	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	10	5	20	n.n.	n.n.	25	35	n.n.	n.n.	130	155	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	15	5	30	n.n.	n.n.	45	60	n.n.	n.n.	280	590	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	05.12.2000	n.n.	n.n.	15	5	20	n.n.	n.n.	30	50	n.n.	n.n.	225	920	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	05.12.2000	n.n.	n.n.	15	5	20	n.n.	n.n.	35	55	n.n.	n.n.	270	1255	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	05.12.2000	n.n.	n.n.	15	5	10	n.n.	n.n.	40	65	n.n.	n.n.	275	1715	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	11.12.2000	n.n.	n.n.	35	25	65	n.n.	n.n.	95	70	n.n.	n.n.	375	615	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.12.2000	n.n.	n.n.	30	12	7	n.n.	n.n.	60	70	n.n.	n.n.	325	1970	20
345	Havel, Krughorn	11.12.2000	n.n.	n.n.	7	10	n.n.	n.n.	n.n.	25	30	n.n.	n.n.	160	175	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.12.2000	n.n.	n.n.	5	7	n.n.	n.n.	n.n.	20	25	n.n.	n.n.	140	180	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.12.2000	n.n.	n.n.	7	10	<1	n.n.	n.n.	30	30	n.n.	n.n.	150	150	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.12.2000	n.n.	n.n.	10	55	3	n.n.	n.n.	35	30	n.n.	n.n.	155	130	n.n.
325	Havel, Pichelsee	11.12.2000	n.n.	n.n.	10	30	15	2	n.n.	45	45	n.n.	n.n.	190	170	n.n.

Tabelle G-4 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	13.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	120	255	n.n.	50	60	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	27.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	50	155	255	80	105	165	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	27.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	10	50	310	490	160	155	445	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	27.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	10	45	265	520	155	165	425	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	27.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	45	410	465	170	180	435	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	02.04.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	15	55	290	n.a.	130	175	515	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	27.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	50	420	575	210	215	640	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	10	40	370	745	210	210	220	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	19.03.2001	n.n.	10	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	125	365	265	75	95	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	160	395	270	90	100	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	19.03.2001	n.n.	10	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	115	385	265	75	90	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	19.03.2001	n.n.	10	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	95	330	250	65	95	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	19.03.2001	n.n.	8	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	95	355	260	70	100	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	20.03.2001	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	565	5	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-4 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	13.03.2001	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	19.03.2001	25	40	15	n.n.	n.n.	n.n.	20	50	n.n.	n.n.	n.n.	100	55	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	27.03.2001	40	25	20	35	n.n.	n.n.	50	50	35	n.n.	n.n.	135	115	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	27.03.2001	50	25	55	30	n.n.	5	80	70	45	n.n.	n.n.	225	235	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	27.03.2001	50	15	60	25	n.n.	5	60	80	60	n.n.	n.n.	265	370	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	27.03.2001	70	25	70	30	n.n.	n.n.	85	75	50	n.n.	n.n.	240	490	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	02.04.2001	60	55	70	40	n.n.	n.n.	80	120	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	170	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	27.03.2001	85	35	85	30	n.n.	5	95	110	55	n.n.	n.n.	340	1155	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	19.03.2001	80	30	65	n.n.	n.n.	n.n.	85	135	85	n.n.	n.n.	420	400	n.n.
345	Havel, Krughorn	19.03.2001	30	30	20	n.n.	n.n.	n.n.	40	55	n.n.	n.n.	n.n.	175	125	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	19.03.2001	30	25	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	70	n.n.	n.n.	n.n.	190	165	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	19.03.2001	40	35	15	n.n.	n.n.	n.n.	40	55	n.n.	n.n.	n.n.	215	130	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	19.03.2001	15	30	15	n.n.	n.n.	n.n.	35	50	n.n.	n.n.	n.n.	145	115	n.n.
325	Havel, Pichelsee	19.03.2001	30	75	10	25	n.n.	n.n.	40	45	n.n.	n.n.	n.n.	120	185	n.n.
305	Konradshöhe	20.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	385	n.n.

Tabelle G-5 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	19.06.01	n.n.	10	n.n.	n.n.	15	n.n.	5	n.n.	30	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	15.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	n.n.	10	100	400	n.n.	90	40	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	15	70	260	500	95	120	140	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	10	45	670	1150	170	300	565	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	50	280	650	100	190	230	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	15	50	270	800	180	190	290	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	25.06.01	n.n.	10	n.n.	n.n.	60	10	50	480	860	230	200	250	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	10	40	280	1080	220	210	360	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	15	60	510	1430	240	305	200	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	11.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	5	15	40	255	160	65	10	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.06.01	n.n.	10	n.n.	n.n.	35	10	20	80	380	190	110	20	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.06.01	n.n.	10	n.n.	n.n.	30	5	10	30	260	190	60	10	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.06.01	15	10	n.n.	n.n.	50	5	10	40	315	205	70	15	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	11.06.01	30	n.n.	n.n.	n.n.	45	5	10	70	420	210	85	35	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	20.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	5	n.n.	40	640	15	50	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-5 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	19.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	15.06.01	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	10	n.n.	n.n.	n.n.	150	70	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	19.06.01	5	n.n.	30	50	n.n.	n.n.	50	20	40	n.n.	n.n.	190	270	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	19.06.01	30	60	150	75	n.n.	n.n.	130	65	60	n.n.	n.n.	570	1930	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	19.06.01	10	10	50	n.n.	n.n.	n.n.	50	80	55	n.n.	n.n.	300	550	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	19.06.01	10	10	60	20	n.n.	n.n.	65	50	70	n.n.	n.n.	310	255	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	25.06.01	20	n.n.	45	50	n.n.	n.n.	90	30	35	n.n.	n.n.	300	310	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	19.06.01	10	80	50	20	n.n.	n.n.	90	35	110	n.n.	n.n.	490	165	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.06.01	25	65	55	n.n.	n.n.	n.n.	80	60	n.n.	n.n.	n.n.	630	610	n.n.
345	Havel, Krughorn	11.06.01	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	n.n.	n.n.	140	100	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.06.01	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	20	30	n.n.	n.n.	195	155	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	100	110	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.06.01	n.n.	10	5	n.n.	n.n.	n.n.	6	20	n.n.	n.n.	n.n.	125	130	n.n.
325	Havel, Pichelsee	11.06.01	10	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	15	20	n.n.	n.n.	n.n.	140	150	n.n.
305	Konradshöhe	20.06.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	210	n.n.

Tabelle G-6 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	11.09.01	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	10.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	10	40	190	1340	180	210	320	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	11.09.01	15	10	n.n.	n.n.	25	5	20	15	60	n.n.	20	25	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	11.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	15	50	315	740	180	160	350	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	11.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	20	70	320	660	230	190	250	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	11.09.01	10	n.n.	n.n.	n.n.	60	15	60	230	670	190	150	260	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	11.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	10	30	180	720	210	120	250	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	3.09.01	15	n.n.	n.n.	n.n.	30	20	65	160	1440	490	190	310	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	35	90	150	1700	1100	170	150	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	5	15	n.n.	430	235	45	n.n.	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	10	25	n.n.	490	260	56	n.n.	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	5	15	n.n.	440	260	45	n.n.	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	5	15	n.n.	460	275	45	n.n.	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	5	20	n.n.	630	320	55	10	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	4.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	55	645	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-6 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	11.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	10.09.01	25	120	50	30	n.n.	n.n.	90	150	n.n.	n.n.	n.n.	390	2700	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	11.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	30	30	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	11.09.01	30	60	40	70	n.n.	n.n.	120	55	50	n.n.	n.n.	250	970	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	11.09.01	25	115	50	30	n.n.	n.n.	80	90	40	n.n.	n.n.	240	3350	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	11.09.01	10	65	30	n.n.	n.n.	n.n.	60	40	50	n.n.	n.n.	240	630	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	11.09.01	n.n.	30	30	n.n.	n.n.	n.n.	60	40	40	n.n.	n.n.	240	180	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	3.09.01	15	15	40	50	n.n.	n.n.	110	60	100	n.n.	n.n.	470	320	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	3.09.01	n.n.	15	20	n.n.	n.n.	n.n.	80	60	100	n.n.	n.n.	590	590	n.n.
345	Havel, Krughorn	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	90	200	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	160	130	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	110	230	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	3.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	110	250	n.n.
325	Havel, Pichelsee	3.09.01	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	120	220	n.n.
305	Konradshöhe	4.09.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	430	n.n.

Tabelle G-7 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	10	10	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	5.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	370	n.n.	30	140	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	40	110	600	n.n.	110	470	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	100	550	90	100	270	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	25	80	310	30	80	180	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	25	170	590	120	110	350	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	160	660	90	100	390	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	40	180	790	150	130	520	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	25	270	720	120	100	410	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	10	60	390	220	40	160	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	10	80	500	200	50	180	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	5	90	360	170	40	160	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	80	310	170	40	150	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	10.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	5	90	340	140	40	180	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	11.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	200	10	3	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-7 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	4.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	5.12.01	20	50	10	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	n.n.	n.n.	n.n.	100	40	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	4.12.01	30	10	20	70	n.n.	n.n.	30	30	n.n.	n.n.	n.n.	290	240	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	4.12.01	20	10	20	40	n.n.	n.n.	20	30	n.n.	n.n.	n.n.	230	320	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	4.12.01	10	10	10	20	n.n.	n.n.	20	30	40	n.n.	n.n.	110	320	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	4.12.01	20	15	30	40	n.n.	n.n.	20	40	90	n.n.	n.n.	230	650	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	10.12.01	20	20	20	30	n.n.	n.n.	30	40	n.n.	n.n.	n.n.	240	310	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	10.12.01	20	20	40	70	n.n.	n.n.	40	40	120	n.n.	n.n.	310	190	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	10.12.01	20	15	30	30	n.n.	n.n.	30	40	100	n.n.	n.n.	200	320	n.n.
345	Havel, Krughorn	10.12.01	n.n.	20	10	n.n.	n.n.	n.n.	20	30	50	n.n.	n.n.	130	90	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	10.12.01	n.n.	15	15	n.n.	n.n.	n.n.	20	40	70	n.n.	n.n.	180	100	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	10.12.01	n.n.	20	15	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	50	n.n.	n.n.	120	70	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	10.12.01	n.n.	20	15	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	50	n.n.	n.n.	100	60	n.n.
325	Havel, Pichelsee	10.12.01	10	30	15	10	n.n.	n.n.	20	20	50	n.n.	n.n.	130	70	n.n.
305	Konradshöhe	11.12.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	160	n.n.

Tabelle G-8 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	5.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	45	n.n.	10	5	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	4.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	10	35	190	210	50	100	110	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	6.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5	5	30	10	40	n.n.	40	10	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	6.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5	5	40	120	300	80	140	280	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	6.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5	5	25	110	250	70	120	210	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	6.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	10	35	140	300	110	130	290	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	6.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	10	35	150	280	110	140	330	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	10	35	340	700	190	160	560	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	20	110	310	120	80	140	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	5	70	160	110	30	70	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	5	50	190	110	10	60	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	5	60	160	120	25	60	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	5	50	140	140	30	60	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	5	50	140	100	25	50	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	12.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	5	n.n.	30	120	10	5	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-8 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	5.3.2002	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	4.3.2002	15	5	80	10	n.n.	n.n.	10	30	n.n.	n.n.	n.n.	90	2420	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	6.3.2002	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	15	40	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	6.3.2002	20	5	20	40	n.n.	n.n.	15	50	n.n.	n.n.	n.n.	130	260	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	6.3.2002	15	5	20	20	n.n.	n.n.	10	30	n.n.	n.n.	n.n.	110	300	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	6.3.2002	20	10	30	25	n.n.	n.n.	15	40	n.n.	n.n.	n.n.	130	450	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	6.3.2002	20	10	50	20	n.n.	n.n.	15	40	n.n.	n.n.	n.n.	110	900	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	11.3.2002	30	30	50	40	n.n.	n.n.	40	50	90	n.n.	n.n.	220	380	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	11.3.2002	20	15	30	n.n.	n.n.	n.n.	15	50	30	n.n.	n.n.	150	650	n.n.
345	Havel, Krughorn	11.3.2002	15	25	10	5	n.n.	n.n.	5	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	90	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	11.3.2002	10	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	10	20	n.n.	n.n.	n.n.	40	80	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	11.3.2002	10	30	10	10	n.n.	n.n.	5	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	80	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	11.3.2002	15	35	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	100	n.n.
325	Havel, Pichelsee	11.3.2002	10	25	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	25	70	n.n.
305	Konradshöhe	12.3.2002	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	90	n.n.

Tabelle G-9 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
225	Dahme, Bammelecke	27.6.2002	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	24.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	40	440	n.n.	40	110	n.n.	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	40	120	100	1460	200	190	1580	n.n.	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	15	45	50	700	80	90	290	n.n.	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	35	100	90	720	120	110	340	n.n.	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	15	45	60	1280	310	130	750	n.n.	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	20	80	70	1340	410	110	750	n.n.	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	30	90	90	1090	260	130	820	n.n.	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	20	60	140	1070	240	130	440	n.n.	n.n.
345	Havel, Krughorn	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	5	10	n.n.	240	170	15	10	n.n.	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	5	20	n.n.	330	200	30	40	n.n.	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	5	10	n.n.	240	160	15	20	n.n.	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	240	170	15	15	n.n.	n.n.
325	Havel, Pichelsee	17.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	300	240	25	50	n.n.	n.n.
305	Konradshöhe	18.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	550	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle G-9 Konzentrationen in den Oberflächengewässern, Probenahme Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Standort	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
225	Dahme, Bammelecke	27.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	5	40	n.n.
401	Britzer Zweigkanal, an der Meßstation	24.6.2002	n.n.	5	10	n.n.	n.n.	n.n.	15	30	n.n.	n.n.	n.n.	40	70	n.n.
405	Teltowkanal, Wredebrücke	27.6.2002	15	5	100	90	n.n.	n.n.	90	30	n.n.	n.n.	n.n.	250	820	n.n.
410	Teltowkanal, Buschkrugbrücke	27.6.2002	10	5	15	n.n.	n.n.	n.n.	20	30	n.n.	n.n.	n.n.	120	500	n.n.
415	Teltowkanal, unterh. Hafen Steglitz	27.6.2002	10	30	25	n.n.	n.n.	n.n.	25	60	n.n.	n.n.	n.n.	120	1600	n.n.
420	Teltowkanal, Eugen-Kleine-Brücke	27.6.2002	10	30	30	n.n.	n.n.	n.n.	60	40	n.n.	n.n.	n.n.	220	1120	n.n.
430	Teltowkanal, Schleuse Klein-Machnow	27.6.2002	15	20	30	n.n.	n.n.	n.n.	60	50	n.n.	n.n.	n.n.	260	1410	n.n.
(425)430	Teltowkanal, Nathanbrücke	17.6.2002	10	15	30	20	n.n.	n.n.	50	50	n.n.	n.n.	n.n.	210	150	n.n.
355	Kleiner Wannsee, Mitte	17.6.2002	15	30	30	n.n.	9	n.n.	40	60	n.n.	n.n.	n.n.	130	150	n.n.
345	Havel, Krughorn	17.6.2002	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	n.n.	n.n.	n.n.	25	100	n.n.
350	Großer Wannsee, vor Strandbad	17.6.2002	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	35	n.n.	n.n.	n.n.	35	110	n.n.
335	Havel, Höhe Großes Fenster	17.6.2002	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	30	n.n.	n.n.	n.n.	25	90	n.n.
330	Havel, Höhe Grunewaldturm	17.6.2002	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	n.n.	n.n.	n.n.	25	100	n.n.
325	Havel, Pichelsee	17.6.2002	n.n.	10	5	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	n.n.	n.n.	n.n.	30	140	n.n.
305	Konradshöhe	18.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	260	n.n.

Anhang - H Konzentrationen in den Wasserwerken

Tabelle H-1 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen	Gemfibrozil
Beelitzhof	06	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<1	20	820	35	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Jungfernheide	10	04.12.2000	n.n.	<1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	100	495	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kladow	12	04.12.2000	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	1	2	n.n.	930	25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	565	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	04.12.2000	n.n.	<1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	140	2455	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1000	70	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	<1	n.n.	75	90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1685	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	04.12.2000	n.n.	n.n.	5	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	35	60	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-1 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Ibuprofen	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	06	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	215	n.n.	n.n.	n.n.	30	30	n.n.
Jungfernheide	10	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	100	n.n.	n.n.	n.n.	75	25	n.n.
Kladow	12	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	20	n.n.
Spandau	19	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	40	n.n.
Tegel	29	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	210	n.n.	n.n.	n.n.	120	30	n.n.
Tiefwerder	34	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	425	n.n.	n.n.	n.n.	25	60	n.n.
Friedrichshagen	61	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	125	n.n.	n.n.	n.n.	15	15	n.n.
Kaulsdorf	66	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	245	n.n.	n.n.	n.n.	20	15	n.n.
Stolpe	71	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	65	n.n.	n.n.	n.n.	10	130	n.n.
Wuhlheide	77	04.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	140	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.

Tabelle H-2 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	06	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	15	n.n.	20	600	55	n.n.	n.n.	n.n.
Jungfernheide	10	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	340	5	n.n.	n.n.	n.n.
Kladow	12	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1160	25	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	450	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	85	1610	10	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	460	60	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	n.n.	n.n.	40	185	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	960	9	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	25	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-2 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	06	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	95	n.n.	n.n.	n.n.	25	90	n.n.
Jungfernheide	10	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	60	20	n.n.
Kladow	12	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	25	40	n.n.
Spandau	19	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	40	n.n.
Tegel	29	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	90	20	n.n.
Tiefwerder	34	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	90	n.n.	n.n.	n.n.	20	75	n.n.
Friedrichshagen	61	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	n.n.
Johannisthal	64	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	n.n.	n.n.	n.n.	20	30	n.n.
Kaulsdorf	66	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.	<1
Stolpe	71	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	10	185	n.n.
Wuhlheide	77	19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.

Tabelle H-3 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	06	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	20	535	40	n.n.	n.n.	n.n.
Jungfernheide	10	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	345	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kladow	12	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	750	30	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	630	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	1615	15	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	630	50	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	10	n.n.	n.n.	50	90	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1350	5	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-3 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	06	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.	55	25	n.n.
Jungfernheide	10	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	80	15	n.n.
Kladow	12	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	45	15	n.n.
Spandau	19	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	40	n.n.
Tegel	29	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	120	20	n.n.
Tiefwerder	34	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	55	n.n.	n.n.	n.n.	45	55	n.n.
Friedrichshagen	61	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	45	10	n.n.
Johannisthal	64	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	55	n.n.	n.n.	n.n.	45	10	n.n.
Kaulsdorf	66	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.
Stolpe	71	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	130	n.n.
Wuhlheide	77	21.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.

Tabelle H-4 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	06	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	5	n.n.	15	1000	30	n.n.	n.n.	n.n.
Jungfernheide	10	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	100	280	10	n.n.	n.n.	n.n.
Kladow	12	10.09.2001	n.n.	8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	840	60	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	730	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	90	1600	5	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	990	60	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	2	n.n.	n.n.	60	100	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1430	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	90	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-4 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	06	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	25	20	n.n.
Jungfernheide	10	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	50	25	n.n.
Kladow	12	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	30	40	n.n.
Spandau	19	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	40	n.n.
Tegel	29	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	90	10	n.n.
Tiefwerder	34	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.	30	100	n.n.
Friedrichshagen	61	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.
Johannisthal	64	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	10	190	n.n.
Wuhlheide	77	10.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.

Tabelle H-5 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	06	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	5	n.n.	30	400	40	n.n.	n.n.	n.n.
Kladow	12	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	5	n.n.	n.n.	530	40	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	460	10	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	100	1150	20	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	n.n.	n.n.	440	50	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	11.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	800	10	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	70	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-5 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	06	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	n.n.	n.n.	30	40	n.n.
Kladow	12	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	n.n.
Spandau	19	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	30	n.n.
Tegel	29	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	80	20	n.n.
Tiefwerder	34	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.	30	40	n.n.
Friedrichshagen	61	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	30	5	n.n.
Kaulsdorf	66	11.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.
Stolpe	71	10.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	15	100	n.n.
Wuhlheide	77	13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	40	10	n.n.

Tabelle H-6 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	6	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	5	n.n.	30	400	40	10	n.n.	n.n.
Kladow	12	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1030	60	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	400	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	1600	20	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	500	40	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	750	10	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	30	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-6 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	6	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	n.n.	n.n.	30	80	n.n.
Kladow	12	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	n.n.
Spandau	19	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	50	n.n.
Tegel	29	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	n.n.	n.n.	70	60	n.n.
Tiefwerder	34	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	n.n.	n.n.	n.n.	20	70	n.n.
Friedrichshagen	61	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	n.n.
Kaulsdorf	66	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10	n.n.
Stolpe	71	11.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	10	180	n.n.
Wuhlheide	77	12.03.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	25	20	n.n.

Tabelle H-7 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Beelitzhof	6	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	7	n.n.	20	400	50	5	n.n.	n.n.
Kladow	12	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	540	70	n.n.	n.n.	n.n.
Spandau	19	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	530	15	n.n.	n.n.	n.n.
Tegel	29	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	1750	40	n.n.	n.n.	n.n.
Tiefwerder	34	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	550	80	n.n.	n.n.	n.n.
Friedrichshagen	61	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.
Kaulsdorf	66	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.
Stolpe	71	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	470	20	n.n.	n.n.	n.n.
Wuhlheide	77	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle H-7 Konzentrationen in den Wasserwerken, Beprobung Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Wasserwerk	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Beelitzhof	6	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	20	40	n.n.
Kladow	12	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	20	50	n.n.
Spandau	19	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	80	n.n.
Tegel	29	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.n.	70	60	n.n.
Tiefwerder	34	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	n.n.	n.n.	n.n.	20	100	n.n.
Friedrichshagen	61	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	20	50	n.n.
Kaulsdorf	66	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	50	n.n.
Stolpe	71	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	260	n.n.
Wuhlheide	77	13.06.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	15	40	n.n.

Anhang - I Konzentrationen in den Klärwerken

Tabelle I-1 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen	Gemfibrozil
Ruhleben	04.12.2000	55	n.n.	n.n.	n.n.	55	n.n.	n.n.	1645	1180	445	2200	n.n.	n.n.	50
Stahnsdorf	02.12.2000	70	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2335	410	695	2885	n.n.	n.n.	125
Schönerlinde	02.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	75	n.n.	n.n.	3335	1070	465	2715	n.n.	n.n.	55
Waßmannsdorf	03.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	85	n.n.	n.n.	1685	485	520	2610	n.n.	n.n.	65
Falkenberg	02.12.2000	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3160	465	650	2375	n.n.	n.n.	90

Fortsetzung Tabelle I-1 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Dezember 2000, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gentisinsäure	Ibuprofen	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	04.12.2000	n.n.	65	230	n.n.	25	195	345	295	n.n.	n.n.	740	290	n.n.
Stahnsdorf	02.12.2000	n.n.	105	545	n.n.	n.n.	270	4480	260	n.n.	n.n.	845	460	n.n.
Schönerlinde	02.12.2000	n.n.	n.n.	75	n.n.	n.n.	110	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	800	520	n.n.
Waßmannsdorf	03.12.2000	n.n.	55	320	n.n.	n.n.	135	665	210	n.n.	n.n.	750	750	n.n.
Falkenberg	02.12.2000	n.n.	175	160	n.n.	n.n.	170	145	n.n.	465	n.n.	945	450	n.n.

Tabelle I-2 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Ruhleben	19./20.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	155	n.n.	n.n.	400	1530	1670	310	1850	n.n.	n.n.
Stahnsdorf	19./20.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	670	2880	1150	660	3800	n.n.	n.n.
Schönerlinde	19./20.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	660	3640	2050	490	3700	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	18./19.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	1060	1920	1200	540	2790	n.n.	n.n.
Falkenberg	19./20.03.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	150	n.n.	n.n.	700	2640	415	400	2110	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-2 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung März 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	19./20.03.2001	n.n.	250	80	240	n.n.	n.n.	330	n.n.	275	330	n.n.	660	545	n.n.
Stahnsdorf	19./20.03.2001	50	350	220	715	n.n.	20	630	735	100	470	n.n.	1315	1160	n.n.
Schönerlinde	19./20.03.2001	n.n.	n.n.	370	130	n.n.	n.n.	285	n.n.	n.n.	185	n.n.	960	530	n.n.
Waßmannsdorf	18./19.03.2001	n.n.	65	240	400	n.n.	20	320	300	280	130	n.n.	1145	2000	n.n.
Falkenberg	19./20.03.2001	50	825	225	150	n.n.	15	350	n.n.	n.n.	570	n.n.	740	575	n.n.

Tabelle I-3 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Ruhleben	19./20.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	240	n.n.	n.n.	560	2300	750	360	1740	n.n.	n.n.
Schönerlinde	19./20.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	210	n.n.	n.n.	280	3200	990	310	1520	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	18./19.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	230	n.n.	n.n.	910	2480	410	400	1940	n.n.	n.n.
Falkenberg	19./20.06.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	85	n.n.	n.n.	2630	3850	250	610	1900	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-3 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Juni 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	19./20.06.2001	n.n.	55	130	190	n.n.	n.n.	440	80	140	n.n.	n.n.	690	250	n.n.
Schönerlinde	19./20.06.2001	n.n.	130	170	60	n.n.	n.n.	300	70	90	n.n.	n.n.	930	480	n.n.
Waßmannsdorf	18./19.06.2001	80	40	220	260	n.n.	n.n.	270	90	180	n.n.	n.n.	1010	1250	n.n.
Falkenberg	19./20.06.2001	100	120	310	100	n.n.	20	500	50	100	n.n.	n.n.	1060	490	n.n.

Tabelle I-4 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Ruhleben	8./9.9.2001	n.n.	n.n.	n.n.	40	110	n.n.	n.n.	80	1680	700	170	970	n.n.	n.n.
Schönerlinde	8./9.9.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	110	n.n.	n.n.	670	2930	850	360	1080	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	8./9.9.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	n.n.	n.n.	240	2270	540	390	1480	n.n.	n.n.
Falkenberg	7./8.9.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	n.n.	n.n.	350	3960	340	410	830	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-4 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung September 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	8./9.9.2001	n.n.	10	50	80	n.n.	n.n.	270	70	110	n.n.	n.n.	450	370	n.n.
Schönerlinde	8./9.9.2001	60	110	140	100	n.n.	n.n.	350	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	460	550	n.n.
Waßmannsdorf	8./9.9.2001	50	20	150	330	n.n.	n.n.	280	290	110	n.n.	n.n.	670	5500	n.n.
Falkenberg	7./8.9.2001	80	680	100	120	n.n.	n.n.	500	210	n.n.	n.n.	n.n.	560	600	n.n.

Tabelle I-5 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Ruhleben	13./14.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	55	n.n.	n.n.	640	2500	590	240	1150	n.n.	n.n.
Stahnsdorf	12./13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	n.n.	n.n.	570	5080	280	330	1960	n.n.	n.n.
Schönerlinde	13./14.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1280	4150	540	290	1830	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	12./13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	730	2860	320	350	2030	n.n.	n.n.
Falkenberg	12./13.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	840	5070	120	340	1520	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-5 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Dezember 2001, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	13./14.12.2001	40	50	80	180	n.n.	n.n.	210	n.n.	510	100	n.n.	700	210	n.n.
Stahnsdorf	12./13.12.2001	40	20	150	430	n.n.	n.n.	190	50	520	n.n.	n.n.	800	260	n.n.
Schönerlinde	13./14.12.2001	60	220	280	120	n.n.	n.n.	180	n.n.	n.n.	180	n.n.	870	410	n.n.
Waßmannsdorf	12./13.12.2001	80	20	270	320	n.n.	n.n.	150	200	550	n.n.	n.n.	730	390	n.n.
Falkenberg	12./13.12.2001	130	290	170	120	n.n.	n.n.	200	n.n.	310	460	n.n.	900	310	n.n.

Tabelle I-6 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Stahnsdorf	10./11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	n.a.	3560	370	320	2310	n.n.	n.n.
Schönerlinde	11./12.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	690	3080	440	270	1980	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	11./12.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	n.n.	n.n.	n.a.	2820	380	390	2380	n.n.	n.n.
Falkenberg	10./11.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	70	n.n.	n.n.	920	3270	100	310	1530	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-6 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung März 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Stahnsdorf	10./11.3.2002	120	20	480	360	n.n.	n.n.	250	50	390	170	n.n.	1120	320	n.n.
Schönerlinde	11./12.3.2002	100	120	230	120	n.n.	n.n.	170	110	n.n.	n.n.	n.n.	1070	330	n.n.
Waßmannsdorf	11./12.3.2002	90	30	240	360	n.n.	n.n.	150	70	460	n.n.	n.n.	1270	1860	n.n.
Falkenberg	10./11.3.2002	160	160	190	120	n.n.	n.n.	300	n.n.	180	220	n.n.	1090	270	n.n.

Tabelle I-7 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
Ruhleben	10./11.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	110	n.n.	n.n.	160	2070	1000	330	2750	n.n.	n.n.
Stahnsdorf	10./11.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	170	n.n.	n.n.	230	2690	350	410	2160	n.n.	n.n.
Schönerlinde	11./12.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	390	4700	600	480	4040	n.n.	n.n.
Waßmannsdorf	9./10.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80	n.n.	n.n.	300	2690	370	490	2490	n.n.	n.n.
Falkenberg	10./11.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	110	n.n.	n.n.	560	3830	n.n.	540	2770	n.n.	n.n.
Münchehofe	9./10.6.2002	n.n.	150	n.n.	n.n.	160	n.n.	n.n.	610	3170	n.n.	660	3480	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle I-7 Konzentrationen in den Klärwerken, Beprobung Juni 2002, Konzentration in ng/L

Probe	Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
Ruhleben	10./11.6.2002	n.n.	80	40	110	n.n.	n.n.	240	50	n.n.	n.n.	n.n.	620	250	n.n.
Stahnsdorf	10./11.6.2002	n.n.	n.n.	80	130	n.n.	n.n.	120	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	800	310	n.n.
Schönerlinde	11./12.6.2002	40	70	160	80	n.n.	n.n.	180	90	n.n.	n.n.	n.n.	1150	440	n.n.
Waßmannsdorf	9./10.6.2002	n.n.	n.n.	100	190	30	n.n.	150	60	n.n.	n.n.	n.n.	820	460	n.n.
Falkenberg	10./11.6.2002	90	310	130	70	n.n.	n.n.	260	n.n.	n.n.	650	n.n.	670	360	n.n.
Münchehofe	9./10.6.2002	50	370	170	70	n.n.	n.n.	150	90	n.n.	470	n.n.	930	390	n.n.

Anhang - J Konzentrationen an den Messstellen 111, 161 und 421 sowie Frachten an der Messstelle 111

Tabelle J-1 Konzentrationen an der Messstelle 111 in ng/L, 24h Mischproben

Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
2./3.09.2001	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.
6./7.10.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	10	5	n.n.	n.n.
5./6.11.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	10	10	n.n.	n.n.
3./4.1.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	n.n.	10	20	n.n.	n.n.
6./7.2.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.
4./5.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	n.n.	10	20	n.n.	n.n.
1./2.4.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
9./10.5.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
30.5./1.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle J-1 Konzentrationen an der Messstelle 111 in ng/L, 24h Mischproben

Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propiphenazon	Tolfenaminsäure
2./3.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	5	30	n.n.
6./7.10.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	n.n.
5./6.11.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	20	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	20	10	n.n.
3./4.1.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.
6./7.2.2002	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.
4./5.3.2002	n.n.	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.
1./2.4.2002	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	20	n.n.
9./10.5.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	25	30	n.n.
30.5./1.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	10	30	n.n.

Tabelle J-2 Konzentrationen an der Messstelle 161 in ng/L, 24h Mischproben

Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
6./7.09.2001	10	n.n.	n.n.	n.n.	15	10	30	15	640	390	60	15	n.n.	n.n.
8./9.10.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	5	10	20	160	40	30	40	n.n.	n.n.
3./4.11.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	10	40	290	50	30	20	n.n.	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	5	5	60	230	40	25	50	n.n.	n.n.
3./4.1.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	170	100	40	40	n.n.	n.n.
8./9.2.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	170	40	25	100	n.n.	n.n.
3./4.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50	130	n.n.	25	70	n.n.	n.n.
3./4.4.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	210	n.n.	40	5	n.n.	n.n.
1./2.5.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	170	50	40	20	n.n.	n.n.
30.5./1.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	20	270	50	30	50	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle J-2 Konzentrationen an der Messstelle 161 in ng/L, 24h Mischproben

Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propyphenazon	Tolfenaminsäure
6./7.09.2001	n.n.	1	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	140	250	n.n.
8./9.10.2001	n.n.	15	5	n.n.	n.n.	n.n.	10	45	n.n.	n.n.	n.n.	30	50	n.n.
3./4.11.2001	n.n.	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	10	40	n.n.	n.n.	n.n.	70	40	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	20	10	n.n.	n.n.	n.n.	10	25	n.n.	n.n.	n.n.	50	30	n.n.
3./4.1.2002	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.	n.n.	n.n.	15	60	n.n.
8./9.2.2002	n.n.	10	10	n.n.	n.n.	n.n.	5	25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.
3./4.3.2002	n.n.	20	5	n.n.	n.n.	n.n.	5	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	90	n.n.
3./4.4.2002	n.n.	15	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	40	n.n.
1./2.5.2002	n.n.	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5	20	n.n.	n.n.	n.n.	25	50	n.n.
30.5./1.6.2002	n.n.	5	5	n.n.	n.n.	n.n.	5	40	n.n.	n.n.	n.n.	40	60	n.n.

Tabelle J-3 Konzentrationen an der Messstelle 421 in ng/L, 24h Mischproben

Probenahme	2,4-D	Bentazon	Dichlorprop	MCPA	Mecoprop	o,p´-DDA	p,p´-DDA	Bezafibrat	Carbamazepin	AMDOPH	Clofibrinsäure	Diclofenac	Fenofibrat	Fenoprofen
6./7.09.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60	30	70	80	1290	1000	170	200	n.n.	n.n.
2./3.10.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	30	150	290	50	80	110	n.n.	n.n.
3./4.11.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	15	30	140	1200	70	100	90	n.n.	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15	10	15	120	180	50	80	160	n.n.	n.n.
3./4.1.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	10	20	160	140	50	180	160	n.n.	n.n.
8./9.2.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	45	180	430	100	110	970	n.n.	n.n.
4./5.3.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	40	430	280	90	130	330	n.n.	n.n.
2./3.4.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	35	120	450	100	140	100	n.n.	n.n.
1./2.5.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	10	30	70	710	330	210	250	n.n.	n.n.
30.5./1.6.2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	15	60	140	1010	260	150	690	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle J-3 **Konzentrationen an der Messstelle 421 in ng/L, 24h Mischproben**

Probenahme	Gemfibrozil	Ibuprofen	Indometacin	Ketoprofen	Meclufenaminsäure	Mefenaminsäure	Naproxen	NPS	Oxazepam	Pentoxifyllin	Phenacetin	Primidon	Propyphenazon	Tolfenaminsäure
6./7.09.2001	n.n.	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	70	60	n.n.	n.n.	n.n.	460	740	n.n.
2./3.10.2001	10	20	15	n.n.	n.n.	n.n.	30	50	n.n.	n.n.	n.n.	70	240	n.n.
3./4.11.2001	10	15	20	20	n.n.	n.n.	20	40	n.n.	n.n.	n.n.	140	140	n.n.
5./6.12.2001	n.n.	10	20	20	n.n.	n.n.	15	40	n.n.	n.n.	n.n.	100	320	n.n.
3./4.1.2002	15	10	15	20	n.n.	n.n.	15	35	n.n.	n.n.	n.n.	70	70	n.n.
8./9.2.2002	20	15	25	20	n.n.	n.n.	15	135	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	170	n.n.
4./5.3.2002	20	20	80	10	n.n.	n.n.	15	40	30	n.n.	n.n.	n.n.	2040	n.n.
2./3.4.2002	n.n.	15	20	n.n.	n.n.	n.n.	15	100	n.n.	n.n.	n.n.	130	110	n.n.
1./2.5.2002	n.n.	20	15	15	n.n.	n.n.	30	40	n.n.	n.n.	n.n.	230	170	n.n.
30.5./1.6.2002	10	20	20	n.n.	n.n.	n.n.	40	60	n.n.	n.n.	n.n.	190	370	n.n.

Tabelle J-4 Frachten an der Messstelle 111 in g/d, 24h Mischproben

Probenahme	AMDOPH	Carbamazepin	Clofibrinsäure	Diclofenac	Ibuprofen	Mecoprop	NPS	Primidon	Propyphenazon
2./3.09.2001	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	n.n.	1	1	3
6./7.10.2001	n.n.	31	6	3	n.n.	6	12	6	3
5./6.11.2001	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10	10
5./6.12.2001	n.n.	31	6	6	6	n.n.	13	13	6
3./4.1.2002	n.n.	40	7	13	n.n.	n.n.	13	n.n.	13
6./7.2.2002	n.n.	54	n.n.	16	11	n.n.	16	16	21
4./5.3.2002	n.n.	62	12	25	19	n.n.	12	12	50
1./2.4.2002	n.n.	35	n.n.	n.n.	9	n.n.	n.n.	13	17
9./10.5.2002	66	29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	18	22
30.5./1.6.2002	n.n.	26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13	6	19
Median	-	31	1	2	-	-	12	11	15
Mittelwert	7	33	3	6	4	1	8	10	17

Anhang - K Frachten in den Oberflächengewässern

Tabelle K-1 Frachten an AMDOPH in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	502	142	156	189	n.a.
Sep 00	n.n.	130	63	489	404	n.a.
Dez 00	n.n.	71	15	448	425	n.a.
Mrz 01	n.n.	119	30	1474	1408	1201
Jun 01	n.n.	179	48	305	357	341
Sep 01	n.n.	250	125	154	173	216
Dez 01	n.n.	75	24	893	539	206
Mrz 02	n.n.	110	-14	1118	1028	395
Jun 02	n.n.	254	45	370	477	546
Median	-	130	45	448	425	368
Mittelwert	-	188	53	601	556	484

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-2 Frachten an Bezafibrat in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sep 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Dez 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mrz 01	n.n.	266	53	695	515	n.n.
Jun 01	n.n.	373	103	76	119	n.n.
Sep 01	n.n.	215	17	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	134	55	243	347	n.n.
Mrz 02	n.n.	150	-13	712	514	n.n.
Jun 02	n.n.	43	26	n.n.	n.n.	n.n.
Median	-	182	40	160	233	-
Mittelwert	-	197	40	288	249	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-3 Frachten an Carbamazepin in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	9	684	163	183	284	n.a.
Sep 00	34	466	115	629	334	n.a.
Dez 00	35	326	101	1229	1157	n.a.
Mrz 01	122	n.a.	107	2030	1923	85
Jun 01	17	669	288	485	715	21
Sep 01	n.n.	858	194	281	340	18
Dez 01	84	551	147	1582	1310	51
Mrz 02	239	281	-36	1627	1439	99
Jun 02	18	829	200	522	596	40
Median	34	610	147	629	715	46
Mittelwert	62	583	142	952	900	52

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-4 Frachten an Clofibrinsäure in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	2	286	57	27	38	n.a.
Sep 00	2	93	38	114	54	n.a.
Dez 00	3	145	32	208	267	n.a.
Mrz 01	27	160	30	417	379	11
Jun 01	9	156	61	124	145	8
Sep 01	n.n.	143	19	29	30	n.n.
Dez 01	17	84	20	162	154	10
Mrz 02	53	140	-9	305	257	33
Jun 02	n.n.	68	24	33	50	n.n.
Median	3	143	30	124	145	9
Mittelwert	13	142	30	158	153	10

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-5 Frachten an Diclofenac in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	293	89	8	12	n.a.
Sep 00	n.n.	134	57	26	47	n.a.
Dez 00	1	422	79	354	1029	n.a.
Mrz 01	n.n.	472	32	528	542	n.n.
Jun 01	n.n.	194	40	19	60	27
Sep 01	n.n.	298	17	n.n.	5	n.n.
Dez 01	17	326	84	649	694	3
Mrz 02	27	331	-16	712	514	16
Jun 02	n.n.	464	82	22	99	n.n.
Median	-	326	57	26	99	2
Mittelwert	5	326	51	258	333	8

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-6 Frachten an Gemfibrozil in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	10	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Sep 00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Dez 00	n.n.	9	3	15	20	n.a.
Mrz 01	n.n.	55	11	167	163	n.n.
Jun 01	n.n.	16	5	n.n.	17	n.n.
Sep 01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	17	4	n.n.	39	n.n.
Mrz 02	n.n.	20	-2	153	103	n.n.
Jun 02	n.n.	9	3	n.n.	n.n.	n.n.
Median	-	13	3	-	20	-
Mittelwert	-	17	3	48	49	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-7 Frachten an Ibuprofen in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	3	2	4	3	n.a.
Sep 00	n.n.	14	4	n.n.	31	n.a.
Dez 00	n.n.	3	1	21	59	n.a.
Mrz 01	n.n.	50	4	167	406	n.n.
Jun 01	n.n.	n.n.	13	19	17	n.n.
Sep 01	n.n.	36	2	n.n.	8	n.n.
Dez 01	n.n.	17	3	81	116	n.n.
Mrz 02	106	10	-2	254	257	66
Jun 02	n.n.	12	6	11	20	n.n.
Median	-	12	3	19	31	-
Mittelwert	12	16	4	62	102	11

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-8 Frachten an Indometacin in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sep 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Dez 00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mrz 01	n.n.	64	9	111	54	n.n.
Jun 01	n.n.	35	11	n.n.	17	n.n.
Sep 01	n.n.	36	2	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	17	6	41	58	n.n.
Mrz 02	n.n.	50	-3	102	103	n.n.
Jun 02	n.n.	19	6	n.n.	10	n.n.
Median	-	35	6	20	36	-
Mittelwert	-	37	5	42	40	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-9 Frachten an Ketoprofen in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355	345	325	305
Jun 00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Sep 00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Dez 00	n.n.	6	1	n.n.	30	n.a.
Mrz 01	n.n.	37	n.n.	n.n.	135	n.n.
Jun 01	n.n.	39	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sep 01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	25	6	n.n.	39	n.n.
Mrz 02	n.n.	20	n.n.	51	103	n.n.
Jun 02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Median	-	6	-	-	-	-
Mittelwert	-	14	1	6	34	-

Tabelle K-10 Frachten an Mecoprop in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	67	8	11	21	n.a.
Sep 00	n.n.	24	5	70	39	n.a.
Dez 00	n.n.	6	1	21	10	n.a.
Mrz 01	n.n.	27	4	111	54	n.n.
Jun 01	9	47	16	48	77	11
Sep 01	n.n.	95	3	10	11	n.n.
Dez 01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Mrz 02	n.n.	5	-1	102	51	16
Jun 02	n.n.	19	15	54	40	n.n.
Median	-	24	4	48	39	-
Mittelwert	1	32	6	47	34	5

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-11 Frachten an Naproxen in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	25	7	n.n.	n.n.	n.a.
Sep 00	n.n.	24	9	n.n.	16	n.a.
Dez 00	n.n.	25	6	52	89	n.a.
Mrz 01	n.n.	73	12	222	217	n.n.
Jun 01	n.n.	70	16	n.n.	26	n.n.
Sep 01	n.n.	72	9	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	25	6	81	77	n.n.
Mrz 02	n.n.	15	-2	51	n.n.	n.n.
Jun 02	n.n.	37	7	22	20	n.n.
Median	-	25	7	22	20	-
Mittelwert	-	41	8	48	49	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-12 Frachten an NPS in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	30	346	202	145	210	n.a.
Sep 00	17	147	47	577	124	n.a.
Dez 00	13	34	13	167	49	n.a.
Mrz 01	109	110	19	306	244	n.n.
Jun 01	6	23	12	38	34	n.n.
Sep 01	16	48	7	20	14	n.n.
Dez 01	34	33	8	122	77	n.n.
Mrz 02	159	40	-6	203	154	n.n.
Jun 02	11	31	11	65	60	n.n.
Median	17	40	12	145	77	-
Mittelwert	44	90	35	182	107	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-13 Frachten an o,p´-DDA in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	13	3	n.n.	n.n.	n.a.
Sep 00	n.n.	7	2	n.n.	n.n.	n.a.
Dez 00	n.n.	6	1	n.n.	n.n.	n.a.
Mrz 01	n.n.	14	1	n.n.	n.n.	n.n.
Jun 01	n.n.	8	3	10	9	n.n.
Sep 01	n.n.	12	4	3	3	n.n.
Dez 01	n.n.	8	2	20	19	n.n.
Mrz 02	n.n.	10	-1	n.n.	n.n.	n.n.
Jun 02	n.n.	12	4	11	n.n.	n.n.
Median	-	10	2	-	-	-
Mittelwert	-	10	2	5	3	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-14 Frachten an p,p´-DDA in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	45	14	19	12	n.a.
Sep 00	2	24	5	17	n.n.	n.a.
Dez 00	n.n.	22	5	10	n.n.	n.a.
Mrz 01	n.n.	50	6	n.n.	n.n.	n.n.
Jun 01	3	39	12	29	17	3
Sep 01	3	36	10	10	11	n.n.
Dez 01	n.n.	25	5	41	19	n.n.
Mrz 02	27	35	-2	51	51	16
Jun 02	n.n.	49	11	22	n.n.	n.n.
Median	-	36	6	19	11	-
Mittelwert	4	36	7	22	12	3

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-15 Frachten an Oxazepam in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Sep 00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.
Dez 00	n.n.	40	7	62	89	n.a.
Mrz 01	n.n.	n.n.	12	n.n.	n.n.	n.n.
Jun 01	n.n.	27	n.n.	38	n.n.	n.n.
Sep 01	n.n.	48	11	n.n.	n.n.	n.n.
Dez 01	n.n.	n.n.	20	203	193	n.n.
Mrz 02	n.n.	n.n.	-3	n.n.	n.n.	n.n.
Jun 02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Median	-	-	-	-	-	-
Mittelwert	-	13	5	34	31	-

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-16 Frachten an Primidon in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	n.n.	353	105	72	133	n.a.
Sep 00	17	237	55	236	148	n.a.
Dez 00	17	169	34	333	376	n.a.
Mrz 01	27	n.a.	60	973	650	32
Jun 01	20	233	127	266	238	n.n.
Sep 01	32	286	67	59	65	3
Dez 01	50	201	41	527	501	31
Mrz 02	n.n.	110	-17	305	257	n.n.
Jun 02	2	161	24	54	60	5
Median	17	217	55	266	238	4
Mittelwert	18	219	55	314	270	12

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Tabelle K-17 Frachten an Propyphenazon in den Oberflächengewässern in g/d

Monat	225	430	355*	345	325	305
Jun 00	8	261	93	103	109	n.a.
Sep 00	11	96	78	236	124	n.a.
Dez 00	9	1056	204	364	336	n.a.
Mrz 01	81	156	57	695	1002	818
Jun 01	9	241	123	190	255	112
Sep 01	16	215	67	131	119	144
Dez 01	17	259	65	365	270	165
Mrz 02	80	902	-75	915	720	296
Jun 02	18	872	28	217	278	258
Median	16	259	67	236	270	211
Mittelwert	28	451	71	357	357	299

* negative Werte entgegen der Hauptfließrichtung S->N

Anhang - L Frachten in den Wasserwerken

Tabelle L-1 Frachten an AMDOPH in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	70	46	45	81	34	31	34	45	49
Jungfernheide	26	18	18	5,6	n.a.	n.a.	n.a.	18	17
Kladow	8,6	13	6,5	10	7,0	13	8,7	9	9
Spandau	44	36	50	57	35	35	48	44	43
Tegel	268	159	185	176	148	225	215	185	197
Tiefwerder	36	18	25	70	28	25	31	28	33
Friedrichshagen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2,0	n.n.	-	0,3
Johannisthal	1,5	0,8	1,0	1,2	n.a.	n.a.	n.a.	1,1	1,1
Kaulsdorf	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	-	-
Stolpe	104	59	72	85	43	40	25	59	61
Wuhlheide	0,7	0,5	0,5	1,0	0,6	1,1	n.n.	0,6	0,6

Tabelle L-2 Frachten an Carbamazepin in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	1,7	1,5	1,7	1,2	2,5	2,3	1,7	1,7	1,8
Jungfernheide	5,3	3,7	3,7	2,0	n.a.	n.a.	n.a.	3,7	3,7
Kladow	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Spandau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,5	n.n.	n.n.	-	0,2
Tegel	15,3	8,4	8,0	9,9	12,9	11,2	7,4	9,9	10,4
Tiefwerder	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,6	-	0,1
Friedrichshagen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Johannisthal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-
Kaulsdorf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Stolpe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Wuhlheide	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-

Tabelle L-3 Frachten an Clofibrinsäure in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	3,0	4,2	3,4	2,4	3,4	3,1	4,3	3,4	3,4
Jungfernheide	0,5	0,3	n.n.	0,2	n.a.	n.a.	n.a.	0,2	0,2
Kladow	0,2	0,3	0,3	0,7	0,5	0,7	1,1	0,5	0,6
Spandau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,8	n.n.	1,4	-	0,3
Tegel	2,2	1,0	1,7	0,5	2,6	2,8	4,9	2,2	2,2
Tiefwerder	2,5	2,4	2,0	4,2	3,2	2,0	4,5	2,5	3,0
Friedrichshagen	1,5	0,6	0,7	n.n.	1,1	1,0	3,5	1,0	1,2
Johannisthal	1,8	3,7	1,7	2,0	n.a.	n.a.	n.a.	1,9	2,3
Kaulsdorf	0,2	0,1	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	0,2	0,1	0,1
Stolpe	0,9	0,5	0,3	n.n.	0,5	0,5	1,1	0,5	0,6
Wuhlheide	1,2	0,3	0,5	2,3	2,3	1,1	1,8	1,2	1,3

Tabelle L-4 Frachten an NPS in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	18,3	7,3	5,0	2,4	4,2	3,9	2,6	4,2	6,2
Jungfernheide	5,3	1,1	1,1	0,2	n.a.	n.a.	n.a.	1,1	1,9
Kladow	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
Spandau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Tegel	23,0	4,0	4,6	1,6	5,2	7,0	7,4	5,2	7,5
Tiefwerder	15,1	3,6	2,2	4,2	3,9	3,4	3,9	3,9	5,2
Friedrichshagen	12,8	2,9	2,7	0,8	1,1	1,0	1,2	1,2	3,2
Johannisthal	n.n.	0,9	1,1	0,8	n.a.	n.a.	n.a.	0,9	0,7
Kaulsdorf	3,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	0,5
Stolpe	4,0	1,5	1,1	0,6	0,5	1,1	n.n.	1,1	1,3
Wuhlheide	2,8	0,3	0,5	0,8	1,0	1,1	0,6	0,8	1,0

Tabelle L-5 Frachten an p,p´-DDA in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	n.n.	1,15	0,42	0,41	0,42	0,39	0,60	0,42	0,48
Jungfernheide	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-
Kladow	0,02	n.n.	0,04	0,11	0,07	n.n.	n.n.	0,02	0,03
Spandau	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Tegel	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,65	n.n.	n.n.	-	0,09
Tiefwerder	n.n.	n.n.	n.n.	0,07	0,32	n.n.	n.n.	-	0,06
Friedrichshagen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Johannisthal	n.n.	0,10	0,19	0,04	n.a.	n.a.	n.a.	0,07	0,08
Kaulsdorf	n.n.	0,07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	0,01
Stolpe	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
Wuhlheide	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-

Tabelle L-6 Frachten an Primidon in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	2,5	1,9	4,6	2,0	2,5	2,3	1,7	2,3	2,5
Jungfernheide	4,0	3,2	4,2	1,0	n.a.	n.a.	n.a.	3,6	3,1
Kladow	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3
Spandau	0,8	n.n.	2,8	1,5	1,1	0,9	0,9	0,9	1,1
Tegel	13,1	8,9	13,7	9,9	10,3	9,8	8,6	9,9	10,6
Tiefwerder	0,9	0,8	1,8	2,1	1,9	1,0	1,1	1,1	1,4
Friedrichshagen	1,5	2,3	6,1	2,5	3,2	3,0	2,3	2,5	3,0
Johannisthal	n.n.	0,4	0,9	0,4	n.a.	n.a.	n.a.	0,4	0,4
Kaulsdorf	0,3	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	0,2	0,2	0,2	0,1
Stolpe	0,6	0,6	1,6	0,6	0,8	0,5	0,5	0,6	0,8
Wuhlheide	0,4	0,2	0,8	1,5	1,3	0,9	0,5	0,8	0,8

Tabelle L-7 Frachten an Propyphenazon in den Wasserwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Beelitzhof	2,5	6,9	2,1	1,6	3,4	6,3	3,4	3,4	3,7
Jungfernheide	1,3	1,1	0,8	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	0,9	0,9
Kladow	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	0,2	0,8	0,2	0,3
Spandau	3,1	3,2	3,1	3,1	2,3	4,4	7,2	3,1	3,8
Tegel	3,3	2,0	2,3	1,1	2,6	8,4	7,4	2,6	3,9
Tiefwerder	2,1	3,0	2,2	7,0	2,6	3,4	5,6	3,0	3,7
Friedrichshagen	1,5	1,1	1,4	n.n.	0,5	1,0	5,8	1,1	1,6
Johannisthal	n.n.	0,6	0,2	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1	0,2
Kaulsdorf	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	0,8	-	0,2
Stolpe	8,0	11,3	6,9	11,2	5,4	9,6	13,9	9,6	9,5
Wuhlheide	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,3	0,7	1,2	-	0,3

Anhang - M Frachten in den Klärwerken

Tabelle M-1 Frachten an AMDOPH in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	238	*	140	197	125	n.a.	236	197	187
Stahnsdorf	22	*	n.a.	n.a.	12	24	24	23	21
Schönerlinde	46	*	44	54	17	21	20	32	34
Waßmannsdorf	68	*	73	114	54	62	70	69	74
Falkenberg	40	*	25	40	12	12	n.n.	18	21
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-2 Frachten an Bezafibrat in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	n.a.	*	104	22	135	n.a.	38	71	75
Stahnsdorf	n.a.	*	n.a.	n.a.	24	n.a.	16	20	20
Schönerlinde	n.a.	*	13	42	39	32	13	32	28
Waßmannsdorf	n.a.	*	162	51	123	n.a.	57	90	98
Falkenberg	n.a.	*	258	41	82	115	69	82	113
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	31		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-3 Frachten an Carbamazepin in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	332	*	429	472	529	n.a.	488	472	450
Stahnsdorf	125	*	n.a.	n.a.	211	235	184	198	189
Schönerlinde	144	*	143	186	128	145	153	144	150
Waßmannsdorf	235	*	442	478	480	464	511	471	435
Falkenberg	273	*	377	463	492	408	469	435	414
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	162		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-4 Frachten an Clofibrinsäure in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	90	*	67	48	51	n.a.	78	67	67
Stahnsdorf	37	*	n.a.	n.a.	14	21	28	25	25
Schönerlinde	20	*	14	23	9	13	16	15	16
Waßmannsdorf	73	*	71	82	59	64	93	72	74
Falkenberg	56	*	60	48	33	39	66	52	50
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	34		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-5 Frachten an Diclofenac in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	445	*	324	273	243	n.a.	649	324	387
Stahnsdorf	155	*	n.a.	n.a.	81	152	148	150	134
Schönerlinde	117	*	68	68	56	93	132	81	89
Waßmannsdorf	364	*	346	312	341	391	473	355	371
Falkenberg	205	*	186	97	148	191	339	188	194
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	177		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-6 Frachten an Gemfibrozil in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	10,1	*	n.n.	n.n.	8,5	n.a.	n.n.	n.n.	4
Stahnsdorf	6,7	*	n.a.	n.a.	1,7	7,9	n.n.	4	4
Schönerlinde	2,4	*	n.n.	3,8	1,9	4,7	1,3	2	2
Waßmannsdorf	9,1	*	14,3	10,5	13,4	14,8	n.n.	12	10
Falkenberg	7,8	*	9,8	9,4	12,6	19,9	11,0	10	12
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-7 Frachten an Ibuprofen in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	13	*	10	2,8	11	n.a.	19	11	11
Stahnsdorf	5,6	*	n.a.	n.a.	0,8	1,3	n.n.	1	2
Schönerlinde	n.n.	*	5,8	7,0	6,8	5,6	2,3	6	5
Waßmannsdorf	7,7	*	7,1	4,2	3,4	4,9	n.n.	5	5
Falkenberg	15	*	12	80	28	20	38	24	32
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	19		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-8 Frachten an Indometacin in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	n.a.	*	24	14	17	n.a.	9,4	15	16
Stahnsdorf	n.a.	*	n.a.	n.a.	6,2	32	5,5	6	14
Schönerlinde	n.a.	*	7,6	8,9	8,6	11	5,2	9	8
Waßmannsdorf	n.a.	*	39	32	45	39	19	39	35
Falkenberg	n.a.	*	30	12	16	24	16	16	20
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	9,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-9 Frachten an Ketoprofen in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	46	*	35	22	38	n.a.	26	35	34
Stahnsdorf	29	*	n.a.	n.a.	18	24	8,9	21	20
Schönerlinde	3,2	*	2,7	6,3	3,7	5,6	2,6	3	4
Waßmannsdorf	45	*	46	70	54	59	36	50	52
Falkenberg	14	*	10	14	12	15	8,6	13	12
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-10 Frachten an Mecoprop in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	11	*	45	31	12	n.a.	26	26	25
Stahnsdorf	n.n.	*	n.a.	n.a.	1,0	4,0	12	2	4
Schönerlinde	3,2	*	9,4	7,0	n.n.	1,4	1,0	2	4
Waßmannsdorf	12	*	41	15	6,7	5,8	15	13	16
Falkenberg	n.n.	*	8,3	9,4	3,9	8,7	13	9	7
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-11 Frachten an Naproxen in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	39	*	82	76	44	n.a.	57	57	60
Stahnsdorf	14	*	n.a.	n.a.	7,9	16	8,2	11	12
Schönerlinde	4,7	*	13	22	5,6	8,0	5,9	7	10
Waßmannsdorf	19	*	48	59	25	25	29	27	34
Falkenberg	15	*	49	59	19	37	32	35	35
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-12 Frachten an NPS in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	70	*	82	20	n.n.	n.a.	12	20	37
Stahnsdorf	241	*	n.a.	n.a.	2,1	3,3	n.n.	3	61
Schönerlinde	n.n.	*	13	n.n.	n.n.	5,2	2,9	1	4
Waßmannsdorf	93	*	48	61	34	12	11	41	43
Falkenberg	13	*	49	25	n.n.	n.n.	n.n.	6	14
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,0		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-13 Frachten an Oxazepam in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	60	*	26	31	108	n.a.	n.n.	31	45
Stahnsdorf	14	*	n.a.	n.a.	22	26	n.n.	18	15
Schönerlinde	n.n.	*	4,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1
Waßmannsdorf	29	*	32	23	92	76	n.n.	31	42
Falkenberg	n.n.	*	10	n.n.	30	22	n.n.	5	10
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-14 Frachten an Pentoxifyllin in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	n.n.	*	n.n.	n.n.	21	n.a.	n.n.	n.n.	4
Stahnsdorf	n.n.	*	n.a.	n.a.	n.n.	170	n.n.	n.n.	43
Schönerlinde	n.n.	*	n.n.	n.n.	5,6	n.n.	n.n.	n.n.	1
Waßmannsdorf	n.n.	*	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Falkenberg	40	*	n.n.	n.n.	45	220	80	42	64
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-15 Frachten an Primidon in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	150	*	129	126	148	n.a.	146	146	140
Stahnsdorf	45	*	n.a.	n.a.	33	74	55	50	52
Schönerlinde	35	*	42	29	27	50	38	36	37
Waßmannsdorf	105	*	180	141	123	209	156	148	152
Falkenberg	82	*	104	66	87	136	82	85	93
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Tabelle M-16 Frachten an Propyphenazon in den Klärwerken in g/d

Monat	Dez 00	Mrz 01	Jun 01	Sep 01	Dez 01	Mrz 02	Jun 02	Median	Mittelwert
Ruhleben	59	*	47	104	44	n.a.	59	59	63
Stahnsdorf	25	*	n.a.	n.a.	11	21	21	21	19
Schönerlinde	22	*	21	35	13	16	14	18	20
Waßmannsdorf	105	*	223	1159	65	306	87	164	324
Falkenberg	39	*	48	70	30	34	44	42	44
Münchehofe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	20		

* aufgrund stark schwankender Abflüsse nicht berechnet

Anhang - N Jahresfrachten in den Oberflächengewässern

Tabelle N-1 AMDOPH, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	75	56	8	11	8	9	0,9	0,8	69	48
355	23	17	2	1	1	2	0,8	1,5	18	25
345	234	225	29	49	29	48	1,0	1,0	234	223
325	222	191	28	47	28	46	1,0	1,0	224	187
305	n.a.	106	n.a.	15		16		1,1		113
111	n.a.	2	n.a.	8		8		0,9		2
Ausgang Berlin 345+(430-355)									284	246

Tabelle N-2 Bezafibrat, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.a.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.a.	n.n.
430	n.a.	80	8	11	8	9	0,9	0,8	n.a.	67
355	n.a.	15	2	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	n.a.	22
345	n.a.	94	29	49	29	48	1,0	1,0	n.a.	93
325	n.a.	89	28	47	28	46	1,0	1,0	n.a.	88
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									n.a.	139

Tabelle N-3 Carbamazepin, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	18	31	15	31	14	25	1,0	0,8	18	25
430	180	215	8	11	8	9	0,9	0,8	164	183
355	44	54	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	35	79
345	371	363	29	49	29	48	1,0	1,0	370	359
325	338	347	28	47	28	46	1,0	1,0	341	340
305	n.a.	17		15		16		1,1		19
111	n.a.	12		8		8		0,9		11
Ausgang Berlin 345+(430-355)									500	463

Tabelle N-4 Clofibrinsäure, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	3	7	15	31	14	25	1,0	0,8	3	6
430	62	48	8	11	8	9	0,9	0,8	57	40
355	14	8	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	11	12
345	70	57	29	49	29	48	1,0	1,0	70	56
325	67	53	28	47	28	46	1,0	1,0	68	52
305	n.a.	5		15		16		1,1		5
111	n.a.	1,2		8		8		0,9		1
Ausgang Berlin 345+(430-355)									115	84

Tabelle N-5 Diclofenac, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	0,1	3,9	15	31	14	25	1,0	0,8	0,1	3
430	120	105	8	11	8	9	0,9	0,8	110	89
355	23	11	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	19	17
345	84	126	29	49	29	48	1,0	1,0	83	125
325	149	116	28	47	28	46	1,0	1,0	150	114
305	n.a.	4,2		15		16		1,1		5
111	n.a.	2,3		8		8		0,9		2,0
Ausgang Berlin 345+(430-355)									175	197

Tabelle N-6 Gemfibrozil, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	7	5	8	11	8	9	0,9	0,8	6	4
355	1,3	0,6	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	1,1	0,9
345	17	14	29	49	29	48	1,0	1,0	17	14
325	17	14	28	47	28	46	1,0	1,0	17	14
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									22	17

Tabelle N-7 Ibuprofen, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	0,5	10	15	31	14	25	1,0	0,8	0,5	8
430	6	6	8	11	8	9	0,9	0,8	6	5
355	1,0	1,5	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	0,8	2,2
345	17	32	29	49	29	48	1,0	1,0	17	32
325	46	36	28	47	28	46	1,0	1,0	46	36
305	n.a.	6		15		16		1,1		6
111	n.a.	2,0		8		8		0,9		2,0
Ausgang Berlin 345+(430-355)									22	35

Tabelle N-8 Indometacin, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.a.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.a.	n.n.
430	n.a.	13	8	11	8	9	0,9	0,8	n.a.	11
355	n.a.	1,5	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	n.a.	2,1
345	n.a.	13	29	49	29	48	1,0	1,0	n.a.	13
325	n.a.	16	28	47	28	46	1,0	1,0	n.a.	16
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1	n.a.	n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9	n.a.	n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)										21

Tabelle N-9 Ketoprofen, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	4	8	8	11	8	9	0,9	0,8	4	6
355	0,1	0,6	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	0,1	1
345	n.n.	5	29	49	29	48	1,0	1,0	n.n.	5
325	15	13	28	47	28	46	1,0	1,0	15	13
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									4	10

Tabelle N-10 Mecoprop, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	0,8	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	0,6
430	11	13	8	11	8	9	0,9	0,8	10	11
355	1,6	1,6	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	1,2	2,4
345	19	15	29	49	29	48	1,0	1,0	19	14
325	11	13	28	47	28	46	1,0	1,0	11	12
305	n.a.	2		15		16		1,1		2,7
111	n.a.	0,2		8		8		0,9		0,2
Ausgang Berlin 345+(430-355)									29	23

Tabelle N-11 Naproxen, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	13	17	8	11	8	9	0,9	0,8	12	14
355	3,1	2,7	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	2,5	4
345	25	12	29	49	29	48	1,0	1,0	25	12
325	29	9	28	47	28	46	1,0	1,0	30	9
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									35	22

Tabelle N-12 NPS, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	15	20	15	31	14	25	1,0	0,8	15	16
430	58	13	8	11	8	9	0,9	0,8	53	11
355	26	1,9	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	20	2,8
345	109	35	29	49	29	48	1,0	1,0	109	35
325	57	25	28	47	28	46	1,0	1,0	58	25
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	3		8		8		0,9		3,0
Ausgang Berlin 345+(430-355)									142	43

Tabelle N-13 o,p´-DDA, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	3,6	3,5	8	11	8	9	0,9	0,8	3,3	2,9
355	0,7	0,8	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	0,6	1,1
345	n.n.	3,0	29	49	29	48	1,0	1,0	n.n.	3,0
325	n.n.	2,8	28	47	28	46	1,0	1,0	n.n.	2,7
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									3	5

Tabelle N-14 p,p´-DDA, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	0,2	3	15	31	14	25	1,0	0,8	0,2	2,4
430	13	12	8	11	8	9	0,9	0,8	12	10
355	2,6	2,3	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	2,1	3,4
345	4	12	29	49	29	48	1,0	1,0	4,3	12
325	1,1	9	28	47	28	46	1,0	1,0	1,1	9
305	n.n.	2		15		16		1,1		1,9
111		n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									14	19

Tabelle N-15 Oxazepam, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	n.n.	n.n.	15	31	14	25	1,0	0,8	n.n.	n.n.
430	4	7	8	11	8	9	0,9	0,8	3	6
355	1,8	2,6	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	1,4	4
345	6	22	29	49	29	48	1,0	1,0	6	22
325	8	18	28	47	28	46	1,0	1,0	8	17
305	n.a.	n.n.		15		16		1,1		n.n.
111	n.a.	n.n.		8		8		0,9		n.n.
Ausgang Berlin 345+(430-355)									8	24

Tabelle N-16 Primidon, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	6	9	15	31	14	25	1,0	0,8	5	8
430	69	76	8	11	8	9	0,9	0,8	63	64
355	23	20	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	18	29
345	147	106	29	49	29	48	1,0	1,0	147	105
325	119	97	28	47	28	46	1,0	1,0	120	95
305	n.a.	3		15		16		1,1		3
111	n.a.	4		8		8		0,9		3
Ausgang Berlin 345+(430-355)									192	140

Tabelle N-17 Propyphenazon, Jahresfrachten, Abfluss aus vier Messungen gemittelt (MQ_4), mittlerer Jahresabfluss (MQ), Abflusskorrekturfaktor, abflusskorrigierte Jahresfracht für die Zeiträume Juni 2000 bis Mai 2001 sowie Juni 2001 bis Mai 2002

Probe	Fracht 0600_0501 kg/a	Fracht 0601_0502 kg/a	MQ_4 0600 _0501 m³/s	MQ_4 0601 _0502 m³/s	MQ 0600 _0501 m³/s	MQ 0601 _0502 m³/s	Faktor MQ_MQ4 00_01	Faktor MQ_MQ4 01_02	Fracht korr 00_01 kg/a	Fracht korr 01_02 kg/a
225	10	11	15	31	14	25	1,0	0,8	10	9
430	143	148	8	11	8	9	0,9	0,8	131	125
355	40	16	1,8	1,2	1,4	1,7	0,8	1,5	31	24
345	128	146	29	49	29	48	1,0	1,0	127	145
325	143	124	28	47	28	46	1,0	1,0	145	122
305	n.a.	65		15		16		1,1		70
111	n.a.	6		8		8		0,9		6
Ausgang Berlin 345+(430-355)									227	246