Entfernung von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Benno Baumgarten

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften –

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

– Dr.-Ing –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: **Prof. Dr. Wolfgang Rotard (Technische Universität Berlin)**

Gutachter: **Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel (Technische Universität Berlin)**

Prof. Dr. Thorsten Reemtsma (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig)

Prof. Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.03.2013

Berlin 2013

D 83

Bibliografische Information Der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Schriftenreihe des	Institut für Technischen Umweltschutz Band 20, 2013
Herausgeber	Institut für Technischen Umweltschutz der Geschäftsführende Direktor, Sekr. KF 2 Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin www.itu.tu-berlin.de
Redaktion	Cornelia Genz

D83

© PAPIERFLIEGER VERLAG GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2013
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger.eu

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2013

ISSN 1864-5984
ISBN 978-3-86948-409-9

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum April 2007 bis Dezember 2012 am Fachgebiet Wasserreinhaltung im Institut für Technischen Umweltschutz der TU Berlin.

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für die ausgesprochen interessante Themenstellung und die stets gute Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit sowie die Begutachtung der Dissertation.

Prof. Dr. Thorsten Reemtsma danke ich für zahlreiche engagierte Diskussionen und die konstruktiven Gespräche im Zuge dieser Arbeit sowie die Begutachtung dieser Arbeit, für die ich auch Prof. Dr.-Ing. Heinz Jürgen Brauch danke. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rotard danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Meinen Kolleginnen und Kollegen möchte ich einen ganz besonderen Dank aussprechen. Ein solch angenehmes und fruchtbares Arbeitsklima ist keine Selbstverständlichkeit und ohne die tatkräftige Unterstützung im Labor durch Jutta Jakobs und Hella Schmeißer hätte die Arbeit einige Jahre mehr in Anspruch genommen. Ebenso danke ich Katharina Kutz, Kathrin Noack, Ulrike Förster, Elke Profft und Gisela Sosna für weitere Analysen und Hilfen im Labor. Für die Hilfe und konstruktiven Tipps beim Bau der Versuchsanlage bin ich Thomas Thele, Werner Däumler, Hans Rietdorf und Wolfgang Wichmann zu Dank verpflichtet. Für die Unterstützung bei der täglichen Arbeit im Labor und für die Versorgung mit Seewasser danke ich weiterhin den Studierenden Jeannette Jährig, Alexander Schreck und Robert Stein. Ohne den Wissenschaftlichen Ehrgeiz und das Engagement der Studierenden, die unter meiner Betreuung Studien-, Diplom- oder Bachelorarbeiten geschrieben haben wäre auch diese Arbeit um einige Erkenntnisse ärmer. Daher danke ich Jeannette Jährig, Martin Schulz, Alexander Schreck, Stephanie Keller, Tobias Reinhardt, Svetlana Preis, Beata Olejniczak, und Marko Rieken. Für viele angeregte fachliche Diskussionen und die immer freundschaftliche Arbeitsatmosphäre möchte ich all meinen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere Cornelia Genz, Anne König, Hendrik Paar, Arne Hein, Susanne Hennig, Uwe Hübner, Manuel Godehardt, Johannes Altmann, Anke Putschew, Xing Xheng, Alexander Sperlich, Arne Genz und Carsten Bahr danken.

Den Mitarbeitern der Berliner Wasserbetriebe danke ich für die Genehmigung zur sowie die Hilfestellung bei der Probenahme von Seewasser.

Darüber hinaus danke ich allen Freunden sowie meinen Eltern, die mich in den Jahren der Promotion motiviert und auch durch außeruniversitäre Aktivitäten unterstützt haben. Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt meiner Frau Corinna, für ihre Geduld, konstruktive und aufmunternde Gespräche und den großen Rückhalt.

ZUSAMMENFASSUNG

Der sulfonamidische Wirkstoff Sulfamethoxazol (SMX) ist das einzige Antibiotikum, welches neben dem Auftreten in Kläranlagenablauf und Oberflächenwasser auch in Grund- und Trinkwasserproben gefunden wird. Als Vertreter der Spurenstoffe, die insbesondere dann Anlass zur Sorge geben, wenn Wasserkreisläufe teilweise geschlossen sind, ist SMX aufgrund der unbekannten Summen- und chronischen Wirkungen sowie dem Vermeidungsgebot anthropogener Stoffe im Wasserkreislauf unerwünscht. Die redox-sensitive Entfernung von SMX in der Bodenpassage wurde in einem System von Laborsäulen über 56 Monate unter variierenden Bedingungen untersucht.

Die durchgeführte Langzeitstudie liefert neue Erkenntnisse zu Verhalten und Verbleib von SMX und das differenzierte Verhalten konnte in Laboruntersuchungen dem Einfluss einzelner Parameter unter definierten Bedingungen zugeordnet werden. Widersprüchliche Aussagen vorangegangener Feld- und Laborstudien konnten auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit identifizierten Schlüsselparameter Startkonzentration, Redoxpotenzial und Adaptionszeit zurückgeführt und damit erklärt werden.

Es wurde gezeigt, dass eine effektive Entfernung von SMX sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen und anaeroben Bedingungen bis auf Restkonzentrationen von <60 ng/L möglich ist. Sie erfolgt unter Laborbedingungen im Aeroben effektiver als unter anoxischen Bedingungen; im Anaeroben kann das gleiche Niveau wie unter aeroben Bedingungen erreicht werden. Eine erhöhte Startkonzentration von SMX sorgt dabei für eine weitergehende Entfernung.

Über die kinetische Auswertung konnten redoxabhängige Verschwindenszeiten (Dissipation time) für 50 % der Startkonzentration ermittelt werden, die anoxisch 91 Tage erreichten. Es sollte daher auch in der realen Bodenpassage eine Verweilzeit von mehreren Wochen bis zu Monaten ermöglicht werden, um die Transformation von SMX und anderer schwer abbaubarer Stoffe zu gewährleisten.

Bis zum Einsetzen der SMX-Transformation, für die, wie gezeigt wird, ein cometabolischer Mechanismus ausgeschlossen werden kann und die folglich durch spezifisch angepasste Mikroorganismen erfolgt, ist eine erhebliche Adaptionszeit von bis zu 24 Monaten erforderlich, bevor ein stationärer Zustand erreicht wird. Diese Zeit muss auch für neue Bodenpassagen oder bei variierender Qualität des Rohwassers berücksichtigt werden, um das Potenzial zur Entfernung schwer abbaubarer Spurenstoffe vollständig zu entwickeln.

Aufgrund der erforderlichen Adaptionszeit sind Langzeitstudien unter Berücksichtigung der benannten Schlüsselparameter notwendig, um Ergebnisse von praktischer Relevanz zur Entfernbarkeit von Spurenstoffen in mikrobiologischen Systemen zu gewinnen. Sediment-Wasser-Tests, für die eine spezielle Vorgehensweise entwickelt wurde, können nur eingesetzt werden, um Trends vorherzusagen.

ABSTRACT

The sulfonamide compound sulfamethoxazole (SMX) is the only antibiotic not only found in considerable concentrations in wastewater treatment plant effluents and surface waters, but also in groundwaters and bank filtrate samples. Where water contains persistent compounds and water cycles are partially closed, the migration of micropollutants like SMX from wastewater to water used for drinking water purification via bank filtration or aquifer recharge becomes a topic of concern. Because of unknown chronic and sum effects and due to the general undesirability of anthropogenic compounds in the water, SMX is subject to a number of studies. The redox-sensitive removal of SMX was investigated in lab columns system over 56 months under varying conditions.

New insights in behavior and fate of SMX are provided by the conducted long term study, in which the complex behavior could be assigned to single parameters under well defined conditions. Contradictory results, which have been reported up to now from studies at field sites and from laboratory studies, could be explained and ascribed to the key parameters initial concentration, redox potential, and adaptation time, which were identified in the presented work. Thus, the appropriate selection of these parameters with strong influence on SMX degradation is essential.

It has been shown, that an effective removal of SMX down to concentrations below 60 ng/L is possible under aerobic as well as under anoxic and anaerobic conditions. Under lab conditions biodegradation is more effective with aerobic infiltration than with anoxic one, whereas strongly anaerobic conditions can lead to the same removal as reported for the aerobic case. An elevated initial concentration leads to an enhanced removal.

Redox-sensitive dissipation time for 50 % of the initial concentration could be derived from kinetic analysis of the determined data. It reaches 91 days in the anoxic experiment. Therefore a retention time of months to years has to be provided at real subsoil passage sites to ensure the transformation of SMX and likely other poorly degradable compounds.

It took a considerable long adaptation time of up to 24 months until transformation of SMX, which can be assigned to specifically adapted microorganisms and not to cometabolic mechanisms, reached a stable level. To develop the complete potential for removal of poorly degradable micropollutants, this has to be considered also for new bank filtration and groundwater recharge sites as well as for possibly varying raw water quality.

Due to this long adaptation time, long term studies taking into account the named key parameters are necessary, to obtain results of practical relevance for the removal of micropollutants in microbial systems. Sediment-Water-Batch-Tests, for which a special procedure has been developed, are only suitable to predict qualitative trends.

PUBLIKATIONEN

Inhaltlich wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits wie folgt veröffentlicht:

Journals:

Baumgarten, B.; Jährig, J.; Reemtsma, T.; Jekel, M. (2011). Long term laboratory column experiments to simulate bank filtration: Factors controlling removal of sulfamethoxazole. Water Research 45(1), 211-220.

Baumgarten, B.; Jekel, M. (2011). Bedeutung von Langzeitstudien für die Untersuchung des Spurenstoffabbaus – Transformation von Sulfamethoxazol in der simulierten Bodenpassage. Vom Wasser 109(2), 51-54.

Tagungsbeiträge:

Baumgarten, B.; Jekel, M. (2011). Bedeutung von Langzeitstudien für die Untersuchung des Spurenstoffabbaus – Transformation von Sulfamethoxazol in der simulierten Bodenpassage. Vortrag auf der Wasser 2011 – Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 30.5.-1.6.2011, Norderney.

Baumgarten, B.; Jekel, M. (2009). Besonderheiten der Transformation von Sulfamethoxazol bei der Uferfiltration. Vortrag auf der Wasser 2009 – Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 18.-20.5.2009, Stralsund.

Baumgarten, B.; Jekel, M. (2009). Characteristics of Sulfamethoxazole Transformation during Bank Filtration. Poster auf der Micropol & Ecohazard 2009, 8.-10.6.2009, San Francisco.

Baumgarten, B.; Hauptvogel, A.; Jekel, M. (2008). Untersuchungen zum Abbau von Sulfamethoxazol bei der Uferfiltration. Poster auf der Wasser 2008 – Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 28.-30.4.2008, Trier.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung i
Zusammenfassung iii
Abstract v
Publikationen vii
Inhaltsverzeichnis ix
Abbildungsverzeichnis xv
Tabellenverzeichnis xix
Abkürzungen und Symbole xxvii
1 Einleitung 1
1.1 Hintergrund 1
1.2 Zielsetzung 4
2 Stand des Wissens 7
2.1 Wasserkreislauf 7
2.1.1 Hydrogeologie Berlins 7
2.1.2 Tegeler See und Trinkwasseraufbereitung 10
2.2 Bodenpassage 12
2.2.1 Reinigungsleistung der Bodenpassage 14
2.2.2 Mikrobiologischer Stoffwechsel in der Bodenpassage 18
2.2.3 Redoxzonierung 20
2.3 Pharmaka im Wasserkreislauf 26
2.3.1 Eintragspfade und Verbreitung 26
2.3.2 Umweltwirkungen und Gefährdungspotenzial 32
2.3.3 Verhalten und Verbleib 34
2.4 Sulfamethoxazol (SMX) 37
2.4.1 Eigenschaften 38
2.4.2 Wirkungsweise und Humanmetabolismus 41
2.4.3 Anwendungsgebiete 43
2.4.4 Vorkommen 44
2.4.5 Verhalten und Verbleib 48
3 Material und Methoden 65
3.1 Wasser des Tegeler Sees 65
3.2 Sand 68

3.2.1 Technischer Sand ... 68
3.2.2 Sand der GWA Tegel ... 68
3.2.3 Aquifermaterial ... 69
3.3 Chemikalien ... 69
3.4 Bodensäulensystem für Langzeit-Experimente ... 70
3.4.1 Fließgeschwindigkeit und Dispersion ... 73
3.5 Säulenexperimente im Langzeitsystem ... 74
3.5.1 Konzentrationsbereiche ... 75
3.5.2 Redoxbedingungen ... 76
3.5.3 Länge der Fließstrecke und Wechsel des Redoxmilieus ... 76
3.5.4 Verringerung der SMX-Konzentration ... 77
3.5.5 Einfluss von Stärke als Kohlenstoffquelle ... 77
3.5.6 Experimente zum Einfluss des BDOC auf die SMX-Entfernung ... 77
3.5.7 Dosierung von Stickstoff- und Phosphorquellen ... 78
3.6 Weitere Bodensäulenexperimente ... 78
3.6.1 Einfluss des Bodenmaterials ... 78
3.6.2 Erhöhung der DOC-Konzentration ... 79
3.7 Sediment-Wasser-Abbautests im Batch ... 79
3.7.1 Tests zum Einfluss von SMX-Konzentration und Redoxbedingungen ... 80
3.7.2 Tests zum Vergleich von technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung ... 80
3.7.3 Tests zum Vergleich von technischem Sand und Aquifermaterial ... 81
3.7.4 Aufdotierung mit DOC (SR NOM) ... 81
3.8 Probenahme und Probenaufbereitung ... 82
3.9 Grundwasser-Untersuchungen ... 83
4 Langzeitstudie zur Entfernung von SMX in der Bodenpassage ... 85
4.1 Einstellung der Redoxbedingungen ... 85
4.2 SMX-Entfernung im ng/L-Bereich unter verschiedenen Redoxbedingungen ... 90
4.3 SMX-Entfernung im µg/L-Bereich unter verschiedenen Redoxbedingungen ... 93
4.4 Einfluss der Startkonzentration ... 96
4.5 Einfluss des Redoxmilieus ... 98
4.5.1 Wechsel des Redoxmilieus ... 101
4.6 Kinetik der SMX-Entfernung ... 102
4.6.1 Modellierung der Kinetik ... 105
4.6.2 Berechnung von Verschwindenszeiten ... 109

4.7 DOC-Entfernung in der simulierten Bodenpassage 113
4.7.1 Kinetik der DOC-Entfernung 117
4.7.2 Differenzierte Betrachtung der DOC-Entfernung 118
4.7.3 Einfluss des DOC-Abbaus auf die Entfernung von SMX 127
4.8 Adaption 131
4.8.1 Mikrobielle Adaption im Langzeitexperiment 131
4.8.2 Verringerung der Startkonzentration / Einfluss einer vorangegangenen Exposition 136
4.9 Schwellenwertkonzentration 140
5 Einfluss der Bodenmatrix und weiterer Parameter 143
5.1 Vergleich der Bodenmatrices Aquifersand und technischer Sand in Säulen 143
5.2 Erhöhter DOC 144
5.3 Verfügbarkeit von Stickstoff und Phosphor 145
6 Sediment-Wasser-Tests zur Simulation der Bodenpassage 147
6.1 Einfluss der Redoxbedingungen 147
6.2 Einfluss der Bodenmatrix auf Wachstum und Adaption 149
6.2.1 Abhängigkeit vom Redoxmilieu des Feldstandortes 152
6.2.2 Einfluss der SMX-Startkonzentration 153
6.2.3 Einfluss der DOC-Konzentration (SR NOM) 153
6.3 Eignung von Sediment-Wasser-Tests zur Simulation der Bodenpassage 155
7 Vergleich von Laboruntersuchungen und Feldstudien 157
7.1 Vergleich der Entfernungsleistung 157
7.2 Schlüsselparameter 160
7.2.1 Startkonzentration 160
7.2.2 Laufzeit des Experiments – Adaption 161
7.2.3 Redoxbedingungen 162
7.3 Eignung von Säulenexperimenten zur Simulation der Bodenpassage 165
8 Zusammenfassende Diskussion 167
8.1 Entfernbarkeit von Sulfamethoxazol und Schlüsselparameter 167
8.2 Bedeutung von Langzeitstudien für die Untersuchung der Spurenstoffentfernung 170
8.3 Auslegung von Experimenten zur Spurenstoffentfernung 171
8.4 Schlussfolgerungen für die Trinkwasseraufbereitung 172
8.5 Ausblick 173
9 Literaturverzeichnis 177
A Vorgehensweise bei der Datenauswertung und Fehlerbetrachtung 217

B Betriebsparameter der Laborsäulen 219
C Analytik 223
C.1 Sulfamethoxazol (SMX) mittels LC-MS/MS 223
C.2 Quantifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) 226
C.3 Erweiterte DOC-Charakterisierung: LC-OCD 226
C.4 UV-Absorption und Gelbfärbung (SAK254 und SAK436) 228
C.5 Nitrat-Stickstoff-, Nitrit-Stickstoff und Phosphat-Phosphor-Quantifizierung: Fließinjektionsanalyse 229
C.6 Sulfat- und Chlorid-Analytik mittels Ionenchromatographie 229
C.7 Eisen- und Mangan-Quantifizierung mittels Atomabsorbtions-spektroskopie (AAS) 230
C.8 pH, Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial, Sauerstoff 230
D Ergänzende Abbildungen und Tabellen 233
E Messwerte 239
E.1 Parameter Tegeler-See-Wasser 239
E.2 Parameter Laborsäulen 246
E.2.1 Sulfamethoxazol-Messwerte 246
E.2.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) 260
E.2.3 UV-Absorption (SAK254) 276
E.2.4 Gelbfärbung (SAK436) 291
E.2.5 Konzentration der Biopolymere (LC-OCD) 306
E.2.6 Gelöster Sauerstoff 321
E.2.7 Nitrat-Stickstoff 325
E.2.8 Nitrit-Stickstoff 340
E.2.9 Phosphat-Phosphor 355
E.2.10 Sulfat 370
E.2.11 Chlorid 378
E.2.12 Eisen 386
E.2.13 Mangan 388
E.2.14 pH-Wert 390
E.3 Messwerte Sediment-Wasser-Tests 405
E.3.1 Aerobe Sediment-Wasser-Tests: Vergleich nach Startkonzentration 405
E.3.2 Anoxische Sediment-Wasser-Tests: Vergleich nach Startkonzentration 407
E.3.3 Anoxische Sediment-Wasser-Tests über 28 Tage: Vergleich nach Startkonzentration und Sandmatrix 409

E.3.4 Anoxische Sediment-Wasser-Tests über 56 Tage: Vergleich nach Startkonzentration und Sandmatrix 410

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schema des globalen Wasserkreislaufs unter Einbeziehung menschlicher Nutzungen (Bick 1998) 8
Abbildung 2: Geologische Skizze von Berlin (SenStadtUmBerlin 2011a) 9
Abbildung 3: Tegeler See mit Zu- und Abflüssen sowie Trinkwassergewinnungseinrichtungen (Jekel und Grünheid 2008) 11
Abbildung 4: schematischer Vergleich von Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung 13
Abbildung 5: Prozesse bei der Uferfiltration mit Einfluss auf die Wasserqualität (in Anlehnung an Hiscock und Grischek 2002) 14
Abbildung 6: Transport von Chemikalien und mikrobielle Reaktionen im Grundwasser bezogen auf vorhandene Elektronenakzeptoren und vorherrschende Redoxbedingungen (Reineke 2001) 21
Abbildung 7: Abfolge von Redoxstufen in Sedimenten (Förstner et al. 1999) 22
Abbildung 8: Definition der Redoxbereiche in der Bodenpassage anhand von Redoxindikatoren 24
Abbildung 9: Zonale Redoxmilieus in der Uferfiltrationspassage am Tegeler See (Grünheid et al. 2005) 25
Abbildung 10: Haupteintragspfade von Arzneimitteln in die Umwelt und deren Verbleib sowie Wasserkreislauf, nach Ternes (1998) und LANUV (2007) 27
Abbildung 11: Strukturformel Sulfamethoxazol 39
Abbildung 12: Folsäure-Synthese und Angriffspunkte von Sulfamethoxazol und Trimethoprim (nach Masters et al. 2003) 41
Abbildung 13: Strukturformeln und Wiederfindungsraten von Sulfamethoxazol sowie der Haupt-Humanmetaboliten in den Ausscheidungen nach einer einmaligen Dosis von 800 mg (van der Ven et al. 1995) 42
Abbildung 14: Konzentrationen von Sulfamethoxazol in Grund- und Trinkwasser, Oberflächenwasser sowie gereinigtem Abwasser weltweit. Zusammenfassung von Messwerten aus 73 Studien. 45
Abbildung 15: Entfernung von Sulfamethoxazol in der Abwasserreinigung, Literaturauswertung 51
Abbildung 16: Lage des Tegeler Sees und Standort für die Probenahmen des Oberflächenwassers für die Experimente. Pfeile symbolisieren Fließrichtung. Foto: Vorlagebehälter der Mikrosiebanlage, aus der die Probenahmen erfolgten. 66
Abbildung 17: Differenzierte Betrachtung des DOC: LC-OCD-Diagramm des verwendeten Tegeler-See-Wassers (Median aus 63 Probenahmen, DOC = 8,3 mg/L) sowie Lösung von natürlichem organischem Material aus dem Suwannee River (SR NOM, 19,5 mg/L) im Vergleich 68
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Bodensäulensystems für Langzeitexperimente. 71
Abbildung 19: Schematische Detailansicht einer Säule des Langzeitsystems (verändert nach Schulz 2010) 72
Abbildung 20: Leitfähigkeitsverläufe des Säulenablaufs (Säule A1) während zweier Tracerversuche mit verschiedenen Konzentrationen und Volumina von Natriumchlorid (Schulz 2010) 74

Abbildung 21: Technischer Sand (links) und Aquifermaterial (rechts) in Säulen zur Untersuchung des Einflusses der Bodenmatrix 79
Abbildung 22: Verlauf der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in den Laborsäulen über den gesamten Versuchszeitraum (Darstellung von Median und mittlerer absoluter Abweichung von 1 bis 14 Stichproben) 86
Abbildung 23: Verlauf der Nitrat-Stickstoffkonzentration in den Laborsäulen A – F, Langzeitbetrachtung. 87
Abbildung 24: Ausfällung von Eisen an den Messzylindern zum Auffangen des Säulenablaufs (A2 aerob 2 m, C-B aerob 4 m, F-E anoxisch/anaerob 4 m, A1-D2-D1 anoxisch 6 m). 89
Abbildung 25: Verlauf der SMX-Entfernung in undotierten aeroben Laborsäulen. 90
Abbildung 26: Verlauf der SMX-Entfernung in undotierten anoxischen und anaeroben Laborsäulen. 92
Abbildung 27: Verlauf der SMX-Entfernungsleistung in aeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX 93
Abbildung 28: Verlauf der SMX-Entfernungsleistung in anoxischen und anaeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX über 2 m (Säule E anoxisch, Säule F anaerob). 95
Abbildung 29: Über 56 Monate Betriebszeit maximal erreichte Entfernung von Sulfamethoxazol in Laborsäulen bei 250 ng/L (aerob über 4 m, anoxisch über 6 m) bzw. 4 µg/L SMX-Startkonzentration (über 2 m) nach Redoxbereichen. 99
Abbildung 30: SMX-Entfernung bei Wechsel des Redoxmilieus in einer Laborsäule von 2 m Länge. Aerober Betrieb über 37 Monate, dann anoxische Beschickung 102
Abbildung 31: SMX-Entfernungskinetik in Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration. Relative SMX-Konzentration über Säulenhöhe und Verweilzeit 103
Abbildung 32: SMX-Entfernungskinetik in aufdotierten Laborsäulen 104
Abbildung 33: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in Säulen betrieben mit Hintergrund-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik 106
Abbildung 34: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in aeroben Säulen mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. 108
Abbildung 35: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in anoxischen bzw. anaeroben Säulen mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. 109
Abbildung 36: Verlauf der DOC-Entfernung in undotierten aeroben Laborsäulen. 113
Abbildung 37: Verlauf der DOC-Entfernung in undotierten anoxischen Laborsäulen. 114
Abbildung 38: Verlauf der DOC-Entfernungsleistung in aeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX 116
Abbildung 39: Verlauf der DOC-Entfernungsleistung in anoxischen und anaeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX über 2 m (Säule E anoxisch, Säule F anaerob). 116
Abbildung 40: Relative DOC-Konzentration über der Säulenlänge 118
Abbildung 41: Relative UV-Absorption bei 254 nm (SAK_{254}) über der Säulenlänge 121
Abbildung 42: Mediane LC-OCD-Spuren (Betriebsmonat 11 – 56) in Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration von Sulfamethoxazol unter aeroben (oben) und

anoxischen Bedingungen (unten) mit Vergrößerung des Bildausschnitts der Biopolymerfraktion.....123
Abbildung 43: Relative Konzentration der Biopolymer-Fraktion des DOC über der Säulenlänge.....125
Abbildung 44: Beispielhafter Vergleich der LC-OCD-Signale für organischen Kohlenstoff (OCD) und UV-aktive Substanzen (UVD) im Zulauf der aeroben Laborsäulen (Darstellung charakteristischer Kurven). 126
Abbildung 45: Relative Sulfamethoxazol-Konzentration über Säulenhöhe und Verweilzeit unter aeroben Bedingungen bei 4 µg/L SMX (Säule C) und bei Beschickung mit reduzierter BDOC-Fracht (Säule B) in den ersten 3 Monaten nach Umstellung (Betriebsmonat 11-13) und in den Monaten 6-26 nach Umstellung (Betriebsmonat 16-36). 128
Abbildung 46: Biologischer Abbau infolge mikrobieller Adaption: Adaption an para-Nitrophenol in Lulu-Aquifer-Proben bei 259 µg/L, aber nicht bei 14 µg/L (leicht abgeändert nach Moorman 1990). 134
Abbildung 47: Entfernungskinetik über der Säulenhöhe in aerober Laborsäule (Säule C) bei SMX_0 = 4 µg/L und anschließend verringerter Konzentration. 137
Abbildung 48: Entfernungskinetik über der Säulenhöhe in aerober Laborsäule mit verringertem BDOC (Säule B) bei SMX_0 = 4 µg/L und anschließend verringerter Konzentration. 138
Abbildung 49: Entfernung von SMX in Sediment-Wasser-Tests. Aerobe (60 d Testdauer) und anoxische (75 d) Experimente (arithmetische Mittel von zwei Ansätzen). 148
Abbildung 50: Vergleich der SMX-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit Aquifer- und technischem Sand (0,17 bzw. 1,6 µg/L SMX) sowie Vergleich mit technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung (SMX_0 = 3 µg/L). 151
Abbildung 51: Vergleich der DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit Aquifer- und technischem Sand (SMX_0 = 0,17 bzw. 1,6 µg/L) sowie Vergleich von technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung (SMX_0 = 3 µg/L). 152
Abbildung 52: DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit technischem Sand sowie Aquifermaterial bei 0,17 bzw. 1,6 µg/L SMX und variierenden DOC-Konzentrationen. 154
Abbildung 53: Vergleich der SMX-Entfernung in Laborsäulen mit SMX-Hintergrundkonzentration über der Laufzeit mit im Feld ermittelten Daten von [1]Jekel und Grünheid (2007) sowie Heberer et al. (2008) 158
Abbildung 54: Betrieb der Laborsäulen in den unterschiedlichen Konfigurationen (Bezeichnungen vgl. Abbildung 18) 221
Abbildung 55: Fließschema des LC-OCD-Systems (Huber et al. 2011).....227
Abbildung 56: OC-Signal der LC-OCD für die Messung von Tegeler-See-Wasser und Bezeichnung der typischen Fraktionen (erstellt mit MATLAB) 228
Abbildung 57: Durchflussmesszellen zur Aufnahme von Redox- und Sauerstoffmesswerten an den Laborsäulen. Rechts unten: Eintritt des Wassers aus der Probenahmestelle an der Säule, links oben: Ablauf zum Auffangen des Wassers für weitere Analysen 231
Abbildung 58: Verlauf der SMX-Konzentration im Wasser des Tegeler Sees über den Versuchszeitraum 235
Abbildung 59: Vergleich des Verlaufs der Nitratstickstoff-Konzentration über der Säulenlänge in aeroben (n = 63-81) und anoxischen (n = 57-71) Laborsäulen (Betriebsmonat 7,5-

37) mit dem Verlauf in einer zuvor aerob beschickten, anoxischen Säule (n = 4-6, Betriebsmonat 38-56) 235
Abbildung 60: Vergleich des Verlaufs der relativen DOC-Konzentration über der Säulenlänge in aeroben (n = 58-70) und anoxischen (n = 57-67) Laborsäulen (Betriebsmonat 7,5-37) mit dem Verlauf in einer zuvor aerob beschickten, anoxischen Säule (n = 3-7, Betriebsmonat 38-56) 236
Abbildung 61: pH-Verlauf über der Säulenlänge 236
Abbildung 62: Relative UV-Absorption bei 436 nm (SAK_{436}) über der Säulenlänge 237
Abbildung 63: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in der aeroben Säule B in Betriebsmonat 11-14 (erste 3 Monate in Reihenschaltung hinter Säule C) mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. 237

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Redoxpotenziale (E_h) für verschiedene Redoxbereiche (experimentell ermittelt, umgerechnet für pH 7, nach Scheffer und Schachtschabel 2002) 22
Tabelle 2: Kriterien zur Einordnung von Redoxbereichen in Aquifer-Systemen (Konzentrationen in mg/L, verändert nach McMahon und Chapelle 2008) 23
Tabelle 3: In Umweltproben aufgetretene Pharmaka und Kosmetika (PPCPs) nach Daughton und Ternes (1999), ergänzt nach Sacher et al. (2001), BLAC (2003), Verstraeten et al. (2005), Karthikeyan und Meyer (2006), Barnes et al. (2008) und Focazio et al. (2008) 29
Tabelle 4: Chemische Eigenschaften von Sulfamethoxazol 40
Tabelle 5: Vergleich internationaler Überblicks-Studien zum Auftreten von Sulfamethoxazol in Oberflächengewässern 47
Tabelle 6: Mikrobiologische Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage an Feldstandorten und in Laborstudien bei verschiedenen Startkonzentrationen (c_0). Literaturauswertung nach Redoxbereichen, prozentuale Entfernung 56
Tabelle 7: Parameter des verwendeten Tegeler-See-Wassers (Angabe als Median und mittlere absolute Abweichung = MAD; n = Anzahl der Probenahmen) 67
Tabelle 8: Herkunft der in den Experimenten eingesetzten Chemikalien 69
Tabelle 9: Zusammensetzung von Suwannee River NOM der IHSS (IHSS 2008).....82
Tabelle 10: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in aeroben Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration SMX (ng/L) in Oberflächenwasser nach Betriebsphasen 91
Tabelle 11: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in anoxischen Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration SMX (ng/L) in Oberflächenwasser nach Betriebsphasen 92
Tabelle 12: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in einzelnen Betriebsphasen in aeroben Säulenexperimenten über 2 m mit aufdotierter SMX-Konzentration (ca. 4 µg/L).....94
Tabelle 13: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in einzelnen Betriebsphasen in anoxischen und anaeroben Säulenexperimenten über 2 m mit aufdotierter SMX-Konzentration (ca. 4 µg/L). 94
Tabelle 14: Berechnete Verschwindenszeiten (DT_{50}-Werte) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) für die Entfernung von Sulfamethoxazol in Laborsäulen unter verschiedenen Redox- und c_0-Bedingungen 111
Tabelle 15: DOC-Konzentrationen sowie -Entfernungen in aeroben und anoxischen Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser 115
Tabelle 16: DOC-Konzentrationen sowie -Entfernungen in aeroben, anoxischen und anaeroben Säulenexperimenten mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser 115
Tabelle 17: SAK_{254}, SAK_{436} sowie SUVA und Abnahmen bzw. Veränderungen in aeroben und anoxischen Laborsäulen mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser 119

Tabelle 18: SAK_{254}, SAK_{436} sowie SUVA und Abnahmen bzw. Veränderung in aeroben, anoxischen und anaeroben Laborsäulen mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser 120
Tabelle 19: Konzentrationen sowie Entfernungen der Biopolymer-Fraktion des DOC in aeroben und anoxischen Laborsäulen mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser 122
Tabelle 20: Konzentrationen sowie Entfernungen der Biopolymer-Fraktion des DOC in aeroben, anoxischen und anaeroben Laborsäulen mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser 124
Tabelle 21: Daten zur SMX- und DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit verschiedenen Sand-Matrizes (Mittelwerte mit Standardabweichung bzw. Bereiche). Ansätze über 28 bzw. 56 Tage mit je 2 Ansätzen mit originärem DOC sowie je 2 mit SR NOM um 2 bzw. 4 bzw. 8 mg/L C aufdotiertem DOC. 150
Tabelle 22: Betriebsparameter der Laborsäulen zur Untersuchung der SMX-Entfernung 220
Tabelle 23: Masse/Ladungs-Verhältnisse sowie Kollisionsenergien (CE) der analysierten Töchter im Agilent/Micromass-LC-MS/MS-System 224
Tabelle 24: Masse/Ladungs-Verhältnisse sowie Kollisionsenergien (CE) der analysierten Töchter im Thermo-LC-MS/MS-System 224
Tabelle 25: Vergleich der Messergebnisse der beiden verwendeten Analyse-Systeme anhand von Stichproben 225
Tabelle 26: Parameter der FIA-Messungen 229
Tabelle 27: In Grundwasser aufgetretene pharmazeutische Wirkstoffe mit maximal gefundener Konzentration (Literaturauswertung) 233
Tabelle 28: Messwerte der erfassten Parameter des Tegeler-See-Wassers 240
Tabelle 29: Erfasste Messwerte für Eisen und Mangan-Konzentration im Tegeler-See-Wasser. 243
Tabelle 30: Konzentration an gelöstem Sauerstoff im aeroben und im anoxischen Wasservorrat in % und mg/L (gemessen jeweils bei Befüllung der Vorratsbehälter am angegebenen Datum) 244
Tabelle 31: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23) 246
Tabelle 32: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23) 247
Tabelle 33: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 34): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-56) 248
Tabelle 34: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 33): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-37) 249
Tabelle 35: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymerfracht): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-56) 250
Tabelle 36: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-56) 252
Tabelle 37: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23) 254
Tabelle 38: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 39): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-37) 255
Tabelle 39: Säule D1 in Reihe mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 38): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-37) 256
Tabelle 40: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 38-56) 257

Tabelle 41: Säule E (ca. 4 µg/L SMX, Monat 7-23 anoxisch; Monat 24-31 anaerob, hinter Säule F, daher mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-31) 258
Tabelle 42: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-29) 259
Tabelle 43: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23) 260
Tabelle 44: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23) 261
Tabelle 45: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 46): Messwerte DOC (Monat 24-56) 262
Tabelle 46: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 45): Messwerte DOC (Monat 24-37) 263
Tabelle 47: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte DOC (Monat 0-56) 264
Tabelle 48: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte DOC (Monat 0-56) 266
Tabelle 49: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23) 268
Tabelle 50: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 51): Messwerte DOC (Monat 0-37) 269
Tabelle 51: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 50): Messwerte DOC (Monat 24-37) 271
Tabelle 52: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 38-56) 272
Tabelle 53: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23) 273
Tabelle 54: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 55): Messwerte DOC (Monat 0-29) 274
Tabelle 55: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 54): Messwerte DOC (Monat 24-29) 275
Tabelle 56: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23) 276
Tabelle 57: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23) 277
Tabelle 58: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 59): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-56) 278
Tabelle 59: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 58): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-37) 279
Tabelle 60: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-56) 280
Tabelle 61: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-56) 282
Tabelle 62: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23) 284
Tabelle 63: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 64): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-37) 285
Tabelle 64: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 63): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-37) 286
Tabelle 65: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 38-56) 287
Tabelle 66: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23) 288

Tabelle 67: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 68): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-29) . 289
Tabelle 68: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 67): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-29) . 290
Tabelle 69: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23) 291
Tabelle 70: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23) 292
Tabelle 71: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 72): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-56) 293
Tabelle 72: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 71): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-37) 294
Tabelle 73: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-56) 295
Tabelle 74: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-56) 297
Tabelle 75: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23) 299
Tabelle 76: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 77): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-37) 300
Tabelle 77: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 76): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-37) 301
Tabelle 78: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 38-56) 302
Tabelle 79: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23) 303
Tabelle 80: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 81): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-29) . 304
Tabelle 81: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 80): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-29) . 305
Tabelle 82: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-23) 306
Tabelle 83: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-23) 307
Tabelle 84: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 98): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-51) 308
Tabelle 85: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 97): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-37) 309
Tabelle 86: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 87), dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Biopolymer-Konzentration (Monat 11-49) 310
Tabelle 87: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 86): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-51) 312
Tabelle 88: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-23) 314
Tabelle 89: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 90): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-37) 315
Tabelle 90: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 89): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-37) 316

Tabelle 91: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 38-51) 317
Tabelle 92: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-23) 318
Tabelle 93: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 94): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-29) 319
Tabelle 94: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 93): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-29) 320
Tabelle 95: Säulen A1 und A2 sowie in der Reihenschaltung A2-A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration 321
Tabelle 96: Säulen C und B in Reihenschaltung C-B (aerob, ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration 322
Tabelle 97: Säulen D1 und D2 sowie in der Reihenschaltung D2-D1 bzw. A1-D2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration 323
Tabelle 98: Säulen E und F in Reihenschaltung F-E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration 324
Tabelle 99: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23) 325
Tabelle 100: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23) 326
Tabelle 101: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 102): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-56) 327
Tabelle 102: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 101): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-37) 328
Tabelle 103: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 104, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-56) 329
Tabelle 104: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 103): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-56) 331
Tabelle 105: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23) 333
Tabelle 106: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 107): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-37) 334
Tabelle 107: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 106): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-37) 335
Tabelle 108: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 38-56) 336
Tabelle 109: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23) 337
Tabelle 110: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 111): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-29) 338
Tabelle 111: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 110): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-29) 339
Tabelle 112: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23) 340
Tabelle 113: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23) 341

Tabelle 114: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 115): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-56) 342
Tabelle 115: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 114): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-37) 343
Tabelle 116: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 117, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-56) 344
Tabelle 117: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 116): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-56) 346
Tabelle 118: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)..... 348
Tabelle 119: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 120): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-37) 349
Tabelle 120: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 119): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-37) 350
Tabelle 121: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 38-56) 351
Tabelle 122: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)..... 352
Tabelle 123: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 124): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-29) 353
Tabelle 124: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 123): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-29) 354
Tabelle 125: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23) 355
Tabelle 126: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23) 356
Tabelle 127: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 128): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-56) 357
Tabelle 128: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 127): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-37) 358
Tabelle 129: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 130, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-56) 359
Tabelle 130: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 129): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-56) 361
Tabelle 131: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23) 363
Tabelle 132: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 133): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-37) 364
Tabelle 133: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 132): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-37) 365
Tabelle 134: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 38-56) 366
Tabelle 135: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23) .. 367
Tabelle 136: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 137): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-29) 368

Tabelle 137: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 136): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-29) 369
Tabelle 138: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 139): Messwerte Sulfat (Monat 24-56) 370
Tabelle 139: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 138): Messwerte Sulfat (Monat 24-37) 371
Tabelle 140: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 141, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Sulfat (Monat 24-56) 372
Tabelle 141: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 140): Messwerte Sulfat (Monat 24-56) 373
Tabelle 142: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 143): Messwerte Sulfat (Monat 24-37) 374
Tabelle 143: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 142): Messwerte Sulfat (Monat 24-37) 375
Tabelle 144: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfat (Monat 38-56) 376
Tabelle 145: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 146): Messwerte Sulfat (Monat 24-29) 377
Tabelle 146: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 145): Messwerte Sulfat (Monat 24-29) 377
Tabelle 147: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 148): Messwerte Chlorid (Monat 24-56) 378
Tabelle 148: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 147): Messwerte Chlorid (Monat 24-37) 379
Tabelle 149: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 150, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Chlorid (Monat 24-56) 380
Tabelle 150: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 149): Messwerte Chlorid (Monat 24-56) 381
Tabelle 151: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 152): Messwerte Chlorid (Monat 24-37) 382
Tabelle 152: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 151): Messwerte Chlorid (Monat 24-37) 383
Tabelle 153: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Chlorid (Monat 38-56) 384
Tabelle 154: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 155): Messwerte Chlorid (Monat 24-29) 385
Tabelle 155: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 154): Messwerte Chlorid (Monat 24-29) 385
Tabelle 156: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56) 386

Tabelle 157: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 158, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56) 386
Tabelle 158: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 157): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56) 386
Tabelle 159: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56) 387
Tabelle 160: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56) 388
Tabelle 161: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 158, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56) . 388
Tabelle 162: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 157): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56) 388
Tabelle 163: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56) 389
Tabelle 164: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23) 390
Tabelle 165: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23) 391
Tabelle 166: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 167): Messwerte pH (Monat 24-56)..... 392
Tabelle 167: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 166): Messwerte pH (Monat 24-37) 393
Tabelle 168: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 169, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte pH (Monat 8-56) 394
Tabelle 169: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 168): Messwerte pH (Monat 8-56) 396
Tabelle 170: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)..... 398
Tabelle 171: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 172): Messwerte pH (Monat 8-37) 399
Tabelle 172: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 171): Messwerte pH (Monat 24-37) 400
Tabelle 173: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 38-56)..... 401
Tabelle 174: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)..... 402
Tabelle 175: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 176): Messwerte pH (Monat 8-29)..... 403
Tabelle 176: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 175): Messwerte pH(Monat 24-29) 404
Tabelle 177: Parameter der aeroben Sediment-Wasser-Tests bei unterschiedlichen SMX-Startkonzentrationen mit GWA-Sand sowie technischem Sand zum Vergleich 405
Tabelle 178: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests bei unterschiedlichen SMX-Startkonzentrationen mit GWA-Sand sowie technischem Sand zum Vergleich 407
Tabelle 179: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests zum Vergleich der Bodenmetrices Aquifer- und technischer Sand über 28 Tage..... 409
Tabelle 180: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests zum Vergleich der Bodenmetrices Aquifer- und technischer Sand über 56 Tage..... 410

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

4-Nitro-SMX	4-Nitro-N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)benzensulfonamid
Ac-SMX	N^4-Acetyl-Sulfamethoxazol (4-Acetylamino-N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)benzensulfonamid)
ARG	Antibiotika resistentes Gen
AOC	Assimilable Organic Carbon (von Bakterien assimilierbarer organischer Kohlenstoff)
AOP	Advanced Oxidation Processes (weitergehende Oxidationsverfahren)
ATP	Adenosin-Triphosphat
BDOC	Biodegradable Dissolved Organic Carbon (bioverfügbarer gelöster organischer Kohlenstoff)
BLAC	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
c_0	Startkonzentration
CE	Kollisionsenergie (Collision Energy) im Massenspektrometer
DDD	defined daily dose (definierte Tagesdosis). Angenommene Rechengröße einer mittleren Dosis eines pharmazeutischen Wirkstoffs zur Berechnung von Verbrauchsdaten.
Desamino-SMX	N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)benzensulfonamid
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DT_{50}	Dissipation Time 50 (Zeit bis zum Verschwinden von 50 % des Analyten)
EC_i	Konzentration, bei der i % (i = 10, 25, 50, 90) der Testorganismen einen Effekt zeigen (Effect Concetration)
EDC	Endocrine Disrupting Compounds (endokrin wirksame Substanzen)
EfOM	Effluent Organic Matter (organisches Material aus dem Klärwerksablauf)
E_h	Redoxpotenzial
EOCs	Emerging Organic Contaminants

EPHC	Environment Protection and Heritage Council (Gemeinsame Umweltschutzbehörde Australiens und Neuseelands)
FIA	Fließinjektionsanalyse
GERMAP	Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland (Arbeitsgruppe von Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie und Abteilung für Infektiologie an der Medizinischen Universitätsklinik Freiburg)
Glu-SMX	Sulfamethoxazol-N^1-Glucuronid
GOW	Gesundheitlicher Orientierungs-Wert
GWA	Grundwasseranreicherung
GWRC	Global Water Research Coalition (gemeinnützige Organisation für Wasserforschung von zwölf weltweiten Wasser-Forschungseinrichtungen)
HRT	Hydraulic Retention Time (Verweilzeit)
HQ	Hazard Quotient (Gefärdungs-Quotient)
IC	Ionenchromatographie
IC_{50}	mittlere inhibitorische Konzentration: Konzentration einer Substanz bei der eine halbmaximale Hemmung auftritt.
k.A.	keine Angabe
k_{obs}	beobachtete Geschwindigkeitskonstante der SMX-Entfernung (obs für observed)
K_d	Sorptionskoeffizient: Verteilung einer Substanz zwischen Boden und wässriger Phase. c(Boden)/c(Wasser)
K_{OC}	Sorptionskoeffizient an organischen Kohlenstoff c(OC)/c(Wasser)
LC-MS/MS	Liquid Chromatography – Tandem Massenspektrometrie
LC-OCD	Liquid Chromatography Organic Carbon Detection
LC_{50}	Konzentration, bei der 50 % der Testorganismen sterben (Lethal Concentration)
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
LGL	Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

LOEC	geringste Konzentration, bei der ein Effekt an den Testorganismen zu beobachten war (Lowest Observed Effect Concentration)
MAD	mittlere absolute Abweichung (Mean Absolute Deviation)
MAR	Managed Aquifer Recharge (künstliche Grundwasseranreicherung), häufig zusammenfassende Bezeichnung für Uferfiltration und Grundwasseranreicherung
MBR	Membranbioreaktor
MEC	Measured Environmental Concentration (gemessene Umweltkonzentration)
MEC/PNEC	Verhältnis von gemessener Umweltkonzentration zu vorhergesagter Konzentration, bei der kein Effekt zu erwarten ist. Wird als Risikofaktor verwendet.
MeOH	Methanol
n	Anzahl Probenahmen
NAD^+	oxidierte Form des Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid
NADH	reduzierte Form des Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid
$NADP^+$	Nicotinamidadenindinucleotidphosphat
NASRI	Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration (Verbundprojekt von Kompetenzzentrum Wasser Berlin, TU Berlin, HU Berlin, FU Berlin, Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Umweltbundesamt; 2002 – 2005)
NDMA	N-nitrosodimethylamin
NOM	Natural Organic Matter (natürliches organisches Material)
OCD	Signal der Detektion organischen Kohlenstoffs im LC-OCD
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
OGewV	Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung) der Bundesregierung (2011)
OMPs	Organic Micropollutants (organische Mikroverunreinigungen)
OWCs	Organic Water Contaminants, auch organic wastewater-related contaminants (organische Wasserkontaminanten, auch organische abwasserbürtige Kontaminanten)

PBTs	Persistent Bioaccumulative Toxic Substances (persistente, bioakkumulierbare toxische Substanzen)
PEPs	Persistent Environmental Pollutants (persistente Umweltschadstoffe)
PhACs	Pharmceutical Active Compounds (pharmazeutisch wirksame Verbindungen)
PEC	Predicted Environmental Concentration (vorhergesagte Umweltkonzentration). Im Gegensatz zur MEC nicht gemessen, sondern aus anderen Daten berechnet.
PEC/PNEC	Verhältnis von vorhergesagter Umweltkonzentration zu vorhergesagter Konzentration, unterhalb der kein Effekt zu erwarten ist. Wird als Risikofaktor verwendet.
PNEC	Predicted No Effect Concentration (vorhergesagte Konzentration, unterhalb der kein Effekt zu erwarten ist)
PNP	para-Nitrophenol
POPs	Persistent Organic Pollutants (persistente organische Schadstoffe)
PPCPs	Pharmaceuticals and Personal Care Products (Pharmazeutische und Körperpflegeprodukte)
SAK_{254}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
SAK_{436}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm
SMX	Sulfamethoxazol
SMX-D_4	vierfach deuteriertes Sulfamethoxazol
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
SUVA	spezifische UV-Absorption (SAK_{254}/DOC)
TIC	Total Inorganic Carbon (Gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TMP	Trimethoprim
TOC	Total Organic Carbon (Gesamter Organischer Kohlenstoff)
TOrC	Trace Organic Chemicals (organische Chemikalien in Spurenkonzentrationen)
TrinkwV	Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung der Bundesregierung (2011)
UBA	Umweltbundesamt

UN	United Nations (Vereinte Nationen)
UQN	Umweltqualitätsnorm (nach OGewV 2011)
UVD	Signal der Detektion UV absorbierender Substanzen im LC-OCD
WWDCs	Waste Water Derived Contaminants (abwasserbürtige Schadstoffe)

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Wasser ist das Lebensmittel Nummer eins, an welches höchste Qualitätsanforderungen (DIN 2000; TrinkwV 2011) gestellt werden. Uferfiltration und Grundwasseranreicherung sind wichtige Bausteine einer sicheren Versorgung mit Trinkwasser in guter und konstanter Qualität. Sofern die hydrogeologischen Gegebenheiten geeignet sind, führen die natürlichen Prozesse, die während der Aufenthaltszeit des Wassers im Untergrund stattfinden, zu einer Entfernung von biologisch abbaubarer gelöster organischer Substanz (BDOC), pathogenen Keimen und zahlreichen Spurenstoffen (Kühn und Mueller 2000; Weiss et al. 2003; Eckert und Irmscher 2006). Filtration, Sorption und biologischer Abbau sind die kennzeichnenden Entfernungsprozesse während der Untergrundpassage, die üblicherweise mit Aufenthaltszeiten von Wochen bis Monaten (für europäische Uferfiltrations-Standorte) erfolgt. Ihnen kommt eine besondere Bedeutung zu, wenn Wasserkreisläufe teilweise geschlossen sind, da ein Kreislauf die Gefahr des Transfers von Verunreinigungen aus Abwasser in Rohwässer für die Trinkwasseraufbereitung birgt. Das Potenzial der Aufbereitung mittels Uferfiltration ist auch im Hinblick auf Spurenstoffe stark abhängig von den spezifischen Bedingungen des Standorts und kann saisonal variieren (Eckert und Irmscher 2006). So verhindern mangelnde Kenntnis der Prozesse im Untergrund sowie fehlende Vorhersagbarkeit der Effizienz eine weitere Verbreitung der Bodenpassage als alternativer Aufbereitungsschritt (Hoppe-Jones et al. 2011).

Das Problem, dass manche Chemikalien in der Natur gut biologisch abgebaut werden, während andere nur langsam oder gar nicht mikrobiell verarbeitet werden, erwähnten schon 1979 Boethling und Alexander (1979a). Bereits Anfang der 1980er Jahre beschäftigte man sich mit dem Eintrag von Spurenstoffen ins Grundwasser bei der Infiltration von Flusswasser (Schwarzenbach et al. 1983). Seit den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts werden Pharmaka als Verunreinigungen im Trinkwasser gefunden und das Augenmerk liegt seither auf dieser Problematik (Heberer und Stan 1996). Mit der fortschreitenden Weiterentwicklung der Technik zur Analytik von organischen Kontaminanten konnten schließlich immer neue bzw. bis dahin unbekannte Stoffe im Wasser identifiziert werden. Die verfügbare Technik bereitete schließlich den Weg für ein relativ neues, umfangreiches Forschungsgebiet. So gibt es heute unzählige Arbeitsgruppen, die ihren Fokus auf umweltrelevante Spurenstoffe in den verschiedenen Wasserkompartimenten und ihre Entfernung aus diesen richten.

Die Aktualität des Themas beruht auf der Tatsache, dass es in einigen Fällen zu Funden von Pestiziden, pharmazeutischen Wirkstoffen oder Industriechemikalien in Uferfiltrat kam (Heberer et al. 2001a; Hiemstra et al. 2003). Grundsätzlich sind diese anthropogenen Wasserinhaltsstoffe im Sinne des Vermeidungsgebotes auf ihre Persistenz zu untersuchen und die Gefahr eines Durchschlagens bis ins Trinkwasser zu minimieren. Zwar gibt die deutsche Trinkwasserverordnung

(TrinkwV) keinen Grenzwert für Pharmaka vor, doch fordert sie in § 6 (1), dass im Wasser für den menschlichen Gebrauch chemische Stoffe nicht in Konzentrationen enthalten sein dürfen, die eine Schädigung der menschlichen Gesundheit besorgen lassen (TrinkwV 2011). Im Zuge dessen gibt das Umweltbundesamt nach Anhörung der Trinkwasserkommission einen Gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) von 0,1 µg/L vor, der für bisher nicht bewertbare Stoffe einen Vorsorgewert darstellt und der bei lebenslangem täglichen Konsum von 2 L Trinkwasser keine Gefährdung erwarten lässt (UBA 2003).

Die Aktualität und Wichtigkeit des Themas spiegelt sich auch in den zahlreichen Akronymen wider, die in der Fachwelt Verbreitung finden. So beziehen sich Begriffe wie Trace Organic Chemicals (TOrCs), Organic Micro Pollutants (OMPs), Emerging Organic Contaminants (EOCs), Polar Organic Pollutants (POPs), Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) und Organic Wastewater Contaminants (OWCs) alle auf die Gesamtheit oder Teile einer Gruppe von neuartigen Kontaminanten, die im deutschsprachigen Raum häufig als Spurenstoffe zusammengefasst werden.

Neben der wissenschaftlichen Literatur, wird das zunehmende öffentliche Interesse auch an der vermehrten Zahl von Presseberichten zum Thema deutlich. So meldet die taz (2010) im August 2010 „Mehr Medikamentenrückstände in Flüssen“, in der Berliner Zeitung wird 2009 über „Betablocker im Badesee“ berichtet (von der Weiden 2009) und auf Spiegel online wird unter der Überschrift „Bodenbakterien haben Antibiotika zum Fressen gern“ ansatzweise auf das Thema dieser Dissertation eingegangen, wenn die Autoren schreiben „Bakterien könnten ihre Stoffwechseltricks an fiese Verwandte weitergeben“ (SpiegelOnline 2008). In Science heißt es „The bacteria fight back“ (Taubes 2008). Mit der Problematik resistenter Antibiotika beschäftigt sich mittlerweile auch die EU-Kommission, die im November 2011 einen Aktionsplan zur Abwehr der steigenden Gefahr der Antibiotikaresistenz vorlegte (Europäische Kommission 2011). In Deutschland soll aus gleichem Grunde zum Frühjahr 2013 eine Änderung des Arzneimittelgesetzes auf den Weg gebracht werden, mit dessen Hilfe der Antibiotika-Einsatz in der Tierhaltung reduziert werden soll (BMELV 2012a; BMELV 2012b). Dies wird derzeit in den Medien kontrovers diskutiert und auch das öffentliche Interesse ist geweckt, wie Umfragen und Unterschriftenaktionen gegen den massenhaften Einsatz von Antibiotika in der Tiermast sowie das Engagement gemeinnütziger Organisationen zeigen (BUND 2012; Campact 2012).

Arzneimittel sind in unserer Gesellschaft jedoch, trotz des kritisch zu bewertenden Vorkommens im Wasserkreislauf, unverzichtbar und nur schwer substituierbar. Zahlreiche Pharmaka werden allerdings während der therapeutischen Anwendung nicht vollständig metabolisiert. So gelangen sie unverändert über Ausscheidungen ins Abwasser (Hirsch et al. 1999; Le-Minh et al. 2010) und finden sich in Spurenkonzentrationen im Wasserkreislauf wieder. Auch die Entsorgung nicht verwendeter Medikamente über das Abwasser sowie der Einsatz in der Veterinärmedizin sind dabei von Bedeutung (Díaz-Cruz et al. 2003; Kümmerer 2003).

Ein Vertreter der Gruppe Pharmaka ist das sulfonamidische Antibiotikum Sulfamethoxazol (SMX). Neben dem Einsatz zur Behandlung von Harnwegsinfektionen und Lungenentzündungen beim Menschen findet es auch in der Veterinärmedizin Verwendung. Während Trimethoprim (TMP), mit welchem SMX zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums kombiniert verabreicht wird, als Hemmer der Folsäurereductase in der Abwasserbehandlung bzw. Trinkwasseraufbereitung vollständig entfernt wird, wird SMX in nennenswerten Konzentrationen in der Umwelt detektiert. So finden sich an Klärwerksausgängen Konzentrationen von 100 bis 1200 ng/L Sulfamethoxazol (Hirsch et al. 1999; Jekel und Grünheid 2007) und auch im Oberflächenwasser konnte dieser Stoff in zahlreichen Studien in Konzentrationen von 4 bis 480 ng/L nachgewiesen werden (Hirsch et al. 1999; Christian et al. 2003; Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008; Mompelat et al. 2009; Watkinson et al. 2009).

Aufgrund seiner erhöhten Persistenz verglichen mit anderen Antibiotika (Richardson und Bowron 1985; Halling-Sørensen et al. 1998) stellte sich SMX auch in der Uferfiltration als kritischer Spurenstoff heraus. Entsprechend wurde SMX als einziges Antibiotikum sowohl in Grundwasser (Hirsch et al. 1999; Sacher et al. 2001; Heberer et al. 2008; Fram und Belitz 2011) als auch in Uferfiltrat (BLAC 2003; Schmidt et al. 2004a; Karthikeyan und Meyer 2006; Heberer et al. 2008; Jekel und Grünheid 2008) nachgewiesen. Infolge ihrer zweckbedingten biologischen Aktivität ist das Auftreten von Antibiotika wie SMX in Wässern, die zur Aufbereitung von Trinkwasser genutzt werden, jedoch im höchsten Maße unerwünscht. Darüber hinaus könnte das Auftreten von SMX im Wasser ein Indikator für einen vorangegangenen Durchbruch von Abwasserinhaltsstoffen in die Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung sein (Hoppe-Jones et al. 2010). Eine mögliche Anreicherung des Antibiotikums in der aquatischen Umwelt könnte weiterhin zur Verbreitung von Resistenzen gegenüber Antibiotika in Bakterienspezies in behandeltem Abwasser und Oberflächenwässern in der Nähe von Abwasserreinigungsanlagen beitragen (Adelowo et al. 2008; Baquero et al. 2008).

Basierend auf Felduntersuchungen gelangte man in vorangegangenen Studien zu der Erkenntnis, dass SMX unter streng anaeroben (Schmidt et al. 2004a) und anoxischen (Grünheid et al. 2005; Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008) Bedingungen besser entfernbar ist als unter aeroben. Im Gegensatz dazu wurde SMX in Studien an Laborsäulen unter aeroben Bedingungen effektiver entfernt als unter anoxischen (Jekel und Grünheid 2008). Weiterhin wurde die Hypothese aufgestellt, dass die mikrobiologische SMX-Entfernung nur stattfindet, wenn eine Schwellenwertkonzentration von 300 ng/L überschritten wird (Jekel und Grünheid 2008).

Es wurden demnach widersprüchliche Ergebnisse von realen Uferfiltrationsstandorten und von Laboruntersuchungen veröffentlicht. Im Allgemeinen macht es die Komplexität natürlicher Systeme und die Mannigfaltigkeit der Faktoren, die den Entfernungsprozess in der Realität beeinflussen, sehr schwierig, bestimmte beobachtete Effekte nachweislich auf einen einzigen Parameter zurückzuführen. Für diesen Zweck sind Laboruntersuchungen besser geeignet, da die experimentellen Bedingungen deutlich besser eingestellt und kontrolliert werden können.

Nichtsdestotrotz können Laborstudien zu fehlerhaften oder irrelevanten Ergebnissen führen, wenn die Experimente ungeeignet ausgelegt oder durchgeführt werden.

Für die Einschätzung der Nutzbarkeit von Uferfiltration und Grundwasseranreicherung sind jedoch Übertragbarkeit und Belastbarkeit der Ergebnisse von großer Wichtigkeit. Die Effizienz der Entfernung und notwendige Verweilzeiten müssen ermittelt werden und ausreichend sein, um diese Verfahren ohne zusätzliche technische Verfahrensstufen betreiben zu können. Weitergehende Verfahren wie die Ozonung bergen beispielsweise das – mittels natürlicher oder naturnaher Verfahren vermeidbare – Risiko der Bildung von schädlichen Nebenprodukten (z. B. Bromat).

Auch im Zuge des Klimawandels ändern sich die Rahmenbedingungen und das Vorkommen von Pharmaka im Wasserkreislauf muss unter diesem Aspekt betrachtet werden (Mompelat et al. 2009). So führen Oberflächengewässer wie der Tegeler See aufgrund verringerten Abflusses, für den mithilfe von Klimawandel-Szenarien eine weitere Abnahme um bis zu 40 % prognostiziert wird (Möller und Burgschweiger 2008), schon heute mehr DOC als vor einigen Jahrzehnten. Die damit ebenfalls verbundene Erhöhung des Gehaltes an Pharmaka im Wasser (Gunkel 2009) wird zukünftig noch verstärkt durch einen zu erwartenden erhöhten Einsatz von Wirkstoffen in den nächsten Jahren (IKSR 2010), der auf die Überalterung der Gesellschaft und die gestiegene Lebenserwartung zurückzuführen ist (Masters et al. 2004). So gehen Dieter et al. (2010) aufgrund des prognostizierten Verbrauchs und das UBA (2012) aufgrund des demografischen Wandels von einer weiteren deutlichen Zunahme der Konzentration von Arzneimitteln in Oberflächenwässern in naher Zukunft aus. Vor diesem Hintergrund sind der Einfluss von Leitparametern und eine bessere Kenntnis der Barrieren sowie ihrer Leistungsfähigkeit erforderlich und von besonderem Interesse für die Forschung. Aufgrund der mit dem Klimawandel steigenden Temperatur werden in Zukunft auch am Berliner Tegeler See wegen der steigenden Respirationsleistung vermehrt anaerobe Verhältnisse erwartet (Groß-Wittke et al. 2010). Daher ist die Betrachtung der Entfernung von Spurenstoffen wie SMX insbesondere unter verschiedenen Redoxbedingungen von Interesse (Jurado et al. 2012; Lapworth et al. 2012).

Zusammenfassend ist aufgrund der bisher uneinheitlichen und unvollständigen Datenbasis bezüglich der Abbaubarkeit und des Verbleibs von Sulfamethoxazol ein erheblicher Forschungsbedarf auf diesem Gebiet festzustellen (LANUV 2007).

1.2 Zielsetzung

Aufgrund der oben skizzierten Fragestellungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Entfernung von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage Bodensäulen im Labormaßstab eingesetzt. Ziel war es, die Widersprüche in den Ergebnissen, die im Rahmen vorangegangener Arbeiten sowohl in Feld- als auch in Laboruntersuchungen gewonnen wurden, hinsichtlich des Abbaus von SMX aufzulösen.

Ansätze dazu waren, im Gegensatz zu bisher durchgeführten Studien, die Verwendung geringerer Konzentrationen von SMX, welche denen an realen Standorten entsprechen und andererseits der Langzeitbetrieb einer Anlage im Labormaßstab zur Erlangung belastbarer Ergebnisse. Der Einfluss der Parameter Redoxmilieu, Menge und Beschaffenheit des bioverfügbaren gelösten organischen Kohlenstoffs (BDOC) sowie Ausgangskonzentration an SMX auf die Entfernbarkeit des Zielstoffs liegt dabei im Fokus.

Im Mittelpunkt steht die umfassende Beantwortung der Frage, unter welchen Umständen Sulfamethoxazol in der Trinkwasseraufbereitung mittels Bodenpassage entfernt werden kann.

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Klärung der Frage, unter welchen Bedingungen Bodensäulensysteme im Labormaßstab geeignet sind, ein natürliches System wie die Uferfiltration in seiner Komplexität zu simulieren und übertragbare Ergebnisse zu liefern. Dazu wurden die Ergebnisse der Laborstudien (Kapitel 4 bis 6) kritisch mit den Erkenntnissen aus Felduntersuchungen verglichen (Kapitel 7).

In einer Langzeitstudie (Kapitel 4) wurde der Einfluss der einzelnen Parameter bestimmt und neben der kinetischen Betrachtung das Augenmerk auf die Adaption der Mikroorganismen gelenkt.

Zusätzlich wurden neben weiteren Abbautests (Kapitel 6) Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Bodenmatrix und des DOC (Kapitel 5) durchgeführt. Schließlich werden aus der zusammenfassenden Betrachtung der Abbaubarkeit von SMX Schlussfolgerungen für die Trinkwasseraufbereitung gezogen (Kapitel 8).

2 Stand des Wissens

Der verstärkte Einsatz von Pharmaka sowie die weiterentwickelte Analytik führen, wie eingangs bereits beschrieben, zu immer häufigeren Funden von Spurenstoffen in den verschiedenen Wasserkompartimenten. Hierzu soll – nach Darstellung des Wasserkreislaufs und der Berliner Trinkwassersituation sowie allgemeinen und mikrobiologischen Grundlagen der Bodenpassage – anhand der verfügbaren Literatur ein Überblick gegeben werden. Die wissenschaftliche Literatur zum häufig auftretenden Antibiotikum Sulfamethoxazol, dessen Verhalten in der Bodenpassage das Thema dieser Arbeit ausmacht, wird im Anschluss ausführlich hinsichtlich Vorkommen, Verhalten und Verbleib sowie der stofflichen Eigenschaften zusammenfassend dargestellt und ausgewertet.

Dieses Kapitel legt damit das Fundament für die durchgeführten Untersuchungen zur Transformation von Sulfamethoxazol in der simulierten Bodenpassage.

2.1 Wasserkreislauf

Wasser ist Lebensmittel Nr. 1 sowie Lebensraum für Tiere und Pflanzen und ist, als global betrachtet knappe Ressource, daher häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Neben dem natürlichen Wasserkreislauf aus Verfrachtung, Niederschlag, Kondensation und Nutzung als Lebensmittel durch alle Lebewesen, übt der Mensch in vielfacher Hinsicht Wirkungen auf Menge, Verteilung und Qualität des Wassers aus. Eine Übersicht hierzu zeigt Abbildung 1.

So wird Wasser zur menschlichen Nutzung als Trink- oder Brauchwasser aus Grund- oder Oberflächenwasser aufbereitet und durch die Wasserwerke über das Verteilungsnetz den Verbrauchern zugänglich gemacht. Das genutzte Wasser gelangt schließlich verunreinigt und teilweise zusammen mit Regenwasser in die Kanalisation und wird der Abwasserreinigung zugeführt, die schließlich wieder gereinigtes Abwasser in Oberflächenwässer entlässt. Damit kommt es zunächst zu einer qualitativen Aufwertung des Wassers bei der Aufbereitung und schließlich zur Abgabe von Wasser in einem schlechteren chemischen Zustand in die Umwelt. Dieses Wasser ist dann je nach Standort und Abwasserreinigungstechnik sehr unterschiedlich mit anorganischen und organischen Stoffen, darunter Nährstoffe und Spurenstoffe, zu denen Pestizide und Pharmaka gehören, sowie mikrobiologisch belastet.

2.1.1 Hydrogeologie Berlins

Berlin mit seiner Lage in der Norddeutschen Tiefebene wurde geomorphologisch im Wesentlichen durch die Weichsel-Eiszeit geprägt. Das Warschau-Berliner-Urstromtal, welches vorwiegend aus sandig-kiesigen Ablagerungen besteht, mit dem Nebental der Panke wird im Norden begrenzt durch die Barnim-Hochfläche, während im Süden die Teltow-Hochfläche und die Nauener Platte anschließen (Abbildung 2).

Bei einer Gesamtfläche von 889 km² weist die Stadt Berlin mit einigen Flüssen und 60 großen Seen (> 1 ha) eine Wasserfläche von 57 km² auf (Heberer und Reddersen 2001). Die wichtigsten Flüsse Berlins mit einer mittleren Tiefe von 7 m (max. Tiefe 16 m) sind Spree und Havel, die typische flache und langsam fließende Flachland-Flüsse darstellen. Die Spree fließt aus den südöstlichen Tagebaugebieten kommend in das Berliner Stadtgebiet und mündet im Nordwesten Berlins in die Havel, die den westlichen Teil Berlins von Norden nach Süden durchfließt.

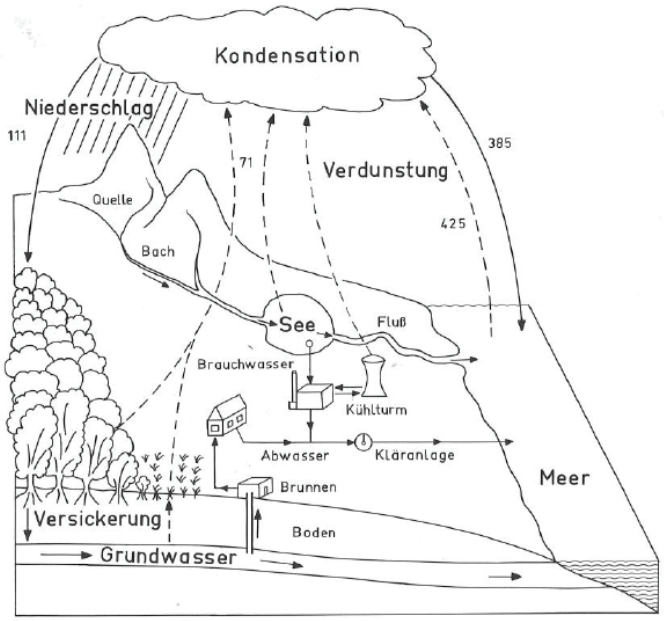

Abbildung 1: Schema des globalen Wasserkreislaufs unter Einbeziehung menschlicher Nutzungen (Bick 1998). Zahlen: globale Wasserbilanz in 10^3 km^3

Die hohe Bevölkerungsdichte der Region hat ein entsprechend hohes Abwasseraufkommen zur Folge, zu dessen Bewältigung sechs Kläranlagen in Betrieb sind. In Waßmannsdorf und in Berlin-Ruhleben liegen die beiden größten. Im Winterhalbjahr wird der Klarlauf der größten Kläranlage in Ruhleben in die Spree geleitet, während in der Badesaison der Teltowkanal als Vorfluter genutzt wird und damit eine sehr hohe Abwasserfracht (bis zu 84 %) führt (SenStadtBerlin 2001). Zahlreiche Bäche stromabwärts von kleineren Kläranlagen führen ebenfalls hohe Abwasseranteile. Hierzu gehören Erpe, Panke und Wuhle, die 58, 64 bzw. 93 % Abwasseranteil im Oberflächenwasser enthalten (SenStadtBerlin 2001).

Bedeutsam für die Trinkwasserversorgung in Berlin sind in erster Linie die ca. 150 m mächtigen Lockersedimente des Tertiärs und Quartärs, die das Süßwasserstockwerk unterhalb der Stadt bilden. Darunter bildet eine ca. 80 m mächtige Rupelton-Schicht die Barriere zum tiefer liegenden Salzwasserstockwerk mit einer Mächtigkeit von mehreren hundert Metern (SenStadtBerlin 2004). Die Aufenthaltszeiten in den flacheren Grundwasserleiterbereichen betragen einige Monate, in den tieferen Bereichen sogar mehrere Jahre, somit weist das Grundwasser eine starke vertikale Altersdifferenzierung auf (Massmann et al. 2007).

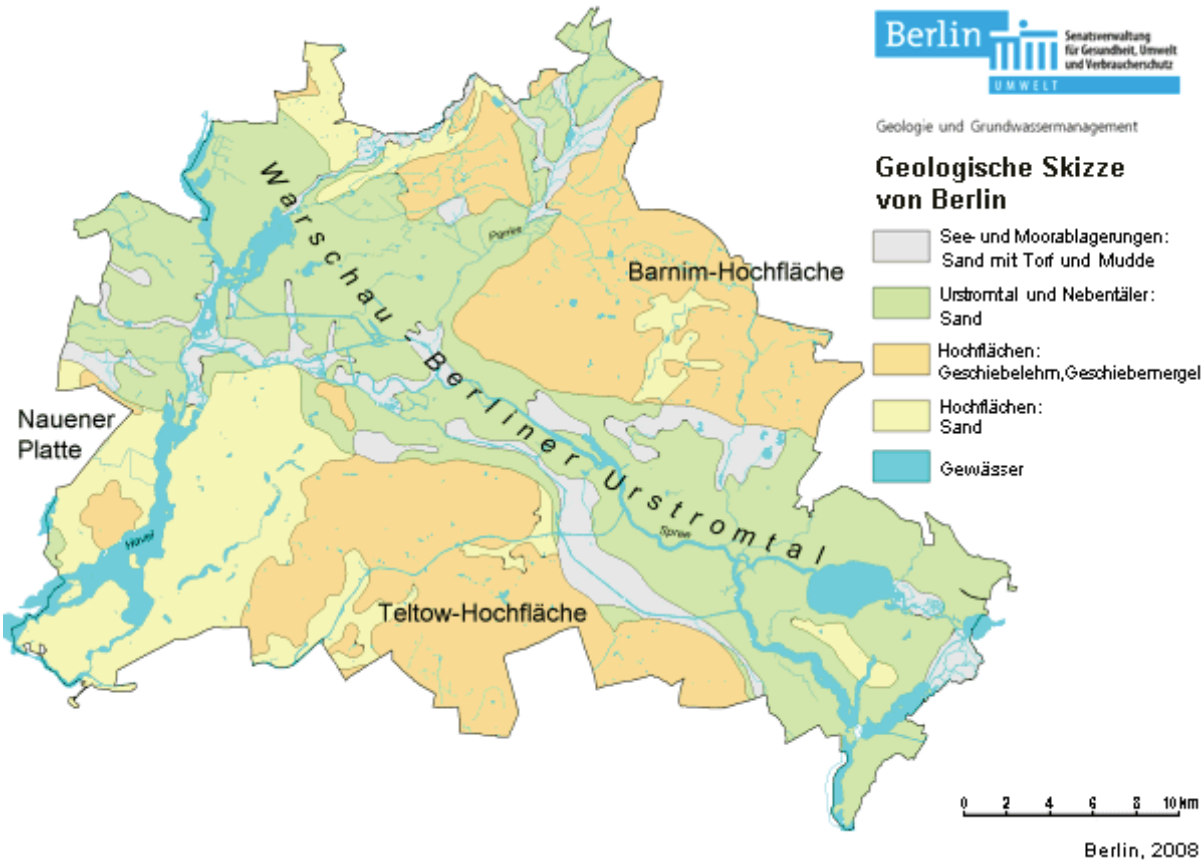

Abbildung 2: Geologische Skizze von Berlin (SenStadtUmBerlin 2011a)

Der Untergrund Berlins ist Quelle des Berliner Trinkwassers und steht wegen der o.g. hohen Bevölkerungsdichte bei einem teilweise geschlossenen Wasserkreislauf hinsichtlich Verunreinigungen durch organische Spurenstoffe im Blickpunkt. Da die Oberflächengewässer sowohl als Lieferant für Wasser zur Infiltration, um das ansonsten nicht ausreichende Grundwasser künstlich anzureichern, als auch als Vorfluter der Abwasserreinigung dienen, wird schließlich aus einem Teil des verdünnten Abwassers wieder Trinkwasser. Der Anteil des abgeleiteten Kläranlagenablaufs ist aufgrund sehr geringer Fließgeschwindigkeiten in den Oberflächengewässern recht hoch und der Abwasseranteil des Tegeler Sees beträgt daher ca. 40 bis 45 % (berechnet nach Möller und Burgschweiger 2008). Folglich sind die Berliner Gewässer, die insgesamt ungefähr 6 % der Stadtfläche ausmachen, mit ihrer vielfältigen und intensiven Nutzung zum Baden, Fischen, als Wasserwege, als Vorfluter für die Abwasserreinigung und eben als Quelle für das neu gebildete Grundwasser in Verbindung mit den hohen Nährstofffrachten einem hohen ökologischen Risiko ausgesetzt. Über die Filtration durch den Untergrund gelangen die Abwasseranteile auch in das gebildete Grundwasser, welches ergänzt durch Grundwasseranreicherung mit 75 % die Hauptquelle des Berliner Trinkwassers darstellt (Heberer et al. 2002). Ein Durchbruch von Pharmaka in das Grundwasser ist demnach unter bestimmten Bedingungen durchaus zu erwarten und wurde bereits von Heberer und Reddersen (2001), Grünheid et al. (2005) und Massmann et al. (2008a) berichtet.

2.1.2 Tegeler See und Trinkwasseraufbereitung

Mit seiner Fläche von 396 ha und einem Einzugsgebiet von ca. 150 km² ist der Tegeler See einer der größten Seen Berlins. Der aus einer eiszeitlichen Erweiterung der Havel entstandene Flachlandsee hat eine mittlere Tiefe von 6,6 m und birgt bei einer maximalen Tiefe von 15,9 m ein Wasservolumen von 26,1 Mio. m³ (SenStadtBerlin 2004; Hoffmann und Gunkel 2011). Der Untergrund besteht aus einer Wechselfolge von Sanden, Schluffen und tonigen Braunkohleflözen. Die Sedimente aus Saale- und Weichseleiszeit sind sandig bis kiesig ausgebildet und bilden den ersten und zweiten Grundwasserleiter. Zwar ist ein Kontakt zwischen ihnen möglich, doch werden sie teilweise durch saaleglaziale Geschiebemergel hydraulisch voneinander getrennt (Ziegler 2001).

Die Zusammensetzung des Seewassers wird bestimmt durch die Zuflüsse des Tegeler Fließ‘ und des Nordgrabens sowie den Wasseraustausch mit der Havel. Geringe Strömungsgeschwindigkeiten von im Durchschnitt 35 und 13 m³/s in Havel und Spree (Heberer et al. 2002) führen dabei zu einer sehr hohen Aufenthaltszeit des Wassers von 170 d (berechnet mit mittlerem Zufluss Mai bis Oktober in den Jahren 1995 bis 2000) (SenStadtBerlin 2004).

Der 11,8 km lange Berliner Nordgraben als ein Zufluss des Tegeler Sees (Abbildung 3) wird für das Klärwerk Schönerlinde mit einer durchschnittlichen Ablaufmenge von 24,7 Mio. m³/a als Vorfluter genutzt und führt hauptsächlich geklärtes Abwasser. Auch das zufließende Tegeler Fließ mit einer Länge von 30,4 km dient der Abwasserbehandlungsanlage Schönerlinde als Vorfluter (SenStadtBerlin 2004). Dies führt wie bereits beschrieben zu dem erheblichen Anteil von Abwasser auch im Tegeler See.

Der Zufluss aus Nordgraben und Tegeler Fließ strömt durch eine Phosphat-Eliminierungsanlage, die 1985 aufgrund starker Eutrophierung des Sees im Rahmen von Sanierungsmaßnahmen erbaut wurde (Heinzmann und Chorus 1994). Dadurch konnte der Gesamtphosphorgehalt des Zulaufs auf 0,02 mg/L gesenkt werden. Dies führt zu aktuell mesotropher Wasserqualität bei Organik-reichen anoxischen Sedimenten (Hoffmann und Gunkel 2011). Die epilimnische Wassertemperatur wird mit maximal 25 °C angegeben und der anorganische Stickstoffgehalt beruht im Wesentlichen auf Nitrat; Ammonium fehlt fast vollständig (Groß-Wittke et al. 2010).

Der Grund des Tegeler Sees ist bedeckt von einer sehr mächtigen Schlammschicht, die am Rande des Sees durch stark verdichtete Sandschichten ersetzt ist. Diese Kolmationsschicht führt mit einer geringen hydraulischen Leitfähigkeit ($2{,}1 \cdot 10^{-7}$ bis $2{,}8 \cdot 10^{-9}$ m/s) wegen der geringen Permeabilität zu einer stark verringerten Fließgeschwindigkeit und aufgrund des hohen Gehalts an Organik zu guter Entfernung von Kontaminanten (Massmann et al. 2004). Die Autoren verweisen hier auch auf eine vollständige Entfernung von Nitrat und Sulfat in den ersten 0,5 m der Bodenpassage. Hoffmann und Gunkel (2011) geben Infiltrationsraten von im Mittel 9 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ bei einer Porengeschwindigkeit von 0,02 m/h an.

Das Litoral setzt sich zusammen aus Seggen- und Waldgebieten, die mit einzelnen Stränden durchsetzt sind. Sand feiner bis mittlerer Korngröße bildet den Untergrund (Groß-Wittke et al. 2010).

Der Tegeler See ist wassermengenmäßig einer der wichtigsten Uferfiltrationsstandorte Deutschlands und wird bereits seit dem Jahre 1905 mit diesem Verfahren zur Wasserversorgung Berlins genutzt (Gunkel und Hoffmann 2009). Heute ist er in ca. 100 m Entfernung umgeben von 116 Brunnen mit einer Tiefe von 30 bis 60 m, die in Galerien südöstlich und nordwestlich des Sees angeordnet sind (vgl. Abbildung 3) und der Trinkwasserversorgung Berlins dienen (Hoffmann und Gunkel 2011). Bei einer Förderrate von 50 bis 150 m³/h werden ca. 20 % der Berliner Bevölkerung mit Trinkwasser versorgt. Der Uferfiltratanteil in den Brunnen führt nach Berechnungen von Hartig (2000) zu einem Abwasseranteil in den Grundwasserbrunnen von ca. 16 bis 25 %.

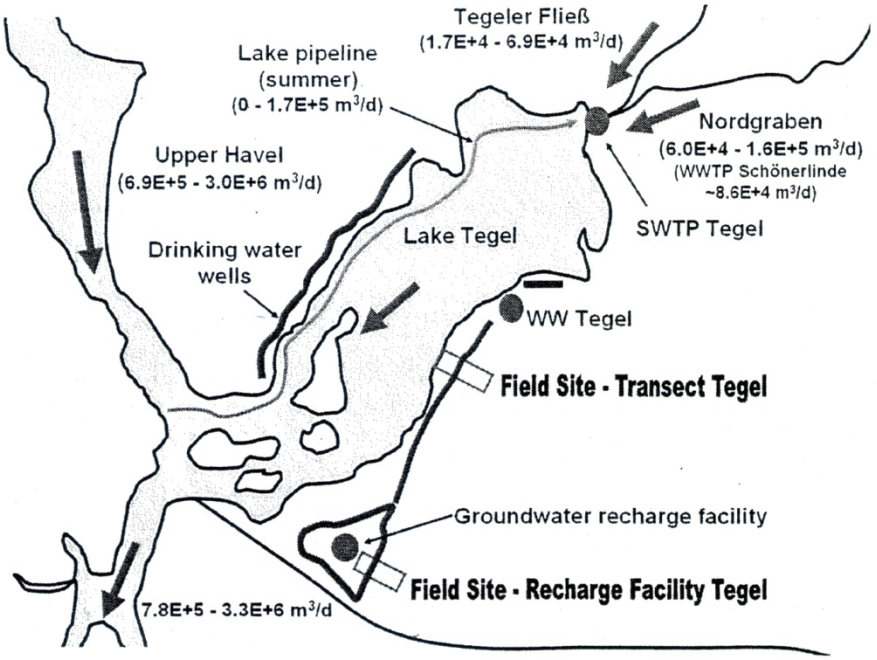

Abbildung 3: Tegeler See mit Zu- und Abflüssen sowie Trinkwassergewinnungseinrichtungen (Jekel und Grünheid 2008)

Südlich des Sees befinden sich im Tegeler Forst Infiltrationsbecken, die der künstlichen Grundwasseranreicherung (GWA) dienen. Die Entnahme des Oberflächenwassers für die Infiltration erfolgt auf Höhe der Transekte Tegel (vgl. Abbildung 3), auf deren Probenahmebrunnen sich zahlreiche der in dieser Arbeit zitierten Felddaten beziehen. Das Wasser wird vor der Versickerung lediglich über eine Mikrofiltrationsanlage von Schwebstoffen befreit. An den Infiltrationsstandorten wird das Wasser in der Regel aerob über lockere Sandschichten versickert. Um relativ hohe Filtergeschwindigkeiten zu erreichen wird an den Grundwasseranreicherungsstandorten die Kolmationsschicht regelmäßig entfernt, was zu schnelleren Fließgeschwindigkeiten führt und aerobe Bedingungen fördert. Die Aufenthaltszeit des GWA-Wassers im Untergrund beträgt daher ca. 50 Tage (Grünheid et al. 2005) und ist somit deutlich geringer als bei der Uferfiltration am Tegeler See, bei der das Wasser 4 bis 5 Monate bis zum 100 m entfernten Trinkwasserbrunnen benötigt (Jekel und Grünheid 2008).

2.2 Bodenpassage

Die Bodenpassage wird in Deutschland bereits seit über 100 Jahren zur Wasseraufbereitung eingesetzt (Brauch et al. 2000; Eckert und Irmscher 2006) und geht zurück auf die Industrialisierung im 19. Jahrhundert (Grützmacher et al. 2009). Die Düsseldorfer Wasserwerke nutzten bereits 1870 die Uferfiltration zur Wasseraufbereitung, die erste technische Anlage zur Nutzung der Uferfiltration wurde 1810 in Glasgow (Großbritannien) in Betrieb genommen (Gunkel und Hoffmann 2009).

Der Begriff Bodenpassage beschreibt den zwangsläufig auftretenden Vorgang der Infiltration aufgrund der Absenkung des Grundwasserspiegels durch Wasserentnahme. Dabei wird durch das Abpumpen von Grundwasser der Grundwasserspiegel soweit gesenkt, dass sich die übliche Fließrichtung umkehrt. Infiltration ist die Konsequenz und erfolgt dabei entweder auf natürlichem Wege aus Seen bzw. Flüssen (Uferfiltration) oder künstlich, in der Regel über angelegte Versickerungsbecken, die zur Grundwasseranreicherung (GWA) genutzt werden (Abbildung 4). Der hydraulische Gradient zwischen dem infiltrierenden Wasser aus Fluss, See oder technischer Infiltration und den Brunnen zur Wasserentnahme führt so zu einer Mischung aus originärem Grundwasser aus dem Aquifer und infiltriertem Wasser, welches in Richtung der Entnahme-Brunnen strömt. Die künstliche Grundwasseranreicherung wird dann genutzt, wenn durch Uferfiltration nicht genügend neues Grundwasser erzeugt wird, diese aufgrund geologischer Bedingungen nicht möglich ist oder wenn die Rohwasserqualität nicht zufriedenstellend ist (Kühn und Mueller 2000). Beide Prozesse stellen wichtige Verfahren für eine sichere Versorgung mit gutem Trinkwasser in konstanter Qualität dar (Kühn und Mueller 2000). In der Literatur werden die Prozesse der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung häufig zusammengefasst und die zur Wasseraufbereitung genutzte Bodenpassage als Managed Aquifer Recharge (MAR) bezeichnet.

Das Reinigungspotenzial der Bodenpassage hat sich dabei als stark abhängig von den standortspezifischen, hydrogeologischen Gegebenheiten erwiesen und kann saisonal variieren (Eckert und Irmscher 2006). Auch die Verweilzeit des Uferfiltrats im Boden ist abhängig von den örtlichen Umständen und liegt in der Regel zwischen 5 Tagen und einigen Monaten (Kühn und Mueller 2000; Jekel und Grünheid 2008). In Europa sind Fließzeiten von Wochen bis Monaten, während der Filtration, Sorption und mikrobiologischer Abbau im Untergrund stattfinden, üblich. Diese natürlichen Reinigungsprozesse tragen zur Entfernung von biologisch verfügbarem gelösten organischen Kohlenstoff (BDOC), Pathogenen und vielen Spurenverunreinigungen bei (Kühn und Mueller 2000; Weiss et al. 2003; Eckert und Irmscher 2006). In Ballungsräumen, in denen, wie in Berlin, der Wasserkreislauf teilweise geschlossen ist, kommt diesen Reinigungsprozessen eine besondere Bedeutung zu, da das Risiko des Transports von abwasserbürtigen Verunreinigungen in Rohwässer für die Trinkwasserversorgung besteht.

Nach einer Analyse von Grützmacher et al. (2009) liegt eine typische Grundwasseranreicherung bzw. Uferfiltration in Mitteleuropa an einem Fluss und ist gekennzeichnet durch einen sandigen

Kiesaquifer mit einer Wasserleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ m/s, eine maximale Aquifer-Dicke von 30 m, eine Fließstrecke und -zeit von Ufer zu Brunnen von 175 m bzw. 70 Tagen und vertikale Brunnen mit einer täglichen Fördermenge von 55 000 m³.

Aufgrund der finanziellen und technischen Vorteile gegenüber der direkten Aufbereitung von Oberflächenwasser findet die Bodenpassage vor allem in Nord-Europa und den USA breite Anwendung. Im Vergleich zu konventioneller und weitergehender Trinkwasseraufbereitung repräsentiert die Uferfiltration eine kostengünstige und Energie sparende Variante, in der sowohl der organische Kohlenstoff als auch organische Spurenverunreinigungen gut entfernt werden (Hoppe-Jones et al. 2010). Bei der Bodenpassage aufgrund natürlicher Prozesse auftretende Effekte wie Temperaturausgleich, Nivellierung von Spitzenbelastungen und Ausgleich von Bedarfsschwankungen, können mit direkten physikalisch-chemischen Aufbereitungsverfahren gar nicht oder nur mit übermäßigem Aufwand erreicht werden (Schmidt et al. 2004b). Ein großer Vorteil der Nutzung von Grundwasser liegt darin begründet, dass es verglichen mit Oberflächenwasser deutlich besser vor Verunreinigungen geschützt und in relativ konstanter Qualität und Temperatur vorliegt.

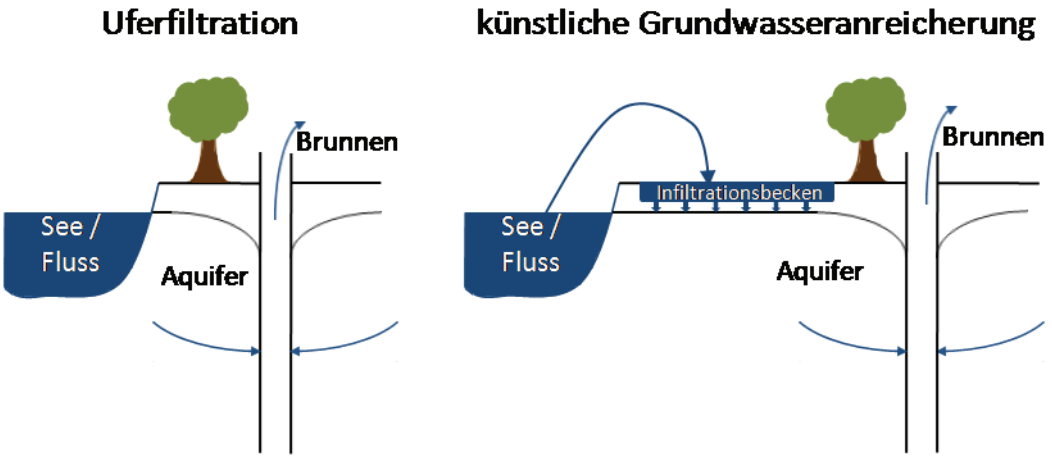

Abbildung 4: schematischer Vergleich von Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung

Je nach Rohwasserqualität, hydrogeologischen Gegebenheiten, Aufenthaltszeit und Fließstrecke wird die Bodenpassage als Teil eines modernen Multi-Barrieren-Systems eingesetzt. Teilweise erfolgt der Einsatz als Vor- oder Nachbehandlung, teilweise stellt die Bodenpassage wie in Berlin den Haupt-Prozess der Trinkwasseraufbereitung dar und es kann sogar auf Desinfektion verzichtet werden. 70 % der MAR-Standorte befinden sich in Europa und 23 % in Nordamerika, während die Technik in Asien, Australien und Afrika mit 4, 2 bzw. 1 % nicht sehr verbreitet ist (Grützmacher et al. 2009). In Deutschland wird mit 16 % ein erheblicher Anteil des Trinkwassers mittels Uferfiltration gewonnen (Tufenkji et al. 2002), wobei die Anteile regional sehr unterschiedlich sind. Mit 40 % stammt im bevölkerungsreichsten Bundesland Nordrhein-Westfalen relativ viel Trinkasser aus Uferfiltrat (Thaler 2011), und in Berlin werden 75 % aus Uferfiltration und Grundwasseranreicherung gewonnen (Heberer et al. 2002).

2.2.1 Reinigungsleistung der Bodenpassage

Die Reinigungsleistung der Uferfiltration wird als so gut eingestuft, dass Uferfiltrat als gutes Grundwasser betrachtet werden kann (Kühn und Mueller 2000). Diese hohe Qualität des Uferfiltrats liegt begründet in dem Ausgleich von Spitzenbelastungen und der Entfernung von zahlreichen anorganischen und organischen Inhaltsstoffen sowie pathogenen Mikroorganismen. Damit ist das Uferfiltrat gegenüber Veränderungen der Qualität des Rohwassers sehr gut gepuffert (Schmidt et al. 2004b). Mit Bioabbau, Sorption, chemische Fällung, Ionenaustausch und Vermischung (vgl. Abbildung 5), beruht die Bodenpassage dabei auf natürlichen Prozessen.

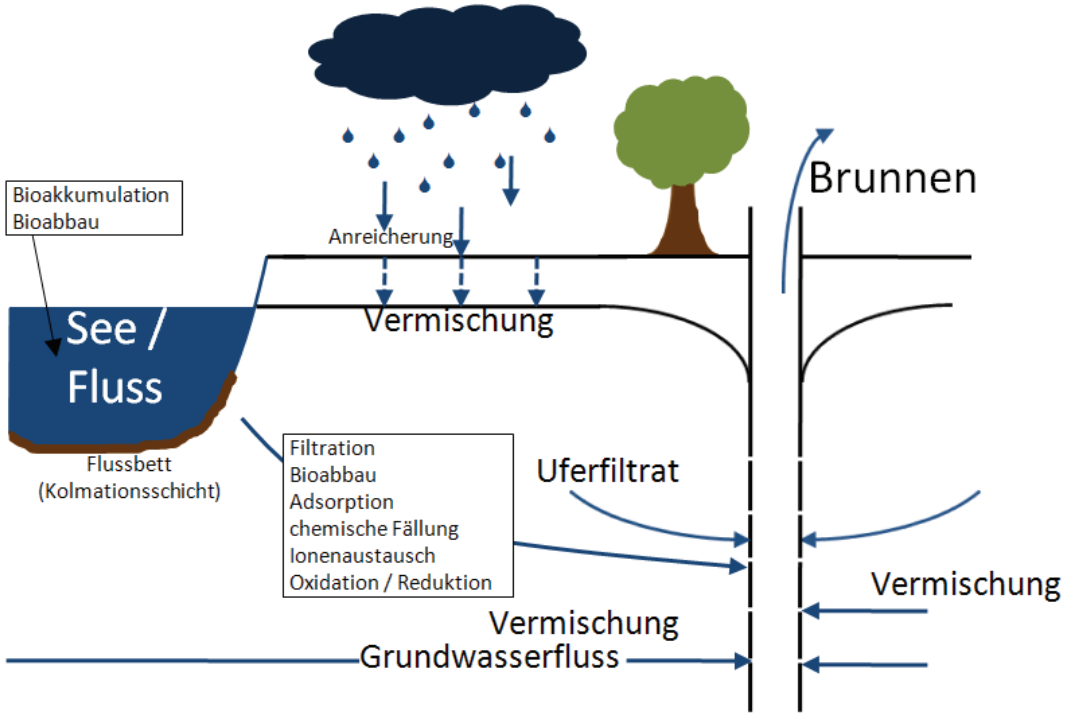

Abbildung 5: Prozesse bei der Uferfiltration mit Einfluss auf die Wasserqualität (in Anlehnung an Hiscock und Grischek 2002)

Der Ausgleich von Spitzenbelastungen von Verunreinigungen bei der Uferfiltration (Drewes und Shore 2001) basiert auf stark variierenden Entfernungen, die durch die Wassermoleküle bis zu den Brunnen zurückgelegt werden. So ist das geförderte Wasser eine Mischung von Wässern, die zu sehr unterschiedlichen Zeiten den Untergrund passiert haben und aus kurzzeitigen Spitzenkonzentrationen werden länger währende geringfügige Konzentrationserhöhungen im Uferfiltrat. Erwärmung oder Abkühlung werden nur sehr stark verzögert und abgeschwächt weitergegeben, da der umgebende Untergrund eine erhebliche Mächtigkeit hat und so mit seiner hohen Wärmekapazität das Wasser soweit isoliert, dass eine über das Jahr recht konstante Temperatur des Grundwassers und Uferfiltrats herrscht. Dies führt dazu, dass bereits in einer Tiefe von 15 Metern nur noch eine jahreszeitliche Varianz von 2 °K herrscht (SenStadtUmBerlin 2011b). Laut Herndl et al. (2001) gibt es bei einer Entfernung > 1 m vom Übergang Wasser/Sediment im Wasser keine saisonalen Unterschiede mehr.

Protozoen, Bakterien und Viren, die im infiltrierten Wasser oftmals enthalten sind, werden bei der Bodenpassage sowohl durch Adsorptionsprozesse an Bodenmaterialien als auch durch Inaktivierung entfernt bzw. unschädlich gemacht. Ebenso effektiv werden anorganische Stoffe wie Spurenelemente (Eisen, Mangan, verschiedene Schwermetalle) in der Bodenpassage im Wesentlichen durch Sorptionsprozesse entfernt. Während in aeroben Aquifern Ionenaustauschprozesse an negativ geladenen Oberflächen von Tonmineralien, amorphen Eisenhydroxiden, Aluminium und festem organischen Material vorherrschen, spielen im anaeroben Untergrund Fällungsreaktionen mit Sulfiden die Hauptrolle. Auf diese Weise wird ein Großteil der Schwermetalle im Untergrund zurückgehalten. Wenn allerdings die Redoxverhältnisse variieren, können Stoffe rückgelöst werden, so dass z.B. bei einem Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen Eisen und Mangan reduziert werden und somit in Lösung gehen. Desweiteren erfolgt die Fällung von Phosphat mit Eisen sowie im Aeroben die Nitrifikation von Ammonium zu Nitrat, welches im Anoxischen denitrifiziert werden kann.

Eine gute Entfernbarkeit der organischen Inhaltsstoffe während der Bodenpassage kann sowohl bei Betrachtung von Summenparametern wie TOC (gesamter organischer Kohlenstoff), DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), SUVA (spezifische UV-Absorption) oder AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) als auch bei der Untersuchung von organischen Spurenverunreinigungen beobachtet werden. Dabei sind längere Aufenthaltszeiten im Untergrund für die Entfernung von Vorteil. Durch die Verringerung des Anteils an assimilierbarem organischen Kohlenstoff (AOC) wird auch die mikrobiologische Qualität des Wassers aufgrund verringertem Wiederverkeimungpotenzial verbessert (Kühn und Mueller 2000; Schmidt et al. 2004b). Die Entfernung organischer Spurenstoffe wird dominiert durch Adsorptions- und mikrobiologische Transformationsprozesse.

Ein detaillierterer Blick auf den Ablauf der Bodenpassage zeigt, dass bereits der Beginn der Infiltration mit der Entfernung der Schwebstoffe, an die sich häufig schon im Oberflächenwasser hydrophobe Spurenstoffe angelagert haben, für einen ersten Reinigungsschritt sorgt (Schmidt et al. 2004b). Im weiteren Verlauf erfahren viele der bereits im freien Wasser möglichen Selbstreinigungsprozesse aufgrund der im Untergrund vorliegenden mannigfaltigen biotischen und abiotischen Strukturen eine große Beschleunigung. So kommt es in dieser Übergangs- oder hyporheischen Zone zu Gradienten von Licht, Temperatur, pH, Redoxpotenzial, Sauerstoffgehalt und DOC-Konzentration, die die Qualität des Uferfiltrats bestimmen (Tufenkji et al. 2002).

Die bedeutendsten Aufwertungen erfährt die chemische Wasserqualität durch Stoffwechselprozesse der sich ansiedelnden Mikroorganismen. Diese können sich auf den festen Bodenbestandteilen gut vermehren und Biomasse produzieren, da die immobile feste Phase ständig mit Wasser und den enthaltenen gelösten Stoffen durchströmt wird, die als Nährstoffe genutzt werden. So wird der biologische Abbau organischer Substanzen bei Schmidt (1988) als die wichtigste Reinigungsfunktion der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung beschrieben. Obwohl auch höhere pflanzliche und tierische Organismen vielerlei Substanzen metabolisieren können, sind es in der Regel die Mikroorganismen, die vor allem komplexe Moleküle

so weit aufspalten, dass diese von ihnen selbst oder anderen Organismen abgebaut werden können (Scow 1982). Organische Stoffe werden mikrobiologisch entweder direkt verstoffwechselt (beispielsweise einfache Zucker oder Amino- und Fettsäuren) oder es erfolgt zunächst eine Adaption der Mikroorganismen, die schließlich einen biologischen Abbau erlaubt (Scow 1982). Andere Stoffe können nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut werden (z. B. Lignin oder zahlreiche anthropogene Substanzen), was mit der chemischen Struktur, unvorteilhaften Umgebungsbedingungen (beispielsweise bezüglich Sauerstoffkonzentration oder pH) oder physischer Unzugänglichkeit der funktionellen Gruppen zusammenhängen kann (Scow 1982).

Bereits die autochthone Mikroorganismen-Population im Untergrund hat nennenswerte metabolische Fähigkeiten zum Abbau zahlreicher natürlicher und auch xenobiotischer organischer Chemikalien (Howard und Banerjee 1984; Amy und Drewes 2007; Hoppe-Jones et al. 2010; Maeng et al. 2010). Das mikrobiologische Wachstum in der Bodenpassage wird kontrolliert durch die Anwesenheit von organischem Material aus dem die heterotrophen Mikroorganismen sowohl Kohlenstoff zum Aufbau der Zellsubstanz als auch Energie gewinnen (Hoppe-Jones et al. 2011). Die gleichbleibende Temperatur im Untergrund (s.o.) führt zu einer gleichbleibenden Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft. So rufen geographische und saisonale Umstände keine bedeutenden Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft hervor (Tšertova et al. 2011; Li et al. 2012a). Sie ist hingegen insbesondere beeinflusst durch die Art des Untergrunds (gesättigt, ungesättigt) und den DOC (Li et al. 2012a). Die dominierenden neun Phyla in den mikrobiellen Gemeinschaften in Boden und Sedimenten sind dabei weltweit gleich (Janssen 2006). Dementsprechend stellen Langenheder und Prosser (2008) fest, dass *Betaproteobacteria* und *Gammaproteobacteria* die hauptsächlich für den Abbau organischer Verunreinigungen verantwortlichen Mikroorganismenklassen sind. So beobachteten Li et al. (2012a) eine Korrelation der mikrobiellen Dichte dieser Mikroorganismen mit steigender DOC-Konzentration. Hierbei handelt es sich um zwei Bakterienklassen, denen ebenfalls eine Fähigkeit zum Abbau einiger persistenter Verbindungen zugeschrieben wird (Moore et al. 2006; Willems und de Vos 2006).

Die nur relativ kurze Infiltrationszone ist der mikrobiologisch aktivste Bereich des Aquifers (Ray et al. 2002; Storck et al. 2010) und den obersten 0,1 bis 0,4 m der Sandschicht wird der größte Teil der Reinigungsleistung zugeschrieben (Rüetschi und Wülser 2004). So erfolgt eine schnelle und substanzielle Entfernung von biologisch verfügbarem DOC in dieser ersten Phase der Grundwasseranreicherung (Drewes et al. 2003). Dies belegen auch Rauch und Drewes (2005), die in ihrer Studie an Laborsäulen zeigten, dass höchste Biomasse-Aktivität in den ersten 10 cm herrscht und danach rapide abnimmt. Tufenkji et al. (2002) beschreiben den ersten Meter der Bodenpassage als am bedeutendsten für die Entfernung organischer Verunreinigungen. Auch Herndl et al. (2001) beobachteten eine schnelle Abnahme des DOC, von dem in ihrer Studie 16 % als BDOC vorliegen, innerhalb der ersten Meter. So ist auch die Aktivität der extrazellulären Enzyme in den oberen Schichten der Bodenpassage am größten und nimmt dann schnell um zwei Größenordnungen ab (Hendel et al. 2001).

Das Wachstum der angesiedelten Mikroorganismenpopulationen führt zu einer Verdichtung dieser Schicht, in der der Großteil des mikrobiellen Abbaus sowie der Sorption abläuft, die ihr den Namen Kolmationszone einbrachte. Bei der künstlichen Grundwasseranreicherung ist aufgrund des wachsenden Biofilms häufig eine Abnahme der Versickerungsleistung zu beobachten, so dass die obersten Zentimeter regelmäßig abgetragen werden müssen.

Die Aktivität in den folgenden Schichten der Bodenpassage ist zwar deutlich geringer, doch finden auch hier aufgrund der abweichenden Bedingungen (insbesondere bezüglich des Redoxpotenzials und der verfügbaren Elektronenakzeptoren) für die Entfernung zahlreicher Spurenstoffe entscheidende Prozesse statt. Unter Berücksichtigung der örtlichen Rohwasserqualität sowie des hydrogeologischen Umfelds kann eine möglichst weitgehende Entfernung bzw. Transformation dieser Stoffe sichergestellt werden. Die Bodenpassage stellt damit eine effektive Barriere zur Entfernung organischer Spurenstoffe in der Trinkwasseraufbereitung in einem Multi-Barrieren-Ansatz dar (Maeng et al. 2011; Onesios und Bouwer 2012). Zahlreiche Arzneimittelrückstände, die in Oberflächenwässern nachgewiesen werden, lassen sich so bereits sehr effektiv, meist mikrobiologisch, und damit mithilfe natürlicher Prozesse entfernen (Sacher und Brauch 2004). Die Uferfiltration kann daher als nachhaltiger Prozess zur Trinkwasseraufbereitung betrachtet werden (Brauch et al. 2000).

Spurenstoffe finden sich im Untergrund allerdings, wie es der Name bereits impliziert, nur im ng/L- bis µg/L-Bereich, im Gegensatz zum biologisch verfügbaren Kohlenstoff, der in Konzentrationen im hohen µg/L- bis mg/L-Bereich vorliegt. Daher ist der Abbau von Spurenstoffen für das mikrobielle Wachstum nicht ausreichend (Hoppe-Jones et al. 2011). Vor einem Hintergrund, der konzentrationsbezogen deutlich mehr BDOC als einen einzelnen Spurenstoff enthält, beruht das Wachstum der Mikroorganismen auf der Verwertung des ersteren, während zweiterer häufig cometabolisch abgebaut wird (Rubin et al. 1982).

Die biologische Abbaubarkeit von pharmazeutischen Wirkstoffen in der Bodenpassage ist abhängig von den Stoffeigenschaften der Analyten, der mikrobiellen Aktivität sowie den vorhandenen Mikroorganismen im Boden (Maeng et al. 2011). Dabei ist die vollständige Umsetzung (d.h. Mineralisation) sowohl im Wasser als auch im Boden im Wesentlichen der mikrobiellen Aktivität zuzuschreiben (Alexander 1981). Inwieweit ein Stoff abgebaut wird, ist bestimmt durch seine strukturellen Eigenschaften und die enthaltenen funktionellen Gruppen (Howard 2000).

Der mikrobielle Abbau wird jedoch, wie bereits erwähnt, durch zahlreiche Faktoren beeinflusst und die Effizienz der Uferfiltration hängt bezüglich der Entfernung organischer Spurenstoffe vom Sorptionsverhalten des Substrats, den Redoxverhältnissen im Untergrund, der Mikroflora, den Nährstoffen und vorhandenen Cometaboliten ab (Grützmacher et al. 2009). So legen Ergebnisse vorangegangener Studien (Grünheid et al. 2005; Schmidt et al. 2007; Heberer et al. 2008) nahe, dass ein Wechsel der Redoxbedingungen innerhalb der Bodenpassage zu einer weitergehenden Entfernung redox-sensitiver Pharmaka wie SMX führt. Die große Bedeutung der Bodenpassage liegt damit auch darin, dass sie der einzige Trinkwasseraufbereitungsprozess ist, der oxische und

anoxische Bedingungen kombiniert (Maeng et al. 2011). Oxische Bedingungen sind dabei beispielsweise häufig entscheidend für die Entfernung von organischen Stoffen oder die Sorption von Schwermetallen an Eisen- oder Mangan(hydr)oxide, während anoxische Bedingungen hinsichtlich des mikrobiellen Abbaus häufig weniger effizient sind und längere Verweilzeiten erforderlich machen.

Wie lang diese Verweilzeit eines Wirkstoffs im Untergrund und damit die verfügbare Zeit für mögliche Abbauprozesse ist, wird bestimmt durch die Fließzeit des Wassers zwischen Uferbereich oder Infiltration und Brunnen. Da jeder Uferfiltrationsstandort durch eine einzigartige Kombination von hydrogeologischen und hydraulischen Parametern und Randbedingungen gekennzeichnet ist, resultieren daraus auch dementsprechend viele unterschiedliche Fließzeiten, die nur für die wenigsten Standorte bekannt sind (Zippel et al. 2010).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Verbleib und Transport von organischen Stoffen während der Verweilzeit im Untergrund beeinflusst wird durch mikrobiellen Abbau, Adsorption / Desorption, Photolyse, Oxidation und Transport zwischen den unterschiedlichen Wasserkompartimenten. Dies kann dazu führen, dass unerwünschte Stoffe im Uferfiltrat gefunden werden (Heberer et al. 2001b). Das Verhalten und der Verbleib von Spurenstoffen wie Pharmaka im Wasserkreislauf sind schließlich entscheidend für die Auswahl von Vor- und/oder Nachbehandlungsschritten beim Betrieb der Uferfiltration oder der künstlichen Grundwasseranreicherung.

2.2.2 Mikrobiologischer Stoffwechsel in der Bodenpassage

Wie im vorangegangenen Abschnitt schon deutlich gemacht wurde, spielt die Mikrobiologie eine Hauptrolle bei der Entfernung anorganischer und organischer Inhaltsstoffe in der Bodenpassage. Wasserinhaltsstoffe dienen den ubiquitär vorkommenden Mikroorganismen als Quelle für den Aufbau von Biomasse und als Energielieferant. Eine Vielzahl unterschiedlicher Mikroorganismen nutzt dabei verschiedenste Stoffwechselmechanismen. So sind im Untergrund sowohl autotrophe als auch heterotrophe Mikroorganismen zu finden, die je nach vorliegendem Redoxmilieu an die Umgebung angepasst sind. Neben obligaten Aerobiern oder Anaerobiern besiedeln auch fakultativ anaerobe oder aerotolerante Mikroorganismen die unterschiedlichen Bodenzonen. Die heterotrophe mikrobiologische Aktivität im Untergrund ist eine Funktion der Verfügbarkeit von biologisch abbaubarem gelösten organischen Kohlenstoff (BDOC), welcher im durchströmenden Wasser enthalten ist (Hoppe-Jones et al. 2011).

Beim biologischen Abbau von organischem Material durch heterotrophe Mikroorganismen erfolgt meist ein Wachstum der Mikroorganismenpoulation. Beim vollständigen Abbau erfolgt die Mineralisation bis zu Kohlendioxid und Wasser, während die Substanzen beim teilweisen Abbau nur transformiert werden. Beim Umbau des organischen Materials zu Transformationsprodukten (Metaboliten), zu CO_2 oder auch zu Fermentationsprodukten, wird Energie frei, die in Form von ATP (Adenosintriphosphat) gespeichert wird. Aus ATP kann mit NADH (reduzierte Form des Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid, aus Oxidationsreaktionen) Energie freigesetzt werden, um einen Teil des

Kohlenstoffs aus dem Substrat zu Zellbestandteilen zu machen. Dies führt zu Populationswachstum in Zellzahl und Biomasse (Reineke 2001).

Zur Energiegewinnung aus organischen Molekülen können sowohl die Zellatmung als auch die Gärung dienen. Dabei spielt die organische Substanz eine wichtige Rolle als Elektronen-Donator, der mittels Glykolyse zu Pyruvat oxidiert wird. Die Prozesse erfolgen unter Einsatz verschiedener Enzyme, die die genannten Reaktionen erst ermöglichen. Als Coenzyme wirken dabei die Oxidationsmittel Nicotinamidadenindinucleotid (NAD^+) und Nicotinamidadenindinucleotidphosphat ($NADP^+$), die die Elektronen aufnehmen. Es folgen weitere Elektronenübertragungsprozesse zur Energiegewinnung bis zum terminalen Elektronenakzeptor, bei denen schrittweise Energie in Form von ATP gewonnen wird. Im Aeroben stellt molekularer Sauerstoff den terminalen Elektronenakzeptor dar, während bei Abwesenheit von Sauerstoff andere Moleküle genutzt werden (siehe dazu 2.2.3). Der nur bei der Atmung zur Regeneration von ATP ablaufende Citratzyklus sorgt dafür, dass die Atmung ein vielfaches der Energie liefert, die anaerob lebende Mikroorganismen nur durch Substratphosphorylierung zu generieren vermögen (Schlegel 1992). Damit sind anaerobe mikrobielle Gemeinschaften weniger effektiv und metabolische Prozesse sind langsamer, weshalb sie nicht das gleiche wie Aerobe leisten können (Groß-Wittke et al. 2010). Aus diesem Grunde wachsen aerobe Mikroorganismenpopulationen in der Regel schneller, während sich anaerobe eher auf ein bestimmtes Substrat spezialisieren, was die energetisch günstigere Variante darstellt (Campbell 1997).

Das Wachstum von Mikroorganismen beginnt in neuer oder veränderter Umgebung zunächst mit einer sogenannten lag-Phase, in der die Anpassung an die Umgebungsbedingungen stattfindet. Mit längeren Adaptionszeiten ist zu rechnen, wenn sich die neue Umgebung erheblich vom alten Habitat, z.B. hinsichtlich Temperatur, Sauerstoffgehalt oder pH-Wert, unterscheidet. Die Anpassung erfolgt in dieser Phase einerseits durch Selektion und exponentielles Wachstum der Spezies in einer gemischten Population, andererseits durch Anpassung der existierenden Mikroorganismen durch die Induktion von Enzymen, die den Abbau katalysieren (Scow 1982). Dabei können diese Prozesse auch ineinander übergehen (mehr dazu in 2.3.3). An die lag-Phase schließt sich die Wachstumsphase an, die in der Regel durch exponentielles Wachstum gekennzeichnet ist. Wenn nicht mehr genügend Nährstoffe vorhanden sind, halten sich Wachstum und Absterben die Waage und eine stationäre Phase ist erreicht.

Eine wichtige physiologische Gruppe unter den Mikroorganismen im System Boden-Wasser sind die Nitrat-Atmer, die vermögen, durch Elektronen-Übertragung Nitrat zu reduzieren. Die Energiegewinnung erfolgt dabei durch Elektronentransportphosphorylierung. Zu dieser sogenannten Nitrat-Atmung sind die Denitrifikanten und die Nitratammonifizierer befähigt. Die Denitrifikation führt zur Entstehung von gasförmigem Stickstoff. Wenn Nitrat im Überschuss vorliegt, werden Zwischenprodukte wie Nitrit, NO oder N_2O angehäuft. Denitrifikanten sind keine obligaten Anaerobier sondern verfügen über das komplette Atmungssystem (Schlegel 1992), so

dass sie nicht nur unter Sauerstoffmangel lebensfähig sind. Unter diesen Bedingungen wird allerdings das entsprechende Enzymsystem induziert.

Die Nitrat-Assimilation hingegen führt zur Bildung von Ammonium, der Stickstoffform, die mikrobiell in Aminosäuren oder andere Metaboliten eingebaut werden kann. Die enzymatische Möglichkeit zur Nitratammonifikation haben die meisten Bakterien (Schlegel 1992). Die Bildung der benötigten Enzyme erfolgt sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen, wenn außer Nitrat keine andere Stickstoff-Quelle verfügbar ist. Auch hier erfolgt die enzymatisch gesteuerte Reaktion über verschiedene Zwischenprodukte (Nitrit, HNO, NH_2OH), von denen allerdings nur Nitrit freigesetzt werden kann.

Zahlreiche Chemikalien allerdings werden mikrobiell umgewandelt, ohne das Wachstum der Mikroorganismen zu fördern (Reineke 2001). Diesen Vorgang bezeichnet man im Gegensatz zur Mineralisation als Cometabolismus. Die entsprechenden Mikroorganismen wachsen damit also aufgrund eines bestimmten Substrats, führen aber gleichzeitig die cometabolische Transformation anderer Stoffe durch (Fritsche 1998). Eine Substanz, die einem Cometabolismus unterliegt, wird in der Regel langsam abgebaut und die Umsatzrate steigt nicht an (Reineke 2001).

Für Substrate mit aromatischen Strukturen, wie auch SMX, ist sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen der erste Schritt der möglichen Umwandlung eine Aktivierung des aromatischen Rings, die schließlich zur Ringspaltung führt. Unter aeroben Bedingungen erfolgt dies in der Regel über den Einbau von Sauerstoff, also oxidativ. Unter anoxischen Bedingungen können zwar andere Elektronenakzeptoren genutzt werden (vgl. 2.2.3), doch fehlt der Ersatz für Sauerstoff zur Ringspaltung, die daher reduktiv erfolgen muss (Reineke 2001). Auch experimentell wurde dies von Kagle et al. (2009) gezeigt, bei deren Untersuchungen Bakterienstämme und –konsortien, die auf einem Medium mit pharmazeutischen Wirkstoffen wuchsen, mehrheitlich Aerobier waren.

2.2.3 Redoxzonierung

Die hohe mikrobielle Aktivität in der Bodenpassage führt aufgrund der zahlreichen Elektronentransferprozesse zu einer Redoxzonierung des Untergrunds, die für Verhalten und Verbleib zahlreicher unerwünschter Stoffe von großer Bedeutung ist. Die Abfolge der mikrobiologischen Prozesse zur Energiegewinnung im Untergrund mit zunehmender Fließstrecke kann wie folgt dargestellt werden.

Zunächst erfolgt die aerobe Atmung, bei der organisches Material, welches den Untergrund erreicht oder dort partikulär vorhanden ist, aerob zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird, bis der molekulare Sauerstoff verbraucht ist. Entsprechend dem größtmöglichen Energiegewinn wird also zunächst molekularer Sauerstoff bei der mikrobiologischen Veratmung als Elektronenakzeptor verwendet. Im Anschluss folgt die anoxische Reduktion von Nitrat, die übergeht in die Reduktion von Mangan und Eisen. Nachfolgend wird Reduktion von Sulfat und schließlich Methanbildung beobachtet. Chemisch laufen die mikrobiologischen Reaktionen wie folgt ab:

Aerobe Atmung	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Denitrifikation	$CH_2O + \frac{4}{5}NO_3^- + \frac{4}{5}H^+ \rightarrow CO_2 + \frac{2}{5}N_2 + \frac{7}{5}H_2O$
Mangan-Reduktion	$CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow CO_2 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$
Eisen-Reduktion	$CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \rightarrow CO_2 + 4Fe^{2+} + 11H_2O$
Sulfat-Reduktion	$CH_2O + \frac{1}{2}SO_4^{2-} + \frac{1}{2}H^+ \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}HS^- + H_2O$
Methanbildung	$CH_2O + \frac{1}{2}CO_2 \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}CH_4$

Die beschriebenen Prozesse führen zu den in Abbildung 6 dargestellten Konzentrationsverläufen, anhand derer die Definition der unterschiedlichen Zonen im Untergrund erfolgen kann.

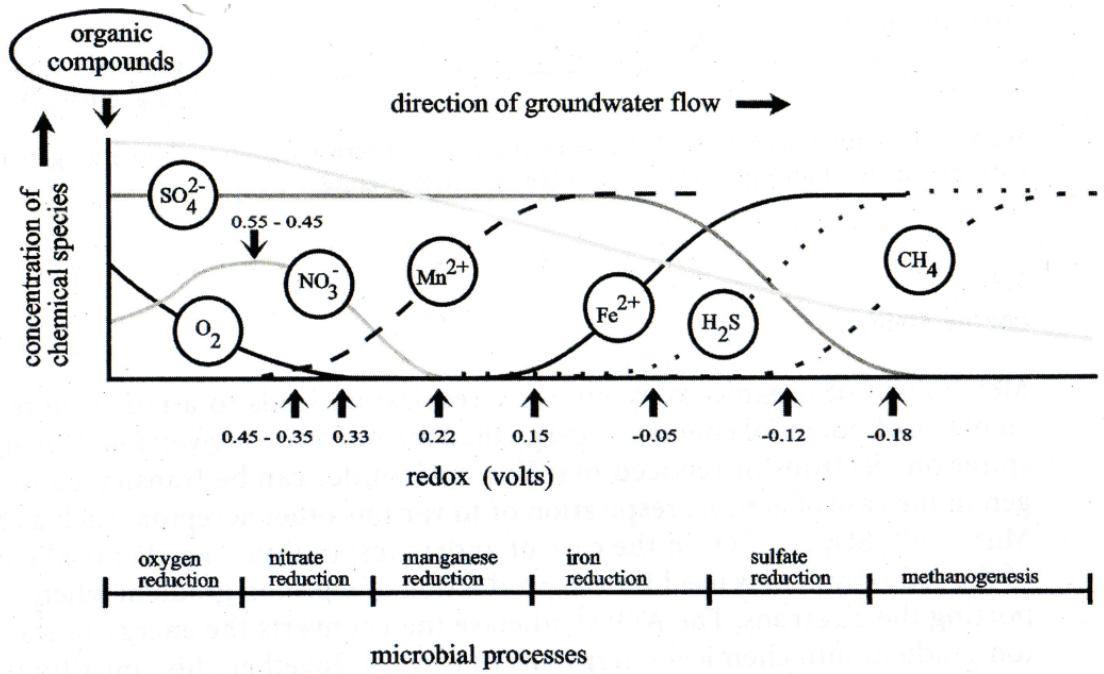

Abbildung 6: Transport von Chemikalien und mikrobielle Reaktionen im Grundwasser bezogen auf vorhandene Elektronenakzeptoren und vorherrschende Redoxbedingungen (Reineke 2001)

Die einzelnen Bereiche der Redoxzonierung können allerdings sowohl in ihrer räumlichen Ausdehnung als auch in ihrer Abgrenzbarkeit voneinander stark variieren. So gehen die Bereiche in mehr oder weniger stark ausgebildeten Übergangsbereichen ineinander über und im Untergrund können die Bereiche aufgrund des sehr heterogenen Mediums Boden auch innerhalb von Mikrometern variieren (Knowles 1982). Beispielsweise können so auch in aerober Umgebung anaerobe Mikromilieus vorliegen (Greskowiak et al. 2005; Lewandowski et al. 2011). Dies liegt einerseits begründet in vorhandenem partikulären organischen Kohlenstoff im Untergrund (Hamersley und Howes 2002), andererseits in der uneinheitlichen Durchströmung aufgrund der Heterogenität des Sediments. Eine starke vertikale Schichtung des Untergrunds führt ebenfalls zu variierenden Redoxbedingungen (Maeng et al. 2010).

Abbildung 7 zeigt deutlich, dass die Bereiche der Nitrat-, Mangan- und Eisenreduktion nicht voneinander getrennt werden können und ineinander übergehen bzw. parallel verlaufen. Diese Zone wird daher bei Förstner et al. (1999) insgesamt als Zone der Denitrifikation bezeichnet, was auch dem Verlauf der Konzentration der einzelnen Spezies (Abbildung 6) besser gerecht wird als eine strikte Abgrenzung. So betont auch Mattheß (1994), dass es sich bei Redoxpotenzialen naturgemäß um Mischpotenziale handelt. Ein Einsetzen der Nitratreduktion trotz noch vorhandenem freien Sauerstoff ist ebenfalls nichts Ungewöhnliches (Sposito 1998; Scheffer und Schachtschabel 2002).

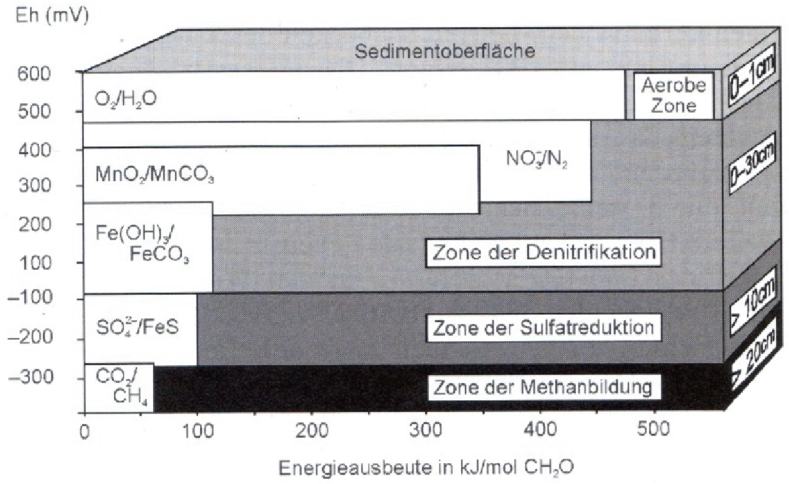

Abbildung 7: Abfolge von Redoxstufen in Sedimenten (Förstner et al. 1999)

Die vorangegangenen Abbildungen geben als quantitatives Kriterium zur analytischen Bestimmung des Redoxbereiches nur das äußerst schwierig zu bestimmende Redoxpotenzial (Macalady et al. 1986; Fiedler et al. 2007) an. Eine zusammenfassende Aufstellung hierzu gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Redoxpotenziale (E_h) für verschiedene Redoxbereiche (experimentell ermittelt, umgerechnet für pH 7, nach Scheffer und Schachtschabel 2002)

Redoxreaktion	E_h [V] bei pH 7
Beginn der NO_3^--Reduktion	+0,45 bis +0,55
Beginn der Mn^{2+}-Bildung	+0,35 bis +0,45
O_2 nicht mehr nachweisbar	+0,33
NO_3^- nicht mehr nachweisbar	+0,22
Beginn der Fe^{2+}-Bildung	+0,15
Beginn der SO_4^{2-}-Reduktion und Sulfidbildung	-0,05
Beginn der CH_4-Bildung	-0,12
SO_4^{2-} nicht mehr nachweisbar	-0,18

Die Tatsache, dass unterschiedliche Autoren in der Regel auch unterschiedliche Potenziale für die Übergänge der einzelnen Bereiche angeben (Mattheß 1994; Förstner et al. 1999; Christensen et al. 2000; Reineke 2001; Scheffer und Schachtschabel 2002; Mohatt et al. 2011) zeigt, wie komplex die Definition der Redoxbereiche im Untergrund anhand des Redoxpotenzials ist. Daher geben

McMahon und Chapelle (2008) anhand der besser quantifizierbaren Konzentrationen der einzelnen reduzierten Spezies als Redoxindikatoren weitere Kriterien zur Einordnung eines Grundwassers (Tabelle 2). Diese lassen sich verbal wie folgt zusammenfassen: Geringe Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff (O_2) weisen auf anoxische bzw. anaerobe Bedingungen hin. Die Anwesenheit von Nitrat kennzeichnet aerobe oder nitratreduzierende (anoxische) Bedingungen. Messbare Nitritkonzentrationen können ein Hinweis auf Nitratreduktion sein. Ist das Endprodukt der Manganreduktion Mn^{2+} bzw. das Endprodukt der Eisenreduktion Fe^{2+} zu finden, kennzeichnet dies das Vorliegen anaerober Bedingungen mit Mangan bzw. Eisenreduktion. Vorhandene aber absinkende Sulfatkonzentration bedeutet anaerobe Bedingungen mit Sulfatreduktion. (Christensen et al. 2000)

Tabelle 2: Kriterien zur Einordnung von Redoxbereichen in Aquifer-Systemen (Konzentrationen in mg/L, verändert nach McMahon und Chapelle 2008)

Redoxbereich	Redoxreaktion	O_2	NO_3^--N	Mn^{2+}	Fe^{2+}	SO_4^{2-}
oxisch	O_2-Reduktion	≥0,5	-	<0,05	<0,1	-
anoxisch	NO_3^--Reduktion	<0,5	≥0,5	<0,05	<0,1	-
anaerob	Mn(IV)-Reduktion	<0,5	<0,5	≥0,05	<0,1	-
	Fe(III)/SO_4^{2-}-Reduktion	<0,5	<0,5	-	≥0,1	≥0,5
	Methanogenese	<0,5	<0,5	-	≥0,1	<0,5
Mischzone	-	-	-	-	-	-

- = kein Kriterium definiert

Doch auch die Benennung der unterschiedlichen Bereiche erfolgt in der Literatur zum Thema sehr uneinheitlich. Während Mikrobiologen nur zwischen aerob und anaerob unterscheiden (Schlegel 1992), neigen Ingenieure zu ausdifferenzierteren, eher technischen Begriffen und verwenden neben aerob und anaerob auch oxisch und anoxisch. Einen Unterschied zwischen aerob und oxisch gibt es dabei nicht, für die Unterschiede zwischen anoxisch und anaerob gibt es zahlreiche Varianten. Nicht selten werden weitere, teils inkonsistent definierte Begriffe wie suboxisch oder post-oxisch eingeführt (Schmidt et al. 2007; McMahon und Chapelle 2008; Wiese et al. 2009), die nicht für mehr Klarheit sorgen.

Aus diesem Grunde wird mit Abbildung 8 versucht, eine einfache und klare Definition zu geben. Entsprechend werden die Begriffe im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Aerob bzw. oxisch beschreiben Verhältnisse, unter denen sowohl gelöster molekularer Sauerstoff (> 0,5 mg/L) als auch Nitrat nachzuweisen ist. Als anoxisch wird ein Milieu bezeichnet, in dem die Konzentration molekularen Sauerstoffs bereits sehr gering (< 0,5 mg/L) ist und die Reduktion des Nitrats begonnen hat. Hier liegt demnach nahezu kein gelöster, jedoch chemisch gebundener Sauerstoff vor. In diesem Bereich beginnt bereits die Reduktion von Eisen und Mangan. Eine exakte Abgrenzung vom anaeroben Bereich, der durch das vollständige Fehlen gelösten wie auch chemisch gebundenen

Sauerstoffs in Form von Nitrat gekennzeichnet ist, ist nicht möglich. Diese Definition auf Basis der Anwesenheit der Elektronenakzeptoren erfolgt damit in Anlehnung an Schmidt und Lange (2005).

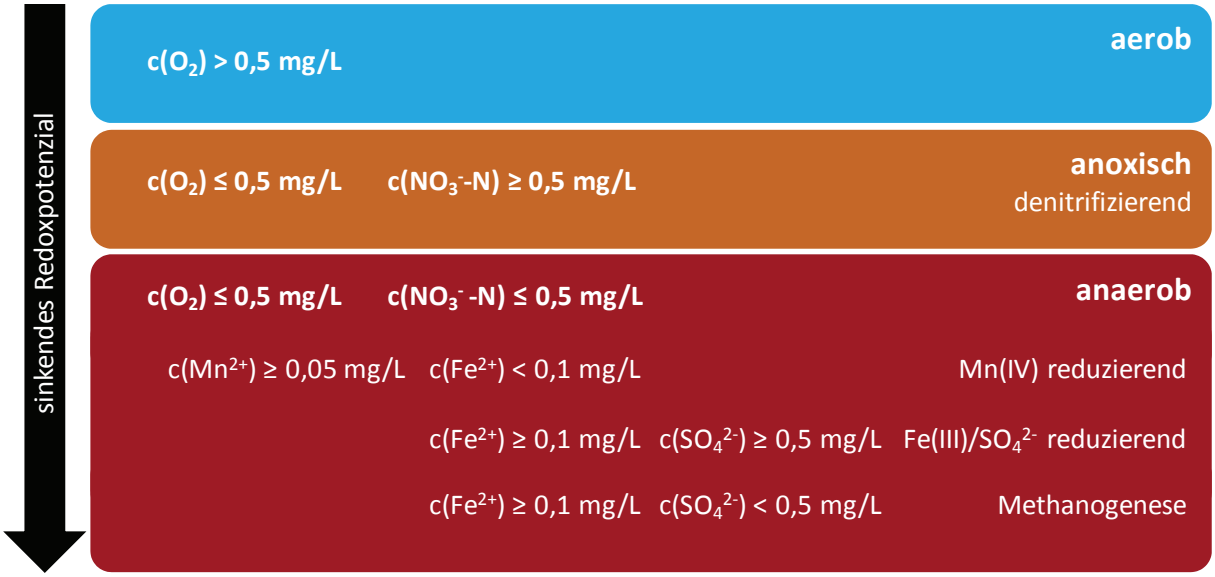

Abbildung 8: Definition der Redoxbereiche in der Bodenpassage anhand von Redoxindikatoren

Die sukzessive über die verschiedenen Redoxbereiche erfolgende Oxidation organischer Substanz über Zwischenstufen zu CO_2 führt dabei auch zu einer leichten Erhöhung des Anteils an Carbonsäuren im Uferfiltrat, was sich in einem Abfall des pH-Wertes wiederspiegelt (Kühn und Mueller 2000).

Die von Förstner et al. (1999) gemachten Angaben zur Mächtigkeit der einzelnen Redoxzonen (Abbildung 7) sind nur als Anhaltspunkte zu verstehen, da diese abhängig vom organischen Material und der Zehrung sind. Entsprechend weist Nealson (1997) darauf hin, dass solche Angaben nur für bestimmte Sedimente gelten, während sich die Situation für wassergesättigte Böden ganz anders und auch deutlich komplizierter darstellt. Bei Böden, die zur Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung genutzt werden, können Faktoren wie Trocknung, Sauerstoffeinträge, Niederschläge, Eintrag von Nährstoffen, Erosion, mechanische Belastung sowie Mikrogradienten von umgebenden Bodenpartikeln zu deutlich instabileren und variierenden Bedingungen führen (Nealson 1997). Entsprechend ist auch die Mikroorganismenpopulation deutlich komplexer zusammengesetzt, da sie an weite Bereiche von Feuchtigkeit, Temperatur und Nährstoffversorgung angepasst sein muss.

Greskowiak et al. (2005) haben die Redoxbedingungen in Böden unterhalb von Infiltrationsbecken untersucht und geben für wassergesättigte Zustände meist Nitrat oder Eisen reduzierende Bedingungen an, während bei der Neubeschickung des Beckens aerobe Bedingungen entstehen. Eisen- und Sulfatreduktion beobachteten sie nur in ungleichmäßig verteilten Bereichen direkt unterhalb der Deckschicht; diese führen sie auf die chemische und physikalische Heterogenität des Untergrunds zurück.

Die bedeutendste Veränderung erfährt das Redoxmilieu innerhalb des ersten Meters der Bodenpassage, weshalb diese Schicht einen besonderen Einfluss auf die chemische und mikrobiologische Zusammensetzung des infiltrierenden Wassers hat (Massmann et al. 2008b). Entsprechend zeigten Marmonier et al. (1995) eine starke Abnahme des BDOC sowie der mikrobiologischen Aktivität innerhalb des ersten Meters der Bodenpassage im Rhône-Sediment (Frankreich) und Herndl et al. (2001) beobachteten einen rasch sinkenden TOC-Gehalt und sich ebenso verhaltende Mikroorganismenaktivität in der Uferzone der Enns (Österreich).

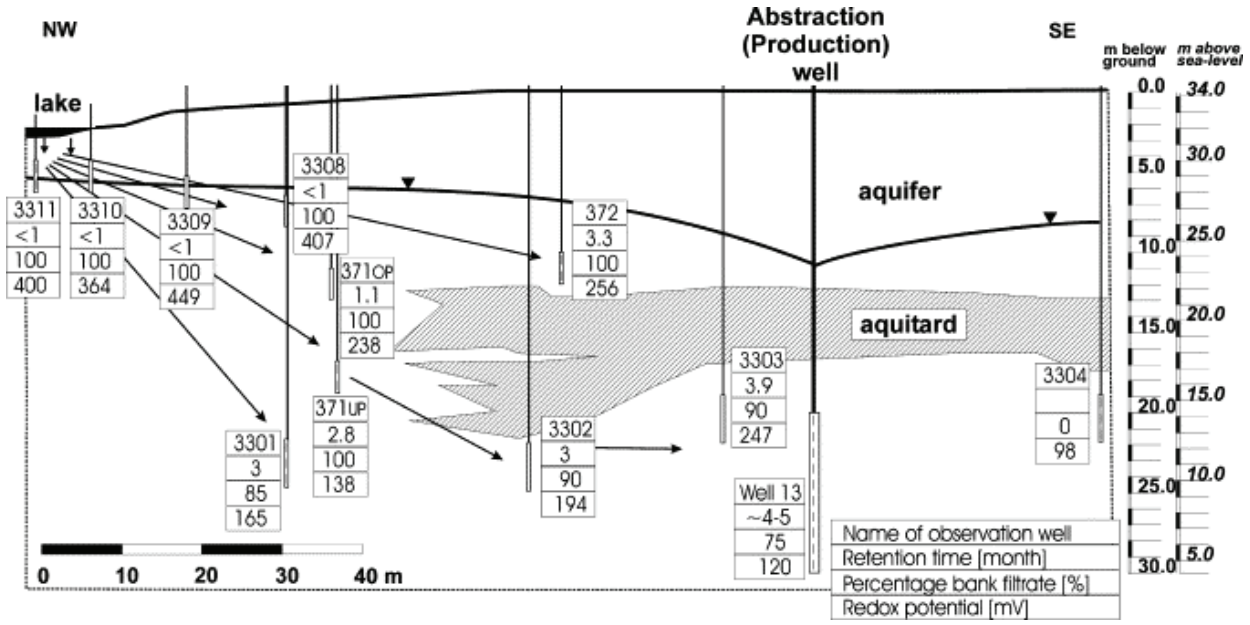

Abbildung 9: Zonale Redoxmilieus in der Uferfiltrationspassage am Tegeler See (Grünheid et al. 2005)

Massmann et al. (2008b) fanden vergleichbar dazu sehr große Redoxgradienten an Berliner Uferfiltrationsstandorten, die sie auf die unterschiedlichen Sedimenteigenschaften von Aquifer und hyporheischer Zone zurückführen und die hier zu einer meist anaeroben Infiltration führen. Die Infiltrationszone zeichnet sich an Berliner Uferfiltrationsstandorten durch eine starke vertikale Redoxzonierung aus, wobei die Bedingungen mit der Tiefe schneller reduzierender werden als mit der horizontalen Entfernung vom See (Massmann et al. 2008b). Unterhalb des Sees stellen Massmann et al. (2008b) die Redoxbereiche als sehr eng dar, während sie in Richtung der Trinkwasserbrunnen breiter werden, was auch auf eine möglicherweise stattfindende Belüftung hindeutet. Die Redoxbedingungen charakterisieren sie als stark temperaturabhängig, so dass sich die Übergänge der einzelnen Bereiche saisonal etwas verschieben. So konnten sie aerobe Infiltration nur im Winter, bei geringerer mikrobiologischer Aktivität, beobachten. Die tieferen Schichten bleiben aufgrund der langen Fließzeiten hinsichtlich der Temperatur gepuffert und saisonal unbeeinflusst. Petrunic et al. (2005) beschreiben die Temperatur des Grundwassers ebenso als saisonal unbeeinflusst.

Die starke Redoxzonierung ist gut in Abbildung 9 zu erkennen, die ein Beispiel für die Transekte der Uferfiltrationspassage am Tegeler See zeigt. Unterhalb des Sees herrschen erkennbar schnell anoxische Bedingungen, was typisch für die Uferfiltration unterhalb eines starken Wasserkörpers

ist. Im Gegensatz dazu ist die Infiltration in der künstlichen Grundwasseranreicherung aufgrund des geringeren Wasservolumens, der stärkeren Durchmischung und der regelmäßig abgetragenen Kolmationsschicht oft über weitere Strecken aerob.

Die sich entwickelnden Redoxbedingungen mit der sukzessiven Nutzung der verschiedenen Elektronenakzeptoren im mikrobiellen Stoffwechsel, wie sie in Abbildung 6 anhand der Konzentration derselben dargestellt ist, gehen mit dem Absterben nicht angepasster Organismen und der Vermehrung von Mikroorganismen, die in dem neuen Milieu ihre optimalen Lebensbedingungen finden (Schmidt und Lange 2005) einher. Aufgrund dieser Selektion sind die herrschenden Redoxbedingungen auch für die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft und damit für die Eliminierung organischer (Spuren-) Stoffe entscheidend. So sind einige Substanzen, z.B. auch verschiedene Spurenstoffe, nur durch bestimmte Mikroorganismen und damit auch nur unter bestimmten Redoxbedingungen (Reineke 2001) abbaubar. Auch prinzipiell abbaubare Schadstoffe können daher je nach organischer Belastung des Oberflächengewässers bzw. der Infiltrationsschicht und lokalen Randbedingungen unter Umständen nicht entfernt werden (Schmidt und Lange 2005). Schmidt et al. (2004b) stellen dazu fest, dass das Redoxmilieu einen größeren Einfluss auf die Reinigungsleistung hat als die Verweilzeit des Wassers im Untergrund. Allerdings ist auch eine ausreichende Aufenthaltszeit in den beschriebenen Redoxmilieus erforderlich, da beispielsweise häufig eine gewisse Zeitdauer (lag phase) bis zum Einsetzen des mikrobiologischen Abbaus zu beobachten ist (vgl. 2.2.2).

2.3 Pharmaka im Wasserkreislauf

Pharmazeutische Wirkstoffe gelangen seit dem Beginn des Einsatzes von Arzneimitteln in den Wasserkreislauf. So setzten bereits um 2500 vor Christus die alten Ägypter zahlreiche Naturstoffe als Arzneistoffe zur Behandlung von Krankheiten ein (Westendorf 1999). Mit dem Ende des 19. Jahrhunderts begann die organisch-synthetische Herstellung von Arzneimitteln, die schließlich dazu führte, dass heute mehrheitlich synthetische Pharmaka eingesetzt werden (Müller-Jahncke und Friedrich 1996).

2.3.1 Eintragspfade und Verbreitung

Über die Ausscheidungen gelangten die Wirkstoffe damit mehr oder minder direkt und unbehandelt in die Oberflächengewässer. Heute finden sie ihren Weg ins Oberflächen- oder Grundwasser entweder über das gereinigte Abwasser (Sacher et al. 2003), als Teil der enthaltenen gelösten organischen Substanzen (Effluent Organic Matter, EfOM) oder in landwirtschaftlich genutzten Gebieten nach Einsatz in der Veterinärmedizin über Oberflächenabfluss, Regen oder Drainagen (Boxall et al. 2004) bzw. als Dünger. Aus Grund- und Oberflächenwasser, die über den Boden miteinander verbunden sind, wird schließlich wieder Trinkwasser zur Ernährung und zum Gebrauch aufbereitet. Einen detaillierten Überblick zu den Eintragspfaden bietet Abbildung 10.

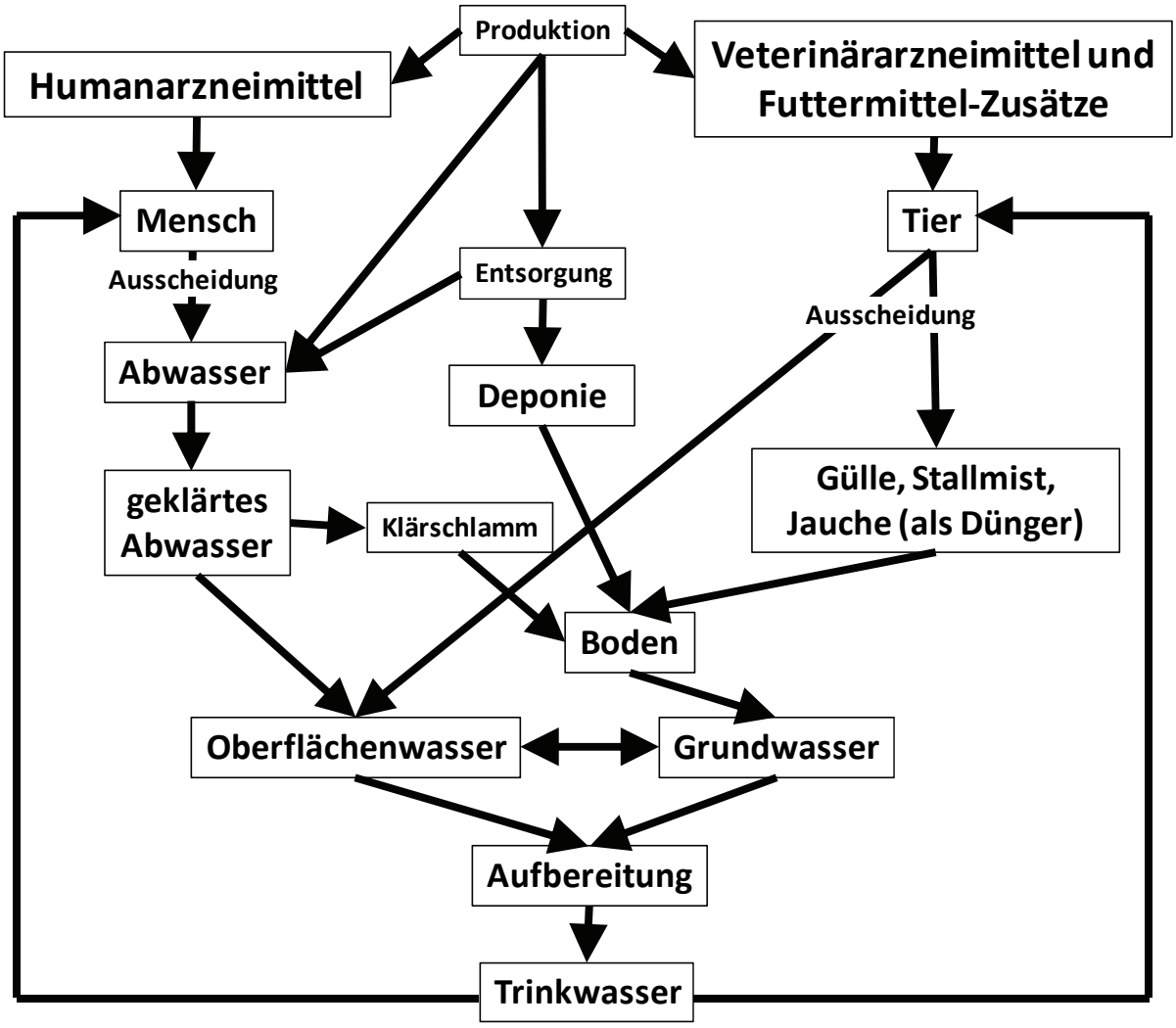

Abbildung 10: Haupteintragspfade von Arzneimitteln in die Umwelt und deren Verbleib sowie Wasserkreislauf, nach Ternes (1998) und LANUV (2007)

Des Problems der Vermischung von Abwasser und Trinkwasser wurde man sich Ende des 18. Jahrhunderts im Zuge der großen Seuchen bewusst. Es ist nicht zuletzt der Verdienst Robert Kochs, der 1883 in Hamburg den Zusammenhang zwischen der Cholera-Epidemie und verunreinigtem Trinkwasser herstellte, dass die ersten Abwasserreinigungsanlagen gebaut wurden (Stoltenberg und Meier 1992). Über organische Spurenstoffe, die aufgrund des anthropogenen Gebrauchs in den Wasserkreislauf gelangen, begann man erst wesentlich später nachzudenken. So wurden in den 1980er Jahren verschiedene Antibiotika, u.a. Sulfamethoxazol, in Flusswasser gefunden (Richardson und Bowron 1985; Miao et al. 2004). Der erste in der frei zugänglichen wissenschaftlichen Literatur berichtete Fall datiert auf das Jahr 1983, als in Großbritannien die aus Fischfarmen stammenden Antibiotika Tetracyclin und Theophyllin in Flusswasser nachgewiesen wurden (Maycock und Watts 2011). In den 1990er Jahren wurde der pharmazeutisch aktive Metabolit eines Lipidsenkers, Clofibrinsäure, als erster Wirkstoff sowohl in Grund- als auch in nennenswerten Konzentration in allen Leitungswasser- und damit Trinkwasser-Proben in Berlin gefunden (Stan et al. 1994; Heberer und Stan 1996; Heberer et al. 1997; Stan und Heberer 1997). Bereits in diesem Fall konnte ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Clofibrinsäure und dem Anteil an künstlich angereichertem Grundwasser im aufbereiteten Wasser hergestellt werden (Heberer et al. 1997).

Seither wurde eine Menge an technischen Möglichkeiten geschaffen, um Spurenstoffe in der Umwelt zu analysieren (Hirsch et al. 1998; Hartig et al. 1999; Golet et al. 2001; Lindsey et al. 2001; Ternes 2001). Daher gibt es neben zahlreichen wissenschaftlichen Artikeln, die sich mit dem Vorkommen und der Verteilung von Pharmaka sowohl in Abwasser als auch in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser beschäftigen (Richardson und Bowron 1985; Halling-Sørensen et al. 1998; Daughton und Ternes 1999; Heberer und Reddersen 2001; Giger et al. 2003; McArdell et al. 2003; Gross et al. 2004; Barnes et al. 2008; Focazio et al. 2008; Kümmerer 2009b; Kümmerer 2009a; Mompelat et al. 2009) auch eine Reihe von Fachbüchern zu diesem Thema (Daughton und Jones-Lepp 2001; Kümmerer 2004b; Reemtsma und Jekel 2006; Ternes und Joss 2006; Jjemba 2008).

Die Bedeutung und Aktualität des Themenfelds Pharmaka im Wasserkreislauf wird besonders klar, wenn man den immensen Verbrauch an Pharmaka in Deutschland betrachtet. Mehr als 30 000 t Humanarzneimittel werden jährlich konsumiert (IKSR 2010). Darunter befinden sich etwa 3000 verschiedene Arzneimittelwirkstoffe, die in über 9000 Präparaten erhältlich sind (Sacher und Brauch 2004). Die Antibiotika mit 571 t (im Jahr 2009) machen eine der bedeutendsten Wirkstoffgruppen aus (IKSR 2010), deren Verbrauch verglichen mit anderen Wirkstoffgruppen nur geringfügig (30 % im Zeitraum 2002 bis 2009) ansteigt (IWW 2011). Ein Großteil der Pharmaka gelangt in Abhängigkeit von ihrer Pharmakokinetik in unveränderter Form, als Metaboliten oder in Form von Konjugaten über den menschlichen Körper ins Abwasser. Dabei stellt das kommunale Abwasser den mengenmäßig wichtigsten Eintragspfad in die Umwelt dar (Jones et al. 2001; Cunningham et al. 2006; IWW 2011). Kümmerer und Henninger (2003) berechneten für die Emission von Antibiotika aus Haushalten und Krankenhäusern in kommunale Abwassersysteme eine durchschnittliche jährliche Konzentration von 71 µg/L, wovon es sich bei 12,8 µg/L um Sulfonamide, zu denen auch SMX gehört, handelt. In Berliner Kläranlagen wird für SMX eine Entfernung von 45 % erreicht (Miehe 2010).

Der Eintrag über das kommunale Abwasser führt zu einem hohen Verbreitungsgrad einiger Stoffe in der Umwelt, weshalb sie als umweltrelevant einzuordnen sind (IWW 2011). So werden Spurenstoffe und, als Teil dieser Gruppe, Pharmaka als ubiquitär bezeichnet (Kolpin et al. 2002; Focazio et al. 2008; Benotti und Brownawell 2009). Allerdings ist die Bedeutung von pharmazeutischen Wirkstoffen weltweit teilweise sehr schwer einzuordnen, da der Verbrauch nicht global erfasst wird und auch die Anwendung der Stoffe in den einzelnen Ländern stark variiert (Maeng et al. 2011).

In den USA werden jährlich ca. 22 700 t Antibiotika verwendet, von denen 13 067 t in Viehzucht, Landwirtschaft und Aquakultur eingesetzt werden (Kümmerer 2009a). In China werden pro Jahr 210 000 t produziert, von denen 42 % medizinischen Zwecken dienen und 48 % in der Landwirtschaft Verwendung finden (Luo et al. 2010).

Viele der im Wasserkreislauf auftretenden Pharmaka werden, auch dank der biologischen Reinigung, wieder aus dem Wasser entfernt. Die Wirksamkeit verschiedener Abwasserbehandlungstechniken in Bezug auf Pharmaka steht bei Drillia et al. (2005) und Batt et al. (2007) ebenso im Fokus wie bei Karthikeyan und Meyer (2006) sowie Göbel et al. (2007). Allgemein

ist die Entfernbarkeit pharmazeutischer Wirkstoffe von der Kombination biologischer und physikalisch-chemischer Abwasserbehandlungsprozesse sowie von den Betriebsparametern der Anlagen abhängig. Die konventionelle Abwasserreinigung ist nicht in der Lage, sie vollständig zu entfernen (Ternes 1998; Glassmeyer et al. 2005).

Daher gelangen aufgrund ihrer chemischen und biologischen Eigenschaften einige Arzneimittelgruppen bzw. deren Metaboliten aus Human- und Veterinärmedizinbereich in die aquatische Umwelt (Beausse 2004). Dazu gehören Antibiotika, Desinfektionsmittel, Antiepileptika, Röntgenkontrastmittel, Lipidsenker, Rheumamittel, Schmerzmittel, Zytostatika, ß-Blocker, Chemotherapeutika, Steroidhormone und allgemein die viel diskutierten endokrin wirksamen Stoffe (EDCs, Endocrine Disrupting Compounds).

Da inzwischen etliche Stoffe aus diesen Gruppen, wie z.B. Carbamazepin, 17β-Estradiol und eben Sulfamethoxazol, analytisch gut erfassbar sind, ist die weite Verbreitung einiger Substanzen in der Umwelt ein wichtiges und aktuelles Thema. So wurden beispielsweise 1996 25 verschiedene Pharmaka in Umweltproben nachgewiesen, bis 1999 waren es, vor allem wegen der ständig weiter entwickelten analytischen Möglichkeiten, bereits über 65 (Bendz et al. 2005). Die Zahl stieg in den folgenden Jahren entsprechend kontinuierlich an. Tabelle 3 gibt einen Überblick zu bisher in der aquatischen Umwelt gefundenen Pharmaka.

Tabelle 3: In Umweltproben aufgetretene Pharmaka und Kosmetika (PPCPs) nach Daughton und Ternes (1999), ergänzt nach Sacher et al. (2001), BLAC (2003), Verstraeten et al. (2005), Karthikeyan und Meyer (2006), Barnes et al. (2008) und Focazio et al. (2008)

Verbindung	Einsatzzweck	Vorkommen in der Umwelt
Acetaminophen	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Acetylsalicylsäure	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	ubiquitär
Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Amoxizillin	Antibiotikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Anhydroerythromycin	Metabolit von Erythromycin (Antibiotikum)	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Betaxolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Bezafibrat	Lipidsenker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Biphenylol	Desinfektionsmittel, Fungizid	gereinigtes Abwasser
Bisoprolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Carazolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Carbamazepin	Schmerzmittel, Antiepileptikum	ubiquitär
Chloroxylenol	Desinfektionsmittel	gereinigtes Abwasser
Chlorophen	Desinfektionsmittel	gereinigtes Abwasser

Verbindung	Einsatzzweck	Vorkommen in der Umwelt
Clebuterol	β_2-Sympathomimetikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Clofibrinsäure	Lipidsenker	Oberflächenwasser, Grundwasser
Codein	Schmerzmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Coffein	Stimulans	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Cyclophosphamid	Zytostatikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Dehydronifedipin	Metabolit von Nifedipin (blutdrucksenkend)	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Diatrizoat	Röntgenkontrastmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Diazepam	Psychopharmakon	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Diclofenac	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Dimethylaminophenazon	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Diltiazem	Calciumantagonist	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Diphenhydramin	Antihistaminikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
17α-Ethinyl-Estradiol	Estrogen	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Fenofibrat	Lipidsenker	gereinigtes Abwasser
Fenofibrinsäure	Aktiver Metabolit von Fenofibrat	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Fenoterol	β_2-Sympathomimetikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Fluorchinolone	Antibiotika	Ubiquitär
Fluoxetin	Antidepressivum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Gemfibrozil	Lipidsenker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Gentisinsäure	Metabolit von Acetylsalicylsäure	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
o-Hydroxy-Hippursäure	Metabolit von Acetylsalicylsäure	Abwasser
Ibuprofen	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Ifosfamid	Zytostatikum	gereinigtes Abwasser
Indometacin	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Iohexol	Röntgenkontrastmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Iopamidol	Röntgenkontrastmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser

Verbindung	Einsatzzweck	Vorkommen in der Umwelt
Iopromid	Röntgenkontrastmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Ketoprofen	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Lincomycin	Antibiotikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Makrolide	Antibiotika	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
4-Methylbenzyliden-Camphor	Kosmetik	Fische
Metoprolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Moschusverbindungen	Kosmetik, Duftstoffe	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Fische, Sediment
Nadolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Naproxen	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Phenazon	Schmerzmittel	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Paraxanthin	Metabolit von Coffein	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Propranolol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Propyphenazon	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	Oberflächenwasser, Sickerwasser, Grundwasser
Salbutamol	β_2-Sympathomimetikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Salicylsäure	Metabolit von Acetylsalicylsäure u.a.	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
Sotalol	Beta-Blocker	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Sulfonamide	Antibiotika	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser, Sickerwasser
Terbutalin	β_2-Sympathomimetikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser
3,4,5,6-Tetrabromo-o-cresol	Desinfektionsmittel, Fungizid	gereinigtes Abwasser
Tetracycline	Antibiotika	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser
Timolol	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser
Tolfenaminsäure	Schmerzmittel, Entzündungshemmer	gereinigtes Abwasser
Triclosan	Desinfektionsmittel	Wasser, zahlreiche Kosmetika und Werkstoffe
Trimethoprim	Antibiotikum	gereinigtes Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser

Einen Überblick über die Verbreitung geben Calamari et al. (2003), Heberer (2002a), Kasprzyk-Hordern et al. (2008) und Vulliet et al. (2009) in ihren Veröffentlichungen über das Vorkommen

pharmazeutisch wirksamer Substanzen in europäischen, sowie Kolpin et al. (2002) und Anderson et al. (2004) in US-amerikanischen Oberflächenwässern. In Vietnam fanden Hoa et al. (2011) in allen untersuchten Abwasser beeinflussten Gewässern sulfonamidische Antibiotika, von denen Sulfamethoxazol mit Konzentrationen von 612 bis 4330 ng/L das häufigste war.

In das Oberflächenwasser gelangen die Wirkstoffe hauptsächlich über das gereinigte Abwasser der Kläranlagen (vgl. 2.1), da eine konventionelle Kläranlage nicht in der Lage ist, Pharmaka vollständig aus dem Wasser zu entfernen (Ternes 1998; Heberer 2002b; Drewes et al. 2003; Drillia et al. 2005; Ternes und Joss 2006; Göbel et al. 2007; Kagle et al. 2009). So sehen Ashton et al. (2004) auch Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Verbrauchsdaten der Arzneimittel und den Konzentrationen der Wirkstoffe und Metaboliten, die in Klärwerksablauf und Oberflächenwasser gemessen werden. Sie fanden auch Hinweise auf einen möglichen weiträumigeren Transport von Wirkstoffen, da auch oberhalb von Klärwerkseinleitungen Pharmaka im Wasser gefunden wurden (Ashton et al. 2004). Wie stark ein Oberflächenwasser mit Arzneimittelwirkstoffen belastet ist, hängt damit wesentlich vom Abwasseranteil des Gewässers ab, weshalb der Standort Berlin besonders interessant ist (vgl. 2.1).

Aufgrund des Auftretens in Oberflächenwasser wurde auch das Verhalten der Arzneimittel-Wirkstoffe in der Uferfiltration (Heberer et al. 2001a; Ternes et al. 2002; Heberer et al. 2004; Schmidt et al. 2004b; Grünheid und Jekel 2005a; Massmann et al. 2008a; Storck et al. 2010) sowie der Grundwasseranreicherung (Drewes et al. 2003; Cordy et al. 2004; Grünheid et al. 2005) untersucht. Auch diese Verfahren reichen für die Entfernung einiger Substanzen nicht aus. Es nimmt schließlich aufgrund des Wasserkreislaufs nicht wunder, dass auch im Grundwasser zahlreiche pharmazeutische Wirkstoffe auftreten (Rudel et al. 1998; Hirsch et al. 1999; Lindsey et al. 2001; Sacher et al. 2001; BLAC 2003; Verstraeten et al. 2005; Karthikeyan und Meyer 2006; Godfrey et al. 2007; McArdell et al. 2007; Versteegh 2007; Barnes et al. 2008; Focazio et al. 2008; Heberer et al. 2008; Barber et al. 2009; Fram und Belitz 2011). Angaben zum Auftreten von Pharmaka im Grundwasser sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten. Eine ergänzende Übersicht zu bisherigen Funden von Pharmaka im Grundwasser mit den maximal gefundenen Konzentrationen gibt Tabelle 27 in Anhang D. Bei der Interpretation der angegebenen maximalen Konzentrationen ist allerdings zu berücksichtigen, dass in den ausgewerteten Arbeiten auch sehr junge sowie Abwasser beeinflusste Grundwässer untersucht wurden. Zudem kann die jeweilige Maximalkonzentration in ihrer Höhe eine Ausnahme darstellen.

2.3.2 Umweltwirkungen und Gefährdungspotenzial

Das Auftreten pharmazeutischer Wirkstoffe ist zumindest dann Besorgnis erregend, wenn Grundwasser oder Oberflächenwasser mittels Uferfiltration als Quelle für Trinkwasser genutzt wird, und gibt Anlass für eine kritische Auseinandersetzung mit den enthaltenen Konzentrationen und Entfernungsmöglichkeiten. Erste Funde von pharmazeutisch aktiven Substanzen gab es dementsprechend auch bereits im Trinkwasser (Hartig und Jekel 2001a; Heberer et al. 2008; Maycock und Watts 2011). Pharmazeutische Wirkstoffe können, mit Blick auf die Gefahr des

Ausbrechens von Epidemien (Scandura und Sobsey 1997), auch als Indikatorsubstanzen für den Kontakt des Grundwassers mit bzw. die Herkunft aus Abwasser von Bedeutung sein.

Zwar ist die Konzentration von Pharmaka in der Umwelt in der Regel mindestens eine Größenordnung unterhalb einer Konzentration, die eine akute Toxizität für Standard-Test-Organismen besorgen lässt (Boxall et al. 2003; Liu et al. 2011), doch bleibt die Frage nach chronischen und synergistischen oder Summen-Wirkungen auf einzelne Organismen und ganze Ökosysteme bisher unbeantwortet und wird vielfach diskutiert (z.B. DWA-Workshop Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf (Thaler 2011) sowie Sanderson et al. 2003; Snyder et al. 2003; Kümmerer 2004a; Jones et al. 2005; Gagné et al. 2006; Fram und Belitz 2011; Touraud et al. 2011; WHO 2012). Während allein durch SMX im ng/L-Bereich keine Gefährdung des Menschen erwartet werden kann (Bruce et al. 2010), wird die Summenwirkung verschiedener Stoffe in geringen Konzentrationen als besonders nachteilig angesehen (Onesios und Bouwer 2012). Auch über die Auswirkung einer häufig vorliegenden Mischung von Spurenstoffen auf die menschliche Gesundheit bei dauerhafter Aufnahme über das Trinkwasser und auf Ökosysteme als Ganzes ist wenig bekannt (Stackelberg et al. 2004; IWW 2011). Zwar kann zahlreichen Wirkstoffen keine akute aquatische Toxizität zugeordnet werden, doch gibt es signifikante kumulative Effekte auf den Metabolismus von Organismen, die nicht Ziel der Wirkung sind (1998), sowie auf Ökosysteme als Ganzes (Daughton und Ternes 1999).

Weiterhin stellt sich bei Antibiotika die Frage nach der Entwicklung und Verbreitung von Resistenzen (Al-Ahmad et al. 1999; Khetan und Collins 2007; Schlüter et al. 2007; DWA 2008; Jjemba 2008; Barber et al. 2009; Kümmerer 2009b; Zhang et al. 2009; Hoa et al. 2011; Zhou et al. 2011), die auch schon für verschiedene Wasserkompartimente (Díaz-Cruz et al. 2003; Kümmerer und Henninger 2003; Schwartz et al. 2003; Le-Minh et al. 2010; Gao et al. 2012a) und in vereinfachten Abbau-Tests nach OECD 308 (Xu et al. 2011) in erheblichem Maße nachgewiesen wurden. Der Einsatz von Antibiotika in der Veterinärmedizin führte beispielsweise zu Resistenzen bei nontyphoiden *Salmonella serovars*. Die resistenten Erreger werden über Nahrung oder den Kontakt zu Tieren auf den Menschen übertragen. Die resistenten Salmonellen schränken die therapeutischen Möglichkeiten bei der Behandlung von Salmonellosen ein. Der *Salmonella typhimurium Stamm DT 104*, welcher resistent gegenüber Ampicillin, Tetracyclin, Streptomycin, Chloramphenicol und Sulfonamiden ist, wurde bereits vielerorts identifiziert, so auch in Europa und den USA (Witte 1998). Sowohl steigende Produktion als auch vermehrte Anwendung führen zu einem signifikant vergrößerten Genpool der Mikroorganismen in der Umwelt (Bendz et al. 2005). Das kommunale gereinigte Abwasser kann daher als Reservoir für zahlreiche Resistenzgene und multiresistente Erreger gesehen werden (Mokracka et al. 2012).

Auch die WHO hat die Ausbildung bakterieller Resistenzen gegen Antibiotika als drängendes Problem erkannt und als Schwerpunktthema für den Weltgesundheitstag 2011 gesetzt. So geben Tseng et al. (2011) an, dass allein europaweit 400 000 Patienten aufgrund resistenter Erreger unter

Infektionen leiden. Der Anteil der E. coli Isolate, die gegenüber vier Klassen von Antibiotika resistent sind, hat sich von 2002 bis 2009 verfünffacht (von 0,6 auf 3,4 %) (Tseng et al. 2011).

Bereits der Entdecker des ersten Antibiotikums, Alexander Fleming, stellte 1945 in einem Interview mit der New York Times fest, "the misuse of penicillin could be the propagation of mutant forms of bacteria that would resist the new miracle drug" (TheNewYorkTimes 1945). Diese Befürchtung bestätigte sich im Lauf der Geschichte. Heute wird noch allgemeiner darauf hingewiesen, dass die dauerhafte Exposition von Bakterien gegenüber geringen Konzentrationen von Antibiotika Resistenzen erzeugen kann (Jørgensen und Halling-Sørensen 2000; Bendz et al. 2005) und Baran et al. (2011) weisen in einem umfangreichen Review darauf hin, dass die Ausbildung bakterieller Resistenzen eine weitaus größere Gefahr als die eigentliche Toxizität darstellt.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, pharmazeutisch aktive Substanzen in der Umwelt stellen ein Gesundheitsrisiko für den Menschen und terrestrische sowie aquatische Ökosysteme dar (Bendz et al. 2005) und sind daher, wie es auch das sogenannte Minimierungsgebot der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2011) fordert, zu vermeiden.

Die allgemeine Besorgnis gegenüber dem Vorkommen von Pharmaka im Wasserkreislauf schlägt sich auch in der Gesetzgebung nieder. So schlägt das BMU vor, 24 weitere Stoffe, die über die europäisch abgestimmte Liste prioritärer Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (RL 2000/60/EG mit Anhang X in der Fassung nach RL 2008/105/EG 2008) hinausgehen, darunter auch Sulfamethoxazol, in die kürzlich in Kraft getretene Oberflächengewässerverordnung (OGewV) aufzunehmen (OGewV 2011; Thaler 2011).

2.3.3 Verhalten und Verbleib

Während die Detektion von Pharmaka in der Umwelt sowie Eintragspfade und Vorkommen der Stoffe in vielen Fällen bereits bekannt sind, ist die Frage nach Verhalten und Verbleib häufig ungeklärt. Entsprechend sehen, neben zahlreichen anderen, Daughton und Ternes (1999), Halling-Sørensen (1998) und Kemper (2008) sowie LANUV (2007) und IWW (2011) erheblichen Forschungsbedarf. Hiscock und Grischek (2002) weisen darauf hin, dass – bei immer mehr detektierten pharmazeutischen Wirkstoffen in der aquatischen Umwelt – insbesondere auf den mikrobiologischen Abbau im Untergrund unter Betrachtung der Einflüsse des pH-Werts, der Redoxbedingungen und des Biofilms das Augenmerk zu richten ist. Insbesondere für das Verhalten von Spurenstoffen unter denitrifizierenden oder streng anaeroben Bedingungen liegen häufig keine Untersuchungsergebnisse vor (Schmidt et al. 2004b).

Sowohl die Kenntnis über mikrobiologisch gebildete Transformationsprodukte und deren Verhalten als auch über die toxikologischen Risiken von Pharmaka-Rückständen für die verschiedenen Ökosysteme ist begrenzt (Ternes und Joss 2006; Mompelat et al. 2009; Maeng et al. 2011). Schon Howard und Banerjee (1984) bezeichneten die mikrobielle Umsetzung als den wichtigsten, aber am wenigsten verstandenen Faktor für das Umweltverhalten von Chemikalien. Bis heute hat man zwar einige Erkenntnisse gewonnen, doch gilt diese Aussage wohl weiterhin.

Wenn eine Chemikalie in die Umwelt gelangt, gibt es nach Howard und Banerjee (1984) drei Möglichkeiten bezüglich des mikrobiologischen Abbaus: a) Einer oder mehrere der vorhandenen Mikroorganismen hat das notwendige Enzym und ist in einer Konzentration vorhanden, die den sofortigen Abbau einleitet. b) Adaption (im englischsprachigen Original: Acclimation) der Mikroorganismen kann erforderlich sein, was zu einer lag-Periode zwischen der Zugabe der Chemikalie und dem Einsetzen des biologischen Abbaus führen kann. Diese Adaptionszeit kann zurückzuführen sein auf Enzyminduktion, Gentransfer oder Mutation oder, wo die erforderlichen Enzyme vorhanden sind, auf Populationswachstum der betreffenden Mikroorganismen. c) Ein Mikroorganismus, der den Stoff abbauen kann, fehlt.

Bei der mikrobiellen Adaption handelt es sich um ein komplexes Phänomen, das in der Literatur unterschiedlich dargestellt wird. Alexander (1999) spricht in diesem Zusammenhang von Akklimatisierung und definiert diese phänomenologisch als Zeit, die ein System benötigt, um sich an eine neu applizierte Chemikalie anzupassen und eine messbare Reduzierung der Konzentration zu erreichen. Auch Wilson et al. (1985) beschreiben Adaption lediglich als Ausdruck für ein Ansteigen der Transformationsrate einer Substanz aufgrund der Exposition gegenüber dieser Substanz. Sie untersuchten die Adaption von Aquifer-Mikroorganismen an verschiedene aromatische Teeröl-Abfälle in Konzentrationen von 100 bis 1000 ng/L und zeigten damit die prinzipielle Anpassungsfähigkeit an Xenobiotika (Wilson et al. 1985). Auch Wellens (1984) verwendet Akklimatisierung analog zum Begriff Adaption, bezeichnet damit aber im Gegensatz zur phänomenologischen Definition eine Verschiebung in der Zusammensetzung einer Bakterienpopulation aufgrund geänderter Umweltbedingungen.

Eine detailliertere Definition für mikrobielle Adaption liefert Moorman (1990), der Adaption als den Prozess beschreibt, durch den Mikroorganismen eine gesteigerte Fähigkeit zur Umwandlung eines Stoffes infolge einer vorangegangenen Exposition gegenüber diesem Stoff gewinnen. Dieser Adaptionsprozess kann durch genetische, physiologische oder ökologische Veränderungen in der mikrobiologischen Gemeinschaft hervorgerufen werden. Damit biologischer Abbau erfolgt, müssen nach Moorman (1990) zwei Kriterien erfüllt sein: Einerseits muss die vorhandene mikrobielle Population die Gene für die passenden Enzyme enthalten und andererseits müssen diese Gene auch exprimiert werden. Das Zustandekommen der Adaption wird weiterhin gesteuert durch quantitative Abhängigkeiten zwischen den Populationen der abbauenden Mikroorganismen, der Konzentration der Zielsubstanz in der Umwelt sowie der Kinetik des Abbaus (Simkins und Alexander 1984). Wenn die benötigten Gene in einer Population vorhanden und exprimierbar sind, dann existiert eine lag-Phase bevor der Abbau beginnt (Moorman 1990). Alexander (1999) weist hierzu darauf hin, dass es bei zu Beginn kleinen Populationen auch eine Schwellenwertkonzentration für die Induktion einiger Enzyme geben kann, unterhalb der das Enzym nicht gebildet wird.

Die benötigte Zeit zur mikrobiellen Adaption im Untergrund kann laut Alexander (1999) zwischen einigen Stunden und mehreren Monaten variieren und ist mehr oder weniger zufällig ausgeprägt. Dies rühre von Unterschieden der Bakterienpopulation nach Zusammensetzung, Mannigfaltigkeit

und Vorgeschichte her. Andererseits seien positive Mutationen nicht vorhersagbar. Die Zeitdauer innerhalb der die Fähigkeit zum Abbau einer Verbindung erworben wird, sei weiterhin von der Struktur der Verbindung sowie von Mutationserfolgen und davon, ob der Abbau cometabolisch erfolgt, abhängig.

In zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema Abbau von Spurenstoffen in wässrigen Systemen wird von Adaptionszeiten von wenigen Tagen berichtet (Spain 1990) und Gröning et al. (2007) geben ebenfalls Adaptionszeiten in der Größenordnung weniger Tage für den mikrobiellen Abbau von Diclofenac und Mecoprop im System Sediment / Wasser an. Schönheinz et al. (2003) zeigten, dass bei der Uferfiltration von Elbe-Wasser sowie in Laborsäulen-Experimenten eine längere Retentionszeit von Vorteil für den Abbau organischer Substanzen ist.

Die mikrobiologische Entfernung von Spurenstoffen kann schließlich cometabolisch oder durch spezifisch angepasste Mikroorganismen erfolgen. Li et al. (2012b) gehen aufgrund der vergleichenden Untersuchung des Abbaus von Propan und N-Nitrosodimethylamine (NDMA) durch Monooxygenasen von Sharp et al. (2007; 2010) davon aus, schwer abbaubare Spurenstoffe würden eher cometabolisch abgebaut. Auch Fernandez-Fontaina et al. (2012) berichten von einem meist cometabolischen Abbau von Spurenstoffen durch Ammonium-Monooxygenase, den sie allerdings nur unter sehr ammoniumreichen Bedingungen beobachten. Rauch-Williams et al. (2010) bestätigen diesen cometabolischen Abbau für die Infiltrationsphase der Bodenpassage unter BDOC-reichen Bedingungen. Allerding beobachteten die Autoren auch unter BDOC-armen Bedingungen hohe Entfernungsleistungen für Spurenstoffe und führen diese auf an die oligotrophen Bedingungen gut angepasste Mikroorganismen zurück, die auf refraktärem organischen Material wie hydrophoben Säuren wachsen. Die Autoren ziehen wie auch Daughton und Ternes (1999) den Schluss, dass insbesondere aerobe, oligotrophe mikrobiologische Bodenbedingungen, wie sie eher in natürlichen Umgebungen als in der Abwasserreinigung herrschen, vorteilhafte Umstände für die Transformation von Spurenstoffen bieten. Eine verglichen mit Abwasserreinigungsanlagen bessere Eignung der Versickerung zur Spurenstoffentfernung wird daher zur Diskussion gestellt (Daughton und Ternes 1999). Entsprechend zeigen Lim et al. (2008) in ihrer Studie, dass schwer entfernbare Pharmaka wie Sulfamethoxazol mit BDOC aus Abwasser-dominiertem Oberflächenwasser schlechter entfernbar sind als mit BDOC, der aus Wasserpflanzen gewonnen wurde.

Damit ist nicht nur die Anwesenheit biologisch verfügbaren Kohlenstoffs (Hoppe-Jones et al. 2011; Maeng et al. 2011) wichtig für die Entfernbarkeit von Spurenstoffen, sondern auch die Konzentration und die Charakteristika der einzelnen DOC-Fraktionen bestimmen die Effizienz der Bodenpassage hinsichtlich der Spurenstoffentfernung (Rauch-Williams et al. 2010; Neale et al. 2011). Erste Hinweise, worauf dieser Einfluss beruht, geben Li et al. (2012b), die auf ein generelles Biomassewachstum durch verfügbaren BDOC sowie steigende Diversität bzw. Spezialisierung durch abnehmenden BDOC hinweisen. Aus diesem Umstand folgern Hoppe-Jones et al. (2011), dass die Verlängerung der Fließstrecke im hinteren Teil einer Bodenpassage, der infolgedessen mit weniger BDOC beschickt wird, für Möglichkeiten zum Abbau von Spurenstoffen sorgt.

Adaptionszeit, Verhalten und Menge der Mikroorganismen sind abhängig von zahlreichen weiteren Umweltfaktoren, von denen Howard und Banerjee (1984) neben Temperatur, pH und Ionenstärke auch Sauerstoffkonzentration, Redoxpotenzial und Ausgangskonzentration des interessierenden Analyten betonen. Die drei letztgenannten sind auch jene Parameter, auf denen im Rahmen dieser Arbeit das Augenmerk hinsichtlich der Transformation von Sulfamethoxazol liegt.

Den Einfluss der Ausgangskonzentration auf den mikrobiologischen Abbau von organischen Spurenstoffen beschrieben schon Boethling und Alexander (1979a; 1979b), die in ihren Veröffentlichungen die Auswirkungen auf die Veratmung von Glucose diskutieren. So stellten sie für 18 ng/L Glucose eine Abbau-Geschwindigkeit fest, die weit unterhalb der für höhere Konzentrationen mittels Michaelis-Menten-Kinetik bestimmten lag. Auch für andere Stoffe fanden sie einen erheblichen Unterschied in den Abbaugeschwindigkeiten bei initialen Konzentrationen von einigen Nanogramm je Liter und einigen Mikrogramm je Liter.

Auf den gleichen Sachverhalt weist bereits Jannasch (1967) hin, der beschreibt, dass mikrobielle Aktivität infolge der Zugabe eines Substrates in einer höheren als der realen Konzentration nur als Potenzial der Mikroorganismen zum Abbau dieser Substanz interpretiert werden kann. Auch Experimente mit Mikroorganismen-Isolaten oder nur bestimmten Substraten hält er für nicht repräsentativ hinsichtlich realer Verhältnisse, da sowohl Konkurrenz als auch Interaktion fehlen und sie so der Mischpopulation als dynamischem System nicht gerecht werden.

Die genannten Umgebungsparameter beeinflussen damit auch den Verbleib pharmazeutischer Wirkstoffe in der Umwelt und machen die Wichtigkeit einer Untersuchung des Verhaltens unter möglichst realen Bedingungen deutlich (Hartig 2000). In der vorliegenden Arbeit werden daher neben oben genannten auch weitere Parameter und Effekte wie Aufenthaltszeit, cometabolischer Abbau und Schwellenwertkonzentration diskutiert.

2.4 Sulfamethoxazol (SMX)

Sulfamethoxazol mit dem chemischen Namen 3-Sulfanilamido-5-Methyl-Isoxazol (CAS-Nr. 723-46-6) ist eines der am häufigsten eingesetzten Antibiotika weltweit (vgl. 2.3.1) und gelangt über den Einsatz in der Human- und Veterinärmedizin, in der Landwirtschaft und in Aquakulturen in die Umwelt (Kümmerer 2004b). Das Bakteriostatikum aus der Gruppe der Sulfonamide wurde 1957 synthetisiert (Kano und Ogata 1957) und stört aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu para-Aminobenzoesäure in einigen Bakterien die Folsäure-Synthese (vgl. 2.4.2). Das breite Wirkungsspektrum von Sulfamethoxazol (Wormser et al. 1982) wurde durch die Entwicklung von Resistenzen bereits deutlich eingeschränkt, weshalb es heute in der Regel als Kombinationspräparat in fester Mischung mit Trimethoprim von 5:1 (SMX zu TMP) unter dem Namen Co-trimoxazol (Reynolds 1996) eingesetzt wird (vgl. 2.4.5.2). Dennoch beläuft sich die jährliche Produktionsmenge in der EU laut Kümmerer et al. (2003) auf 245 t. Der Verbrauch lag in Deutschland 2009 bei 35,2 t, was einer Abnahme seit 2002 um 22 % entspricht (IWW 2011). 1999 wurden in Deutschland noch 58,4 t verkauft (BLAC 2003). Auch diese Abnahme ist auf den Ersatz durch neuere und andere

Wirkstoffe, u.a. aufgrund fehlender Wirksamkeit infolge von Resistenzen, zurückzuführen. Nichtsdestotrotz ist Co-trimoxazol das in deutschen Krankenhäusern am fünftthäufigsten oral verabreichte Medikament (GERMAP 2010) und damit eines der oralen Standardantibiotika in der Humanmedizin (Stille et al. 2005). Der jährlicher Verbrauch von Sulfamethoxazol im Berliner Stadtgebiet lag im Jahr 2001 bei 1,79 t (Adam 2010).

Sulfonamide werden als die Wirkstoff-Klasse mit dem größten Gefährdungspotenzial hinsichtlich der Verunreinigung von Grundwasser eingeordnet, weshalb die Untersuchung des Hauptvertreters eine so große Bedeutung hat (Heberer et al. 2008). So untersuchten Heberer et al. (2008) das Verhalten von 19 Antibiotika während der Uferfiltration am Berliner Wannsee. Sieben dieser Wirkstoffe fanden sie im Oberflächenwasser, von denen allerdings nur Sulfamethoxazol nicht innerhalb von 2 bis 4 Monaten vollständig in der Bodenpassage entfernt wurde (Restkonzentration ≈ 40 ng/L). Schließlich wurde noch eine Restkonzentration von 2 ng/L im Trinkwasserbrunnen detektiert (c_0 im Oberflächenwasser = 155 ng/L).

Das mögliche Vorkommen von Sulfamethoxazol im Trinkwasser ist bisher nicht durch einen Grenzwert geregelt. In Deutschland gilt lediglich das Vermeidungsgebot des §6 Abs. 1 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2011) sowie die Anforderung, Oberflächenwasserkörper, die zur Trinkwassergewinnung dienen, mit dem Ziel zu bewirtschaften, eine Verschlechterung ihrer Qualität zu verhindern (§7 Abs.1 OGewV 2011). Weiterhin ist die humantoxikologische Bewertung von SMX im Trinkwasser unvollständig. Für Stoffe wie SMX schlägt das Umweltbundesamt daher einen pragmatischen gesundheitlichen Orientierungswert (GOW; Konzentrationsobergrenze) in Höhe von 0,1 µg/L vor (UBA 2003). Dieser Wert ist dabei als Vorsorgewert zu verstehen, der bei einer späteren vollständigen humantoxikologischen Bewertung von nicht gentoxischen Stoffen mit Wirkungsschwelle und von den meisten gentoxischen Stoffen ohne Wirkungsschwelle mit Sicherheit unterhalb des lebenslang gesundheitlich duldbaren oder akzeptierbaren gesundheitlichen Leitwerts liegt (UBA 2003).

Als einzig rechtlich verbindliche Regelungen gelten in der EU und den USA aufgrund der Gefahr der Bildung von Resistenzen im menschlichen Körper für Sulfonamide Grenzwerte von 100 µg/kg in tierischen Geweben zum Verzehr und 10 mg/L in Milch (Hartig et al. 1999).

2.4.1 Eigenschaften

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die wichtigsten chemischen Eigenschaften von Sulfamethoxazol, in dessen chemischer Struktur die Sulfonamidfunktion mit einem para-Aminobenzol substituiert ist (Abbildung 11).

Mit einer Wasserlöslichkeit von 610 mg/L kann SMX als gut lösliche Substanz bezeichnet werden. Ihre erste Säurekonstante $pK_{a1} = 1{,}85$ gehört zur endständigen primären Aminogruppe, welche unterhalb eines pH-Wertes von 1,85 basisch reagiert, während die zweite, sekundäre Aminogruppe zwischen Isoxazolring und Sulfanilsäuregruppe ab dem $pK_{a2} = 5{,}6$ als Säure deprotoniert.

Die hohe Polarität führt zu geringer Flüchtigkeit und einem log K_{OW} Wert ≤ 2,5, womit SMX als schwach sorbierender Stoff eingeordnet werden kann (Mompelat et al. 2009). So fanden Kreuzig et al. (2005) für einen schluffigen Ton-Boden eines Ackerstandorts (C_{org}-Gehalt von 1,6 % und pH 6,9) für ^{14}C-markiertes SMX einen Sorptionskoeffizienten K_d von 1,3 ±0,1 L/kg und einen Sorptionskoeffizienten an organisches Material K_{OC} von 81 ±6 L/kg, für einen entsprechenden Grünlandstandort (C_{org}-Gehalt von 3 % und pH 4,5) K_d = 2,9 ±0,2 L/kg, K_{OC} = 97 ±7 L/kg. Ying et al. (2010) sowie Höltge und Kreuzig (2007) fanden mit K_{OC} = 81 L/kg (pH 6,9) bzw. K_{OC} = 96 L/kg (pH 4,5) vergleichbare Werte. Auch Wu et al. (2009) bestätigen die geringe Sorptionsfähigkeit an Bodenpartikel. Dementsprechend geben Jekel und Grünheid (2006) im Abschlussbericht des NASRI-Projekts einen Retardationsfaktor von 1,05 an. Damit ist SMX als sehr mobil im Boden einzustufen. Dies gilt auch für den Haupt-Humanmetaboliten von SMX (vgl. 2.4.2), das N^4-Acetyl-Sulfamethoxazol (Ac-SMX, 4-Acetylamino-N-(5-methyl-3-isoxazolyl)benzensulfonamid), für das Kreuzig et al. (2005) Werte ähnlicher Größenordnung fanden (K_d = 2,1 ±0,3 L/kg, K_{OC} = 131 ±19 L/kg bzw. K_d = 3,1 ±0,1 L/kg, K_{OC} = 103 ±3 L/kg).

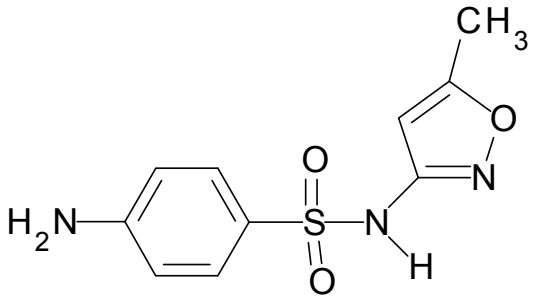

Abbildung 11: Strukturformel Sulfamethoxazol

Für das System Wasser-Sediment geben Stein et al. (2007) Werte für K_d von 0,2 bis 2,3 L/kg und für K_{OC} von 3,2 bis 52 L/kg an und bestätigen auch hier die sehr geringe Sorptionsneigung für SMX und Ac-SMX. Auch die Adsorption von SMX an NOM ist als sehr gering einzustufen, weshalb SMX auch in Ultra- und Nanofiltration kaum zurückgehalten wird (Hajibabania et al. 2011). Die Adsorption an Biofilme wird mit einem K_{OC} von 4000 ±1000 L/kg als relativ gering eingeordnet (Wunder et al. 2011).

Die geringe Sorptionsneigung ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei SMX um einen polaren und damit hydrophilen Stoff handelt, so dass SMX über weite Strecken transportiert wird ohne an Sediment zu adsorbieren (Lindsey et al. 2001; Pérez et al. 2005). Demzufolge ist, wie Gao und Pedersen (2005) zeigen konnten, die Sorption von Sulfonamid-Antibiotika an organische und anorganische Materialen stark pH-abhängig und bei Vorliegen der Anionen äußerst gering. Im pH-Bereich natürlicher Gewässer (7 bis 8) liegt SMX zu 95 bis 100 % negativ geladen vor, was seinen Transport im porösen Untergrund nochmals verbessert (Avisar et al. 2009; Le-Minh et al. 2010). Auch pH und Ionenstärke beeinflussen das Transportverhalten von SMX im Untergrund nicht signifikant (Chen et al. 2011) und Sorption spielt daher für die meisten natürlichen Systeme keine Rolle. Die Entfernung des SMX (vgl. 2.4.5) kann somit in erster Linie auf mikrobiologische Prozesse zurückgeführt werden.

Die beschriebene vernachlässigbare Sorptionsneigung sowie Retardierung im Untergrund wurde durch Tracer-Experimente bestätigt, in denen sich für gelöstes SMX und Bromid (Br^-) ein nahezu identisches Verhalten zeigte (Barber et al. 2009). Auch Watkinson et al. (2007) bestätigen für SMX im Boden (sandiger Lehm, lehmiger Sand, Lehm) bei pH-Werten um 7 bis 8, dass das Transportverhalten dem eines konservativen Bromid-Tracers entspricht, da SMX anionisch vorliegt. So bezeichnen Barber et al. (2009) Sulfamethoxazol als konservativen Tracer für eine Kontamination mit Abwasser. Benotti et al. (2007) nehmen eine analoge Einstufung als konservativer Tracer zur Anzeige eines Abwassereinflusses vor, obwohl sie für eine Abwasserbehandlungsanlage eine Entfernung von 62 % nachweisen.

Tabelle 4: Chemische Eigenschaften von Sulfamethoxazol

Eigenschaft	Wert	Quelle
Molekülmasse	253,3 g/mol	(Kümmerer et al. 2003)
Molekülgröße	1,43 nm	(Le-Minh et al. 2010)
log K_{OW}	0,9	(Barber et al. 2009)
Dampfdruck	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$ Pa	(Kümmerer et al. 2003)
Schmelzpunkt	167 °C	(Kümmerer et al. 2003)
Siedepunkt	414 °C	(Kümmerer et al. 2003)
Wasserlöslichkeit	610 mg/L bei 37 °C	(Kan und Petz 2000)
	2,41 mmol/L	(Kan und Petz 2000)
	1382 mg/L	(Park und Choi 2008)
pK_{a1}	5,6	(Qiang und Adams 2004),
pK_{a2}	1,85	(Qiang und Adams 2004),
Ladung bei pH 7	4 % neutral	(Le-Minh et al. 2010)
	96 % negativ	
Maximale Lichtabsorption bei	266 nm	(Trovó et al. 2009)
	268 nm	(Moore und Zhou 1994)

Die Co-Sorption mit Schwermetallen, bei der das positiv geladene Metallkation als Brücke zur Bindung an negativ geladene Bodenpartikel fungiert, ist für SMX unter natürlichen Bedingungen zu vernachlässigen. Dies kann aus Experimenten von Wu et al. (2012) geschlussfolgert werden, in denen eine Co-Sorption von Kupfer und SMX erst ab einem pH ≤ 6,5 in nennenswertem Ausmaß auftrat.

Eine maximale Lichtabsorption weist SMX im UV- bis UV-B-Bereich bei 266 nm auf, was eine photolytische Entfernbarkeit erwarten lässt (Trovó et al. 2009). Dazu geben Lam et al. (2004) eine Halbwertszeit von 19 Tagen unter Sonnenlicht an.

Sulfamethoxazol nimmt eine Sonderstellung unter den Antibiotika ein, weil es das einzige schwer biologisch abbaubare Antibiotikum ist. Dies belegen auch Alexy et al. (2004) in ihrer Studie, in der unter 18 Antibiotika nur SMX und Trimethoprim als nicht leicht abbaubar charakterisiert wurden.

Analog weisen Lam et al. (2004) auf eine hohe Resistenz gegenüber biologischem Abbau im Untergrund hin.

2.4.2 Wirkungsweise und Humanmetabolismus

Sulfamethoxazol und das meist in Kombination verabreichte Trimethoprim, ein Diaminopyrimidin, welches strukturell der Dihydrofolsäure ähnelt, sind Bakteriostatika, die synergistisch auf zwei Pfade der bakteriellen Folsäure-Synthese abzielen und diese hemmen (Sköld 2001; Masters et al. 2003). Die sequentielle Blockade von zwei Enzymen in einem Wirkungspfad (Abbildung 12) sorgt dabei für eine effektive Hemmung (Masters et al. 2003). Da Sulfonamide Strukturverwandte der para-Aminobenzoesäure sind, können sie die Umsetzung von para-Aminobenzoesäure in das Co-Enzym Dihydrofolsäure, eine reduzierte Form der Folsäure, durch kompetitive Hemmung in dafür anfälligen Bakterien blockieren (Davis und Jackson 1973; Reynolds 1996). Folsäurederivate sind jedoch in allen lebenden Zellen essentielle Bausteine in der Biosynthese von Purinen, Pyrimidin und bakteriellen Nukleinsäuren. Auf diese Weise wird das bakterielle Wachstum gehemmt. Aufgrund der Wirkung an verschiedenen Stationen des Folsäure-Metabolismus ergibt sich in vitro eine zehnmal höhere antibakterielle Wirkung und häufig sogar eine bakterizide Wirkung, während beide Wirkstoffe allein nur bakteriostatisch wirken (Reynolds 1996). Dies führt dazu, dass Sulfamethoxazol und Trimethoprim in Kombination geeignet sind, eine Reihe von bakteriellen Infektionen zu behandeln (Masters et al. 2003).

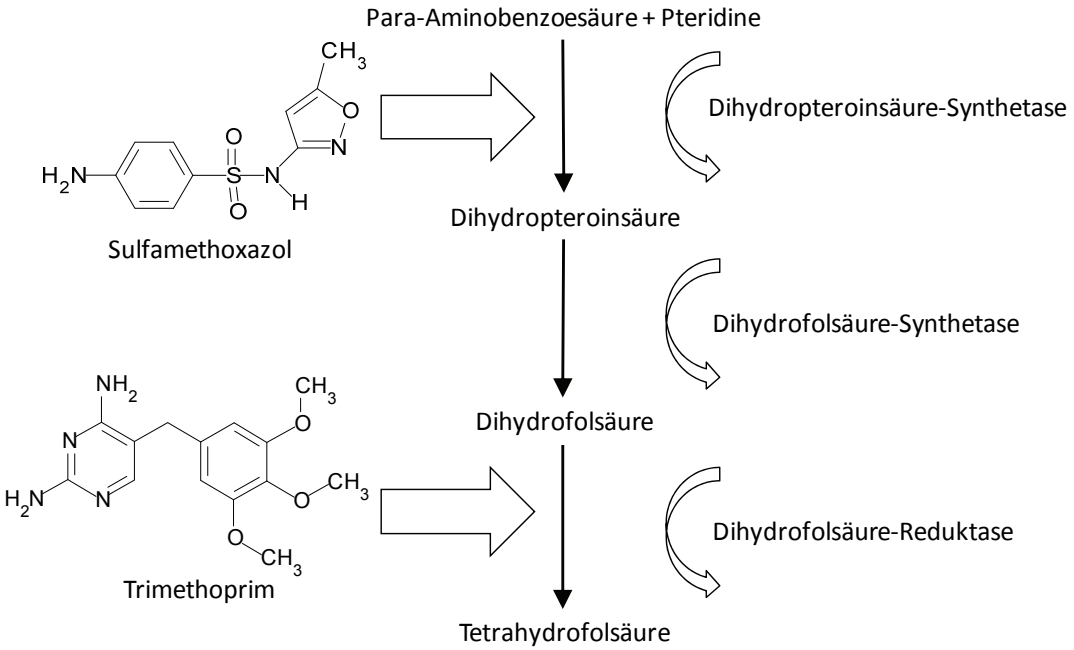

Abbildung 12: Folsäure-Synthese und Angriffspunkte von Sulfamethoxazol und Trimethoprim (nach Masters et al. 2003)

Da die Wirkung von SMX und TMP bakteriostatischer Natur ist, werden die Zellen nicht abgetötet, sondern nur in ihrem Wachstum gehemmt. Aus diesem Grunde ist die Generationszeit der Bakterien von häufig mehreren Stunden zu beachten. Dies fällt insbesondere deshalb ins Gewicht, weil häufig noch Folsäure-Reserven in den Zellen oder im Medium vorhanden sind, und führt dazu, dass Effekte verzögert eintreten (Halling-Sørensen et al. 2000).

Den meisten Pharmaka ist gemein, dass sie während der biochemischen Transformation im Körper zunächst durch Monooxygenasen, Reductasen oder Hydrolasen angegriffen werden, um die Reaktivität herabzusetzen. Die zweite Phase der Transformation besteht in der Regel in einer Konjugation des Wirkstoffs entweder mit Zuckern (Glucorinierung) oder Peptiden, um die Löslichkeit zu verbessern und die Ausscheidung zu vereinfachen (Daughton und Ternes 1999). Sulfamethoxazol wird im Humanmetabolismus zunächst mithilfe von Cytochrom P450 unter Bildung eines Hydroxylamins bioaktiviert (Gill et al. 1996).

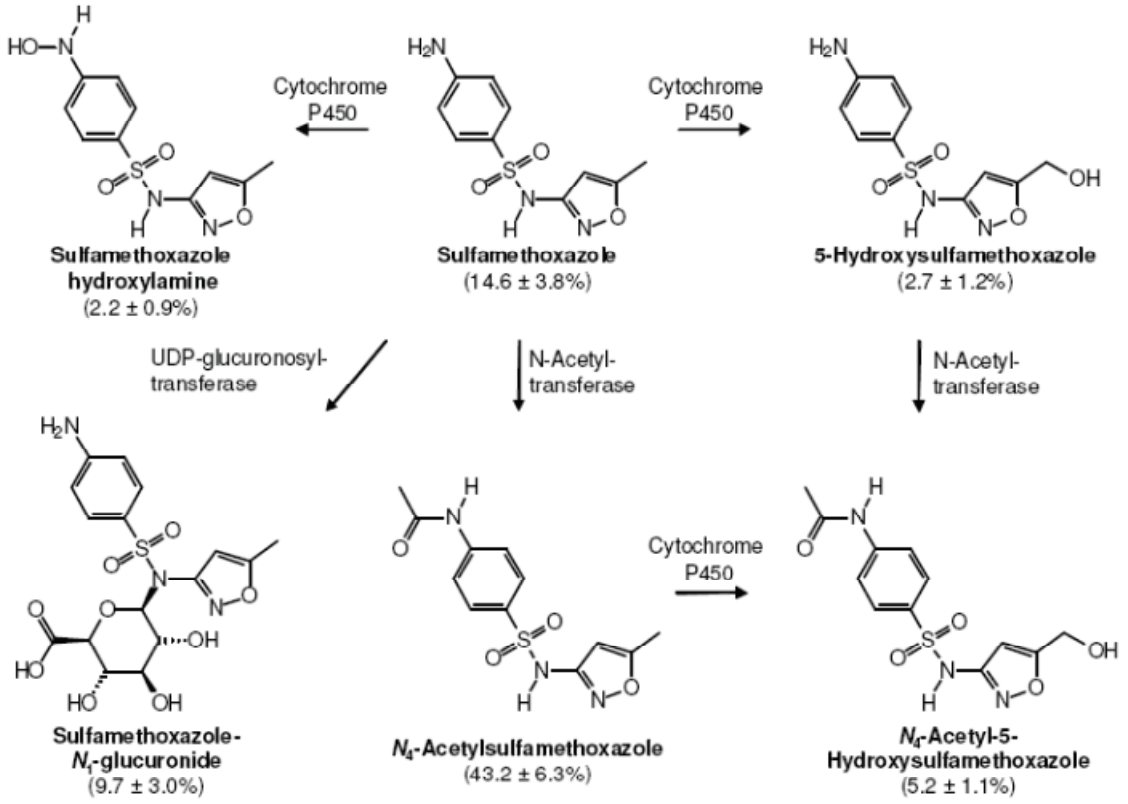

Abbildung 13: Strukturformeln und Wiederfindungsraten von Sulfamethoxazol sowie der Haupt-Humanmetaboliten in den Ausscheidungen nach einer einmaligen Dosis von 800 mg (van der Ven et al. 1995)

Ist der Wirkstoff eingenommen und im Körper teilweise transformiert worden, werden ca. 20 % des SMX während der renalen Aufnahme im Gleichgewicht unverändert wieder ausgeschieden. Ein geringer Teil wird im Urin in oxidierter Form, die als pharmazeutisch aktiver eingeschätzt wird, als 5-Hydroxy-Methyl-SMX gefunden (Rieder 1973). Die bei weitem größte Fraktion der im Urin auftretenden Produkte von SMX ist mit 60 bis 65 % jene der N^4-Acetyl-Derivate, N^4-Glucuronid und/oder N^4-Sulfamat. 15 % treten als verschiedene N-Glucuronide auf. Alle acetylierten oder konjugierten Metabolite werden als bakteriostatisch inaktiv angesehen (Rieder 1973; Kümmerer et al. 2011), doch besitzen sie weiterhin die toxischen Eigenschaften der Muttersubstanz (Kümmerer et al. 2011). So ist die akute Toxizität von N^4-Acetylsulfamethoxazol nur unwesentlich geringer als die von SMX.

Reynolds (1996) kommt zu ähnlichen Ergebnissen und gibt an, dass 80 bis 100 % über den Urin wieder ausgeschieden werden, wobei 60 % in der inaktiven Form des Acetyl-Metaboliten und der

Rest unverändert oder als Glucuronid vorliegen. 50 % des verabreichten SMX werden innerhalb von 24 h wieder ausgeschieden (Reynolds 1996). Wiederum etwas abweichende Werte geben van der Ven et al (1995) an, doch liegen sie in der gleichen Größenordnung. Die Wiederfindungsraten von Sulfamethoxazol und der wichtigsten Humanmetaboliten sowie die dazugehörigen Strukturformeln sind in Abbildung 13 dargestellt. Ferrari et al. (2004) sowie Hirsch et al. (1999) und Maycock et al. (2011) bestätigen die hier angegebene Menge von 15 % an unverändertem Wirkstoff in den Ausscheidungen.

2.4.3 Anwendungsgebiete

Die beiden Antibiotika SMX und TMP erzeugen ein breites bakterizides oder bakteriostatisches Wirkungsspektrum gegen zahlreiche Gram-positive und Gram-negative Organismen sowie gegen einige Protozoen (Reynolds 1996), darunter Streptokokken, Pneumokokken, Meningokokken, Actinomycetes, Nocardia, *Escherichia coli*, Enterobacter, Klebsiella, Salmonella, Shigella, und andere (Wormser et al. 1982). Weiterhin wirksam ist das Präparat auch gegen den Nagetier-Pilz *Pneumocystis carinii* (Reynolds 1996) bzw. den verwandten Erreger von Lungenentzündungen beim Menschen *Pneumocystis jirovecii* und wird zur Therapie entsprechender Pneumonien, insbesondere bei Patienten mit der Autoimmunerkrankung AIDS, eingesetzt.

Die übliche Tagesdosis des am häufigsten verwendeten Sulfonamid-Pharmazeutikums in Deutschland (Hartig und Jekel 2001a) beläuft sich auf 1600 bis 3200 mg (Kümmerer et al. 2011). In der Summe liegt der Einsatz von SMX 2008 bei 18,7 Mio. verschriebenen definierten Tagesdosen (DDD) von 2 g aus vertragsärztlichen Verschreibungen, was 37,4 t SMX entspricht (LfU 2009).

Co-trimoxazol findet Verwendung zur Behandlung zahlreicher Infektionen, insbesondere der Harnwege, der Atemwege und des Magen-Darm-Traktes; die Applikation erfolgt oral oder intravenös. Nebenwirkungen des Präparates können Magen-Darm-Probleme (Übelkeit und Erbrechen), Hautirritationen und Blutbildungsstörungen sein, die bei älteren oder HIV-positiven Patienten ernster ausfallen können. (Reynolds 1996) Kümmerer et al. (2011) geben mit Hautausschlägen, seltenen neurotoxischen Effekten wie Kopfschmerzen und Müdigkeit, z.T. lebensbedrohlichen Überempfindlichkeiten oder hämatologischen Veränderungen weitere Nebenwirkungen an. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf mutagene und carzinogene Wirkungen von Sulfamethoxazol/Trimethoprim-Kombinationspräparaten, die allerdings noch der Bestätigung bedürfen, so dass SMX/TMP derzeit in dieser Hinsicht als nicht klassifizierbar gilt (Kümmerer et al. 2011).

Neben dem Einsatz in der Humanmedizin sind Antibiotika auch die weltweit am weitesten verbreiteten Pharmaka zur Behandlung von Tierkrankheiten (Boxall et al. 2003). Die Sulfonamide sind in Deutschland nach den Tetracyclinen die zweitwichtigste Gruppe der im Tierbereich eingesetzten Wirkstoffe (BLAC 2003) und im Veterinärsektor der EU stellen sie die am fünfthäufigsten verwendeten Chemotherapeutika dar (Perret et al. 2006). Allerdings werden selten konkrete Zahlenwerte für den Verbrauch angegeben, da der Sektor der Veterinärmedizin nicht so weitgehend untersucht ist. Lediglich Murata et al. (2011) geben für den Veterinärbereich einen

Verbrauch von jährlich 59 t SMX in Japan an. Für die widersprüchliche Aussage von Sarmah et al. (2006), SMX spiele in der Veterinärmedizin eigentlich gar keine Rolle, konnten keine Belege gefunden werden.

2.4.4 Vorkommen

Sulfamethoxazol ist einer der am häufigsten in der Umwelt detektierten Arzneimittelwirkstoffe weltweit (Kolpin et al. 2002; Bendz et al. 2005). SMX wird in beachtlichen Konzentrationen sowohl in Kläranlagenabläufen (10 bis 1500 ng/L (Hartig et al. 1999; Hirsch et al. 1999; Jekel und Grünheid 2007)) als auch in Oberflächenwasser (4 bis 480 ng/L (Hirsch et al. 1999; Christian et al. 2003; Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008; Mompelat et al. 2009; Watkinson et al. 2009)) gefunden. Aufgrund der Verdünnung sind die Konzentrationen in Oberflächenwässern im Mittel niedriger als jene in gereinigtem Abwasser, was auch der Zusammenstellung aus 73 internationalen Literaturstudien zum Vorkommen von Sulfamethoxazol in Abbildung 14 zu entnehmen ist.

SMX ist aufgrund seiner erhöhten Persistenz gegenüber anderen Antibiotika (Halling-Sørensen et al. 1998; Jjemba 2002) auch in der Trinkwasseraufbereitung mittels Uferfiltration und/oder Grundwasseranreicherung als kritischer Spurenstoff zu betrachten. Belegt wird dies durch Funde von SMX in Grundwasser (Hirsch et al. 1999; Sacher et al. 2003; Heberer et al. 2008) und in Uferfiltratproben (BLAC 2003; Schmidt et al. 2004a; Karthikeyan und Meyer 2006; Jekel und Grünheid 2008). Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bei Probenahmen von Uferfiltrat im Brunnen 3302 (vgl. Abbildung 9) der Transekte Tegeler See 30 bzw. 46 ng/L SMX gefunden (vgl. 3.9). Die Konzentrationen von SMX in Grund- und Trinkwasser liegen zwar meist mit im Mittel unter 100 ng/L deutlich unter denen in Oberflächenwasser (Abbildung 14), wegen der aus dem Bestimmungszweck herrührenden biologischen Aktivität von Antibiotika wie SMX, ist ihr Auftreten in Wasser, welches zur Trinkwasseraufbereitung genutzt wird, aber in höchstem Maße unerwünscht.

Darüber hinaus wird Sulfamethoxazol auch als gut geeignete Indikatorsubstanz für den möglichen Durchbruch von Abwasserbestandteilen in Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung ins Spiel gebracht, da ihm zumindest in der Vergangenheit eine hohe Persistenz bescheinigt wurde (Al-Ahmad et al. 1999; Lindberg et al. 2005; Barber et al. 2009; Dickenson et al. 2011).

Die Menge der in Abbildung 14 dargestellten Messwerte unterstreicht die Bedeutung der Substanz SMX für den Zustand von Wässern und ihre Qualität. So kommen auch Brown et al. (2006) und Göbel et al. (2007) zu dem Schluss, SMX sei eines der am weitesten verbreiteten Sulfonamide in Abwasser. Karthikeyan und Meyer (2006) beispielsweise fanden Sulfamethoxazol in 80 % der untersuchten Zu- und Ablaufproben von Abwasserbehandlungsanlagen in Wisconsin.

Die SMX-Konzentrationen im gereinigten Abwasser liegen in der Regel meist unter 1 µg/L und häufig unter 500 ng/L (Abbildung 14), doch gibt es auch einige Ausnahmen (Hartig et al. 1999; Hirsch et al. 1999; Ternes 2001; BLAC 2003; Kümmerer et al. 2003; Ashton et al. 2004; Batt et al. 2006; Jekel und Grünheid 2008), bei denen höhere repräsentative Gehalte gefunden wurden.

Jekel und Grünheid (2005) geben in ihrer Arbeit für Berliner Kläranlagenabläufe 370 bis 1200 ng/L SMX an. Einer australischen Studie zufolge kann dabei der Beitrag von Krankenhaus-Abwasser zur Konzentration von Pharmaka im Kläranlagenzulauf für die meisten Stoffe, so auch für SMX, als äußerst gering eingestuft werden (Ort et al. 2010).

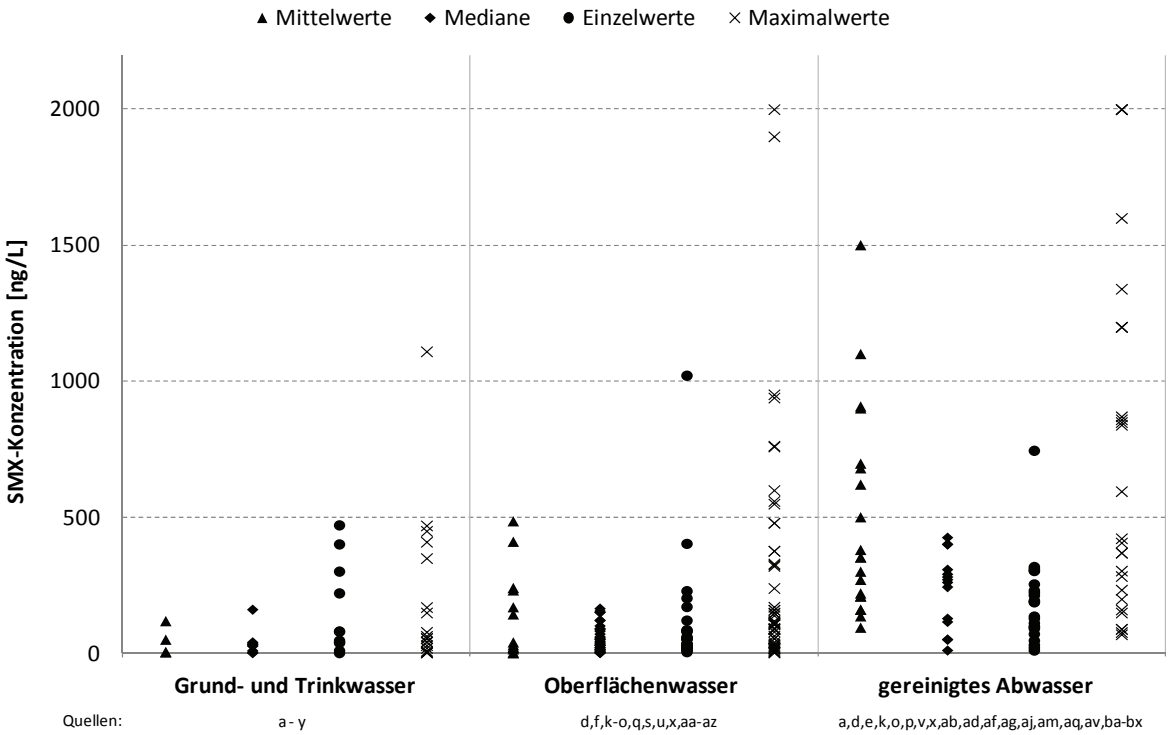

Abbildung 14: Konzentrationen von Sulfamethoxazol in Grund- und Trinkwasser, Oberflächenwasser sowie gereinigtem Abwasser weltweit. Zusammenfassung von Messwerten aus 73 Studien. Quellen: a) Avisar et al. (2009), b) Barnes et al. (2008), c) Benotti et al. (2006), d) BLAC (2003), e) Brown et al. (2006), f) Bruchet et al. (2005), g) Cabeza et al. (2012); h) Fram und Belitz (2011), i) Franck und Heberer (2005), j) Godfrey et al. (2007), k) Gros et al. (2012); l) Grünheid et al. (2005), m) Hartig und Jekel (2001a), n) Heberer et al. (2008), o) Hirsch et al. (1999), p) Karthikeyan und Meyer (2006), q) LfU und LGL (2009), r) Lilienblum et al. (2000), s) Lindsey et al. (2001), t) Sacher et al. (2001), u) Storck et al. (2010), v) Ternes et al. (2007), w) Verstraeten et al. (2005), x) Watkinson et al. (2009), y) Ye et al. (2007), aa) Adam (2010), ab) Batt et al. (2006), ac) Christian et al. (2003), ad) García-Galán et al. (2011), ae) Glassmeyer et al. (2005), af) Hartig (2000), ag) Hartig et al. (1999), ah) IKSR (2010), ai) Kasprzyk-Hordern et al. (2007), aj) Kim et al. (2007), ak) Kolpin et al. (2002), al) Li et al. (2012c); am) LfU (2009), an) López-Serna et al. (2012); ao) Perret et al. (2006), ap) Spongberg et al. (2011), aq) Stolker et al. (2004), ar) Ternes (2001), as) Valcárcel et al. (2011), at) Vulliet et al. (2009), au) Waiser et al. (2011), av) Wei et al. (2011), aw) Xu et al. (2007), ax) Yang et al. (2004), ay) Zheng et al. (2011), az) Zou et al. (2011), ba) Andreozzi et al. (2003), bb) Ashton et al. (2004), bc) Batt et al.(2007), bd) Castiglioni et al. (2005), be) Ferrari et al. (2004), bf) García-Galán et al. (2012); bg) Ghosh et al. (2009); bh) Göbel et al. (2004), bi) Göbel et al. (2005), bj) Heberer und Reddersen (2001), bk) Hijosa-Valsero et al. (2011), bl) Jekel und Grünheid (2005), bm) Jekel und Grünheid (2008), bn) Kümmerer et al. (2003), bo) Lindberg et al. (2005), bp) Miao et al. (2004), bq) Oppenheimer et al. (2011), br) Scharf et al. (2002), bs) Trenholm et al. (2006), bt) Watkinson et al. (2007), bu) Wennmalm. (2011), bv) Yang et al. (2005), bw) Yu et al. (2009), bx) Zuccato et al. (2005).

Pal et al. (2010) geben einen guten Überblick über die veröffentlichte Literatur der Jahre 2006 bis 2009 zum Vorkommen von SMX in Kläranlagenabläufen und Flüssen. So werden in Nord-Amerika in Kläranlagenklarlauf 5 bis 2800 ng/L und in Flüssen 7 bis 211 ng/L detektiert, für Europa geben sie für die gereinigten Abwässer 91 bis 794 ng/L und für die Flüsse <0,5 bis 4 ng/L, für die Region Asien und Australien 3,8 bis 1400 ng/L bzw. 1,7 bis 2000 ng/L an.

Zahlreiche weitere Studien befassen sich mit dem Auftreten von Sulfamethoxazol in Oberflächenwasser (Abbildung 14). Im BLAC-Bericht (2003) stellen die Autoren fest, dass Arzneimittel, außer in wirklich naturnahen Oberflächengewässern, deutschlandweit in allen

Fließgewässern zu finden sind. Darunter befindet sich häufig auch Sulfamethoxazol, welches in meist moderaten Konzentrationen im ng/L-Bereich (vgl. Abbildung 14) in den meisten Oberflächenwässern gefunden wird (Kolpin et al. 2002; BLAC 2003; Christian et al. 2003; Watkinson et al. 2009). Laut IWW (2011) wurde SMX dabei mit einer maximalen Konzentration von 1,13 µg/L gefunden. Bei einem Wert von 5,9 µg/L für die niedrigste bekannte Wirkkonzentration und einem Sicherheitsfaktor von 10 wird damit der PNEC-Wert (Predicted No Effect Concentration) von 0,59 µg/L fast um 100 % überschritten (IWW 2011). Dies führt in Kombination mit den außerordentlich häufigen Funden in Oberflächenwasser und auch im Trinkwasser zur Einordnung als hoch prioritärer Stoff in genannter Studie. SMX ist hiernach aufgrund des wirkungsseitigen Gefährdungspotenzials neben 23 anderen Wirkstoffen mit besonderem Augenmerk zu untersuchen und zu überwachen. Auch die gemeinnützige Global Water Research Coalition (GWRC) ordnet SMX als Substanz hoher Priorität bezüglich der Umweltwirkungen ein (Verlicchi et al. 2012).

Von Sacher und Brauch (2004) wird SMX aufgrund ihrer Untersuchungen, bei denen der Stoff regelmäßig in Spuren im Rhein gefunden wurde, als nicht leicht abbaubar eingestuft. Seitz et al. (2011) fanden in einer Langzeitstudie an der Donau zwar nur wenige Male SMX, dann allerdings in hohen Konzentrationen von bis zu 800 ng/L. Für den Berliner Tegeler See, dessen Wasser Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist, wurden in der Vergangenheit Konzentrationen von im Mittel 231 ng/L berichtet (Hartig und Jekel 2001a).

In einer breit angelegten Studie zum Screening auf zahlreiche Chemikalien aus Kläranlagenabläufen in US-amerikanischen Oberflächengewässern wurde Sulfamethoxazol in 72,5 % der Proben mit einer Mediankonzentration von 68 ng/L (maximal 763 ng/L) gefunden (Glassmeyer et al. 2005). Hier wurde SMX unterhalb von Klärwerkseinleitungen in Fließgewässer stets in deutlich höherer Konzentration gefunden als stromaufwärts, die sich auch flussabwärts nur langsam reduzierte. Auch die Studie von Murata et al. (2011) stellt die Verbindung zwischen dem Auftreten im Abwasser und in Oberflächengewässern her, da in städtischen Regionen Japans im Median mit 22 ng/L SMX deutlich mehr gefunden wurde als in ländlichen mit 1,7 ng/L. Yargeau et al. (2007) weisen jedoch darauf hin, dass auch in weniger dicht besiedelten Gebieten Kanadas erstaunlich hohe Konzentration von Sulfamethoxazol in Flüssen gefunden werden, was für einen weiträumigen Transport spricht. Dies zeigen auch Tamtam et al. (2008) für die Seine, in der SMX über weite Strecken bis zur Mündung in steigenden Konzentrationen nachgewiesen wird.

Zwar sind die Ergebnisse stark vom Untersuchungsrahmen abhängig, wie der Vergleich zweier Studien aus den USA zeigt (Tabelle 5), doch tritt SMX in Europa und Korea mit im Mittel weniger als 50 ng/L in Oberflächengewässern offenbar in geringeren Konzentrationen in der Umwelt auf, als in den USA und Taiwan (Tabelle 5). Allerdings wird von Ashton et al. (2004) erstmals eine erhebliche Konzentration des Metaboliten Ac-SMX (Median 161 ng/L) in Oberflächenwasser gefunden. Dieser seit 2007 häufiger untersuchte Haupt-Humanmetabolit des SMX wird laut LfU (2009) in den Kläranlagen nach dem Stand der Technik fast vollständig zu SMX umgewandelt, so dass in den Kläranlagenabläufen wenn überhaupt nur geringe Konzentrationen gefunden werden können. Dies

bestätigen die in der genannten Studie gefundenen Konzentration von Ac-SMX in bayerischen Gewässern von <5 bis 70 ng/L (LfU 2009).

Tabelle 5: Vergleich internationaler Überblicks-Studien zum Auftreten von Sulfamethoxazol in Oberflächengewässern

	Konzentration [ng/L]	Quelle
Deutschland	30 ^{M}	Hirsch et al. (1999)
Frankreich	23 – 69 ^{M}	Tamtam et al. (2008)
Spanien	6,9 ^{M}	Fernández et al. (2010)
Schweden	< 50 ^{D}	Bendz et al. (2005)
Vereinigtes Königreich	< 50 ^{D}	Ashton et al. (2004)
Südkorea	26 ^{M}	Choi et al. (2008)
USA	150 ^{M}	Kolpin et al. (2002)
USA	68 ^{M}	Glassmeyer et al. (2005)
Taiwan	282 ^{D}	Lin et al. (2008)

^{M} = Mediankonzentration, ^{D} = durchschnittliche Konzentration

Auch marine Oberflächenwässer wurden auf SMX untersucht. Im Uferbereich der Bucht von San Francisco fanden Nödler et al. (2011a) Median-Konzentrationen von 16 ng/L. Im gesamten Bereich der deutschen Ostseeküste fanden sie SMX an lediglich neun von 41 Probenahmestellen mit einer Median-Konzentration von 21 ng/L (Nödler et al. 2010).

Das Auftreten von SMX in Grundwasser ist örtlich sehr unterschiedlich und variiert stark je nach Wasserkreislauf, Geomorphologie, Fließgeschwindigkeit und anderen Parametern. LfU und LGL (2009) fanden in einer Messkampagne an 84 bayerischen Wasserversorgungsanlagen in drei Proben Konzentrationen von SMX von 19 bis 56 ng/L. Damit ist ihrer Bewertung zufolge eine gesundheitsschädigende Wirkung ausgeschlossen. Bei dieser Schlussfolgerung berufen sich die Autoren auf einen Trinkwasser-Leitwerts von 35 µg/L für Sulfamethoxazol, der in einem groß angelegten Review von Middleton et al. (2008) für die gemeinsame Umweltschutzbehörde Australiens und Neuseelands (EPHC) vorgeschlagen wird.

In Grundwasserproben aus Baden-Württemberg fanden Sacher et al. (2001) in 11 von 105 Fällen Sulfamethoxazol mit einer Maximalkonzentration von 410 ng/L.

An den Messpunkten der Uferfiltrationssekte in Berlin Tegel haben Hartig und Jekel (2001a) SMX-Konzentrationen von 2 bis 75 ng/L gemessen. Franck und Heberer (2005) fanden bei ihrem Screening auf 19 Antibiotika und -metaboliten in den Transekten Tegel und Wannsee als einziges SMX in Trinkwasserbrunnen (im Mittel mit 5 ng/L). Ac-SMX war mit 5 bis 15 ng/L nur im Seewasser enthalten. Zwei Grundwasserbrunnen in der Region Braunschweig wiesen Konzentrationen von 40 und 470 ng/L SMX auf (Lilienblum et al. 2000).

In den Niederlanden wurde SMX zwar im Grundwasser, jedoch nicht im Uferfiltrat detektiert (Versteegh 2007), und in einer spanischen Studie wurden im Median 4,8 ng/L SMX in einem Grundwasser gefunden (García-Galán et al. 2010). Im italienischen Grundwasser wurde SMX beim Screening von Perret et al. (2006) zwar nicht nachgewiesen, allerding geben Messwerte von 80 und 13 ng/L in zwei Mineralwässern Grund zur Besorgnis. In der ersten europaweiten, allerdings nicht repräsentativen Studie zum Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten in Grundwasser finden Loos et al. (2010) unter 164 Proben SMX in 24 % der Fälle mit einer durchschnittlichen Konzentration von 2 ng/L bei einem Maximum von 38 ng/L.

Auch in einer Messkampagne des US Geological Survey in den Jahren 2002 bis 2005 wurde SMX bei der Beprobung von 61 Trinkwasserbrunnen neben Carbamazepin am häufigsten nachgewiesen (Benotti et al. 2006). So fanden Lindsey et al. (2001) sowie Karthikeyan und Meyer (2006) SMX mit einer Konzentration von 220 bzw. 80 ng/L in US amerikanischen Grundwässern. Barnes et al. (2008) fanden SMX in 23 % der US-amerikanischen Grundwässer mit einer maximalen Konzentration von 1,11 µg/L. Lapworth et al. (2012) geben in einem Review einen durchschnittlichen Wert für Sulfamethoxazol im Grundwasser von 252 ng/L an, der damit deutlich über den in Europa gefundenen Konzentrationen liegt. Fram und Belitz (2011) fanden in Kalifornien in 5 % von 1231 untersuchten Grundwasserproben Sulfamethoxazol mit einer maximalen Konzentration von 170 ng/L.

Benotti et al. (2009) untersuchten weiterhin 19 Trinkwasserversorgungsanlagen in den USA und fanden eine maximale Konzentration von 3 ng/L SMX im Trinkwasser, weshalb eine direkte gesundheitliche Gefährdung ausgeschlossen wird (Cooney 2009).

Die Autoren des BLAC-Berichts (2003) geben hingegen zu bedenken, dass Sulfamethoxazol im Uferfiltrat relativ zu den anderen Arzneistoffen an Bedeutung gewinnt. Dies wird auf die im Vergleich mit anderen Wirkstoffen größere Persistenz von SMX (Halling-Sørensen et al. 1998; Jjemba 2002; Alexy et al. 2004; Lam et al. 2004) zurückgeführt (vgl. 2.4.5). Sacher und Brauch (2004) stufen Sulfamethoxazol daher neben Carbamazepin als Trinkwasser relevanten Arzneimittelwirkstoff ein. Barnes et al. (2008) bezeichnen Sulfamethoxazol im Rahmen ihrer USA weiten Untersuchung sogar als eine übliche Verunreinigung des Grundwassers und geben Maximalkonzentrationen von über einem Mikrogramm pro Liter an.

2.4.5 Verhalten und Verbleib

Aufgrund des häufigen Auftretens von Sulfamethoxazol im gesamten Wasserkreislauf wurden bereits zahlreiche Studien zum Verhalten und zum Verbleib des Stoffs in der Abwasserreinigung und der Umwelt sowie unter Laborbedingungen durchgeführt. Im Folgenden soll ein Überblick über die umfangreichen, zum Teil stark unterschiedlichen Ergebnisse gegeben werden.

Einmal in die Umwelt gelangt, wird das Verhalten pharmazeutischer Wirkstoffe in dieser beeinflusst durch die chemischen Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, pH der Matrix, Sorptionskoeffizienten u.a. (vgl. 2.4.1). Schlecht sorbierende Pharmaka wie die Sulfonamide

werden, wie oben gezeigt (vgl. 2.4.4), schnell bis ins Oberflächenwasser transportiert (Boxall et al. 2003). So verbleibt SMX als polarer Stoff während der Abwasserbehandlung und der Trinkwasseraufbereitung bzw. Bodenpassage vornehmlich in der wässrigen Phase. Dies führt zu einem weiten Transport durch den Wasserkreislauf. Dies beschreiben Perez et al. (2005) sowie Batt et al. (2006) und Göbel et al. (2007) für Abwasserreinigungsanlagen. Auch andere Autoren (Al-Ahmad et al. 1999; Brown et al. 2006; LANUV 2007) weisen auf ein persistentes Verhalten von SMX sowohl in Abwasserreinigungsanlagen als auch in Oberflächenwasser hin. Auch zwei potenzielle Hydrolysewege sind bei pH-Werten natürlicher Wässer nicht relevant, sondern führen nur zu einer Umwandlung von 1 % der Substanz (Białk-Bielińska et al. 2012).

2.4.5.1 Verhalten in der Abwasserreinigung und Verbleib im Oberflächenwasser

Kümmerer und Henninger (2003) berechneten aus Verbrauchsdaten eine SMX-Konzentration aufgrund der Emissionen von Haushalten und Krankenhäusern von 11,13 µg/L am Eingang der Abwasserbehandlungsanlagen. Damit macht SMX den Löwenanteil der 12,8 µg/L Sulfonamide und einen beträchtlichen Anteil der insgesamt 71 µg/L Antibiotika aus. Den PNEC-Wert geben sie mit 20 µg/L an. Für das Oberflächenwasser berechnen sie aufgrund von Verdünnung und möglicher Entfernung eine PEC von 1,11 µg/L und damit einen unbedenklichen PEC/PNEC-Wert von 0,06.

In der konventionellen Abwasserbehandlung wird SMX nur teilweise entfernt (Le-Minh et al. 2010). Rogers (1996) stuft SMX in seiner Veröffentlichung über das Verhalten von organischen Kontaminanten in Abwasserbehandlungsanlagen und Klärschlamm als nicht biologisch abbaubar ein. Während Bendz et al. (2005) sowie Grünheid et al. (2005) ebenfalls keine Entfernung in kommunalen Kläranlagen beobachten konnten, berichtet Feldmann (2005) von einer Entfernung von 10 bis 45 % in Berliner und Behera et al. (2011) von im Mittel 52 % Entfernung in koreanischen Abwasserbehandlungsanlagen. Watkinson et al. (2007) fanden in Brisbane / Australien eine Entfernung von 25 % SMX.

Nödler et al. (2011b) beobachteten bei Untersuchungen an der Leine eine jahreszeitliche Abhängigkeit der SMX-Konzentration mit erhöhten Werten in den Wintermonaten. Sie führen diese wie Schmidt et al. (2007) auf schlechtere Abbaubarkeit aufgrund herabgesetzter mikrobieller Aktivität bei geringeren Temperaturen in der Abwasserbehandlungsanlage und in der Umwelt sowie auf erhöhte Verschreibung zurück. Eine entsprechende saisonale Abhängigkeit beobachteten Karthikeyan und Meyer (2006) für das Auftreten von SMX in Abwasserproben des US-Bundesstaats Wisconsin. Häufigere Funde in den Wintermonaten führen sie auf die Behandlung der bakteriellen Sinusitis mit SMX / TMP zurück, die vermehrt von Herbst bis Frühjahr erfolgt. Auch Castiglioni et al (2006) fanden im Sommer weniger SMX in italienischen Kläranlagenzuläufen. Diese Erkenntnisse bestätigen sich auch in den Beobachtungen von Schmidt et al. (2007), die für einige Pharmaka eine typische saisonabhängige Verteilung der Konzentration im Oberflächenwasser feststellten.

Carballa et al. (2004) und Göbel et al. (2007) sowie Leung et al. (2012) stellten Entfernungen von 60 bis 70 % bzw. > 70 % in der konventionellen Abwasserreinigung fest. Reif et al. (2008) sowie Göbel et al. (2007) beobachteten für Membranbioreaktoren (MBR) hingegen nur 52 bzw. 37 %

Entfernung, während Hai et al. (2011) unabhängig von den Redoxbedingungen eine 65-prozentige SMX-Entfernung feststellten. Barber et al. (2009) geben für hohe Biomasse-Bedingungen in Kläranlagen eine mögliche mikrobielle Entfernung von Sulfamethoxazol von über 90 % an. Entsprechend schwanken auch die Untersuchungsergebnisse des LfU (2010) für die SMX-Entfernung. Für kommunale zweistufige Kläranlagen fanden die Autoren der Studie 30 bis 80 % und für Membranbelebungsanlagen 40 bis 100 %, während die Sorption von SMX an Belebtschlamm mit 1 % eine untergeordnete Rolle spielt. Diese schlechte Adsorbierbarkeit an MBR-Schlamm zeigten auch Abegglen et al. (2009), die ansonsten eine biologische Entfernung von 75 bis 90 % feststellten.

Abbildung 15 liefert einen Überblick über die gefundenen Eliminationsleistungen. Diese könnten allerdings dadurch verfälscht sein, dass SMX über den Urin nicht nur unverändert, sondern auch zum Teil als N^4-Acetyl-Sulfamethoxazol in die Kläranlage gelangt und dort wieder zum Wirkstoff zurückgespalten wird (Göbel et al. 2005). So finden auch Joss et al. (2005), Karthikeyan und Meyer (2006) und Göbel et al. (2007) z.T. mehr SMX im Kläranlagenablauf als im -zulauf. Dies ist allerdings noch nicht systematisch untersucht worden. Göbel et al. (2007) konnten in ihrer Studie für SMX und Ac-SMX als Summe eine Entfernung von 60 % in einer konventionellen Aktivschlammanlage zeigen; für den MBR fanden sie in Summe eine 80-prozentige Entfernung. Hijosa-Valsero et al. (2011) stellten im Klärwerkszulauf mit 360 ±110 ng/L sogar eine größere Konzentration des Metaboliten N^4-Acetyl-Sulfamethoxazol als von SMX selbst (260 ±110 ng/L) fest. Sie beobachteten mit 60 ±26 % Entfernung in einer konventionellen Abwasserbehandlungsanlage und 59 ±30 bis 87 ±41 % in Pflanzenkläranlagen eine gute Entfernbarkeit von SMX und Ac-SMX. Franck und Heberer (2005) fanden für Ac-SMX eine sehr gute Entfernung im Klärwerk Ruhleben von mehr als 99 %, die auch von Letzel et al. (2010) mit > 95 % für weitere Kläranlagen bestätigt wird. Dabei wurde wiederum eine Bildung von SMX verzeichnet, so dass die Konzentration von SMX innerhalb weiterer Stufen der Kläranlage leicht anstieg (Letzel et al. 2010).

Auch in einer Abwasserreinigungsanlage mit MBR und Aktivkohlestufe, die um einen Ozonungsschritt erweitert wurde, wurden nach Ozonung noch immer im Durchschnitt 80 ng/L SMX gefunden, während sich nach der biologischen Stufe 2600 ng/L fanden (Yang et al. 2011b). Damit gehört SMX zu einem der schlechter entfernbaren pharmazeutischen Wirkstoffe. Allerdings wird auch bei der Ozonung von SMX keine Verringerung der mikrobiologischen Wirkungen in der Natur erreicht, da entstehende Metaboliten weiterhin antibiotisch wirksam sind (Leask et al. 2007). In einer weitergehenden Oxidation (Advanced Oxidation Processes, AOP) konnten Wols und Hofman-Caris (2012) mittels der Kombination von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid eine Entfernung von 80 % SMX messen.

An Aktivschlamm in der Kläranlage ist für Sulfamethoxazol sowohl mikrobiologischer Abbau als auch Sorption möglich (Yang et al. 2011a). Allerdings fanden Yang et al. (2011a) eine geringe Adsorption an den Schlamm mit einem Verteilungskoeffizienten K_d von 28,6 ±1,9 L/kg. Die Adsorption erfolgt größtenteils reversibel und es verbleibt nur ein Anteil von 0,9 % auf den festen Anteilen des Schlamms. Auch Joss et al. (2005) und Batt et al. (2007) beschreiben die Sorption von SMX und

seiner Metaboliten an Klärschlamm als vernachlässigbar. Entsprechendes zeigten auch Perez et al. (2005) sowie Ingerslev und Halling-Sørensen (2000) für weitere Sulfonamide.

In aeroben Batch-Experimenten erfolgte in den Untersuchungen von Yang et al. (2011a) in den ersten zwölf Stunden des Kontakts mit dem Schlamm keine Umsetzung des SMX, in weiteren 24 h wurden 24 % entfernt. Damit reicht aber die übliche Kontaktzeit in konventionellen Kläranlagen mit 4 bis 6 h nicht aus, um eine mikrobielle Entfernung des SMX zuzulassen (Yang et al. 2011a). Dieselben Autoren konnten im Aktivschlammverfahren unter aeroben Bedingungen eine vollständige SMX-Entfernung innerhalb von 14 d feststellen (Yang et al. 2012). Sie geben eine Entfernung von 7,9 $\mu g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ an und schließen damit für reale Anlagen mit einer durchschnittlichen Aufenthaltszeit von 6 h auf eine Entfernbarkeit von 2 µg/L für die Gruppe der Sulfonamide.

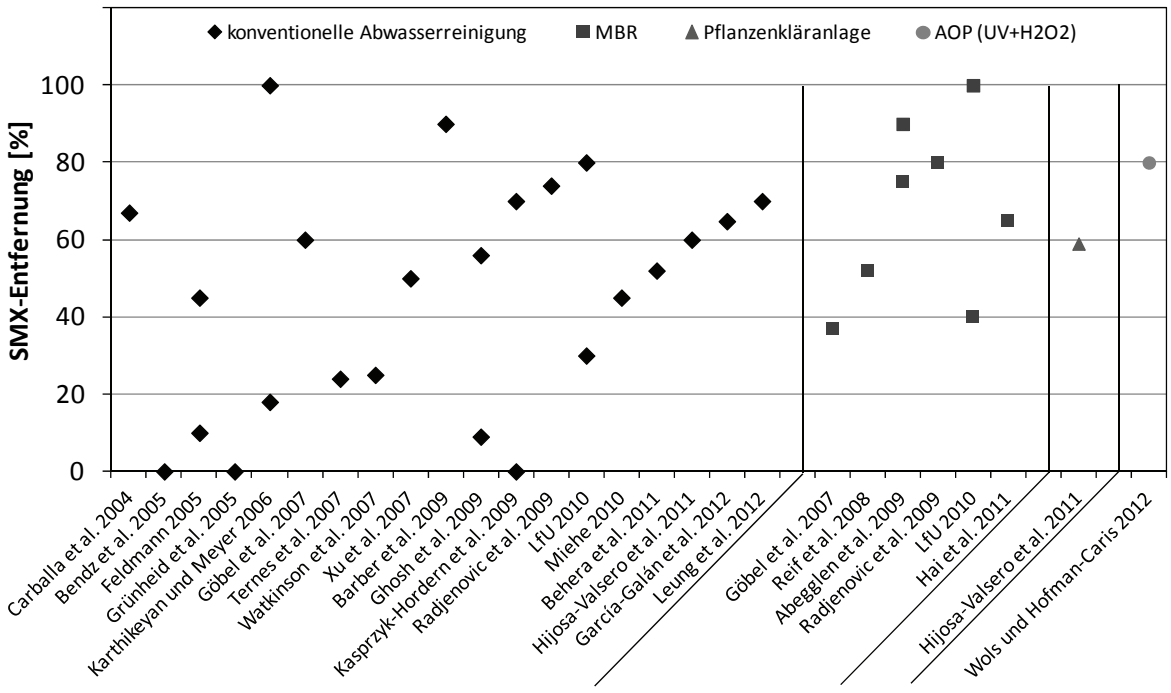

Abbildung 15: Entfernung von Sulfamethoxazol in der Abwasserreinigung, Literaturauswertung

Die mikrobiologische Entfernung von Sulfonamiden beruht, wie Ingerslev und Halling-Sørensen (2000) in Untersuchungen mit Aktivschlamm zeigen, auf spezifischen Mikroorganismenarten. Müller (2009) berichtet dazu über eine Untersuchung, in der *Actinobacteria* und *Chloroflexi* als SMX abbauende Mikroorganismen innerhalb der Schlammbiozönosen ermittelt wurden. Bei relativ hoher SMX-Dotierung (≥ 10 mg/L) wurde *Microbacterium* als dominante Gattung der SMX-Abbauer identifiziert. Weitere Gattungen, denen eine mögliche Funktion beim SMX-Abbau zukommt, sind *Mycobacterium* und *Gordonia* (*Actinobacteria*), *Brevundimonas*, *Paracoccus* und *Rhizobium* (*Alphaproteobacteria*), *Zoogloea* (*Betaproteobacteria*) sowie *Pseudomonas* und *Vibrio* (*Gamaproteobacteria*). Die genannten Mikroorganismen nutzen SMX sowohl als Kohlenstoff- als auch als Stickstoff-Quelle und ein Mangel an leicht abbaubaren Stickstoffquellen führt zu einer schnelleren Induktion SMX-abbauender Enzyme als ein Mangel an leicht abbaubaren C-Quellen (Müller 2009). Auch Drillia et al. (2005) zeigen die Verwendung als C- und N-Quelle. Es stellte sich in

ihren Experimenten aber heraus, dass SMX deutlich schlechter abgebaut wird, wenn sowohl eine andere C-Quelle als auch eine andere N-Quelle im Überschuss zur Verfügung steht. Hat der Abbau von SMX in einer Population allerdings einmal stattgefunden, d.h. das entsprechende Enzym ist induziert, erfolgt der Abbau auch weiterhin, selbst wenn Ammonium-Stickstoff hinzugegeben wird. Das Vorhandensein einer leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle führt zur Verbesserung der SMX-Entfernung (Alexy et al. 2004; Drillia et al. 2005; Gauthier et al. 2010) unter Verwendung von SMX als Stickstoffquelle. Zusätzlicher Stickstoffmangel führt zu weiter verbessertem SMX-Abbau, weshalb dieser in der Kläranlage vor allem in Bereichen mit Denitrifikation stattfinden dürfte (LfU 2010).

Plósz et al. (2010) gehen davon aus, dass der Abbau von SMX in der Abwasserreinigung cometabolisch erfolgt, da sie bei einer Erhöhung leicht verfügbarer Kohlenstoffquellen, anders als die vorgenannten Autoren, einen hemmenden Einfluss auf die SMX-Entfernung beobachteten.

Die dargestellte höchstens teilweise Entfernung von SMX in Abwasserbehandlungsanlagen führt wie bereits gezeigt (vgl. 2.4.4) ebenfalls zum Auftreten in den als Vorfluter genutzten Oberflächengewässern. So ist ein Auftreten von SMX auch 100 m flussabwärts der Kläranlage für Batt et al. (2007) ein Zeichen für die Persistenz der Substanz. Perez et al. (2005) weisen ebenfalls auf eine schlechte weitere Abbaubarkeit unterhalb der Kläranlage hin.

Wie Lam et al. (2004) zeigten, spielt der mikrobiologische Abbau von SMX im Oberflächenwasser keine Rolle; hier kann eine Entfernung von SMX, sofern sie erfolgt, auf Photodegradation zurückgeführt werden (Lunn et al. 1994; Zhou und Moore 1994; Lam und Mabury 2005).

Während Kümmerer et al. (2003) und Alexy (2003) sowie die Autoren einer UBA-Studie (Römbke et al. 1996) SMX als vollkommen foto- und thermostabil bzw. weitestgehend unbeeinflusst durch photochemischen Abbau in Oberflächenwasser (Boreen et al. 2004) bezeichnen, kommen andere Studien zum Ergebnis, dass bestimmte Bedingungen durchaus zu einer abiotischen Entfernung des Stoffs führen (Lunn et al. 1994; Zhou und Moore 1994; Lam und Mabury 2005). Bei pH 8, was natürlichen Bedingungen in Oberflächengewässern entspricht, ist allerdings die Phototransformation von SMX unbedeutend (Kunkel und Radke 2012). Auch enthaltenes organisches Material verlangsamt die photochemische Transformation (Lam und Mabury 2005).

Die Halbwertszeit für den photochemischen Abbau in Wasser unter natürlichem Licht wird bei Lai et al. (2011) mit 62,9 Tagen angegeben, was im Vergleich mit anderen Sulfonamiden recht lang ist und ein Grund für das häufige Auftreten in Oberflächenwasser sein kann. Zudem ist der photochemische SMX-Abbau auch unter optimalen Bedingungen nur in oberflächennahen Bereichen relevant und SMX ist einer der Arzneistoffe mit der geringsten Abbaurate, die nur zwischen Mai und August überhaupt messbar ist (Wurm und Radke 2010).

2.4.5.2 Verhalten in der Bodenpassage

Eine Verfrachtung von SMX über das Oberflächenwasser hinaus in den Untergrund, in dem unterschiedliche Bedingungen vorherrschen können, ist schließlich die Folge der nur teilweisen Entfernung in der Abwasserreinigung. Während SMX von Halling-Sørensen et al. (1998) sowie Lindsey et al. (2001) als in der Umwelt weitestgehend persistent und von Richardson und Bowron (1985) als biologisch nicht abbaubar bezeichnet wird, kommen andere Autoren in neueren Studien zu differenzierteren Ergebnissen. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Ergebnisse bisher durchgeführter Studien.

Hartig und Jekel (2001a) stellten während der Bodenpassage an der Uferfiltrationstransekte in Berlin Tegel einen Rückgang der SMX-Konzentrationen von 85 ng/L im Oberflächenwasser über 2 bis 75 ng/L im Grundwasser auf 3 ng/L im Trinkwasserbrunnen (Brunnen 13) fest. Da das Trinkwasser hier zu 80 % aus Uferfiltrat besteht (Hartig und Jekel 2001a), ist dies ein Beleg für eine weitgehende Entfernung des Zielstoffs im Untergrund. Da sowohl in den flacheren als auch in den tiefen Messstellen entsprechende niedrige Konzentrationen von Sulfamethoxazol gefunden wurden, gehen die Autoren davon aus, dass SMX unter aeroben wie anaeroben Bedingungen abbaubar ist. Den Großteil des Abbaus schreiben sie den ersten Metern der Bodenpassage zu. Kümmerer et al. (2003) fanden eine Verringerung der SMX-Konzentration in der anaeroben Untergrundpassage, die höher war als durch eine reine Verdünnung zu erwarten gewesen wäre, und schrieben sie damit dem biologischen Abbau zu.

Basierend auf weiteren Felduntersuchungen an realen Uferfiltrations- und Grundwasseranreicherungs-Standorten wurde SMX als unter strikt anaeroben (Schmidt et al. 2007) und anoxischen Bedingungen (Grünheid et al. 2005; Jekel und Grünheid 2007; Schmidt et al. 2007; Heberer et al. 2008) besser abbaubar als im Aeroben charakterisiert. Weiterhin wurde die Hypothese aufgestellt, SMX würde nur abgebaut, wenn eine Schwellenwertkonzentration von 300 ng/L überschritten wird (Grünheid et al. 2008).

Zum Vergleich anoxischer und aerober Bedingungen ziehen Grünheid et al. (2005) einen Uferfiltrationsstandort mit oxischen Bedingungen, die in anoxische übergehen, und eine Grundwasseranreicherung mit hauptsächlich oxischem Verlauf heran. Beide Standorte liegen am Tegeler See und die Daten sind daher gut vergleichbar mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die Entfernung von Sulfamethoxazol war in der anoxischen Bodenpassage mit 80 % höher als unter aeroben Bedingungen in der Grundwasseranreicherung (53 %). Allerdings weisen sie darauf hin, dass bei beiden Standorten auch unterschiedliche Aufenthaltszeiten im Untergrund vorliegen. So könnte die mit 120 Tagen gegenüber der GWA (50 Tage) deutlich längere Verweilzeit bei der Uferfiltration zu einer weitergehenden Entfernung beigetragen haben (Grünheid et al. 2005). Da sich mit fortschreitender Bodenpassage auch die Redoxbedingungen verändern, ist also aufgrund dieser Ergebnisse nicht zweifelsfrei zu belegen, ob die Redoxbedingungen einen Einfluss auf die Entfernung des SMX haben.

Die gleiche Tendenz ist bei Schmidt et al. (2007) zu erkennen. Unter hauptsächlich oxischen Bedingungen an zwei Uferfiltrationsstandorten am Rhein wird SMX mit 0 bis 20 % nur schlecht entfernt. An der Ruhr fanden sie unter anaeroben Bedingungen bei der Uferfiltration sogar bei einer deutlich kürzeren Aufenthaltszeit eine Entfernung von mehr als 90 %. Auch Heberer et al. (2008) ziehen aus Untersuchungen am Berliner Wannsee mithilfe zahlreicher Transektendaten die Schlussfolgerung, dass SMX unter anoxischen (99 %) Bedingungen effektiver entfernt werden kann als unter aeroben (52 %).

Ebenfalls zu dem gleichen Schluss kommen Wiese et al. (2011), die jedoch den anoxisch / anaeroben Bereich noch weiter aufschlüsseln. Sie fanden die höchste Entfernungsleistung von 86 bis 89 % im Eisen reduzierenden Bereich. Je weniger reduktiv die Bedingungen, desto schlechter war die SMX-Entfernung (Mangan reduzierend 74 bis 77 %, denitrifizierend 40 bis 47 %, aerob 31 bis 41 %). Darüber hinaus beschreiben sie die SMX-Entfernung als standortspezifisch und zeitabhängig. Diese Spezifität der SMX-Entfernung bestätigen auch Conn et al. (2010), die von einem sporadischen und unregelmäßigen Auftreten von SMX im Untergrund bei der Versickerung von Abwasser berichten.

Auch für das Verhalten von SMX in der Bodenpassage ist die mögliche Rücktransformation von Ac-SMX und Glu-SMX zur Muttersubstanz SMX beim biologischen Abbau unter Umständen zu berücksichtigen (Le-Minh et al. 2010; LfU 2010; Plósz et al. 2010). So weisen Kümmerer et al. (2011) sowie Göbel et al. (2005) auf diese Möglichkeit unter reduktiven Bedingungen hin.

Godfrey et al. (2007) fassen die unterschiedlichen Ergebnisse zusammen und konstatieren, dass SMX an bestimmten Standorten sowohl unter anoxischen als auch unter aeroben geochemischen Bedingungen im Untergrund persistiert, obwohl es möglich ist, die SMX-Konzentration in einer ungesättigten Bodenpassage zu reduzieren.

Im Gegensatz zu allen vorgenannten Autoren ziehen Nödler et al. (2012) auch einen abiotischen Abbau von SMX unter anoxischen Bedingungen in Betracht und können die entstehenden Transformationsprodukte 4-Nitro-N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)benzensulfonamid (4-Nitro-SMX) und N-(5-methyl-isoxazol-3-yl)benzensulfonamid (Desamino-SMX) auch an realen Standorten im niedrigen ng/L-Bereich (Karstquelle) nachweisen. Die im Experiment mit stark erhöhten Konzentrationen ablaufenden Reaktionen sind allerdings mikrobiell gesteuert, da Nitrit und Stickstoffmonoxid durch denitrifizierende Bakterien gebildet werden (Hollocher 1983). Barbieri et al. (2012) berichten dazu, dass 4-Nitro-SMX allerdings unter denitrifizierenden Bedingungen im Aquifermaterial nicht mehr auftritt, wenn Nitrit vollständig verbraucht ist, das Transformationsprodukt also wieder vollständig zu SMX rücktransformiert wurde. Demnach dürfte 4-Nitro-SMX für anaerobe Experimente, in denen Nitrat also bereits vollständig abgebaut wurde, nicht von Bedeutung sein.

Die zitierten Experimente wurden im Batch und unter hohen Nitrat- und damit unrealistisch hohen Nitritkonzentrationen durchgeführt um die abiotische SMX-Umsetzung zu fördern. Da diese

Bedingungen im Feld nicht auftreten und weiterhin die SMX-Konzentrationen deutlich geringer sind, ist es fraglich, ob den gefundenen Transformationsprodukten in der Umwelt eine entscheidende Rolle zukommt oder ob die abiotische Reaktion gegenüber dem mikrobiologischen Abbau in den Hintergrund rückt. So zeigten Xu et al. (2011) in vereinfachten Abbau-Tests nach OECD 308, dass der abiotische Abbau von SMX zu einem wesentlich geringeren Anteil stattfindet als der biotische und deutlich langsamer ist. Sie weisen darauf hin, dass abiotischer Abbau im Wesentlichen im Wasser und nicht im System Sediment-Wasser stattfindet. Den von Nödler et al. (2012) gegebenen Hinweisen auf den Verbleib des SMX ist aber in geeigneten Experimenten nachzugehen. Eine Erklärung für die beobachtete sehr gute Entfernung im Eisen und Mangan reduzierenden Bereich im System Sediment / Wasser (Wiese et al. 2011) liefert die Studie von Nödler et al. (2012) jedoch nicht.

Schlussendlich lässt sich aufgrund bisheriger Studienergebnisse bezüglich der Redoxbedingungen folgern, dass Sulfamethoxazol hinsichtlich der Entfernbarkeit ein redox-sensitiver Wirkstoff ist, der sich unter realen Bedingungen anoxisch bzw. anaerob besser (mikrobiologisch) entfernen lässt als aerob. Weiter ist festzuhalten, dass eine effektive Entfernung von Sulfamethoxazol mithilfe der Bodenpassage möglich ist und diese somit grundsätzlich als geeigneter Prozess zur Entfernung von Antibiotika innerhalb eines Multi-Barrieren-Systems einzuordnen ist. So bescheinigen Letzel et al. (2010) der Kombination SMX / Ac-SMX im Boden vollständige mikrobiologische Entfernbarkeit. Dabei bleibt aber weiterhin die Frage nach den entstehenden Transformationsprodukten, die unter Umständen nicht weniger bedenklich sind. Hartig (2000) konnte hier 3-Amino-5-Methyl-Isoxazol und 3,4-Dihydroxyanilin als Produkte der SMX-Transformation identifizieren.

2.4.5.1 Experimentelle Studien zur mikrobiologischen SMX-Entfernung

Zur experimentellen Untersuchung der Spurenstoff-Entfernung in der Bodenpassage unter definierten Bedingungen werden häufig Bodensäulen im Labormaßstab eingesetzt. Mit dieser Vorgehensweise soll einerseits die größtmögliche Vergleichbarkeit mit dem Verhalten unter natürlichen Bedingungen gewährleistet werden, andererseits kann der Einfluss einzelner Parameter isoliert werden. Allerdings zeigte sich in vielen Laborstudien ein anderes Bild als in den oben beschriebenen Felduntersuchungen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen an realen Standorten zeigte sich bei Jekel und Grünheid (2008) in Laborsäulen mit einer Startkonzentration von 2,5 µg/L eine effektivere Entfernung des SMX von 95 % unter aeroben Bedingungen als unter anoxischen (65 %). Die Starkonzentration lag dabei wie in den meisten Laborstudien deutlich oberhalb der Konzentrationen an Feldstandorten (siehe auch Tabelle 6).

Schmidt et al. (2004b) weisen abweichend davon SMX als in Säulenexperimenten aerob nicht eliminierbar aus. Allerdings betrieben sie ihre Experimente nur für 30 Tage im Kreislauf und weisen selbst darauf hin, dass möglicherweise die Zeit zur Adaption der Mikroorganismen fehlte.

Tabelle 6: Mikrobiologische Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol in der Bodenpassage an Feldstandorten und in Laborstudien bei verschiedenen Startkonzentrationen (c_0). Literaturauswertung nach Redoxbereichen, prozentuale Entfernung (k.A. = keine Angabe)

	Quelle	c_0 [µg/L]	aerob	anoxisch	anaerob
reale Standorte	Richardson und Bowron (1985)	ca. 1	biologisch nicht abbaubar		
	Halling-Sørensen et al. (1998)	ca. 1	weitestgehend persistent		
	Lindsey et al. (2001)	0,22	weitestgehend persistent		
	Hartig und Jekel (2001a)	0,23		>95 %	
	Kümmerer et al. (2003)	0,2-1,1	k.A.	k.A.	biologischer Abbau
	Schmidt et al. (2007)	k.A.	<25 %	>70 %	>90 %
	Kunkel und Radke (2012)	0,14-0,33		>85 %	
	Grünheid et al. (2005) Jekel und Grünheid (2007)	0,47	53 % 46 – 64 %	80 % 80 – 97 %	
	Heberer et al. (2008)	0,1-0,33	52 %	99 %	
	Wiese et al. (2011)	0,5	31 – 41 %	40 – 47 %	Mn red. 74 – 77 % Fe red. 86 – 89 %
Laborstudien	Jekel und Grünheid (2008)	2,5	95 %	65 %	
	Schmidt et al. (2004b)	10	nicht eliminierbar	k.A.	
	Hartig (2000)	30-2000	nicht eliminierbar	weitgehende Entfernung	
	Kuhlmann et al. (2006)	5000	keine Entfernung, hohe Persistenz		
	LfU (2010) Batch-Experimente	10000	wahrscheinlich vollständiger mikrobiol. Abbau		
	Mohatt et al. (2011) Batch-Experimente	6332	k.A.	k.A.	Fe red. >95 % abiotisch
	Teerlink et al. (2012) Beschickung mit Abwasser	7,8	50 %	k.A.	k.A.

Hartig (2000) konnte entsprechend in einer aerob betriebenen Laborsäule bei einer Beschickung mit 2 mg/L SMX keine Entfernung feststellen. Anaerob fand sie unter gleichen Bedingungen eine weitgehende Entfernung nach einem Meter und eine vollständige nach 3 m. Aerob war dies erst möglich bei einer Beschickung über einen längeren Zeitraum (50 Tage) mit einer deutlich geringeren Konzentration von 30 bis 100 µg/L.

Kuhlmann et al. (2006) konnten in Säulenexperimenten zur Simulation der Bodenpassage sowohl mit Grundwasser als auch mit Oberflächenwasser keine Entfernung von 100 µg/L SMX über 30 Tage nachweisen und schließen daraus auf eine hohe Persistenz, die sie auf fehlende andere Kohlenstoffquellen und möglicherweise lange erforderliche Adaptionszeiten zurückführen. Nur in Kreislaufexperimenten mit sehr hohen SMX-Konzentrationen (5 mg/L) konnten sie für SMX in Oberflächenwasser in weniger als 60 Tagen eine vollständige Entfernung beobachten.

In Experimenten, die im Rahmen einer Studie des LfU durchgeführt wurden, wurden SMX und Ac-SMX sowohl in gesättigten als auch in ungesättigten Säulenversuchen nach einer mehrwöchigen Adaptionsphase entfernt, was die Autoren als wahrscheinlichen mikrobiellen vollständigen Abbau bewerten (LfU 2010).

In neueren Experimenten von Mohatt et al. (2011) erwies sich Sulfamethoxazol wie in Felduntersuchungen von Wiese et al. (2011) als am besten entfernbar unter Eisen reduzierenden Bedingungen. Sie fanden in Batch-Experimenten eine Entfernung von mehr als 95 % innerhalb eines Tages. Die schnelle Transformation führen sie auf abiotische Reaktionen zwischen SMX und Fe(II), welches durch mikrobielle Fe(III)-Reduktion aus der Bodenmatrix entstanden ist, zurück. Diese abiotische Transformation wurde auch in Fe(II)-Lösung mit Goethit nachgewiesen, in der eine reduktive Spaltung der N-O-Bindung im Isoxazol-Ring erfolgt. Der Anilin-Ring hingegen bleibt erhalten, während die verbindende SO_2-Gruppe in einem Reaktionsprodukt ebenfalls abgespalten wird.

Mohatt et al. (2011) schließen eine mikrobielle Oxidation des SMX in Kopplung an Fe(III)- oder Sulfatreduktion aus, da die Entfernung auch unter unadaptierten Bedingungen sehr schnell erfolgt. Ihre Ergebnisse stehen damit im Gegensatz zu denen anderer Autoren, die von einem mikrobiellen Abbau des SMX ausgehen (Grünheid et al. 2005; Schmidt et al. 2007) und der abiotischen Entfernung bzw. Transformation von SMX nur eine untergeordnete Bedeutung zusprechen (Radke et al. 2009; Lai et al. 2011). Allerdings setzten Mohatt et al. (2011) auch sehr hohe Konzentrationen von mindestens 125 mg/L bzw. 208 mg/kg Boden ein, die die Frage nach der Übertragbarkeit auf reale Systeme aufwerfen. Eine sorptive Entfernung des SMX schließen sie aufgrund ihrer Ergebnisse ebenfalls aus. Als einzige Möglichkeit bleibt ihrer Ansicht nach eine abiotische Transformation des SMX mittels Fe(II)-Ionen, die an mineralische Oberflächen adsorbiert vorliegen, für die sie eine Kinetik pseudo-erster Ordnung feststellen. So werden ihrer Interpretation zufolge mineralische Fe(III)-Bodenbestandteile mikrobiell bei gleichzeitiger Oxidation von organischem Substrat zu Fe(II) reduziert, welches an Bodenmineralien adsorbieren und abiotisch die Transformation von SMX einleiten kann. Die Startreaktion ist die Spaltung der Isoxazol-N-O-Bindung, die zur Bildung eines

instabilen Radikalanions führt, welches auf verschiedene Weise reagieren kann. Ein stabiles Endprodukt kann über die Aufnahme eines zweiten Elektrons und zweier Protonen das reduzierte β-Aminoenon sein. Weitere Transformationspfade werden bei Mohatt et al. (2011) vorgeschlagen, jedoch nicht nachgewiesen.

Bisherige experimentelle Studien zur mikrobiologischen Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol zeichnen insgesamt ein uneinheitliches Bild. So wird SMX bei einigen Autoren als biologisch nicht (Richardson und Bowron 1985; Al-Ahmad et al. 1999) oder schlecht abbaubarer (Lindberg et al. 2005; Gartiser et al. 2007) Stoff klassifiziert, während andere konkrete Daten zur Entfernung des Stoffes angeben. Al-Ahmad et al. (1999) sowie Kümmerer et al. (2003) stellten keinen biologischen Abbau innerhalb von 40 bzw. 28 Tagen mittels Closed Bottle Test (CBT) nach OECD 301 D (OECD 1992b) fest. Allerdings war hier SMX die einzige Kohlenstoff-Quelle, so dass unspezifische oder cometabolische Abbauwege nicht erfasst wurden. So wurde SMX auch bei Alexy et al. (2004) wie alle anderen 18 getesteten Antibiotika im Closed Bottle Test unter anoxischen Bedingungen nicht leicht biologisch abgebaut. Bei Konzentrationen im µg/L-Bereich (35 µg/L) wurden nur 2 bzw. 4 % in 14 bzw. 28 Tagen abgebaut. Daraus schlussfolgern die Autoren, dass der Stoff sowohl in Behandlungsanlagen als auch im Oberflächenwasser nicht effektiv abgebaut wird (Alexy et al. 2004) und es wird auf eine mögliche Akkumulation in der Umwelt hingewiesen (Alexy 2003). Auch beim Einsatz von einer um zwei Größenordnungen höheren Konzentration von Sulfamethoxazol zeigte sich kein Einfluss auf das Wachstum der Bakterienpopulation. In Gegenwart von leicht bioverfügbarem Natriumacetat ist SMX dagegen innerhalb von 28 Tagen zu 38 % abgebaut worden, was laut Alexy et al. (2004) auf einen cometabolischen Abbauweg hindeuten könnte. Auch auf die Möglichkeit einer weitergehenden Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen wird aufmerksam gemacht (Alexy et al. 2004).

In Experimenten von Radke et al. (2009) wurde ebenfalls gezeigt, dass die Zudosierung einer leicht verfügbaren Kohlenstoff-Quelle wie Methanol einen beschleunigenden Einfluss auf die Kinetik der SMX-Entfernung hat und dass der Abbau der Zielsubstanz sofort nach Zudosierung beginnt. Das Fehlen einer sogenannten lag-Phase ist ein Indiz gegen die Entwicklung eines spezifischen Abbauweges für SMX. Nach den bisherigen Studien ist deshalb davon auszugehen, dass der mikrobiologische Abbau von SMX vornehmlich cometabolisch erfolgt. Dem widersprechen allerdings Ergebnisse von Drillia et al. (2005), die mit einer angereicherten Kultur aus einem Aktivschlamm-Reaktor unter spezifischen Bedingungen, in denen SMX sowohl die einzige Kohlenstoff- als auch die einzige Stickstoff-Quelle war, nahezu vollständige Entfernung erreichten. Dies deutet auf einen direkten Abbauweg hin. Sie zeigen allerdings auch, dass SMX in Kombination mit Acetat als Stickstoffquelle genutzt werden kann, so dass sowohl cometabolische als auch direkte Abbauwege in Betracht gezogen werden müssen.

In Experimenten zur Anreicherung von SMX-abbauenden Mikroorganismen mit SMX als alleiniger C- und N-Quelle konnte gezeigt werden, dass die Schlammbiozönosen SMX grundsätzlich als C- und als N-Quelle für ihr Wachstum nutzen können (LfU 2010). Dabei wird der stabile Metabolit 3-Amino-5-

methyl-isoxazol gebildet. Desweiteren wurde in dieser Studie eine schnellere SMX-Entfernung unter N-Mangel bei gleichzeitiger Verfügbarkeit einer leicht abbaubaren C-Quelle zur Energieversorgung gezeigt. Neben verschiedenen Pilzen wurden *Alpha-* und *Betaproteobacteria, Actinobacteria* sowie *Chloroflexi* als für den SMX-Abbau relevante Bakteriengruppen identifiziert (LfU 2010). Während *Chloroflexi* phototroph sind und daher nur in oberflächennahen Schichten eine Rolle spielen können, enthalten die beiden anderen Gruppen stoffwechselflexible Bodenbakterien mit hohem Abbaupotenzial für verschiedenste Kohlenstoffquellen.

Während Suarez et al. (2010) eine hohe Resistenz von 20 µg/L SMX gegenüber der biologischen Transformation in Aktivschlamm-Reaktoren im Labormaßstab beschreiben (20 bis 40 % Abbau), zeigen Perez et al. (2005) sowie Letzel et al. (2010) eine gute Abbaubarkeit in Klärschlamm und Abwasserreinigungsanlagen im Labormaßstab. Diese wurden von Göbel et al. (2007) auch für reale Anlagen nachgewiesen. Die gefundenen Entfernungsraten variieren zwischen 62 % (Göbel et al. 2005) und 84 % (Letzel et al. 2010). Auch in anaeroben Fermentationstests wiesen Mohring et al. (2009) einen schnellen und vollständigen Abbau von SMX nach.

Sowohl für SMX als auch für die beiden wichtigsten Humanmetaboliten von Sulfamethoxazol, N^4-Acetyl-SMX und SMX-N^1-Glucoronid (Radke et al. 2009) konnte im Sediment-Wasser-Test eine effektive Entfernung mit Entfernungs-Halbwertszeiten (Dissipation time, DT_{50}) von 8,5 bis 17,2 Tagen in der Wasserphase gezeigt werden. Die Halbwertszeiten des biologischen Abbaus im Sediment lagen mit 3,3 bis 25,6 Stunden deutlich niedriger.

Neben der Eignung natürlicher Flusssedimente für die Entfernung von Sulfonamid-Antibiotika zeigten Radke et al. (2009), dass die Humanmetaboliten durch Abspaltung der Acetyl- oder Glucuronid-Gruppe in SMX retransformiert werden können und ziehen den Schluss, dass weder SMX noch seine Metaboliten im Untergrund persistieren oder akkumulieren können. So wie Lai et al (2011) im Sediment-Wasser-Test eine mikrobiologische Halbwertszeit für SMX von 9,6 Tagen angeben, finden auch Ying et al. (2010) für Böden unter aeroben bzw. anoxischen Bedingungen recht geringe Halbwertszeiten (DT_{50}) für Sulfamethoxazol von 2 bzw. 7 Tagen und führen die Entfernung der eingesetzten Konzentration von 10 mg/kg auf Bioabbau zurück. Lin und Gan (2011) berechneten aufgrund der vernachlässigbaren Sorption sowohl in sandigem als auch in lehmigem Boden bei Konzentrationen von 40 µg/kg redoxabhängige Halbwertszeiten für SMX. Aerob berechneten sie nach einem exponentiellen Modell ein Verschwinden innerhalb von 11,4 bzw. 9 Tagen in sandigem bzw. lehmigem Boden, anaerob innerhalb von 18,3 bzw. 15,3 d. In einer sterilen Kontrolle wurde in dieser Studie eine Halbwertszeit von 59 d bestimmt, was den mikrobiologischen Beitrag zur SMX-Entfernung bestätigt. Die gute Abbaubarkeit sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen zeigten auch Wu et al. (2009).

Insgesamt liefern Laboruntersuchungen im Vergleich mit Feldstudien nicht nur zum Teil widersprüchliche Daten, die damit zahlreiche Fragen offen lassen, sondern sie werfen weitere Fragen auf.

2.4.5.2 Auswirkungen von SMX in der Umwelt

Konzentrationen von Antibiotika, die üblicherweise in der Umwelt gefunden werden, sind zu gering, um biologische Prozesse wie z.B. die Nitrifikation zu inhibieren, allerding ist wenig darüber bekannt, was eine dauerhafte Exposition für Mikroorganismen bedeutet. So besteht weiterhin Forschungsbedarf in der Frage, ob und welche Effekte pharmazeutische Substanzen erzeugen können, selbst wenn sie nur in sehr geringen Konzentrationen in der Natur zu finden sind (Kümmerer et al. 2003). Die Komplexität der Ökosysteme erschwert allerdings Untersuchungen auf diesem Gebiet, so dass es fast unmöglich erscheint, alle Einflussfaktoren in Laborversuchen abzubilden.

Hinsichtlich der Ökotoxizität wird SMX als mutagen eingestuft (Isidori et al. 2005). Allerdings geben Isidori et al. (2005) einen Risikofaktor HQ (Hazard Quotient) von < 1 an und ordnen dies als akzeptierbares Risiko ein. Die Berechnung dieses HQ erfolgt aus gemessener Umweltkonzentration geteilt durch die vorhergesagte Konzentration, bei der kein Effekt auftritt (MEC/PNEC-Verhältnis, Measured Environmental Concentration / Predicted No Effect Concentration). Die akute Toxizität liegt in der Größenordnung von mg/L, die chronische im Wesentlichen für Algen bei µg/L (Isidori et al. 2005). Isidori et al (2005) geben für die akute Toxizität für verschiedene Testorganismen eine EC_{50} von 16 bis 35 mg/L, für die chronische 0,21 bis 9,63 mg/L an. Ferrari et al. (2004) bestimmten eine chronische LC_{50} von nur 26,8 µg/L. Während Pal et al. (2010) einen kleinsten PNEC von 20 µg/L angeben, weisen Ferrari et al. (2004) hinsichtlich der chronischen Toxizität auf einen PNEC-Wert von lediglich 0,59 µg/L hin, welcher in Verbindung mit der vorhergesagten Umweltkonzentration PEC für Deutschland zu einem PEC zu PNEC-Verhältnis von 2,72 führt und damit Anlass zur Sorge gibt (Ferrari et al. 2004).

Im Rahmen einer entsprechenden Risikoabschätzung für das Vereinigte Königreich kamen Ashton et al. (2004) lediglich auf einen PEC/PNEC-Wert von 0,001 für Sulfamethoxazol in Oberflächengewässern, ordnen SMX aber aufgrund seiner Toxizität gleichwohl als gefährdenden Stoff ein. Kümmerer et al. (2003) klassifizieren SMX als cancerogen und persistent sowie umweltrelevant. Zu diesem Schluss kommt auch Adam (2010), der im Rahmen seiner Dissertation, in der er das Vorkommen von Pharmakarückständen im Berliner Gewässerkreislauf untersuchte, für Sulfamethoxazol unabhängig von den saisonalen Bedingungen ein potenzielles Umweltrisiko mit einem PEC/PNEC-Faktor von 1,26 (Oberhavel) bis 5,05 (Teltowkanal) berechnete.

In einer Studie zur Phytotoxizität von Pharmazeutika von Brain et al. (2004a) wird Sulfamethoxazol mit einer EC_{25} von 37 µg/L als einer der toxischsten Wirkstoffe in Bezug auf höhere Wasserpflanzen eingestuft. Da die EC_{10} und EC_{25} einiger Wirkstoffe den in der Umwelt auftretenden Konzentrationen nicht sehr fern sind bzw. diese sogar übertreffen, geht man insbesondere beim Auftreten von mehreren dieser Spurenstoffe in Kombination von möglichen ökologischen Folgen aus. Die Autoren geben für SMX eine LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) bis minimal 30 µg/L (getestet an *Lemna Gibba* in einer Mischung von 25 Pharmaka) an (Brain et al. 2004b).

Demoling et al. (2009) schließen aufgrund ihrer Untersuchungen eine toxische oder inhibitorische Wirkung von SMX auf Mikroorganismen-Gemeinschaften im Boden bei Konzentrationen von ≤ 1 mg/kg aus, während sie bei 20 und 500 mg/kg Boden Effekte feststellten.

In einem Wachstumshemmtest mit *Pseudomonas putida* bestimmte Alexy (2003) mit einer EC_{10} von 17,4 µg/L, einer EC_{50} von 58,7 µg/L sowie einer EC_{90} von 198,2 µg/L zwar relativ niedrige Werte, die bestimmte geringe Umweltkonzentration PEC von 1,1 µg/L führt allerdings zu einem beruhigenden PEC/PNEC-Wert von 0,019.

Al-Ahmad et al. (1999) fanden in Wachstumshemmtests eine Hemmung von 50 % (IC_{50}) für das Umweltbakterium *Pseudominas putida* bei einer Konzentration von 256 µg/L. Diese Konzentration liegt sowohl deutlich unter der therapeutischen als auch über in der Umwelt gefundenen Konzentrationen. Underwood et al. (2011) fanden in ihrer Studie allerdings auch einen Effekt umweltrelevanter SMX-Konzentrationen auf Mikroorganismenpopulationen im Grundwasser. Sie konnten zeigen, dass schon 0,005 µmol/L (1,27 µg/L) die Zusammensetzung einer angereicherten Nitrat reduzierenden Grundwasser-Zellkultur veränderten und die Fähigkeit zur Nitratreduktion um 47 % einschränkten. Das Wachstum wurde zwar insgesamt nicht gehemmt, doch setzte es 24 h später ein. In der untersuchten Zellkultur wurden aufgrund der Wirkung von SMX weniger Mikroorganismen der Gattung *Pseudomonas* gefunden, während sich an ihrer Stelle mehr *Variovorax* entwickelten.

Kümmerer et al. (2003) stellten in Kurzzeittests aufgrund der lediglich bakteriostatischen Wirkung von Sulfamethoxazol und der unterschiedlichen Generationszeiten verschiedener Bakterien, auf die bereits hingewiesen wurde (vgl. 2.4.2), ebenso fest, dass sich die Konkurrenzverhältnisse in der mikrobiellen Gemeinschaft durch SMX verschieben können. So kann es zu einem verstärkten Wachstum von Nitrifikanten kommen, die aufgrund ihrer verhältnismäßig langen Generationszeit durch die hemmende Wirkung von SMX erst später oder gar nicht betroffen sind. Diese nitrifikationsfördernde Wirkung wurde auch von Halling-Sørensen et al. (2000) anhand eines anderen Sulfonamids mit ähnlichem Wirkungsspektrum gezeigt. Damit weisen sie Kurzzeittests als nicht geeignet zur Untersuchung der Hemmwirkung von Sulfamethoxazol aus (Kümmerer et al. 2003).

García-Galán et al. (2011) bestimmten für Algen ein toxikologisches Risiko der SMX-Exposition aufgrund von SMX in Kläranlagenabläufen mit einem HQ > 7, Park und Choi (2008) geben ihn bei einer Umweltkonzentration von 400 ng/L allgemein für aquatische Ökosysteme mit 13,4 an. Bei Li et al. (2012c) liegt dieser Wert in einem nordchinesischen See mit einer SMX-Konzentration von 940 ng/L sogar bei 31,3, für Pflanzen bei 11,6. Diese Werte sind deutlich größer als die Schwelle von 1, ab der ein ökologisches Risiko zu besorgen ist. Für die Alge *Lemna Gibba* erwies sich SMX bei Konzentrationen von 10 µg/L als toxisch (Liebig 2005). Park und Choi (2008) geben für die akute Algen-Toxizität eine EC_{50} von 30 µg/L an. Martín et al. (2012) fanden für die Alge *P. subcapitata* eine EC_{50} von 150 µg/L und eine PNEC in Wasser von nur 0,15 µg/L sowie in Boden von 1,19 µg/L. Sowohl Li et al. (2012c) als auch Park und Choi (2008) geben als PNEC für Algen einen weitaus geringeren

Wert von nur 30 ng/L an. Für Pflanzen bestimmten Li et al. (2012c) ebenfalls eine sehr geringe PNEC von 81 ng/L, während sie für Fische einen Wert von 563 µg/L ermittelten. Auch Gagné et al. (2006) fanden in Untersuchungen an Muscheln, verglichen mit anderen Pharmaka, ein hohes Risiko durch Sulfamethoxazol, da bereits bei Konzentrationen von 280 ng/L eine Inhibition der phagozytischen Aktivität erfolgte.

Auch eine Aufnahme von SMX durch Pflanzen kann nachgewiesen werden. Dies zeigten Herklotz et al. (2010), allerdings mit aufdotierten Lösungen von Pharmaka im Bereich von 200 µg/L SMX.

Schwab et al. (2005) berechneten für verschiedene Expositions-Szenarios die PNEC für Kinder, die danach für Trinkwasser bei 1,9 mg/L, bei Fischkonsum bei 92 mg/L, und kombiniert bei 1,9 mg/L liegt. Die Autoren schließen daraus im Vergleich mit gemessenen Umweltkonzentrationen (MEC) von maximal 1,9 µg/L und modellierten PEC-Werten von 8,5 µg/L in Trink- und 18 µg/L in Oberflächenwasser, dass keine Gefährdung besteht.

Nicht nur die toxikologische Bewertung ist für die Charakterisierung der Umweltauswirkungen von SMX von Bedeutung, sondern auch der bereits erwähnten Entwicklung von mikrobiellen Resistenzen muss Beachtung geschenkt werden. So hat der häufige Einsatz von SMX schon zur Entwicklung weitverbreiteter Resistenzen geführt, die den Nutzen und die Einsetzbarkeit von SMX reduzieren (Reynolds 1996; Sköld 2001). Unter den zahlreichen Gattungen und Stämmen, die früher eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sulfonamiden aufwiesen, heute aber zumindest teilweise resistent sind, finden sich Enterokokken, viele Chlostridien und *Pseudomonas aeruginosa* sowie *Neisseria meningitidis* und *Neisseria gonorrhoeae* (Reynolds 1996). Weitere Studien weisen hohe Anteile (12 bis 74 %) SMX-resistenter Stämme von *E. coli*, *Salmonella enterica, Bacillus firmus, Bacillus cereus* und beweglichen Aeromonaden in Geflügelzucht, Aquakultur und in der Humanmedizin nach (GERMAP 2008; Penders und Stobberingh 2008; GERMAP 2010; Cho et al. 2011; Koirala 2011; Xu et al. 2011; Obeng et al. 2012; Turki et al. 2012; Gao et al. 2012b).

Als Grund für die weite Verbreitung der SMX-Resistenz machen Sköld (2001) sowie Davison (1999) den horizontalen Gentransfer aus, bei dem resistente Typen der Zielenzyme Dihydropteroat-Synthase und Dihydrofolat-Reductase exprimiert werden. Dieser spielt in der aquatischen Umwelt, auch in oligotrophen Wässern, sowie in Sedimenten eine wichtige Rolle.

Die Verbreitung der *Sul* Gene, welche die Informationen für die SMX-Resistenz tragen, ist in der aquatischen Umwelt sehr groß und erstreckt sich über zahlreiche Gattungen und Stämme (Hoa et al. 2011). Entsprechend wurden in einer Untersuchung des LfU (2010) die Plasmid-gebundenen SMX-Resistenzgene *Sul1* bis *Sul3* bereits in Kläranlagenkompartimenten sowie -abläufen nachgewiesen. Auch Munir et al. (2011) fanden sie in Abwasserbehandlungsanlagen. Zou et al. (2011) fanden hohe Konzentrationen der Antibiotika resistenten Gene (ARG), *Sul1* und *Sul2*, im Beijing Fluss (China). Sie stellten hier eine Korrelation mit den Konzentrationen der Antibiotika im Oberflächenwasser fest. Alpay-Karaoglu et al. (2007) sowie Cernat et al. (2007) stellten die

Übertragbarkeit der Resistenz-Gene für die Kombination Trimethoprim/Sulfamethoxazol auch bei *Escherichia coli*-Stämmen, die aus Trinkwasser isoliert wurden, fest.

Nicht nur aufgrund der teils unübersichtlichen Ergebnisse zu Ökotoxizität und Umweltwirkung von Sulfamethoxazol sowie der negativen Auswirkungen wie mögliche Resistenzbildungen, sondern auch weil bisherige Studien bezüglich des Verbleibs und der entscheidenden Parameter für eine mögliche Entfernung uneinheitliche Ergebnisse lieferten, besteht also erheblicher Forschungsbedarf. Dieser wird in einigen Veröffentlichungen betont (Grünheid et al. 2005; LANUV 2007; Grützmacher et al. 2009) und Maeng et al. (2011) regen beispielsweise Studien zur Möglichkeit der direkten Aufnahme von Pharmaka als Kohlenstoffquelle an, da sie nicht immer cometabolisch transformiert werden.

3 Material und Methoden

Zur Untersuchung der Entfernbarkeit des Antibiotikums Sulfamethoxazol wurden in dieser Arbeit Säulen- sowie weitere Versuche im Labormaßstab durchgeführt, da sich Feldversuche in der Untergrundpassage schwierig gestalten. So sind im Feld einerseits einzelne Parameter kaum voneinander getrennt zu betrachten und andererseits sind bestimmte Parameter punktuell sehr variabel und analytisch schwer korrekt zu erfassen (z.B. Sauerstoffgehalt, Redoxpotenzial). Bei der Durchführung von Laboruntersuchungen ist allerdings auf die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf natürliche Umgebungen zu achten, welche nur gegeben ist, wenn möglichst reale Bedingungen eingestellt werden (Howard und Banerjee 1984). Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen möglichst unter mit Feldstandorten vergleichbaren Bedingungen durchgeführt.

3.1 Wasser des Tegeler Sees

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden, wenn nicht anders erwähnt, mit Oberflächenwasser aus dem Tegeler See (Berlin) durchgeführt. Gewählt wurde dieses Wasser, da ein Großteil des Berliner Grundwassers und damit auch des geförderten Trinkwassers durch Uferfiltration bzw. künstliche Grundwasseranreicherung aus diesem Oberflächenwasser gewonnen wird (vgl. 2.1.1). Da der See durch den Nordgraben stark durch Kläranlagen-Ablauf beeinflusst ist, werden auch Substanzen wie z.B. einige Pharmaka, die aus Abwasser stammen, im Tegeler-See-Wasser gefunden.

Das Wasser diente zur Beschickung der verwendeten Bodensäulen und zum Ansetzen der Batch-Experimente. Hierbei wurde es teilweise unverändert verwendet, teilweise wurde es, auf die jeweiligen Untersuchungsziele abgestimmt, mit Stickstoff begast und/oder mit SMX aufdotiert bzw. mit weiteren Stoffen versetzt (siehe hierzu 3.5 bis 3.7).

Entnommen wurde See-Wasser aus dem Vorlaufbecken der Mikrosiebanlage der Berliner Wasserbetriebe in Tegel (Abbildung 16). Es handelt sich um jenes Wasser, welches in Berlin nach Mikrosiebung zur Anreicherung des Grundwassers versickert wird. Alle 4 Wochen wurde Wasser mithilfe einer Kreiselpumpe in einen Tank und schließlich zum Versuchsstand befördert. Dort wurde das Wasser in 250 L großen Vorlagebehältern direkt im Kühlraum bei 11 ±1 °C gelagert.

Die Zusammensetzung des Wassers ist Tabelle 7 zu entnehmen. Die aufgelisteten Messwerte weisen den Tegeler See damit bezüglich der chemischen Wasserparameter als typischen Abwasser beeinflussten Tieflandsee aus (Arle et al. 2010). Ordnet man ihn anhand der Oberflächenwasserverordnung (OGewV 2011) ein, erfüllt der Tegeler bezüglich des Parameters Nitrat mit einer Konzentration von im Mittel deutlich kleiner als 50 mg/L die vorgegebene Umweltqualitätsnorm (UQN). Danach befindet er sich hinsichtlich der Nitratkonzentration in einem guten chemischen Gewässerzustand. Die weiteren zur Einstufung erforderlichen Konzentrationen

prioritärer Stoffe und anderer Schadstoffe (nach Anlage 7 der OGewV 2011) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erfasst.

Abbildung 16: Lage des Tegeler Sees und Standort für die Probenahmen des Oberflächenwassers für die Experimente. Pfeile symbolisieren Fließrichtung. Foto: Vorlagebehälter der Mikrosiebanlage, aus der die Probenahmen erfolgten. (Karte: openstreetmap.de, Lizenz: Creative Commons BY-SA 2.0)

Bezüglich des Nitrat-Stickstoffgehalts des Gewässers kann über die Jahre ein leichter Anstieg verzeichnet werden. So gaben Jekel und Grünheid (2005) im Mittel noch 1,83 mg/L NO_3^--N für die Jahre 2002 bis 2003 und Groß-Wittke et al. (2010) im Mittel 1,65 mg/L für 2004 bis 2005 an, während im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Jahre 2007 bis 2012 im Median 2,35 ±0,24 mg/L gefunden wurden.

Saisonale Schwankungen konnten bei der regelmäßigen Untersuchung des verwendeten Seewassers bei keinem der erfassten Parameter beobachtet werden.

Eine Abbildung zum Verlauf der Sulfamethoxazol-Konzentration über die Jahre findet sich im Anhang (Abbildung 58 in Anhang D). Auch hier war kein Unterschied zwischen kalter und warmer Jahreszeit zu verzeichnen. Dies spiegelt die Tatsache wieder, dass im Sommer weniger Antibiotika eingesetzt werden (Kümmerer und Henninger 2003), dafür aber das Abwasser im Herbst und Frühling durch vermehrte Niederschläge stärker verdünnt ist. Ein möglicher Anstieg im Winter aufgrund erhöhten Antibiotika-Einsatzes und durch Schnee und Eis verminderte Verdünnung mit Wasser konnte ebenso nicht beobachtet werden, was damit die Aussage aus dem GERMAP-Bericht (Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der

Human- und Veterinärmedizin in Deutschland) stützt, in dem angegeben wird, dass für SMX keine saisonalen Unterschiede im Verschreibungsmuster existieren, da dieses Antibiotikum meist bei Harnwegsinfektionen eingesetzt wird (GERMAP 2008).

Tabelle 7: Parameter des verwendeten Tegeler-See-Wassers (Angabe als Median und mittlere absolute Abweichung = MAD; n = Anzahl der Probenahmen)

	Einheit	n	Median 2007-2012	MAD
pH	-	164	8,14	0,33
O_2-Sättigung	%	21	98,0	1,5
anoxischer Vorrat		79	4,8	2,22
O_2	mg/L	21	10,97	0,17
anoxischer Vorrat		79	0,54	0,25
DOC	mg/L	159	8,02	0,66
SAK_{254}	1/m	165	17,76	1,75
SAK_{436}	1/m	164	0,57	0,09
Leitfähigkeit	µS/cm	107	231	56
NO_3^--Stickstoff	mg/L	83	2,35	0,25
anoxischer Vorrat		83	1,96	0,25
Mn^{2+}	µg/L	10	3,37	3,71
Fe^{2+}	µg/L	10	41,90	17,99
SO_4^{2-}	mg/L	49	110,15	8,73
PO_4^{3-}-Phosphor	µg/L	164	14,21	15,72
Cl^-	mg/L	50	58,71	6,81
SMX	ng/L	110	230,47	82,42

Zur weiteren Charakterisierung des Oberflächenwasser-DOC zeigt Abbildung 17 ein LC-OCD-Chromatogramm (zum analytischen Verfahren siehe Anhang C.3) des verwendeten Wassers. Im Chromatogramm ist das Größenverhältnis der einzelnen DOC-Fraktionen ersichtlich. Der DOC des Tegeler Sees entspricht damit einem typischen Oberflächenwasser-DOC.

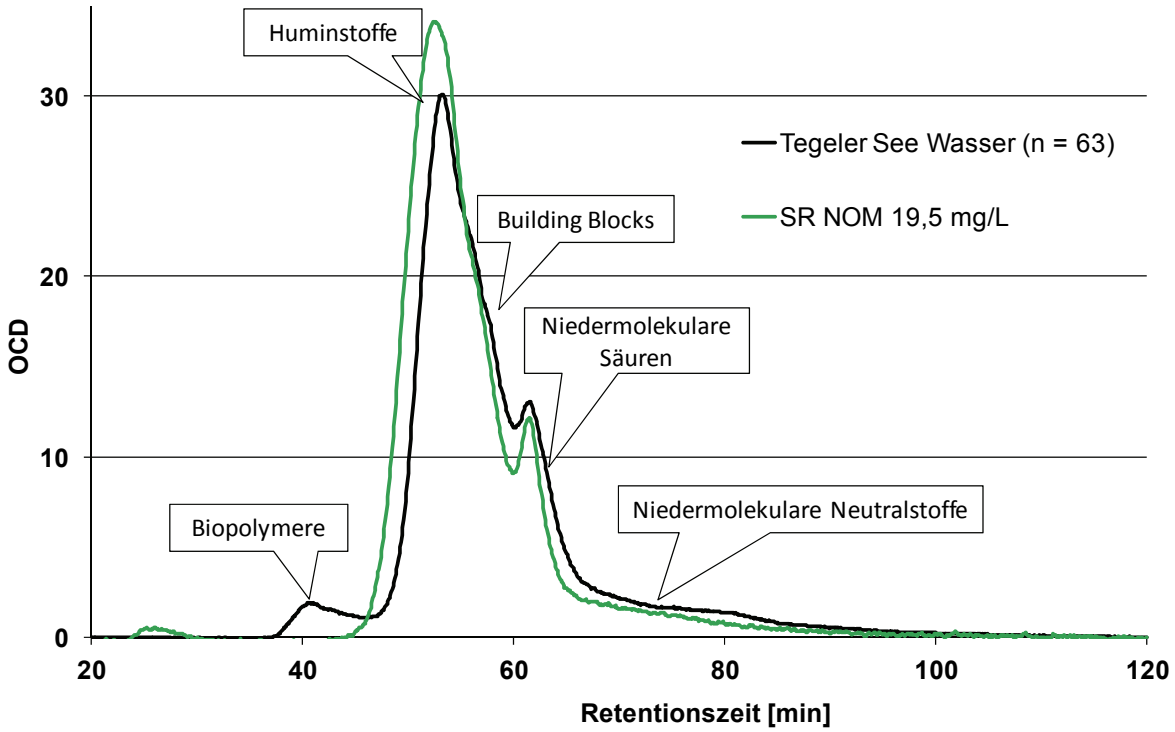

Abbildung 17: Differenzierte Betrachtung des DOC: LC-OCD-Diagramm des verwendeten Tegeler-See-Wassers (Median aus 63 Probenahmen, DOC = 8,3 mg/L) sowie Lösung von natürlichem organischem Material aus dem Suwannee River (SR NOM, 19,5 mg/L) im Vergleich (Erläuterung zur Verwendung von SR NOM siehe Abschnitt 3.7.4). Erklärung zur Analytik siehe Anhang C.3.

3.2 Sand

3.2.1 Technischer Sand

Sowohl im Laborsäulensystem für die Langzeitstudie (vgl. 3.4) als auch in weiteren Experimenten (vgl. 3.6 und 3.7) dieser Arbeit wurde technischer Quarz-Sand (bezogen von Sand Schulz, Berlin) der Korngröße 0,7 bis 1,2 mm verwendet. Der Sand hatte eine Korndichte von 2507 kg/m³ und wies bei Füllung in die Laborsäulen einen Lückengrad von 0,4 auf, wie er auch für Ufersand des Tegeler Sees an natürlichen Uferfiltrations-Standorten gefunden wurde. Der verwendete Sand ist technisch rein und frei von Organik.

3.2.2 Sand der GWA Tegel

Für die durchgeführten Sediment-Wasser-Tests wurde neben technischem Sand auch Sand aus der Grundwasseranreicherung Tegel verwendet. Dieser war zuvor bereits einige Monate als obere Schicht in einem Infiltrationsbecken im Einsatz. Die Entnahme des Sandes erfolgte kurz nach Trockenlegen des Versickerungsbeckens aus einer noch wassergesättigten Schicht in 0,1 bis 0,5 m Tiefe. Die Lagerung sowie Einbringung in die Gefäße für die Experimente erfolgte unter Überstau mit Oberflächenwasser aus dem Tegeler See.

3.2.3 Aquifermaterial

Aquifermaterial wurde bei der Bohrung eines Trinkwasserbrunnens im Tegeler Forst aus einer Tiefe von ca. 40 m entnommen. Er wurde in einem verschlossenen Behälter bei 11 ±1 °C und unter Überstau mit Tegeler-See-Wasser gelagert, um anoxische Verhältnisse zu erhalten, bevor er in die Laborsäule (vgl. 3.6) bzw. in Sediment-Wasser-Tests (vgl. 3.7) eingebracht wurde.

3.3 Chemikalien

Eine Übersicht der zur Durchführung der Experimente benötigten Chemikalien sowie deren Herkunft zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Herkunft der in den Experimenten eingesetzten Chemikalien

Stoff	Lieferant
SMX	Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg)
SMX-D_4	Toronto Chemicals (North York, ON, Canada)
Ameisensäure	E. Merck GmbH (Darmstadt)
Lactose-Pepton	Sigma-Aldrich (Buchs, Schweiz)
Methanol	E. Merck GmbH (Darmstadt)
NaCl	Carl Roth (Karlsruhe)
$(NH_4)_2HPO_4$	E. Merck GmbH (Darmstadt)
Pentanatriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$)	Carl Roth (Karlsruhe)
Resazurin	E. Merck GmbH (Darmstadt)
Stärke	Sigma-Aldrich (Seelze)
Stickstoff (N_2-Gas, Reinheit 5.0)	Linde (Pullach)
Suwannee River NOM (SR NOM)	IHSS (St. Paul, MN/USA)
Xanthan	Sigma-Aldrich (Seelze)
Reinstwasser	ELGA maxima (High Wycombe Bucks, U.K.)

Der Einsatz von vierfach deuteriertem SMX (SMX-D_4) erfolgte zur Bestimmung der analytischen Wiederfindungsrate bei der Messung der Sulfamethoxazol-Konzentration.

Ameisensäure sowie Methanol wurden sowohl in der LC-MS/MS-Analytik als auch in der Probenaufbereitung benötigt (vgl. Anhang C.1 sowie Abschnitt 3.8) und Natriumchlorid fand als Tracer in Laborsäulen Verwendung (vgl. 3.4.1).

Pentanatriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$) und Diammoniumhydrogenphosphat ($(NH_4)_2HPO_4$) wurden eingesetzt, um in Laborsäulen erhöhte Phosphat- bzw. Ammoniumgehalte zu realisieren (vgl. 3.5.7).

Natürliches organisches Material aus dem Suwannee River (SR NOM) wurde eingesetzt, um in Sediment-Wasser-Tests erhöhte DOC-Werte zu erreichen und einen möglichen Effekt auf die SMX-Entfernung zu untersuchen (vgl. 3.7.4). Die durch Umkehrosmose aus dem Suwannee River, Georgia

(USA) gewonnen SR NOM gelten als die bestuntersuchte erhältliche Standard-NOM-Probe (Malcolm et al. 1994). Für den Suwannee River liegen Langzeitstudien zur Wasserqualität und zum Wasserverbleib vor und er ist weitgehend frei von anthropogenen Einträgen. Die Langzeitstudien zeigen, dass nur geringfügige Schwankungen bezüglich der organischen und anorganischen Wasserqualität innerhalb eines Jahres und über die Jahre hinweg auftreten (Malcolm et al. 1994). Aus diesen Gründen werden die SR NOM weltweit in Experimenten zur NOM-Entfernung eingesetzt und sind international als Referenzsubstanz anerkannt. Zahlreiche Analysen u.a. der funktionellen Gruppen führen zu der Einschätzung durch Experten, dass die SR NOM charakteristisch für die meisten Fluss-NOM in den USA sind (Malcolm et al. 1994). Der DOC des Suwannee River liegt zwischen 25 und 75 mg/L bei einem pH-Wert kleiner 4, wovon 65 % durch Fulvin- und Huminsäuren gestellt werden. Für die erhältlichen SR NOM-Proben wird ein Kohlenstoffgehalt von 52,47 % angegeben (IHSS 2008).

Xanthan sowie Lactose-Pepton wurden zur Untersuchung des Einflusses erhöhter Kohlenstoffgehalte im Oberflächenwasser sowie möglicher Cometabolismen eingesetzt und teilweise in Laborsäulen- bzw. Batch-Experimenten verwendet. Das aus der Lebensmittelherstellung und der kosmetischen Industrie bekannte Polysaccharid Xanthan wird von Bakterien der Gattung *Xanthomonas* ausgeschieden (Antranikian 2006). Es enthält D-Glucose, D-Mannose, D-Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat und nimmt in wässriger Lösung helikale Strukturen an, die sich dreidimensional vernetzen, was eine hohe Viskosität zur Folge hat (Eisenbrand und Meyer 2006). Die Kombination von Lactose, Pepton und Natriumchlorid wird häufig als Nährmedium in der Mikrobiologie eingesetzt. Peptone, als Abbauprodukt von Proteinen bestehend aus einer Vielzahl von Peptiden und Aminosäuren, sowie Lactose, ein Polysaccharid aus Glucose und Galactose, wurden mit Natriumchlorid in Form einer Bouillon eingesetzt.

Alle Dosierlösungen für SMX und andere Substanzen wurden in Reinstwasser angesetzt.

Resazurin wurde in den durchgeführten Batch-Experimenten als Sauerstoffindikator eingesetzt. Es handelt sich um einen organischen Farbstoff, der in Anwesenheit von Sauerstoff eine rosa Farbtönung annimmt. Das bläuliche Resazurin wird zunächst in Anwesenheit von organischem Material irreversibel zur rosafarbenen Form Resofurin reduziert. Unter Sauerstoff freien Bedingungen folgt eine weitere reversible Reduktion zum farblosen Dihydroresofurin. Die Sauerstoffindikation beruht auf der Rückreaktion zum rosa gefärbten Resofurin in Anwesenheit von Sauerstoff.

3.4 Bodensäulensystem für Langzeit-Experimente

Der mikrobielle Abbau des Sulfamethoxazols wurde in einem System von Sandsäulen im Labormaßstab untersucht (Abbildung 18). Acht Säulen (Abbildung 19) mit einer Filterbetthöhe von 2 m und einem Durchmesser von 0,155 m wurden mit technischem Quarz-Sand (siehe 3.2.1) gefüllt. Hähne zur Probenentnahme wurden im Abstand von 0,5 m über die Säulenlänge verteilt angebracht, so dass die Aufnahme von Konzentrationsprofilen entlang der Säule möglich war.

Durch die Füllung mit Organik freiem technischen Sand wird ein System geschaffen, dass sich besser definieren lässt, als bei der Verwendung von realem komplex zusammengesetzten und besiedelten Ufersand, und welches vergleichbar ist mit anderen Studien, in denen ebenfalls technische Sande verwendet wurden. Die Besiedlung des Sandes erfolgt damit nur durch Mikroorganismen, die dem zur Beschickung verwendeten Seewasser entstammen. Diese sind aber in der Regel im Gleichgewicht mit den im Boden der realen Uferfiltration vorhandenen und können deren Aktivität damit widerspiegeln (Miettinen et al. 1996).

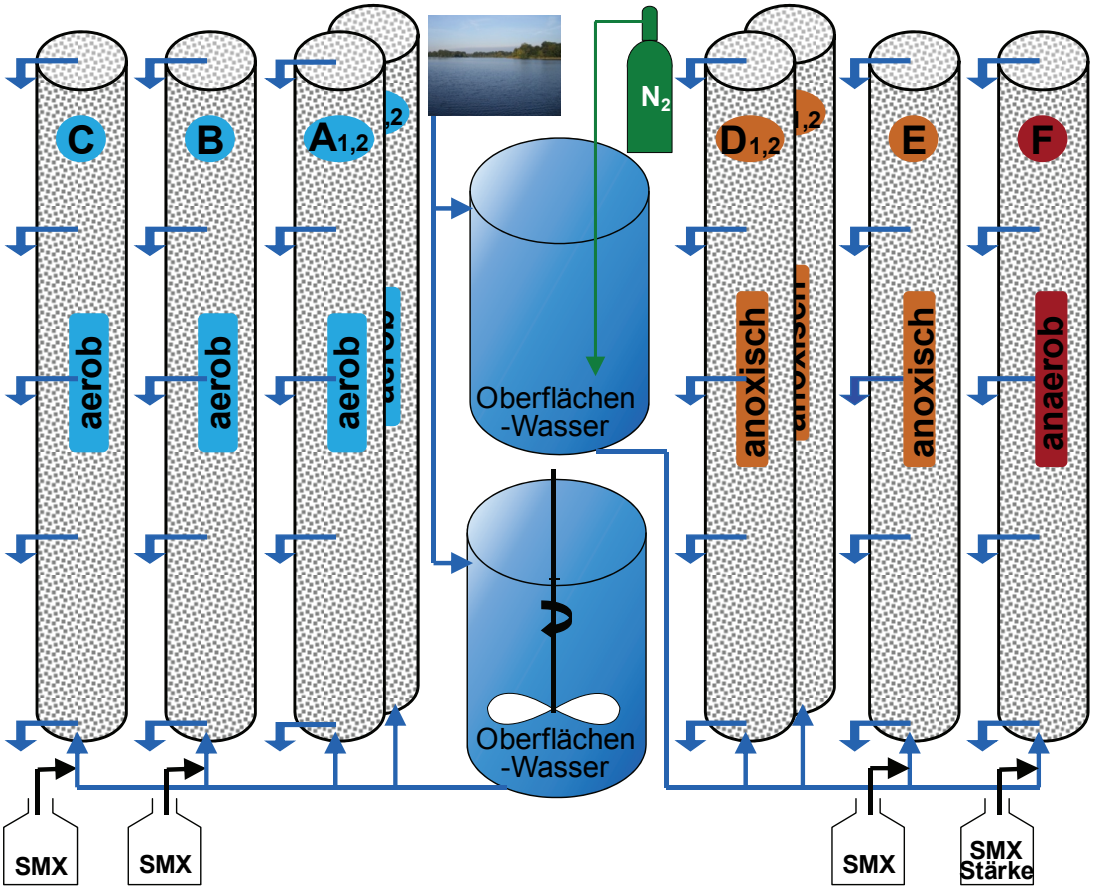

Abbildung 18: Schematische Darstellung des Bodensäulensystems für Langzeitexperimente. A1,2 und D1,2 wurden zunächst als jeweils zwei parallele, gleichwertige Säulen betrieben (Monat 1 - 23). Im Anschluss wurden verschiedene Kopplungen in Reihe untersucht. Säule B und C wurden von Monat 1 bis 11 parallel betrieben und von Monat 12 – 56 wurde der Ablauf der Säule C als Zulauf für Säule B verwendet. Säule E und F wurden ab Monat 24 in Reihe geschaltet um die Fließstrecke zu verlängern. Weitere Kombinationsschaltungen sind im Text erklärt.

In den Infiltrationszonen am Tegeler See herrschen Fließgeschwindigkeiten von < 0,1 bis 0,7 m/d (Ziegler 2001). Um diese möglichst realistisch nachzubilden und ausreichend Kontaktzeit des Wassers mit Mikroorganismen und Biofilm zu gewährleisten, wurden die Säulen mit Oberflächenwasser aus dem Tegeler See (vgl. 3.1) bei einer Filtergeschwindigkeit von 0,13 m/d betrieben. Dies resultiert in einer Verweilzeit (HRT) des Wassers von 14 Tagen und einem Volumenstrom von 40 bis 50 mL/h. Die daraus berechnete Infiltrationsrate von 2,4 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ entspricht damit auch dem von Hoffmann und Gunkel (2011) für den Tegeler See angegebenen Bereich.

Um den natürlichen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde das gesamte System in einer Kühlkammer bei einer Temperatur von 11 ±1 °C, was der natürlichen Aquifer-Temperatur entspricht (Massmann und Sültenfuß 2008), installiert. Dies ist auch vor dem Hintergrund einer Temperaturabhängigkeit der SMX-Transformation bedeutsam. So beobachteten Grünheid et al. (2008) in Laborsäulen eine schnellere und Xu et al. (2011) in vereinfachten Abbau-Experimenten nach OECD 308 eine weitergehende Entfernung von SMX mit steigender Temperatur. Die Säulen wurden im Aufstrom betrieben, um ungesättigte Zonen zu vermeiden.

Gelöster Sauerstoff wurde regelmäßig online an allen Probenahmestellen entlang der Säulen gemessen. Für die weiteren Analysen wurden Probevolumina von 0,25 L am Zulauf der Säulen, alle 0,5 m entlang der Säule und am Säulenausgang genommen. Die Probenahmen erfolgten mit der Filtergeschwindigkeit der Säulen, um Störungen des Flusses durch die Säulen oder der Mikrobiologie bei ungewollter Strömungsumkehr sowie die Belüftung des Systems auszuschließen.

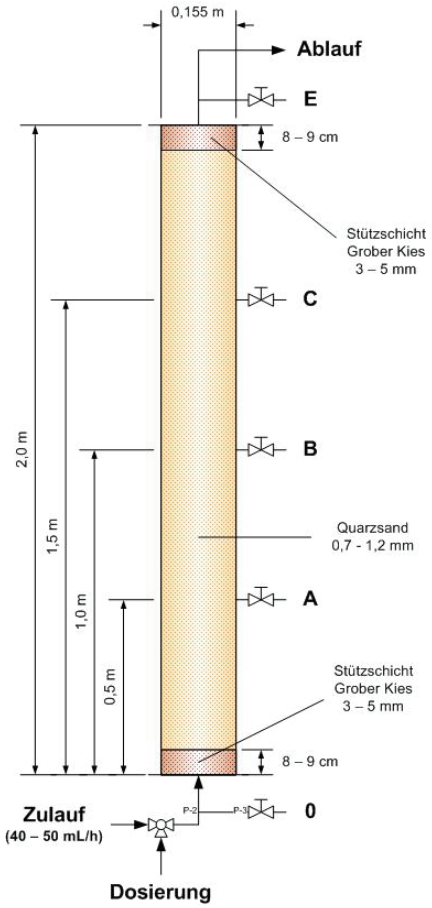

Abbildung 19: Schematische Detailansicht einer Säule des Langzeitsystems (verändert nach Schulz 2010)

In den Laborsäulen wurden verschiedene Redoxbedingungen eingestellt. Zu Beginn des Betriebs wurde die Hälfte der Säulen unter aeroben Bedingungen mit Tegeler-See-Wasser beschickt, welches in einem offenen, mittels Rührer durchmischten Tank gelagert wurde. Den anderen vier Säulen wurde das gleiche Wasser zugeführt, allerdings aus einem geschlossenen Vorratsgefäß, aus welchem durch Stickstoffbegasung der Sauerstoff ausgetrieben wurde. Alle Säulen wurden über dieselbe 8-kanalige Schlauchpumpe beschickt, so dass mögliche Volumenstrom-Schwankungen

aufgrund der Pumpenleistung alle Säulen gleichermaßen betreffen und so vergleichbare Bedingungen gewährleistet sind. Die Stickstoffbegasung führte zu einer verbleibenden Sauerstoff-Konzentration von 0,54 ±0,25 mg/L im Säulenzulauf, die innerhalb der ersten Zentimeter der Bodenpassage entfernt wurde. Damit lagen in den Säulen anoxische (ohne gelösten molekularen Sauerstoff) Bedingungen vor (0 mg/L gelöster Sauerstoff nach 0,5 m der Sandpassage). Die Bezeichnungen der Säulen mit den Attributen aerob bzw. anoxisch beziehen sich jeweils nur auf den Zulauf der Säule und die nachfolgende erste Zone der Passage, da sich das Redoxmilieu mit zunehmender Fließstrecke bzw. Verweilzeit in Richtung tieferer Potenziale verändert (vgl. 2.2.3).

Die Säulen werden direkt mit Tegeler-See-Wasser beschickt, ohne dieses vorher zu filtrieren, um so eine möglichst reale Simulation der Uferfiltration zu erzielen.

Dem Zulauf der Laborsäulen wurden unterschiedliche Lösungen im Verhältnis 1:50 beigemischt, um je nach durchgeführtem Experiment verschiedene Substanzen in variierenden Konzentrationen einzustellen. Die Zugabe erfolgte dabei in ultrareinem Wasser. Der Verdünnungseffekt des Oberflächenwassers durch ultrareines Wasser ist beim genannten Mischungsverhältnis minimal und zu vernachlässigen. Dies wurde durch Tests in den Langzeitexperimenten mit Dosierlösungen in Tegeler-See-Wasser bestätigt.

Einen schematischen Überblick über den Betrieb der Säulen in den unterschiedlichen Zeiträumen gibt Abbildung 54 (Anhang B). Die Laufzeitangaben in Monaten entsprechen hier stets der Laufzeit bis zum Ende einer 2-m-Säule. Entsprechend sind auch die Messwerte zum Laborsäulensystem in der gesamten Arbeit auf diese Zeiten bezogen dargestellt. Der Betrieb wurde am 27. August 2007 gestartet, so dass die ab diesem Zeitpunkt aufgenommen Daten für eine Säule von 2 m Länge (bis 10. September 2007) einer Laufzeit von 0,5 Monaten entsprechen.

3.4.1 Fließgeschwindigkeit und Dispersion

Zur genauen Bestimmung der Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen und der Dispersionseffekte über die Fließstrecke wurden in zwei Experimenten Natriumchlorid-Lösungen verschiedener Konzentrationen und Volumina als Tracer exemplarisch durch eine der Säulen geschickt. Natriumchlorid eignet sich dabei sehr gut als konservativer Tracer, da es im Wasser zu Na^+- und Cl^--Ionen dissoziiert. Die Ionen unterliegen weder Retardations- bzw. Adsorptionseffekten, noch werden sie biologisch abgebaut und passieren dadurch unverändert die Säule. Im Säulenablauf können sie gut über die elektrische Leitfähigkeit des Wassers detektiert werden. So empfehlen auch Mersmann et al. (2002), Natriumchlorid gegenüber z.B. Lithiumchlorid als Tracer vorzuziehen.

Mit Hilfe einer Spritze wurden zu Beginn des ersten Experiments 25 mL einer 0,1 molaren (LF_0 = 11,26 mS/cm) bzw. im zweiten Versuch 250 mL einer 0,05 molaren (LF_0 = 5,54 mS/cm) NaCl-Lösung in den Säulenzulauf injiziert. In den folgenden 3 Wochen wurde die Leitfähigkeit mit einer Sonde, welche in einer Durchflussmesszelle am Säulenablauf angeschlossen war, in 15-minütigen Abständen aufgezeichnet. Abbildung 20 zeigt das Leitfähigkeitssignal der beiden Tracerversuche im Ablauf der Säule über die Zeit aufgetragen.

Das Wasser des Tegeler Sees hatte während der Versuchszeit eine Hintergrundleitfähigkeit von 800 bis 850 µS/cm. Während der ersten Tage ist lediglich im Versuch mit der höheren Dosis Natriumchlorid (roter Graph) ein lokales Maximum zu beobachten, welches einem Wasserwechsel des Vorratsbehälters sieben Tage vor dem Versuch geschuldet ist. Nach ca. 230 Stunden steigt in beiden Versuchen die Leitfähigkeit des Ablaufs deutlich an, erreicht zwischen 250 und 270 Stunden ein Maximum und sinkt anschließend wieder langsam bis auf den Startwert. Beide Graphen weisen dabei ein Tailing auf. Dieses ist auf die Geometrie der Messzelle zurückzuführen, in der sich, aufgrund nicht optimaler Durchmischung durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit, Totzonen bilden. Dadurch kann ein Rest des Natriumchlorids in der Messzelle verbleiben und wird so nur langsam durch stetige Verdünnung abtransportiert. Weiterhin ist im Diagramm eine Abflachung des Peaks zu erkennen. Die kompakt injizierte Menge des Tracers passiert den Säulenablauf über fast 30 Stunden verteilt. Dies ist auf Dispersionseffekte in den Säulen zurückzuführen. Die dosierte Lösung fließt demnach nicht geradlinig durch die Säule, sondern wird durch die Sandpartikel vielfach umgelenkt, über den Querschnitt der Säule verteilt und mit anderem Wasser vermischt, so dass ein bedeutend flacherer, breiterer Peak entsteht, als es bei einer idealen Kolbenströmung der Fall wäre.

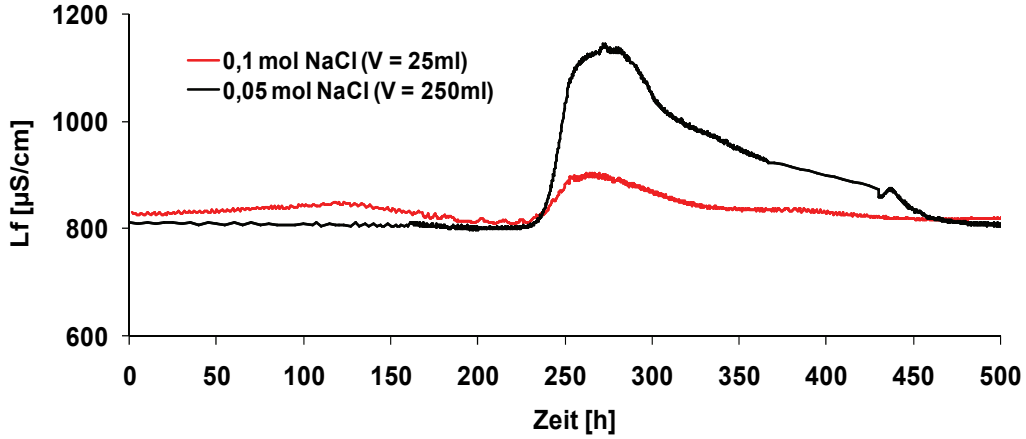

Abbildung 20: Leitfähigkeitsverläufe des Säulenablaufs (Säule A1) während zweier Tracerversuche mit verschiedenen Konzentrationen und Volumina von Natriumchlorid (Schulz 2010)

Das Diagramm bestätigt jedoch die berechnete Verweilzeit des Wassers von ca. 13 Tagen in den Säulen von 2 m Länge. Im Normalbetrieb werden den Säulen während eines Durchlaufs fünf Proben (0,25 L) über die Fließstrecke entnommen (vgl. 3.8). Folglich wird das System in dieser Zeit (insgesamt 25 bis 30 h) oberhalb der Probenahmestelle nicht durchströmt. Unter Einbeziehung dieser Zeit, ergibt sich eine Verweilzeit des Wassers von 14 Tagen. Im Rahmen des NASRI-Projekts fanden die Autoren in Säulenexperimenten für SMX mit 1,05 den nahezu gleichen Retardierungsfaktor wie für NaCl (Jekel und Grünheid 2006), so dass auch für SMX eine Verweilzeit von 7 d/m herrscht.

3.5 Säulenexperimente im Langzeitsystem

Der Betrieb des Bodensäulensystems variierte in den einzelnen Phasen der Studie je nach aktuellem Untersuchungsziel und Stand der bis dahin erzielten Ergebnisse. An dieser Stelle wird daher kurz

gegliedert und erläutert, wie das System betrieben wurde. Schematische Übersichten bieten dazu Tabelle 22 und Abbildung 54 in Anhang B.

Ziel der Arbeit war es das Verschwinden der Ausgangs-Substanz SMX zu untersuchen. Es wurden darüber hinaus keine Transformationsprodukte und nur der Haupthumanmetabolit Ac-SMX analysiert. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob SMX vollständig mineralisiert wird oder ob sich lediglich – zum Großteil unbekannte – Transformationsprodukte bilden, die unter Umständen ähnliche Auswirkungen haben können oder zurück transformiert werden können.

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Durchführung von Langzeitexperimenten um der Vergleichbarkeit mit realen Systemen gerecht zu werden. Vor diesem Hintergrund wurden die Bodensäulen-Experimente in dieser Studie so angelegt, dass zwei Säulen über 56 Monate möglichst nah der entsprechenden Feldbedingungen betrieben werden konnten. Dazu wurden in den ersten 23 Monaten zwei aerobe (A1, A2 in Abbildung 18) und zwei anoxische Säulen (D1, D2 in Abbildung 18) parallel betrieben und ausschließlich mit Tegeler-See-Wasser beschickt. Dieses beinhaltete eine SMX-Konzentration von 0,23 ±0,08 µg/L (hier und im Folgenden für Langzeitbetrachtungen, wenn nicht anders angegeben: Median ±mittlere absolute Abweichung). Da sich das Entfernungsverhalten in den parallelen Säulen über 23 Monate Betriebszeit glich, wurde jeweils eine der Säulen ab Monat 24 für andere Zwecke eingesetzt (vgl. 3.5.3). Die Ergebnisse zu den Langzeituntersuchungen mit SMX-Konzentrationen des Tegeler Sees im ng/L-Bereich finden sich in Abschnitt 4.2.

Auch die restlichen Säulen-Experimente wurden im Sinne von Langzeit-Experimenten betrieben, um etwaige Schwächen von zu kurz angelegten Untersuchungen auszuschließen. So wurden auch die aufdotierten Säulen jeweils über mindestens 11 Monate bei konstanten Bedingungen betrieben. Die Betriebsbedingungen wurden in jeder Säule der Studie nur dann verändert, wenn sich bezüglich der SMX-Entfernung eine stationäre Phase entwickelt hatte.

3.5.1 Konzentrationsbereiche

Wie im Abschnitt 2.4 erläutert, weisen bisherige Studienergebnisse erhebliche Diskrepanzen auf, was die Entfernung von SMX im Feld und unter Laborbedingungen angeht. Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Methoden ist häufig die untersuchte Konzentration des Zielanalyten. So wird im Labor meist mit Konzentrationen im niedrigen bis mittleren µg/L-Bereich gearbeitet, während im Feld überwiegend Konzentrationen von weniger als 400 ng/L nachgewiesen werden. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit zum Anlass genommen, vergleichende Experimente bezüglich dieses Parameters durchzuführen (vgl. 4.2 und 4.3). Dementsprechend wurden 11 Monate lang neben den bereits beschriebenen Säulen im ng/L-Bereich (vgl. 3.5) parallel Säulen betriebenen, die zwar ebenfalls aerob (Säulen B, C in Abbildung 18) bzw. anoxisch (Säule E in Abbildung 18) mit Tegeler-See-Wasser beschickt wurden, allerdings mit erhöhter Sulfamethoxazol-Konzentration im Zulauf der Säulen. So wurden bei ansonsten unverändertem Wasser zwei aerobe Säulen mit 3,7 ±1,3 µg/L bzw. 2,3 ±1,3 µg/L, eine anoxische mit 3,6 ±1 µg/L und zusätzlich eine

anaerobe (Säule F in Abbildung 18) mit 3,8 ±0,88 µg/L SMX beschickt. Dabei sind die voneinander abweichenden Konzentrationen der nicht exakt konfigurierbaren Dosierpumpe geschuldet.

3.5.2 Redoxbedingungen

Da das Redoxmilieu entscheidend für die Ansiedlung und Ausgestaltung der Mikrofauna ist, wird ihm ein erheblicher Einfluss auf die mikrobiologische Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol zugeschrieben (vgl. 2.4.5). Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit besonderer Wert auf die definierte und reproduzierbare Einstellung dieser Bedingungen gelegt.

Zur Untersuchung des Einflusses des Redoxmilieus im System (vgl. 4.4) wurden verschiedene Bedingungen in den einzelnen Säulen eingestellt. So wurden sowohl Säulen im ng/L- als auch Säulen im µg/L-Bereich bezüglich der SMX-Konzentration unter aeroben sowie anoxischen Bedingungen betrieben. Die Sauerstoffsättigung des Zulaufwassers erfolgte für die aerob betriebenen Säulen (Säulen A1, A2, B, C in Abbildung 18) physikalisch über einen Rührer im Vorratsbehälter.

In den anderen Säulen wurden anoxische Bedingungen dadurch hergestellt, dass das Zulaufwasser nach der Entnahme aus dem See für ca. 75 Minuten mit Stickstoff begast wurde (verbleibende O_2-Konzentration 0,54 ±0,25 mg/L, Säulen D1, D2, E, F in Abbildung 18). Dies entspricht damit einer Sauerstoffsättigung, bei der erwiesenermaßen bei zahlreichen denitrifizierenden Mikroorganismen die entsprechenden Enzyme gebildet werden (Knowles 1982). Das über die Betriebszeit aus dem verschlossenen Vorratsgefäß entnommene Wasservolumen wurde durch eine kontinuierliche Begasung mit Stickstoff ausgeglichen. Um ein noch tieferes Redoxpotenzial im anaeroben Bereich (ohne gelösten molekularen und in Nitrat gebundenen Sauerstoff) zu erzeugen, wurde in Säule F (Abbildung 18) zusätzlich Stärke mit einer Konzentration von 1 mg/L dosiert. Diese mikrobiell leicht verfügbare Kohlenstoffquelle (ca. 0,5 mg/L C) sollte zu einer schnelleren Abnahme der Konzentration von gelöstem Sauerstoff sowie von Oxo-Anionen wie Nitrat und Sulfat führen.

Das Erreichen von tieferen Redoxbedingungen im System mit Hintergrundkonzentration von Sulfamethoxazol wurde zu einem späteren Zeitpunkt durch Verlängern der Fließstrecke und damit der Aufenthaltszeit im System bewirkt (vgl. 3.5.3). Diese Variante wurde gewählt, um das System nicht durch Zudosierung anderer Stoffe gegenüber dem natürlichen System zusätzlich zu verändern und damit möglicherweise weniger vergleichbar und aussagekräftig zu machen.

Aufgrund der bekannten Schwierigkeiten bei der Messung des Redoxpotenzials bzw. der Ungenauigkeit der Ergebnisse (Macalady et al. 1986; Fiedler et al. 2007), wurden zur Einordnung der Redoxbedingungen in den Experimenten die Parameter Sauerstoffgehalt, Nitrat- und Nitrit-Konzentration herangezogen.

3.5.3 Länge der Fließstrecke und Wechsel des Redoxmilieus

Zur Untersuchung des Einflusses der Länge der Fließstrecke und damit der Verweilzeit des Wassers in der Bodenmatrix wurden jeweils zwei bzw. drei Säulen hintereinandergeschaltet. Ziel war einerseits die Beobachtung einer möglicherweise weitergehenden Entfernung des SMX mit

erhöhter Verweilzeit und andererseits die Verringerung der Redoxpotenziale mit fortschreitender mikrobiologischer Zehrung. So wurden zunächst jeweils zwei aerobe und zwei anoxische Säulen mit SMX-Hintergrundkonzentration in Reihe geschaltet (Monat 24 bis 37) und so ein System von 4 m Bodenpassage innerhalb von 28 Tagen erzeugt. Aufgrund der meist aeroben Infiltrationszone bei realen Grundwasseranreicherungs-Standorten kann diese eine realistischere Einschätzung des Verhaltens von SMX unter diesen Bedingungen liefern.

Nach Erreichung von konstanten Bedingungen im aeroben System wurde eine der aeroben Säulen vor die beiden anoxischen geschaltet (Säulen A1, D2 und D1 in Abbildung 18) und fortan anoxisch beschickt, um neben der Verweilzeit-Verlängerung auf 42 Tage (Fließstrecke 6 m) den Effekt des Wechsels von aerober zu anoxischer Beschickung (wie er auch im Feld durch variierende Redoxzonierung erfolgen kann) auf die SMX-Entfernung während der Bodenpassage zu ermitteln.

Zur Erreichung anaerober Bedingungen unter Zudosierung von Stärke als leicht verfügbarer Kohlenstoffquelle im µg/L-Bereich bezüglich SMX wurden Säule E und F ab Betriebsmonat 24 zu einer 4 m langen Passage gekoppelt. Durch diese Erhöhung der Verweilzeit ist ein weiteres Absinken des Redoxmilieus möglich.

3.5.4 Verringerung der SMX-Konzentration

Zur näheren Betrachtung mikrobieller Adaption wurde der Effekt einer schrittweisen Reduktion der SMX-Konzentration im aeroben System (Säulen B und C) untersucht. Die Frage nach einem möglichen Effekt auf die mikrobielle Entfernungsleistung sollte beantwortet werden durch das Zurückfahren der Zulaufkonzentration von SMX von ca. 4 µg/L auf 1,6 µg/L (exakte Daten in 4.8.2) nach 37 Monaten Betriebszeit und schließlich auf Hintergrundkonzentration nach weiteren 4 Monaten.

3.5.5 Einfluss von Stärke als Kohlenstoffquelle

Die Dosierung einer zusätzlichen leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle in Form von Stärke wurde bereits zur Einstellung der Redoxbedingungen (vgl. 3.5.2) genutzt. Zusätzlich wurde untersucht, ob eine weitere Dosierung von Stärke nach 2 m Bodenpassage einen Effekt auf die mikrobielle Entfernung von Sulfamethoxazol hat. Diese Untersuchung fand in der Hintereinanderschaltung zweier aerober Säulen (C und B) statt. Hier wurde eine Konzentration von 1 mg/L Stärke im Zulauf eingestellt.

3.5.6 Experimente zum Einfluss des BDOC auf die SMX-Entfernung

Um benennen zu können, ob der biologisch verfügbare Anteil des DOC (BDOC) die Transformation von SMX beeinflusst, wurde ein experimenteller Aufbau verwendet, in dem der Ablauf einer aeroben Säule (C in Abbildung 18) auf eine weitere aerobe Säule (B in Abbildung 18) geschickt wird. Zwischen beiden Säulen wurde eine zweite Dosierung für SMX installiert, mithilfe derer die Konzentration im Zulauf der zweiten Säule auf 2,3 ±1,3 µg/L angehoben wurde. Somit werden die beiden Säulen bis auf die leicht biologisch verfügbaren Teile des DOC, die im Zulauf der

nachgeschalteten Säule bereits fehlen, weitestgehend gleich betrieben. Über den Vergleich der SMX-Entfernung bei originärer und verringerter BDOC-Konzentration soll dieses Experiment Aufschluss darüber geben, ob SMX rein cometabolisch mit bestimmten DOC-Fraktionen abgebaut wird oder ob der DOC-Einfluss geringer einzuschätzen ist (vgl. 4.7). Dieses Experiment wurde über 14 Monate durchgeführt. Um eine identische mikrobiologische Entwicklung zu gewährleisten, wurden die Säulen, wie oben beschrieben (vgl. 3.5.1), vor der Reihenschaltung parallel mit SMX-Dosierung betrieben. Ein entsprechendes Experiment wurde unter anaeroben Bedingungen durchgeführt (Säulen F, E).

Der BDOC wird hier operationell definiert. Die Differenz aus DOC im Zulaufwasser und DOC im Ablauf der Säule nach 14 Tagen wird als biologisch verfügbarer DOC bezeichnet.

3.5.7 Dosierung von Stickstoff- und Phosphorquellen

Von Betriebsmonat 7 bis 11 wurde jeweils eine von zwei aeroben Säulen (B und C) und zwei anoxisch beschickten Säulen (E und F), die ansonsten parallel betrieben wurden, mit einer zusätzlichen Phosphorquelle beschickt. Als leicht verfügbare Quelle für Phosphor wurde Pentanatriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$) mit 150 µg/L Phosphor in den Säulenzulauf dosiert. Das gleiche Experiment wurde von Betriebsmonat 13 bis 23 in einer anoxischen Säule (D1) bei Hintergrundkonzentration SMX im Vergleich mit einer zweiten ohne P-Dosierung (D2) durchgeführt.

In einem weiteren Experiment wurde von Betriebsmonat 27 bis 37 zusätzlich Stickstoff in Form von Ammonium ($(NH_4)_2HPO_4$) dosiert. Es wurde ebenfalls mit einer anoxischen Säule (D1) bei SMX-Hintergrundkonzentration gearbeitet. Hier wurde anstatt des Betriebs einer negativen parallelen Kontrolle der Vergleich mit dem Betrieb derselben Säule vor der Dosierung herangezogen. Auf diese Weise wurde überprüft, ob Limitierungen des mikrobiellen Abbaus aufgrund von Mangel an Stickstoff oder Phosphor bestehen (vgl. 5.3).

3.6 Weitere Bodensäulenexperimente

3.6.1 Einfluss des Bodenmaterials

Mithilfe zweier exakt gleich und parallel betriebener Bodensäulen von 1 m Länge (Abbildung 21) wurde untersucht, welchen Effekt das verwendete Bodenmaterial auf die mikrobiologische SMX-Entfernung hat (vgl. Abschnitt 5.1). Während eine Säule analog der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Säulen mit technischem Sand betrieben wurde, wurde eine weitere Säule mit frischem Bodenmaterial befüllt, welches bei der Bohrung eines Trinkwasserbrunnens in Berlin Tegel aus dem Aquifer-Bereich entnommen wurde (im Folgenden: Aquifermaterial). Die reale Bodenprobe ist damit im Gegensatz zum technisch reinen Sand schon mikrobiell besiedelt und führt möglicherweise zu einer anderen mikrobiellen Gemeinschaft oder schnellerem Wachstum.

Abbildung 21: Technischer Sand (links) und Aquifermaterial (rechts) in Säulen zur Untersuchung des Einflusses der Bodenmatrix

Das Experiment soll damit Aufschluss darüber geben, ob Unterschiede zwischen Ergebnissen aus Laborsystemen und Felduntersuchungen auf der eingesetzten Bodenmatrix beruhen. Eine Beprobung der Säulen erfolgte wie im unter 3.4 beschriebenen System im Zulauf, nach 0,5 m und nach 1 m Fließstrecke. Aufgrund des festgestellten großen Einflusses der ersten Infiltrationszone wurde bereits nach 0,25 m eine zusätzliche Probenahmestelle eingebaut. Ansonsten wurde beim Säulenbetrieb wie unter 3.4 dargestellt verfahren.

3.6.2 Erhöhung der DOC-Konzentration

Zur Untersuchung des Einflusses erhöhter DOC-Konzentrationen wurden neben der Dosierung von Stärke (vgl. 3.5.5) zur Einstellung anaerober Bedingungen auch weitere Kohlenstoffquellen überprüft. Lactose-Pepton und Xanthan wurden in Konzentrationen von 0,5 mg/L C in 1 m lange anoxische Laborsäulen dosiert.

3.7 Sediment-Wasser-Abbautests im Batch

Bei den in 3.4 und 3.5 beschriebenen Säulenexperimenten handelt es sich um komplexe und naturnahe Systeme, die genutzt wurden, um reale Bedingungen zu erreichen. Dies erfordert allerdings eine sehr lange Laufzeit der Experimente (vgl. 3.4). Aus diesem Grunde wurde das Verhalten von SMX und des DOC zusätzlich in mikrobiologischen Abbautests im Batch untersucht. Ziel hierbei war es, in kürzerer Zeit und mit geringerem experimentellen Aufwand aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, aus denen auf das Verhalten in der Natur bzw. in Laborsäulen zurückgeschlossen werden kann. Die Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse wird daher ausführlich diskutiert (vgl. 6.3).

3.7.1 Tests zum Einfluss von SMX-Konzentration und Redoxbedingungen

Die Batch-Experimente wurden bei 11 ±1 °C im Dunkeln durchgeführt. Glasflaschen mit einem Volumen von 1 L wurden mit 0,35 L Oberflächenwasser aus dem Tegeler See (vgl. 3.1) und 350 g Sand aus einem Infiltrationsbecken im Tegeler Forst, in dem zur Grundwasseranreicherung ebenfalls Tegeler-See-Wasser versickert wird, gefüllt. Es ist davon auszugehen, dass der genannte Sand Biomasse enthält, die an den Abbau von Sulfamethoxazol aus dem Oberflächenwasser adaptiert ist. Das Wasser wurde entweder direkt (SMX_0 = 0,23 µg/L) oder aufdotiert (SMX_0 = 0,48; 1; 3 und 10 µg/L) verwendet. Die Tests liefen aerob über 60 und anoxisch über 75 Tage. 26 aerobe Testflaschen wurden offen in Kontakt mit der atmosphärischen Luft gelagert; die gleiche Anzahl anoxischer Tests wurde zum Austreiben des Sauerstoffs mit Stickstoff begast und mit Septum-Kappen luftdicht verschlossen. Zu Vergleichszwecken wurden auch Ansätze mit technischem Sand (ohne adaptierte Biomasse) untersucht. Diese enthielten 3 µg/L SMX in Oberflächenwasser. Allen anoxischen Ansätzen wurde als Indikator für gelösten Sauerstoff 1 mg/L Resazurin zugegeben. In Anwesenheit von organischem Material wird durch Reduktion Resofurin gebildet, welches rosa gefärbt ist. Wird das Resofurin bei Abwesenheit von Sauerstoff weiter reduziert, entsteht eine farblose Form, die nur in Anwesenheit von Sauerstoff wieder Farbe annehmen kann. Durch Zugabe des Stoffes in die Serumflaschen konnte auf diese Weise überprüft werden, ob und ab welchem Zeitpunkt der freie Restsauerstoff verbraucht war und ob im weiteren Verlauf eine Kontamination mit Sauerstoff erfolgte.

Das Durchmischen von Sand und Wasser in den einzelnen Versuchsansätzen erfolgte einmal täglich durch eine halbe vorsichtige Drehung der horizontal gelagerten Flaschen um die eigene Achse. Diese Vorgehensweise verhinderte das Zerstören von Biofilmen auf der Sandoberfläche, wie es durch einen Rührer oder Schüttler geschehen wäre, und soll der langsamen Durchströmung, wie sie Grundwasserleiter kennzeichnet, nahe kommen. Durch die horizontale Lagerung sollte eine vergleichsweise große Kontaktfläche zwischen Sand und Lösung erreicht werden. Der Anteil adsorbierten SMX wurde durch Beendigung und Analyse von Batch-Tests nach nur 3 h nach der Befüllung bestimmt. Nach dieser Zeit geht man davon aus, dass noch kein nennenswerter mikrobiologischer Abbau stattgefunden hat und das Konzentrationsverringerungen auf Adsorptionsprozesse zurückzuführen sind (OECD 1992a; EG 440/2008).

Entsprechend dieser Versuchs-Skizze wurden neben der Eignung des Verfahrens zur Erzielung übertragbarer Ergebnisse (vgl. 6.3) auch der Einfluss der Startkonzentration (vgl. 4.4), der Redoxbedingungen (vgl. 4.5) und des DOC (vgl. 4.7) sowie der eingesetzten Bodenmatrix (vgl. 5.1) analog der Experimente in den Laborsäulen untersucht.

3.7.2 Tests zum Vergleich von technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung

Die Sediment-Wasser-Tests zum Einfluss der Bodenmatrix wurden nach der unter 3.7.1 beschriebenen Methodik sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen Bedingungen durchgeführt. Es erfolgte der Einsatz von technischem Sand und Sand aus der

Grundwasseranreicherung Tegel im Vergleich. Mit diesen Matrices wurden je Redoxbereich jeweils zwei parallele Tests angesetzt.

3.7.3 Tests zum Vergleich von technischem Sand und Aquifermaterial

Die Vorgehensweise für die Durchführung der Sediment-Wasser-Tests zum Vergleich von technischem Sand und Aquifermaterial, das bei der Bohrung eines Trinkwassersbrunnens zu Tage gefördert wurde (vgl. 3.2.3), entspricht mit wenigen Abweichungen der unter 3.7.1 geschilderten. Als Bodenmatrix wurde technischer bzw. Aquifer-Sand verwendet. In luftdicht verschlossenen Serumflaschen mit einem Volumen von 0,5 L wurden 350 g Bodenmatrix direkt eingewogen und mit 0,3 L Oberflächenwasser aufgefüllt. Mit einer Pasteurpipette wurde jedem Ansatz 1 mg/L Resazurin zugesetzt. Vor dem Verschließen wurde die Wassermatrix 5 Minuten mit Stickstoff begast, um den im Wasser gelösten Sauerstoff auszutreiben. Nach dem Aufbringen des Septums auf die Serumflaschen wurde mit einer Vakuumpumpe die Sauerstoffhaltige Atmosphäre mit Stickstoff ersetzt.

Das verwendete Oberflächenwasser wurde sowohl unverändert, als auch aufdotiert um ca. 2 µg/L SMX eingesetzt.

Die einzelnen Ansätze wurden vierfach angesetzt, je zwei wurden nach vier Wochen, die anderen nach acht Wochen geöffnet und analysiert. Diese Zeiten beruhen auf den Erkenntnissen, die mithilfe der unter 3.7.1 beschriebenen Experimente gewonnen wurden.

3.7.4 Aufdotierung mit DOC (SR NOM)

Zur weiteren qualitativen und quantitativen Einordnung des Einflusses des DOC als Quelle für organisches Substrat im mikrobiellen Anabolismus (vgl. 4.7.3 und 4.8.1) wurden Experimente mit verschiedenen DOC-Konzentrationen in Sediment-Wasser-Tests unter reduzierenden Bedingungen sowohl mit technischem sowie Aquifersand entsprechend 3.7.3 durchgeführt. Aquifermaterial wurde hier zum Vergleich mit technischem Sand ausgewählt, da bei diesem von einer anoxischen oder anaeroben Durchströmung am Feldstandort ausgegangen wird und die Mikrobiologie daher für die Testbedingungen bereits angepasst sein dürfte. Als DOC wurde die internationale DOC-Referenz-Substanz Suwannee River NOM (SR NOM) verwendet. Abbildung 17 zeigt den Vergleich von SR NOM zum DOC des Tegeler Sees, anhand der DOC-Fraktionen im LC-OCD-Diagramm. Es ist erkennbar, dass die Referenz-NOM zwar keine Biopolymere enthalten, ansonsten aber eine geringfüge Verschiebung zu größeren Substanzen im Vergleich zum Tegeler-See-Wasser existiert. Insbesondere die Fraktion der Huminstoffe ist beim Material aus dem Suwannee River größer. Weitere Kenndaten des Referenzmaterials finden sich in Tabelle 9. So wurden mit 4, 8 bzw. 16 mg/L Suwannee River NOM Ansätze mit zusätzlichem natürlichem DOC von 2, 4 bzw. 8 mg/L hergestellt.

Tabelle 9: Zusammensetzung von Suwannee River NOM der IHSS (IHSS 2008)

Komponente	Massenanteil [%]*
H_2O	8,15
Asche	7,0
C	52,47
H	4,19
O	42,69
N	1,10
S	0,65
P	0,02

* für H_2O bezogen auf luftgetrocknete Probe
Asche: Massenanteil anorganischer Rückstände bezogen auf getrocknete Probe
C, H, O, N, S, P: bezogen auf trockene, Asche freie Probe

3.8 Probenahme und Probenaufbereitung

Zur Charakterisierung der SMX-Entfernung und der Wassermatrix in den Bodensäulen wurden aus diesen in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Jeweils 0,2 bis 0,25 L Wasser wurden aus den 2 m langen Säulen am Säulenzulauf (0) und im Abstand von 0,5 m (A, B und C) bis zum Säulenablauf (E) entnommen. Der zeitliche Abstand der Probenahmen wurde so getaktet, dass das Wasser in der Säule zwischen zwei Probenahmen den Abstand zwischen den beiden entsprechenden Probenahmepunkten auch passiert hat. Auf diese Weise soll vermieden werden, dass aufgrund möglicherweise schwankender Zulaufkonzentrationen zu hohe Entfernungsraten bestimmt werden. Desweiteren wird somit der Fortbewegung des Wassers und seiner Inhaltsstoffe Rechnung getragen. Die Probennahmen erfolgten stets sehr langsam mit der Filtergeschwindigkeit des Säulensystems um ungesättigte Zonen und Verwirbelungen, Beeinflussung des Biofilms etc. zu vermeiden. Es resultierte eine Probenahmedauer von ca. 5 h je Probenahme, die bei der Darstellung der Verweilzeiten im Ergebnisteil (Abschnitt 4 bis 8) sowie bei der Berechnung der Probenahmezeitpunkte berücksichtigt wurde. Die Probenahmen fanden dementsprechend 3,5, 7, 10,5 und 14 Tage nach der Beprobung des Säulenzulaufs statt. Für die kürzeren Säulen (Abschnitt 3.6) erfolgten die Probenahmen nach dem gleichen Prinzip nach 1,75, 3,5 und 7 Tagen. Auch bei Hintereinanderschaltung von Säulen (vgl. 3.5.3) im Langzeitexperiment wurden sowohl am Ablauf der ersten Säule bei 2 m Fließstrecke nach 14 Tagen als auch im Anschluss am Zulauf der nachgeschalteten Säule Proben entnommen. Letztere entsprechen damit einer Verweilzeit von 14,1 Tagen und einer Fließstrecke von 2,04 m. Dies wird auch in den zugehörigen Abbildungen im Ergebniskapitel 4 so angegeben.

Sowohl die aus den Säulen als auch aus allen anderen Experimenten entnommenen Wasserproben wurden über 0,45 µm Membranfilter filtriert, um suspendierte und partikuläre Stoffe abzutrennen. Um keinen weiteren gelösten Kohlenstoff aus dem Filtermaterial einzutragen, erfolgte die Filtration für die DOC-Analytik über Cellulose-Nitrat-Filter, für alle weiteren Analysen wurde über Cellulose-Acetat filtriert.

Während alle anderen Analysen (vgl. Anhang C) direkt durchgeführt werden konnten, war es für die Quantifizierung des teils in sehr geringer Konzentration von wenigen ng/L vorliegenden SMX erforderlich, eine Anreicherung des Analyten durchzuführen. Das Mittel der Wahl war eine Festphasenextraktion (SPE – solid phase extraction), die mit einer AutoTrace SPE Workstation (Zymark, Idstein) durchgeführt wurde. 0,1 L der über 0,45 µm filtrierten Probe wurden bei einer Fließgeschwindigkeit von 4 mL/min in Bakerbond EN-Kartuschen (200 mg, 6 mL, Mallinckrodt Baker, Phillipsburg, NJ/USA) extrahiert. Diese wurden zuvor zweimal mit 5 mL ultrareinem Wasser konditioniert. Nach Spülung mit 10 mL ultrareinem Wasser bei 20 mL/min wurden die Kartuschen 30 Minuten mit N_2 getrocknet. Sulfamethoxazol wurde mit zweimal 2 mL Methanol eluiert. Die erhaltenen 4 mL Extrakt wurden bei 45 °C in einem Savant SpeedVac concentrator (GMI, Ramsey, MN/USA) zur Trockne eingedampft und schließlich in 0,25 mL Methanol wieder gelöst. Vor der Überführung in ein HPLC-Vial wurde das Extrakt mit ultrareinem Wasser auf ein Volumen von 0,5 mL aufgefüllt.

Zur Qualitätssicherung und Berechnung der Wiederfindungsraten von Probenaufbereitung und Analytik wurde jede Probe vor der Extraktion mit einem isotopenmarkierten internen Standard aufdotiert. In jeder Probe, bei der eine SMX-Konzentration im unteren ng/L-Bereich erwartet wurde, wurde durch Zugabe von 5 µL einer 2,5 mg/L Stammlösung eine Konzentration von 125 ng/L vierfach deuteriertem SMX (SMX-D_4) eingestellt. In höher konzentrierten Proben wurde eine Konzentration von 1 µg/L eingestellt. Diese Proben wurden allerdings vor der Messung mittels LC-MS/MS noch 1:4 mit ultrareinem Wasser und Methanol (1:1) verdünnt. Um zu unterscheiden, ob Unter- bzw. Überbefunde aufgrund von Verlusten oder Matrixeffekten durch die SPE oder durch die Messung hervorgerufen wurden, wurde stichprobenartig ca. die Hälfte aller Proben nach der Aufbereitung geteilt und jeweils eine Teilprobe erneut mit SMX-D_4 aufdotiert. Die wiederzufindenden Konzentrationen waren dementsprechend 375 ng/L SMX-D_4 (siehe auch Anhang C.1).

Die aufbereiteten Proben wurden der Analytik für die einzelnen Parameter zugeführt, welche im Anhang C ausführlich beschrieben ist. Die Parameter Sauerstoffgehalt und Redoxpotenzial wurden aufgrund der Störanfälligkeit und Empfindlichkeit ihrer Messung in regelmäßigen Abständen direkt mittels Durchflussmesszellen bei den Probenahmen analysiert (vgl. C.8).

3.9 Grundwasser-Untersuchungen

Bei zwei Beprobungen des Senatsbrunnens SEN 3302 in der Transekte am Uferfiltrationsstandort Tegeler See (vgl. Abbildung 9) durch die Berliner Wasserbetriebe am 11.8.2011 sowie am 22.5.2012 wurden Grundwasserproben gewonnen. Das Wasser im beprobten Brunnen besteht laut Berechnungen zu 90 % aus Uferfiltrat (Grünheid et al. 2005). Die Probennahmen erfolgten aus 10 bzw. 11 m Tiefe bei Pegelständen von 8,02 bzw. 8,96 m unter Geländeoberkante. Vor Entnahme wurde das Wasser im Brunnen dreimal ausgetauscht. Die Aufbereitung und Analyse zur Bestimmung der SMX-Konzentration erfolgte gemäß 3.8 und C.1.

4 Langzeitstudie zur Entfernung von SMX in der Bodenpassage

Die Entfernung von Sulfamethoxazol wurde über einen Zeitraum von 56 Monaten in Bodensäulen im Labormaßstab, betrieben mit Oberflächenwasser mit einer Verweilzeit von 14 bis 42 Tagen bei einer Temperatur von 11 ±1 °C, untersucht. Operationelle Parameter wie die Ausgangskonzentration an SMX und das Redoxpotenzial wurden selektiv variiert, um ihren Einfluss auf die mikrobiologische Entfernung von SMX im Untergrund einordnen zu können.

Der im Abwasser vielfach in erheblichen Konzentrationen zu findende Haupthumanmetabolit Ac-SMX (Reynolds 1996) (2.4.2) wurde in den untersuchten Proben nur in Einzelfällen und dann in der Nähe der Bestimmungsgrenze detektiert. Deshalb ist davon auszugehen, dass die mögliche Rücktransformation zu SMX (Göbel et al. 2005; Radke et al. 2009) im Oberflächenwasser bzw. bereits in der Kläranlage erfolgt (Göbel et al. 2004; LfU 2009). Auch die Transformation von SMX zu Ac-SMX im Sediment-Wasser-System scheint damit im untersuchten System keine Rolle zu spielen. Entsprechend beobachteten Xu et al. (2011) in ihren Abbau-Experimenten zunächst ein schnelles Absinken der Konzentration von Ac-SMX und konnten feststellen, dass die Transformation von SMX zu Ac-SMX im Sediment-Wasser-System weniger als 1 % ausmacht. Wegen der fehlenden Relevanz für die vorliegende Studie wird Ac-SMX daher im Folgenden nicht näher betrachtet.

Die im Oberflächenwasser vorhandene SMX-Konzentration von 0,23 ±0,08 µg/L wird im Folgenden als Hintergrundkonzentration bezeichnet, da sie in allen verwendeten Oberflächenwasserproben enthalten ist. Eine saisonale Abhängigkeit dieser Konzentration, wie sie in anderen Studien (Castiglioni et al. 2006; Karthikeyan und Meyer 2006; Schmidt et al. 2007; Nödler et al. 2011b) gezeigt wurde, konnte für das Wasser des Tegeler Sees nicht festgestellt werden (siehe auch Abbildung 58 in Anhang D). Ein Grund mag in Größe, langsamer Durchströmung und damit Durchmischung des Gewässers liegen.

4.1 Einstellung der Redoxbedingungen

Aufgrund des zwar bekannten, jedoch nicht zweifelsfrei einzuordnenden, redox-sensitiven Entfernungs-Verhaltens von Sulfamethoxazol (vgl. 2.4.5) sind die Einstellung der Redoxbedingungen sowie ihre nachvollziehbare Klassifikation für die Interpretation der Ergebnisse von grundlegender Bedeutung. Daher wird zunächst betrachtet, mit welchem Erfolg die angestrebten Redoxmilieus eingestellt werden konnten.

Schon Fiedler et al. (2007) weisen darauf hin, dass es bei der Messung des Redoxpotenzials im System Sediment-Wasser viele praktische und methodische Probleme gibt und dass es schwierig bis unmöglich ist, gemessene Daten zu interpretieren und die Redoxbedingungen quantitativ richtig einzuordnen. Dies wurde oben (2.2.3) bereits ausführlich dargestellt und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt die Einordnung daher nicht anhand der quantitativen Messung des

Redoxpotenzials. Stattdessen werden die Redoxbereiche in den Säulen über die Analyse der Ionen und des gelösten Sauerstoffs nach der oben aufgeführten Definition (Abbildung 8) bestimmt.

Die Einstellung aerober Bedingung erfolgte in den Laborsäulen durch eine kontinuierliche Durchmischung und damit Belüftung des Zulaufbehälters für die entsprechenden Säulen. So konnte eine Sauerstoffsättigung im Säulenzulauf von > 98 % gewährleistet werden. Der enthaltene Sauerstoff wird, wie Abbildung 22 zeigt, im Säulenverlauf nicht vollständig gezehrt. Die leichte Zunahme der Nitratkonzentration (Abbildung 23) in den aeroben Säulen resultiert aus der noch nicht abgeschlossenen Nitrifikation im Tegeler See und in den Vorratsbehältern. Bei dieser wird das aus der Zersetzung organischen Materials frei werdende Ammonium über Nitrit zu Nitrat oxidiert. Die Zwischenstufe Nitrit ist in den aeroben Säulen nachweisbar; die Konzentration über die Säulenlänge sinkt (siehe Nitrit-Messwerte in Anhang E.2.8). Da für die Nitrifikation Sauerstoff benötigt wird, ist auch das Auftreten dieses Prozesses ein Beleg für das Vorherrschen aerober Bedingungen über den Großteil der Fließstrecke in den Säulen.

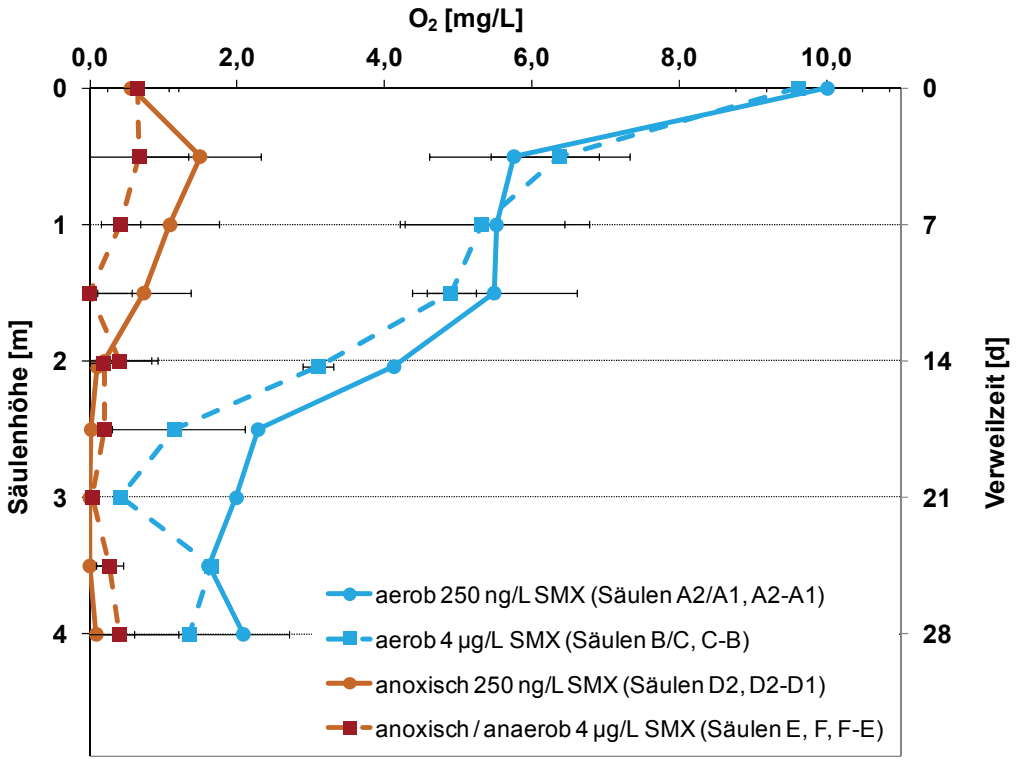

Abbildung 22: Verlauf der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in den Laborsäulen über den gesamten Versuchszeitraum (Darstellung von Median und mittlerer absoluter Abweichung von 1 bis 14 Stichproben)

Anoxische Säulen wurden aus einem abgeschlossenen Vorratsbehälter beschickt, der kontinuierlich mit Stickstoff begast wurde. Durch den Gasaustausch wurde so im Mittel eine verbleibende Sauerstoff-Konzentration von 0,54 ±0,25 mg/L erreicht, die im Übergangsbereich zum anoxischen Milieu liegt (vgl. Abbildung 8). Von einer schnellen weitergehenden Zehrung beim mikrobiologischen Wachstum ist über die Fließstrecke, wie es auch Patterson et al. (2010) für Laborsäulen mit Aquifermaterial beschreiben, auszugehen. Dies ergibt sich aus Abbildung 22, in der

die Konzentration des gelösten Sauerstoffs, die aufgrund der aufwändigen Analytik zur Probenahme innerhalb der Säule unter Luftabschluss nur stichprobenartig überprüft wurde, über der Säulenhöhe dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass auch in den aerob beschickten Säulen im weiteren Verlauf anoxische Verhältnisse bzw. Bedingungen im Übergangsbereich erreicht werden.

Für alle Säulen ist ein Anstieg der Konzentration des gelösten Sauerstoffs im letzten Meter der Bodenpassage bis auf 2 mg/L zu erkennen, welcher auf das – eigentlich unerwünschte – Eindringen von Sauerstoff bei der Probenahme am Säulenablauf zurückzuführen ist.

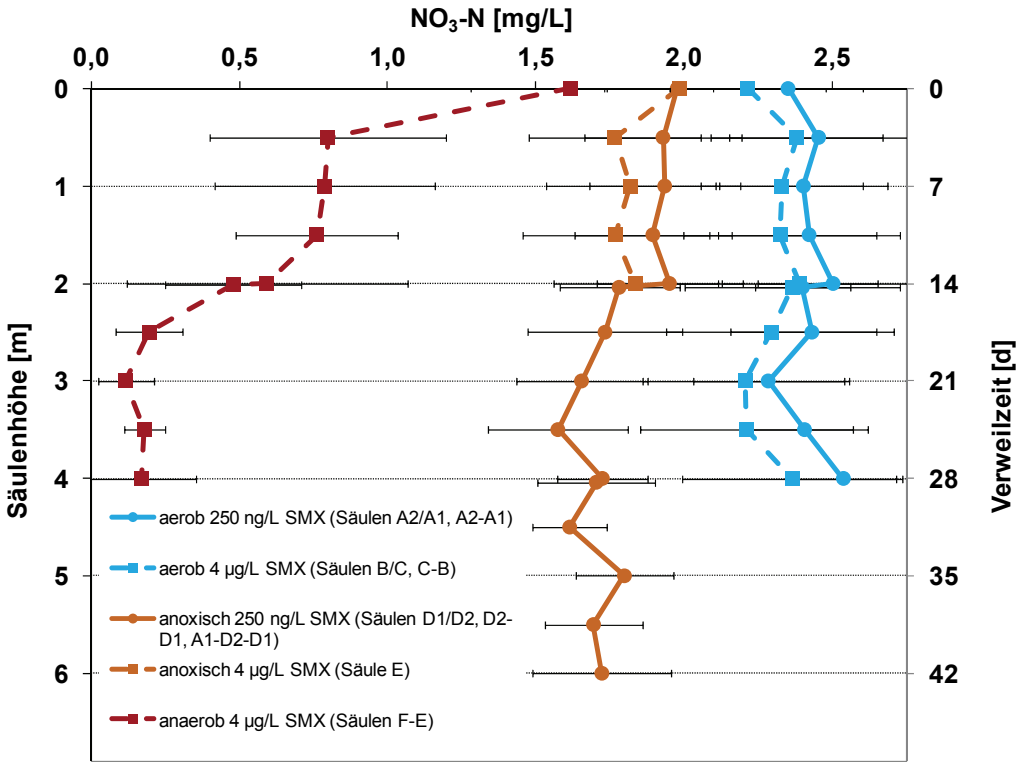

Abbildung 23: Verlauf der Nitrat-Stickstoffkonzentration in den Laborsäulen A – F, Langzeitbetrachtung. Aerob 250 ng/L 0-2 m: Säule A2 Monat 0-56 und Säule A1 Monat 0-23, n=63-81; 2,04-4 m: Säule A1 Monat 24-37, n= 10-12. Aerob 4 µg/L 0-2 m: Säule C Monat 0-56 und Säule B Monat 0-10, n=38-63; 2,04-4 m: Säule B Monat 11-56, n=34-40. Anoxisch 250 ng/L 0-2 m: Säule D2 Monat 0-37 und Säule D1 Monat 0-23 und Säule A1 Monat 38-56, n= 71-81; 2,04-4 m: Säule D1 Monat 24-37 und Säule D2 Monat 38-56, n=16-21 ; 4,04-6 m: Säule D1 Monat 38-56, n=6-8. Anoxisch 4 µg/L: Säule E Monat 0-23, n=23-27. Anaerob 4 µg/L 0-2 m: Säule F Monat 24-29, n=4-10; 2,04-4 m: Säule E Monat 24-29, n=4-6.

Zur Erzielung eines tiefen Redoxpotenzials im anaeroben Bereich (ohne gelösten molekularen und gebundenen Sauerstoff) wurde in Säule F (Abbildung 18), wie in 3.5.2 beschrieben, zusätzlich Stärke mit einer Konzentration von 1 mg/L dosiert. Wie erwartet führte diese mikrobiell leicht verfügbare Kohlenstoffquelle (ca. 0,5 mg/L C) zu einer schnelleren Abnahme der Konzentration von gelöstem Sauerstoff sowie Nitrat. Dementsprechend sank die Nitrat-Stickstoff-Konzentration von 2,35 ±0,25 mg/L, wie sie im Zulauf von aeroben Säulen (A1/A2, B, C) ohne Stärke-Dosierung gemessen wurde, auf 1,62 ±0,36 mg/L bereits im Zulauf der Säule (F) mit dieser Zugabe. Im Zulauf der ebenfalls anoxischen Säule ohne Stärke-Dosierung (E) fanden sich im Vergleichszeitraum (Betriebsmonat 7,5 bis 23) noch 1,99 ±0,25 mg/L Nitrat-Stickstoff. Die Nitrat-Konzentrationen im Anoxischen liegen im Median bereits im Zulauf um ca. 0,5 mg/L unter denen der aeroben Säulen.

Dies hat den Grund, dass schon im Stickstoff begasten Vorrat Nitrat von den Mikroorganismen veratmet wird, da hier nur noch geringe Mengen Sauerstoff als Elektronenakzeptor zur Verfügung stehen.

In der anaeroben Säule mit Stärkedosierung (F) sank der Wert für die Nitratkonzentration aufgrund der mikrobiellen Veratmung von Nitrat (über Nitrit, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid zu elementarem Stickstoff) über die Säulenlänge schnell weiter. Hier wurden nach einer 0,5-m-Passage in Monat 13 bis 36 im Mittel bereits 0,8 ±0,38 mg/L erreicht, was ein Durchschreiten des denitrifizierenden Bereichs belegt und sich auch in der Bildung von Nitrit von bis zu 766 µg/L Nitrit-Stickstoff in der anaerob betriebenen Säule F widerspiegelt (Nitrit-Messwerte in Anhang E.2.8). In der anoxischen Säule (E) ohne Stärke-Dosierung war die Abnahme des Nitrat-Stickstoffs wesentlich geringer und es wurden 1,77 ±0,29 mg/L erreicht.

Einen Überblick über die eingestellten Redoxbedingungen in der ersten Betriebsphase der Anlage anhand des Parameters Nitrat-Stickstoff und dessen Verlauf über die Säulenlänge zeigt Abbildung 23.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die angestrebte Einstellung unterschiedlicher Redoxbedingungen, nach denen die verschiedenen Laborsäulen im Folgenden eingeteilt werden und deren Effekte in Abschnitt 4.5 ausführlich diskutiert werden, erfolgreich war. So wurde sowohl in den aufdotierten als auch in den undotierten aerob beschickten Säulen über die gesamte Länge eine relativ konstante Nitratstickstoffkonzentration von 2,37 ±0,3 mg/L (n = 853) gefunden. In den anoxisch beschickten Säulen lag diese im Zulauf deutlich darunter und sank über die Fließstrecke, was denitrifizierende Verhältnisse bestätigt. Diese herrschen, wie Abbildung 23 zu entnehmen ist, über die gesamte Säulenlänge vor. Zuweilen war darüber hinaus an den Probenahmestellen der anoxischen Säulen eine gewisse Druckentwicklung festzustellen, was auf durch die mikrobielle Denitrifikation entstehenden gasförmigen Stickstoff hindeuten könnte. Anaerobe Verhältnisse (NO_3^--N < 0,5 mg/L) konnten nur unter Zudosierung von Stärke erreicht werden. Die gefundene Nitratstickstoff-Konzentration sank bei Schaltung einer weiteren Säule (E, zuvor anoxisch) hinter die anaerobe Säule (F) und der damit verbundenen Verlängerung der Fließstrecke auf 4 m auf Werte unter 0,2 mg/L und dürfte damit den Eisen und/oder Mangan reduzierenden Bereich erreicht haben.

Eine genauere Einordnung des anaeroben Redoxmilieus entsprechend der in Abbildung 8 gegebenen Definitionen ist nicht möglich, da aufgrund des verwendeten technischen Sandes (im Gegensatz zu natürlicherweise vorliegenden Eisen und Mangan haltigen Gesteinen) nur geringe Konzentrationen von Fe^{2+} bzw. Mn^{2+} in Lösung vorlagen. So konnten keine ansteigenden Konzentrationen der beiden Metalle erwartet werden und reproduzierbare Eisen- und Mangan-Messwerte wurden nicht erzielt. An den Gefäßen, die dauerhaft zum Auffangen des Säulenablaufs verwendet wurden, war im Fall der anaerob (Säule F-E) bzw. anoxisch (Säule D2-D1) betriebenen Säulen allerdings unter den hier vorliegenden oxidativen Bedingungen das Ausfallen deutlich bräunlich-gelben Materials zu beobachten (Abbildung 24). Diese Ausfällungen traten erst bei einer

Schaltung der Säulen über 4 m über den gesamten Versuchszeitraum auf, nicht aber zuvor bei einer Passage über nur 2 m.

Eine Untersuchung des ausgefallenen Materials mittels AAS nach saurer Suspendierung bestätigte die Annahme, dass es sich um Eisen(III) handelte. Diese Beobachtung weist auf ein Ausfallen von gelöstem Eisen(II) bei Kontakt mit dem Luftsauerstoff hin und spricht für das Vorliegen Eisen reduzierender Bedingungen in den genannten Säulen. Die erhöhte Fe(II)-Konzentration in den Säulen kann aufgrund der Verwendung technisch reinen Sandes nur aus der Reduktion von im Wasser enthaltenem Fe(III) herrühren, welches auch partikulär im See-Wasser vorliegen kann. Die bräunliche Verfärbung war bei der zusätzlich mit Stärke beschickten Säulenkombination (F-E) deutlich stärker. Diese Beobachtung deutet in Verbindung mit den Nitratstickstoff-Konzentrationen (Abbildung 23) auf ein niedrigeres Redoxpotenzial hin. In der Säulenschaltung D2-D1 ist die Eisenreduktion offensichtlich weniger stark ausgeprägt: Da hier auch noch denitrifizierende Bedingungen nachgewiesen wurden (Abbildung 23), bestätigt sich die Erwartung stark überlappender Redoxbereiche bzw. das Vorliegen von Mikromilieus (vgl. Abschnitt 2.2.3).

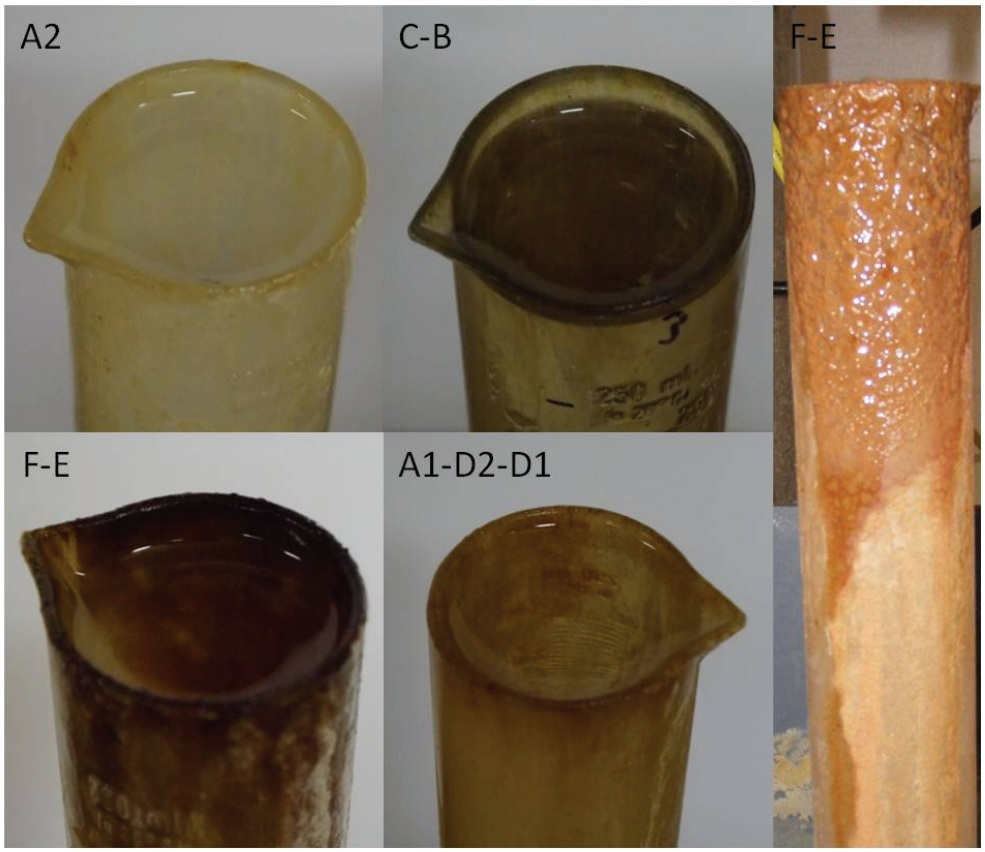

Abbildung 24: Ausfällung von Eisen an den Messzylindern zum Auffangen des Säulenablaufs (A2 aerob 2 m, C-B aerob 4 m, F-E anoxisch/anaerob 4 m, A1-D2-D1 anoxisch 6 m). Rechts im Bild frischer Eisenschlamm am Ablauf von Säulen F-E 2 Monate nach Hintereinanderschaltung, unten links nach 32 Monaten Betrieb in dieser Schaltung.

Ein Absinken der Sulfatkonzentration war in keiner der betriebenen Laborsäulen zu verzeichnen (Sulfat-Messwerte in Anhang E.2.10). Somit spielt die Sulfatreduktion noch keine Rolle, wie dies auch Groß-Wittke et al. (2010) in Untersuchungen an Feldstandorten für die der Infiltrationszone des Tegeler Sees feststellten.

4.2 SMX-Entfernung im ng/L-Bereich unter verschiedenen Redoxbedingungen

Zur Untersuchung der Entfernung von SMX aus Oberflächenwasser unter aeroben Bedingungen wurden zwei Säulen über einen Zeitraum von 56 Monaten mit der Hintergrundkonzentration von 0,23 ±0,08 µg/L SMX beschickt. Wie Abbildung 25 zeigt, war in den ersten 9 Monaten des Betriebs keine signifikante Entfernung von Sulfamethoxazol zu beobachten. Im Anschluss stieg die Entfernungsrate bis Betriebsmonat 24 an und blieb unter aeroben Bedingungen über 20 Monate bei konstant 61 ±3 %. In diesem Zeitraum wurden Ablaufkonzentrationen von 85 ±28 ng/L SMX gemessen (Tabelle 10). Der weitere Betrieb der Laborsäulen führte zu einem erneuten Anstieg der Entfernungsleistung um den 43. Betriebsmonat. Ab diesem Zeitpunkt wurde eine Entfernung von 72 ±3 % bei einer Ablaufkonzentration von 56 ±38 ng/L erreicht. Dieser erneute Anstieg fiel mit einer im Mittel etwas höheren Zulaufkonzentration des SMX im Tegeler-See-Wasser zusammen, ist aber nicht zweifelsfrei darauf zurückführbar. Bei anderen Parametern waren keine Auffälligkeiten zu verzeichnen.

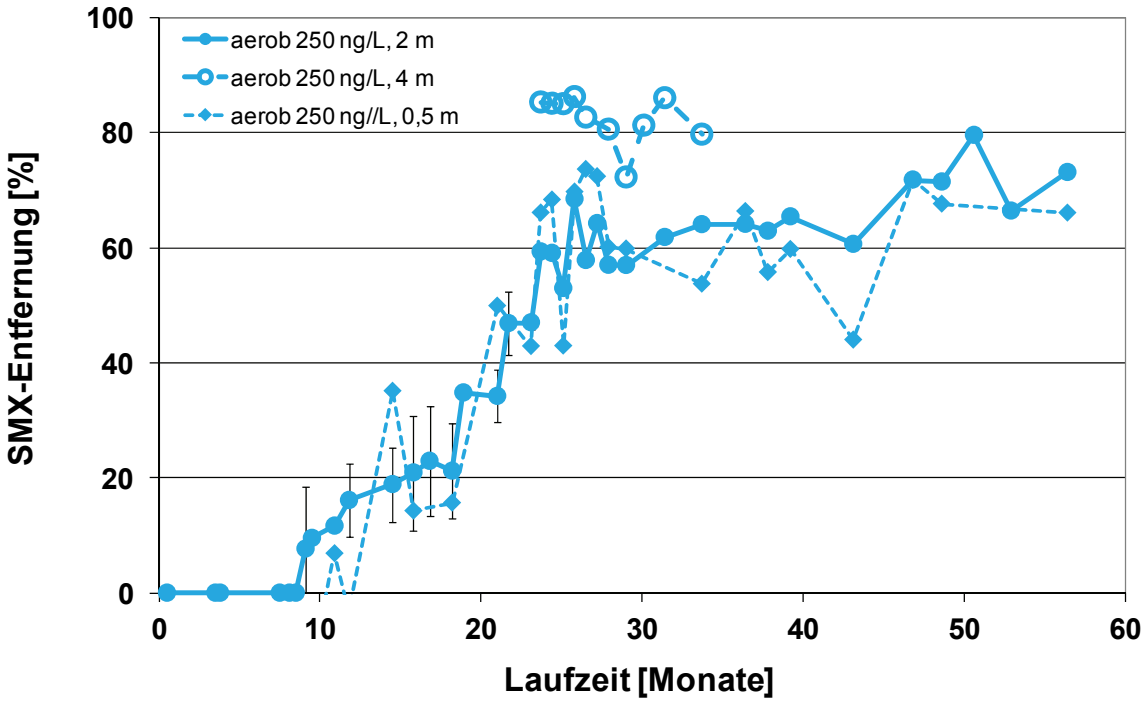

Abbildung 25: Verlauf der SMX-Entfernung in undotierten aeroben Laborsäulen. Monat 0-23 Betrieb von zwei gleichen Säulen parallel (dargestellt sind Mittelwerte der SMX-Entfernung in den Säulen A1 und A2 nach 2 m mit Standardabweichung als Fehlerbalken). Monat 24-34 Hintereinanderschaltung A2-A1 (Verlängerung der Fließstrecke auf 4 m, Entfernung nach 4 m dargestellt mit leeren Symbolen). Ab Monat 24 wurde nur eine Säule (A2) über 2 m betrieben. Zum Vergleich ist die Entfernung nach 0,5 m Säulenpassage aufgetragen (gestrichelt).

Eine Verlängerung der aeroben Fließstrecke auf 4 m und damit eine Verdopplung der Verweilzeit auf 28 Tage (erfolgte im Zeitraum 23. bis 43. Betriebsmonat) hatte einen weiteren Anstieg der Entfernungsleistung auf 85 ±2 % zur Folge. Hier wurden Ablaufkonzentrationen von 38 ±11 ng/L erzielt. Diese Konzentrationen liegen damit nahe der Bestimmungsgrenze der verwendeten Analytik (25 ng/L) und deutlich unterhalb einer hypothetischen Schwellenwertkonzentration, wie sie in der Literatur diskutiert wird (Schmidt et al. 1985; Hartig 2000; Grünheid et al. 2008). Da die

mikrobiologische Entfernung von Sulfamethoxazol für Konzentrationen von 0,23 ±0,08 µg/L nachgewiesen und die verbleibende Konzentration die Marke von 0,1 µg/L unterschritten wurde, kann eine Schwellenwertkonzentration von 0,3 µg/L für den Abbau der Substanz, wie sie von Grünheid et al. (2008) angenommen wurde, nicht bestätigt werden. Auch bei deutlich niedrigeren Konzentrationen findet unter aeroben Bedingungen noch ein mikrobiologischer Abbau statt.

Tabelle 10: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in aeroben Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration SMX (ng/L) in Oberflächenwasser nach Betriebsphasen (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung).

	aerobe Säulen A1/A2*			
Länge	2 m			4 m
Betriebszeit [Monate]	9-23	24-43	43-56	24-37
SMX_0 [ng/L]	318 ±62	202 ±58	275 ±106	240 ±59
SMX_{Ablauf} [ng/L]	abnehmend#	85 ±28	56 ±38	38 ±11
SMX Entfernung [%]	ansteigend#	61 ±3	72 ±3	85 ±2
Anzahl Probenahmen n	23	18	5	13

* von Monat 0-23 parallel betriebene Säulen, Monat 24-37 Hintereinanderschaltung (4 m), Monat 38-56 eine Säule

Angabe von Median ±mittlerer absoluter Abweichung nicht sinnvoll, da sich die SMX-Entfernung über diesen Zeitraum stark verändert

Unter anoxischen Bedingungen hingegen konnte auch nach 37 Monaten in der 2 m Laborsäule keine signifikante Abnahme der SMX-Konzentration verzeichnet werden (Abbildung 26). So verblieb die Ablaufkonzentration bei 228 ±68 ng/L (Tabelle 11). Durch Hintereinanderschaltung der beiden zuvor einzeln anoxisch beschickten Säulen und damit Verlängerung auf 4 m Bodenpassage war über 16 Monate ein deutlicher Anstieg der Entfernungsleistung zu beobachten, die sich um 55 % einpegelte. Durch eine weitere Verlängerung der Passage auf 6 m durch Voranschaltung einer vormals aerob beschickten Säule wurde mit 72 % die gleiche Entfernung erreicht wie in der entsprechenden Betriebsphase im aeroben Bereich nach 2 m. Mit Ablaufkonzentrationen von 83 ±16 bzw. 57 ±14 ng/L wurde eine ähnlich niedrige Konzentration wie im aeroben Betreib erreicht.

Damit konnte ein möglicher Schwellenwert, unterhalb dessen kein weiterer mikrobiologischer Abbau mehr erfolgt, wie ihn Rauch-Williams et al. (2010) für saure Pharmaka in der anoxischen Bodenpassage beobachten, hier ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der gezeigten Daten ist es vielmehr nicht auszuschließen, dass eine weitere Verlängerung der Bodenpassage bzw. eine weitere Absenkung des Redoxpotenzials zu noch niedrigeren Restkonzentrationen führen.

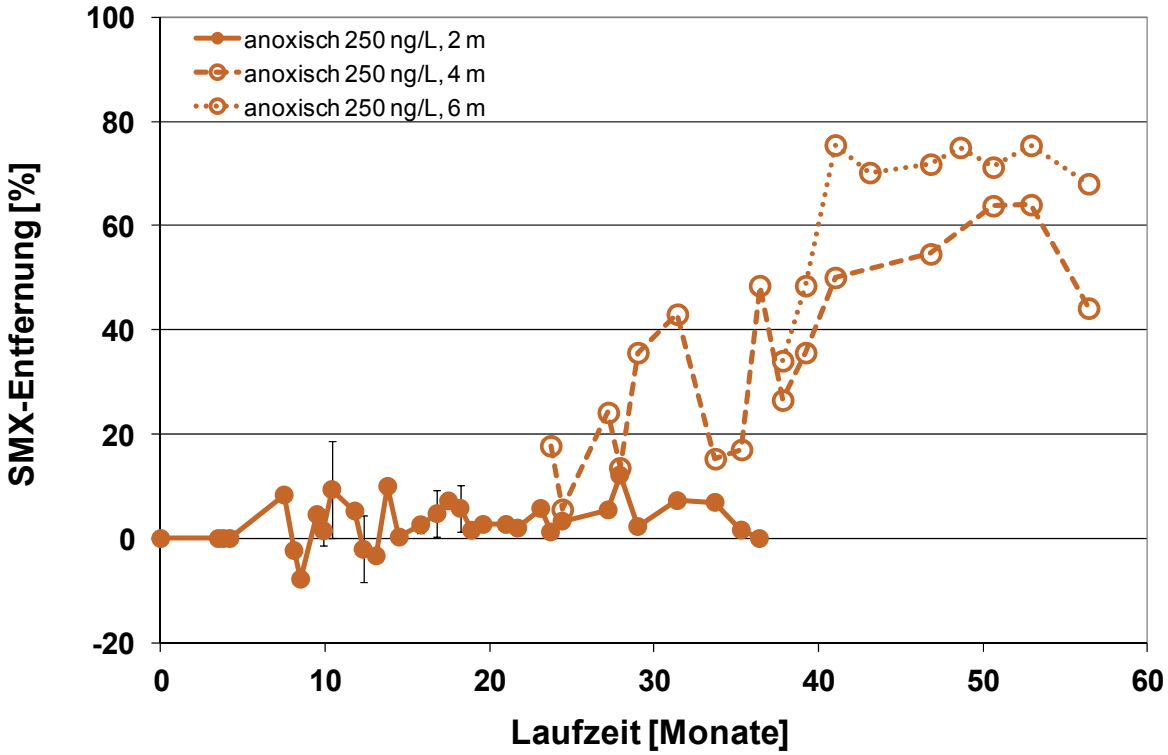

Abbildung 26: **Verlauf der SMX-Entfernung in undotierten anoxischen und anaeroben Laborsäulen. Monat 0-23 Betrieb von zwei gleichen Säulen parallel (D1 und D2, bei Parallelbetrieb Darstellung des Mittelwerts beider Säulen mit Standardabweichung), ab Monat 24 nur Säule D2 über 2 m. Monat 24-37 Hintereinanderschaltung D2-D1 (Verlängerung der Fließstrecke auf 4 m, dargestellt mit leeren Symbolen). Monat 38-56 Hintereinanderschaltung Säulen A1-D2-D1 (Verlängerung der Fließstrecke auf 6 m, Darstellung gepunktet).**

Tabelle 11: **SMX-Konzentrationen und -Entfernung in anoxischen Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration SMX (ng/L) in Oberflächenwasser nach Betriebsphasen (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung).**

	Anoxische Säulen D1/D2*			
Länge	2 m	4 m		6 m
Betriebszeit [Monate]	0-37	24-37	41-56	41-56
SMX_0 [ng/L]	234 ±78	172 ±84	192 ±52	
SMX_{Ablauf} [ng/L]	228 ±68	126 ±78	83 ±16	57 ±14
SMX Entfernung [%]	2,3 ±3,3	18 ±12	55 ±7	72 ±2
Anzahl Probenahmen n	37	9	5	7

* von Monat 0-23 parallel betriebene Säulen, Monat 24-37 Hintereinanderschaltung D2-D1 (4 m), Monat 38-56 Hintereinanderschaltung A1-D2-D1 (6 m), Säule A1 zuvor aerob beschickt

Die Zulaufkonzentration von Sulfamethoxazol wurde über 37 Monate Laufzeit nach 2 m auch im Ablauf der anoxischen Säulen wiedergefunden (Tabelle 11). Damit ist eine von Maskaoui und Zhou (2010) zur Diskussion gestellte Wirkung von Kolloiden als Senke für einige Pharmaka für SMX unter diesen Bedingungen hier nicht von Relevanz. Eine Bindung von SMX an Kolloide erfolgt demnach entweder vor und in der Säule in gleichem Maße oder ist für das ohnehin schlecht adsorbierbare

SMX nicht von Belang. Auch in den anderen Säulen war der Effekt ohne Bedeutung, wie ein Vergleich der SMX-Konzentrationen in Zu- und Ablauf während der Einlaufphase, in der noch keine SMX-Entfernung erfolgte, zeigt (siehe SMX-Messwerte in Anhang E.2.1).

4.3 SMX-Entfernung im µg/L-Bereich unter verschiedenen Redoxbedingungen

Die Entfernung in Laborsäulen mit einer Zulauf-Konzentration von im Median 3,7 ±1,3 µg/L und 2,3 ±1,3 µg/L SMX verlief signifikant anders als in den mit geringeren Konzentrationen im ng/L-Bereich beschickten Säulen (4.2). Die aerob beschickten Säulen wiesen bereits nach 8 Monaten Betriebszeit und 3 Monaten Aufdotierung mit SMX eine konstante Entfernungsrate von >92 % auf (Abbildung 27). Dies führte zu Ablaufkonzentrationen von 0,2 ±0,11 µg/L bzw. 0,1 ±0,08 µg/L (Tabelle 12) in den beiden aerob beschickten Säulen (B und C). Der weitere Verlauf der SMX-Entfernung bei verringerter Startkonzentration zeigt sich abhängig von der Konzentration an BDOC, der über die Konzentration der Biopolymere quantifiziert wird; dies wird in Abschnitt 4.8.2 dargestellt und diskutiert.

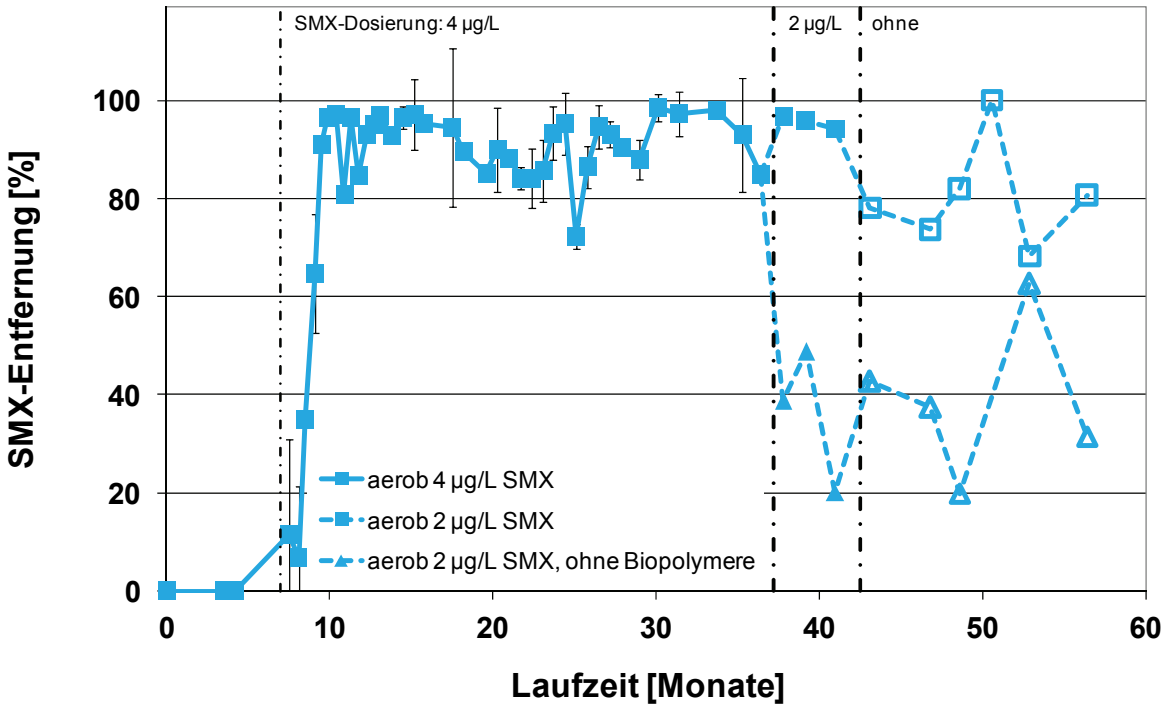

Abbildung 27: Verlauf der SMX-Entfernungsleistung in aeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX (Säulen B und C, von Monat 0-37 als Mittelwert beider Säulen mit Standardabweichung dargestellt). Monat 1-10 parallel und gleich betrieben. Ab Monat 11 hinter einander geschaltet, d.h. mit stark verringerter Biopolymer-Fracht in zweiter Säule B, Dosierung von SMX zu Beginn beider Säulen. Monat 7-37 Dosierung von 4 µg/L SMX. Monat 38-41 beschickt mit ca. 2 µg/L SMX (gestrichelte Linie, gefüllte Symbole). Monat 42-56 beschickt mit ca. 250 ng/L SMX (ohne Zudosierung, gestrichelte Linie, leere Symbole).

Die ausgesprochen kurze Zeitspanne zur Entwicklung der mikrobiologischen Abbaumechanismen innerhalb von 2 bis 3 Monaten deutet dabei auf einen direkten Abbauweg hin (vgl. 4.8.1).

Tabelle 12: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in einzelnen Betriebsphasen in aeroben Säulenexperimenten über 2 m mit aufdotierter SMX-Konzentration (ca. 4 µg/L).

	aerobe Säulen B/C					
Biopolymere	mit			ohne		
Betriebszeit [Monate]	9,5-37	38-41	42-56	9,5-37	38-41	42-56
SMX_0 [µg/L]	3,7 ±1,3	1,7 ±0,7	0,19 ±0,11	2,3 ±1,3	1,3 ±0,1	0,11 ±0,03
SMX_{Ablauf} [µg/L]	0,2 ±0,11	0,06 ±0,02	0,05 ±0,03	0,1 ±0,08	0,77 ±0,06	0,06 ±0,03
SMX Entfernung [%]	92 ±5	96 ±1	76 ±4	94 ±6	39 ±14	37 ±11
Anzahl Probenahmen n	33	3	6	34	3	6

Auch unter anoxischen und anaeroben Bedingungen konnte in Laborsäulen mit erhöhter SMX-Zulaufkonzentration eine nennenswerte Entfernung von 31 ±8 % bzw. 74 ±7 % nach 3 bzw. 11 Monaten Aufdotierung mit SMX beobachtet werden. Dadurch wurden anoxisch SMX-Konzentrationen von 2,4 ±0,75 µg/L und anaerob von 0,59 ±0,32 µg/L im Ablauf erreicht (Tabelle 13). Der Verlauf der SMX-Entfernung über die Zeit war hier (Abbildung 28) aber weniger konstant als unter aeroben Bedingungen (Abbildung 27). So stieg die Entfernungsleistung zwar auch innerhalb von drei Monaten nach Beginn der SMX-Dosierung stark auf ca. 40 % an, schwankte dann aber sowohl unter anoxischen als auch unter anaeroben Bedingungen recht stark (Abbildung 28). Anoxisch wurden dabei über 2 m Fließstrecke maximal 54 % und anaerob in 31 Monaten maximal 82 % Entfernung erreicht. Das erneute Absinken der Entfernungsleistung im Anaeroben spiegelt verringerte SMX-Dosierung aufgrund eines Pumpendefekts wider; im Anschluss wurde aber die 70 %-Marke wieder erreicht (Abbildung 28). Eine Hintereinanderschaltung der Säulen (4 m) und erneute Dosierung von SMX führte mit 82 ±6 % zu einer im Median etwas höheren Entfernung von SMX unter, wie Abbildung 23 zeigt, tieferen anaeroben Bedingungen unterhalb des Nitrat reduzierenden Bereichs und bei Fehlen eines Großteils des BDOC (vgl. Abschnitt 4.7.1).

Tabelle 13: SMX-Konzentrationen und -Entfernung in einzelnen Betriebsphasen in anoxischen und anaeroben Säulenexperimenten über 2 m mit aufdotierter SMX-Konzentration (ca. 4 µg/L).

	anoxische / anaerobe Säulen E/F					
Redoxmilieu	anoxisch		anaerob			anaerob, ohne Biopolymere
Betriebszeit [Monate]	7,5-9,5	10-23	7,5-9,5	10-17	18-25	24-31
SMX_0 [µg/L]	4,9 ±0,7	3,6 ±1	4,0 ±0,29	3,8 ±0,88	2,4 ±0,59	2,4 ±1,3
SMX_{Ablauf} [µg/L]	sinkend[#]	2,4 ±0,75	sinkend[#]	2,5 ±0,51	0,59 ±0,32	0,31 ±0,38
SMX Entfernung [%]	stark ansteigend[#]	31 ±8	stark ansteigend[#]	37 ±7	74 ±7	82 ±6
Anzahl Probenahmen n	3	12	2	11	5	8

[#] Angabe von Median ±mittlerer absoluter Abweichung nicht sinnvoll, da sich die SMX-Entfernung über diesen Zeitraum stark verändert

Eine weitere Auswertung von Daten über Betriebsmonat 31 hinaus konnte für die anaerobe Säulenkombination nicht erfolgen, da Probleme mit der Dosierung von SMX die Ergebnisse unbrauchbar machten.

Die gefundene aerobe Entfernungsleistung liegt in der gleichen Höhe wie bei Jekel und Grünheid (2008), aber deutlich über den 50 %, die Teerlink et al. (2012) in Laborsäulen mit Abwasser fanden. Die von anderen Autoren festgestellte Persistenz (Hartig 2000; Schmidt et al. 2004b; Kuhlmann et al. 2006) unter aeroben Bedingungen hingegen muss bezweifelt werden und kann in ungenügenden Betriebszeiten oder anderen experimentellen Parametern ihre Ursache haben. Die effektivere Entfernung von µg/L-Konzentrationen des Sulfamethoxazol unter aeroben Bedingungen gegenüber anoxischen bestätigt die Ergebnisse einer vorangegangenen Studie, in der 95 % Entfernung im aeroben und 60 % im anoxischen verzeichnet wurden (Jekel und Grünheid 2007). Allerdings scheint der längere Betrieb der Laborsäulen in der vorliegenden Studie auch anoxisch zu höheren Entfernungsleistungen zu führen. Dies betont die Wichtigkeit von Langzeitstudien.

Weiter zeigen die beschriebenen Experimente, dass die SMX-Entfernungsrate, während sie vom Aeroben zum Anoxischen geringer wird, wieder ansteigt, wenn das Redoxpotenzial weiter in anaerobe Bereiche absinkt. Daher ist es von besonderer Wichtigkeit, klar zwischen den verschiedenen reduzierenden Redoxmilieus zu unterscheiden.

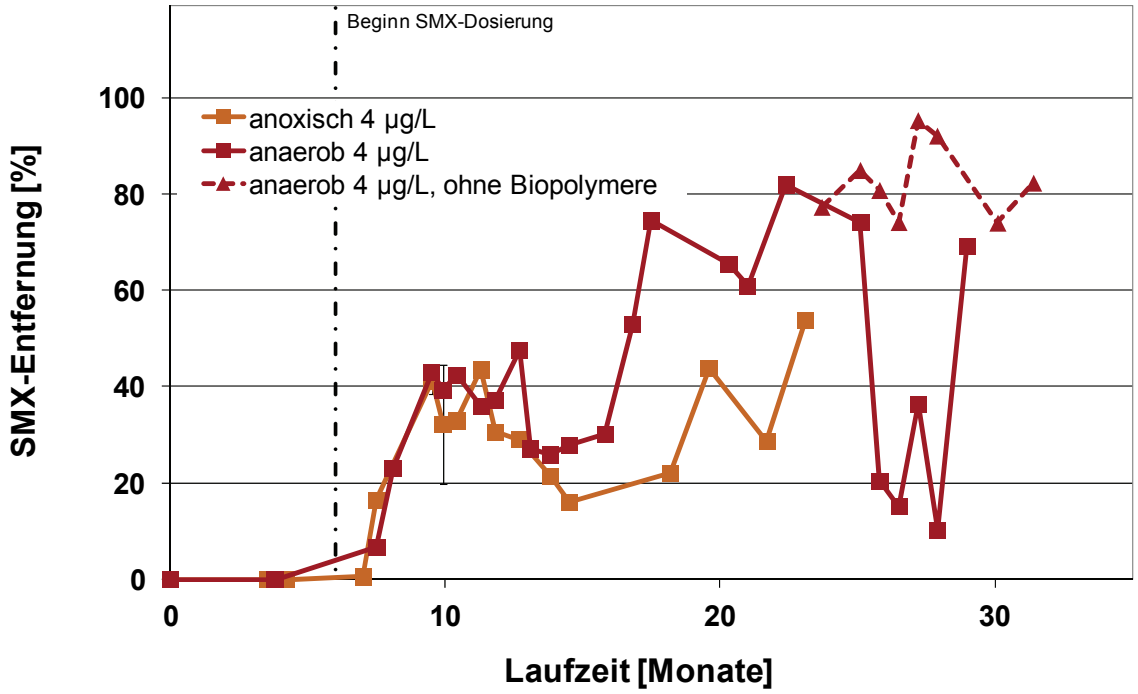

Abbildung 28: Verlauf der SMX-Entfernungsleistung in anoxischen und anaeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX über 2 m (Säule E anoxisch, Säule F anaerob). Monat 24-31 Säule F und E (4 m) hintereinander geschaltet, d.h. mit stark verringerter Biopolymer-Fracht in zweiter Säule E, Dosierung von SMX zu Beginn beider Säulen.

Die auf Grundlage einer vorangegangenen Studie an Laborsäulen mit SMX im µg/L-Bereich vorgeschlagene Schwellenwertkonzentration (Grünheid et al. 2008), unterhalb der keine Entfernung des SMX mehr erfolgt, kann mithilfe der vorliegenden Daten nicht bestätigt werden, da

Restkonzentrationen deutlich unter 100 ng/L erreicht werden. So liegt es nahe, dass dort eher eine ungenügende Adaptionszeit denn eine Schwellenwertkonzentration die Ursache der ausbleibenden Entfernung war (siehe auch 4.9).

4.4 Einfluss der Startkonzentration

Da es bereits erste Hinweise auf einen Einfluss der Ausgangskonzentration auf die Transformation von Spurenstoffen gibt (Jannasch 1967; Boethling und Alexander 1979a) (vgl. 2.3.3), die möglicherweise auch Unterschiede zwischen Feld- und Laboruntersuchungen erklären, wurde die SMX-Konzentration in der Langzeitstudie der vorliegenden Arbeit variiert. Dementsprechend wurden die vergleichenden Experimente einerseits bei der Hintergrundkonzentration von 0,23 ±0,08 µg/L SMX (vgl.4.2), wie sie in Berliner Oberflächengewässern herrscht, und andererseits mit einer ca. 20-fach erhöhten Konzentration von 3,7 ±1,3 µg/L bzw. 2,3 ±1,3 µg/L (vgl. 4.3), die die Vorgehensweise vorangegangener Studien widerspiegelt (Jekel und Grünheid 2007; Grünheid et al. 2008), durchgeführt.

Ein Vergleich der Daten der aufdotierten Säulen (Abschnitt 4.3) mit jenen der mit geringer Konzentration betriebenen Säulen (Abschnitt 4.2) impliziert, dass erhöhte Sulfamethoxazol-Konzentrationen die Etablierung der zum SMX-Abbau befähigten Biomasse fördern. So ist die erforderliche Adaptionszeit der Mikrobiozönose, wie Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen, bei der erhöhten Substrat-Konzentration in Form von SMX sowohl aerob als auch anoxisch und anaerob deutlich verkürzt auf 3 Monate und die relative Entfernung ist größer als bei geringeren Konzentrationen des Zielstoffs. Die verbleibende Restkonzentration lag für Bodensäulen mit Startkonzentrationen von 231 ±76 ng/L bei 38 ±11 ng/L. Für Säulen mit höheren Startkonzentrationen wurde ein ähnliches Niveau (60 bis 200 ng/L) erreicht.

Bei den erhöhten Konzentrationen erlaubten auch die – bei Betrachtung der Experimente bei Hintergrundkonzentration (4.2) scheinbar weniger geeigneten – anoxischen und anaeroben Bedingungen die Entfernung von Sulfamethoxazol in erheblichen Anteilen bereits nach kurzer Laufzeit. Aerob wurde allerdings schnell nahezu vollständige Entfernung erreicht, während anoxisch die Leistung der Mikrobiozönose in dieser Hinsicht über die Zeit weiter zunahm. Gründe dafür können in der langsameren Entwicklung der Biomasse unter anoxischen Bedingungen oder aber in der weitergehenden Verringerung des Redoxpotenzials gelegen haben. Bei Hintergrundkonzentration betriebene Säulen erreichten im Anoxischen eine mit aufdotierten Säulen vergleichbare Entfernungsrate nur bei deutlich (auf 4 bzw.6 m) verlängerter Fließstrecke.

Auffällig bei der Betrachtung des anaeroben Abbaus bei erhöhter Konzentration (vgl. Abbildung 28) ist die kurzzeitig auf teilweise deutlich unter 40 % abgesunkene Entfernungsleistung im Zeitraum Monat 26 bis 28. Diese fiel zusammen mit einer aufgrund technischer Schwierigkeiten auf die Hälfte verringerten SMX-Dosierung von nur 1,8 ±0,4 µg/L SMX (im Vergleich zu ansonsten 3,7 ±0,9 µg/L). Die verbleibende Restkonzentration nach Entfernung war zwar geringer als zuvor und sank auf 1,3 ±0,5 µg/L gegenüber 2,3 ±0,9 µg/L, die absolute Entfernung von SMX fiel damit jedoch ebenfalls

geringer aus. Dieser Effekt weist auf einen spezifischen Transformationsweg für SMX hin, da die mikrobielle Gemeinschaft nicht einfach weiter eine bestimmte Menge SMX verwertete, sondern sich offensichtlich zunächst an die neuen Bedingungen anpassen musste, was in einer verringerten Entfernungsleistung resultierte.

Folgt man den Erkenntnissen von Langenheder und Prosser (2008), so ist es typisch für mikrobielle Gemeinschaften, dass ihre Zusammensetzung hinsichtlich spezifischer Taxa, die zur Entfernung eines bestimmten Substrats befähigt sind, von der Verfügbarkeit dieses Substrats abhängt. In Experimenten zur Auswirkung unterschiedlicher Benzoat-Konzentrationen auf die Diversität heterotropher Bodenbakterien ermittelten die Autoren einen klaren Zusammenhang zwischen Substrat-Konzentration und mikrobieller Diversität. Geringe Konzentrationen führten zum Auftreten anderer Taxa als hohe Konzentrationen und auch für mittlere Konzentrationen wurden spezifische Taxa nachgewiesen. Ein entsprechendes Verhalten kann die Erklärung für unterschiedliche Entfernungsleistungen (4.2, 4.3), abweichende Adaptionszeiten (4.8) und variierende Kinetiken (4.6) hinsichtlich der SMX-Transformation bei unterschiedlichen eingesetzten Startkonzentrationen des Antibiotikums liefern.

Auch Wiese et al. (2011) fanden in Felduntersuchungen am Uferfiltrationsstandort Tegel eine Konzentrationsabhängigkeit der SMX-Entfernung. So war in ihrer Studie bei Ausgangswerten von 200 und 500 ng/L eine Entfernung feststellbar, bei Konzentrationen um 120 ng/L am Standort Wannsee war dagegen keine Entfernbarkeit zu verzeichnen. Hier ist allerdings die Konzentration nicht zweifelsfrei als allein ausschlaggebender Parameter zu identifizieren, da unterschiedliche Standorte miteinander verglichen wurden und so auch andere Einflussfaktoren oder Umweltbedingungen von Bedeutung sein können.

Auch Hartig und Jekel (2001a) fanden ein konzentrationsabhängig unterschiedliches Verhalten von Sulfamethoxazol unter verschiedenen Redoxbedingungen. Allerdings ließen sich dort bei einer Dosierung von 30 bis 100 µg/L SMX im Kreislauf aerob 95 % entfernen, während bei 2 mg/L keine Entfernung stattfand. Anaerob wurde in diesem hohen Bereich eine 100-prozentige Entfernung festgestellt.

Xu et al. (2011) beschreiben im Gegensatz dazu, dass die mikrobiologische Transformation von SMX nicht von der Ausgangskonzentration an SMX abhängig sei. Allerdings beziehen sie sich auf vereinfachte Abbau-Experimente nach OECD 308, die darüber hinaus ausschließlich mit Konzentrationen im mg/L-Bereich durchgeführt wurden. Diese Konzentrationen unterscheiden sich stark von jenen im Feld und die Experimente geben damit, im Gegensatz zu den in dieser Studie durchgeführten, keine Hinweise auf die Vorgänge während der realen Bodenpassage.

Entsprechend verweisen Shehata und Marr (1971) darauf, dass bei geringen Konzentrationen die Wachstumsrate der Population direkt proportional zur Konzentration verschiedener Nährstoffe bzw. Substrate sei, während bei hohen Konzentrationen keine Abhängigkeit mehr zu bestehen scheine. Dies zeigten sie in ihren Experimenten und schlussfolgerten, dass die Wachstumsrate

möglicherweise von mehreren parallelen Prozessen bestimmt wird und dass die Enzymaffinität, die diese Prozesse katalysiert, unterschiedlich ist. So würde bei geringen Konzentrationen des Substrats nur das Enzym mit der höchsten Affinität signifikant zur Reaktion beitragen, während bei höheren Konzentrationen auch andere Enzyme wirken. Hier bleibt allerdings die Frage offen, wo die Grenze zwischen geringen und hohen Konzentrationen in Bezug auf SMX zu ziehen ist. Diese Frage wird in der verfügbaren Literatur nicht beantwortet und die vorliegende Arbeit kann dies insofern nicht leisten, als anoxisch bzw. anaerob sowohl in Experimenten im ng/L- als auch im µg/L-Bereich eine ähnliche langsame Entwicklung der Entfernungskapazität für Sulfamethoxazol festzustellen ist.

Zweifelsfrei feststellbar ist der erhebliche Einfluss der gewählten Startkonzentration auf die Entfernung von Sulfamethoxazol unter den verschiedenen Redoxbedingungen. Vor diesem Hintergrund muss auch die Aussagekraft anderer Studien hinterfragt werden (vgl. Kapitel 7).

4.5 Einfluss des Redoxmilieus

Auf den Einfluss des Redoxmilieus wurde in den vorangegangenen Kapiteln bei der Betrachtung der SMX-Entfernung bei verschiedenen Startkonzentrationen bereits eingegangen. So wurde in den durchgeführten Untersuchungen festgestellt, dass SMX in Laborsäulen aerob weitergehend entfernt wird und sich auch die Entfernungskapazität schneller entwickelt als unter anoxischen Bedingungen. Bei hinreichender Länge der Bodenpassage bzw. Aufenthaltszeit kann im Bereich der Hintergrundkonzentration von SMX anoxisch annähernd die gleiche Entfernung erreicht werden wie aerob (Abbildung 29). Die Entfernung im Anoxischen wird, wie die Untersuchungen an aufdotierten Säulen zeigen, mit dem Sinken des Redoxpotenzials in tiefere anoxische bzw. anaerobe Bereiche gesteigert und erreicht auch in diesem Konzentrationsbereich nahezu die Höhe, die unter aeroben Bedingungen ermittelt wurde (Abbildung 29).

Damit erweist sich neben der Startkonzentration das herrschende Redoxpotenzial als Parameter mit dem größten Einfluss auf die Entfernbarkeit von Sulfamethoxazol. Die mikrobiologische SMX-Entfernung ist also, wie schon Storck et al. (2010) betonen, eindeutig redoxsensitiv. Dieser Sachverhalt wurde auch schon für andere Pharmaka beobachtet (Massmann et al. 2008a). Anhand von SMX wird damit die Wichtigkeit von Untersuchungen zum Verhalten von Spurenstoffen unter unterschiedlichen Redoxbedingungen (Jurado et al. 2012; Lapworth et al. 2012) bestätigt. Lapworth et al. (2012) weisen auf die große Bedeutung variierender Redoxbedingungen hin, die zu einer zusätzlichen Limitierung der geringen Bioaktivität im Grundwasserleiter führen können. So kann die starke Redoxsensitivität auch zur der nicht seltenen Einschätzung (Lapworth et al. 2012) führen, SMX sei weitgehend persistent gegenüber biologischem Abbau.

Demgemäß bezeichnen Schmidt et al. (2007) das Redoxpotenzial als die chemische Master-Variable in Bezug auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen und schreiben ihm einen größeren Effekt auf die Entfernung von SMX zu als der Verweilzeit des Wassers im Untergrund. Diese Aussage ist aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit insofern einzuschränken, als sowohl im Feld als

auch und insbesondere unter Laborbedingungen, wie oben gezeigt wurde (vgl. Abschnitt 4.2), eine gewisse Verweilzeit erforderlich ist, um niedrige Redoxbedingungen zu erreichen.

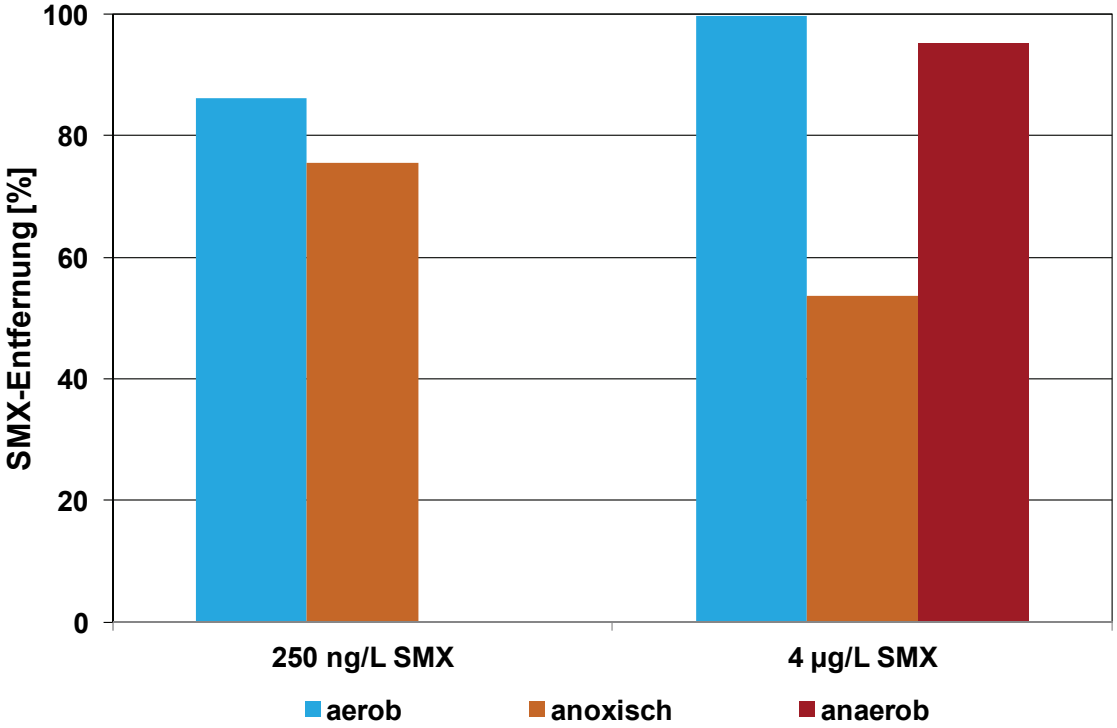

Abbildung 29: Über 56 Monate Betriebszeit maximal erreichte Entfernung von Sulfamethoxazol in Laborsäulen bei 250 ng/L (aerob über 4 m, anoxisch über 6 m) bzw. 4 µg/L SMX-Startkonzentration (über 2 m) nach Redoxbereichen.

Die Studien von Hartig (2000) und Schmidt et al. (2007) zeigen für Feldstandorte im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit eine bessere SMX-Entfernung unter anaeroben Bedingungen. So beobachteten Schmidt et al. (2007) unter anoxischen und anaeroben Bedingungen vollständige, sowie 25-prozentige unter aeroben und ca. 30-prozentige Entfernung von SMX unter suboxischen Bedingungen. In der genannten Studie werden allerdings verschiedene reale Standorte miteinander verglichen, so dass neben den Redoxbedingungen weitere Einflussfaktoren in Betracht kommen können. Damit wäre die Abweichung zu den ermittelten Entfernungen im Langzeitexperiment dieser Arbeit erklärbar.

Wiese et al. (2011) beschreiben die SMX-Entfernung so auch nicht nur als redoxsensitiv, sondern darüber hinaus als standortspezifisch und zeitabhängig. Ihren Ergebnissen zufolge steigt die Entfernung mit sinkendem Redoxpotenzial und sie messen 31 bis 41 % im aeroben, 40 bis 47 % im denitrifizierenden, 74 bis 77 % im Mangan reduzierenden und 86 bis 89 % SMX-Entfernung im Eisen reduzierenden Bereich (Wiese et al. 2011). Die niedrigen Werte für die aerobe Entfernung von SMX sind hier (Wiese et al. 2011) unter Umständen der deutlich kürzeren Aufenthaltszeit, die diesen Daten verglichen mit den anaeroben zugrunde lag, geschuldet. Groß-Wittke et al. (2010) weisen zudem darauf hin, dass insbesondere die Verweilzeit im aeroben Bereich bei der Uferfiltration sehr gering ausfallen kann. Die bessere Entfernung mit sinkendem Redoxpotenzial kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur für den anoxischen und anaeroben Bereich bestätigt werden. Im Aeroben

wurden hingegen, wie oben gezeigt, ebenfalls sehr gute Entfernungsraten (besser als im Nitrat reduzierenden) bestimmt.

Auch laut Gnirss et al. (2008) zeigt Sulfamethoxazol mit 76 % im Mangan reduzierendem, 85 % im Eisen reduzierenden und 36 % im Nitrat reduzierenden Bereich eine deutlich bessere Entfernung unter reduzierenden Bedingungen. Die festgestellte moderate Entfernbarkeit (32 %) im aeroben führen die Autoren darauf zurück, dass möglicherweise zeitlich und räumlich begrenzt reduktive Bedingungen auch bei der aeroben Infiltration herrschen. Dies würde die Abweichung der Entfernungsleistung im Aeroben in der vorliegenden Studie erklären. Geht man davon aus, dass solche Mikromilieus im Feld deutlich häufiger anzutreffen sind als in Laborsäulen, lässt diese Analyse weiterhin den Schluss zu, dass Laborsäulen eine zuverlässigere Methodik zur Einschätzung des Verhaltens unter rein aeroben Bedingungen bieten.

Weiter ist zu beachten, dass die sich entlang der Infiltrationsstrecke ausbildenden Redoxbereiche ineinander übergehen, da das infiltrierte Wasser aus dem Tegeler See neben gelöstem und partikulärem organischen Material Sauerstoff, Nitrat, Mangan, Eisen und Sulfat enthält. Auf diese Weise entstehen Übergangsbereiche unbekannter Länge insbesondere am Beginn von Säulenexperimenten, deren Bedeutung für das Redoxpotenzial und die Bewertung der Ergebnisse bei Barbieri et al. (2011) diskutiert wird. So wird es als schwierig erkannt, genau einzuordnen, welcher Redoxbereich an jeder Position der Säule vorherrscht, womit die Interpretation der Entfernungsraten des Zielstoffs komplex wird. Die aus diesem Grunde im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Probenahmen über der Säulenlänge, die die Erstellung von Filterprofilen für die einzelnen Parameter wie O_2, NO_3^--N, DOC, sowie SMX ermöglichen (vgl. Abbildung 22, Abbildung 23, Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 40), beheben diese Schwäche üblicher Laborsäulensysteme. Allerdings ist zu beachten, dass auch hier die Probenahmen nur alle 0,5 m stattfanden und die Bedingungen anhand der zuvor beschriebenen Indikatorparameter benannt werden.

Sowohl den zitierten Ergebnissen aus der verfügbaren Literatur als auch den eigenen Ergebnissen dieser Arbeit ist gemein, dass unter Eisen reduzierenden Bedingungen eine sehr gute SMX-Entfernung von > 85 % erreicht wird. Ein Grund kann darin liegen, dass die Eisen reduzierenden Mikroorganismen in diesem Milieu den höchsten Beitrag zur Umsetzung des organischen Kohlenstoffs leisten, wie es Murphy und Schramke (1998) für einen Grundwasserleiter in den USA beschreiben. Weiterhin stellen diese Autoren dar, dass der Übergangsbereich zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen im Grundwasser eine breite Auswahl an terminalen Elektronenakzeptoren bietet, weshalb hier auch die größte Vielfalt kultivierbarer Mikroorganismen mit den höchsten Respirationsraten zu finden sei. Diese Beobachtung bestätigt sich auch beim Blick auf die DOC-Entfernung in den Experimenten der vorliegenden Arbeit, die in den anoxischen bzw. anaeroben Säulen nach mäßigem Beginn erst nach ca. 2 m, also bei weiterem Absinken des Redoxpotenzials, deutlich ansteigt (vgl. Abbildung 40). So kann auch erklärt werden, warum die Entfernung des SMX in der anoxischen und bei Hintergrundkonzentration betriebenen Säule erst bei

Verlängerung auf 4 m, also bei Erreichen tieferer Redoxbedingungen, einsetzt. Die Entwicklung des Redoxmilieus von aerob zu anoxisch während der Bodenpassage kann damit die mikrobiologische Entfernung redox-sensitiver Pharmaka positiv beeinflussen. Dies stellt auch die Besonderheit der Bodenpassage dar, die als einziger Aufbereitungsprozess sowohl aerobe als auch anoxische Bedingungen bietet (Maeng et al. 2011).

Von Mohatt et al. (2011) gefundene Redoxreaktionen von SMX mit Fe(II), welches durch mikrobielle Fe(III)-Reduktion aus der Bodenmatrix entstanden ist, scheinen hier keinen entscheidenden Beitrag zur Entfernung des Sulfamethoxazols zu leisten. Dieser Schluss ist zumindest für Laborsäulen zu ziehen, da aufgrund der Verwendung von technischem Sand so gut wie kein festes Fe(III) vorliegt, die Entfernung von Sulfamethoxazol aber trotzdem mehr als 85 % erreicht.

4.5.1 Wechsel des Redoxmilieus

Unterschiedliche Folgen von Redoxzonen in der Natur sowie das Auftreten von Mikromilieus und auftretende Schichtungen, wie sie oben bereits beschrieben wurden (Abschnitt 2.2.3), können zu einem plötzlichen Wechsel des Redoxzustands auf der Fließstrecke des Wassers führen. Dies wurde anhand einer zunächst über 37 Monate aerob beschickten Säule, die schließlich auf anoxische Beschickung umgestellt wurde, simuliert. Die SMX-Entfernung sank dadurch von den aerob erreichten 64 % zunächst stark auf unter 20 % ab, erlangte aber innerhalb von nur fünf Monaten das vorangegangene Niveau (Abbildung 30). Es zeigt sich also, dass die mikrobielle Gemeinschaft in der Lage war, sich an die veränderten Bedingungen anzupassen (siehe auch Abschnitt 4.8 Adaption).

Bemerkenswert ist die kurze Adaptionszeit nach der bei vorangegangener aerober Besiedlung mit Mikroorganismen auch anoxisch auf nur 2 m Bodenpassage eine Entfernung von 60 % erreicht wurde. In den von Beginn an anoxisch beschickten Säulen wurde hingegen über 37 Monate keine Entfernung nach 2 m Passage festgestellt und auch über 4 m nahm die Entwicklung einer Entfernungsleistung von ca. 60 % mehr als ein weiteres Jahr in Anspruch (siehe Abschnitt 4.2, Abbildung 26).

Wie oben bereits beschrieben (vgl. 4.1) sinkt das Redoxpotenzial auch in den aerob beschickten Säulen über die Fließstrecke weiter ab, so dass sich die Säulen unter Umständen bereits im für die Entwicklung einer vielfältigen Mikrobiologie vorteilhaften Übergangsbereich (Murphy und Schramke 1998) befinden. Wird nun durch Umstellung auf anoxische Beschickung das Potenzial weiter gesenkt sind bereits die geeigneten Spezialisten vorhanden, die unter diesen Bedingungen sofort ein starkes Biomasse-Wachstum zeigen können. Dieser Übergangsbereich war jedoch anhand anderer Parameter wie Nitratstickstoff und DOC nicht nachzuweisen. Es zeigte sich in der Säule mit Milieuwechsel kein signifikant unterschiedlicher Verlauf dieser Parameter über der Säulenlänge gegenüber den von Beginn an anoxisch beschickten Säulen (vgl. Abbildung 59 und Abbildung 60 in Anhang D).

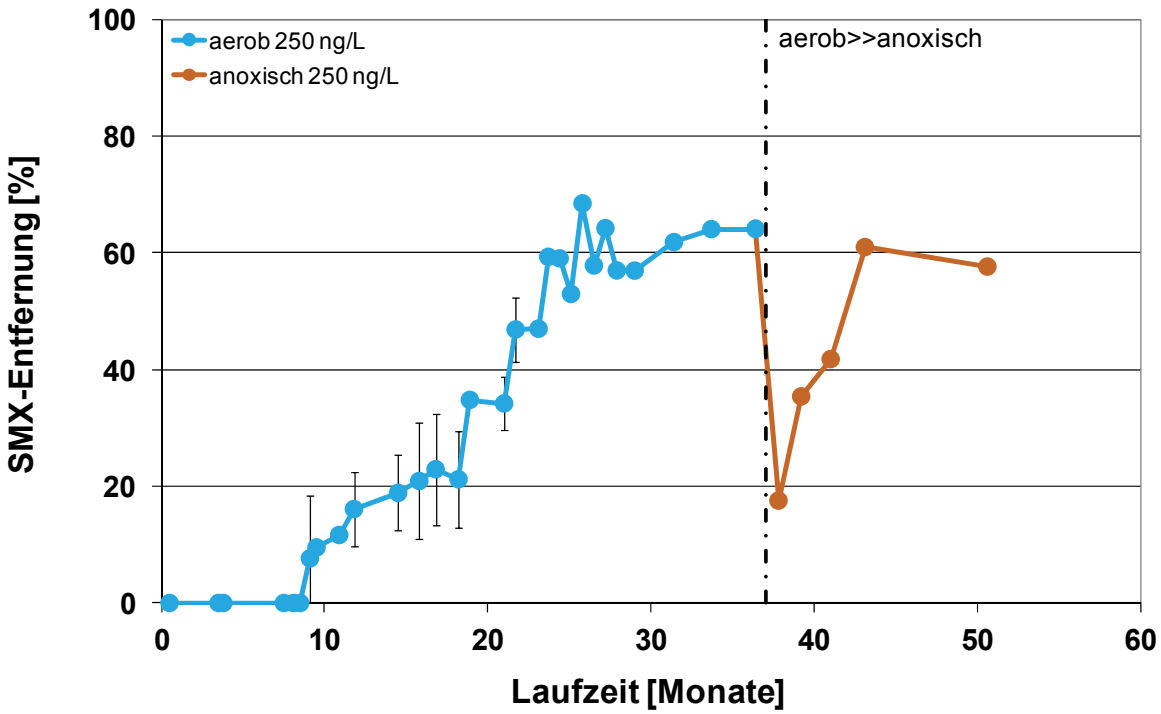

Abbildung 30: SMX-Entfernung bei Wechsel des Redoxmilieus in einer Laborsäule von 2 m Länge. Aerober Betrieb über 37 Monate, dann anoxische Beschickung (Monat 0-23 Mittel Säulen A1/A2, Monat 23-37 Säule A2, ab Monat 38 Säule A1).

Der Wechsel des Redoxmilieus wirkte sich hier hinsichtlich der schnelleren Entwicklung einer guten Entfernungsleistung für SMX im anoxischen positiv aus. Auch für natürliche Bedingungen wird dies von Reineke (2001) so eingeschätzt. Eine gute Abbaubarkeit von Xenobiotika wird dort auf den Wechsel von Redoxbedingungen im Untergrund zurückgeführt, die zu unterschiedlichen angesiedelten Mikroorganismen, verschiedenen wirkenden Enzymen und weiteren speziellen Bedingungen in den Übergangsbereichen führen.

4.6 Kinetik der SMX-Entfernung

Die Kinetik der SMX-Entfernung wurde durch Messung der SMX-Konzentration in unterschiedlichen Höhen der Fließstrecke verfolgt. Es erfolgte die Darstellung als relative Restkonzentration von SMX über der Säulenhöhe und der Verweilzeit (Abbildung 31 und Abbildung 32) für die Betriebszeiträume, für die ein stationärer Zustand bezüglich der SMX-Entfernung erreicht wurde (siehe auch 4.2 und 4.3). In den folgenden Abbildungen werden dazu jeweils Medianwerte für jede Säulenhöhe aus n Probenahmen dargestellt.

In Laborsäulen, welche aerob bei Hintergrundkonzentration von 0,23 ±0,08 µg/L SMX beschickt wurden, wurden bereits in den ersten 0,5 m 62 % der SMX-Startkonzentration entfernt (Abbildung 31). Auf der verbleibenden Fließstrecke der ersten Säule bis 2 m fand keine weitere Entfernung statt. Der Grund für diese ausbleibende weitere Entfernung ist nicht klar, sie ist jedoch nicht auf Sauerstoffmangel zurückzuführen, da nach 0,5 m Bodenpassage noch knapp 6 mg/L und auch nach 2 m noch 4 mg/L Sauerstoff vorhanden waren (Abbildung 22). Die Existenz einer Schwellenwertkonzentration für den aeroben Abbau scheint ebenfalls unwahrscheinlich, da bei

erhöhter SMX-Konzentration von 1,7 µg/L bereits nach 0,5 m Passage eine geringere SMX-Konzentration als die hier vorliegende erreicht wurde (vgl. Tabelle 36 in Anhang E.2.1). Eine weitergehende Entfernung erfolgte im weiteren Verlauf der Passage, nach der weitere 22 % weniger SMX detektiert werden konnten. Diese ging einher mit einer deutlich ansteigenden Sauerstoffzehrung in diesem Säulenbereich (Abbildung 22) und einer hier einsetzenden Denitrifizierung (Abbildung 23), was darauf schließen lässt, dass zwischen 0,5 und 2 m Fließstrecke mit sinkendem Redoxpotenzial ein Populationswechsel von aeroben Mikroorganismen hin zu einer vielfältigeren anoxischen mikrobiologischen Gemeinschaft erfolgte. Diese veränderte Besiedlung ist dann ebenfalls zur ab 2 m Fließstrecke erfolgenden mikrobiologischen Transformation von Sulfamethoxazol befähigt.

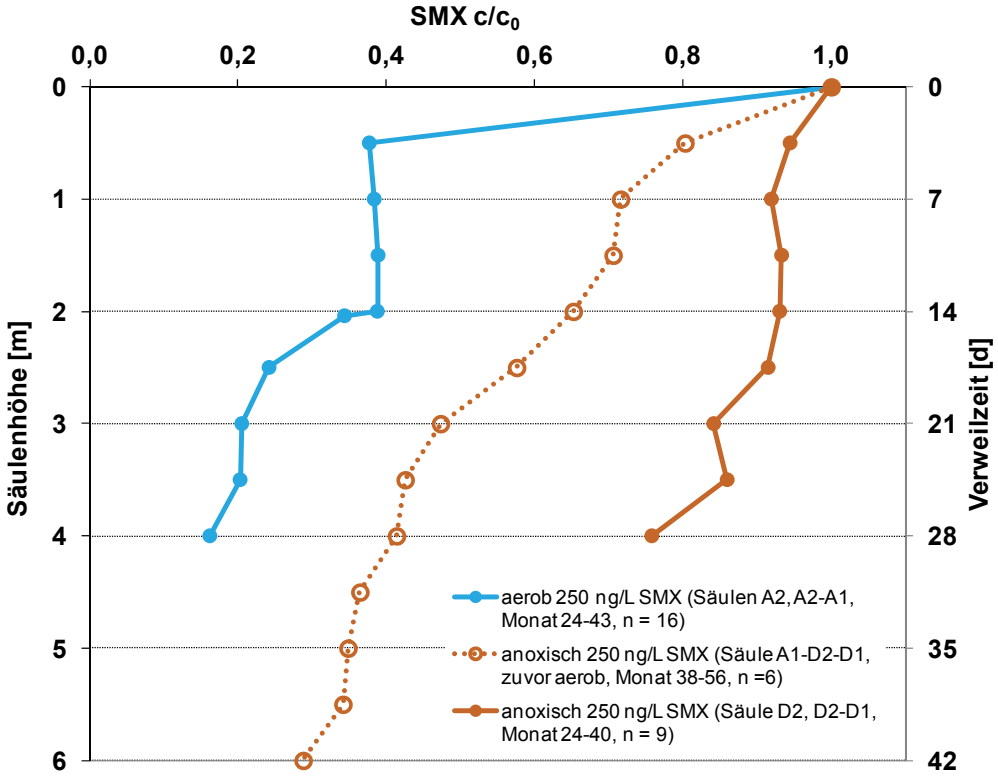

Abbildung 31: SMX-Entfernungskinetik in Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration. Relative SMX-Konzentration über Säulenhöhe und Verweilzeit (Medianwerte aus n Probenahmen in Zeiträume mit konstanter Entfernung, wie in Abschnitt 4.2 dargestellt).

Anoxisch erfolgte bei Oberflächenwasser mit 0,23 ±0,08 µg/L SMX über 2 m keine signifikante Entfernung in 40 Betriebsmonaten. Im weiteren Verlauf wurden über 2 m kontinuierlich insgesamt 24 % SMX entfernt (Abbildung 31). Im Gegensatz dazu fand eine deutlich bessere Entfernung statt, wenn eine zuvor aerob betriebene Säule davor geschaltet wurde (vgl. Abschnitt 4.5.1). Hier wurden bereits im ersten Meter 30 % SMX entfernt. Der Verlauf der relativen Restkonzentration über die weiteren 5 m ist näherungsweise linear und nach 6 m wurde eine Entfernung von 72 % erreicht, die in der Größenordnung dessen liegt, was im Aeroben über 4 m erzielt wurde.

Bei einer erhöhten SMX-Startkonzentration von 3,7 ±1,3 µg/L war unter aeroben Bedingungen ein ähnlicher Verlauf wie beim Betrieb mit der Hintergrundkonzentration festzustellen. So fand der Großteil der Entfernung auch hier bereits in den ersten 0,5 m der Bodenpassage statt. Allerdings

wurden mit einer Ablaufkonzentration von 0,2 ±0,11 µg/L bereits rund 95 % des SMX transformiert. Der Verlauf in der zweiten Säule mit verringerter BDOC-Konzentration unterscheidet sich davon nicht signifikant (Abbildung 32).

Während die SMX-Entfernung unter anaeroben Bedingungen erst nach ca. 7 bis 10 d (1,0 bis 1,5 m) der Bodenpassage einsetzte, was auf das sinkende Redoxpotenzial, wie in Abbildung 23 anhand des Nitratstickstoffs gezeigt, zurückzuführen war, verlief die Entfernung unter anoxischen Bedingungen bereits von Beginn an näherungsweise linear. So führte die Stärke, die der anaeroben Säule zudosiert wurde, schließlich über die Biomasse-Entwicklung zu einem niedrigeren Redoxpotenzial, welches offensichtlich für die Entfernung von SMX vorteilhaft war. Im Ergebnis wurden anoxisch 30 % und anaerob 74 % SMX über 2 m entfernt. Ob eine weitere Entfernung bei längerer Fließstrecke erfolgt wäre, ist mit den durchgeführten Experimenten aufgrund der beschränkten Säulenlänge nicht zu beantworten.

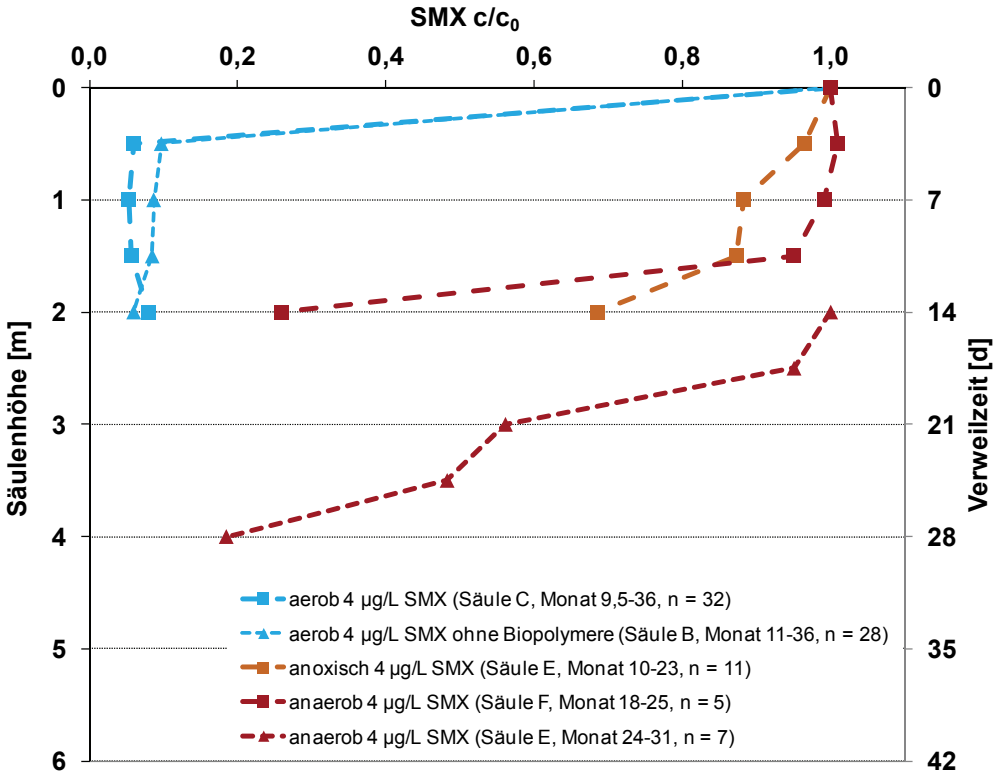

Abbildung 32: SMX-Entfernungskinetik in aufdotierten Laborsäulen (dargestellt für Zeiträume mit konstanter Entfernung, wie in Abschnitt 4.3 dargestellt).

Befand sich die anaerobe Laborsäule bereits im tieferen Redoxbereich, wie es nach 2 m erkennbar der Fall war (Abbildung 23), so erfolgte in der durch Hintereinanderschaltung entstandenen 4 m langen Simulationsstrecke bei erneuter SMX-Dosierung nach 2 m bereits direkt eine deutlich schnellere Entfernung (Abbildung 32). Diese nimmt über die Säulenlänge einen näherungsweise linearen Verlauf und erreicht nach 4 m 82 %.

Zusammenfassend lässt sich hervorheben, dass anoxisch sowohl das Einsetzen als auch die Geschwindigkeit der Entfernung von SMX langsamer ist als unter aeroben Bedingungen; dies gilt bei der Hintergrundkonzentration wie bei aufdotiertem Wasser. Bei Erreichen eines tiefen anaeroben

Redoxmilieus ist die Geschwindigkeit deutlich näher an der des aeroben Bereichs und nach 2 m Passage wird annähernd die gleiche Entfernung erreicht. Die gezeigten Daten bestätigen die Wichtigkeit, in Experimenten in Laborsäulen nicht nur Zu- und Ablauf-Konzentration, sondern auch den zeitlichen Verlauf entlang der Fließstrecke zu erfassen.

4.6.1 Modellierung der Kinetik

Mit Hilfe eines formalkinetischen Ansatzes erster Ordnung wurde versucht, den dargestellten Verlauf der Zeit und Höhen aufgelösten Daten zur SMX-Entfernung in den einzelnen Säulen für die Zeiträume, für die ein stationärer Zustand bezüglich der SMX-Entfernung erreicht wurde, zu modellieren. Die auf diese Weise ermittelten kinetischen Parameter sind allerdings von der Menge und der Zusammensetzung des DOC (siehe 4.7.2) sowie der mikrobiellen Biomasse, den Redoxbedingungen und anderen Parametern abhängig, die über die Säulenlänge variieren. Aus diesem Grunde weichen sie notwendigerweise von kinetischen Parametern ab, die unter vollständig kontrollierten Bedingungen in Standardtestverfahren ermittelt werden. Die in Laborsäulen bei Konzentrationen, wie sie im Feld auftreten, in Langzeitexperimenten beobachteten Parameter haben damit für reale Standorte eine größere Relevanz als jene aus standardisierten Batch-Tests unter kontrollierten Bedingungen mit deutlich geringerer Laufzeit.

Der formalkinetische Ansatz erster Ordnung

$$\frac{\partial c(SMX)}{\partial \mathrm{t}} = -k_{obs} \cdot c(SMX) \qquad (4.1)$$

bzw.

$$c(SMX) = c(SMX)_0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot \mathrm{t}} \qquad (4.2)$$

wird über den natürlichen Logarithmus linearisiert zu:

$$ln \frac{c(SMX)}{c(SMX)_0} = -k_{obs} \cdot \mathrm{t} \qquad (4.3)$$

mit: $c(SMX)$ = Konzentration an Sulfamethoxazol [ng/L]
$c(SMX)_0$ = Startkonzentration Sulfamethoxazol [ng/L]
k_{obs} = Geschwindigkeitskonstante [1/d]
t = Zeit [d]

Die über das Säulenprofil gemessenen relativen SMX-Konzentrationen lassen sich dementsprechend in logarithmierter Form über der Zeit auftragen. Sofern sich eine lineare Ausgleichsgerade mit hohem Regressionskoeffizienten durch diese Punkte legen lässt, kann aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante der SMX-Entfernung abgelesen werden.

Ließ sich auf diesem Wege keine passende Modellierung der SMX-Entfernung erstellen, wurde dies mithilfe einer Kinetik 2. Ordnung, bei der die Geschwindigkeit doppelt proportional zur Konzentration ist, versucht. Dieser Ansatz mit hyperbolisch abnehmender Konzentration lautet:

$$\frac{\partial c(SMX)}{\partial \mathrm{t}} = -k_{obs} \cdot c(SMX)^2 \qquad (4.4)$$

Integration liefert:

$$\frac{1}{c(SMX)} = \frac{1}{c(SMX)_0} + k_{obs} \cdot \mathrm{t} \qquad (4.5)$$

Dieser kinetische Ansatz lässt sich also für die experimentellen Daten mit der reziproken Konzentration von SMX über der Zeit linear darstellen und mithilfe einer linearen Regression sowie Bestimmtheitsmaß derselben auf Gültigkeit überprüfen.

Die logarithmischen Auftragungen der relativen Konzentrationen bzw. die Auftragung der reziproken Konzentrationen aus den oben dargestellten Zeiträumen mit konstanter Entfernungsleistung (vgl. 4.2 und 4.3) sind in Abbildung 33 bis Abbildung 35 dargestellt.

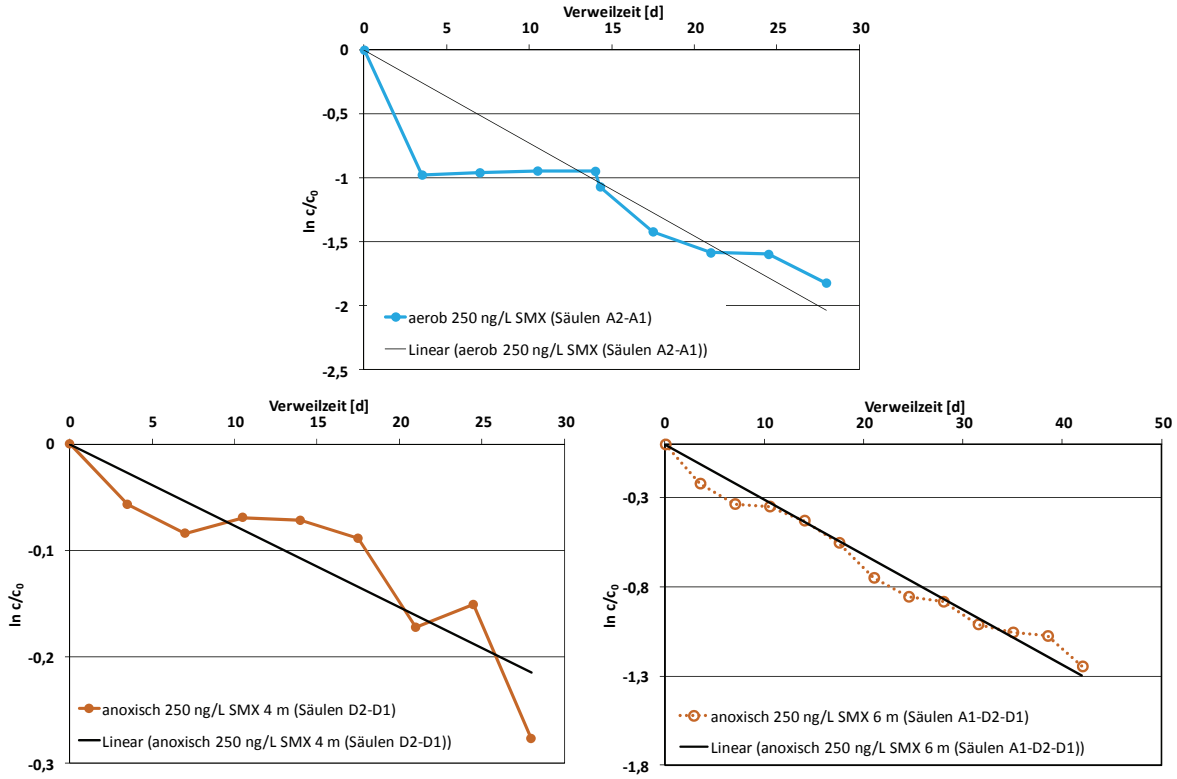

Abbildung 33: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in Säulen betrieben mit Hintergrund-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik, Darstellung von ln c/c_0 zur Berechnung der Kinetik 1. Ordnung. Oben: aerob (Hintereinanderschaltung von Säulen A2 und A1 in Monat 24-43). Unten: anoxisch (Hintereinanderschaltung von Säulen D2 und D1 in Monat 24-37 (links) und Säulen A1-D2-D1 in Monat 41-56 (rechts), vgl. dazu Abschnitt 4.8.2).

Wie Abbildung 33 zeigt ist die Modellierung der experimentell in Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration ermittelten Daten für die SMX-Entfernung unter aeroben Bedingungen mit einer Kinetik 1. Ordnung erst ab dem fünften Messpunkt (≥ 14 d) sinnvoll. Führt man diese

durch, ergibt sich eine relativ gute Anpassung der experimentellen Daten mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,84 (vgl. Tabelle 14). Der vordere Bereich bis 3,5 d Verweilzeit entspricht aufgrund des Vorhandenseins von nur zwei Messpunkten bereits einer linearen Funktion, im Bereich dazwischen ist keine fortschreitende Entfernung von SMX feststellbar (siehe auch Abbildung 31).

Unter anoxischen bzw. anaeroben Bedingungen ist ebenfalls die Modellierung mittels Kinetik 1. Ordnung möglich. Für die Modellierung der Daten für anoxische Bedingungen ergibt sich ebenfalls ein guter Wert für das Bestimmtheitsmaß von 0,80. Für den Betrieb der 6 m langen Säule, deren erste 2 m zuvor aerob beschickt wurden, ist die Modellierung noch deutlich erfolgreicher und mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,96 wird der Verlauf der SMX-Konzentration im Modell demnach näherungsweise realistisch beschrieben. Bei den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten (dargestellt in Tabelle 14) handelt es sich um beobachtete Konstanten (k_{obs}), die nur unter den bei den Experimenten vorherrschenden Bedingungen gelten, die zur Ermittlung verwendet wurden.

Die festgestellte Kinetik erster Ordnung kann dabei begründet liegen in einer Limitierung durch den Stofftransport in den Biofilm hinein, so dass ein – theoretisch möglicher – schnellerer mikrobieller Abbau nicht erfolgt. Damit wäre also die SMX-Entfernung in diesem Fall nicht durch die mikrobiologische Leistungsfähigkeit bezüglich des SMX-Abbaus beschränkt, sondern durch den Transport in die biologisch aktive Zone. Dies bestätigen auch Simoni et al. (2001), die beschreiben, dass der mikrobielle Abbau im Untergrund aufgrund einer festgestellten Limitierung des Stoffübergangs häufig über einen weiten Konzentrationsbereich einer Kinetik erster Ordnung folgt. Der Stoffübergang sei im Bodensystem häufig so langsam, dass die möglichen Transformationsraten, die der Michaelis-Menten-Kinetik unterliegen, für geringe Konzentrationen nicht erreicht werden.

Für die aerob mit 4 µg/L SMX beschickten Säulen C und B mit bzw. ohne den biologisch verfügbaren Anteil des DOC ist die Modellierung mit einer Kinetik 2. Ordnung mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,68 möglich, wie in Abbildung 34 links oben zu erkennen ist. Hier wurden exemplarisch nur die Daten für die Säule mit reduziertem BDOC aufgetragen, da der Verlauf in beiden Säulen nahezu identisch ist (vgl. Abbildung 32). Bei einer Verringerung der Zulaufkonzentration des SMX auf 2 µg/L (Monat 37 bis 41) ist eine bessere Modellierung nach Kinetik 2. Ordnung für die mit vollständigem DOC beschickte Säule (C) möglich (Abbildung 34 rechts oben, $R^2 = 0{,}85$). Dieser Zeitraum ist für Säule B mit reduziertem BDOC nicht modellierbar. Aufgrund der experimentellen Daten müssen die kinetischen Parameter aber ähnlich sein wie bei den Daten für Monat 42 bis 56 (ohne Dosierung von SMX), da die Entfernung eine ähnliche Entwicklung über der Säulenhöhe nimmt (Abbildung 48). Für den Zeitraum ohne SMX-Dosierung (Monat 42 bis 56) können die ermittelten Daten für beide Fälle, sowohl mit als auch ohne BDOC, hingegen besser über eine Kinetik 1. Ordnung modellhaft dargestellt werden (Abbildung 34 unten).

Dass sich die Entfernung unter den verschiedenen Startkonzentrationen nur mithilfe unterschiedlicher kinetischer Ansätze modellieren lässt, ist ein Hinweis auf unterschiedliche

Mechanismen bei der Entfernung des SMX und insbesondere auf einen wichtigen Einfluss der vorliegenden Ausgangskonzentration.

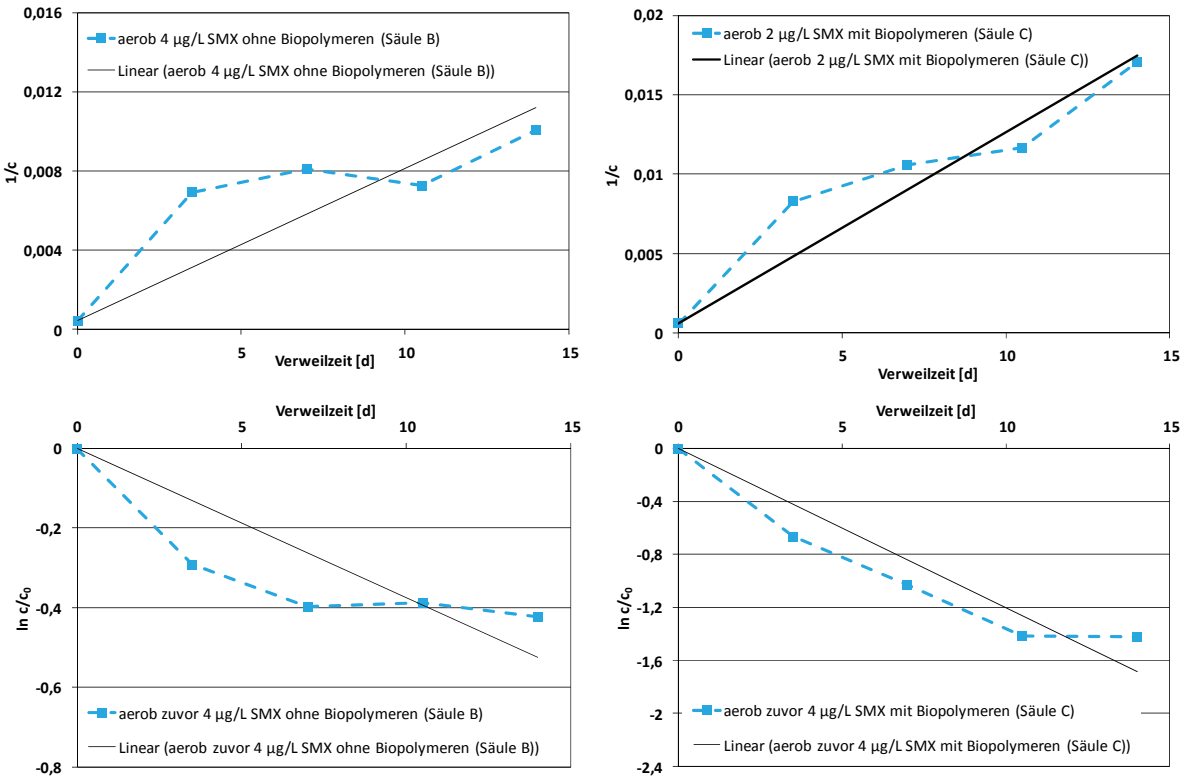

Abbildung 34: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in aeroben Säulen mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. Oben: Darstellung von 1/c zur Berechnung der Kinetik 2. Ordnung, links: Betrieb bei 4 µg/L SMX und reduziertem BDOC von Monat 9,5-36 (Säule B), rechts: Betrieb bei 2 µg/L SMX und vollständigem BDOC von Monat 37-41 (Säule C). Unten: Darstellung von ln c/c_0 zur Berechnung der Kinetik 1. Ordnung, ohne BDOC (Säule B links) bzw. mit BDOC (Säule C rechts) ohne Dosierung von SMX (Monat 42-56).

Die Kinetik der SMX-Entfernung in aufdotierten Laborsäulen (SMX_0 = 3,3 ±1,3 µg/L) unter anoxischen und anaeroben Bedingungen kann im Gegensatz zu denen im aeroben Milieu nur mit einem Ansatz erster Ordnung beschrieben werden. Wie Abbildung 35 zeigt, werden sowohl unter anoxischen Bedingungen (Abbildung 35 oben) als auch unter anaeroben mit verringerter BDOC-Fracht (Abbildung 35 unten rechts) gute Modellierungen der experimentellen Daten erzielt ($R^2 > 0,8$). Für die mit vollständigem BDOC betriebene anaerobe Säule ist die Regressionsgerade mit einem R^2 von 0,45 hingegen keine gelungene Anpassung (Abbildung 35 unten links). Hier liefert jedoch die weitere Verwendung dieser Modellierung zur Berechnung von Verschwindenszeiten plausible Ergebnisse (vgl. 4.6.2).

Aerober und anoxischer bzw. anaerober Verlauf bei hoher SMX-Startkonzentration lassen sich also nur mithilfe unterschiedlicher kinetischer Ansätze modellieren, was auch hier als Hinweis auf unterschiedliche Mechanismen der SMX-Entfernung gedeutet werden muss. So erfolgt die mikrobiologische Entfernung in aufdotierten Säulen anoxisch und anaerob ebenfalls nach Kinetik erster Ordnung (wie bei Hintergrundkonzentration), aerob lassen sich die Daten aber nur mit einem

Ansatz zweiter Ordnung abbilden, was auf einen größeren Einfluss der Startkonzentration schließen lässt.

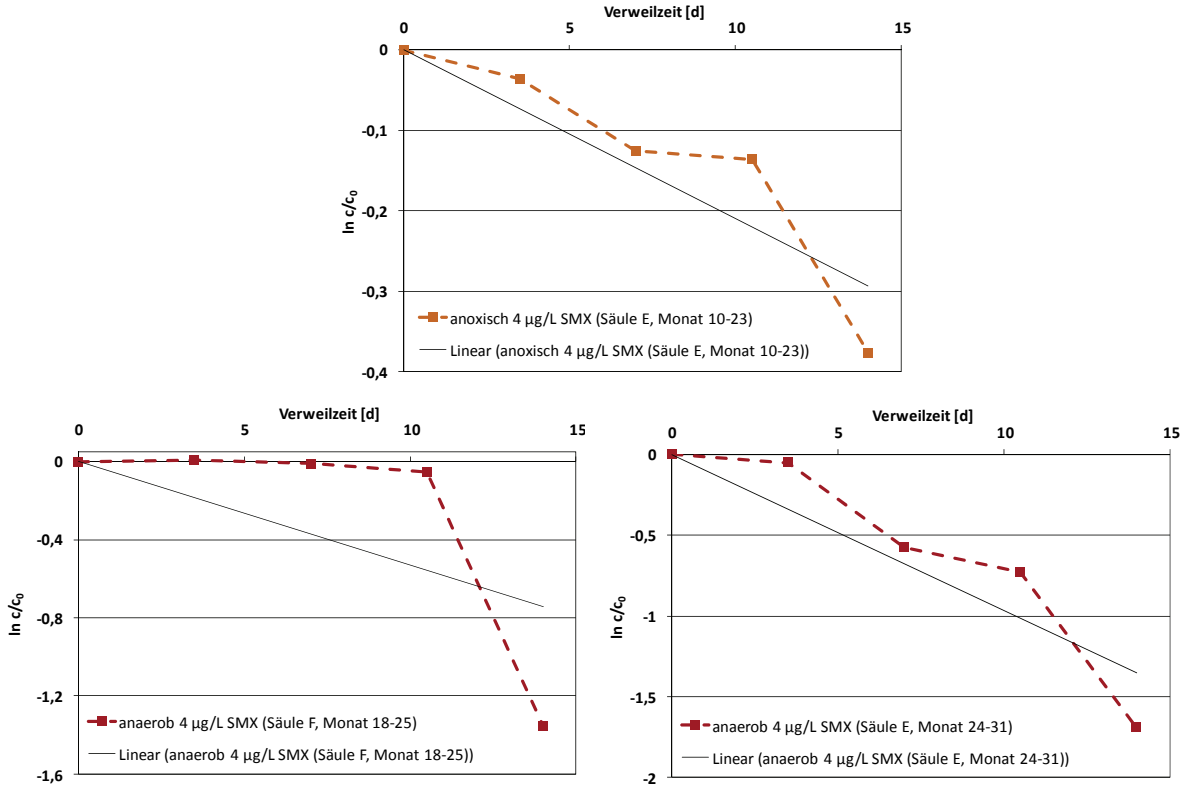

Abbildung 35: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in anoxischen bzw. anaeroben Säulen mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. Darstellung von ln c/c_0 zur Berechnung der Kinetik 1. Ordnung. Oben: anoxische Säule E (Monat 10-23). Unten links: anaerobe Säule F (Monat 18-25). Unten rechts: anaerobe Säule E mit verringerter BDOC-Fracht (Monat 24-31).

Die Berechnung der SMX-Entfernung über eine Kinetik erster bzw. pseudo-erster Ordnung, wie hier gezeigt, wird auch von anderen Autoren vorgeschlagen (Radke et al. 2009; Radke und Maier 2011; Xu et al. 2011). Joss et al. (2006) beobachten eine Kinetik pseudo-erster Ordnung beim biologischen Abbau von zahlreichen Pharmaka in der kommunalen Abwasserreinigung, so auch für Ac-SMX.

4.6.2 Berechnung von Verschwindenszeiten

Unter Verwendung der beschriebenen kinetischen Ansätze lassen sich analog der chemischen Halbwertszeiten sogenannte Verschwindenszeiten (DT_{50}, Dissipation Time für 50 % des Analyten) für die mikrobiologische Entfernung berechnen. Die DT_{50} beschreibt die Zeit bis zum Verschwinden von 50 % der Substanz; andere Indizes für andere Anteile sind ebenfalls gebräuchlich. Dieser Ausdruck wird gewählt, da nach einem ersten Ablaufen dieser Zeit nicht zwangsläufig von einem sich mathematisch gleichartig fortsetzenden Verlauf der Entfernung auszugehen ist. Zudem beschreibt der Begriff besser, was mit der untersuchten Substanz im Untergrund geschieht. Da SMX unter Umständen nur zu Transformationsprodukten umgewandelt und nicht vollständig abgebaut wird, wäre die aus der Atomphysik stammende Bezeichnung „Halbwertszeit“ hier irreführend.

Mit den beobachteten Geschwindigkeitskonstanten können aus Formel 4.3 die DT_{50}-Zeiten berechnet werden. Da bis zu diesem Zeitpunkt 50 % des SMX entfernt wurden, ist das Konzentrationsverhältnis SMX/SMX_0 also gleich 0,5. Damit wird aus Formel 4.3:

$$DT_{50} = \frac{ln2}{k_{obs}} \qquad (4.6)$$

Aus Formel 4.5 ergibt sich auf die gleiche Weise für den kinetischen Ansatz zweiter Ordnung eine von der Startkonzentration abhängige Verschwindenszeit:

$$DT_{50} = \frac{1}{k_{obs} \cdot c(SMX)_0} \qquad (4.7)$$

Da Experimente die realen Bedingungen an Uferfiltrations- bzw. Grundwasseranreicherungs-standorten nicht vollständig abbilden können, gelten die berechneten Parameter nur unter den beobachteten, ebenso mikrobiologisch beeinflussten, Bedingungen. Zudem gelten die beobachteten DT_{50}-Werte nur für die Annahme, dass sich das Redoxmilieu über die Zeit bzw. Fließstrecke nicht weiter verändert, was natürlich gerade in den anoxischen bzw. anaeroben Säulen mit stark sinkendem Redoxpotenzial nicht der Realität entspricht bzw. nur eine Momentaufnahme darstellt. Sie können dennoch eine gute Einschätzung der mindestens notwendigen Verweilzeit unter beispielsweise ungünstigen anoxischen oder anaeroben Bedingungen liefern.

Für die Modellierung der aeroben SMX-Entfernung bei Hintergrundkonzentration ist zu beachten, dass SMX zunächst schnell verschwindet (bis Tag 3,5), die Konzentration dann stagniert (bis Tag 14) und die Entfernung schließlich wieder einsetzt (vgl. Abbildung 31). Aus diesem Grunde ist die Verwendung eines kinetischen Ansatzes erster Ordnung über den gesamten Zeitraum nicht gerechtfertigt (Abbildung 33). Die Segmente bis 3,5 Tage und 14 bis 28 Tage wurden daher einzeln betrachtet. Für den Beginn der Passage (bis 3,5 Tage) ist aufgrund der Datenlage mit nur zwei Messpunkten keine Anpassung erforderlich. Aus dem linearen Verlauf kann nur eine DT_{50} mit 2,5 Tagen berechnet werden, die wegen fehlender weiterer Daten möglicherweise stark von den wahren Verhältnissen abweicht. Die Verweilzeit ab Tag 14 lässt sich mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,84 gut mittels Kinetik 1. Ordnung darstellen. Es ergeben sich für diesen Bereich 9,9 Tage als Verschwindenszeit für 50 % des SMX, welches diesen Bereich der Säule noch erreicht. Die unterschiedlichen kinetischen Parameter sowie die zwischenzeitliche Stagnation können verschiedenen Mechanismen der SMX-Entfernung geschuldet sein, die auf dem gesunkenen Redoxpotenzial und der sich im Übergangsbereich entwickelnden größeren mikrobiellen Vielfalt beruhen.

Der Betrieb unter anoxischen Bedingungen macht eine Laufzeit von 90,5 Tagen erforderlich, um 50 % der Hintergrundkonzentration von SMX zu entfernen. Diese Zeit verkürzt sich allerdings auf 22,4 Tage, wenn ein zuvor aerob betriebener Bereich vorangeht (Tabelle 14).

Bei der erhöhten Konzentration von SMX waren aerob nur 0,5 d für eine Entfernung von 50 % der Ausgangsmenge erforderlich. Diese Berechnung beruht auf einem kinetischen Ansatz zweiter

Ordnung, weshalb die Verschwindenszeit also abhängig von der Startkonzentration ist. Die für anoxische Bedingungen wiederum mit Kinetik erster Ordnung berechnete DT_{50} von 33 d (SMX_0 = 3,6 ±1 µg/L) würde eine Säulenlänge von fast 4,5 m für eine 50-prozentige Entfernung erforderlich machen. Anaerobe Bedingungen ergaben eine DT_{50} von 13,1 d bzw. 7,2 d unter Beschickung mit verringertem BDOC.

Tabelle 14: Berechnete Verschwindenszeiten (DT_{50}-Werte) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) für die Entfernung von Sulfamethoxazol in Laborsäulen unter verschiedenen Redox- und c_0-Bedingungen

	kinetische Ordnung	R^2	k_{obs} [1/d]	DT_{50} [d]
aerob, 250 ng/L, 4 m (Säulen A2-A1), erste 0, 5 m	1	(1)*	0,28	2,5
aerob, 250 ng/L, 4 m (Säulen A2-A1), > 2 m	1	0,84	0,07	9,9
anoxisch, 250 ng/L, 4 m (Säulen D2-D1)	1	0,80	0,008	90,5
anoxisch, 250 ng/L, 6 m (Säulen A1-D2-D1, zuvor aerober Bereich)	1	0,96	0,03	22,4
aerob, 4 µg/L, 2 m, BDOC/red. BDOC (Säulen B/C)	2	0,68	0,0008✪	0,5
aerob, 4 µg/L, 2 m, red. BDOC (Säule B, Monat 11-14)	1	0,97	0,21	3,3
aerob, red. auf 2 µg/L, 2 m (Säule C)	2	0,88	0,001✪	0,5
aerob, red. auf 250 ng/L, 2 m (Säule C)	1	0,87	0,12	5,8
aerob, red. auf 250 ng/L, 2 m, red. BDOC (Säule B)	1	0,55	0,04	18,5#
anoxisch, 4 µg/L, 2 m (Säule E)	1	0,82	0,02	33,0
anaerob, 4 µg/L, 2 m (Säule F)	1	0,45	0,05	13,1
anaerob, 4 µg/L, 2 m, reduzierter BDOC (Säule E)	1	0,85	0,10	7,2

* nur zwei Messpunkte vorhanden, damit keine Anpassung
✪ Einheit: $L \cdot ng^{-1} \cdot d^{-1}$
\# keine echte DT_{50}, da verbleibende Restkonzentration größer 50 % ist

Vergleicht man die berechneten Verschwindenszeiten für 50 % des SMX mit der grafischen Darstellung der experimentellen Daten in Abbildung 31, erscheinen diese im anoxischen niedrigen Konzentrationsbereich recht plausibel, während aerob die Entfernung nur mit der oben beschriebenen Aufsplittung in zwei Bereiche modelliert werden kann. Hier wären weitere Messpunkte innerhalb der ersten 0,5 m der Bodenpassage hilfreich gewesen, um eine exakte Darstellung des Verlaufs sowie der Modellierung zu ermöglichen.

Auch für die aufdotierten Säulen ergibt die Berechnung von DT_{50}-Werten im Vergleich mit dem Verlauf der experimentellen Daten (Abbildung 32) plausible Ergebnisse. Unter aeroben Bedingungen kommt die Entfernung allerdings nach 0,5 m Passage weitestgehend zum Erliegen, so dass ein vollständiger Abbau nicht gesichert ist und die DT_{50} nicht logarithmisch hochgerechnet werden kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aerobe Bedingungen eine schnellere Entfernung des SMX bis auf eine gewisse Restkonzentration zulassen; stark anoxische bis anaerobe Bedingungen sind schließlich auch hinsichtlich der Kinetik besser geeignet als nur denitrifizierende.

Die zum Teil großen DT_{50}-Werte bedeuten für die Auslegung von Säulenexperimenten, dass für die Erzielung aussagekräftiger Ergebnisse neben der Laufzeit des Experiments (vgl. 4.2) auch die Verweilzeit in der Säule selbst von größter Wichtigkeit ist. Fließgeschwindigkeit und Säulenlänge sollten auch unter ungünstigen Bedingungen zu einer ausreichenden Verweilzeit führen, die die mikrobiologische Transformation von Spurenstoffen erlaubt.

An realen Uferfiltrations- und Grundwasseranreicherungsstandorten kann je nach SMX-Konzentration im versickerten Wasser und je nach vorherrschenden Redoxbedingungen nicht davon ausgegangen werden, dass die Konzentration nach einer Bodenpassage von 50 Tagen – wie für Grundwasser entsprechend der Schutzzone II vorgesehen (DVGW 2006) – zwangsläufig unterhalb des gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) von 100 ng/L (UBA 2003) gesunken ist. Für SMX ist zumindest für die anoxische Bodenpassage mit einer Dauer von über 90 Tagen bis zum Verschwinden von 50 % der Substanz ein Durchschlagen ins Grund- bzw. Trinkwasser zu besorgen, was auch einige Funde von SMX in diesen Kompartimenten bestätigen (z. B., Heberer et al. 2008; IWW 2011).

Unter ungünstigsten (anoxischen) Bedingungen sind also 3 bis 4 Monate Aufenthaltszeit in der Bodenpassage erforderlich, bis die im Berliner Oberflächenwasser vorhandene Konzentration von SMX unter den GOW gesunken ist. Für die aerobe Passage sind bereits 2,5 d ausreichend, allerdings muss garantiert sein, dass in der Passage auch über die in dieser Zeit zurückgelegte Fließstrecke anhaltend aerobe Verhältnisse herrschen. Ein schnelles Absinken in den Übergangs- oder anoxischen Bereich kann eine deutliche Verlängerung der notwendigen Zeit zur Entfernung des SMX zur Folge haben. Um eine dem Vermeidungsgebot entsprechende nahezu vollständige Entfernung von > 99 % der SMX-Startkonzentration zu erreichen, liefert die Berechnung mit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aerob eine erforderliche Verweilzeit von 60 Tagen im Untergrund. Anoxisch werden bis zu 634 d, also knapp zwei Jahre, benötigt, um dieses Entfernungsziel zu erreichen.

Während Wiese et al. (2011) auch bei der Modellierung der oxischen SMX-Entfernung eine Halbwertszeit von 30 d bestimmten, liegen die oben beschriebenen Zeiten bis zur 50-prozentigen Entfernung von Sulfamethoxazol ansonsten in dem Bereich, den auch andere Autoren feststellten. So stellten Xu et al. (2011) in vereinfachten Abbau-Tests nach OECD 308 für den SMX-Abbau eine Kinetik erster Ordnung mit Halbwertszeiten von 16,9 d fest. Die Autoren verwendeten hier allerdings sehr hohe Konzentration von Sulfamethoxazol im mg/L-Bereich. Auch Radke et al. (2009) sowie Radke und Maier (2011) berechneten Halbwertszeiten bzw. DT_{50}-Werte auf der Basis einer Kinetik pseudo-erster Ordnung für die Entfernung von Sulfamethoxazol und seiner wichtigsten Humanmetaboliten unter verschiedenen Bedingungen. Aus Batch-Tests (siehe auch Abschnitt 6) bestimmten sie für 20 µg/L in Flusswasser eine DT_{50} von 17,2 Tagen, die sich bei Zugabe einer leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle (Methanol) auf 10,9 Tage verkürzte. Die Halbwertszeit für die Entfernung aus dem Sediment wurde zu 25,6 bzw. 10,3 h berechnet. Der DT_{50}-Wert für SMX-N^1-Glucuronid (mit Methanol) liegt mit 11,7 d in der gleichen Größenordnung, während N^4-Acetyl-SMX

(ohne Methanol) bereits innerhalb von 8,5 d aus der wässrigen Phase verschwindet. Bei den genannten Abbauexperimenten konnten Radke et al. (2009) keine Bildung der Haupt-Humanmetaboliten nachweisen, so dass man von abweichenden mikrobiologischen Abbauwegen ausgehen darf.

4.7 DOC-Entfernung in der simulierten Bodenpassage

Da der DOC einen wichtigen Summenparameter zur Beschreibung einer jeden Wassermatrix darstellt und auch für Sulfamethoxazol eine Funktion als Elektronendonator angenommen wird, könnte es aufschlussreich sein, die Entfernung des DOC mit der des SMX in den Säulenexperimenten zu vergleichen. Die prozentuale Entfernung des DOC (Tabelle 15 und Tabelle 16) zeigt in der Tat einen ähnlichen Trend wie die des SMX (vgl. Tabelle 10 bis Tabelle 13) und unter aeroben Bedingungen erfolgt eine effektivere Entfernung als unter anoxischen bzw. anaeroben.

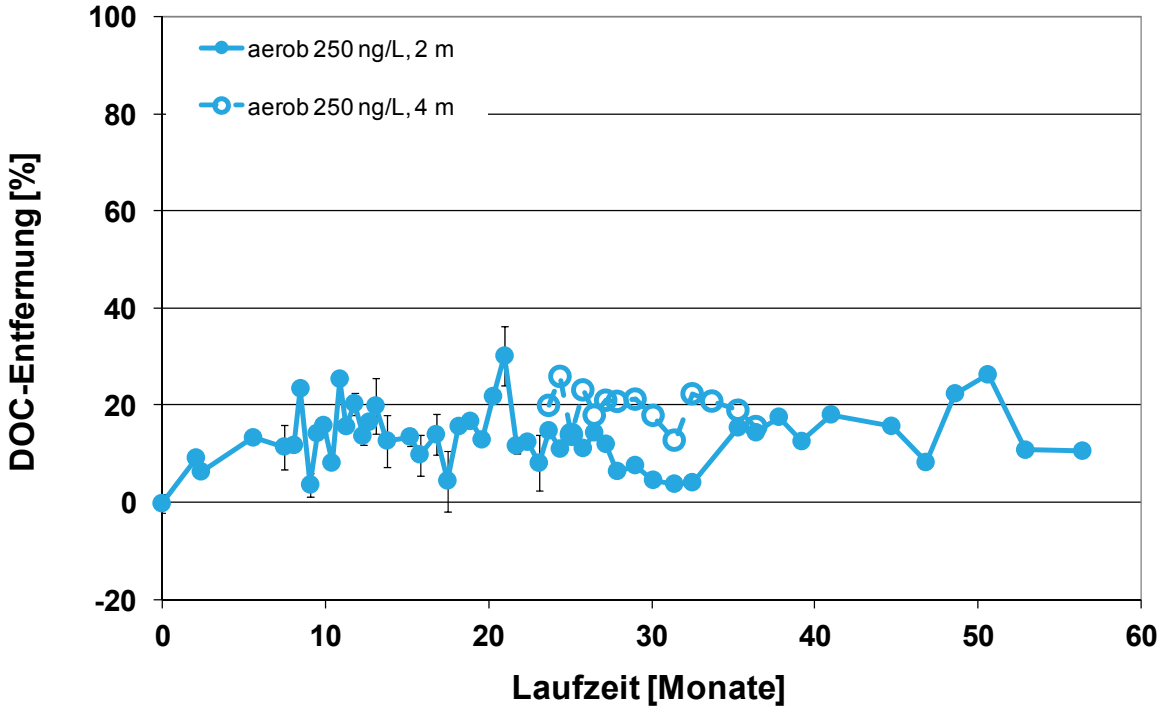

Abbildung 36: Verlauf der DOC-Entfernung in undotierten aeroben Laborsäulen. Monat 0-23 Betrieb von zwei gleichen Säulen parallel (A1 und A2, dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichung). Monat 24-34 Hintereinanderschaltung (Verlängerung der Fließstrecke auf 4 m, dargestellt mit leeren Symbolen). Ab Monat 23 wurde nur eine Säule (A2) über 2 m betrieben.

In den Säulen bei Hintergrundkonzentration werden aerob über zwei Meter im Median 14 ±5 %, über 4 m 20 ±3 % des DOC entfernt, während es anoxisch nur 7 ±5 % bzw. 15 ±5 % sind (siehe Tabelle 15 sowie Abbildung 36 und Abbildung 37). Bei erhöhter SMX-Konzentration sind diese Werte über 2 m mit aerob 12 % und anoxisch 8 % sowie anaerob 9 % sehr ähnlich (Tabelle 16, Abbildung 38 und Abbildung 39). Lediglich die Hintereinanderschaltung bzw. andere Beschickung der Säulen hat hier weitere Einflüsse, die im Folgenden noch diskutiert werden. Die DOC-Entfernung liegt damit deutlich unter der am Uferfiltrationsstandort festgestellten Reduzierung um 50 %

(Grünheid et al. 2005) und fiel auch unter anoxischen bzw. anaeroben Bedingungen geringer aus als aufgrund der ermittelten Nitratentfernung erwartet. Gunkel und Hoffmann (2009) geben hier als Richtwert ein Absinken von 1 mg/L DOC bei einer mikrobiellen Nitratentfernung von 1 mg/L an.

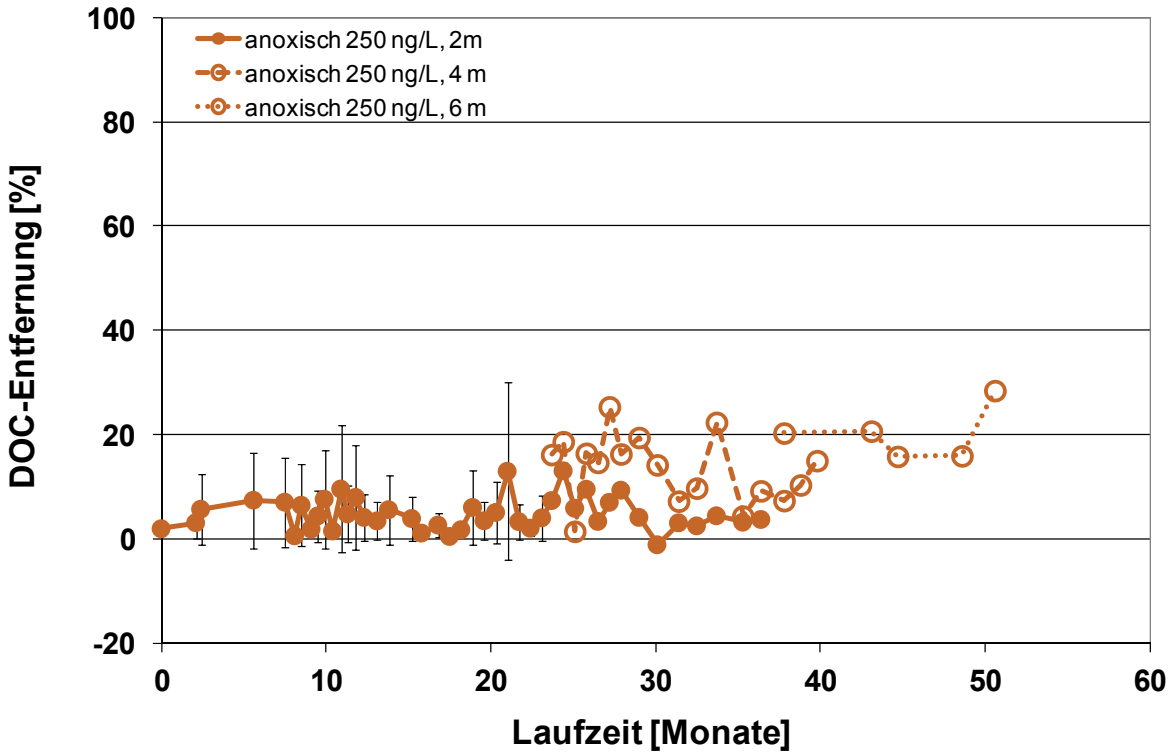

Abbildung 37: Verlauf der DOC-Entfernung in undotierten anoxischen Laborsäulen. Monat 0-23 Betrieb von zwei gleichen Säulen parallel (D1 und D2, dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichung, ab Monat 24 nur Säule D2 über 2m). Monat 24-37 Hintereinanderschaltung D2-D1 (Verlängerung der Fließstrecke auf 4 m, dargestellt mit leeren Symbolen). Monat 38-56 Hintereinanderschaltung Säulen A1-D2-D1 (Verlängerung der Fließstrecke auf 6 m, Darstellung gepunktet).

Ein leichter Anstieg der Entfernungsleistung für den DOC, der das Wachstum der mikrobiellen Biomasse widerspiegelt, ist für alle Säulen und damit für beide SMX-Konzentrationsbereiche in den ersten neun Monaten des Betriebs sowohl unter aeroben (Abbildung 36 und Abbildung 38) als auch unter anoxischen und anaeroben (Abbildung 37 und Abbildung 39) Bedingungen zu erkennen. Von da an blieb die DOC-Entfernung unter gleichbleibenden Bedingungen konstant, während die SMX-Entfernung zunächst kontinuierlich weiter anstieg (vgl. Abbildung 25 bis Abbildung 28).

Bei der Hintergrundkonzentration von SMX führt eine Verdopplung der Säulenlänge aerob nur zu einem leichten Anstieg der DOC-Entfernung (6 %, Tabelle 15), was bedeutet, dass der größte Teil des BDOC bereits im ersten Teil umgesetzt wurde. Anoxisch verdoppelt sich die DOC-Entfernung von 7 auf 13 bis 15 % (Tabelle 15) bei Verdopplung der Säulenlänge, was die geringere Mikroorganismenaktivität im ersten Teil der Fließstrecke unter diesen Bedingungen zum Ausdruck bringt. Eine weitere Verlängerung auf 6 m bringt eine Steigerung um weitere 4 % mit sich.

Bei Hintereinanderschaltung von zwei aeroben Säulen im hohen SMX-Konzentrationsbereich ist wie im niedrigen Bereich für die DOC-Entfernung ein Anstieg um 6 % festzustellen (vgl. Tabelle 16). Eine

Reduktion der SMX-Startkonzentration auf 1,6 µg/L bzw. 250 ng/L beeinflusst die DOC-Entfernung nicht (Abbildung 38).

Tabelle 15: DOC-Konzentrationen sowie -Entfernungen in aeroben und anoxischen Säulenexperimenten mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung).

	Aerobe Säulen A1/A2*		Anoxische Säulen D1/D2*				
Länge	2 m	4 m	2 m		4 m		6 m
Betriebszeit [Monate]	7,5-56	24-37	7,5-37	38-56	24-37	38-56	38-56
DOC_0 [mg/L]	8,2 ±0,6	7,6 ±0,7	8,0 ±0,7	7,6 ±0,7	7,2 ±0,6	7,6 ±0,7	7,6 ±0,7
DOC_{Ablauf} [mg/L]	7,0 ±0,4	6,1 ±0,5	7,3 ±0,6	7,0 ±0,4	6,0 ±0,6	6,7 ±0,3	6,4 ±0,4
DOC Entfernung [%]	14 ±5	20 ±3	7 ±5	9 ±5	15 ±5	13 ±3	18 ±4
Anzahl Probenahmen n	73	15	62	5	14	4	4

* von Monat 0-23: parallel betriebene Säulen; Monat 24-37: Hintereinanderschaltung (4 m); Monat 38-56: aerob eine Säule, anoxisch Hintereinanderschaltung von Säule A1-D2-D1 (6 m)

Im Vergleich anoxischer und anaerober Bedingungen ist die Entfernung des DOC unter anaeroben Bedingungen bei Herausrechnung des dosierten Stärke-Kohlenstoffs nur unwesentlich besser als unter anoxischen (Abbildung 39, Tabelle 16) und verhält sich damit anders als für SMX. Insgesamt ist der Verlauf der DOC-Entfernung über die Monate deutlich mehr und intensiveren Schwankungen unterworfen als unter aeroben Bedingungen. Die Verdopplung der Säulenlänge führt hier zu einer Steigerung der Entfernungsleistung auf 22 % und damit auf mehr als das doppelte.

Tabelle 16: DOC-Konzentrationen sowie -Entfernungen in aeroben, anoxischen und anaeroben Säulenexperimenten mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser (Mediane ±mittlere absolute Abweichung).

	aerobe Säulen B/C, C-B		anoxische Säule E	anaerobe Säulen F, F-E	
Länge	2 m	4 m	2 m	2 m	4 m
Betriebszeit [Monate]	7,5-56	11-56	7,5-23	7,5-29	24-29
DOC_0 [mg/L]	7,9 ±0,7		8,0 ±0,5	8,3 ±0,6*	7,3 ±0,3*
DOC_{Ablauf} [mg/L]	6,9 ±0,4	6,3 ±0,8	7,5 ±0,5	7,4 ±0,5	5,7 ±0,1
DOC Entfernung [%]	12 ±4	18 ±4	8 ±5	10 ±4	22 ±4
Anzahl Probenahmen n	41	40	22	31	8

* inklusive dosierter Stärke (1 mg/L, entsprechend ca. 0,5 mg/L C)

Die Entfernung des DOC ist damit analog zu der des SMX aerob deutlich besser als anoxisch. Dieser Trend wird sowohl für SMX als auch für den DOC durch Untersuchungen mit gereinigtem Abwasser von Hein (2011) bestätigt. Unter anaeroben Bedingungen jedoch konnte wie auch für SMX über 4 m Säulenpassage für den DOC näherungsweise die gleiche Entfernungsleistung wie in den aeroben Laborsäulen erreicht werden. Diese liegt nach Subtraktion von 0,5 mg/L C (aus der leicht verfügbaren Stärke) von der Startkonzentration ebenfalls bei ca. 18 %.

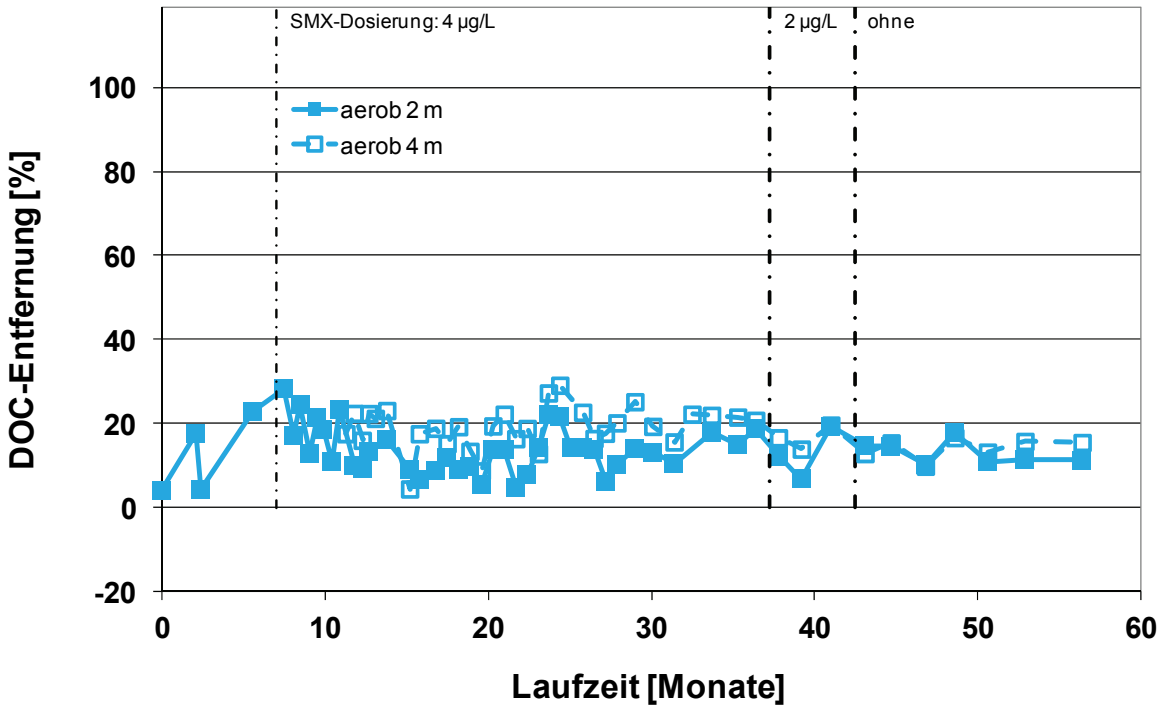

Abbildung 38: **Verlauf der DOC-Entfernungsleistung in aeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX (Säulen B und C). Monat 1-10 parallel und gleich betrieben (Darstellung von Mittelwert beider Säulen mit Standard-abweichung). Ab Monat 11 hintereinander geschaltet, d.h. mit stark verringerter Biopolymer-Fracht in zweiter Säule B, Dosierung von SMX zu Beginn beider Säulen. Monat 11-36 Dosierung von 4 µg/L SMX. Monat 37-41 beschickt mit ca. 2 µg/L SMX (gestrichelte Linie, gefüllte Symbole). Monat 42-56 beschickt mit ca. 250 ng/L SMX (ohne Zudosierung, gestrichelte Linie, leere Symbole).**

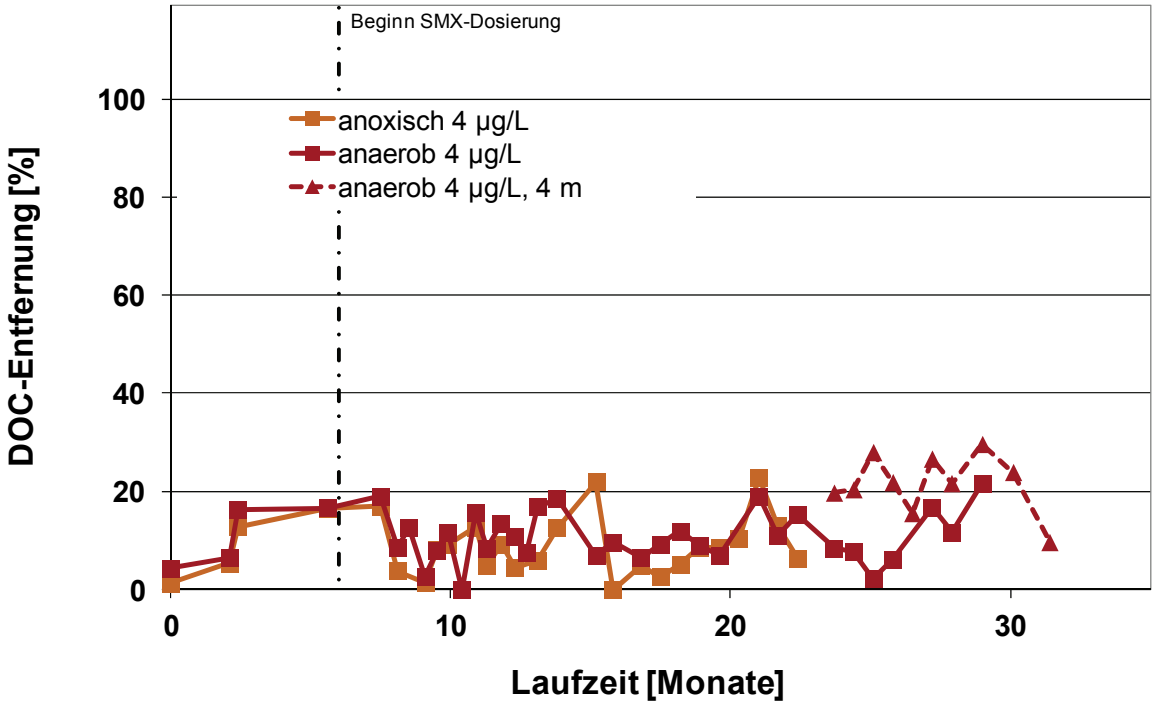

Abbildung 39: **Verlauf der DOC-Entfernungsleistung in anoxischen und anaeroben Laborsäulen betrieben mit 4 µg/L SMX über 2 m (Säule E anoxisch, Säule F anaerob). Monat 24-31 Säule F und E (4 m) hintereinander geschaltet, d.h. mit stark verringerter Biopolymer-Fracht in zweiter Säule E, Dosierung von SMX zu Beginn beider Säulen.**

Ergebnisse von Jekel und Grünheid (2008) bestätigen den schnelleren DOC-Abbau unter oxischen Bedingungen für das Oberflächenwasser des Tegeler Sees. Sie fanden in einer 30 m langen Laborsäule anoxisch 31 % und oxisch 47 % Entfernung. Im Feld fanden die gleichen Autoren aerob 35 bis 43 % und anoxisch 24 bis 42 % Entfernung (Jekel und Grünheid 2005). In Batch-Experimenten bestimmten Ziegler und Jekel (2001) mit 30 % einen geringeren Anteil des Tegeler-See-DOCs als biologisch abbaubar. Damit bleibt die DOC-Entfernungsleistung des im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Laborsäulensystems hinter der in anderen Studien für das gleiche Wasser im Feld bzw. in Labor-Experimenten festgestellten zurück. Die Unterschiede zu Feldstudien sind mit der abweichenden Bodenmatrix und dem im Laborexperiment fehlenden partikulären organischen Kohlenstoff, der einen erheblichen Einfluss auf die DOC-Entfernungsleistung haben kann, zu erklären. Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden zudem bei 11 ±1 °C (entsprechend der Aquifer-Temperatur, vgl. 3.4) durchgeführt, wohingegen vorangegangene Laboruntersuchungen meist bei Raumtemperatur erfolgten und so zu einer höheren DOC-Entfernungsleistung führten.

4.7.1 Kinetik der DOC-Entfernung

Die Betrachtung der relativen Restkonzentration des DOC im Säulenprofil (Abbildung 40) zeigt für alle Säulen einen etwas schwankenden Verlauf. Aerob wurden unter beiden betrachteten SMX-Konzentrationen bereits im ersten Meter der Passage 10 % des DOC abgebaut, während die Geschwindigkeit der Entfernung im weiteren Verlauf abnahm und zusätzliche 3 m für weitere 10 % benötigt wurden.

Anoxisch und anaerob bedurfte es für eine 10-prozentige DOC-Entfernung aus dem eingesetzten Tegeler-See-Wasser einer Passage von mehr als 2 m. Sowohl in den anoxisch als auch in den anaerob betriebenen Säulen steigt die Geschwindigkeit der DOC-Entfernung nach ca. 10 d Verweilzeit (entspricht ca. 1,5 m) deutlich an. Der gleiche Effekt wurde bereits für Sulfamethoxazol bei Startkonzentration von 3,6 ±1 µg/L beobachtet (vgl. Abschnitt 4.6, Abbildung 32) und ist auf die zunächst erforderliche Entwicklung der an die entstehenden Redox- und Nährstoffbedingungen angepassten Mikroorganismen zurückzuführen. Die für die anaerobe Säulenpassage zudosierte gut bioverfügbare Stärke kann der Grund für eine im ersten halben Meter der Säule schnellere Abnahme der relativen DOC-Konzentration (Abbildung 40) sein.

Insgesamt verhält sich die Kinetik der DOC-Entfernung über der Säulenhöhe wesentlich weniger stark ausdifferenziert als dies für SMX beobachtet wurde (4.6). Ab dem zweiten Meter der Bodenpassage ist für alle Säulen ein annähernd linearer Verlauf zu erkennen, der eine relativ konstante Entfernung des verbleibenden gelösten organischen Kohlenstoffs zeigt. Das Verhältnis der aeroben zur anoxischen und anaeroben Kinetik der DOC-Entfernung entspricht dem für SMX festgestellten Muster. Auch hier ist die Kinetik anoxisch deutlich langsamer als aerob, und anaerob wird nach einer anfänglichen Verzögerung das aerobe Niveau erreicht. Eine auf 6 m verlängerte anoxische Passage reicht jedoch für die mikrobiologische DOC-Entfernung aus, um die gleiche maximale Entfernung wie aerob und anaerob über 4 m zu erreichen. Die unterschiedlichen SMX-

Konzentrationen im ng/L- und µg/L-Bereich wirken sich, wie erwartet, nicht auf die Kinetik der DOC-Entfernung im mg/L-Bereich aus.

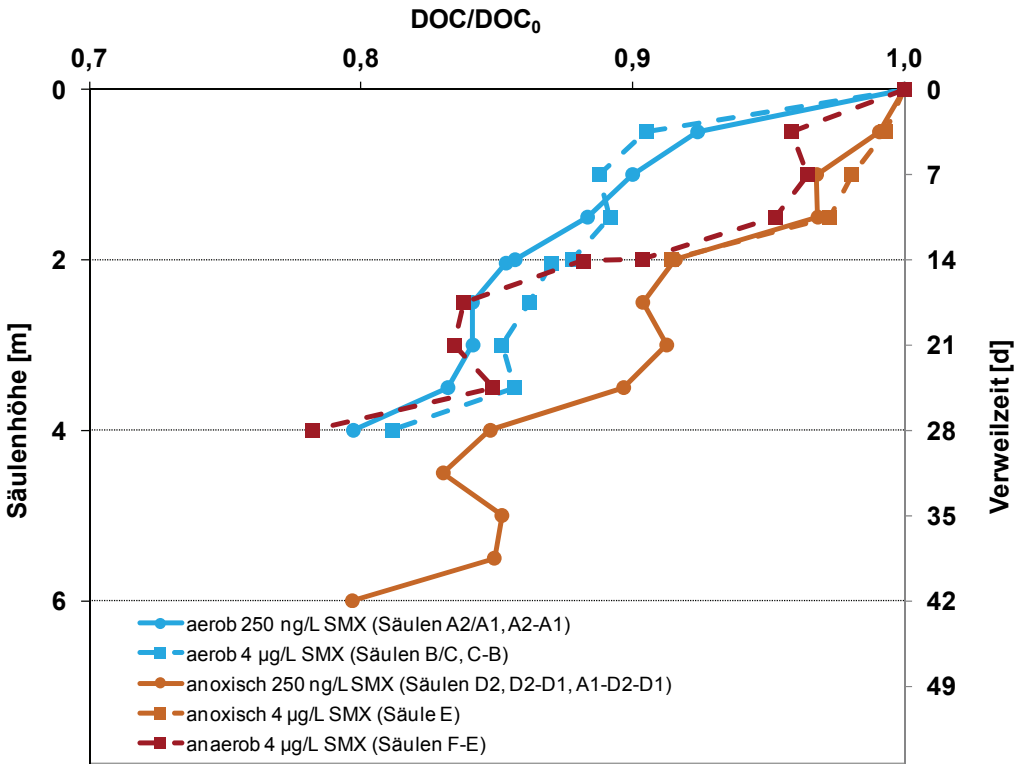

Abbildung 40: Relative DOC-Konzentration über der Säulenlänge (Betriebsmonat 7,5-56: aerob 250 ng/L 0-2 m: n = 66-79, 2,04-4 m: n = 11-13; aerob 4 µg/L: n = 36-53; anoxisch 250 ng/L 0-2 m: n = 65-78, 2,04-4 m: n = 20, 4,04-6 m: n = 4-7; Betriebsmonat 7,5-23: anoxisch 4 µg/L: n = 24; Betriebsmonat 7,5-29: anaerob 4 µg/L 0-2 m: n = 28-33, 2,04-4 m: n = 6-8).

Bei der Umwandlung der organischen Substanz werden große Moleküle mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen zu kleineren umgesetzt, was zu einer leichten Erhöhung des Anteils an Carbonsäuren im Uferfiltrat führt (Kühn und Mueller 2000). Der Abbau erfolgt schließlich über Zwischenstufen bis zum CO_2. Ein entsprechendes Absinken des pH-Wertes wurde auch in den untersuchten Säulen beobachtet und zeigte einen ähnlichen Verlauf (Abbildung 61 in Anhang D) wie die DOC-Entfernung. Der pH sank im Median um 0,4 Einheiten von 8,1 auf 7,7 über 4 m und damit wie bei Kühn und Müller (2000) für typische Uferfiltrations-Standorte sowie bei Matsunaga et al. (1993) angegeben. Unter aeroben Bedingungen kann neben der Bildung von CO_2 und Carbonsäuren auch die stattfindende Nitrifikation (vgl. 4.1) zu einer leichten Absenkung des pH-Wertes führen.

4.7.2 Differenzierte Betrachtung der DOC-Entfernung

Da sich der DOC von Oberflächenwässern aus einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen zusammensetzt, wurden weitere charakteristische Parameter untersucht, um das Verhalten des DOC im Säulensystem detaillierter charakterisieren zu können.

4.7.2.1 UV/Vis-Absorption

Die für den DOC gezeigte prozentuale Abnahme über der Säulenlänge spiegelt sich auch in der UV-Absorption bei 254 nm (spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm, SAK_{254}) wider. Diese wurde

wie der DOC in den aeroben Laborsäulen über 2 m sowohl bei SMX-Hintergrundkonzentration als auch in den aufdotierten Säulen um 14 % herabgesetzt (Tabelle 17 und Tabelle 18). Eine Verlängerung auf 4 m führte ebenfalls wie bei der DOC-Entfernung (20 bzw. 18 %, Tabelle 15 und Tabelle 16) zu einer Verringerung um 20 bzw. 21 % (Tabelle 17 und Tabelle 18). Die ebenfalls bereits für den DOC gezeigte geringere Entfernung unter anoxischen Bedingungen, trat auch für die Entfernung aromatischer Bestandteile des DOC, für die der SAK_{254} ein Maß darstellt, auf. Bei Hintergrundkonzentration von SMX stieg die Entfernung aromatischer Bestandteile von 7 % über 2 m auf 13 % über 6 m Bodenpassage und erreichte damit nicht ganz den Wert, der für den DOC bestimmt wurde.

Tabelle 17: SAK_{254}, SAK_{436} sowie SUVA und Abnahmen bzw. Veränderungen in aeroben und anoxischen Laborsäulen mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung, bei n<5 Mittelwert ±Standardabweichung).

	Aerobe Säulen A1/A2*		Anoxische Säulen D1/D2*				
Länge	2 m	4 m	2 m		4 m		6 m
Betriebszeit [Monate]	7,5-56	24-37	7,5-37	38-56	24-37	38-56	38-56
$(SAK_{254})_0$ [1/m]	18,1 ±1,6	17,1 ±1,7	17,4 ±1,9	17,5 ±1,3	15,5 ±1,3	17,5 ±1,3	
$(SAK_{254})_{Ablauf}$ [1/m]	15,7 ±1,3	13,5 ±1,2	16,4 ±1,7	15,7 ±0,8	13,2 ±1,3	15,4 ±0,6	14,2 ±0,6
SAK_{254}-Abnahme [%]	15 ±3	21 ±4	7 ±3	5 ±3	13 ±3	8 ±3	13 ±4
Anzahl Probenahmen n	70	14	61	5	13	6	6
$SUVA_0$ [$L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$]	2,3 ±0,2		2,2 ±0,1	2,3 ±0,2	2,2 ±0,1	2,3 ±0,2	
$SUVA_{Ablauf}$ [$L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$]	2,3 ±0,1	2,2 ±0,1	2, ±0,1	2,3 ±0,3	2,2 ±0,1	2,2 ±0,1	2,3 ±0,0
ΔSUVA [%]	±0	±0	±0	k.A.[#].	±0	k.A.[#]	k.A.[#]
Anzahl Probenahmen n	66	14	60	3	13	3	3
$(SAK_{436})_0$ [1/m]	0,59 ±0,07		0,56 ±0,09	0,59 ±0,10	0,52 ±0,05	0,59 ±0,13	
$(SAK_{436})_{Ablauf}$ [1/m]	0,51 ±0,07	0,43 ±0,07	0,52 ±0,07	0,53 ±0,03	0,39 ±0,07	0,46 ±0,03	0,41 ±0,05
SAK_{436}-Abnahme [%]	16 ±12	27 ±9	13 ±11	13 ±21	19 ±12	22 ±20	24 ±5
Anzahl Probenahmen n	65	11	46	9	14	4	5

* von Monat 0-23: parallel betriebene Säulen; Monat 24-37: Hintereinanderschaltung (4 m); Monat 38-56: aerob eine Säule, anoxisch Hintereinanderschaltung von Säule A1-D2-D1 (6 m)

[#] aufgrund der wenigen Stichproben keine Angabe sinnvoll

Unter anaeroben Bedingungen reichten in den aufdotierten Säulen bereits 4 m aus, um eine 14-prozentige Entfernung zu erreichen, über 2 m wurden hingegen sowohl anaerob als auch anoxisch nur 6 bzw. 5 % entfernt. Sowohl die anoxische als auch die anaerobe Umwandlung von Substanzen, die das Licht bei 254 nm absorbieren, fiel damit gegenüber dem gesamten DOC geringer aus. Dies zeigt also, dass in den anoxisch beschickten Säulen insgesamt weniger DOC mikrobiell veratmet wurde und dabei aromatische Verbindungen insbesondere in der anaeroben Säule unterproportional umgesetzt wurden. Im Umkehrschluss zeigt dies einen bevorzugten Abbau

aliphatischer, mikrobiell einfacher verwertbarer Verbindungen. Aerob wurden aliphatische und aromatische Verbindungen hingegen im gleichen Maße umgesetzt, was zu einer konstanten spezifischen UV-Absorption (SUVA) führt.

Auch die Verringerung des SAK_{254} fällt damit analog zur DOC-Entfernung geringer aus als beispielsweise in Laborsäulen, die Ziegler (2001) im Rahmen ihrer Dissertation untersuchte. Dort fand sie eine Abnahme von 26 % und in der Uferfiltration am Tegeler See sogar 38 %. Da sich das im Rahmen dieser Studie untersuchte Laborsäulen-System, wie oben bereits erwähnt, hinsichtlich der Bodenmatrix und partikulärem organischen Kohlenstoff von realen Standorten unterscheidet, ist es bezüglich der DOC-Entfernung als weniger leistungsfähig als reale Uferfiltrations- oder Grundwasseranreicherungs-Standorte einzuordnen.

Tabelle 18: SAK_{254}, SAK_{436} sowie SUVA und Abnahmen bzw. Veränderung in aeroben, anoxischen und anaeroben Laborsäulen mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung).

	aerobe Säulen B/C, C-B		anoxische Säule E	anaerobe Säulen F, F-E	
Länge	2 m	4 m	2 m	2 m	4 m
Betriebszeit [Monate]	11-56		7,5-23	7,5-29	24-29
$(SAK_{254})_0$ [1/m]	17,4 ±1,5		17,5 ±1,6	17,1 ±1,9	14,4 ±1,0
$(SAK_{254})_{Ablauf}$ [1/m]	14,8 ±1,3	14,1 ±1,2	17,0 ±1,4	16,5 ±1,7	12,5 ±0,4
SAK_{254}-Abnahme [%]	14 ±2	20 ±3	5 ±4	6 ±4	14 ±4
Anzahl Probenahmen n	33	41	26	33	8
$SUVA_0$ [$L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$]	2,3 ±0,1		2,2 ±0,1	2,1 ±0,1	2,0 ±0,2
$SUVA_{Ablauf}$ [$L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$]	2,2 ±0,2	2,2 ±0,1	2,3 ±0,1	2,2 ±0,2	2,2 ±0,1
ΔSUVA [%]	±0	±0	±0	+4 ±8	+11 ±6
Anzahl Probenahmen n	29	40	23	32	7
$(SAK_{436})_0$ [1/m]	0,56 ±0,08		0,59 ±0,07	0,56 ±0,08	0,48 ±0,10
$(SAK_{436})_{Ablauf}$ [1/m]	0,46 ±0,08	0,42 ±0,07	0,53 ±0,06	0,49 ±0,08	0,35 ±0,05
SAK_{436}-Abnahme [%]	19 ±13	27 ±12	10 ±7	13 ±10	24 ±13
Anzahl Probenahmen n	34	41	24	32	7

Die spezifische UV-Absorption für das unbehandelte Tegeler-See-Wasser lag, wie Tabelle 17 und Tabelle 18 zeigen, um 2,2 $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ und entspricht damit den Angaben von Grünheid et al. (2005). Sie blieb entsprechend des oben gezeigten analogen Verhaltens von DOC und SAK_{254} in den aeroben Säulen über die Säulenlänge konstant. Unter anoxischen Bedingungen konnte allerdings trotz der oben beschriebenen Unterschiede in DOC- und SAK_{254}-Entfernung keine signifikante Veränderung des SUVA festgestellt werden (Tabelle 18). Mit der Passage durch die anaerobe Laborsäule nahm die spezifische UV-Absorption um 11 % über 4 m von 2,0 auf 2,2 $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ zu (Tabelle 18). Wiese et al. (2011) konnten den im Laborsäulensystem gefundenen Anstieg der spezifischen UV-Absorption

unter anaeroben Bedingungen für die Uferfiltrationstransekte am Tegeler See bestätigen. So fanden sie im Eisen und Mangan reduzierenden Bereich eine Erhöhung um 8 bis 12 %. Für aerobe Bedingungen geben sie eine Veränderung von -1 bis 3 % an, was ebenfalls den Ergebnissen im Laborsäulensystem entspricht, in dem eine über die Säule konstante SUVA gemessen wurde. Die Werte für den denitrifizierenden Bereich schwanken auch in dieser Studie stark zwischen 3 und 9 % Zunahme (Wiese et al. 2011).

Die konstante spezifische UV-Absorption unter aeroben Bedingungen zeigt sich auch in der Tatsache, dass der kinetische Verlauf der Abnahme des SAK_{254} dem der DOC-Entfernung entspricht (vgl. Abbildung 40 und Abbildung 41). Im Anoxischen fällt die SAK_{254}-Verringerung gegenüber dem DOC nach 2 m etwas ab und anaerob ist eine deutlich langsamere Kinetik der Entfernung UV-aktiver Substanzen zu beobachten, die dem anoxischen Verlauf entspricht (Abbildung 41).

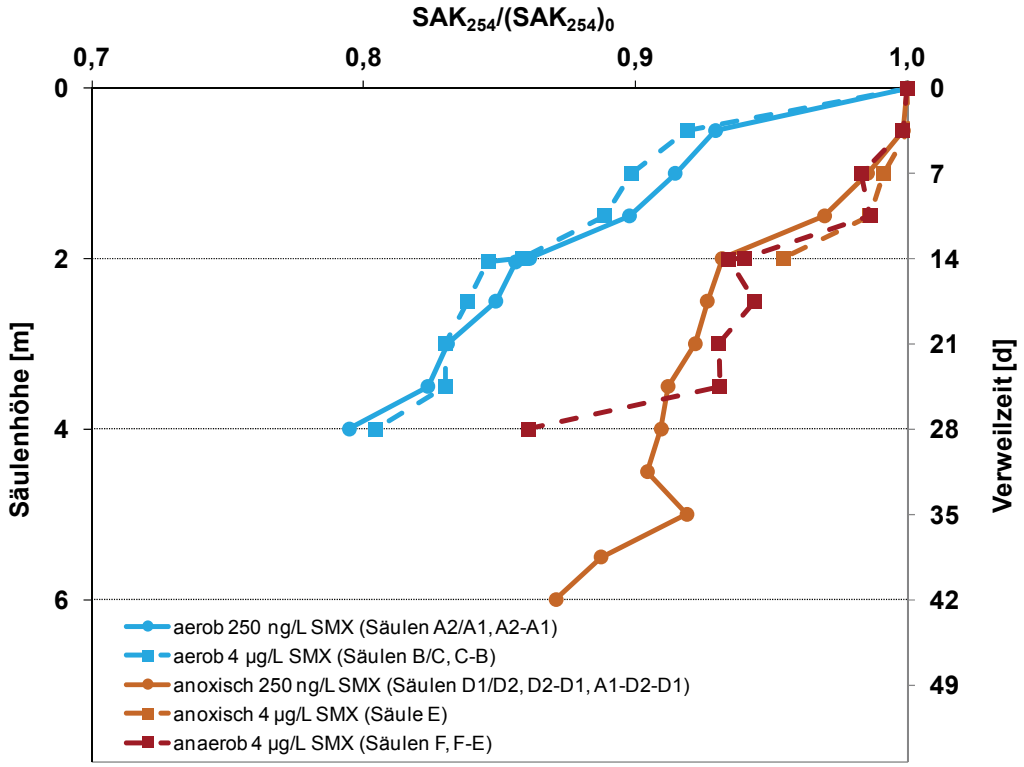

Abbildung 41: Relative UV-Absorption bei 254 nm (SAK_{254}) über der Säulenlänge (Betriebsmonat 12-56: aerob 250 ng/L 0-2 m: n = 49-60, 2,04-4 m: n = 11-14; aerob 4 µg/L: n = 35-62; anoxisch 250 ng/L 0-2 m: n = 61-79, 2,04-4 m: n = 15-21, 4,04-6 m: n = 4-7; Betriebsmonat 12-23: anoxisch 4 µg/L: n = 24-27; Betriebsmonat 12-29: anaerob 4 µg/L 0-2 m: n = 30-35, 2,04-4 m: n = 5-8)

Als weiterer Parameter für einen Teil des gelösten organischen Kohlenstoffs wurde die Absorption von sichtbarem (Vis) Licht bei 436 nm untersucht, die als Messgröße für die Gelbfärbung des Wassers den Anteil von Substanzen mit großen delokalisierten π-Elektronen-Systemen charakterisiert. Es zeigte sich, dass die Färbung des Wassers verglichen mit dem DOC während der simulierten Bodenpassage überdurchschnittlich abnahm. So wurde sie in den ersten zwei Metern unabhängig vom Redoxmilieu um 15 bis 20 % sowie über 4 m um 22 bis 27 % verringert (Tabelle 18) und ist damit insbesondere im Anaeroben deutlich besser entfernt worden als der DOC insgesamt. Lediglich im Anoxischen mit Zudosierung von SMX wurden nur 10 % Entfernung gemessen.

Aufgrund der starken Messwertschwankungen und mittleren absoluten Abweichungen der Median-Daten für den SAK_{436} können die Messwerte als unter allen Redoxbedingungen näherungsweise gleich und nur von der Länge der Fließstrecke abhängig betrachtet werden. Dies zeigt auch die Darstellung der Daten im Säulenprofil (siehe Abbildung 62 in Anhang D) und spricht gegen eine mikrobielle Umsetzung als Ursache der stärkeren Verringerung der Lichtabsorption bei dieser Wellenlänge, da die mikrobielle Aktivität, wie oben auch anhand anderer Parameter gezeigt, redoxsensitiv ist. Als Ursache kann vielmehr eine Adsorption der bei 436 nm absorbierenden Substanzen an Sand oder entstandene Biofilme in Betracht gezogen werden, da die großen delokalisierten π-Elektronen-Systeme für sehr unpolare Moleküle sorgen.

4.7.2.2 Biopolymer-Anteil

Die erweiterte Charakterisierung des gelösten organischen Kohlenstoffs mittels Größenausschlusschromatographie nach dem LC-OCD-Prinzip (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection, siehe auch Anhang C.3) entsprechend der Methode von Huber und Frimmel (1996) liefert zusätzliche Informationen zur Größenverteilung des im Laborsäulensystem entfernten DOC. Wie die Auswertung der LC-OCD-Spuren zeigt, veränderte sich während der Säulenpassage nicht nur die Menge sondern auch die Zusammensetzung des DOC (Tabelle 19 und Tabelle 20). Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 42 mithilfe medianer LC-OCD-Chromatogramme dargestellt. Es ist erkennbar, dass sowohl die Biopolymer- (um Minute 42) als auch die Huminstofffraktion (um Minute 55) unter aeroben Bedingungen schneller und effektiver entfernt wurde als unter anoxischen.

Tabelle 19: Konzentrationen sowie Entfernungen der Biopolymer-Fraktion des DOC in aeroben und anoxischen Laborsäulen mit Hintergrundkonzentration von SMX (250 ng/L) in Oberflächenwasser (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung, quantifiziert mittels LC-OCD).

	Aerobe Säulen A1/A2*		Anoxische Säulen D1/D2*				
Länge	2 m	4 m	2 m		4 m		6 m
Betriebszeit [Monate]	11-56	11-37	11-37	38-56	24-37	38-56	38-56
$Biopolymere_0$ [mg/L]	0,24 ±0,08		0,26 ±0,08	0,35 ±0,11	0,26 ±0,08	0,35 ±0,11	
$Biopolymere_{Ablauf}$ [mg/L]	0,04 ±0,01	0,03 ±0,01	0,10 ±0,05	0,32 ±0,09	0,06 ±0,07	0,08 ±0,03	0,02 ±0,02
Entfernung [%]	86 ±7	89 ±4	65 ±18	31 ±16	80 ±11	86 ±16	96 ±5
Anteil an DOC-Entf. [%]	19 ±12	14 ±5	37 ±12	23 ±17	31 ±9	31 ±20	20 ±8
Anzahl Probenahmen n	53	14	48	5	14	5	7

* von Monat 0-23: parallel betriebene Säulen; Monat 24-37: Hintereinanderschaltung (4 m); Monat 38-56: aerob eine Säule, anoxisch Hintereinanderschaltung von Säule A1-D2-D1 (6 m)

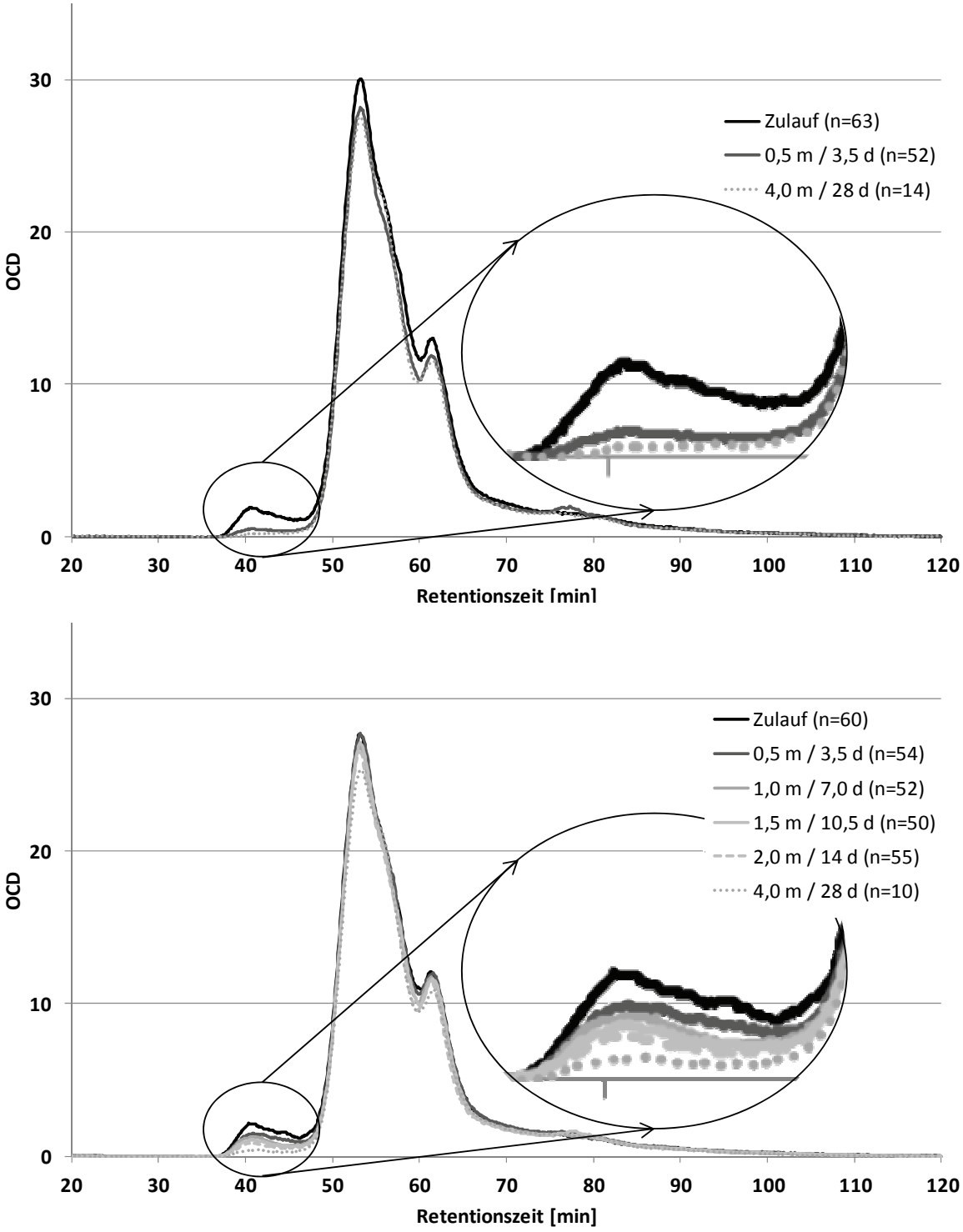

Abbildung 42: Mediane LC-OCD-Spuren (Betriebsmonat 11 – 56) in Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration von Sulfamethoxazol unter aeroben (oben) und anoxischen Bedingungen (unten) mit Vergrößerung des Bildausschnitts der Biopolymerfraktion (mit Anzahl der Probenahmen n)

Die Biopolymerfraktion entspricht mit im Median 0,25 mg/L C nur 3 % des im Tegeler See enthaltenen gelösten organischen Kohlenstoffs, ist aber der mit Abstand am schnellsten abgebaute Bestandteil des Oberflächenwasser-DOCs (Abbildung 42). Rund 80 bis 90 % dieser Fraktion (0,2 ±0,05 mg/L) wurden sowohl in den aeroben als auch in den anoxischen und anaeroben Säulen entfernt und machen damit einen Anteil von 15 bis 30 % der gesamten DOC-Entfernung und folglich

einen großen Teil des BDOC aus (Tabelle 19 und Tabelle 20). Dabei ist erwartungsgemäß kein signifikanter Unterschied zwischen mit SMX aufdotierten Säulen und Säulen bei Hintergrundkonzentration festzustellen.

Wie oben bereits gezeigt, unterscheiden sich aerobe, anoxische und anaerobe Säulen hinsichtlich der Kinetik der DOC-Entfernung (Abbildung 31 und Abbildung 32). Dieser Trend zeigt sich auch bei der Entfernung der Biopolymerfraktion. Während ein Großteil dieser Fraktion (75 %) unter aeroben Bedingungen bereits innerhalb von 3,5 d (0,5 m) entfernt wurde, verlief ihr mikrobieller Abbau unter anoxischen wie unter anaeroben Bedingungen signifikant langsamer (Abbildung 43). Unter anoxischen bzw. anaeroben Bedingungen wurden innerhalb dieser Verweilzeit nur 19 bis 30 % bzw. 5 % Entfernung der Biopolymer-Fraktion gemessen. Über eine längere Fließstrecke von 4 m wurde jedoch annähernd die gleiche maximale Entfernung wie im Aeroben beobachtet.

Tabelle 20: Konzentrationen sowie Entfernungen der Biopolymer-Fraktion des DOC in aeroben, anoxischen und anaeroben Laborsäulen mit Dosierung von SMX (ca. 4 µg/L) in Oberflächenwasser (dargestellt sind Mediane ±mittlere absolute Abweichung, quantifiziert mittels LC-OCD).

	aerobe Säulen C-B		anoxische Säule E	anaerobe Säulen F, F-E	
Länge	2 m	4 m	2 m	2 m	4 m
Betriebszeit [Monate]	11-56	11-56	11-23	11-29	24-29
$Biopolymere_0$ [mg/L]	0,23 ±0,06		0,24 ±0,07	0,30 ±0,10*	
$Biopolymere_{Ablauf}$ [mg/L]	0,04 ±0,02	0,03 ±0,01	0,15 ±0,08	0,16 ±0,08	0,09 ±0,01
Entfernung [%]	82 ±6	89 ±5	51 ±28	53 ±26	80 ±5
Anteil an DOC-Entf. [%]	21 ±9	15 ±8	27 ±14	22 ±16	19 ±14
Anzahl Probenahmen n	32	39	16	29	8

* inklusive dosierter Stärke (1 mg/L, entsprechend ca. 0,5 mg/L C)

Allen betrachteten Schaltungen gemein ist eine deutlich weitgehendere und schnellere Entfernung des Biopolymer-Anteils im Vergleich mit dem DOC insgesamt (vgl. 4.7). Dabei verhält sich die Kinetik der Biopolymer-Entfernung umgekehrt wie die im Anoxischen festgestellte Kinetik des UV-aktiven Anteils (vgl. 4.7.2.1).

Der Anteil der Biopolymer-Entfernung an der Entfernung des gesamten DOC beträgt sowohl aerob als auch anaerob über 2 m ca. 20 % und sinkt mit zunehmender Säulenlänge. Diese Entwicklung ist auf den weitgehenden mikrobiologischen Abbau der Biopolymere zurückzuführen, der im Gegensatz zu jenem des restlichen DOC bereits im ersten Teil der Passage erfolgt. Im weiteren Verlauf geht die mikrobiologische Gemeinschaft demnach zur Verwertung anderer DOC-Bestandteile über, was die andauernde Verringerung der DOC-Konzentration zeigt. Dies führt in der Konsequenz zu einem Absinken des Anteils der Biopolymer-Entfernung an der des gesamten DOC. Der gleiche Trend ist unter anoxischen Bedingungen zu beobachten, unter denen die Biopolymer-Entfernung jedoch insgesamt einen größeren Anteil von ca. 30 % der gesamten DOC-Entfernung

ausmacht. Im Vergleich mit den aeroben Experimenten bringt dies eine noch stärkere Bevorzugung der Biopolymere gegenüber den anderen DOC-Bestandteilen hinsichtlich des mikrobiologischen Abbaus bzw. eine vergleichsweise schlechtere Bioverfügbarkeit der anderen DOC-Fraktionen unter anoxischen Bedingungen zum Ausdruck. Schließlich wird nach 6 m Säulenlänge ein Verhältnis erreicht, wie es im Aeroben nach 2 m erfasst wurde (Tabelle 19).

Die absoluten Werte für die Konzentration der Biopolymer-Fraktion liegen im Zulauf der anaeroben Säulenkombination 20 % höher als in den aerob und anoxisch beschickten Säulen. In dieser Erhöhung zeichnet sich die Dosierung von Stärke im Zulauf dieser Säule ab, da dies der einzige Unterschied in der Beschickung war. Die gemessene Steigerung um 0,05 mg/L Biopolymer-Kohlenstoff entspricht dabei etwa einem Zehntel des zudosierten Stärke-Kohlenstoffs, was beispielsweise auf polymerisierte Stärkemoleküle zurückgeführt werden kann.

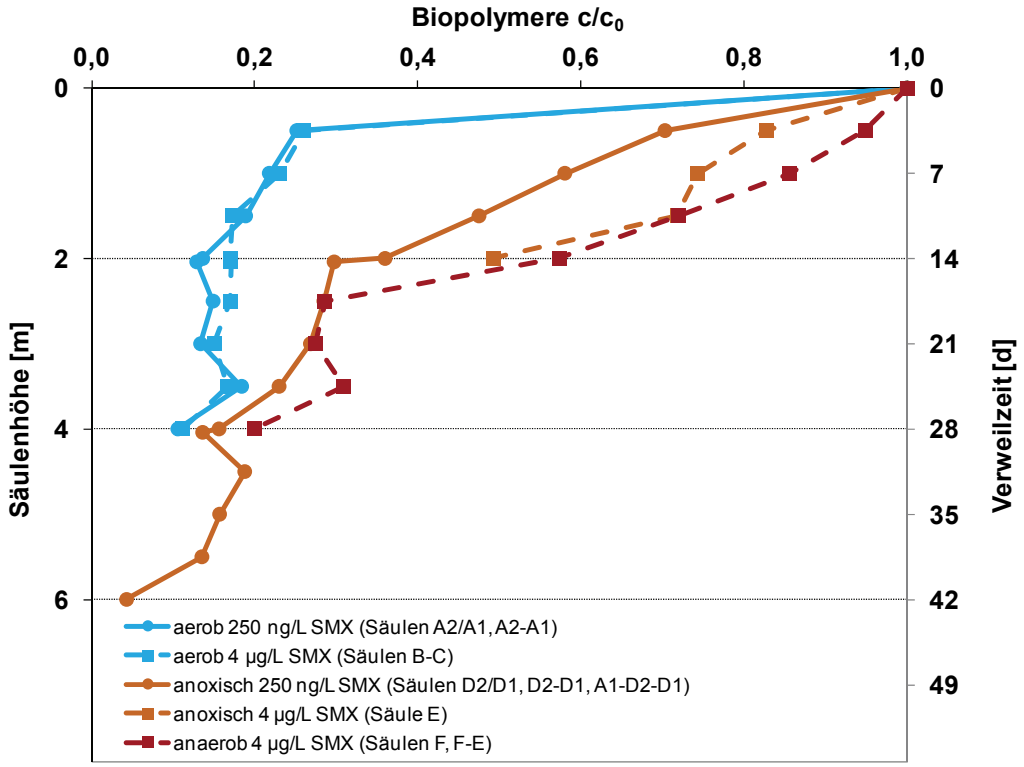

Abbildung 43: Relative Konzentration der Biopolymer-Fraktion des DOC über der Säulenlänge (Betriebsmonat 11-56: aerob 250 ng/L 0-2 m: n = 49-63, 2,04-4 m: n = 11-14; aerob 4 µg/L: n = 29-44; anoxisch 250 ng/L 0-2 m: n = 45-60, 2,04-4 m: n = 15-19, 4,04-6 m: n = 4-7; Betriebsmonat 7,5-23: anoxisch 4 µg/L: n = 12-18; Betriebsmonat 7,5-29: anaerob 4 µg/L 0-2 m: n = 16-26, 2,04-4 m: n = 4-7).

Da die Biopolymerfraktion, die nach Grünheid et al. (2005) den aliphatischen Bestandteilen zuzurechnen ist, im Aeroben besonders gut entfernt wurde, war ein Anstieg der spezifischen UV-Absorption zu erwarten, der allerdings nicht zu erkennen war (Tabelle 17 und Tabelle 18). So zeigte sich bei Grünheid et al. (2005) im Aeroben ein sehr schneller Anstieg des SUVA auf 2,5 $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$, der von den Autoren auf den schnellen Abbau der Biopolymere zurückgeführt wird. Anschließend sank in der zitierten Studie die Aromatizität des verbleibenden DOC sowohl im Aeroben als auch im Anaeroben wieder (Grünheid et al. 2005). Das Ausbleiben eines SUVA-Anstiegs in den aeroben Laborsäulen der vorliegenden Studie ist auf die ebenfalls stattfindende Entfernung der Huminstoffe

(um Minute 55) zurückzuführen, die, wie Abbildung 44 anhand eines Vergleichs der Spuren für organischen Kohlenstoff und UV-Absorption zeigt, anteilig mehr UV-aktive Substanzen enthalten. So führt die Entfernung verschiedener Fraktionen zu einer Überlagerung der Effekte auf die spezifische UV-Absorption, die daher konstant bleibt.

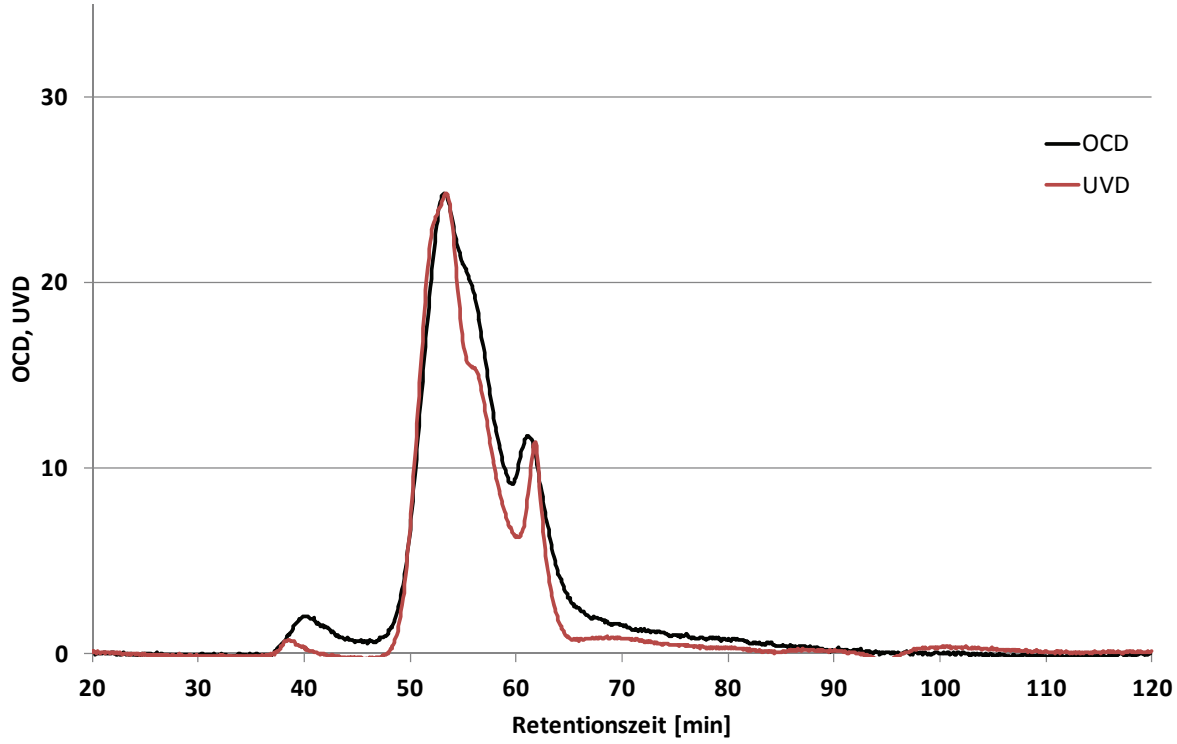

Abbildung 44: Beispielhafter Vergleich der LC-OCD-Signale für organischen Kohlenstoff (OCD) und UV-aktive Substanzen (UVD) im Zulauf der aeroben Laborsäulen (Darstellung charakteristischer Kurven).

Wie bei der UV-Absorption ist bezüglich der Entfernung der Biopolymerfraktion kein signifikanter Unterschied zwischen Säulen bei Hintergrundkonzentration von SMX und aufdotierten Säulen zu erkennen (Tabelle 19 und Tabelle 20). Dies lässt darauf schließen, dass SMX nicht mit dem BDOC konkurriert, wie dies auch Lim et al. (2008) in Batch-Experimenten für SMX in Konzentration von 1 bis 3 µg/L zeigten. Aus dem gleichen Grunde sind in Abbildung 42 auch nur die medianen LC-OCD-Chromatogramme für Laborsäulen bei Hintergrundkonzentration von Sulfamethoxazol dargestellt.

Auch für Feldstandorte konnte das im Laborsäulensystem gezeigte Verhalten der Biopolymerfraktion mithilfe der LC-OCD nachgewiesen werden. Für Oberflächenwasser aus dem Tegeler See sahen Jekel und Grünheid (2008), dass die Biopolymerfraktion unter oxischen Bedingungen sowohl im Feld als auch in Laborsäulen bereits bis zum ersten Probenahmepunkt (0,21 m im Säulenexperiment und < 1 Monat im Feld) verschwindet. Anoxisch wurde der Biopolymerpeak deutlich langsamer verringert und war auch nach 30 Tagen Infiltration noch zu sehen (Jekel und Grünheid 2008). Wichmann et al. (2006) konnten die weitgehende Entfernung des Biopolymer-Anteils auch bei der aeroben Bodenpassage von Rhein-Wasser zeigen.

Auch Ziegler (2001) zeigte unter aeroben Bedingungen die vollständige Entfernung der Biopolymerfraktion sowie eine 25- bis 50-prozentige Entfernung des gesamten DOC, davon

25 bis 30 % innerhalb der ersten 2 m, was den Verhältnissen in den untersuchten Laborsäulen in etwa entspricht.

Die bevorzugte Entfernung des (hydrophilen) Biopolymer-Anteils wird auch durch Untersuchungen von Maeng et al. (2008) für abwasserbeeinflusstes Oberflächenwasser in Bodensäulen bestätigt. Die Autoren beschreiben die Entfernung von mehr als 50 % der entfernbaren gelösten Organik bereits in den ersten 50 cm der Bodenpassage, in denen auch die Mikroorganismenaktivität (bestimmt über die ATP-Konzentration) und die Abnahme der Konzentration von gelöstem Sauerstoff am größten ist.

Für abwasserbürtige NOM zeigten Amy und Drewes (2007) die schnellere Entfernung der nicht-huminstoffartigen Bestandteile (Proteine, Polysaccharide) und bestätigen damit den in dieser Arbeit für Biopolymere festgestellten Trend.

Obwohl die gezeigte Verlangsamung der Biopolymer-Entfernung unter anoxischen gegenüber aeroben Bedingungen wesentlich weniger stark ausfiel als für SMX (vgl. Abschnitt 4.6), kann das analoge Verhalten von SMX und Biopolymer-Fraktion auf eine Verknüpfung von SMX-Transformation und Abbau von Biopolymeren hindeuten. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt (4.7.3) näher betrachtet.

4.7.3 Einfluss des DOC-Abbaus auf die Entfernung von SMX

Wie Maeng et al. (2011) feststellen, wurde in der Vergangenheit dem Einfluss der organischen Stoffe auf die Entfernung von pharmazeutischen Wirkstoffen nur unzureichende Aufmerksamkeit gezollt.

Da in der vorliegenden Studie eine dem Verhalten des SMX ähnliche Entfernungskinetik für die DOC-Fraktion der Biopolymere gefunden wurde (Abbildung 31, Abbildung 32 und Abbildung 43 sowie Abschnitt 4.7.2.2), wurden Experimente durchgeführt, die den Einfluss dieser leicht bioverfügbaren Fraktion, die einen Großteil des BDOC ausmacht, aufdecken sollten. So ist es denkbar, dass eine gewisse Menge BDOC, der in der Uferfiltration aus partikulärem organischen Kohlenstoff der Kolmationsschicht stammt, erforderlich ist, um die Ansiedlung und das Wachstum einer mikrobiologischen Gemeinschaft zu ermöglichen, die zu messbarer Transformation von SMX befähigt ist.

Die Überprüfung, ob der BDOC die SMX-Entfernung unterstützt oder nicht, wurde in einem Säulenexperiment durchgeführt, in dem der Ablauf einer aeroben Säule (C) erneut mit SMX dotiert und wurde unter sonst gleichen Bedingungen als Zulauf für eine zweite aerobe Säule (B) verwendet wurde. Beide Säulen wurden zuvor bereits für vier Monate bei erhöhter SMX-Konzentration betrieben und hatten einen stationären Zustand bezüglich der DOC-Entfernung erreicht (Abbildung 27). Wie in Abbildung 43 zu erkennen ist, enthielt auf diese Weise der Zulauf der zweiten Säule deutlich weniger große organische Moleküle (wie sie im Biopolymer-Peak der LC-OCD detektiert werden, und die die leicht abbaubare Fraktion des DOC ausmachen). Der Zulauf der

Säule B enthielt so nur noch 17 % der ursprünglichen Biopolymerfraktion (< 0,05 mg/L) und einen Gesamt-DOC von 6,5 ±0,6 mg/L. Von diesem DOC konnten in der zweiten Säule nur 0,5 mg/L gegenüber 1,2 mg/L in der ersten mit (bis auf die Dosierung von SMX) unverändertem Seewasser beschickten Säule abgebaut werden (vgl. Tabelle 12).

Während der ersten drei Monate nach Umschaltung der Säulen (Betriebsmonat 11 bis 14) auf seriellen Betrieb war die SMX-Entfernung in Säule B unter aeroben Bedingungen signifikant langsamer als in Säule C mit frischem Seewasser (Abbildung 45). In dieser Betriebsphase wurden 14 Tage Sandpassage benötigt, um eine 90-prozentige Entfernung des SMX zu erreichen, während in Säule C mit frischem Wasser nur 3,5 Tage erforderlich waren. Die Modellierung der Kinetik war für diese Phase nicht mit dem kinetischen Ansatz zweiter Ordnung möglich, wie er für die Modellierung der Daten der Säule mit vollständigem DOC verwendet wurde (vgl. 4.6.1). Ein kinetischer Ansatz erster Ordnung lässt hingegen eine Modellierung zu (R^2 = 0,97) und liefert für diesen Zeitraum einen von 0,5 auf 3,3 d angestiegenen DT_{50}-Wert (vgl. 4.6.2 und Abbildung 63 in Anhang D). Das Fehlen eines Großteils des BDOC hat hier also offensichtlich eine Verlangsamung der mikrobiologischen SMX-Transformation zur Folge und kann somit auf einen cometabolischen Abbau des SMX durch die vorhandene Biomasse hindeuten. Eine Erklärung wäre ein Abnehmen der unspezifischen Biomasse durch den fehlenden BDOC, die in der Folge auch weniger SMX entfernen konnte.

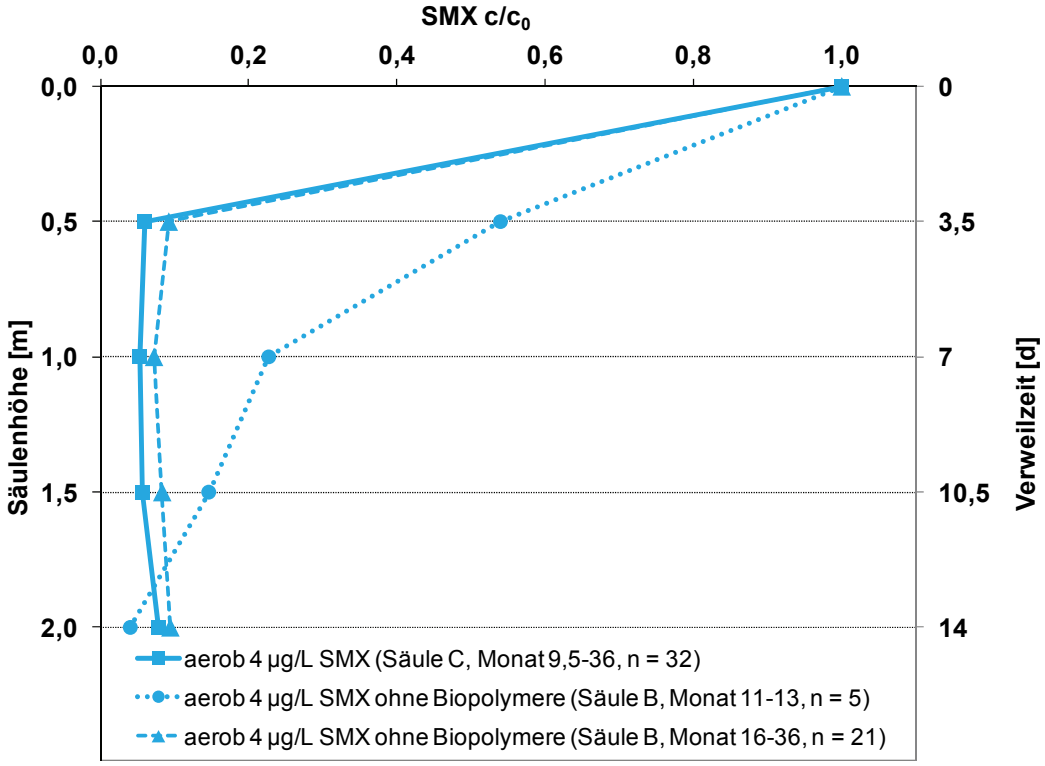

Abbildung 45: Relative Sulfamethoxazol-Konzentration über Säulenhöhe und Verweilzeit unter aeroben Bedingungen bei 4 µg/L SMX (Säule C) und bei Beschickung mit reduzierter BDOC-Fracht (Säule B) in den ersten 3 Monaten nach Umstellung (Betriebsmonat 11-13) und in den Monaten 6-26 nach Umstellung (Betriebsmonat 16-36).

Nach sechs Monaten allerdings (Betriebsmonat 16) erfolgte die SMX-Entfernung wieder schneller und erreichte schließlich dasselbe Niveau wie in Säule C (Abbildung 45). Offensichtlich hatte sich die

Biomasse an die veränderten BDOC-Verhältnisse angepasst und auch die Fähigkeit zur schnellen SMX-Entfernung wiedererlangt. Die Abbauleistung für SMX stieg wieder auf das vorangegangene Niveau an, obwohl ein deutlich geringerer Abbau von sonstigem DOC erfolgte. Würde die SMX-Entfernung cometabolisch verlaufen, wäre bei geringerem DOC-Abbau auch verringerte SMX-Entfernung zu erwarten gewesen.

Für die prozentuale SMX-Entfernungsleistung über die gesamte Säulenlänge von 2 m gibt es bei der Beschickung mit 3,7 ±1,3 µg/L (Säule C mit vollständigem DOC) bzw. mit 2,3 ±1,3 µg/L (Säule B mit verringerter BDOC-Fracht) nach einer Adaptionszeit von 2 bis 3 Monaten (zwischen 3. und 6. Monat der Reihenschaltung) keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Laborsäulen.

Die zeitweilige Verlangsamung der SMX-Entfernung und die anschließende Wiedererlangung der gleichen Kinetik weisen auf einen spezifischen Abbauweg für Sulfamethoxazol und die Adaptionsfähigkeit der Mikroorganismen-Population hin. Aufgrund des Wechsels der BDOC-Verhältnisse veränderte sich die Biomasse und es entwickelten sich andere Mikroorganismen bzw. weitere Enzyme wurden induziert. Es fand also ein Populationswechsel statt, bei dem ein Selektionsvorteil solcher Mikroorganismen denkbar ist, die SMX sowohl als Stickstoff- als auch als Kohlenstoffquelle nutzen können. Der BDOC entscheidet demnach über die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, wie es auch Li et al. (2012b) anhand zahlreicher Untersuchungen der Mikrobiologie in Laborsäulen zeigen.

Die veränderte mikrobielle Gemeinschaft in der zweiten Säule bzw. die sich insgesamt über die Säulenlänge aufgrund des kontinuierlich erfolgenden Abbaus des BDOC verändernde Mikrobiologie führten zu voneinander abweichenden Mechanismen und kinetischen Abläufen der SMX-Transformation (vgl. 4.6). Unterschiedliche Mechanismen können demnach auch die Erklärung für die Unterschiede im Betrieb mit 250 ng/L SMX gegenüber 4 µg/L SMX sein.

Zumindest für die aerobe Umsetzung von SMX im µg/L-Bereich kann aufgrund der dargestellten Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass diese spezifisch und nicht cometabolisch erfolgt, wie es sowohl Li et al. (2012b) als auch Fernandez-Fontaina et al. (2012), Plósz et al. (2010) und Gauthier et al. (2010) aufgrund ihrer Untersuchungen schlussfolgern (vgl. 2.3.3). Auch der sofort einsetzende SMX-Abbau in Experimenten mit Fluss-Sedimenten nach OECD 308 von Xu et al. (2011) kann auf einer bereits erfolgten Adaption der Mikroorganismen im natürlichen Sediment beruhen und muss im Gegensatz zur Schlussfolgerung der Autoren nicht als Hinweis auf einen cometabolischen Abbau (vgl. 4.8) verstanden werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine metabolisch und damit spezifisch erfolgende Transformation von SMX unter sowohl aeroben als auch anoxischen Bedingungen bei Hintergrundkonzentration von 250 ng/L SMX ist die lange Zeitspanne, in der sich die Entfernungsleistung für SMX entwickelt hat (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 26). Laut Alexander (1981) steigt die Transformationsrate bei cometabolischem Abbau nicht an, wie es hier aber der Fall ist. So würde die Konzentration einer Chemikalie bei cometabolischem Abbau nur sehr langsam abnehmen, während die Population (bei

sonst gleich bleibender Versorgung) nur langsam wächst. Eine Erhöhung der Konzentration der Chemikalie oder einer strukturell ähnlichen würde zur Akkumulation führen, da die für den Abbau erforderlichen Enzyme nicht vorhanden wären (Alexander 1981). Eine solche Akkumulation ist für die Erhöhung auf ca. 4 µg/L SMX ebenfalls nicht zu beobachten (vgl. 4.3).

Auch andere Studien (Ingerslev und Halling-Sørensen 2000; Drillia et al. 2005; Müller 2009) bestätigen die Existenz spezifischer Transformationswege für SMX. Die Umwandlung von SMX erfolgt demnach nicht cometabolisch, sondern unter Gewinnung von Energie oder Kohlenstoff aus der Transformation von SMX (Howard und Banerjee 1984).

Zwar wurde zu Beginn der Experimente eine lag-phase von neun Monaten benötigt, bis die Entfernung des SMX einsetzte (Abbildung 25 und Abbildung 26), doch die mikrobiologische Entfernung von Spurenstoffen in geringen Konzentrationen mittels spezifischem Abbau ist möglich, wie die Experimente im entsprechenden Konzentrationsbereich zeigen (vgl. 4.2). Die auftretende lag-phase weist auf eine für den mikrobiologischen Abbau zunächst erforderliche Enzyminduktion bzw. Expression der Gene hin (Moorman 1990) (vgl. 2.3.3). Bei einem cometabolischen Abbau hätte die Entfernung direkt bzw. mit der Entwicklung der DOC-Entfernung eingesetzt. Bei einer ca. 20-fach erhöhten Konzentration von 4 µg/L SMX setzte die Entfernung des SMX im aeroben zwar bereits schneller ein, stieg aber auch zunächst langsam über 3 bis 4 Monate an.

Hoppe-Jones et al. (2011) stellen die Hypothese auf, dass ein Minimum von 1,2 bis 1,5 mg/L BDOC erforderlich ist, um den cometabolisch getriebenen Abbau von Spurenstoffen unabhängig von mikrobieller Adaption zu ermöglichen. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen von Nalinakumari et al. (2010), die durch das Anheben der BDOC-Konzentration von 0,3 auf 1,5 mg/L eine signifikante Entfernung von NDMA erreichten. Damit wäre ebenfalls davon auszugehen, dass die SMX-Entfernung in der vorliegenden Arbeit zumindest in den Säulen mit verringerter BDOC-Zufuhr nicht cometabolisch erfolgen kann, sondern spezifische Abbauenzyme existieren müssen.

Die Vorteilhaftigkeit oligotropher, BDOC-armer Bedingungen (Daughton und Ternes 1999) kann nur ansatzweise für die anaerobe Säulenkombination (Säule E hinter Säule F) beobachtet werden. So steigt die SMX-Entfernung in der zweiten anaeroben Säule, in deren Zulauf ein Großteil des BDOC bereits fehlt, auf ein höheres Niveau als in der ersten (Tabelle 13, Abbildung 28, Abschnitt 4.3). Bei geringerer Zulaufkonzentration von SMX war eine Verlängerung auf 4 m erforderlich, bevor eine SMX-Entfernung zu verzeichnen war (Abbildung 26, Abschnitt 4.2). Dies steht auch im Einklang mit der Hypothese einer stärkeren Spezialisierung der Mikroorganismen bei sinkendem BDOC von Li et al. (2012b) und den in der Studie von Hoppe-Jones et al. (2011) für einige Pharmaka erzielten höheren Entfernungsraten in Systemen mit geringem BDOC-Gehalt. Der BDOC enthält unter diesen Bedingungen diverse refraktäre Kohlenstoffquellen wie Huminsäuren und führt zur Co-Existenz zahlreicher mikrobieller Gruppen mit verschiedenen metabolischen Funktionen (Li et al. 2012a). Diese Ausbildung eines breiteren Spektrums an Enzymen war möglicherweise auch in den anoxischen bzw. anaeroben Säulen erforderlich, bevor eine effiziente Nutzung des SMX durch die Mikroorganismen möglich war.

Unter aeroben Bedingungen war dieser Effekt des BDOC nicht zu beobachten (vgl. 4.2 und 4.3), wie dies auch Hoppe-Jones et al. (2011) für die Entfernung anderer Pharmazeutika zeigen. Allerdings wurde der BDOC in den aerob betriebenen Säulen allgemein schneller entfernt, was dementsprechend im Anschluss auch schneller eine diversere Mikroorganismen-Population hervorrufen kann. Folge kann die beobachtete schnellere und weitgehendere Entfernung des SMX sein (Abbildung 25 und Abbildung 27).

Der von Schmidt und Alexander (1985) beschriebene umgekehrte Effekt der Verfügbarkeit von BDOC, der sich üblicherweise in einer Verlangsamung oder Verhinderung des Abbaus von Stoffen in geringen Konzentration zeigt, kann in den Langzeitexperimenten der vorliegenden Arbeit für SMX ebenfalls nicht bestätigt werden. Der DOC beeinflusste die Entfernung nur über die erforderliche Adaption der Mikroorganismen an die herrschenden Bedingungen.

Die Dosierung von Stärke, die in der anaerob betriebenen Säule zur Einstellung der Redoxbedingungen (vgl. 4.1) sowie in der nachgeschalteten aerob betriebenen Säule zu Testzwecken erfolgte (vgl. 3.5.5), führte im Rahmen dieser Arbeit nicht zu einem Effekt auf die SMX-Entfernung. Mögliche negative Effekte (s.o.) durch die Bereitstellung dieser leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle sind unter Umständen überlagert durch die positiven Effekte des niedrigen Redoxpotenzials auf die Entfernung des SMX (vgl. 4.5) oder die ohnehin nahezu vollständige Entfernung im Aeroben (vgl. 4.3).

4.8 Adaption

Bei den sich in Laborsäulen ansiedelnden Mikroorganismen handelt es sich, wie Li et al. (2012b) nachweisen konnten um typischerweise in Boden- und Aquifer-Umgebung auftretende Spezies. Diese waren im Laborsäulensystem in der Lage SMX über spezifische Abbauwege (vgl. 4.7.3) zu entfernen. Die Entwicklung der Fähigkeit zum Abbau eines Xenobiotikums in einer mikrobiellen Gemeinschaft kann auf verschiedene Arten erfolgen. Für einen Anstieg der Entfernungsleistung für SMX sind zwei Ursachen in Betracht zu ziehen: a) allgemeines Biomassewachstum oder b) Adaption der existierenden Biomasse an SMX, entweder durch das Wachstum vorhandener Spezialisten oder durch die Entwicklung von Enzymsystemen, die zum SMX-Abbau befähigen (siehe auch 2.3.3). Ohne die detaillierte Untersuchung der Menge der im System vorhandenen Biomasse sowie deren mikrobieller Aktivität und Populationsstruktur in einem vorhandenen System ist es nicht möglich einzuordnen, welcher dieser Faktoren am bedeutendsten ist. In der folgenden Betrachtung wird analysiert, ob die ansteigende Entfernungsleistung für SMX auf mikrobielle Anpassung zurückzuführen ist, oder ob weitere Prozesse in Betracht gezogen werden müssen.

4.8.1 Mikrobielle Adaption im Langzeitexperiment

Wie in 4.2 beschrieben setzte die Entfernung des Sulfamethoxazol unter aeroben Bedingungen bei Hintergrundkonzentration von 250 ng/L SMX erst nach einer lag-Phase (vgl. 2.3.3) von 9,5 Monaten ein, während für den DOC bereits nach drei Monaten eine signifikante Entfernungsleistung erreicht

wurde (vgl. Abschnitt 4.7). Diese schwankte nach einer Einlaufzeit von ca. sieben Monaten in der 2-m-Säule um einen Wert von 14 % (Tabelle 10), wohingegen die Entfernung des SMX über weitere 16 Monate kontinuierlich anstieg (Abbildung 25).

Da die Langzeitexperimente mit technisch reinem Sand durchgeführt wurden und die Besiedlung ausschließlich über im Wasser enthaltene Mikroorganismen erfolgte, kann auch der anfängliche Anstieg der SMX-Entfernungsleistung dem allgemeinen Biomassewachstum zugeschrieben werden (vgl. Abbildung 25 bis Abbildung 28). Dies spiegelt die zu Beginn ansteigende DOC-Entfernung wider, die allerding nach 7 Monaten Equilibrierungsphase, wie auch von Grünheid und Jekel (2005b) beobachtet, ein relativ konstantes Niveau erreicht hatte (Abbildung 36 bis Abbildung 39). In der zweiten Phase (ab Monat 10) folgte in den aeroben Säulen bei der Hintergrundkonzentration von SMX ein anhaltender Anstieg der Entfernungsleistung (Abbildung 25). Dieser beruht, da die DOC-Entfernung konstant blieb, nicht mehr auf einem generellen Biomassewachstum, sondern auf einer fortschreitenden Veränderung der für die SMX-Entfernung verantwortlichen existierenden mikrobiellen Gemeinschaft. Diese benötigte eine Adaptionszeit von insgesamt 24 Monaten, bis ein stabiles Niveau der SMX-Entfernung erreicht wurde.

Anoxisch wurde ebenfalls nach ca. 3 bis 7 Monaten eine konstante um 7 % schwankende DOC-Entfernung beobachtet (Tabelle 15, Abbildung 37). Über die zwei Meter lange Sandpassage trat bei Hintergrundkonzentration von SMX jedoch keine SMX-Entfernung auf, so dass keine Adaptionsphase diskutiert werden kann. Bei einer Verlängerung der Passage auf 4 m stieg die Entfernung des SMX indes über einen Zeitraum von 17 Monaten kontinuierlich an (Abbildung 26). Die Dauer dieses Anstiegs entspricht in etwa der unter aeroben Bedingungen festgestellten Adaptionszeit, die auf das allgemeine Biomassewachstum folgte, welches auch in den anoxischen Säulen in der vorangegangenen Betriebsphase bereits erfolgt war (Abbildung 37). So stieg hier die SMX-Entfernungsleistung direkt nach Verlängerung der Fließstrecke durch Hintereinanderschalten zweier bereits betriebener Säulen ohne das Auftreten einer lag-phase an. Diese verkürzte Adaptionszeit deutet darauf hin, dass die benötigten Gene aufgrund der dauerhaften Beschickung mit SMX-haltigem Wasser in der angesiedelten Population bereits vorhanden und exprimierbar waren (Moorman 1990) bzw. Enzyminduktion und Gentransfer stattfanden (Howard und Banerjee 1984) und weist den Adaptionsvorgang nach (Moorman 1990). Die Adaptionszeit ist hier demnach durch das Populationswachstum der betreffenden Mikroorganismen bestimmt, die möglicherweise einen zusätzlichen Selektionsvorteil aus dem weiter sinkenden Redoxpotenzial ziehen.

In Experimenten mit erhöhter SMX-Konzentration verlief die Entwicklung der DOC-Entfernung nicht anders als oben für die undotierten Säulen beschrieben. Aerob entwickelt sich dabei auch hier wegen des bekannten erhöhten Umsatzes eine etwas höhere Entfernungsleistung als anoxisch (Tabelle 15 und Tabelle 16).

Eine erste Entfernung von SMX war allerdings sowohl unter aeroben Bedingungen als auch in der anoxischen und in der anaeroben Säule ab der Dosierung von 3,7 ±1,3 µg/L, die nach einer Betriebszeit von 7,5 Monaten und damit innerhalb der oben beschriebenen neunmonatigen lag-

Phase begonnen wurde, unmittelbar zu verzeichnen (Abbildung 27 und Abbildung 28). Die Dauer bis zur Entwicklung eines stationären Zustands, also die oben beschriebene Adaptionszeit bis ein konstantes Niveau der SMX-Entfernung erreicht wurde, reduzierte sich auf 2 bis 3 Monate. Damit unterscheidet sich der Verlauf der SMX-Entfernung in den Säulen mit erhöhter Konzentration stark von demjenigen in Säulen bei Hintergrundkonzentration. Die kurze Adaptionsphase weist erneut darauf hin, dass die für die SMX-Transformation erforderlichen Gene offensichtlich in der Population vorhanden sind. Es ist davon auszugehen, dass die Enzyminduktion bzw. die Entwicklung SMX transformierender Mikroorganismen bereits in der vorangegangenen Betriebsphase ohne SMX-Zugabe (also bei 250 ng/L SMX) erfolgt ist. Die Anhebung der SMX-Konzentration führt damit aufgrund des zusätzlichen Substrats zu einem Selektionsvorteil der zur Verwertung von SMX befähigten Mikroorgansimen. Die Folge ist ein starkes Biomassewachstum dieser Mikroorganismen innerhalb weniger Monate. Diese Prozesse machen die Adaption der mikrobiellen Gemeinschaft an die veränderten Umweltbedingungen aus.

Auffällig ist, dass die SMX-Entfernung auch unter anoxischen bzw. anaeroben Bedingungen unmittelbar nach Dosierung zu beobachten war, wohingegen im niedrigen Konzentrationsbereich über eine Fließstrecke von 2 m keine Entfernung zu erfassen war. Die Entfernungsleistung liegt in den aufdotierten Säulen unter reduzierten Bedingungen jedoch mit 31 bzw. 37 % (Tabelle 13) zunächst deutlich unterhalb der im Aeroben erreichten. Anoxisch schwankt diese schließlich stark und beläuft sich bis zum Versuchende auf maximal 54 %, während anaerob nach ebenfalls schwankendem Verlauf eine weitere Steigerung auf im Median 74 % festgestellt wurde. Die starken Schwankungen sind möglicherweise auf ein noch im Sinken befindliches Redoxpotenzial oder auf Schwierigkeiten, die bei der Dosierung des SMX auftraten, zurückzuführen. Wegen experimenteller und analytischer Schwierigkeiten beim Betrieb der beiden Säulen wurden sie allerdings nicht so lang betrieben wie die aeroben und jene mit geringer SMX-Konzentration. Aus diesem Grunde ist nicht auszuschließen, dass auch hier noch höhere Entfernungen für SMX hätten erreicht werden können.

Das sehr langsam erfolgende Populations-Wachstum der SMX transformierenden Mikroorganismen bei Hintergrundkonzentration (vgl. 4.2) und die Beschleunigung bei erhöhter Konzentration (vgl. 4.3) bestätigt die Einschätzung von Moorman (1990), dass Qualität und Quantität des Substrats einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum haben. Nur wenn diese ausreichend sind sorgt die Belastung mit einem Xenobiotikum für einen Selektionsvorteil von Mikroorganismen mit Genen, die die Information zum Abbau dieses Stoffes tragen. Dieser Selektionsdruck kann dann für ein Populations-Wachstum der entsprechenden Bakterien als ein weiteres Merkmal des adaptiven Prozesses sorgen (Moorman 1990). Sind Qualität oder Quantität des Substrats gering, kann der Zusammenhang zwischen Wachstum und Abbau unter Umständen auch schwer ausgemacht werden, insbesondere, wenn sich Prozesse wie cometabolischer Abbau, Substratverwertung und weitere Wechselwirkungen überlagern (Moorman 1990). Dieser Fall war in den Experimenten mit realen Konzentrationen von SMX zu beobachten, in denen sich die mikrobiologische Entfernungsleistung für SMX im Laborsystem über 2 Jahre kontinuierlich weiterentwickelte. Diese Besonderheit zeigt dementsprechend die Notwendigkeit von Langzeitexperimenten, um auf

Verhältnisse in der über lange Zeiträume durchströmten realen Bodenpassage rückschließen zu können.

Den oben gezeigten Effekt einer besseren Entfernung bzw. erfolgenden Adaption bei höherer SMX-Konzentration zeigt auch Moorman (1990) in seiner Studie für höhere Konzentrationen (529 µg/L) von para-Nitrophenol (PNP). Er stellt einen Verlauf der Entfernung fest, wie er in der vorliegenden Arbeit für SMX bei 3,7 ±1,3 µg/L gezeigt wurde (Abbildung 46). Moorman (1990) sieht ebenfalls bei niedriger Konzentration (14 µg/L) keine Entfernung und interpretiert dies als nicht erfolgte Adaption. Die Betrachtung des Verlaufs für SMX bei 0,23 ±0,08 µg/L (Abbildung 25) lässt allerdings den Schluss zu, dass bei seinen Studien unter Umständen nur ein zu kurzer Versuchszeitraum gewählt wurde. Übereinstimmend zeigt sich, dass eine höhere Konzentration der Zielsubstanz infolge von Adaption für einen effektiveren und schneller einsetzenden Abbau sorgt.

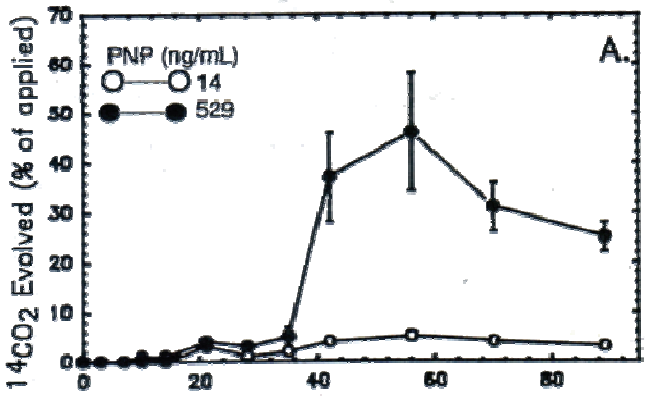

Abbildung 46: Biologischer Abbau infolge mikrobieller Adaption: Adaption an para-Nitrophenol in Lulu-Aquifer-Proben bei 259 µg/L, aber nicht bei 14 µg/L (leicht abgeändert nach Moorman 1990).

Den inversen Zusammenhang zwischen der Zeit, die zur Induktion von Enzymen benötigt wird, und sowohl der Konzentration der Zellen (aufgrund bereits erfolgten Biomassewachstums) als auch der Konzentration der Zielsubstanz bestätig Spain (1990) in Untersuchungen zur Adaption an para-Nitrophenol. Li et al. (2012a) wiesen bei der Untersuchung verschiedener realer MAR-Standorte entsprechend eine allgemeine Abhängigkeit der Adaption insbesondere von den aquatischen geochemischen Bedingungen, also von den Wasserinhaltsstoffen nach.

Entsprechend konnten auch Underwood et al. (2011) schon durch die Anwesenheit einer deutlich subtherapeutischen Konzentration von 1,27 µg/L SMX, die in einem ähnlichen Bereich liegt wie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Konzentration (vgl. 4.3), eine Veränderung der Zusammensetzung von Grundwasser-Mikrokosmen beobachten. Dies entspricht der diskutierten Veränderung der Mikroorganismenpopulation.

In den Ergebnissen der Langzeitstudie können weitere Belege für die mikrobielle Adaption an das Vorhandensein und die Transformation von SMX festgestellt werden. So wurde SMX auch bei Beschickung der aeroben Säule ohne die leicht verfügbare DOC-Fraktion der Biopolymere nach einer Adaptionszeit von 3 bis 4 Monaten genauso schnell abgebaut wie in den Säulen mit BDOC (vgl. 4.7.2 und Abbildung 45). Demnach erfolgte der Abbau wie oben beschrieben nicht cometabolisch

mit dem BDOC sondern spezifisch. Die Adaption der mikrobiellen Gemeinschaft an BDOC-arme Bedingungen erfolgte, da zuvor bereits die entsprechenden Enzyme zur SMX-Transformation in der Population induziert wurden, innerhalb weniger Monate.

Diese recht kurze Adaptionszeit von 3 bis 4 Monaten bestätigt sich für die SMX-Entfernung bei Umstellung der Redoxbedingungen von aerob auf anoxisch ebenfalls im niedrigen Konzentrationsbereich (vgl. 4.5.1). Auch hier ist die Mikrobiologie offensichtlich bereits an das Säulensystem angepasst und die benötigten Enzyme für die SMX-Transformation sind in der mikrobiellen Gemeinschaft bereits vorhanden. Es ist lediglich eine Anpassung an die geänderten Nährstoffbedingungen, unter denen andere Spezies einen Selektionsvorteil haben, erforderlich.

Auch Li et al. (2012b) bestätigen eine Dauer von 3 bis 4 Monaten, die erforderlich ist, bis sich ein Laborsäulensystem hinsichtlich der Mikrobiologie an das Zulaufwasser angepasst und einen stationären Zustand erreicht hat. Dies machen sie an der BDOC-Entfernung sowie an Untersuchungen der vorhandenen Mikrobiologie fest. Eine solche Adaptionsphase bestätigt sich auch für die im Rahmen dieser Arbeit betriebenen Laborsäulen. Wie in Abschnitt 4.7 und 4.3 gezeigt, benötigte das System hier ca. 9 Monate, bis bezüglich der DOC-Entfernung und der Entfernung von SMX in µg/L-Konzentrationen ein stationärer Zustand erreicht wurde. Diese längere Zeitdauer als bei Li et al. (2012b) beobachtet kann auf die Verwendung technischen Sandes im Gegensatz zu realen Sedimenten zurückzuführen sein. Im Betrieb bei Hintergrundkonzentration von SMX dauerte die Entwicklung eines stabilen Entfernungsniveaus wie oben dargestellt noch deutlich länger. Dieser Sachverhalt kann ein Hinweis auf einen Entfernungsmechanismus sein, der von jenem in aufdotierten Säulen abweicht. Aufgrund der geringen Konzentration des Zielstoffs SMX ist auch nicht zwingend davon auszugehen, dass die diesen Stoff entfernenden Mikroorganismen bei einem Screening, wie von Li et al. (2012b) durchgeführt, ins Gewicht fallen würden.

Die gezeigten langen Adaptionszeiten der Mikrobiologie bis eine SMX-Entfernung möglich ist, wurde auch für den Abbau in Kläranlagen gezeigt (LfU 2010), woraus eine mögliche Verbesserung bei erhöhtem Schlammalter abgeleitet wird. Der in der vorliegenden Arbeit gezeigte starke Einfluss der Startkonzentration könnte allerdings dann zu Schwierigkeiten bezüglich des SMX-Abbaus führen, wenn die Konzentration im Rohwasser stark schwankt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die mikrobiologische Adaption der existierenden Biomasse an SMX unter allen untersuchten Bedingungen erfolgte. So ist davon auszugehen, dass entsprechende SMX-transformierende Enzymsysteme induziert wurden und sich die entsprechenden Spezialisten entwickeln und vermehren konnten. Die Zunahme der Biomasse und ihre Adaption verliefen bei höheren Konzentrationen (µg/L) und unter Bedingungen mit höherem Umsatz (aerob) schneller und ihre SMX-Entfernungsleistung erreichte ein höheres Niveau.

Die zur mikrobiellen Adaption im Untergrund benötigte Zeit, die Alexander (1999) mit einige Stunden bis mehrere Monate angibt, erscheint aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit für die Bodenpassage zu gering und muss auf bis zu zwei Jahre erhöht werden. Dies liegt in der niedrigeren

relativen Aktivität der Mikroorganismen in Bodensystemen begründet (Moorman 1990). Bestimmte Zeiten als Vorgabe in Versuchsvorschriften für mikrobiologische Experimente zur Adaption beschreibt Wellens (1984) entsprechend als ungünstig aufgrund der Adaptionsdauer, die von der Struktur der Verbindungen, Art und Vorgeschichte der vorhandenen Bakterien, Mutationserfolgen und Stattfinden cometabolischer Prozesse abhängt (siehe auch 2.3.3).

4.8.2 Verringerung der Startkonzentration / Einfluss einer vorangegangenen Exposition

Nach erfolgter Adaption an das Vorhandensein und die Verwertung von SMX in einer Konzentration von 4 µg/L war die mikrobielle Gemeinschaft, wie oben gezeigt (vgl. 4.3), in der Lage SMX effektiv zu entfernen. Aufgrund der gezeigten Konzentrationsabhängigkeit von Adaption (vgl. 4.8.1) und Entfernungskinetik (vgl. 4.6) in Zusammenhang mit sich möglicherweise unterscheidenden Abbauwegen wurde untersucht, wie das mikrobielle System in Laborsäulen reagiert, wenn die SMX-Konzentration schrittweise verringert wird. Dies diente auch zur Einschätzung der Wirkung einer in der Realität variierenden Konzentration von SMX. Da sich nach 30-monatiger Beschickung mit einer Sulfamethoxazol-Konzentration von ca. 4 µg/L im aeroben System (Säulen B und C) keine Veränderung mehr einstellten (vgl. 4.3), wurde die Startkonzentration von Sulfamethoxazol in zwei Schritten über ca. 1,5 µg/L auf die Hintergrundkonzentration von 250 ng/L verringert. Auf diese Weise sollte eingeordnet werden, inwieweit die Entfernungsleistung durch eine Anpassung der Mikroorganismen aufgrund erhöhter Konzentration des Zielstoffs verändert wird und ob eine erfolgte Adaption Bestand hat oder die Leistungsfähigkeit hinsichtlich der SMX-Transformation wieder abnimmt.

Hierzu weisen Boethling und Alexander (1979a) in ihrer Studie darauf hin, dass die Fähigkeit zum Abbau eines Stoffes abhängig ist von der Anfangsgröße der Population der Mikroorganismen, die in der Lage sind, diesen abzubauen. Wenn der Schwellenwert für das Wachsen einer solchen Population einmal überschritten wird, erreicht diese eine gewisse Größe und kann SMX transformieren. Dieser Theorie folgend, müsste also die SMX-Entfernung in den Säulen bei sinkender Startkonzentration weiterhin auf dem gleichen oder auf steigendem Niveau und mit derselben Kinetik erfolgen.

Betrachtet man den Verlauf in der mit originärem BDOC beschickten Säule für die Reduktion auf 1,5 µg/L SMX in Abbildung 47, trat dieser Effekt wie erwartet in Erscheinung und die Entfernungsleistung blieb bei deutlich über 90 % (siehe auch Abbildung 27 in Abschnitt 4.3). Auch der kinetische Verlauf über der Säulenlänge (Abbildung 47) sowie die berechnete DT_{50} (Tabelle 14) unterschieden sich nicht signifikant von den Verhältnissen bei der vorangegangenen Beschickung mit der doppelten SMX-Startkonzentration (vgl. 4.6.2). Bei der weiteren Absenkung auf Hintergrundkonzentration kam es allerdings sowohl zu einem Sinken der Entfernungsleistung als auch zu einem anderen kinetischen Verlauf der Entfernung. Im Median war eine Entfernung von 76 % zu messen (Tabelle 12), was dem Niveau der undotierten aeroben Säulen (Abbildung 25, Tabelle 10) entspricht. Auch der kinetische Verlauf der SMX-Entfernung entsprach der Form wie

unter undotierten Bedingungen und damit erster Ordnung (Abbildung 47). Dies spiegelt sich entsprechend in der berechneten Geschwindigkeitskonstanten und in der daraus berechneten DT_{50} wider. Sie stieg auf 5,8 d (vgl. 4.6.2) und erreicht damit ein ähnliches Niveau wie in Säulen, die bereits seit mehr als zwei Jahren mit der SMX-Hintergrundkonzentration beschickt worden waren.

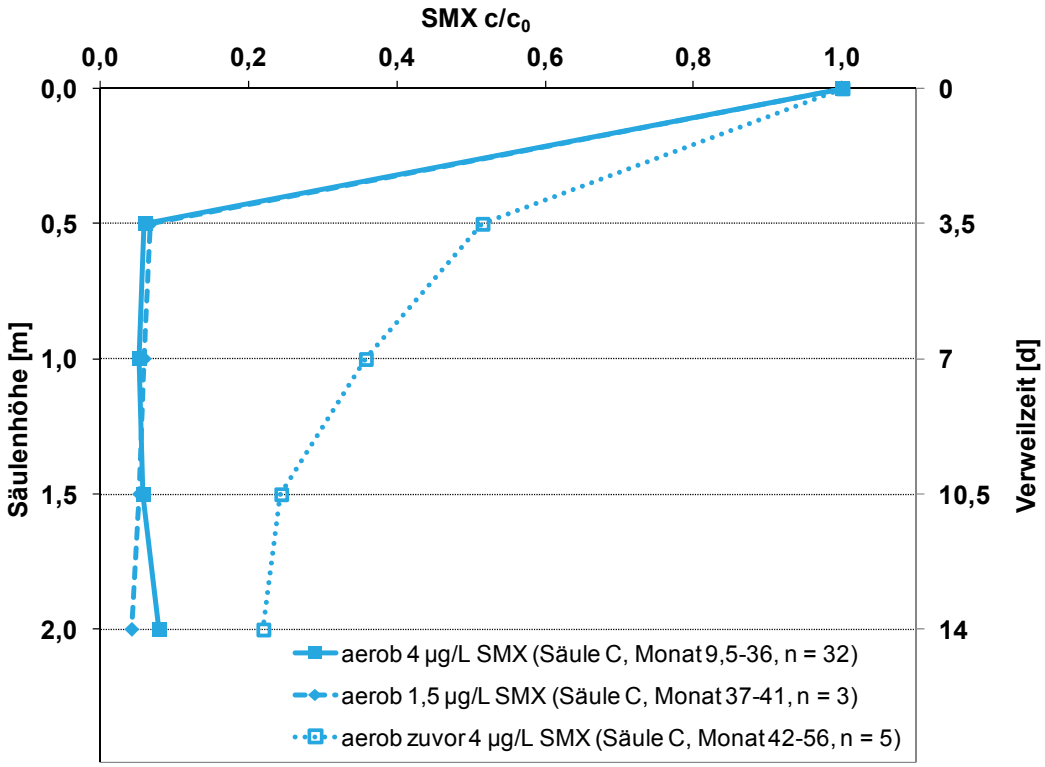

Abbildung 47: Entfernungskinetik über der Säulenhöhe in aerober Laborsäule (Säule C) bei SMX_0 = 4 µg/L und anschließend verringerter Konzentration.

Im System mit verringerter BDOC-Zufuhr war der Wechsel der Kinetik bereits nach Senkung der Startkonzentration von Sulfamethoxazol auf 1,5 µg/L zu beobachten (Abbildung 48) und eine Berechnung mittels Kinetik 1. Ordnung wurde erforderlich, da der zuvor verwendete Ansatz 2. Ordnung hier keine zufriedenstellenden Ergebnisse mehr lieferte. Auch der DT_{50}-Wert stieg beim Betrieb mit verringerter BDOC-Fracht deutlich weiter auf 18,5 d. Für die Säule mit originärem BDOC kann der bestimmte Wert von 5,8 d als realistisch betrachtet werden, wohingegen die Entfernung in der mit stark verringertem BDOC beschickten Säule nach 0,5 m zum Erliegen kam (Abbildung 48). Da eine Restkonzentration von SMX verblieb, kann der Wert streng genommen nur als Hilfsparameter zur Beschreibung der Entfernungskinetik, nicht jedoch zur Abschätzung erforderlicher Längen von Bodenpassagen verwendet werden. Die Entfernungsleistung über 2 m sank im Betrieb mit verringertem BDOC, anders als oben für die Beschickung mit vollständigem DOC beschrieben, sowohl bei 1,5 µg/L SMX als auch bei Hintergrundkonzentration stark auf unter 40 % (Abbildung 27). Sowohl die Entfernung als auch die Kinetik, wie sie unter aeroben Bedingungen mit vollständigem BDOC bei vorangegangener Beschickung mit erhöhter SMX-Konzentration und auch mit Hintergrundkonzentration von Beginn an auftraten, wurden in den verbleibenden 14 Monaten Betriebszeit nicht erreicht.

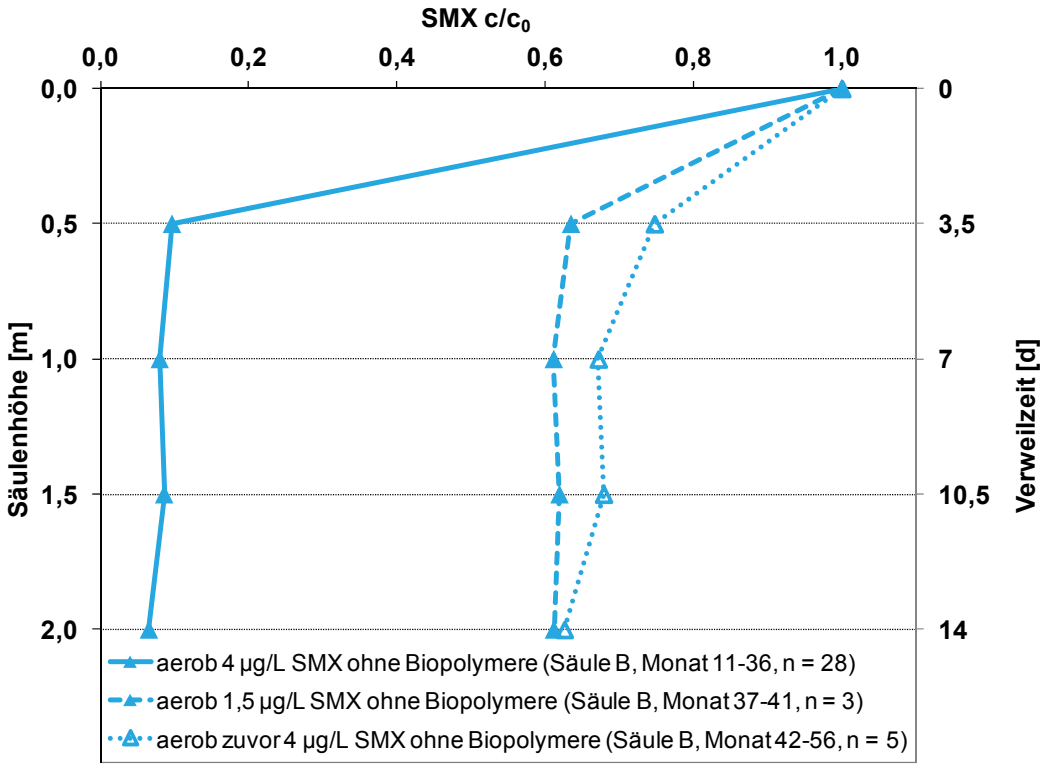

Abbildung 48: Entfernungskinetik über der Säulenhöhe in aerober Laborsäule mit verringertem BDOC (Säule B) bei SMX_0 = 4 µg/L und anschließend verringerter Konzentration.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine prinzipielle Adaption an die Transformation von SMX bestehen bleibt. Wenn ein System bereits mit SMX beschickt wurde und die Mikroorganismen an den Abbau von SMX adaptiert sind, geht diese Fähigkeit demnach nicht verloren. So zeigte auch Spain (1990) für Experimente mit para-Nitrophenol eine deutlich kürzere bis nicht vorhandene lag-Phase bei erneuter Beschickung nach vorangegangener Adaption. Alexander (1999) beschreibt ein direktes Wiedereinsetzen der Entfernung bzw. des Abbaus in einer einmal adaptierten Umgebung unter solchen Umständen als typisch.

Der positive Einfluss einer vorangegangenen Beschickung mit den zu entfernenden Spurenstoffen sowie der verwendeten Wassermatrix wird ebenfalls bei Toräng und Nyholm (2005) für Anilin, 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorophenoxyethansäure und 4-Chloroanilin diskutiert. Entsprechendes fanden bereits Wilson et al. (1985) für Mikroorganismen-Gesellschaften, die über längere Zeit mit einer Substanz in Berührung gekommen sind bzw. von einem Standort z.B. unterhalb einer Kläranlage stammen. Diese zeigten eine wesentlich größere Biotransformation dieser Substanz als Mikroorganismen in pristinem Umfeld, da sie bereits adaptiert waren. In gleicher Weise bestätigen Lindner et al. (2003) bei der Untersuchung der mikrobiologischen Adaption das Beibehalten der Fähigkeit zum Abbau einer chemischen Substanz über Wochen bis Monate.

In den durchgeführten Experimenten scheint jedoch sowohl unter Bedingungen mit hohem BDOC als auch mit niedrigem BDOC ein Populationswechsel stattgefunden zu haben, da sich die Kinetik der SMX-Entfernung veränderte. Dies deutet auf sich unterscheidende mikrobielle Abbauwege und Organismen hin. Darüber hinaus war das System mit verringertem BDOC offensichtlich

empfindlicher gegenüber einer Konzentrationsänderung des SMX und reagierte sofort, während die mikrobiologische Gemeinschaft bei höherem BDOC ihre Leistungsfähigkeit zunächst auch für geringere Konzentrationen behielt. Erst bei Hintergrundkonzentration war über Ausmaß und Verlauf der SMX-Entfernung eine Veränderung der Mikrobiologie zu erkennen. Der beobachtete Einfluss des BDOC wird in zahlreichen Studien (Moorman 1990; Daughton und Ternes 1999; Hoppe-Jones et al. 2011; Li et al. 2012b) beschrieben und als entscheidend für die Zusammensetzung der mikrobiologischen Gemeinschaft eingestuft.

Da sich die Veränderung der SMX-Startkonzentration auf die Entfernungsleistung des SMX auswirkte, ist ein cometabolischer Abbauweg, bei dem eine Substanz mehr oder weniger zufällig mit verwertet wird, auszuschließen. Das Sinken der Entfernungsleistung bei verringerter Startkonzentration beobachteten auch Jekel und Grünheid (2006) in Säulenexperimenten mit SMX. Es ist typisch für den metabolischen Abbau einer Substanz (Jekel und Grünheid 2006) und damit ein weiterer Beleg für die unter 4.7.2 beschriebenen Hinweise auf einen spezifischen Abbau. Eine Erklärung für die sinkende SMX-Entfernungsleistung liefert das Fehlen einer ausreichenden Menge an organischem Kohlenstoff als Elektronen-Donator für die spezialisierte Biomasse, die SMX als C-Quelle verwendet. In der Folge schrumpft die Population dieser Spezialisten. Die Tatsache, dass die SMX-Entfernungsleistung bei zusätzlich verringerter BDOC-Konzentration bereits bei einer Verringerung der SMX-Konzentration auf 1,5 µg/L im Zulauf sinkt, macht einen weiteren Erklärungsansatz notwendig. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, wenn SMX für bestimmte Mikroorganismen eine zusätzliche Stickstoffquelle neben dem BDOC ausmacht. Die Nutzung von SMX als N-Quelle wurde, wie in 2.3.3 erläutert, bereits nachgewiesen (Drillia et al. 2005; Müller 2009; LfU 2010). Bei verringerter BDOC-Konzentration und zusätzlich abnehmender SMX-Konzentration fehlen für die entsprechenden Spezialisten sowohl SMX als auch andere N-Quellen. Dadurch hat die Population dieser Spezies keinen Selektionsvorteil mehr gegenüber anderen. Die Populationsgröße verringert sich entsprechend stärker als bei Wegfallen nur eines Substrats. Eine weiter verringerte SMX-Transformation ist die Folge. Den dargestellten positiven Effekt des verfügbaren BDOC zeigten wie oben dargestellt (vgl. 2.3.3) auch Alexy et al. (2004), Drillia et al. (2005) und Gauthier et al. (2010).

Bei verringerter BDOC-Konzentration ist im System mit SMX auch ein Selektionsvorteil solcher Mikroorganismen denkbar, die SMX sowohl als Stickstoff- als auch als Kohlenstoffquelle nutzen können (vgl. 4.7.3). Beides ist, wie oben gezeigt (vgl. 2.3.3) möglich. Wird die SMX-Konzentration im Zulauf verringert, bedeutet das für die entsprechenden Mikroorganismen wiederum das Schrumpfen eines Selektionsvorteils und ein erneuter Populationswechsel kann die Konsequenz sein. Eine kleiner werdende Population mit sinkender SMX-Entfernungsleistung ist auch hier die Folge. Eine endgültige Klärung der Fragen, welcher Transformationswege die entscheidende Rolle spielt und auf welchem der beschriebenen Pfade die mikrobielle Adaption tatsächlich erfolgt, ist nur über eine detaillierte Untersuchung der mikrobiellen Gemeinschaften in den Säulen mittels DNA-Sequenzierung möglich.

Eine mögliche Schlussfolgerung aus den beschriebenen Experimenten zur Verringerung der SMX-Startkonzentration wäre, dass es sich anbietet, Laborsäulen zunächst mit erhöhter Konzentration eines Spurenstoffs zu beschicken, um schließlich schneller für geringere reale Konzentrationen in den Bereich einer stationären Phase bezüglich der Spurenstoff-Entfernung zu gelangen. Die Hypothese, dass sich so die gleichen mikrobiellen Bedingungen einstellen, wie bei Beschickung mit der geringen realen Konzentration bei einer deutlich längeren Adaptions- bzw. Einlaufzeit (24 Monate gegenüber 10 Monate) muss allerdings durch weitere Experimente insbesondere bei anderen Redoxbedingungen überprüft werden. Wie bereits gezeigt, ist sie unter Bedingungen mit verringertem BDOC bislang nicht zu bestätigen.

4.9 Schwellenwertkonzentration

Die nach der Säulenpassage im Wasser verbleibende Sulfamethoxazol-Restkonzentration (Tabelle 10 bis Tabelle 13) könnte auf einen möglichen Schwellenwert der Transformierbarkeit von SMX hindeuten. So gehen Schmidt et al. (1985) davon aus, dass physikalisch bedingt bei sehr geringen Konzentrationen schlicht die Diffusionsrate des Substrats zur Zelle nicht mehr ausreichend ist, um den Stoff überhaupt für einen potenziellen Abbau verfügbar zu machen. Wenn die umgebende Konzentration einer Chemikalie also sehr gering ist, wie es bei Spurenstoffen in der Natur der Sache liegt, macht damit die Rate des Eindringens in die Zelle zu wenig Moleküle pro Zeiteinheit verfügbar, um dem Organismus zu erlauben, genug Energie zur Aufrechterhaltung der Vitalfunktionen zu produzieren. So könnte ein spezialisierter Organismus, der zur Metabolisierung der Chemikalie in der Lage ist, sich nicht replizieren und sogar aussterben (Alexander 1981). Entsprechend werden bestimmte Stoffe in der wässrigen Phase sehr langsam angegriffen, obwohl die geringe Menge des Stoffs eigentlich schnell umgewandelt werden könnte. Dies kann zur Persistenz einiger Substanzen bei geringen Konzentrationen führen, was vor allem für wasserlösliche Stoffe in Spurenkonzentrationen beobachtet wird (Alexander 1981).

Auch für Sulfamethoxazol wird in der Literatur (Schmidt et al. 1985; Hartig 2000; Grünheid et al. 2008; Wiese et al. 2011) vielfach die Existenz einer Schwellenwertkonzentration, bei deren Unterschreiten keine weitere Transformation erfolgt, vorgeschlagen. Anhand der durchgeführten Experimente und der oben ausführlich dargestellten Ergebnisse (vgl. 4.2 und 4.3) kann dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht uneingeschränkt bestätigt werden.

Unter aeroben Bedingungen wurde bei Aufdotierung mit 3,7 ±1,3 µg/L bzw. 1,7 ±0,7 µg/L SMX zwar im Median eine Restkonzentration von 60 bis 200 ng/L gefunden (Tabelle 12), doch lagen durchaus einige Messwerte für die Konzentration von Sulfamethoxazol am Ende der Säule unterhalb der Bestimmungsgrenze von 25 ng/L (siehe Tabelle 35 und Tabelle 36 in Anhang E.2.1). Daher ist die Existenz einer solchen Schwellenwertkonzentration für Sulfamethoxazol unter diesen Bedingungen in Frage zu stellen.

Unter anoxischen sowie anaeroben Bedingungen bei erhöhter SMX-Startkonzentration verblieb eine deutlich höhere Restkonzentration als im aeroben Milieu (Tabelle 13). Allerdings ist hier, wie

bereits diskutiert, aufgrund der schwankenden Zulaufkonzentrationen und weiterer technischer Probleme nicht erkennbar, ob während der Laufzeit des Experiments bereits ein stationärer Zustand mit der maximal möglichen Entfernungsleistung erreicht wurde.

Im Betrieb mit SMX-Hintergrundkonzentration erreichte die verbleibende Restkonzentration sowohl aerob als auch anoxisch ähnliche Werte wie für das aerobe dotierte Experiment (Tabelle 10 und Tabelle 11). Sie lagen im Median bei 38 ng/L (aerob, 4 m) bzw. 57 ng/L (anoxisch, 6 m) und entsprechen mit deutlich unter 100 ng/L den Konzentrationen, die häufig für SMX in Grund- oder Trinkwasser gefunden wurden (vgl. 2.4.4). Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Konzentration von ca. 40 ng/L in einem Uferfiltrat dominierten Brunnen am Tegeler See gefunden (vgl. 2.4.4).

Die einzelnen Messwerte sanken bei Beschickung mit Hintergrundkonzentration nur in zwei Fällen auf die Bestimmungsgrenze von 25 ng/L (siehe Tabelle 31 bis Tabelle 33 und Tabelle 37 bis Tabelle 40 in Anhang E.2.1). Dies kann auf einen möglichen Schwellenwert, unterhalb dessen eine Verwertung des SMX mikrobiologisch nicht mehr erfolgt, hinweisen. Wie oben bereits diskutiert (vgl. 4.4, 4.6 und 4.7) ist bei der geringeren SMX-Startkonzentration auch von einem anderen mikrobiologischen Abbauweg als bei höheren Konzentrationen auszugehen. Aus diesem Grunde ist das Vorliegen eines Schwellenwertes unter diesen variierenden Randbedingungen durchaus denkbar, dieser liegt jedoch unterhalb von 50 ng/L, wie die erzielten Restkonzentration im Langzeitexperiment belegen (siehe absolute SMX-Messwerte in Anhang E.2.1).

Das Vorliegen einer verbleibenden Schwellenwertkonzentration kann auch als Nachweis mikrobiellen Abbaus interpretiert werden. Sie wird üblicherweise dann beobachtet, wenn die mikrobielle energetische Verwendung eine gewisse Minimal-Konzentration erfordert (Schlegel 1992). Wird diese unterschritten, werden die zur Verwertung des SMX benötigten Enzyme nicht mehr induziert und die SMX-Entfernung versiegt (Jekel und Grünheid 2006).

Jekel und Grünheid (2006) konnten ein solches Enden der Entfernung auch in vorangegangenen Säulen-Experimenten mit über die Zeit sinkender SMX-Zulaufkonzentration beobachten. Dies trat jedoch in entsprechenden Experimenten der vorliegenden Arbeit nicht auf (vgl. 4.8.2). Die in diesem Zuge getroffene Hypothese, SMX würde nur mikrobiologisch transformiert, wenn eine Schwellenwertkonzentration von 300 ng/L überschritten wird (Grünheid et al. 2008), kann nicht bestätigt werden, da alle oben diskutierten Restkonzentrationen deutlich darunter liegen. Auch Startkonzentrationen unterhalb 300 ng/L, wie in allen Experimenten bei Hintergrundkonzentration (vgl. 4.2), führen zu einer SMX-Entfernung von 85 (aerob) bzw. 72 % (anoxisch). Die Ergebnisse dieser Arbeit sprechen demnach für eine ungenügende Adaptionszeit (vgl. 4.8) in vorangegangenen Experimenten und nicht für das Auftreten einer Schwellenwertkonzentration in der genannten Höhe. Auch eine Schwellenwertkonzentration, unterhalb der erst gar keine Adaption der Mikroorganismen an eine Substanz erfolgt, wie von Storck et al. (2010) vorgeschlagen, ist mit der eingesetzten Hintergrundkonzentration von 230 ng/L offensichtlich überschritten (siehe auch 4.8).

Wiese et al. (2011) weisen aufgrund von Auswertungen der Daten von Felduntersuchungen an Berliner Standorten im Rahmen des NASRI-Projekts (2002 bis 2005, Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration) auf einen möglichen Schwellenwert von 50 ng/L für die Entfernung von SMX hin. Dieser Wert entspricht in etwa den oben dargestellten verbleibenden Restkonzentrationen im untersuchten Laborsäulensystem mit SMX-Hintergrundkonzentration und erscheint daher nicht unrealistisch. Weitere Studien zur Überprüfung sind allerdings von Nöten.

Für den Fall einer mikrobiologischen Umwandlung von SMX als Co-Substrat, verbliebe eine Restkonzentration an SMX, wenn das primäre Substrat aufgebraucht ist. Damit wäre der verbleibende Schwellenwert die Folge enzymatischer Aktivität, die versiegt, weil andere Reaktionspartner fehlen (Wiese et al. 2011). Auf diese Entstehung der Schwellenwertkonzentration verweist auch Hartig (2000) mit ihrer These, dass ein Abbau unterhalb der Schwellenwertkonzentration möglich bliebe, wenn weitere C-Quellen zur Aufrechterhaltung des Stoffwechsels genutzt werden könnten. Dies würde bedeuten, dass bei größerer verfügbarer BDOC-Menge eine weitergehende Entfernung des SMX zu erwarten wäre. Wie oben dargestellt (vgl. 4.3 und 4.7.2) wurden aber sowohl unter Bedingungen mit originärem DOC- als auch mit verringertem BDOC-Gehalt über 90 % des SMX entfernt und ähnliche verbleibende Konzentration von 220 bzw. 100 ng/L erreicht. Auch diese Beobachtung weist damit auf einen metabolischen Transformationsweg durch spezialisierte Mikroorganismen hin.

Auch abiotische Prozesse, wie in manchen Studien (Andreozzi et al. 2003; Mohatt et al. 2011; Nödler et al. 2012) vorgeschlagen, können aufgrund der diskutierten verbleibenden SMX-Konzentrationen als Hauptursache für die Sulfamethoxazol-Entfernung ausgeschlossen werden. Die Restkonzentrationen sind bei abiotischen Prozessen aufgrund des chemischen Gleichgewichts proportional zur Ausgangskonzentration. Die gefundenen SMX-Konzentrationen nach der Passage der Laborsäulen liegen allerdings unabhängig von der Startkonzentration alle in gleichen Größenordnungen von kleiner 200 ng/L. Die von Wiese et al. (2011) diskutierte Oberflächenkomplexbildung von SMX an Bodenmineralien hat aufgrund der geringen Retardierung von SMX (vgl. 2.4.1) für die SMX-Entfernung ebenfalls keine Relevanz. Damit ist die mikrobiologische Transformation als ausschlaggebend für die Entfernung von SMX anzusehen.

5 Einfluss der Bodenmatrix und weiterer Parameter

Im Rahmen der Langzeitstudie wurde die mikrobiologische Transformation als entscheidender Mechanismus zur Entfernung von SMX identifiziert. Eine Adaption der mikrobiellen Gemeinschaft an den Zielstoff und weitere Umweltbedingungen ist erforderlich (vgl. 4.8) und kann eine erhebliche Zeit in Anspruch nehmen. Wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der Mikrobiologie hat der vorhandene biologisch verfügbare gelöste organische Kohlenstoff (vgl. 4.7).

Die in den Experimenten verwendete Bodenmatrix als Füllmaterial der Laborsäulen wirkt sich sowohl auf den verfügbaren BDOC, der von zahlreichen Umweltbedingungen wie Bepflanzung, Bewirtschaftung, Durchlässigkeit, Strömungen etc. abhängt, als auch auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft aus. Bei einem bereits über längere Zeit mit versickerndem Oberflächenwasser durchströmten Aquifer hat sich auf dem körnigen Material eine mikrobiologisch hochaktive Biofilmschicht gebildet. Diese ist schon an die im Wasser enthaltenen Substanzen wie auch Spurenstoffe angepasst und kann damit im Experiment u.U. schneller charakteristische Ergebnisse liefern als der Einsatz technischen Sandes. So betonen auch Maeng et al. (2011) die Wichtigkeit der Untersuchung verschiedener Aquifer-Materialien bezüglich des Mikroorganismen-Wachstums und Radke und Maier (2011) schreiben, dass die Ergebnisse von Abbautests für Pharmaka sehr stark von Ort und Zeitpunkt der Sedimentgewinnung beeinflusst werden.

Die umgebenden Bedingungen können nicht nur zu einem unterschiedlichen Anteil an BDOC führen, sondern auch für einen ansonsten in Qualität und Quantität anderen DOC verantwortlich sein. Auch die Verfügbarkeit anderer Stickstoff- oder Phosphorquellen, die von Bedeutung für den mikrobiellen Stoffwechsel sind, kann variieren.

Zur Einordnung der beschriebenen Einflussfaktoren wurden weitere Experimente in den Säulen der Langzeitstudie sowie in zusätzlichen Säulen durchgeführt.

5.1 Vergleich der Bodenmatrices Aquifersand und technischer Sand in Säulen

Zum Vergleich der Bodenmatrices wurden zwei Laborsäulen unterschiedlich befüllt und unter sonst gleichen Bedingungen betrieben. Neben der in der Langzeitstudie eingesetzten Befüllung mit technisch reinem Sand wurde die zweite Säule mit Sand aus dem Aquifer im Tegeler Forst aus ca. 40 m Tiefe gefüllt. Die anoxische Beschickung mit Seewasser sollte Erkenntnisse zum Einfluss der unterschiedlichen Sande auf die SMX-Entfernung liefern.

Die Untersuchungen an den anoxisch betriebenen Säulen mit einer Ausgangskonzentration von SMX_0 = 210 ±15 ng/L zeigten jedoch in den ersten acht Versuchsmonaten weder in der mit technischem Sand noch in der mit Aquifermaterial gefüllten Säule eine messbare SMX-Entfernung. Für die mit technischem Sand betriebene Säule bestätigt dies die Beobachtungen, die im Langzeitexperiment für anoxische Bedingungen gemacht wurden. Da das verwendete Aquifermaterial in einiger Entfernung zum Tegeler See, aus dem die Infiltration erfolgt, entnommen

wurde, ist nicht auszuschließen, dass das diesen Bereich durchströmende Wasser kein SMX mehr enthielt und dementsprechend auch keine zu dessen Transformation befähigten Mikroorganismen im Bodenmaterial angesiedelt waren. So war auch hier zunächst eine Adaption der vorhandenen Biomasse erforderlich. Dies kann erklären, dass in der Säule mit diesem Material ebenfalls keine SMX-Entfernung erreicht wurde. Ein weiterer Grund kann in der zur Verfügung stehenden Säulenlänge von nur einem Meter liegen, die zur Erreichung tieferer als denitrifizierender Bedingungen nicht ausreichte (vgl. 4.1 zur Einstellung der Redoxbedingungen).

Die Entfernung des DOC war ebenfalls in beiden Säulen gleich und über die gesamte Versuchszeit annähernd konstant. Er sank über die Säulenlänge um 9 % von 8,6 ±1,2 mg/L auf 7,9 ±0,6 mg/L.

Im Rahmen der für die Experimente zur Verfügung stehenden Zeit konnte damit die Frage, ob natürlicher Sand für Säulenexperimente zur Simulation der Bodenpassage geeigneter ist, nicht beantwortet werden. Zumindest für Bodenmaterial aus dem Aquifer konnte hinsichtlich der SMX-Entfernung innerhalb von 8 Monaten kein Unterschied gegenüber technischem Sand festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen vielmehr, dass es bei Säulenexperimenten im Labormaßstab weniger auf die gewählte Bodenmatrix ankommt, als auf die zur Verfügung stehende Versuchszeit. Dies bestätigt erneut, dass Kurzzeitexperimente mit Säulen nicht geeignet sind, um natürliche Bedingungen abzubilden.

5.2 Erhöhter DOC

Wie oben bereits gezeigt wurde, haben sowohl Qualität als auch Quantität des DOC einen wichtigen Einfluss auf die mikrobielle Entfernung von Sulfamethoxazol (vgl. 4.7). Mithilfe verschiedener Kohlenstoffverbindungen als Modellsubstanzen für den DOC wurde der Einfluss auf die SMX-Entfernung weitergehend in Säulenexperimenten untersucht.

Die zur Erzielung tieferer Redoxbedingungen über die Steigerung der mikrobiellen Aktivität eingesetzte Stärke stellt eine leicht verfügbare Kohlenstoffquelle für Mikroorganismen dar und wird daher zum BDOC gerechnet. Aus diesem Grunde wird davon ausgegangen, dass sie beim Einsatz in den Laborsäulen zur Steigerung des allgemeinen Biomassewachstums führte. Diese war anhand des schnellen Absinkens der Nitratkonzentration in der anaeroben Säule F (Abbildung 23) und des damit erfolgenden Absinkens in tiefere Redoxbereiche zu beobachten (vgl. 4.1).

Die Dosierung der Stärke in der anaeroben Säule F ab Betriebsmonat 7 führte über das verringerte Redoxpotenzial sowohl zu einer verbesserten SMX-Entfernung als auch zu einer weitergehenden Entfernung des DOC (Abbildung 28, Abbildung 32, Abbildung 39 und Abbildung 40).

Ein direkter Effekt der in der anaerob betriebenen Säule zur Einstellung der Redoxbedingungen (vgl. 4.1) dosierten Stärke auf die mikrobiologische SMX-Entfernung ließ sich nicht feststellen (Säulen F-E, Abbildung 28 und Abbildung 39). Auch unter aeroben Bedingungen wirkte sich eine erneute Dosierung von 1 mg/L Stärke nach 2 m Passage (von Monat 27 bis 56) nicht auf die SMX-Entfernung aus (Säulen C-B, Abbildung 27 und Abbildung 38).

Wie bereits in 4.7.3 dargestellt können aber mögliche Effekte durch die Bereitstellung dieser leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle durch gegenläufige oder verstärkende Effekte des Redoxpotenzials (vgl. 4.5, 4.3) überlagert sein.

In weiteren Säulen-Experimenten mit anderen Kohlenstoffquellen (Lactose-Pepton, Xanthan) zeigte sich, dass die Art des dosierten DOC keinen Einfluss auf die Entfernung von Sulfamethoxazol bzw. des restlichen DOC hat. Lediglich die Geschwindigkeit des Absinkens des Redoxpotenzials variiert.

Auch die zugegebene leicht verfügbare Stärke hatte im Rahmen der durchgeführten Experimente nicht den Effekt einer verschlechterten SMX-Entfernung, wie es aufgrund der Untersuchungen von Li et al. (2012a; 2012b) erwartet werden konnte. Die Autoren stellten durch eine geringere Verfügbarkeit von BDOC sowohl in Laborstudien als auch im Feld aufgrund erhöhter mikrobieller Diversität einen weitergehenden mikrobiologischen Abbau von Spurenstoffen fest. In der Langzeitstudie scheint vielmehr der Effekt eines schnelleren Absinkens in tiefere Redoxbereiche, der ebenfalls zum Wachstum einer ausdifferenzierteren mikrobiellen Gemeinschaft führt, zu überwiegen.

5.3 Verfügbarkeit von Stickstoff und Phosphor

Die Verwendung von Laborsäulen stellt trotz der angestrebten naturnahen Einstellung aller Parameter ein gestörtes System dar, das anderen Limitierungen als am Feldstandort unterworfen sein kann. Aus diesem Grunde wurde in einzelnen Experimenten zunächst als leicht verfügbare Quelle für Phosphor, der u.a. zur Bildung des mikrobiologischen Energieträgers ATP erforderlich ist, Pentanatriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$) dosiert. So wurden von Betriebsmonat 7 bis 11 jeweils eine von zwei aeroben Säulen (B und C) und zwei anoxischen Säulen (E und F), die ansonsten parallel betrieben wurden mit der zusätzlichen Phosphorquelle beschickt. Diese belief sich auf 150 µg/L Phosphor zusätzlich im Säulenzulauf. Das gleiche Experiment wurde von Betriebsmonat 13 bis 23 in einer anoxischen Säule (D1) bei Hintergrundkonzentration SMX im Vergleich mit einer zweiten ohne P-Dosierung (Säule D2) durchgeführt.

Auf den Verlauf der DOC- sowie der SMX-Entfernung (Abbildung 27, Abbildung 28, Abbildung 38 und Abbildung 39 sowie Abbildung 26 und Abbildung 37) zeigte sich innerhalb dieser Testphasen kein Effekt durch die Dosierung der Phosphorquelle. Aus diesem Grunde kann eine Limitierung der mikrobiellen Aktivität zur SMX-Entfernung allein durch Phosphor ausgeschlossen werden.

In einem weiteren Experiment wurde Stickstoff in Form von Ammonium ($(NH_4)_2HPO_4$) dosiert, welches die bevorzugte Form für die mikrobielle Aufnahme von Stickstoff darstellt (Schlegel 1992). Dies wurde ebenfalls an einer anoxischen Säule (D1) bei SMX-Hintergrundkonzentration von Betriebsmonat 27 bis 37 durchgeführt. Hier wurde anstatt des Betriebs einer negativen parallelen Kontrolle der Vergleich mit dem Betrieb derselben Säule vor der Dosierung herangezogen.

Auch hier zeigte sich kein Unterschied zwischen der DOC- bzw. SMX-Entfernung vor und während der Dosierung von Ammonium (vgl. Abbildung 26). Für eine Limitierung durch Stickstoffquellen wurden demnach ebenso wenige Hinweise gefunden wie für eine Phosphor-Limitierung.

6 Sediment-Wasser-Tests zur Simulation der Bodenpassage

Im Vergleich zu den beschriebenen Experimenten in Laborsäulen benötigen Batch-Tests einen deutlich geringeren experimentellen Aufwand und können bei konstanter Wasserqualität durchgeführt werden. Der geringere Aufwand führt auch zur Möglichkeit, eine größere Anzahl paralleler Experimente durchzuführen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen. Aus diesen Gründen ist es durchaus reizvoll, solche Experimente anstelle von Systemen von Laborsäulen einzusetzen, um das Ausmaß des biologischen Abbaus von Spurenstoffen, der bei der Infiltration von Oberflächenwasser auftritt, zu untersuchen.

Um die Möglichkeiten der Übertragbarkeit von daraus gewonnenen Ergebnissen einzuordnen, wurden flankierend zu den Säulenexperimenten Sediment-Wasser-Tests eingesetzt. Diese Batch-Tests werden als etabliertes Verfahren zur Beurteilung des Umweltverhaltens von organischen Spurenstoffen häufig zur Beurteilung der mikrobiologischen Abbaubarkeit und damit der Persistenz eingesetzt (Radke und Maier 2011). In vielen Fällen werden sie entsprechend der OECD-Methode 308 (OECD 2002) mit radioaktiv markierten Substanzen durchgeführt (Radke und Maier 2011).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vereinfachte Sediment-Wasser-Tests unter aeroben und unter anoxischen Bedingungen über Zeiträume von 28, 60 bzw. 72 Tagen durchgeführt (vgl. 3.7). Im Gegensatz zu üblichen Standardtests wurden die Ansätze nicht geschüttelt oder gerührt, sondern es erfolgte einmal täglich eine halbe Drehung um die Längsachse der horizontal gelagerten Flaschen. Dieses Vorgehen dient dem Erhalt des Biofilms und der verglichen mit üblichen Standardtests realistischeren Simulation der geringen Anströmgeschwindigkeiten in natürlichen Systemen. Während die aeroben Ansätze offen gelagert wurden, so dass verbrauchter Sauerstoff nachgeliefert werden konnte, wurde in den anoxisch befüllten und verschlossenen Ansätzen mit Sand aus der Grundwasseranreicherung über die Testdauer von 75 Tagen das gesamte Nitrat verbraucht und es entwickelte sich ein tiefes Redoxpotenzial von im Mittel -60 ±37 mV (siehe Anhang E.3.1 bis E.3.4). Damit durchliefen diese anoxischen Tests den gesamten denitrifizierenden Bereich und erreichten anaerobe Bedingungen. In Tests mit Aquifer-Material wurde eine Reduktion des Nitratstickstoffs von 2,25 mg/L auf im Mittel 1,7 mg/L innerhalb von 28 d und auf 0,77 mg/L innerhalb von 56 d ermittelt. Dieses Sediment-Wasser-Tests befinden sich damit im denitrifizierenden Bereich. Die entsprechenden Tests mit technischem Sand ließen sowohl über 28 als auch über 56 d keine Verringerung der Nitratstickstoffkonzentration erkennen.

6.1 Einfluss der Redoxbedingungen

Oberflächenwasser aus dem Tegeler See wurde mit unterschiedlichen Sulfamethoxazol-Konzentrationen in jeweils vier parallelen Ansätzen aufdotiert und mit Sand aus der Grundwasseranreicherung in Batch-Tests untersucht (Abbildung 49).

Zwei aerobe Ansätze, dotiert mit 3 µg/L SMX, wurden bereits nach drei Stunden analysiert, um den adsorptiv entfernten Anteil des Analyten zu quantifizieren. Diesem Vorgehen liegt die allgemein gebräuchliche Annahme zugrunde, dass der mikrobiologische Abbau erst nach 3 h oder später einsetzt, während Adsorption sofort beginnt (EG 440/2008). Es zeigte sich, dass weniger als 10 % der ursprünglichen SMX-Konzentration durch Adsorption an das partikuläre Material entfernt wurden (Abbildung 49). Diese geringe Adsorption stimmt mit den Ergebnissen von Yu et al. (2009) für SMX im Boden überein.

Unter aeroben Bedingungen in Ansätzen mit bereits zur Versickerung verwendetem Sand aus der Grundwasseranreicherung Tegel (vgl. 3.2.2) wurde SMX bei Hintergrundkonzentration von 0,23 µg/L innerhalb von 60 d zu mehr als 89 % transformiert. Dabei wurde eine Konzentration in der Größe der Bestimmungsgrenze von 25 ng/L erreicht. Für erhöhte SMX-Startkonzentrationen wurde eine relative Entfernung von bis zu 99 % bei 3 und 10 µg/L SMX beobachtet (Abbildung 49). Die SMX-Transformation erfolgte dabei nicht sofort, wie ein Ansatz mit 3 µg/L SMX zeigt, der nur 30 Tage gelagert wurde (nicht dargestellt). Hier wurden innerhalb von 30 Tagen nur 85 % bei einer Restkonzentration von 0,45 µg/L entfernt (Daten siehe Anhang E.3.1).

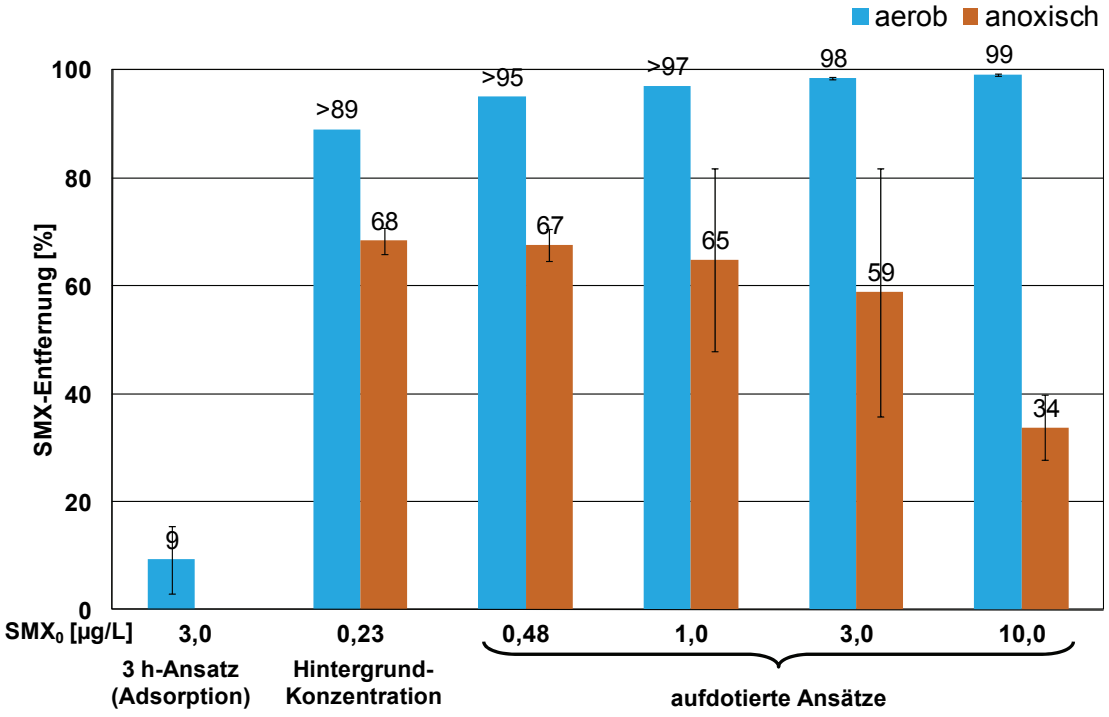

Abbildung 49: Entfernung von SMX in Sediment-Wasser-Tests. Aerobe (60 d Testdauer) und anoxische (75 d) Experimente (arithmetische Mittel von zwei Ansätzen). Alle Ansätze mit bereits verwendetem Sand der Grundwasseranreicherung (GWA) Tegel. Zahlen an der Abszisse kennzeichnen die Startkonzentration von SMX in µg/L; 3 h-Probe zur Bestimmung von Adsorptionseffekten im Batch, dotiert mit 3 µg/L SMX. Fehlerbalken: Standardabweichung aus je 4 parallelen Ansätzen, 3h-Ansatz nur aerob, n=2.

Wie im Säulensystem (vgl. 4.2 und 4.3) war die Entfernung von SMX unter anoxischen Bedingungen (75 d) weniger vollständig als unter aeroben (Abbildung 49). Bei einer Startkonzentration von 0,23 µg/L wurden im Sediment-Wasser-Test nur 68 % Entfernung beobachtet. In dieser Hinsicht zeigen sich in den Batch-Tests also die gleichen Trends wie im experimentell anspruchsvolleren Säulensystem.

In anoxisch durchgeführten Sediment-Wasser-Tests sank die prozentuale SMX-Entfernung mit ansteigenden Startkonzentrationen bis auf 34 % bei 10 µg/L. Dieser Trend verläuft ebenfalls ähnlich dem im Säulensystem für die maximale Entfernung unter anoxischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Startkonzentration beobachteten (Abbildung 29). Es ist aber aufgrund der experimentellen Anordnung nicht sichergestellt, dass bei Öffnung und Analyse der Ansätze die Adaption der Mikrobiologie abgeschlossen bzw. die erforderliche Zeit für den mikrobiologischen Abbau ausreichend war. Wie im Säulenexperiment gezeigt, war unter anoxischen Bedingungen die Dauer bis zur Einstellung eines stabilen Entfernungsniveaus verglichen mit den anderen Milieus erheblich länger. So ist gerade bei den deutlich erhöhten Konzentrationen im Sediment-Wasser-Test davon auszugehen, dass das allgemein langsamere Wachstum der Mikrobiologie im Anoxischen auch zu einem verlangsamten Populationswachstum der SMX transformierenden Mikroorganismen führte. Diese konnten damit die erhöhte Substratmenge nicht so weitgehend verbrauchen wie potenziell möglich. Auch dies stellt ein Indiz für einen spezifischen Abbauweg dar.

Die These des verlangsamten Wachstums ist allerdings noch in weiterführenden mikrobiologischen Untersuchungen zu überprüfen, da z.B. Lai et al. (2011) in anderen Sediment-Wasser-Tests mit 7 gegenüber 156 Tagen schon unter denitrifizierenden Bedingungen eine schnellere Abbaubarkeit von SMX als im Aeroben feststellten.

6.2 Einfluss der Bodenmatrix auf Wachstum und Adaption

Auch in den Sediment-Wasser-Tests wurden die Wachstums- und Adaptionsphänomene (vgl. 4.8) sowie der Einfluss der Bodenmatrix (vgl. 5.1) weitergehend untersucht. Zu diesem Zweck wurden Vergleichsansätze mit einer Gesamtkonzentration von 3 µg/L SMX mit einerseits reinem technischen und andererseits Sand aus einem Infiltrationsbecken der GWA Tegel, welches bereits über mehrere Monate mit Oberflächenwasser beschickt wurde, erstellt.

Für den Sand der GWA wurde eine Beladung mit einer beträchtlichen Biomassemenge erwartet, die bereits an die Umsetzung von Spurenstoffen wie SMX, welche im verwendeten Oberflächenwasser gefunden werden, adaptiert ist. Dies zeigte sich auch im Experiment über 60 bzw. 75 d – die Transformation des SMX erwies sich in diesen Ansätzen sowohl im aeroben als auch im anoxischen Milieu als schneller (Abbildung 50 rechts, Tabelle 21). Unter Verwendung des GWA-Materials wurden erneut 98 % Entfernung unter aeroben und 59 % unter anoxischen Bedingungen erreicht, wohingegen es mit technischem Sand nur 23 bzw. 45 % waren.

In einer weiteren Versuchsreihe mit anoxischen Ansätzen wurde ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Elimination von SMX und der verwendeten Bodenmatrix nachgewiesen. Hier wurde die SMX-Entfernung in Ansätzen mit technischem Sand und mit Aquifersand verglichen. Nach vier Wochen Lagerung wurde die SMX-Konzentration in den Ansätzen mit Aquifersand um 49 ±7 % verringert, während mit technischem Sand keine signifikante Entfernung zu beobachten war (Tabelle 21 und Abbildung 50). Eine Verdopplung der Versuchszeit auf 56 Tage führte im Ansatz mit technischem Sand zu einer Entfernung von 13 ±3 % und im Experiment mit Bodenmaterial zu einem

Anstieg der Entfernung auf 55 ±2 %. Die Entfernung in Ansätzen mit Aquifer-Material erreichte damit vergleichbare Größenordnungen wie in jenen mit GWA-Material unter ebenfalls anoxischen Bedingungen.

Tabelle 21: Daten zur SMX- und DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit verschiedenen Sand-Matrizes (Mittelwerte mit Standardabweichung bzw. Bereiche). Ansätze über 28 bzw. 56 Tage mit je 2 Ansätzen mit originärem DOC sowie je 2 mit SR NOM um 2 bzw. 4 bzw. 8 mg/L C aufdotiertem DOC.

	Technischer Sand					
Redoxmilieu	anoxisch					aerob
Testdauer [d]	28	56	28	56	75	60
SMX_0 [µg/L]	0,17	0,18 ±0,02	1,6	1,8 ±0,06	3,4 ±0,5	3,1 ±0,2
SMX_{Ende} [µg/L]	0,17	0,17 ±0,007	1,1 ±0,09	1,0 ±0,08	2,3 ±0,2	2,4 ±0,2
SMX Entfernung [%]	nicht signifikant	13 ±3	30 ±6	44 ±6	45 ±2	23 ±5
DOC-Entfernung [%]	4-11	21-31	7-19	23-33	17 ±2	16 ±0

	Aquifer-Sand				**GWA-Sand**	
Redoxmilieu	anoxisch				anoxisch	aerob
Testdauer [d]	28	56	28	56	75	60
SMX_0 [µg/L]	0,17	0,18 ±0,02	1,6	1,8 ±0,06	2,9 ±0,06	2,5 ±0,4
SMX_{Ende} [µg/L]	0,08	0,08	0,38 ±0,14	0,45 ±0,12	1,2 ±0,62	0,04 ±0,002
SMX Entfernung [%]	49 ±7	55 ±2	78 ±8	76 ±5	59 ±23	98 ±0
DOC-Entfernung [%]	27-34	23-35	19-28	21-36	6 ±8*	33 ±3*

Ansätze über 28 bzw. 56 Tage: SMX_0-Werte mit n = 1 bzw. n = 3, SMX_{Ende}-Werte mit n= 6; Ansätze über 60 bzw. 75 Tage mit n = 4
* Mittelwerte über 20 Ansätze mit verschiedenen SMX-Konzentrationen (siehe auch Abbildung 49)

Die sich entwickelnde Entfernungsleistung legt den Schluss nahe, dass im Experiment mit technischem Sand zunächst eine Adaption bzw. ein Wachstum der mikrobiellen Gemeinschaft erfolgen musste, bis eine Entfernung von SMX auftritt. Dafür war ein Zeitraum von vier Wochen offensichtlich nicht ausreichend und auch nach acht Wochen wurde das Potenzial, welches sich im Ansatz mit Aquifermaterial zeigte, noch nicht erreicht. In diesen Ansätzen hingegen war bereits nach vier Wochen eine Mikrobiozönose vorzufinden, die in der Lage war, SMX in einem erheblichen Maße zu entfernen. Diese konnte sich entweder aufgrund der mikrobiellen Beladung des eingesetzten Materials schneller entwickeln oder war bereits zu Beginn vorhanden.

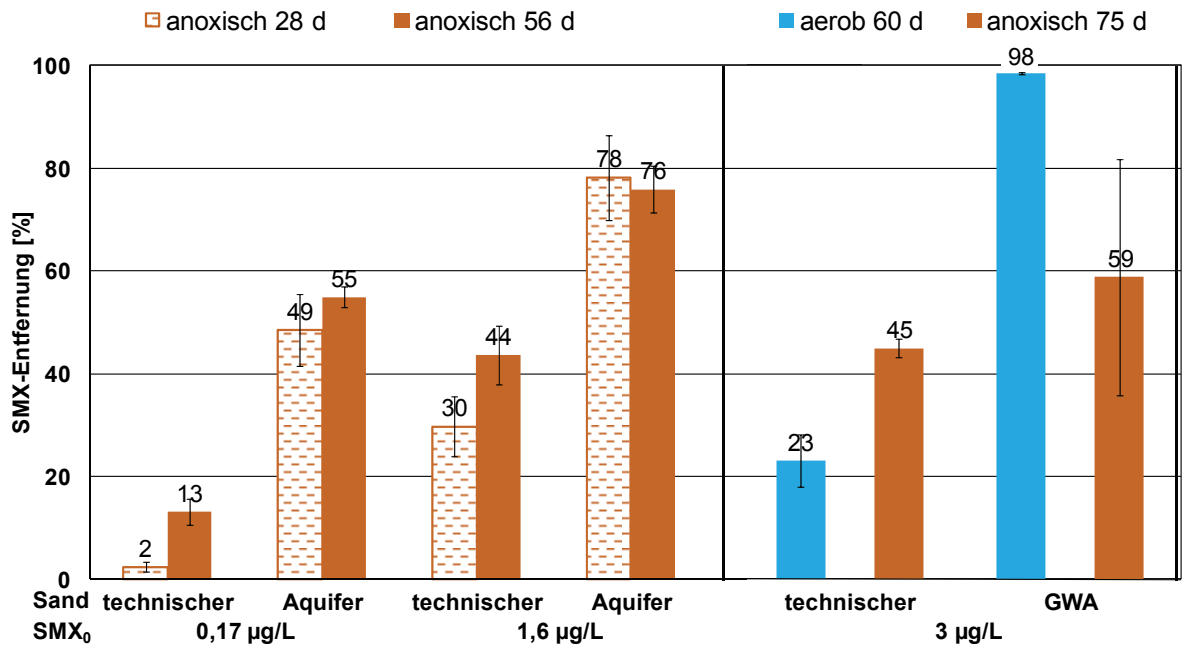

Abbildung 50: Vergleich der SMX-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit Aquifer- und technischem Sand (0,17 bzw. 1,6 µg/L SMX) sowie Vergleich mit technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung (SMX_0 = 3 µg/L). Links: Fehlerbalken aus je 2 Ansätzen mit originärem DOC sowie je 2 mit SR NOM um 2 bzw. 4 bzw. 8 mg/L C aufdotiertem DOC, rechts: Fehlerbalken aus 4 parallelen Ansätzen.

Die sich andeutenden Unterschiede in der mikrobiologischen Besiedlung werden auch durch das Verhalten des DOC bestätigt. Für diesen wurde in den Experimenten mit Aquifermaterial sowohl nach vier Wochen Dauer als auch nach acht Wochen Dauer eine Entfernung von 27 bis 34 bzw. von 23 bis 35 % gemessen. Dies weist, analog zur Beobachtung für die SMX-Entfernung, auf eine schnelle Umsetzung des organischen Materials durch die vorhandene oder sich zügig entwickelnde Biomasse hin. In den Batch-Ansätzen mit technischem Sand wurde nach vier Wochen lediglich eine deutlich geringere Entfernung von 4 bis 10 % (Ansatz mit Hintergrundkonzentration SMX) bzw. 7 bis 19 % (Ansatz mit 1,6 µg/L SMX) des DOC beobachtet (siehe auch Abbildung 51). Dieser geringe mikrobiologische Abbau schlägt sich auch in der ausbleibenden Denitrifikation (s.o.) nieder. Nach 8 Wochen wurde hingegen bezüglich des DOC-Abbaus nahezu das Ausmaß wie mit Aquifermaterial festgestellt (21 bis 31 % bzw. 23 bis 33 %, Tabelle 21). Dies spiegelt in Verbindung mit den Daten zur SMX-Entfernung ein zunächst erfolgtes generelles Biomasse-Wachstum im Experiment mit technischem Sand wider, welches zur Entfernung des biologisch verfügbaren DOC führte. Das Wachstum von SMX transformierenden Spezialisten erfolgte langsamer, da die Entfernungsrate hier nicht in dem Maße anstieg und auch nicht das Niveau der Ansätze mit Aquifersand erreichte. Erneut zeigte sich also ein Hinweis auf einen spezifischen Abbauweg für Sulfamethoxazol.

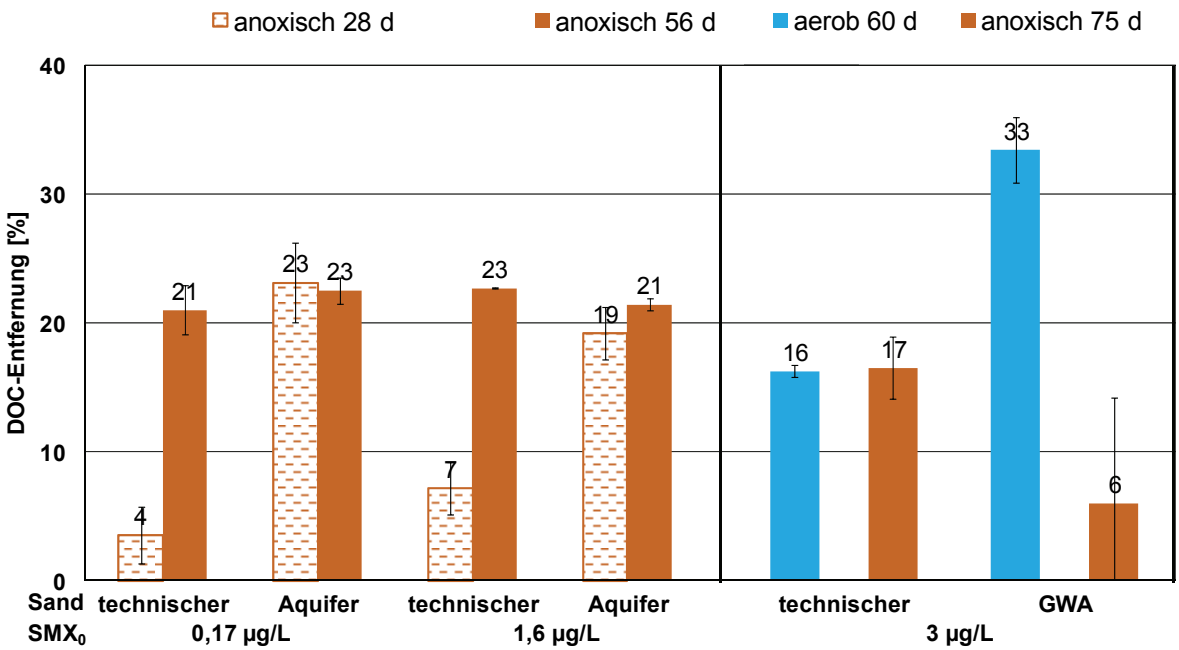

Abbildung 51: Vergleich der DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit Aquifer- und technischem Sand (SMX_0 = 0,17 bzw. 1,6 µg/L) sowie Vergleich von technischem Sand und Sand der Grundwasseranreicherung (SMX_0 = 3 µg/L). Links: Fehlerbalken aus je 2 parallelen Ansätzen, rechts: Fehlerbalken aus je 4 parallelen Ansätzen.

6.2.1 Abhängigkeit vom Redoxmilieu des Feldstandortes

Das generelle Biomassewachstum, welches in Tests mit Aquifermaterial schneller erfolgte, bestätigt den positiven Effekt auf das mikrobielle Wachstum durch bereits angesiedelte Mikroorganismen. Dieser ist deutlich zu erkennen beim Vergleich von Aquifermaterial und technischem Sand unter anoxischen Bedingungen, die dem Redoxmilieu am Feldstandort nahe kommen dürften (Abbildung 51). Bei der Betrachtung des DOC-Abbaus unter aeroben Bedingungen bei Verwendung von GWA- sowie technischem Sand zeigt sich ein entsprechender Effekt. Auch hier ist das Material aus der GWA, welches am Feldstandort ebenfalls aerob durchströmt wurde, förderlich für den DOC-Abbau (Abbildung 51). Wurden die Sediment-Wasser-Tests mit GWA-Sand jedoch anoxisch durchgeführt, war eine deutliche Verringerung der DOC-Entfernung zu beobachten (Abbildung 51), was das Vorhandensein einer an die vorliegenden Redoxbedingungen adaptierten mikrobiellen Gemeinschaft zeigt. Folglich sind bei der Auswahl von Bodenmatrices aus realen Standorten für Experimente unter bestimmten Redoxbedingungen die zuvor herrschenden Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Die mikrobiell besiedelten Materialien müssen unter gleichen Redoxbedingungen eingesetzt werden, damit der zeitliche Vorteil bezüglich der Versuchsdauer aufgrund bereits adaptierter Mikroorganismen zum Tragen kommt.

Der beschriebene Effekt zeigte sich auch für die SMX-Entfernung, allerdings nicht im gleichen Ausmaß wie für den Abbau des DOC. Dies lässt den Schluss zu, dass es unter den SMX transformierenden Mikroorganismen einen höheren Anteil fakultativ anaerober Spezies gibt als in der gesamten Mikrobiozönose.

Im Vergleich der Versuchsreihen mit GWA- bzw. Aquifersand (Abbildung 50) stellt sich heraus, dass unter anoxischen Bedingungen in Tests mit Aquifermaterial eine höhere Entfernungsleistung erzielt werden konnte als mit GWA-Material. Da die Versickerung in der GWA aerob erfolgt, während im Aquifer eher von anoxischen Bedingungen auszugehen ist, kann diese Beobachtung, auf unterschiedliche mikrobielle Gemeinschaften zurückgeführt werden. So war in Ansätzen mit zuvor aerob durchströmtem GWA-Sand zwar im Gegensatz zum technischen Sand bereits Biomasse vorhanden, doch war eine Adaption an die veränderten Redoxbedingungen erforderlich. In Experimenten mit Aquifermaterial war lediglich eine Anpassung an das vorhandene SMX erforderlich.

Für die Verwendung von technischem Sand zeigte sich im Sediment-Wasser-Test aerob eine schlechtere Entfernbarkeit des SMX als anoxisch, während sich der DOC-Abbau als unabhängig vom Redoxmilieu darstellte. Dieser Umstand kann auf das erforderliche Biomassewachstum auf dem zuvor reinen Sand zurückzuführen sein. Der Anteil der mit dem Wasser zugeführten aeroben Mikroorganismen-Spezies, die zur Transformation von SMX befähigt sind, war hier offensichtlich geringer als derjenige anaerober oder fakultativ anaerober Spezies mit diesen Fähigkeiten. Anoxische Bedingungen sorgen, wie oben erläutert, für eine breitere mikrobielle Spezialisierung (vgl. 4.8), so dass sich hier schneller eine mikrobielle Gemeinschaft, die zur Entfernung größerer SMX-Mengen in der Lage war, ausbildete.

6.2.2 Einfluss der SMX-Startkonzentration

Wie bereits im Langzeitexperiment in anoxischen Laborsäulen gezeigt, entwickelte sich die SMX transformierende mikrobielle Gemeinschaft schneller, wenn die Startkonzentration des Antibiotikums zehnfach höher gewählt wurde (Abbildung 50). So wurden in Sediment-Wasser-Tests mit 1,6 µg/L Ausgangskonzentration auch im Experiment mit technischem Sand bereits nach vier Wochen 30 ±6 % weniger SMX gefunden. Im Ansatz mit Aquifermaterial wurde ebenfalls nach vier Wochen eine höhere Entfernung von 78 ±8 % gemessen, die damit knapp das Doppelte der im Ansatz bei Hintergrundkonzentration beobachteten ausmacht. Die Entfernung des SMX stieg bei Verwendung von Aquifermaterial auch bei verlängerter Testdauer nicht weiter an, während sie im Ansatz mit technischem Sand nach acht Wochen ein höheres Niveau von 44 ±6 % erreichte. Mit Aquifermaterial scheint schon nach vier Wochen die maximale Entfernung, die auch nach verdoppelter Versuchszeit zu verzeichnen war, eingetreten zu sein. Mit technischem Sand war hingegen nicht ersichtlich, ob nach acht Wochen das Maximum erreicht war. Zu dieser Einschätzung fehlen weitere Experimente mit längerer Laufzeit, die Aufschluss darüber geben könnten, wann ein stationärer Zustand bezüglich der SMX-Entfernung erreicht ist. Hinsichtlich der DOC-Entfernung weichen die Ansätze mit erhöhter SMX-Startkonzentration erwartungsgemäß nicht signifikant von jenen mit Hintergrundkonzentration ab (Tabelle 21 und Abbildung 51).

6.2.3 Einfluss der DOC-Konzentration (SR NOM)

Durch die Erhöhung des DOC in Sediment-Wasser-Tests mittels natürlicher organischer Substanz sollte analysiert werden, ob bestimmte Kohlenstoffquellen zur Anreicherung spezieller SMX

transformierender Mikroorganismen führen oder ob lediglich das allgemeine Biomassewachstum gefördert wird. Zu diesem Zweck erfolgte die Aufdotierung von anoxischen Sediment-Wasser-Tests, die sowohl mit technischem Sand als auch mit Aquifermaterial durchgeführt wurden, mit internationalen Standard-NOM aus dem Suwannee River (SR NOM) um 2, 4 bzw. 8 mg/L C.

Wie Abbildung 52 zeigt, liegt die DOC-Entfernung in den mit SR NOM aufdotierten Ansätzen höher als in jenen mit originärer DOC-Konzentration des Tegeler Sees. Dies zeigt eine anteilig etwas bessere Abbaubarkeit des organischen Materials aus dem Suwannee River im Vergleich zum DOC des Tegeler Sees. Es wurde also eine im Verhältnis leichter verfügbare Kohlenstoffquelle hinzugegeben, die folglich zu einem verstärktem Biomassewachstum geführt haben muss.

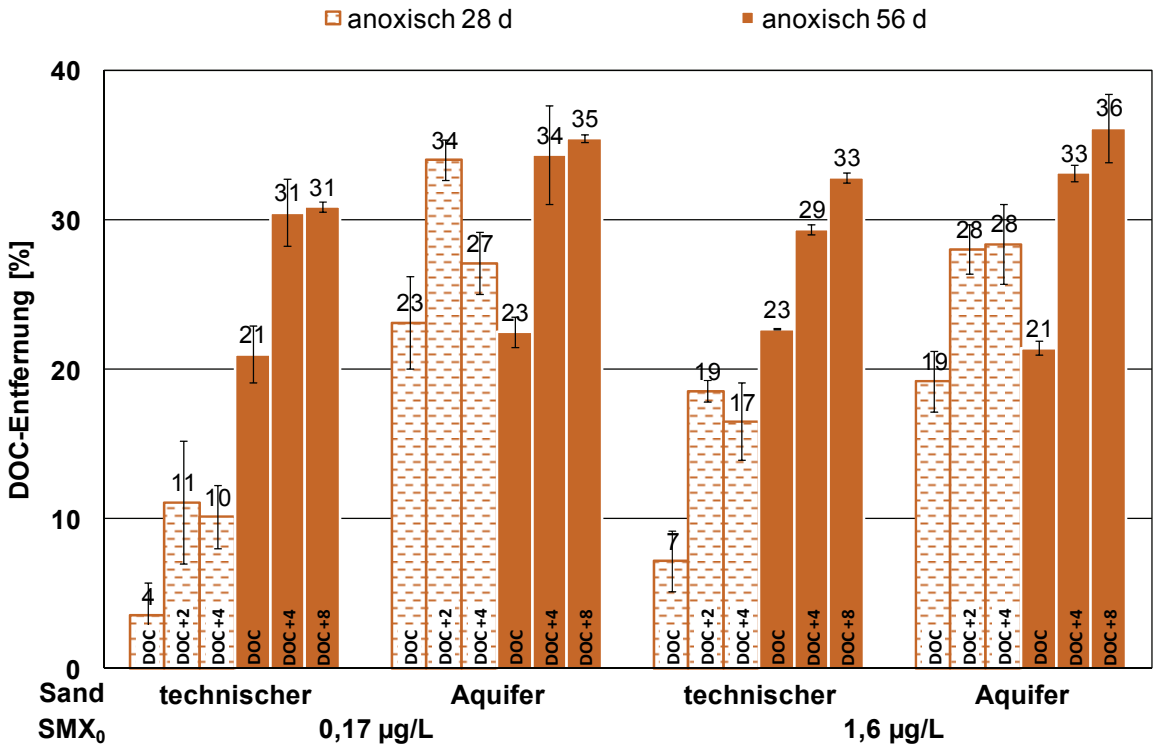

Abbildung 52: DOC-Entfernung in Sediment-Wasser-Tests mit technischem Sand sowie Aquifermaterial bei 0,17 bzw. 1,6 µg/L SMX und variierenden DOC-Konzentrationen. DOC = originärer DOC (Tegeler See), DOC +2 = aufdotiert mit SR NOM um 2 mg/L C, DOC +4 = aufdotiert mit SR NOM um 4 mg/L C, DOC +8 = aufdotiert mit SR NOM um 8 mg/L C. Fehlerbalken für Standardabweichungen von je zwei parallelen Ansätzen.

Ein Effekt der zudosierten Kohlenstoffquelle bzw. des verstärkten Biomassewachstums auf die SMX-Entfernung zeigte sich jedoch nicht. Daher wurde die SMX-Entfernung in Abbildung 50 jeweils für die ansonsten gleichen Ansätze mit und ohne NOM-Dosierung gemittelt dargestellt. Die verhältnismäßig kleinen Standardabweichungen (Tabelle 21, Fehlerbalken in Abbildung 50) zeugen von den geringen Schwankungen bei veränderter DOC-Konzentration und es muss von einem nicht signifikanten Einfluss der DOC-Dosierung auf die Transformation von SMX bzw. das Wachstum der entsprechenden Mikroorganismen ausgegangen werden. Daraus ist zu schließen, dass die Transformation von Sulfamethoxazol nicht als Teil des unspezifischen Abbaus von Kohlenstoffverbindungen im Rahmen des allgemeinen Biomassewachstums erfolgt. Vielmehr sind spezifische Enzyme erforderlich, die damit eine Transformation durch derart qualifizierte

mikrobielle Spezialisten zulassen. Vergleichbare Erkenntnisse erzielten auch Xu et al. (2011), die ebenfalls keinen Einfluss der Zugabe von Huminsäuren auf die mikrobielle Sulfamethoxazol-Entfernung ermitteln konnten.

6.3 Eignung von Sediment-Wasser-Tests zur Simulation der Bodenpassage

Die geschilderten Erkenntnisse aus den Sediment-Wasser-Tests bestätigen die Wichtigkeit einer ausreichenden Zeit für das bakterielle Populationswachstum und/oder die mikrobielle Adaption für eine effektive Transformation von schwer abbaubaren Spurenstoffen wie SMX in der Bodenpassage. Dies zeigte sich bereits im Experiment mit Laborsäulen, in dem zwei Jahre benötigt wurden, um einen stationären Zustand der SMX-Entfernung zu erreichen und damit das Potenzial auszuschöpfen (Abschnitt 4.2 und Abbildung 25).

Die benötigte Zeit bis die potenziell mögliche Entfernung erreicht wird, kann, wie die Sediment-Wasser-Tests zeigen, verkürzt werden, wenn Material aus einer bereits betriebenen Infiltrationseinrichtung oder einem existierenden Uferfiltrationsstandort als Füllmaterial für die Säulen verwendet wird. Voraussetzung dafür ist der Betrieb unter gleichen Bedingungen wie am Feldstandort. Dem Vorteil einer kürzeren Einlaufphase würde aber dann die genaue Definierbarkeit des Systems zum Opfer fallen, da mit dem verwendeten realen Sand zahlreiche Unwägbarkeiten in das Experiment eingetragen würden.

Die durchgeführten Tests im Batch sind ersten Ergebnissen nach geeignet, die Trends, die im Experiment mit Laborsäulen für die Bodenpassage ermittelt werden, vorherzusagen. Bei Einsatz von realer Bodenmatrix kann die Versuchsdauer gegenüber Experimenten mit technischem Sand deutlich reduziert werden, wenn im Experiment dieselben aquatisch-chemischen Bedingungen herrschen wie am Feldstandort des verwendeten Bodenmaterials. Hier ist erneut besonders der Einfluss des herrschenden Redoxpotenzials zu betonen. Trotzdem ist bei der Durchführung auf eine ausreichende Zeit (s.o.), die mikrobielles Wachstum, Adaption und Entfernung benötigen können, zu achten. So sind auch hier Experimente über wenige Tage nicht geeignet, um sinnvolle Vorhersagen über die mikrobiologische Entfernbarkeit eines Spurenstoffs zu treffen. Da somit viele Standardtests nicht unbedingt als geeignet erscheinen, um den Effekt von Antibiotika auf Mikroorganismen in der Umwelt einzuordnen (Kümmerer et al. 2004) sollten Experimente mit diesem Ziel nach dem in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen naturnäheren Versuchsansatz durchgeführt werden.

Die gute und sich nach kurzer Zeit einstellende Entfernbarkeit von SMX im Sediment-Wasser-Test mit Aquifermaterial steht einer monatelangen Adaptionszeit im Säulenexperiment (vgl. 5) mit dieser Matrix entgegen. Erklärt werden kann dieser Unterschied mit den sich stark unterscheidenden Testsystemen: Im Batch-Experiment handelt es sich um ein geschlossenes System, welches unter Sauerstoffausschluss angesetzt wird. Mit der Zeit sinkt demzufolge das Redoxpotenzial kontinuierlich in tiefere Bereiche. Die Laborsäule hingegen wird kontinuierlich mit frischem anoxischen Seewasser beschickt, die Einstellung tieferer Redoxpotenziale erfolgt also mit der

Säulenlänge. Eine Aufenthaltszeit im Batch von vier Wochen entspräche damit bei der eingestellten Filtergeschwindigkeit einer Säulenlänge von mehr als vier Metern. Infolgedessen stellte sich im Sediment-Wasser-Test ein geringeres Potenzial ein als in der Laborsäule. Dies ist anhand der Entwicklung der Nitratstickstoffkonzentration zu erkennen (siehe Anhang E.3.1 bis E.3.4). Während sie im Batch auf unter 1 mg/L sank, wurde in der Laborsäule deutlich weniger Nitrat veratmet und die entsprechende Konzentration sank lediglich bis auf 1,5 mg/L. Die Unterschiede hinsichtlich der SMX-Entfernung können daher in der unterschiedlichen Ausbildung der Redoxbereiche begründet liegen.

Damit sind die beiden Systeme nur unter exakter Berücksichtigung aller Randbedingungen bei der Auswertung und unter Einbeziehung der Parameter Säulenlänge, Aufenthaltszeit und Testdauer bei der Auslegung vergleichbar. Das Durchfließen der Säule kann zeitlich der Dauer eines Batch-Tests gleichgesetzt werden. Allerdings ist es im Batch ein gleichbleibendes Bodensegment, dessen mikrobielle Gemeinschaft sich mit der Veränderung der Wassermatrix weiterentwickelt, während in der Laborsäule in den einzelnen Schichttiefen stets gleiche Bedingungen herrschen, an die sich die Mikrofauna in der Einlaufphase adaptiert.

Ein wichtiger Unterschied bei der Durchführung der beschriebenen Sediment-Wasser-Tests gegenüber dem natürlichen System im Aquifer bzw. dem System in Laborsäulen bleibt allerdings, dass der Austausch der Wasserinhaltsstoffe über die Sediment-Wasser-Grenzfläche im Batch im Wesentlich diffusiv erfolgt, während unter realen Bedingungen bzw. beim Durchfließen einer Laborsäule der advektive Anteil überwiegt (Radke und Maier 2011). Hinsichtlich der prinzipiellen Abbaubarkeit von Testsubstanzen wären daher Kreislaufexperimente besser geeignet, realistische Vorhersagen zu treffen. Sie können aber genauso wenig wie die durchgeführten Sediment-Wasser-Tests den realen Umständen einer gleichbleibenden (oder schwankenden, aber nicht stetig sinkenden) Zulaufkonzentration gerecht werden, wie dies mit Laborsäulen der Fall ist. Die Übertragbarkeit der in Sediment-Wasser-Tests gewonnenen Ergebnisse ist daher noch in weiteren Redoxmilieus und unter Verwendung unterschiedlicher Bodenmatrices zu verifizieren.

7 Vergleich von Laboruntersuchungen und Feldstudien

Die Untersuchung der Spurenstoffentfernung in Laborsäulen liefert konkrete Zahlen als Ergebnis, deren Aussagekraft jedoch begrenzt ist, wenn eine Vergleichbarkeit mit realen Standorten fehlt. In diesem Fall gewänne man nur Erkenntnisse über die Entfernbarkeit im Labormaßstab unter speziellen Bedingungen. Gerade vor dem Hintergrund der aufgezeigten uneinheitlichen und teils kontroversen Ergebnisse bisheriger Laborstudien im Vergleich mit durchgeführten Feldstudien (vgl. 2.4.5) ist es von Bedeutung, die im Rahmen der Langzeitstudie gewonnenen Erkenntnisse kritisch zu beleuchten und zu klären, ob das beschriebene Vorgehen aussagekräftigere Ergebnisse liefern kann als vorangegangene Studien.

7.1 Vergleich der Entfernungsleistung

Betrachtet man die SMX-Entfernung im Langzeitexperiment bei Beschickung mit ca. 4 µg/L SMX, wird deutlich, dass die nahezu vollständige Entfernbarkeit unter aeroben Bedingungen deutlich von den im Feld gefundenen Anteilen abweicht. Sie ist hingegen gut vergleichbar mit Ergebnissen, die Jekel und Grünheid (2008) ebenfalls in Laborsäulen fanden. Auch die Entfernung im Anoxischen entspricht eher jener in der zitierten Studie, die gleichermaßen mit aufdotierter SMX-Konzentration im µg/L-Bereich durchgeführt wurde. Ansonsten gibt es in der Literatur nur wenige konkrete Zahlen zur Entfernung von SMX in Laborsäulen, und die Angaben reichen von „nicht eliminierbar“ bzw. „hohe Persistenz“ bis „weitgehende Entfernung“ (Hartig 2000; Schmidt et al. 2004b; Kuhlmann et al. 2006; LfU 2010).

Aufgrund des oben bereits diskutierten Einflusses der SMX-Startkonzentration (vgl. 4.4) wurden die Langzeitexperimente ebenfalls mit der Hintergrundkonzentration, wie sie an realen Feldstandorten auftritt, durchgeführt (vgl. 4.2). Ein Vergleich der SMX-Entfernung unter diesen Bedingungen im Langzeitexperiment in Laborsäulen mit den Daten aus Feldstudien anderer Autoren führt zu dem Schluss, dass Säulenexperimente unter bestimmten Voraussetzungen, die im Folgenden näher erläutert werden, durchaus geeignet sind, das Verhalten unter realen Bedingungen vorherzusagen (Abbildung 53).

Die Entfernung im Säulenexperiment unter aeroben Bedingungen bei Hintergrundkonzentration von SMX stimmte im Zeitraum 24. bis 40. Betriebsmonat mit den Ergebnissen von Jekel und Grünheid (2007), Grünheid et al. (2005) und Heberer et al. (2008), die in Felduntersuchungen eine Entfernung von 46 bis 64 % bzw. 52 % fanden, überein (Abbildung 53). Schmidt et al. (2007) und Wiese et al. (2011) fanden an Feldstandorten mit aeroben Bedingungen erheblich geringere Entfernungen als die vorgenannten Autoren, die möglicherweise auf das Auftreten von denitrifizierenden Bereichen in der aeroben Bodenpassage hindeuten (vgl. 7.2). Denitrifizierende Bedingungen führten bei Wiese et al. (2011) sowie im Langzeitexperiment über 2 m, allerdings mit 4 µg/L Startkonzentration (vgl. 4.3), zu geringerer SMX-Entfernung. Kunkel und Radke (2012) fanden

in denitrifizierenden Flusssedimenten keine Entfernung von SMX, die erst in tieferen Redoxbereichen einsetzte.

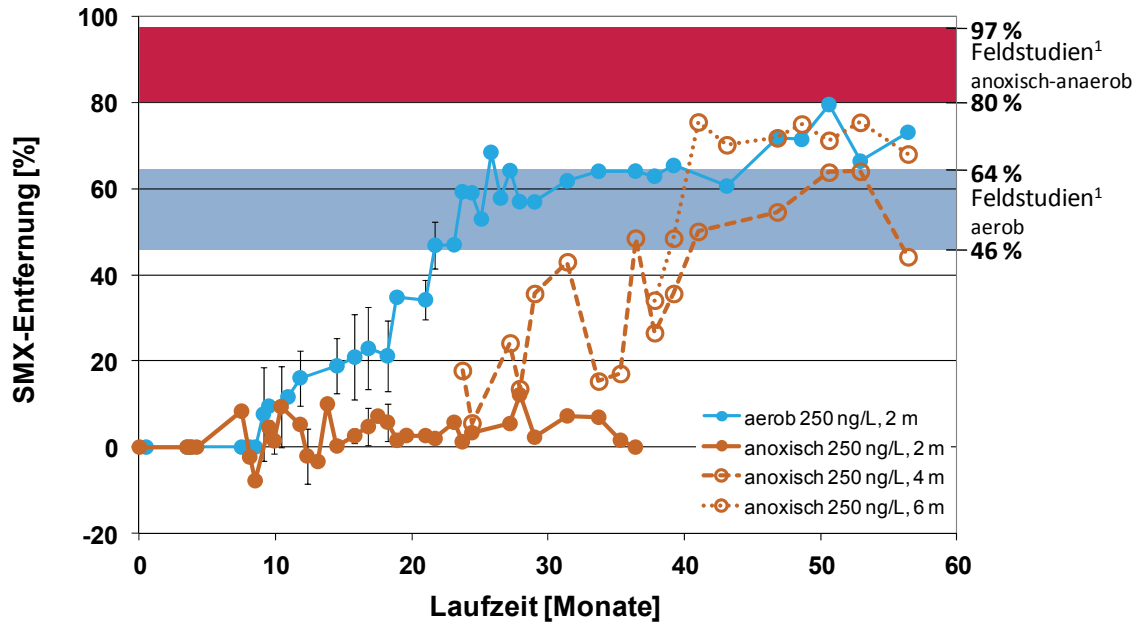

Abbildung 53: Vergleich der SMX-Entfernung in Laborsäulen mit SMX-Hintergrundkonzentration über der Laufzeit mit im Feld ermittelten Daten von [1]Jekel und Grünheid (2007) sowie Heberer et al. (2008), vgl. auch Tabelle 6.

Eine effektivere Entfernung unter anoxischen bis anaeroben Bedingungen (Schmidt et al. 2004a) von bis zu 97 % im Feld (Schmidt et al. 2004a; Jekel und Grünheid 2007) konnte im Langzeitexperiment nicht uneingeschränkt bestätigt werden. Zwar werden anoxisch im Säulenexperiment zum Teil höhere Entfernungen erreicht als aerob (Abbildung 53), doch erreichen sie nur knapp die im Feld gefundenen 80 bis 97 % (Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008; Kunkel und Radke 2012). Auch unter aeroben Bedingungen werden im weiteren Verlauf ähnliche Entfernungsraten erzielt. Gut überein stimmen die Langzeitergebnisse der anoxischen Säulen hingegen mit der 74- bis 77-prozentigen Entfernung, die Wiese et al. (2011) unter Mangan reduzierenden Bedingungen am Standort Tegel fanden. Dies kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass ein weiteres Absinken des Redoxpotenzials zu erhöhter Entfernung in der Größenordnung geführt hätte, die in den zitierten Feldstudien festgestellt wurde. So fanden Wiese et al. (2011) in ihrer Feldstudie unter Eisen reduzierenden Bedingungen 86 bis 89 % SMX-Entfernung, was den genannten Ergebnissen anderer Autoren für anoxisch-anaerobe Bereiche an verschiedenen Feldstandorten (Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008; Kunkel und Radke 2012) entspricht. Die These der zunehmenden SMX-Entfernung mit sinkendem Redoxpotenzial wird durch den Verlauf derselben bei Verlängerung der Säulenpassage auf vier bzw. sechs Meter, die mit einem Absinken des Redoxpotenzials einhergeht, bestätigt (Abbildung 53). Ein weiterer Anstieg der Entfernung wäre demnach bei erneuter Verlängerung der Säule zu erwarten gewesen. Die vorstehende Diskussion zeigt auch, wie wichtig die exakte Definition bzw. Angabe von Redoxverhältnissen für Feldstandorte ist, damit ein Vergleich mit Laborergebnissen überhaupt gerechtfertigt ist.

Die erzielten geringen Restkonzentrationen von Sulfamethoxazol nahe der Bestimmungsgrenze (vgl. Tabelle 10 und Tabelle 11) machen die Existenz einer Schwellenwertkonzentration, unterhalb der keine Transformation von SMX stattfindet, wie sie aufgrund der Daten einer früheren Studie in der Transekte am Tegeler See (Grünheid et al. 2008) angenommen und auch bei Storck et al. (2010) diskutiert wurde, unwahrscheinlich. Die hier präsentierten Ergebnisse sprechen dafür, dass eine ausbleibende Entfernung bei dieser Konzentration lediglich eine Frage ungenügender Adaptionszeit denn eine wahre Schwellenwertkonzentration war (vgl. 4.8 und 4.9). Die verbliebenen Sulfamethoxazol-Konzentrationen am Ende der Säulenpassagen im Langzeitsystem (Tabelle 10 bis Tabelle 13) entsprechen mit << 100 ng/L den Konzentrationen, die zumeist beim Auftreten in Grund- oder Trinkwasser gefunden wurden (vgl. 2.4.4). Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Konzentration von ca. 40 ng/L im Uferfiltrat am Tegeler See gefunden (vgl. 2.4.4). Diese Werte liegen in der Größenordnung dessen, was Wiese et al. (2011) in ihrer Veröffentlichung als Schwellenwert für die mikrobiologische SMX-Entfernung postulieren (50 ng/L). Die Existenz eines Schwellenwerts ist damit nicht auszuschließen, dieser liegt jedoch unterhalb von 50 ng/L, wie die erzielten Restkonzentrationen im Langzeitexperiment belegen (absolute SMX-Konzentrationen im Anhang E.2.1).

Hinsichtlich der DOC-Entfernung zeigt sich im Langzeitexperiment mit Laborsäulen der gleiche Trend, wie er in Feldstudien und anderen Säulenexperimenten gefunden wurde. So fanden Jekel und Grünheid (2005) in der Transekte Tegeler See aerob eine Entfernung von 35 bis 43 % während anoxisch/anaerob nur 24 bis 42 % entfernt wurden. In einer 30 m langen Laborsäule fanden sie bei erhöhter Temperatur 47 % DOC-Entfernung unter aeroben Bedingungen und 31 % im Anoxischen. Im Langzeitexperiment der vorliegenden Arbeit beliefen sich die Entfernungen auf 12 bis 23 % unter aeroben und 7 bis 22 % unter anoxischen Bedingungen (vgl. 4.7). Auch die Verringerung des SAK_{254} fiel weniger stark aus als dies Ziegler (2001) im Rahmen ihrer Dissertation für die Uferfiltration am Tegeler See mit 38 % zeigte (vgl. 4.7.2.1). Wie in Abschnitt 4.7 bereits dargestellt sind reale Uferfiltrations- oder Grundwasseranreicherungs-Standorte damit hinsichtlich der DOC-Entfernung anders als für die Entfernung von Sulfamethoxazol als leistungsfähiger anzusehen als das untersuchte Laborsystem. Der Grund dafür ist in der Verwendung von technischem Sand als Füllmaterial für die Säulen zur Simulation des Untergrunds zu finden. Die sich im Laborsystem ansiedelnden Mikroorganismen stammen demnach alle aus der Wassermatrix, während an Feldstandorten durch umgebende Bodenkompartimente, partikulären organischen Kohlenstoff, Aufwuchs etc. pp. viele andere Einflüsse herrschen. Diese stellen auch Quellen für Bakterien dar, die zu einer anderen Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft führen können, die in der Folge hinsichtlich der DOC-Verstoffwechslung ein breiteres Spektrum abdeckt. Aufgrund der gezeigten Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die SMX-Entfernung in Feld- und Laborstudien kann daraus im Umkehrschluss gefolgert werden, dass im Wesentlichen Mikroorganismen aus der aquatischen Umwelt für die Transformation von SMX verantwortlich sind. Vor dem Hintergrund der guten Wasserlöslichkeit und geringen Adsorptionsneigung von Sulfamethoxazol, während einige Bestandteile des DOC gut adsorbieren, erscheint diese Interpretation stimmig. Nichtsdestotrotz

kann eine abweichende Entfernbarkeit von Spurenstoffen im Laborexperiment auf das Fehlen bestimmter Mikroorganismen-Spezies aus der Bodenfauna zurückzuführen sein.

7.2 Schlüsselparameter

Die Ergebnisse von Laborstudien hängen, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, von zahlreichen Parametern ab. Die identifizierten und im Folgenden charakterisierten Schlüsselparameter sind bei der Durchführung von Experimenten in Laborsäulen zu berücksichtigen, da sie einen maßgeblichen Einfluss auf die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit mit bzw. Übertragbarkeit auf Feldstandorte haben. Dieser wird im Folgenden ebenfalls detailliert dargelegt.

7.2.1 Startkonzentration

In der durchgeführten Langzeitstudie zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Startkonzentration auf die SMX-Entfernungsleistung (vgl. 4.4). Da die Konzentration von Spurenstoffen im Feld in der Regel erheblich geringer ist als die üblicherweise in Laborexperimenten verwendeten, ist grundsätzlich Vorsicht geboten, wenn versucht wird, Ergebnisse aus dem Labor auf Feldstandorte zu übertragen. Darauf wiesen bereits Boethling und Alexander (1979a) in ihrer Studie zum Einfluss der Ausgangskonzentration auf den mikrobiellen Abbau von Glucose und Aminen hin. Auch Howard und Banerjee (1984) zeigten, dass die Konzentration des interessierenden Analyten eine entscheidende Rolle hinsichtlich des Abbaus und damit der Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf reale Standorte spielt. Zu diesem Schluss kommen auch Barbieri et al. (2011), die die Bedeutung realer Bedingungen und realer Konzentrationen des Zielanalyten für übertragbare Ergebnisse betonen. Boethling und Alexander (1979b) beschreiben in einer weiteren Veröffentlichung, dass Laborexperimente zur biologischen Abbaubarkeit, die höhere als in der Natur vorkommende Konzentrationen zugrunde legen, die Abbaubarkeit in natürlichen Ökosystemen nicht richtig bewerten können. Weiterhin stellen sie dar, dass geringe Substratkonzentrationen wichtig sein können, wenn es um die Limitierung des biologischen Abbaus in natürlichen Wässern geht. Im Gegensatz zur aquatischen Umwelt sei der Test im Labor in der Regel invariabel und wird mit deutlich höheren Konzentrationen durchgeführt. Sie führen die Möglichkeit auf, dass die biologische Abbaubarkeit gering sein oder ganz verschwinden kann, wenn ein Stoff in nur sehr geringer Konzentration vorliegt. Dabei betonen sie einen möglichen Schwellenwert, unterhalb dessen kein Abbau erfolgt, da die notwendige Energie möglicherweise nicht schnell genug aus der Oxidation einer geringen Konzentration eines Stoffes gewonnen wird, um den Energiebedarf der zu Beginn kleinen Population zu decken. So könnte diese Population sich nicht stark vermehren und es würden keine Zelldichten erreicht werden, die zu einer merklichen Abnahme der Substratkonzentration führen würden. Die üblichen Tests werden hier kritisiert, da sie zu hohe Konzentrationen verwenden, mittels der Michaelis-Menten-Kinetik zu den falschen Vorhersagen gelangen und somit zu den falschen Schlüssen führen.

Wie die vorangegangenen Ausführungen (vgl. 7.1) zeigen, ist eine mögliche Übertragbarkeit von Laborergebnissen nur dann gegeben, wenn im Experiment, wie in der vorliegenden Studie

umgesetzt, reale Startkonzentrationen verwendet werden. Weitere Voraussetzungen müssen jedoch gleichermaßen erfüllt sein (siehe 7.2.2 und 7.2.3).

Mit dieser Erkenntnis können auch die Ergebnisse anderer Studien eingeordnet werden. Jekel und Grünheid (2008) stellten beispielsweise zur Diskussion, ob sie für das Verhalten von SMX in Laborsäulen deshalb andere Ergebnisse fanden als im Feld, weil hier cometabolischer Abbau möglicherweise größere Anteile hat. Dieser Effekt ist jedoch, wie in 4.2 und 4.3 der vorliegenden Arbeit dargestellt, auf die unterschiedliche Ausgangskonzentration zurückzuführen, die in ihrer Studie zehnfach höher gewählt wurde als im Feld. Auch Kuhlmann et al (2006) verwendeten in ihren Durchfluss-Experimenten eine Konzentration, die von realen Bedingungen stark divergiert. Auch die von Mohatt et al. (2011) eingesetzten sehr hohen SMX-Konzentrationen von mindestens 125 mg/L bzw. 208 mg/kg Boden werfen die Frage nach der Übertragbarkeit auf reale Systeme auf. Mit den erwähnten Konzentrationen weisen sie lediglich die prinzipielle Möglichkeit des abiotischen Sulfamethoxazol-Abbaus nach, sie liefern jedoch keinen Beweis für die praktische Relevanz dieses Prozesses beim Vorkommen von SMX in Spurenkonzentrationen.

7.2.2 Laufzeit des Experiments – Adaption

Aufgrund der in 4.2 und 4.8 geschilderten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass Unterschiede zwischen Labor- und Feldstudien dem Umstand geschuldet sein können, dass Laborsäulen schlicht nicht lange genug betrieben wurden. So waren bis zum Einsetzen der Entfernung erhebliche Adaptionszeiten erforderlich, die sich mit erhöhter Konzentration des Zielstoffs verringerten (vgl. 4.4), wobei die Effektivität mit der Konzentration anstieg. Eine Laufzeit von 24 Monaten war notwendig bis im aeroben Betrieb bei Hintergrundkonzentration ein stationärer Zustand bezüglich der SMX-Entfernung erreicht wurde. Im anoxischen System war diese Zeitdauer über 56 Monate Betriebszeit nicht zu erfassen, da sich der Effekt mit der Einstellung tieferer Redoxbedingungen aufgrund der Verlängerung der Säulenpassage überlagert. 24 Monate waren indes nicht ausreichend um unter denitrifizierenden Bedingungen bei der Hintergrundkonzentration über 2 m Säulenpassage eine Entfernung von SMX zu erreichen (Abbildung 26 und Abbildung 53).

Im Laborsystem ist obigen Ergebnissen zufolge eine sehr lange Zeit für die Ansiedlung und Adaption der Mikroorganismen an die herrschenden Bedingungen erforderlich. Folglich können ausgesprochen lange Betriebszeiten für Laborsäulen erforderlich sein, um das Entfernungspotenzial der realen Bodenpassage bezüglich bestimmter Spurenstoffe hinreichend realistisch abzubilden. So zeigen die unter 4.8 diskutierten langen Adaptionsphasen von zwei Jahren die Unerlässlichkeit von Langzeitstudien für die Ermittlung der Spurenstoffentfernung in mikrobiell geprägten Systemen. Kurzzeitexperimente sind offensichtlich nicht geeignet, natürliche Systeme und Prozesse hinsichtlich der Spurenstoffentfernung zu repräsentieren.

Unter diesem Blickwinkel sind die Aussagen der in Abschnitt 2.4.5 zitierten Laborstudien (Hartig 2000; Schmidt et al. 2004b; Kuhlmann et al. 2006; LfU 2010) zu hinterfragen. Es wäre ratsam die durchgeführten Experimente über einen längeren Zeitraum und unter Berücksichtigung der

Hinweise zur Startkonzentration (vgl. 7.2.1) zu wiederholen, um Bewertungen wie „nicht eliminierbar“ oder „hohe Persistenz“ zu bestätigen oder zu widerlegen.

So führen auch Wiese et al. (2011) Unterschiede zwischen Feld- und Laborstudien bezüglich der Entfernung von Spurenstoffen auf unterschiedliche Adaptionszeiten in der Größenordnung von Jahren im Feld zurück. Hinzu kommen die unter Umständen deutlich längere Verweilzeit im Untergrund und die möglichen erheblich längeren Fließstrecken bis zu Probenahmepunkten.

Die genannten langen Adaptionszeiten müssen auch berücksichtigt werden, wenn neue Standorte zur Uferfiltration oder zur Grundwasseranreicherung bzw. Infiltration in Betrieb genommen werden. Ansonsten kann die bestmögliche Effektivität hinsichtlich der Spurenstoffentfernung nicht sicher erreicht werden.

7.2.3 Redoxbedingungen

Es ist gezeigt worden, dass die Entfernung von Sulfamethoxazol im Laborsystem bei Hintergrundkonzentration von SMX unter aeroben Bedingungen ein vergleichbares Niveau wie bei tieferem Redoxpotenzial (vgl. 4.2 und 4.4) erreicht. Aerob wurde eine ähnliche Entfernung ermittelt wie sie auch in Feldstudien gefunden wurde (Grünheid et al. 2005; Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008), und auch unter anoxischen Bedingungen gibt es Übereinstimmungen mit den im Feld gefundenen Daten für den Mangan reduzierenden Bereich (Wiese et al. 2011). Andere Felddaten für nicht näher definierte anoxisch/anaerobe Bereiche liegen hingegen etwas höher (Jekel und Grünheid 2007; Heberer et al. 2008; Kunkel und Radke 2012) und entsprechen der von Wiese et al. (2011) gefundenen Entfernung von 86 bis 89 % im Eisen reduzierenden Milieu. Der Schluss liegt nahe, dass dieser Bereich auch in den anderen zitierten Studien erreicht wurde und Grundlage der Daten ist. Wie oben bereits beschrieben (vgl. 7.1) hätte daher eine verlängerte Säulenpassage mit weiter absinkendem Redoxpotenzial ebenfalls zu höheren Entfernungen geführt.

Die im Feld zum Teil erheblich geringeren Entfernungen von SMX im Aeroben (Schmidt et al. 2007; Wiese et al. 2011) sind, wie oben (vgl. 4.5) bereits erwähnt, möglicherweise auf an Uferfiltrationsstandorten besonders geringe Verweilzeiten im aeroben Bereich von mitunter weniger als einem Tag (Groß-Wittke et al. 2010) zurückzuführen. Folglich kommt es zu einem schnellen Übergang in den denitrifizierenden Bereich der Bodenpassage. Dieser führte bei Wiese et al. (2011) sowie im Langzeitexperiment über 2 m, allerdings mit 4 µg/L Startkonzentration (4.3), zu geringerer und bei Kunkel und Radke (2012) zu ausbleibender Entfernung von SMX.

Bei der Einordnung der dargestellten Ergebnisse ist zu beachten, dass die Bestimmung von Redoxverhältnissen, insbesondere im Feld, keine einfache Aufgabe ist und die über chemische Summenparameter analysierten Kenngrößen in Mikroumgebungen von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen können. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Redoxbedingungen für Uferfiltrationsstandorte eine erstaunliche zeitliche Variabilität an den Tag legen können (Massmann et al. 2006). Daher ist es insgesamt fraglich, inwieweit Laborsäulen mit definierten Redoxverhältnissen die Bedingungen bei der Infiltration im Untergrund exakt widergeben können

und ob die Angabe konkreter Redoxbedingungen für Fließstrecken ab einer gewissen Läge im Untergrund überhaupt zutreffend und damit gerechtfertigt sein können.

Der starke Einfluss der Redoxbedingungen auf die Entfernung von Spurenstoffen wird auch von Babieri et al. (2011), die ebenfalls die Vergleichbarkeit von Laboruntersuchungen mit realen Standorten diskutieren, thematisiert. Die Autoren weisen auf die Schwierigkeit der Einstellung von Redoxbedingungen im Laborsystem hin. Die Einordnung des Redoxpotenzials sowie die Bewertung der Ergebnisse werden nach ihren Erkenntnissen durch Übergangsbereiche unbekannter Länge am Beginn von Säulenexperimenten erschwert. Weiterhin gehen sie darauf ein, dass die Vorgehensweise der Zudosierung von hohen Mengen leicht verfügbaren Kohlenstoffs die Ergebnisse im Hinblick auf die Übertragbarkeit auf reale Szenarien negativ beeinflussen kann. Dieser Effekt muss demnach, wie im Rahmen der vorliegenden Studie geschehen (vgl. 5.2), überprüft werden, um die gewonnenen Ergebnisse interpretieren zu können.

Bei der Betrachtung der Bodenpassage, mit der verglichen werden soll, muss unterschieden werden zwischen der Grundwasseranreicherung, bei der in der Regel aerob infiltriert wird, und der Uferfiltration, bei der die untere Schichtung eines Gewässers versickert, die sich je nach Jahreszeit sowie Größe und anderer limnischer Parameter durch verschiedene Redoxverhältnisse auszeichnen kann (vgl. 2.2 und 2.2.3). Die Grundwasseranreicherung kann damit also eher durch ein aerobes Laborsäulensystem dargestellt werden, während für die Uferfiltration auch anoxische oder anaerobe Verhältnisse gelten können. Verfügbare Daten zur Spurenstoffentfernung und anderen Parametern beziehen sich in der Regel auf Brunnen, die sich einige Meter vom Gewässer entfernt befinden, während es nur wenige Messstellen unterhalb von Seen direkt in der Infiltrationsschicht gibt (Grünheid et al. 2005). Es werden damit in den verfügbaren Feldstudien also kaum Aussagen über die tatsächliche Infiltrationszone getroffen, sondern nur punktuell über Messstellen im weiteren Verlauf einer Transekte. Deren Parameter können auch durch die restliche Umgebung beeinflusst oder sogar durch die Bohrung zur Messung verfälscht sein. Sowohl bei aerober als auch bei anoxischer Infiltration ist zwar davon auszugehen, dass das Redoxpotenzial mit zunehmender Fließstrecke parallel zum abnehmenden BDOC-Gehalt sinkt, doch kann über die Fließstrecke aufgrund von zahlreichen Umwelteinflüssen auch eine erneute Belüftung oder eine starke punktuelle Verringerung des Redoxpotenzials erfolgen. Auch geht der anoxischen Bodenpassage häufig eine aerobe Infiltration voraus, weshalb die direkte anoxische Beschickung von Laborsäulen nicht unbedingt die Bodenpassage bis zu einer anoxischen Messstelle im Feld repräsentiert. So würde ein anoxischer Brunnen erst angeströmt, nachdem das Wasser zuvor schon aerobe Schichten durchflossen hat. Auch ein als aerob charakterisierter Brunnen unterliegt möglicherweise solchen Umwelteinflüssen, die dafür sorgen, dass aus einer anoxischen Bodenpassage stammendes Wasser erst beim Eindringen in den Brunnen belüftet wird. Trotzdem besteht in so einem Fall die Möglichkeit, dass eine anaerobe Bodenpassage vorausgegangen ist, die unter Umständen für die Entfernung von Spurenstoffen größere Effekte hatte. Ferner kann es aufgrund der starken vertikalen Schichtung des Untergrunds zu variierende Redoxbedingungen kommen (Maeng et al. 2010). Folglich bieten die an einem Punkt einer Transekte aufgenommenen Daten nicht

zwangsläufig eine Information darüber, unter dem Einfluss welcher Redoxmilieus das untersuchte Wasser im Verlauf der Fließstrecke bereits stand.

Unter Umständen wurde so schon im aeroben Bereich, der einer anoxischen Bodenpassage vorausgeht, ein Großteil des SMX entfernt. Auch der Großteil des BDOC wäre dann bereits aufgebraucht und ginge nicht wie im Säulenexperiment direkt auf die anoxische Passage. Denkbar ist demzufolge, dass die Mikroorganismen das SMX erst verstoffwechseln, wenn kein anderer leicht verfügbarer DOC mehr vorhanden ist bzw. sich erst dann die entsprechenden Spezialisten durchsetzen (vgl. 4.7 und 4.8). Dieser Zusammenhang kann die Erklärung für die im Vergleich zum aeroben Experiment ausgesprochen lange erforderliche Fließstrecke sein, bis unter anoxischen Bedingungen eine Entfernung von SMX in Hintergrundkonzentration eintritt (vgl. 4.2).

Auch beispielsweise die Ergebnisse von Hartig (2000), die vergleichbare Konzentrationen in flachen (aeroben) und tiefen (anaeroben) Messstellen als ebenbürtige Abbaubarkeit von SMX interpretiert, müssen unter dem beschriebenen Gesichtspunkt differenzierter in Augenschein genommen werden. Hier muss in Betracht gezogen werden, dass in der Natur verschiedene Redoxbereiche aufeinander folgen und sich aufgrund der Heterogenität des Untergrunds auch in Mikromilieus abwechseln können (vgl. 2.2.3). Auch ist, wie oben gezeigt (vgl. 4.5), der Unterschied zwischen anoxischen und anaeroben Bereichen hinsichtlich der SMX-Entfernung zu berücksichtigen.

Aus den erläuterten Gründen erscheint eine Eingrenzung auf bestimmte Redoxmilieus bei der Betrachtung der Transformierbarkeit von Spurenstoffen im Feld nicht unbedingt sinnvoll. So geben Experimente mit einer Kombination aus verschiedenen Zonen die Realität sicher – auch in Bezug auf Mikrobereiche, in denen das Redoxmilieu variieren kann – besser wieder.

Aus diesen Gründen wurden der Einfluss der Redoxbedingungen sowie die Kombination von verschiedenen Redoxbereichen in der Bodenpassage weitergehend untersucht (vgl. 4.5). Im Rahmen dieser Experimente konnte ein positiver Effekt der wechselnden Redoxbedingungen nachgewiesen werden. Der Milieuwechsel führte zu einer schnelleren Entwicklung einer guten Entfernungsleistung für SMX im Anoxischen, was von Reineke (2001) auf unterschiedliche angesiedelte Mikroorganismen, verschiedene Enzyme und weitere spezielle Bedingungen in den Übergangsbereichen infolge des Milieuwechsels zurückgeführt wird.

Da die SMX-Entfernung offensichtlich redoxsensitiv ist (vgl. 2.4.5.2 und 4.5), können auch unterschiedliche Transformationsprodukte je nach Redoxbedingungen von Bedeutung sein. So ist die makroskopisch gemessene Abnahme der SMX-Konzentration die Folge von Transformationsprozessen, bei denen einerseits SMX zu Metaboliten umgewandelt wird und andererseits SMX aus Metaboliten zurücktransformiert wird (vgl. 2.4.5.2). Überwiegt die Transformation von SMX, wird eine Entfernung festgestellt. Wie weit diese geht ist aber abhängig vom Ausmaß der Rücktransformation, die damit eine Erklärung für eventuell verbleibende Restkonzentrationen von SMX sein kann. Auch der Unterschied zwischen Labor- und Felduntersuchungen kann unter Umständen auf einem abweichenden Ausmaß der stattfindenden

Rücktransformation beruhen. Nödler et al. (2012) konnten zwei solcher Transformationsprodukte, die mikrobiell auch wieder zu SMX umgewandelt werden, unter denitrifizierenden Bedingungen identifizieren. Sofern unter anderen Redoxbedingungen andere Transformationsprodukte entstehen, die weniger leicht oder nicht zu SMX rücktransformiert werden können, wäre dies eine Erklärung für die festgestellte geringere SMX-Entfernung unter denitrifizierenden gegenüber anderen Redoxbedingungen.

7.3 Eignung von Säulenexperimenten zur Simulation der Bodenpassage

Die Simulierung der bei der Uferfiltration bzw. bei der Grundwasseranreicherung durchlaufenen Bodenpassage im Labormaßstab erweist sich als nicht triviale Aufgabe, doch sind Experimente in Laborsäulen grundsätzlich geeignet, um die Reinigungsleistung der Bodenpassage zu untersuchen (Matsunaga et al. 1993; Mersmann et al. 2002; Grünheid et al. 2005; Li et al. 2012a). So wiesen Li et al. (2012a) nach, dass es hinsichtlich der mikrobiologischen Populationszusammensetzung keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen Proben aus Ufersedimenten und Laborsäulen gibt. Auch geografische Unterschiede wirken sich auf die mikrobiologische Gemeinschaft nicht signifikant aus (Li et al. 2012a). Dies zeigten auch Tšertova et al. (2011). Damit sind aus mikrobiologischer Sicht die Vergleichbarkeit verschiedener Standorte und die Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf Feldstandorte gegeben.

Auch Matsunaga et al. (1993) vergleichen ein Säulenexperiment, in dem nach Fraktionen gesiebter Sand des Feldstandorts verwendet wurde, mit Felduntersuchungen an der Schweizer Glatt. Sie kommen zu dem Schluss, dass diese trotz des kontrollierten Systems im Labor und des jahreszeitlich und Wetter beeinflussten Systems im Feld, das auch Veränderungen über die Jahre ausgesetzt ist, gut vergleichbar sind. Als Schlüsselparameter machen sie dabei die mikrobielle Zersetzung der organischen Wasserinhaltsstoffe aus, die mit der Veratmung von Sauerstoff und Nitrat sowie dem damit sinkenden Redoxpotenzial auch einen erheblichen Einfluss auf die Eisen- und Mangan-Konzentrationen im Sediment hat.

Der Einsatz von Bodenmaterial realer Uferfiltrations- oder Grundwasseranreicherungsstandorte führt demnach zu einem sehr realitätsnahen Verlauf der Entfernung von Wasserinhaltsstoffen in Säulenexperimenten. Allerdings sorgt die Verwendung des zuvor bereits mikrobiologisch aktiven und zahlreichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Materials für weniger definierte Randbedingungen des Experiments, was die Zuordnung von Effekten zu identifizierbaren Schlüsselparametern problematisch macht. Demgemäß ermöglichen Experimente mit technisch reinem Sand, wie sie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, eine detaillierte Betrachtung unter definierten Bedingungen (Grünheid et al. 2005).

Die Autoren einer Studie des LfU (2010) beurteilen die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Säulenexperimenten kritisch, da diese meist mit frischem Sand durchgeführt würden. So führen sie eine festgestellte ausbleibende Entfernung von Sulfamethoxazol in der 30 bis 200 Tage dauernden Bodenpassage am Feldstandort auf „aufgesättigte Sorptionsflächen“ zurück, während in

Laborsäulen nahezu vollständige Entfernung beobachtet wurde. Den Grund sehen sie im bereits lange mit den Pharmaka beschickten Boden im Gegensatz zu Laborsäulen, die meist frischen Sand enthielten. Diese Bedenken können jedoch bezüglich Sulfamethoxazol nicht als nachvollziehbar angesehen werden, da die Sorptionsneigung dieses Wirkstoffs erwiesenermaßen gering ist (vgl. 2.4.1). Zudem ist, wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, eher der umgekehrte Effekt zu erwarten, d.h. die Entfernung von SMX erreicht bei der Verwendung realen Bodenmaterials schneller die Kapazität die auch im Feld festgestellt wird. Diesem Problem kann man in Säulenexperimenten durch eine ausreichende Laufzeit der Säulen, die mikrobiologisches Wachstum und Adaption ermöglicht, begegnen (vgl. 4.8 und 7.2.2).

Neben einer ausreichenden Lauf- bzw. Adaptionszeit (s.o.) ist beim Betrieb von Laborsäulen der große Einfluss der weiteren Schlüsselparameter (vgl. 7.2) Startkonzentration und Redoxpotenzial zu berücksichtigen. Diese Erkenntnis erklärt die Unterschiede hinsichtlich der Spurenstoffentfernung zwischen Feldstudien und Laborexperimenten (vgl. Tabelle 6 und Abschnitt 7.2), in denen die genannten Parameter nicht entsprechend beachtet wurden. Die Abweichungen sind zum einen auf die Verwendung technischen Sandes zurückzuführen, der nur unter den in 7.2 dargestellten Bedingungen zu vergleichbaren Resultaten führt. Zum anderen führten auch Studien mit Sand von realen Standorten der Bodenpassage zu anderen Ergebnissen als im Feld, da erhöhte Konzentrationen eingesetzt wurden oder andere Redoxmilieus als am Feldstandort eingestellt wurden (dazu auch Kapitel 6). Bei Beachtung der Schlüsselparameter lassen sich jedoch, wie oben gezeigt (Abbildung 53), übertragbare Resultate erzielen.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass Säulenexperimente zur Simulation der Bodenpassage geeignet sind, wenn den Faktoren Ausgangskonzentration von SMX, Redoxbedingungen und Lauf- bzw. Adaptionszeit, sowohl bei der Planung als auch bei der Auswertung der Experimente und der Interpretation der Ergebnisse hinreichend Beachtung geschenkt wird und diese angemessen ausgewählt werden. Nur so können Ergebnisse von Laborstudien auf reale Standorte übertragen werden. Insbesondere erhöhte Konzentrationen und zu kurze Laufzeiten sollten ausgeschlossen werden. Die Redoxbedingungen müssen exakt und reproduzierbar eingestellt werden und dem Vergleichsstandort entsprechen.

8 Zusammenfassende Diskussion

Die Bedeutung der Untersuchung von Verhalten und Verbleib organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt beruht auf den unbekannten Summen- und chronischen Wirkungen sowie dem Vermeidungsgebot dieser anthropogenen Stoffe im Wasserkreislauf. Ihr Verhalten unterliegt variierenden Einflüssen, die sich stoffspezifisch auswirken. Sulfamethoxazol als Vertreter dieser Stoffgruppe ist das einzige Antibiotikum, das auch in Grund- und Trinkwasserproben gefunden wird. Es zeichnet sich durch ein sehr komplexes Verhalten im System Wasser / Sediment aus, dessen Beschreibung und eindeutige Einordnung in der Vergangenheit Schwierigkeiten bereitete.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde das differenzierte Verhalten von SMX in Laboruntersuchungen dem Einfluss einzelner Parameter unter definierten Bedingungen zugeordnet. Widersprüchliche Aussagen anderer Studien bezüglich der Entfernbarkeit von Sulfamethoxazol konnten auf im Rahmen der vorliegenden Arbeit identifizierte Schlüsselparameter zurückgeführt und damit erklärt werden (vgl. 8.1, 8.2). Weiterhin wurde gezeigt, wie weitgehend SMX unter welchen Bedingungen in der Bodenpassage zur Trinkwasseraufbereitung entfernt werden kann (vgl. 8.2). In diesem Zusammenhang wurden Voraussetzungen für die Simulation der Bodenpassage im Laborsystem benannt, die weitgehend übertragbare Ergebnisse ermöglichen (vgl. 8.3). Zusätzlich erfolgte der Vergleich mit Batch-Abbautests, für die eine neue Vorgehensweise entwickelt wurde.

Neben der abschließenden kurzen Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten Erkenntnisse der durchgeführten Langzeitstudie in Laborsäulen sowie der weiteren Untersuchungen sollen hier Schlussfolgerungen für die Praxis von Laboruntersuchungen (vgl. 8.3) und der Trinkwasseraufbereitung (vgl. 8.4) gezogen sowie in einem Ausblick der weitere Forschungsbedarf benannt werden (vgl. 8.5).

8.1 Entfernbarkeit von Sulfamethoxazol und Schlüsselparameter

Im Rahmen der Langzeitstudie konnte Sulfamethoxazol unter allen untersuchten Bedingungen entfernt werden. Eine Entfernung ist demnach sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen und anaeroben Bedingungen möglich. Sie erfolgt unter Laborbedingungen in Säulen zur Simulation der Bodenpassage unter aeroben Bedingungen effektiver als unter anoxischen.

Damit kann die angegebene hohe Persistenz von SMX (Al-Ahmad et al. 1999; Lindberg et al. 2005; Barber et al. 2009; Dickenson et al. 2011) nicht bestätigt werden. SMX ist folglich als Indikator für Abwassereinfluss aufgrund der im Rahmen dieser Dissertation (vgl. Kapitel 4) sowie in anderen Untersuchungen (vgl. 2.4.5) nachgewiesenen Entfernbarkeit nicht geeignet, da es zu falsch negativen Ergebnissen kommen könnte. Diese Gefahr betonen auch Oppenheimer et al. (2011). So sollte, wie auch Reineke et al. (2001) darstellen, der Begriff Persistenz nicht für Stoffe verwendet werden, deren Abbau nur unter bestimmten Umständen nicht stattfindet oder verzögert auftritt.

Darüber hinaus ist geringe Persistenz und somit Abbaubarkeit eines Stoffes auch keine Garantie für seine Abwesenheit im Trinkwasser (Mompelat et al. 2009).

Zur Entfernung von SMX wurde weiterhin gezeigt, dass sie unterschiedlichen Mustern folgt, wenn statt der üblicherweise im Feld auftretenden Konzentrationen (deutlich unter 1 µg/L) solche in der Höhe mehrerer µg/L eingesetzt werden. Aerob wurde bei derart erhöhter Konzentration über 2 m Fließstrecke innerhalb von 14 Tagen eine konstante Entfernung von > 95 % erreicht, während anaerob 82 % und anoxisch nur maximal 54 % des SMX entfernt werden konnten. Durch eine Verlängerung der anaeroben Passage auf 4 m bzw. 28 Tage und entsprechend weiter absinkendes Redoxpotenzial konnte ebenfalls eine Verringerung der SMX-Konzentration um maximal 95 % erreicht werden.

Dagegen wurde bei der charakteristischen Hintergrundkonzentration des Oberflächenwassers aus dem Tegeler See unter aeroben Bedingungen über 2 m eine etwas geringere konstante Entfernung von 72 % erzielt, die über 4 m auf 85 % anstieg. Im Übergangsbereich anoxisch-anaerob, der sich bei anoxischer Beschickung mit der Hintergrundkonzentration von SMX über 6 m einstellte, konnte SMX mit 76 % in einem ähnlichen Maße entfernt werden. Über 4 m wurden bei anoxischer Beschickung nach Einstellung eines stationären Zustands bezüglich der Entfernung nur 55 % entfernt und über lediglich 2 m blieb eine Entfernung über 37 Monate vollständig aus.

Die gemessenen Entfernungsleistungen bei Hintergrundkonzentration erreichen damit vergleichbare Werte, wie sie in vorangegangenen Feldstudien für entsprechende Redoxbereiche dokumentiert wurden. Auch die davon abweichenden Entfernungsleistungen, die bei erhöhter Konzentration beobachtet wurden, entsprechen für aerobe und anoxische (denitrifizierende) Bedingungen den in der Literatur angegebenen Werten. Damit können folglich die unterschiedlichen Angaben bisheriger Studien zur Entfernbarkeit auf die Parameter Redoxpotenzial und Startkonzentration zurückgeführt werden.

Die bessere Entfernbarkeit im Anaeroben als unter anoxischen Bedingungen macht die Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen verschiedenen reduzierten Bedingungen deutlich. Auch eine Verlängerung der Passage hat dabei durch das Sinken des Redoxpotenzials in tiefere Bereiche einen bedeutenden Einfluss auf die redox-sensitive Sulfamethoxazol-Entfernung.

Mithilfe der kinetischen Betrachtung der Zeit und Höhen aufgelösten Daten zur SMX-Entfernung in den Laborsäulen konnten Verschwindenszeiten für 50 % des Analyten bestimmt werden. Diese lagen unter aeroben Bedingungen sowohl bei niedriger als auch bei hoher Startkonzentration zwischen 0,5 und 6 Tagen, anaerob bzw. anoxisch stiegen sie auf 13 bzw. bis zu 91 Tage an. Während die Entfernung von SMX in der Regel einer Kinetik erster Ordnung folgte, war eine Modellierung der Daten unter aeroben Bedingungen mit erhöhter Startkonzentration nur mit einem Ansatz zweiter Ordnung möglich, was als Hinweis auf sich unterscheidende Entfernungsmechanismen verstanden werden kann.

Zusammenfassend ist eine bevorzugte Entfernung im Aeroben festzustellen, während die Transformation von SMX im Anoxischen deutlich weniger effektiv verläuft. Weiter ins Anaerobe sinkendes Redoxpotenzial geht aber einher mit ansteigender SMX-Entfernung, die das gleiche Niveau wie unter aeroben Bedingungen erreichen kann. Eine erhöhte Konzentration von SMX führt dabei zu einer weitergehenden Entfernung.

Aufgrund der Bedeutung des Redoxpotenzials für die Spurenstoffentfernung ist die Angabe einzelner Redoxmilieus für bestimmte Brunnen oder Probenahmestellen an Feldstandorten der Bodenpassage zu überprüfen. Vor dem Hintergrund des sich entwickelnden Redoxpotenzials, unterschiedlich stark ausgeprägter Übergangsbereiche, vorhandener Mikromilieus mit unterschiedlichen Verweilzeiten, starker vertikaler Schichtungen und aufgrund mannigfaltiger Umwelteinflüsse ist sie zumindest komplexer als die Darstellung in zahlreichen Veröffentlichungen vermittelt.

Bei der Entfernung von SMX wurden Restkonzentrationen von < 50 ng/L erreicht. Dies gilt auch für Startkonzentrationen < 250 ng/L. Daher liegt eine in der Literatur vielfach diskutierte verbleibende Schwellenwertkonzentration für die Transformation von SMX in der Bodenpassage, sofern sie existiert, unterhalb von 50 ng/L. Bei Erreichen einer solchen Restkonzentration ist die Frage nach einem Schwellenwert unter Umständen nicht mehr so drängend, da es sich um einen verhältnismäßig niedrigen Wert handelt, auf den SMX sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen entfernt werden kann. Davon unbeeinflusst bleibt natürlich die Frage nach möglichen problematischen Transformationsprodukten.

Der Vergleich der Sulfamethoxazol-Entfernung mit jener des gelösten organischen Kohlenstoffs sowie die Betrachtung der festgestellten spezifischen Adaptionszeiten lieferten den Beleg für eine mikrobiologische Transformation des SMX, die mithilfe spezifischer Enzyme durch spezifisch angepasste Mikroorganismen erfolgt. Aufgrund der gezeigten Daten kann ein cometabolischer Abbau für Sulfamethoxazol ausgeschlossen werden. Dies konnte zusätzlich zu Experimenten im Langzeit-Säulensystem mit speziell entwickelten Sediment-Wasser-Tests belegt werden, in denen eine Aufdotierung mit natürlichem organischen Material nicht zu einer parallelen Steigerung der SMX-Entfernung führte.

Unter den SMX transformierenden Mikroorganismen gibt es einen verhältnismäßig hohen Anteil fakultativ anaerober Spezies, was durch ein schnelleres Ansteigen der SMX- als der DOC-Entfernung bei Umstellung der Redoxbedingungen von aerob auf anoxisch in Sediment-Wasser-Tests gezeigt wurde. Hier konnte auch nachgewiesen werden, dass eine höhere Startkonzentration des SMX das Wachstum der Spezialisten fördert und zu einer schneller ansteigenden Entfernungsrate führt.

8.2 Bedeutung von Langzeitstudien für die Untersuchung der Spurenstoffentfernung

Entscheidenden Einfluss auf das schließlich zu beobachtende Verhalten von SMX in der Bodenpassage hat neben den bereits diskutierten Parametern Redoxpotenzial und Startkonzentration die mikrobielle Adaption

Bei SMX-Konzentrationen um 250 ng/L, wie sie in Oberflächenwasser gefunden werden, war unter aeroben Bedingungen eine Zeitspanne von 9 Monaten zur mikrobiellen Adaption erforderlich, bevor eine SMX-Entfernung einsetzte. Die Entfernungsleistung stieg über weitere 15 Monate kontinuierlich an und führte bei einer Fließzeit von 14 Tagen schließlich zu verbleibenden Konzentrationen von ca. 60 ng/L. Bei Vorliegen anoxischer Bedingungen war über 37 Monate bei einer Verweilzeit von 14 Tagen keine SMX-Entfernung zu beobachten. Erst eine Verlängerung der Säulenpassage und damit der Verweilzeit auf 28 Tage führte zu einer über weitere 24 Monate ansteigenden Entfernung, die ebenfalls auf das Wachstum an die entstehenden Bedingungen angepasster Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Die Adaptionszeiten bis zum Einsetzen der Entfernung verringern sich, parallel zum Ansteigen der Effektivität, mit erhöhter Konzentration. Bei einer auf 4 µg/L heraufgesetzten SMX-Konzentration erfolgte die Adaption sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen und anaeroben Bedingungen wesentlich schneller als bei Hintergrundkonzentration. Innerhalb von 3 bis 4 Monaten war eine Entfernung von SMX zu verzeichnen, die im Aeroben bereits in diesem Zeitraum das Maximum erreichte.

Die Verfügbarkeit einiger Milligramm BDOC je Liter unterstützt, wie entsprechende Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt haben, die mikrobielle Aktivität im Untergrund und fördert die SMX-Entfernung. Sie ist aber nicht erforderlich, da auch eine Adaption der Mikroorganismen an geringere BDOC-Konzentrationen erfolgt.

Alle Ergebnisse zeigen, dass im Laborsystem gerade bei realen Konzentrationen eine auffallend lange Zeit für die Ansiedlung und Adaption der Mikroorganismen an die herrschenden Bedingungen erforderlich ist. Bis ein technisches System zur Simulation der Bodenpassage im Labormaßstab ein repräsentatives konstantes Niveau hinsichtlich der Entfernung von SMX erreicht hat, können demnach Monate bis Jahre vergehen. Damit sind Kurzzeitexperimente offensichtlich ungeeignet, natürliche Systeme und Prozesse zu repräsentieren und daraus resultierende Ergebnisse nicht übertragbar. Widersprüchliche Aussagen anderer Studien können damit in einigen Fällen auf zu kurze Laufzeiten der Experimente zurückgeführt werden (Hartig 2000; Schmidt et al. 2004b; Kuhlmann et al. 2006; Teerlink et al. 2012). Ohne Langzeitstudien sind kaum belastbare Ergebnisse von praktischer Relevanz zur Entfernbarkeit von Spurenstoffen in mikrobiologischen Systemen unter realen Bedingungen zu gewinnen.

Zu kurze Versuchszeiträume führen damit möglicherweise, wie auch Moorman (1990) beschreibt, zu falschen oder unvollständigen Ergebnissen. Beendet man ein Experiment zu früh (z.B. nach

9 Monaten, siehe 4.2), wäre eine übliche und oft gezogene Schlussfolgerung, dass die Entfernung von SMX aerob deutlich besser als unter reduzierenden Bedingungen verläuft und erst beim Überschreiten einer gewissen Schwellenwertkonzentration von mehreren hundert Nanogramm je Liter überhaupt stattfindet.

Abbautests im Batch können geeignet sein, die Trends aus Laborsäulen-Experimenten vorherzusagen und sind unter bestimmten Bedingungen einsetzbar zur Benennung einer prinzipiellen Abbaubarkeit oder zur Identifizierung von Transformationsprodukten, deren Relevanz anschließend auch im Feld oder in der Säule überprüft werden muss. Adaptionszeiten an einen neu auftretenden Spurenstoff können jedoch nur mithilfe von Säulenexperimenten in Langzeitstudien ermittelt werden.

8.3 Auslegung von Experimenten zur Spurenstoffentfernung

Bei der Durchführung von Säulenexperimenten zur Untersuchung der Spurenstoffentfernung ist nicht nur auf eine ausreichende Gesamtlaufzeit, die eine mikrobiellen Adaption erlaubt, zu achten, sondern auch weitere Schlüsselparameter, wie unter 8.1 beschrieben, sind ausschlaggebend für den Erfolg der Untersuchungen und belastbare wie repräsentative Ergebnisse.

Da die Ausgangskonzentration von SMX und die Redoxbedingungen die SMX-Entfernung stark beeinflussen, ist es essentiell, diese Bedingungen angemessen, d.h. realistisch für Feldstandorte oder zumindest klar definiert, auszuwählen und reproduzierbar einzustellen. Nur so können Ergebnisse von Laborstudien auf reale Standorte übertragen werden. Beispielsweise muss auch beim Einsatz von Bodenmaterial von Feldstandorten für Laboruntersuchungen auf die Einstellung der gleichen Redoxbedingungen wie am Herkunftsort geachtet werden, da sonst ebenfalls lange mikrobielle Adaptionsphasen erforderlich werden.

Bei der kinetischen Auswertung der Daten zur SMX-Entfernung stellte sich heraus, dass neben ausreichend langer Laufzeit des Experiments auch die Verweilzeit in der Säule selbst von größter Bedeutung für die erzielten Ergebnisse ist. Daher sind Fließgeschwindigkeit und Säulenlänge so auszuwählen, dass auch unter ungünstigen Bedingungen die Verweilzeit des Wassers in der Säule hinreichend lang ist, um die mikrobiologische Transformation von Spurenstoffen zu erlauben. Für SMX stellten sich anoxische Bedingungen als nachteilig für die Entfernung heraus. Durch eine Verlängerung der Passage und damit eine Erhöhung der Verweilzeit auf zunächst vier und schließlich sechs Wochen konnte jedoch auch bei anoxischer Beschickung der Säule mit der Hintergrundkonzentration von SMX eine hohe Entfernungsleistung erreicht werden, während bei einer kürzeren Verweilzeit von 14 Tagen keine Abnahme der SMX-Konzentration zu verzeichnen war. Insbesondere unter reduzierenden Bedingungen muss hier das mit Fließstrecke bzw. Verweilzeit weiter absinkende Redoxpotenzial berücksichtigt werden, das zu einer weitergehenden SMX-Entfernung führt. In Säulenexperimenten bzw. in der realen Bodenpassage ist damit eine Verweilzeit von mehreren Wochen bis zu Monaten zu ermöglichen, um die Transformation von SMX und entsprechender anderer schwer abbaubarer Stoffe zu gewährleisten. Auch dieser

Gesichtspunkt ist beim kritischen Hinterfragen in der Vergangenheit durchgeführter Säulenexperimente zu berücksichtigen.

Sediment-Wasser-Tests sind prinzipiell geeignet die Entfernung von Spurenstoffen zu untersuchen, da sie ähnliche Tendenzen wie die Experimente in Laborsäulen zeigten. Nichtsdestotrotz ist eine ausreichende Zeit für mikrobielles Wachstum und gegebenenfalls erforderliche Adaption einzuplanen. Die Verweilzeit des Wassers im Säulenexperiment kann zeitlich der Dauer eines Batch-Tests gleichgesetzt werden. Für den Vergleich mit Säulenexperimenten ist jedoch die Einbeziehung der Parameter Säulenlänge, Aufenthaltszeit und Testdauer bei der Auslegung sowie die exakte Berücksichtigung aller Randbedingungen bei der Auswertung erforderlich. Auch die korrekte Beachtung der oben benannten Schlüsselparameter ist Voraussetzung für die Aussagekraft der durchgeführten Tests. So ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Sediment-Wasser-Tests, die nach der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Vorgehensweise durchgeführt wurden, in weiteren Tests zu verifizieren. Auch andere Standardtests zur Bestimmung der Abbaubarkeit von Spurenstoffen bergen entsprechend große Fehlermöglichkeiten und sind daher, wie es auch andere Autoren schlussfolgern (LfU 2010), unter umweltrelevanten Bedingungen zu überprüfen.

8.4 Schlussfolgerungen für die Trinkwasseraufbereitung

Das aus der vorliegenden Studie gewonnene Wissen über Verhalten und Verbleib von Sulfamethoxazol im Untergrund ist von großer Bedeutung für die Förderung von Trinkwasser nach Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung sowie für die Auslegung von neuen Grundwasseranreicherungsstandorten.

Die Erkenntnisse können genutzt werden, um die Größe von Infiltrationseinrichtungen und / oder Brunnen auszulegen oder um die Fördermenge so festzulegen, dass ausreichende Aquifer-Verweilzeiten zur Entfernung des SMX gewährleistet und künftige Grenzwerte eingehalten werden (Patterson et al. 2011). Im Vergleich der örtlichen Gegebenheiten mit den Untersuchungsergebnissen für einzelne Parameter kann weiterhin bestimmt werden, ob weitere Vor- und/oder Nachbehandlungsschritte erforderlich sind oder ob die Nutzung der Bodenpassage anderweitig optimiert werden kann.

Aufgrund des gezeigten redox-sensitiven Verhaltens ist zu beachten, dass eine Bodenpassage, die bei anoxischer Infiltration über lange Zeiten im denitrifizierenden Bereich verbleibt und daher weder lange aerobe noch tief anaerobe Zonen bietet, besonders unvorteilhaft für die Entfernung von SMX ist. Unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen hingegen ist die Bodenpassage geeignet, um eine Entfernung von SMX auf unter 60 ng/L zu erzielen. Dabei ist es essentiell, eine ausreichende Aufenthaltszeit von mehreren Wochen bis zu Monaten – in Abhängigkeit des vorherrschenden Redoxpotenzials – zu ermöglichen, damit die Transformation von SMX und wahrscheinlich anderer Spurenstoffe im angestrebten Maße erfolgen kann. So zeugt das Auftreten von SMX im Grundwasser nicht notwendigerweise von genereller Persistenz des Wirkstoffs, sondern spiegelt unzureichende Verweilzeiten oder unvorteilhafte Redoxbedingungen wider.

Entsprechend sind Angaben von erforderlichen Verweilzeiten, wie z.B. bei Röske und Uhlmann (2005) von nicht unter 20 Tagen mit Blick auf die Spurenstoffentfernung zu überprüfen.

Weiterhin kann es beispielsweise sinnvoll sein, vor einer Bodenpassage, die ein schnell absinkendes Redoxpotenzial aufweist, das Wasser zu belüften, um aerob zu infiltrieren. So kann im Anschluss ein Wechsel der Redoxmilieus erreicht werden, der sich als vorteilhaft für die SMX-Entfernung herausstellte.

Für neue Uferfiltrations- bzw. Grundwasseranreicherungsstandorte muss, um das Potenzial zur Entfernung von SMX oder anderer schwer abbaubarer Spurenstoffe vollständig zu entwickeln, eine möglicherweise erforderliche Adaptionszeit in der Größenordnung von Jahren in Betracht gezogen werden. Dies geht aus der beobachteten Dauer von zwei Jahren hervor, die im Laborexperiment unter aeroben Bedingungen bei Hintergrundkonzentration und damit der im infiltrierenden Wasser vorliegenden Konzentration von SMX benötigt wurde, bis sich eine konstante und weitgehende Entfernung für SMX einstellte.

Die erforderliche Zeit für die Adaption der Mikroorganismen muss auch dann beachtet werden, wenn bei einer künstlichen Grundwasseranreicherung die oberste und damit mikrobiologisch aktivste Sandschicht abgetragen wird. Dies ist für die Grundwasseranreicherung üblich, da der wachsende Biofilm mit der Zeit die Versickerungsleistung beeinträchtigt (Rüetschi und Wülser 2004).

Auch die möglicherweise variierende Qualität des versickernden Oberflächenwassers kann eine erneute Adaption der Mikroorganismen an veränderte Bedingungen erforderlich machen und die Entfernung von Spurenstoffen wie SMX beeinflussen. Daher ist sie beim praktischen Betrieb zu berücksichtigen.

8.5 Ausblick

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits dargestellt wurde, sind die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit nutzbar, um die Spurenstoffentfernung in Uferfiltration und Grundwasseranreicherung zu optimieren und um beispielsweise eine gesteuerte Bodenpassage (mit kontrollierten Redoxbedingungen und Fließzeiten) als Teil eines Multi-Barrieren-System zur Entfernung von Spurenstoffen auszulegen. Dies wird im Zuge neuer zu erwartender Trinkwasser-Grenzwerte (Lapworth et al. 2012) sowie ansteigender Konzentrationen im Wasserkreislauf (Gunkel 2009; Dieter et al. 2010; IKSR 2010), mit denen in den kommenden Jahrzenten für zahlreiche Spurenstoffe zu rechnen ist, noch an Bedeutung gewinnen. Aufgrund des gezeigten bestimmenden Einflusses des Redoxmilieus für die Spurenstoffentfernung und der aufgezeigten problematischen Zuordnung definierter Redoxpotenziale an realen Standorten wird eine Überprüfung entsprechender Einstufungen in der bisherigen Literatur angeraten.

Für technischen Sand hat sich eine erhebliche mikrobiologische Adaptionszeit als erforderlich herausgestellt. Diese ist sowohl bei der Bestückung von Infiltrationsbecken im praktischen Betrieb

der Wasseraufbereitung als auch bei künftigen Laboruntersuchungen zu berücksichtigen. Sie muss in Zukunft bei der Bewertung der Vergleichbarkeit mit Feldstandorten sowie bei der Einordnung in der Vergangenheit durchgeführter Kurzzeittests mit häufig weniger als drei Monaten Laufzeit berücksichtigt werden. Auch die anderen Schlüsselparameter Startkonzentration und Redoxpotenzial müssen entsprechend realer Standorte ausgewählt werden. Beim Vergleich realer Standorte mit Experimenten, in denen technischer Sand eingesetzt wurde, müssen die dort fehlenden festen Eisen- und Manganoxid bzw. -hydroxid-Phasen beachtet werden, die zu einer abweichenden Kinetik bei der Ausbildung anaerober Redoxbereiche führen können.

Bei richtiger Einstellung der Schlüsselparameter kann mit der Verwendung von realem Material aufgrund der bereits erfolgten mikrobiellen Besiedlung die benötigte Adaptionszeit und damit die Versuchsdauer verkürzt werden. Dies konnte in Sediment-Wasser-Test gezeigt werden, ist aber noch für Säulenexperimente zu bestätigen. Insgesamt sind weitere Untersuchungen der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus den durchgeführten Sediment-Wasser-Tests erforderlich.

Um festzustellen, ob das verwendete Laborsäulensystem auch hinsichtlich mikrobiologischer Parameter vergleichbar mit Feldstandorten ist, wären weiterführende Experimente wünschenswert. So wäre die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft vergleichend zu untersuchen, wie dies Li et al. (2012a; 2012b) für reale Bodenmatrices durchgeführt haben. Dabei sollte der Fokus darauf liegen, ob sich unter definierten Laborbedingungen die gleiche mikrobielle Gemeinschaft ausbildet wie einerseits in Experimenten mit realen Bodenproben und andererseits an Feldstandorten. Ein weiterer ins Auge zu fassender Schwerpunkt wäre die Identifizierung von Spezialisten für die mikrobielle Transformation von Sulfamethoxazol. Dies könnte mithilfe von eingefahrenen Laborsäulen geschehen, die schrittweise mit erhöhter SMX-Konzentration anstelle von anderem biologisch verfügbaren DOC beschickt werden, um einen Selektionsvorteil der zur SMX-Transformation befähigten Mikroorganismen und folglich erhöhtes Biomassewachstum derselben zu erzielen. Zusätzlich wäre der Einfluss anderer Kohlenstoff- und Stickstoff- sowie Phosphor-Quellen zu untersuchen.

Sind die Bedingungen, die zur Transformation von SMX erfüllt sein müssen, weitestgehend klar, schließt sich ein weiteres umfangreiches Themenfeld, die Identifizierung von Transformationsprodukten, an. Mit den bisher verfügbaren Daten sind keine Aussagen über den Transformations- bzw. Mineralisierungsgrad der Ausgangssubstanz möglich. Auf den immensen Forschungsbedarf in dieser Angelegenheit kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur hingewiesen werden und wichtige Fragestellungen werden benannt.

In diesem Zusammenhang könnten zur Identifizierung der entstehenden Transformationsprodukte und der wirkenden Mechanismen die Möglichkeiten der heutigen Analytik genutzt werden. Beispielsweise wäre ein Suspects Screening auf häufige Transformationsprodukte wie dealkylierte Spezies oder durch Amid-Hydrolyse bzw. Oxidationen von Amino- oder Amingruppen entstehende Carbonsäuren mittels LC-MS/MS durchführbar. Zur Identifizierung der Transformationsprodukte mit geringen m/z-Verhältnissen könnte die Nutzung von Anreicherungs- und Quantifizierungsmethoden

wie beispielsweise die hochauflösende Massenspektrometrie hilfreich sein. Hier können auch Batch-Experimente mit stark erhöhten Konzentrationen als probates Hilfsmittel zur Identifikation von Transformationsprodukten dienen.

Bei der Betrachtung der identifizierten Substanzen stellt sich schließlich einerseits die Frage nach der Relevanz im Labor gefundener Transformationsprodukte an realen Standorten sowie deren Toxizität und andererseits ist zu klären, inwieweit die Rücktransformierbarkeit einzelner Produkte zur Ausgangssubstanz von Bedeutung ist.

Unter diesem Aspekt sind auch angegebene Entfernungsraten für Sulfamethoxazol zu überprüfen und die Bedeutung bestimmter Transformationsprodukte ist systematisch zu untersuchen. So finden beispielsweise Joss et al. (2005) und Göbel et al. (2007) mehr SMX im Ablauf als im Zulauf von Kläranlagen, was auf in die Kläranlage gelangendes Acetyl-Sulfamethoxazol zurückzuführen sein kann (Reynolds 1996), welches leicht wieder zum Wirkstoff zurückgespalten wird (Göbel et al. 2005). Im verwendeten Laborsäulensystem konnte die Relevanz eines solchen Prozesses zwar über die Messung von Acetyl-Sulfamethoxazol in Zu- und Ablauf für diesen Stoff ausgeschlossen werden, doch ist die Entstehung anderer unbekannter Transformationsprodukte, die ähnlichen Effekten unterliegen, nicht auszuschließen.

9 Literaturverzeichnis

2000/60/EG (2000). Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie - WRRL). Amtsblatt der Europäischen Union L 327 vom 22.12.2000, S. 1-72.

2008/105/EG (2008). Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Amtsblatt der Europäischen Union L 348 vom 24.12.2008, S. 84-97.

Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C. S., Fink, G., Schlusener, M. P., Ternes, T. A. und Siegrist, H. (2009). The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. Water Research 43(7), 2036-2046.

Adam, M. A. (2010). Vorkommen und Bewertung von Pharmakarückständen im Berliner Gewässerkreislauf. Dissertation Dr. rer. nat. Institut für Lebensmittelchemie, Fakultät III: Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Adelowo, O., Fagade, O. und Oke, A. (2008). Prevalence of co-resistance to disinfectants and clinically relevant antibiotics in bacterial isolates from three hospital laboratory wastewaters in Southwestern Nigeria. World Journal of Microbiology and Biotechnology 24(9), 1993-1997.

Al-Ahmad, A., Daschner, F. D. und Kümmerer, K. (1999). Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 37(2), 158-163.

Alexander, M. (1981). Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. Science 211(4478), 132-138.

Alexander, M. (1999). Biodegradation and Bioremediation. ISBN: 0-12-049861-8. San Diego/California London, Academic Press.

Alexy, R. (2003). Antibiotika in der aquatischen Umwelt: Eintrag, Elimination und Wirkung auf Bakterien. Dissertation Dr. rer. nat. Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Alexy, R., Kumpel, T. und Kümmerer, K. (2004). Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. Chemosphere 57(6), 505-512.

Alpay-Karaoglu, S., Ozgumus, O., Sevim, E., Kolayli, F., Sevim, A. und Yesilgil, P. (2007). Investigation of antibiotic resistance profile and TEM-type β-lactamase gene carriage of ampicillin-resistant Escherichia coli strains isolated from drinking water. Annals of Microbiology 57(2), 281-288.

Amy, G. und Drewes, J. E. (2007). Soil Aquifer Treatment (SAT) as a Natural and Sustainable Wastewater Reclamation/Reuse Technology: Fate of Wastewater Effluent Organic Matter (EfOM) and Trace Organic Compounds. Environmental Monitoring and Assessment 129, 19-26.

Anderson, P. D., D'Aco, V. J., Shanahan, P., Chapra, S. C., Buzby, M. E., Cunningham, V. L., Duplessie, B. M., Hayes, E. P., Mastrocco, F. J., Parke, N. J., Rader, J. C., Samuelian, J. H. und Schwab, B. W. (2004). Screening analysis of human pharmaceutical compounds in US surface waters. Environmental Science & Technology 38(3), 838-849.

Andreozzi, R., Raffaele, M. und Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere 50(10), 1319-1330.

Antranikian, G. (Hg.) (2006). Angewandte Mikrobiologie. ISBN: 9783540240839. Berlin, Springer-Verlag.

Arle, J., Blondzik, K., Claussen, U., Duffek, A., Heidemeier, J., Hilliges, F., Hoffmann, A., Koch, D., Leujak, W., Mohaupt, V., Naumann, S., Richter, S., Ringeltaube, P., Schilling, P., Schroeter-Kermani, C., Ullrich, A., Wellmitz, J. und Wolter, R. (2010). Wasserwirtschaft in Deutschland - Teil 2 Gewässergüte. Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau.

Ashton, D., Hilton, M. und Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. Science of the Total Environment 333(1-3), 167-184.

Avisar, D., Lester, Y. und Ronen, D. (2009). Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. Science of the Total Environment 407(14), 4278-4282.

Baquero, F., Martinez, J. L. und Canton, R. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. Current Opinion in Biotechnology 19(3), 260-265.

Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J. und Sobczak, A. (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. Journal of Hazardous Materials 196, 1-15.

Barber, L. B., Keefe, S. H., Leblanc, D. R., Bradley, P. M., Chapelle, F. H., Meyer, M. T., Loftin, K. A., Kolpin, D. W. und Rubio, F. (2009). Fate of Sulfamethoxazole, 4-Nonylphenol, and 17 beta-Estradiol in Groundwater Contaminated by Wastewater Treatment Plant Effluent. Environmental Science & Technology 43(13), 4843-4850.

Barbieri, M., Carrera, J., Sanchez-Vila, X., Ayora, C., Cama, J., Köck-Schulmeyer, M., López de Alda, M., Barceló, D., Tobella Brunet, J. und Hernández García, M. (2011). Microcosm experiments to control anaerobic redox conditions when studying the fate of organic micropollutants in aquifer material. Journal of Contaminant Hydrology 126(3–4), 330-345.

Barbieri, M., Carrera, J., Ayora, C., Sanchez-Vila, X., Licha, T., Nödler, K., Osorio, V., Pérez, S., Köck-Schulmeyer, M., López de Alda, M. und Barceló, D. (2012). Formation of diclofenac and

sulfamethoxazole reversible transformation products in aquifer material under denitrifying conditions: Batch experiments. Science of the Total Environment 426(1), 256-263.

Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T. und Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. Science of the Total Environment 402(2-3), 192-200.

Batt, A. L., Bruce, I. B. und Aga, D. S. (2006). Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. Environmental Pollution 142(2), 295-302.

Batt, A. L., Kim, S. und Aga, D. S. (2007). Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. Chemosphere 68(3), 428-435.

Beausse, J. (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. Trac-Trends in Analytical Chemistry 23(10-11), 753-761.

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E. und Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. Science of the Total Environment 409(20), 4351-4360.

Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R. und Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials 122(3), 195-204.

Benotti, M. J., Fisher, S. C. und Terracciano, S. A. (2006). Occurence of Pharmaceuticals in Shallow Ground Water of Suffolk County, New York, 2002-2005. Bericht des U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

Benotti, M. J. und Brownawell, B. J. (2007). Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. Environmental Science & Technology 41(16), 5795-5802.

Benotti, M. J. und Brownawell, B. J. (2009). Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. Environmental Pollution 157(3), 994-1002.

Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D. und Snyder, S. A. (2009). Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. Environmental Science & Technology 43(3), 597-603.

Białk-Bielińska, A., Stolte, S., Matzke, M., Fabiańska, A., Maszkowska, J., Kołodziejska, M., Liberek, B., Stepnowski, P. und Kumirska, J. (2012). Hydrolysis of sulphonamides in aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials 221–222, 264-274.

Bick, H. (1998). Grundzüge der Ökologie. 3. überarbeitete und ergänzte Auflage. ISBN: 3-437-25910-5. Stuttgart Jena Lübeck Ulm, Gustav Fischer Verlag.

BLAC (2003). Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse (Pharmaceuticals in the environment - Evaluation of the results). Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit, Umweltuntersuchungen im Auftrag des Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC), Hamburg.

BMELV (2012a). Schärfere Kontrollen, strengere Auflagen, mehr Transparenz: Antibiotika-Einsatz in der Tierhaltung soll deutlich reduziert werden. Pressemitteilung Nr. 258 vom 19.09.12. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), Berlin.

BMELV (2012b). Entwurf eines Sechzehnten Gesetzes zur Änderung des Arzneimittelgesetzes. Stand 14.09.2012. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), Berlin.

Boethling, R. S. und Alexander, M. (1979a). Microbial degradation of organic compounds at trace levels. Environmental Science & Technology 13(8), 989-991.

Boethling, R. S. und Alexander, M. (1979b). Effect of Concentration of Organic Chemicals on Their Biodegradation by Natural Microbial Communities. Applied and Environmental Microbiology 37(6), 1211-1216.

Boreen, A. L., Arnold, W. A. und McNeill, K. (2004). Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. Environmental Science & Technology 38(14), 3933-3940.

Boxall, A. B. A., Kolpin, D. W., Halling-Sørensen, B. und Tolls, J. (2003). Are Veterinary Medicines Causing Environmental Risks? Environmental Science & Technology 37(15), 286A-294A.

Boxall, A. B. A., Kay, P., Blackwell, P. A. und Fogg, L. A. (2004). Fate of Veterinary Medicines Applied to Soils. In: Kümmerer, K. (Hg.): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. ISBN: 3-540-21342-2. Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag.

Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P. K. und Solomon, K. R. (2004a). Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a seven-day static-renewal test. Environmental Toxicology and Chemistry 23(2), 371-382.

Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Hanson, M. L., Sanderson, H., Lam, M. W., Young, C., Mabury, S. A., Sibley, P. K. und Solomon, K. R. (2004b). Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes Lemna gibba and Myriophyllum sibiricum. Aquatic Toxicology 70(1), 23-40.

Brauch, H. J., Sacher, F., Denecke, E. und Tacke, T. (2000). Wirksamkeit der Uferfiltration für die Entfernung von polaren organischen Spurenstoffen. (Efficiency of bank filtration for the removal of polar organic tracer compounds). GWF Wasser Abwasser 14, 226-234.

Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H. und Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy, effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. Science of the Total Environment 366(2-3), 772-783.

Bruce, G. M., Pleus, R. C. und Snyder, S. A. (2010). Toxicological Relevance of Pharmaceuticals in Drinking Water. Environmental Science & Technology 44(14), 5619-5626.

Bruchet, A., Hochereau, C., Picard, C., Decottignies, V., Rodrigues, J. M. und Janex-Habibi, M. L. (2005). Analysis of drugs and personal care products in French source and drinking waters: the analytical challenge and examples of application. Water Science and Technology 52(8), 53-61.

BUND (2012). Antibiotika-Skandal - Antibiotika in der Massentierhaltung. BUND - Bund für Umwelt- und Naturschutz Deutschland e.V. – Friends of the Earth Germany.http://www.bund.net/themen_und_projekte/landwirtschaft/lebensmittelpolitik/antibiotika_skandal/, letzte Aktualisierung 25.09.2012, Aufgerufen am 25.09.2012.

Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D. und Teijon, G. (2012). Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). Journal of Hazardous Materials 239–240, 32-39.

Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. und Fanelli, R. (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. Environmental Science & Technology 37(7), 1241-1248.

Campact (2012). Keine Killer-Keime auf meinen Tisch! Campact e.V. - Kampagnen für eine lebendige Demokratie.https://www.campact.de/antibiotika/, letzte Aktualisierung 02.10.2012, Aufgerufen am 02.10.2012.

Campbell, N. A. (1997). Biologie. ISBN:3-8274-0032-5. Heidelberg Berlin Oxford, Spektrum Akademischer Verlag.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. und Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research 38(12), 2918-2926.

Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R. und Zuccato, E. (2005). A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. Journal of Chromatography A 1092(2), 206-215.

Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D. und Zuccato, E. (2006). Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. Environmental Science & Technology 40(1), 357-363.

Cernat, R., Balotescu, C., Ivanescu, D., Nedelcu, D., Lazar, V., Bucur, M., Valeanu, D., Tudorache, R., Mitache, M. und Dragoescu, M. (2007). P1024 Mechanisms of resistance in multiple-antibiotic-

resistant Escherichia coli strains isolated from drinking and recreational, salmaster waters. International Journal of Antimicrobial Agents 29(Supplement 2), S274.

Chen, H., Gao, B., Li, H. und Ma, L. Q. (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. Journal of Contaminant Hydrology 126(1–2), 29-36.

Cho, S.-H., Lim, Y.-S., Park, M.-S., Kim, S.-H. und Kang, Y.-H. (2011). Prevalence of Antibiotic Resistance in Escherichia coli Fecal Isolates From Healthy Persons and Patients With Diarrhea. Osong Public Health and Research Perspectives 2(1), 41-45.

Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C. K., Kim, M., Kim, H. S. und Kim, P. (2008). Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. Science of the Total Environment 405(1–3), 120-128.

Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G. und Albrechtsen, H.-J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. Journal of Contaminant Hydrology 45(3-4), 165-241.

Christian, T., Schneider, R. J., Farber, H. A., Skutlarek, D., Meyer, M. T. und Goldbach, H. E. (2003). Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica 31(1), 36-44.

Conn, K. E., Siegrist, R. L., Barber, L. B. und Meyer, M. T. (2010). Fate of trace organic compounds during vadose zone soil treatment in an onsite wastewater system. Environmental Toxicology and Chemistry 29(2), 285-293.

Cooney, C. M. (2009). Study detects trace levels of pharmaceuticals in U.S. drinking water. Environmental Science & Technology 43(3), 551.

Cordy, G. E., Duran, N. L., Bouwer, H., Rice, R. C., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., Barber, L. B. und Kolpin, D. W. (2004). Do pharmaceuticals, pathogens, and other organic waste water compounds persist when waste water is used for recharge? Ground Water Monitoring and Remediation 24(2), 58-69.

Cunningham, V. L., Buzby, M., Hutchinson, T., Mastrocco, F., Parke, N. und Roden, N. (2006). Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: Next steps. Environmental Science & Technology 40(11), 3456-3462.

Daughton, C. G. und Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives 107, 907-938.

Daughton, C. G. und Jones-Lepp, T. L. (Hg.) (2001). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. Scientific and Regulatory Issues. ISBN: 0-8412-3739-5. ACS Symposium Series 791. Washington D.C., American Chemical Society.

Davis, R. E. und Jackson, J. M. (1973). Trimethoprim-Sulfamethoxazole Effect on Folate Metabolism. Medical Journal of Australia 1(2), 30-33.

Davison, J. (1999). Genetic exchange between bacteria in the environment. Plasmid 42(2), 73-91.

Demoling, L. A., Baath, E., Greve, G., Wouterse, M. und Schmitt, H. (2009). Effects of sulfamethoxazole on soil microbial communities after adding substrate. Soil Biology & Biochemistry 41(4), 840-848.

Diaz-Cruz, M. S. und Barcelo, D. (2005). LC-MS2 trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil. Trac-Trends in Analytical Chemistry 24(7), 645-657.

Díaz-Cruz, M. S., López de Alda, M. J. und Barceló, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. TrAC Trends in Analytical Chemistry 22(6), 340-351.

Dickenson, E. R. V., Snyder, S. A., Sedlak, D. L. und Drewes, J. E. (2011). Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality. Water Research 45(3), 1199-1212.

Dieter, H. H., Götz, K. und Kümmerer, K. (2010). Handlungsmöglichkeiten zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihren Rückständen in das Roh- und Trinkwasser. Statusbeschreibung und Empfehlungen aus einem Fachgespräch, das Umweltbundesamt (UBA) und Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) am 21./22. Januar 20120 in Berlin auf Anregung des Bundesministeriums für Gesundheit (Ref 324) durchführten. Umweltbundesamt, Berlin/Frankfurt am Main.

DIN (2000). Zentrale Trinkwasserversorgung - Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen - Technische Regel des DVGW, Ausgabedatum 2000-10.

Drewes, J. E. und Shore, L. S. (2001). Concerns about Pharmaceuticals in Water Reuse, Groundwater Recharge, and Animal Waste. In: Daughton, C. G.; Jones-Lepp, T.L. (Hg.): Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. Scientific and Regulatory Issues. Chapter 12. ISBN: 0-8412-3739-5. ACS Symposium Series 791. Washington D.C., American Chemical Society. 206-228.

Drewes, J. E., Heberer, T., Rauch, T. und Reddersen, K. (2003). Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. Ground Water Monitoring and Remediation 23(3), 64-72.

Drillia, P., Dokianakis, S. N., Fountoulakis, M. S., Kornaros, M., Stamatelatou, K. und Lyberatos, G. (2005). On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. Journal of Hazardous Materials 122(3), 259-265.

DVGW (2006). Technische Regel Arbeitsblatt W 101. Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete; Teil 1: Schutzgebiete für Grundwasser. Bonn, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.

DWA (2008). Anthropogene Spurenstoffe im Wasser. Arzneistoffe. Themenband. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef.

Eckert, P. und Irmscher, R. (2006). Over 130 years of experience with Riverbank Filtration in Düsseldorf, Germany. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua 55(4), 283-291.

EG (2008). Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommision vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethoden gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Anhang Teil C Methoden zur Bestimmung der Ökotoxizität. C.9. Biologische Abbaubarkeit - Zahn-Wellens-Test. Amtsbaltt der Europäischen Union L 142 vom 31.05.2008, 538-544.

Eisenbrand, G. und Meyer, A. H. (Hg.) (2006). Römpp-Lexikon Lebensmittelchemie. 2., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. ISBN: 3137366011. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.

Feldmann, D. F. (2005). Modellberechnungen zum Verhalten und Verbleib von Arzneimittelrückständen im Krankenhausabwasser und Beurteilungsmöglichkeiten ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials. Dissertation Dr. rer. nat. Fakultät III: Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M. und Carballa, M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. Water Research 46(16), 5434-5444.

Fernández, C., González-Doncel, M., Pro, J., Carbonell, G. und Tarazona, J. V. (2010). Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. Science of the Total Environment 408(3), 543-551.

Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxēaus, N., Giudice, R. L., Pollio, A. und Garric, J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? Environmental Toxicology and Chemistry 23(5), 1344-1354.

Fiedler, S., Vepraskas, M. J. und Richardson, J. L. (2007). Soil redox potential: Importance, field measurements, and observations. Advances in Agronomy 94, 1-54.

Focazio, M. J., Kolpin, D. W., Barnes, K. K., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Barber, L. B. und Thurman, M. E. (2008). A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources. Science of the Total Environment 402(2-3), 201-216.

Förstner, U., Calmano, W. und Ahlf, W. (1999). Sedimente als Schadstoffsenken und -quellen: Gedächtnis, Schutzgut, Zeitbombe, Endlager. In: Frimmel, F. (Hg.): Wasser und Gewässer: Ein Handbuch. ISBN: 3-8274-0177-1. Heidelberg Berlin, Spektrum Akademischer Verlag. 249-279.

Fram, M. S. und Belitz, K. (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. Science of the Total Environment 409(18), 3409-3417.

Franck, B. und Heberer, T. (2005). Transport and attenuation of antibiotic residues during river bank filtration in Berlin, Germany. Tagungsband 5th International Symposium on Management of Aquifer Recharge ISMAR5, 11.-16. Juni 2005, Berlin.

Fritsche, W. (1998). Umwelt-Mikrobiologie: Grundlagen und Anwendungen. ISBN: 3-347-35008-0. Jena, Gustav Fischer Verlag.

Gagné, F., Blaise, C., Fournier, M. und Hansen, P. D. (2006). Effects of selected pharmaceutical products on phagocytic activity in Elliptio complanata mussels. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology 143(2), 179-186.

Gao, J. A. und Pedersen, J. A. (2005). Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. Environmental Science & Technology 39(24), 9509-9516.

Gao, P., Munir, M. und Xagoraraki, I. (2012a). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. Science of the Total Environment 421-422, 173-183.

Gao, P., Mao, D., Luo, Y., Wang, L., Xu, B. und Xu, L. (2012b). Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment. Water Research 46(7), 2355-2364.

García-Galán, M. J., Garrido, T., Fraile, J., Ginebreda, A., Díaz-Cruz, M. S. und Barceló, D. (2010). Simultaneous occurrence of nitrates and sulfonamide antibiotics in two ground water bodies of Catalonia (Spain). Journal of Hydrology 383(1–2), 93-101.

García-Galán, M. J., Díaz-Cruz, M. S. und Barceló, D. (2011). Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment. Environment International 37(2), 462-473.

García-Galán, M. J., González Blanco, S., López Roldán, R., Díaz-Cruz, S. und Barceló, D. (2012). Ecotoxicity evaluation and removal of sulfonamides and their acetylated metabolites during conventional wastewater treatment. Science of the Total Environment 437(0), 403-412.

Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. und Kummerer, K. (2007). Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests. Chemosphere 67(3), 604-613.

Gauthier, H., Yargeau, V. und Cooper, D. G. (2010). Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. Science of the Total Environment 408(7), 1701-1706.

GERMAP (2008). GERMAP 2008 Antibiotika-Resistenz und -Verbrauch - Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland. Arbeitsgruppe von Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie und Abteilung für Infektiologie an der Medizinischen Universitätsklinik Freiburg, Rheinbach, Antiinfectives Intelligence Gesellschaft für klinisch-mikrobiologische Forschung und Kommunikation mbH.

GERMAP (2010). GERMAP 2010 Antibiotika-Resistenz und -Verbrauch - Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland. Arbeitsgruppe von Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie und Abteilung für Infektiologie an der Medizinischen Universitätsklinik Freiburg, Rheinbach, Antiinfectives Intelligence Gesellschaft für klinisch-mikrobiologische Forschung und Kommunikation mbH.

Ghosh, G. C., Okuda, T., Yamashita, N. und Tanaka, H. (2009). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation. Water Science and Technology 59(4), 779-786.

Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H. P. E., McArdell, C. S., Molnar, E., Siegrist, H. und Suter, M. J. F. (2003). Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia 57(9), 485-491.

Gill, H. J., Maggs, J. L., Madden, S., Pirmohamed, M. und Park, B. K. (1996). The effect of fluconazole and ketoconazole on the metabolism of sulphamethoxazole. British Journal of Clinical Pharmacology 42, 347-353.

Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Meyer, M. T. und Kryak, D. D. (2005). Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. Environmental Science & Technology 39(14), 5157-5169.

Gnirss, R., Miehe, U., Dünnbier, U., Heinzmann, B., Wittstock, E. und Jekel, M. (2008). Technische Optionen der Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung zur Eliminierung von Spurenstoffen. Fachtagung Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf, 24.-25.11.2008, Hennef.

Göbel, A., McArdell, C. S., Suter, M. J. F. und Giger, W. (2004). Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. Analytical Chemistry 76(16), 4756-4764.

Göbel, A., Thomsen, A., Mcardell, C. S., Joss, A. und Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. Environmental Science & Technology 39(11), 3981-3989.

Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. und Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the Total Environment 372(2-3), 361-371.

Godfrey, E., Woessner, W. W. und Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. Ground Water 45(3), 263-271.

Golet, E. M., Alder, A. C., Hartmann, A., Ternes, T. A. und Giger, W. (2001). Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection. Analytical Chemistry 73(15), 3632-3638.

Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G., Johnston, C. D., Nutzmann, G. und Pekdeger, A. (2005). The impact of variably saturated conditions on hydrogeochemical changes during artificial recharge of groundwater. Applied Geochemistry 20(7), 1409-1426.

Gröning, J., Held, C., Garten, C., Claussnitzer, U., Kaschabek, S. R. und Schlömann, M. (2007). Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate. Chemosphere 69(4), 509-516.

Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S. und Barceló, D. (2012). Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1248, 104-121.

Groß-Wittke, A., Gunkel, G. und Hoffmann, A. (2010). Temperature effects on bank filtration: redox conditions and physical-chemical parameters of pore water at Lake Tegel, Berlin, Germany. Journal of Water and Climate Change 1(1), 55-66.

Gross, B., Montgomery-Brown, J., Naumann, A. und Reinhard, M. (2004). Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. Environmental Toxicology and Chemistry 23(9), 2074-2083.

Grünheid, S., Amy, G. und Jekel, M. (2005). Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. Water Research 39(14), 3219-3228.

Grünheid, S. und Jekel, M. (2005a). Fate of trace organic pollutants during bank filtration and groundwater recharge. 5th International Symposium on Management of Aquifer Recharge, 11.-16.6.2005, Berlin.

Grünheid, S. und Jekel, M. (2005b). Verhalten von DOC und organischen Spurenstoffen in Bodensäulen unter unterschiedlichen Redoxbedingungen. 71. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in der GDCh, 2.-4.5. 2005, Bad Mergentheim.

Grünheid, S., Hübner, U. und Jekel, M. (2008). Impact of temperature on biodegradation of bulk and trace organics during soil passage in an indirect reuse system. Water Science and Technology 57(7), 987-994.

Grützmacher, G., Hülshoff, I., Wiese, B., Moreau-Le Golvan, Y., Sprenger, C., Lorenzen, G. und Pekdeger, A. (2009). Function and relevance of aquifer recharge techniques to enable sustainable water resources management in developing or newly-industrialized countries. In: van den Hoven, Theo; Kazner, C. (Hg.): TECHNEAU: Safe Drinking Water from Source to Tap. ISBN: 1843392755. London, UK, IWA Publishing. 121-132.

Gunkel, G. (2009). Vulnerability of aquatic systems to climate change - findings from European waters. In: Duarte, L.; Pinto, P. (Hg.): Sustainable Development: Energy, Environment and Natural Disasters. Évora, Fundação Luís de Molina. 9-23.

Gunkel, G. und Hoffmann, A. (2009). Bank Filtration of Rivers and Lakes to Improve the Raw Water Quality for Drinking Water Supply. In: Gertsen, N.; Søndery, L. (Hg.): Water Purification. 3. Kapitel. ISBN:978-1-60741-599-2. New York, Nova Science Publishers. 137-169.

Hai, F. I., Li, X., Price, W. E. und Nghiem, L. D. (2011). Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. Bioresource Technology 102(22), 10386-10390.

Hajibabania, S., Verliefde, A., McDonald, J. A., Khan, S. J. und Le-Clech, P. (2011). Fate of trace organic compounds during treatment by nanofiltration. Journal of Membrane Science 373(1-2), 130-139.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lutzhoft, H. C. H. und Jorgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. Chemosphere 36(2), 357-394.

Halling-Sørensen, B., Lutzhøft, H. C. H., Andersen, H. R. und Ingerslev, F. (2000). Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. Journal of Antimicrobial Chemotherapy 46(suppl 1), 53-58.

Hamersley, M. R. und Howes, B. L. (2002). Control of denitrification in a septage-treating artificial wetland: the dual role of particulate organic carbon. Water Research 36(17), 4415-4427.

Hartig, C., Storm, T. und 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(1-2), 163-173.

Hartig, C. (2000). Analytik, Vorkommen und Verhalten aromatischer Sulfonamide in der aquatischen Umwelt. Dissertation Dr.rer.nat. Institut für Technischen Umweltschutz, Fakultät III:Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Hartig, C. und Jekel, M. (2001a). Occurence of Bacteriostatic Sulfonamide Drugs in Surface Waters and Their Behavior in Bank Filtration. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, 9.-11.10.2001, Minneapolis, Minnesota.

Hartig, C. und Jekel, M. (2001b). Analytik aromatischer Sulfonamide in biologischen und aquatischen Matrizes. Vom Wasser 96, 131-158.

Heberer, T. und Stan, H. J. (1996). Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. Vom Wasser 86, 19-31.

Heberer, T., Dünnbier, U., Reilich, C. und Stan, H. J. (1997). Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. Fresenius Environmental Bulletin 6(7-8), 438-443.

Heberer, T. und Reddersen, K. (2001). Occurence 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, 9.-11.10.2001, Minneapolis, Minnesota.

Heberer, T., Verstraeten, I. M., Meyer, M. T., Mechlinski, A. und Reddersen, K. (2001a). Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration–preliminary results from investigations in Germany and the United States. Water Resources Update 20, 4-17.

Heberer, T., Verstraeten, I. M., Meyer, M. T., Mechlinski, A. und Reddersen, K. (2001b). Occurence and Fate of Pharmaceuticals during Bank Filtration - Preliminary Results from Investigations in Germany and the United States. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, 9.-11.10.2001, Minneapolis, Minnesota.

Heberer, T. (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131(1-2), 5-17.

Heberer, T. (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Journal of Hydrology 266(3-4), 175-189.

Heberer, T., Reddersen, K. und 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 46(3), 81-88.

Heberer, T., Mechlinski, A., Fanck, B., Knappe, A., Massmann, G., Pekdeger, A. und Fritz, B. (2004). Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. Ground Water Monitoring and Remediation 24(2), 70-77.

Heberer, T., Massmann, G., Fanck, B., Taute, T. und Dünnbier, U. (2008). Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. Chemosphere 73(4), 451-460.

Hein, A. (2011). Verbleib und Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit behandeltem Kommunalabwasser. Dissertation Dr. rer. nat. Fakultät III: Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Heinzmann, B. und Chorus, I. (1994). Restoration Concept for Lake Tegel, A Major Drinking and Bathing Water Resource in a Densely Populated Area. Environmental Science & Technology 28(8), 1410-1416.

Hendel, B., Marxsen, J., Fiebig, D. und Preuss, G. (2001). Extracellular enzyme activities during slow sand filtration in a water recharge plant. Water Research 35(10), 2484-2488.

Herklotz, P. A., Gurung, P., Heuvel, B. V. und Kinney, C. A. (2010). Uptake of human pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions. Chemosphere 78(11), 1416-1421.

Herndl, G. J., Brugger, A., Reitner, B., Kolar, I. und Queric, N. (2001). Seasonal and spatial distribution of dissolved and particulate organic carbon and bacteria in the bank of an impounding reservoir on the Enns River, Austria. Freshwater Biology 46(8), 997-1016.

Hiemstra, P., Kolpa, R. J., van Eekhout, J. M. J. M., van Kessel, T. A. L., Adamse, E. D. und van Paassen, J. A. M. (2003). 'Natural' recharge of groundwater: bank infiltration in the Netherlands. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua 52(1), 37-47.

Hijosa-Valsero, M., Fink, G., Schlüsener, M. P., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Ternes, T. und Bécares, E. (2011). Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. Chemosphere 83(5), 713-719.

Hirsch, R., Ternes, T. A., Haberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F. und Kratz, K. L. (1998). Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 815(2), 213-223.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. und Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Science of the Total Environment 225(1-2), 109-118.

Hiscock, K. M. und Grischek, T. (2002). Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. Journal of Hydrology 266(3-4), 139-144.

Hoa, P. T. P., Managaki, S., Nakada, N., Takada, H., Shimizu, A., Anh, D. H., Viet, P. H. und Suzuki, S. (2011). Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam. Science of the Total Environment 409(15), 2894-2901.

Hoffmann, A. und Gunkel, G. (2011). Bank filtration in the sandy littoral zone of Lake Tegel (Berlin): Structure and dynamics of the biological active filter zone and clogging processes. Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters 41(1), 10-19.

Hollocher, T. C. (1983). The pathway of nitrogen and reductive enzymes of denitrification. Antonie van Leeuwenhoek 48(6), 531-544.

Höltge, S. und Kreuzig, R. (2007). Laboratory testing of sulfamethoxazole and its metabolite acetyl-sulfamethoxazole in soil. Clean-Soil Air Water 35(1), 104-110.

Hoppe-Jones, C., Oldham, G. und Drewes, J. E. (2010). Attenuation of total organic carbon and unregulated trace organic chemicals in U.S. riverbank filtration systems. Water Research 44(15), 4643-4659.

Hoppe-Jones, C., Dickenson, E. R. V. und Drewes, J. E. (2011). The role of microbial adaptation and biodegradable dissolved organic carbon on the attenuation of trace organic chemicals during groundwater recharge. Science of the Total Environment 437, 137-144.

Howard, P. H. und Banerjee, S. (1984). Interpreting results from biodegradability tests of chemicals in water and soil. Environmental Toxicology and Chemistry 3(4), 551-562.

Howard, P. H. (2000). Biodegradation. In: Boethling, Robert S.; Mackay, Donald (Hg.): Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals and Health Science. 12. Kapitel. ISBN: 1-56670-456-1. Boca Raton, CRC Press LLC. 281-310.

Huber, S. und Frimmel, F. (1996). Size-Exclusion Chromatography with Organic Carbon Detection (LC-OCD): A Fast and Reliable Method for the Characterization of Hydrophilic Organic Matter in Natural Waters (in German). Vom Wasser 86, 277-290.

Huber, S. A., Balz, A., Abert, M. und Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). Water Research 45(2), 879-885.

IHSS (2008). Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples. http://www.humicsubstances.org/elements.html, letzte Aktualisierung 2008, Aufgerufen am 11.06.2012.

IKSR (2010). Bericht Nr. 182. Auswertungsbericht Humanarzneimittel. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), Koblenz.

Ingerslev, F. und Halling-Sørensen, B. (2000). Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. Environmental Toxicology and Chemistry 19(10), 2467-2473.

Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Pascarella, L. und Parrella, A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. Science of the Total Environment 346(1-3), 87-98.

IWW (2011). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Gutachten zum FKZ 360 14 013. UBA-FB 001525. IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA). UBA Texte 66/2011, Dessau-Roßlau.

Jannasch, H. W. (1967). Growth of Marine Bacteria at Limiting Concentrations of Organic Carbon in Seawater. Limnology and Oceanography 12(2), 264-&.

Janssen, P. H. (2006). Identifying the dominant soil bacterial taxa in libraries of 16S rRNA and 16S rRNA genes. Applied and Environmental Microbiology 72(3), 1719-1728.

Jekel, M. und Grünheid, S. (2005). Bank filtration and groundwater recharge for treatment of polluted surface waters. Water Science and Technology. Water Supply 5(5), 57-66.

Jekel, M. und Grünheid, S. (2006). Organic Substances in Bank filtration and Groundwater Recharge - Process Studies. Teil IV des Abschlussberichts zu Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration (NASRI). TU Berlin Fachgebiet Wasserreinhaltung, Berlin.

Jekel, M. und Grünheid, S. (2007). Ist die Uferfiltration eine effektive Barriere gegen organische Substanzen und Arzneimittelrückstände? (Is bank filtration an effective barrier against organic substances and pharmaceutical residues?). GWF Wasser Abwasser 148(10), 698-703.

Jekel, M. und Grünheid, S. (2008). Indirect water reuse for human consumption in Germany: the case of Berlin. In: Jiminez, B.; Asano, T. (Hg.): Water Reuse. An International Survey of current practice, issues and needs. ISBN: 9781843390893. Scientific and Technical Report. No. 20. London, IWA Publishing. 401-413.

Jjemba, P. K. (2002). The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. Agriculture Ecosystems & Environment 93(1-3), 267-278.

Jjemba, P. K. (2008). Pharma-Ecology. The Occurence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. ISBN: 978-0-470-04630-2. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons.

Jones, O. A., Lester, J. N. und Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends in Biotechnology 23(4), 163-167.

Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. und Lester, J. N. (2001). Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review. Environmental Technology 22(12), 1383-1394.

Jørgensen, S. E. und Halling-Sørensen, B. (2000). Drugs in the environment. Chemosphere 40(7), 691-699.

Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Gobel, A., McArdell, C. S., Ternes, T. und Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water Research 39(14), 3139-3152.

Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Loffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A. und Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. Water Research 40(8), 1686-1696.

Jurado, A., Vàzquez-Suñé, E., Carrera, J., López de Alda, M., Pujades, E. und Barceló, D. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. Science of the Total Environment 440, 82-94.

Kagle, J., Porter, A. W., Murdoch, R. W., Rivera-Cancel, G. und Hay, A. G. (2009). Chapter 3 Biodegradation of Pharmaceutical and Personal Care Products. Advances in Applied Mircobiology 67, 65-108.

Kan, C. A. und Petz, M. (2000). Residues of Veterinary Drugs in Eggs and Their Distribution between Yolk and White. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48(12), 6397-6403.

Kano, H. und Ogata, K. (1957). Isoxazole Derivatices. X. Synthesis of 5-methyl-3sulfanilamidoisoxazole. Annual Report Shionogi Research Labs 7, 1-5.

Karthikeyan, K. G. und Meyer, M. T. (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. Science of the Total Environment 361(1-3), 196-207.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. und Guwy, A. J. (2007). Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1161(1-2), 132-145.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. und Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. Water Research 42(13), 3498-3518.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. und Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. Water Research 43(2), 363-380.

Kemper, N. (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. Ecological Indicators 8(1), 1-13.

Khetan, S. K. und Collins, T. J. (2007). Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. Chemical Reviews 107(6), 2319-2364.

Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. und Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Research 41(5), 1013-1021.

Knowles, R. (1982). Denitrification. Microbiological Reviews 46(1), 43-70.

Koirala, J. (2011). Multidrug-resistant Salmonella enterica. The Lancet Infectious Diseases 11(11), 808-809.

Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. und Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US

streams, 1999-2000: A national reconnaissance. Environmental Science & Technology 36(6), 1202-1211.

Europäische Kommission (2011). Action plan against the rising threats from Antimicrobial Resistance. Communication from the Commission to the European Parliament and the Council. Brüssel, 15.11.2011.

Kreuzig, R., Kullmer, C., Matthies, B., Plaga, B., Dieckmann, H. und Höltge, S. (2005). Verhalten von in der Umwelt vorkommenden Pharmaka und ihrer Metaboliten in Modellsystemen - Teil 2: "Modellsystem Boden". Texte 11/2005. Forschungsbericht 201 67 401/02. Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau.

Kuhlmann, B., Zullei-Seibert, N., Nolte, J. und Grote, M. (2006). Behavior of selected drugs during slow sand filtration. In: Gimbel, R.; Graham, N.J.D.; Collins, M. R. (Hg.): Recent Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes. Kapitel 22. ISBN: 9781843391203. London, UK, IWA Publishing. 188-193.

Kühn, W. und Mueller, U. (2000). Riverbank filtration - an overview. Journal American Water Works Association 92(12), 60-69.

Kümmerer, K. (2003). Significance of antibiotics in the environment. Journal of Antimicrobial Chemotherapy 52(1), 5-7.

Kümmerer, K., Alexy, R., Kümpel, T., Schöll, A., Kalsc, W., Junker, T., Moltmann, J. F., Knacker, T., Theis, W., Weihs, C., Urich, E., Gartiser, S., Metzinger, M., Wenz, M., Lange, F. T. und Beimfohr, C. (2003). Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt. Prüfung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Antibiotika, ihr Vorkommen im Abwasser und ihr möglicher Einfluss auf die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen. Identifizierung von Risikofeldern. Abschlussbericht zum F&E-Vorhaben 298 63 722. Freiburg.

Kümmerer, K. und Henninger, A. (2003). Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. Clinical Microbiology and Infection 9(12), 1203-1214.

Kümmerer, K. (2004a). Eintrag von Arzneimitteln aus Krankenhäusern in die aquatische Umwelt - Vergleich mit anderen Quellen. 35. AWBR-Jahresbericht 2003. Kapitel 5. 161-170.

Kümmerer, K., Alexy, R., Huttig, J. und Scholl, A. (2004). Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria. Water Research 38(8), 2111-2116.

Kümmerer, K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. Chemosphere 75(4), 417-434.

Kümmerer, K. (2009b). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. Chemosphere 75(4), 435-441.

Kümmerer, K., Schuster, A., Längin, A., Happel, O., Thoma, A., Schneider, K., Hassauer, M., Gartiser, S. und Hafner, C. (2011). Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer

Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf. Texte 46/2011. Forschungskennzahl 206 61 202. Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau.

Kümmerer, K. (Hg.) (2004b). Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. ISBN: 3-540-21342-2. Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag.

Kunkel, U. und Radke, M. (2012). Fate of pharmaceuticals in rivers: Deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. Water Research 46(17), 5551-5565.

Lai, H.-T., Wang, T.-S. und Chou, C.-C. (2011). Implication of light sources and microbial activities on degradation of sulfonamides in water and sediment from a marine shrimp pond. Bioresource Technology 102(8), 5017-5023.

Lam, M. W., Young, C. J., Brain, R. A., Johnson, D. J., Hanson, M. A., Wilson, C. J., Richards, S. M., Solomon, K. R. und Mabury, S. A. (2004). Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. Environmental Toxicology and Chemistry 23(6), 1431-1440.

Lam, M. W. und Mabury, S. A. (2005). Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. Aquatic Sciences 67(2), 177-188.

Langenheder, S. und Prosser, J. I. (2008). Resource availability influences the diversity of a functional group of heterotrophic soil bacteria. Environmental Microbiology 10(9), 2245-2256.

LANUV (2007). LANUV-Fachbericht 2. Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt. Literaturstudie. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), Recklinghausen.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E. und Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. Environmental Pollution 163, 287-303.

Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E. und Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. Water Research 44(15), 4295-4323.

Leask, R. L., Nicell, J. A., McGlynn, A., Maric, A., Rodayan, A., O'Grady, D. und Nalli, S. (2007). The consequences of the partial degradation of xenobiotics in mammals and the environment. Micropol & Ecohazard, 17.-20.6.2007, Frankfurt/Main.

Letzel, M., Weiß, K., Schüßler, W. und Sengl, M. (2010). Arzneimittel und deren Metaboliten im Wasserkreislauf. Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie in der GDCh 16(4), 95-99.

Leung, H. W., Minh, T. B., Murphy, M. B., Lam, J. C. W., So, M. K., Martin, M., Lam, P. K. S. und Richardson, B. J. (2012). Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. Environment International 42, 1-9.

Lewandowski, J., Putschew, A., Schwesig, D., Neumann, C. und Radke, M. (2011). Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream: Results of a preliminary field study. Science of the Total Environment 409(10), 1824-1835.

LfU (2009). Arzneimittelwirkstoffe und ausgewählte Metaboliten. Untersuchungen in bayerischen Gewässern 2004 - 2008. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg.

LfU und LGL (2009). Auftreten und Bewertung von Arzneimittelwirkstoffen, ausgewählter Metaboliten sowie weiterer polarer Spurenstoffe im Roh- und Trinkwasser aus oberflächenwasserbeeinflussten Gewinnungsanlagen (Gemeinsamer Bericht von LfU und LGL). Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL).

LfU (2010). Projekt "Arzneimittelwirkstoffe und deren Metaboliten: Belastungen des Wasserkreislaufs und Möglichkeiten der Verminderung". Schlussbericht Januar 2010. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg.

Li, D., Sharp, J. O., Saikaly, P. E., Ali, S., Alidina, M., Alarawi, M. S., Keller, S., Hoppe-Jones, C. und Drewes, J. E. (2012a). Dissolved organic carbon influences microbial community composition and diversity in managed aquifer recharge systems. Applied and Environmental Microbiology 78(19), 6819-28.

Li, D., Alidina, M., Ouf, M., Sharp, J. O., Saikaly, P. und Drewes, J. E. (2012b). Microbial community evolution during simulated managed aquifer recharge in response to different biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) concentrations. Water Research submitted.

Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J. und Cai, Y. (2012c). Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. Chemosphere 89(11), 1307-1315.

Liebig, M. (2005). Untersuchungen zu Umweltrisikoabschätzungen von Humanpharmaka und Inhaltstoffen von Körperpflegeprodukten vor dem Hintergrund europäischer Bewertungskonzepte. Dissertation Dr. rer. nat. Fachbereich Biologie und Informatik. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main.

Lilienblum, W., Bülow, W., Herbst, V., Jandel, B. und Müller, K. (2000). Endokrin Wirksame Schadstoffe (EWS) und pharmakologisch wirksame Stoffe in aquatischen Bereichen Niedersachsens. NLÖ-Projektgruppe Endokrin Wirksame Schadstoffe (EWS) in der Umwelt - Statusbericht. Nachhaltiges Niederschsen 11. Dauerhaft umweltgerechte Entwicklung. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim.

Lim, M.-H., Snyder, S. A. und Sedlak, D. L. (2008). Use of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) to assess the potential for transformation of wastewater-derived contaminants in surface waters. Water Research 42(12), 2943-2952.

Lin, A. Y.-C., Yu, T.-H. und Lin, C.-F. (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere 74(1), 131-141.

Lin, K. und Gan, J. (2011). Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. Chemosphere 83(3), 240-246.

Lindberg, R. H., Wennberg, P., Johansson, M. I., Tysklind, M. und Andersson, B. A. V. (2005). Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. Environmental Science & Technology 39(10), 3421-3429.

Lindner, K., Knepper, T. P., Müller, J., Karrenbrock, F., Rörden, O., Juchem, H., Brauch, H. J. und Sacher, F. (2003). Bestimmung und Beurteilung der mikrobiellen Abbaubarkeit von organischen Einzelstoffen bei umweltrelevanten Konzentrationen in Gewässern. Abschlußbericht zum IAWR/VCI-Forschungsvorhaben. Schriftenreihe Rheinthemen 5. Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, Verband der Chemischen Industrie, Köln.

Lindsey, M. E., Meyer, M. und 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(19), 4640-4646.

Liu, B. Y., Nie, X. P., Liu, W. Q., Snoeijs, P., Guan, C. und Tsui, M. T. K. (2011). Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in Selenastrum capricornutum. Ecotoxicology and Environmental Safety 74(4), 1027-1035.

Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. und Gawlik, B. M. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. Water Research 44(14), 4115-4126.

López-Serna, R., Petrović, M. und Barceló, D. (2012). Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). Science of the Total Environment 440, 280-289.

Lunn, G., Rhodes, S. W., Sansone, E. B. und Schmuff, N. R. (1994). Photolytic destruction and polymeric resin decontamination of aqueous solutions of pharmaceuticals. Journal of Pharmaceutical Sciences 83(9), 1289-1293.

Luo, Y., Mao, D., Rysz, M., Zhou, Q., Zhang, H., Xu, L. und J. J. Alvarez, P. (2010). Trends in Antibiotic Resistance Genes Occurrence in the Haihe River, China. Environmental Science & Technology 44(19), 7220-7225.

Macalady, D. L., Tratnyek, P. G. und Grundl, T. J. (1986). Abiotic reduction reactions of anthropogenic organic chemicals in anaerobic systems: A critical review. Journal of Contaminant Hydrology 1(1–2), 1-28.

Maeng, S. K., Sharma, S. K., Magic-Knezev, A. und Amy, G. (2008). Fate of effluent organic matter (EfOM) and natural organic matter (NOM) through riverbank filtration. Water Science and Technology 57(12), 1999-2007.

Maeng, S. K., Ameda, E., Sharma, S. K., Grutzmacher, G. und Amy, G. L. (2010). Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. Water Research 44(14), 4003-4014.

Maeng, S. K., Sharma, S. K., Lekkerkerker-Teunissen, K. und Amy, G. L. (2011). Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. Water Research 45(10), 3015-3033.

Malcolm, R. L., Aiken, G. R., Bowles, E. C. und Malcolm, J. D. (1994). Isolation of Humic Acids from the Suwannee River. In: Averett, R. C.; Leenheer, J. A.; McKnight, J. M.; Thorn, K. A. (Hg.): Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, an Proposed Structures. Open-File Report 87-557 des U.S. Geological Survey. Denver, United States Government Printing Office.

Marmonier, P., Fontvieille, D., Gibert, J. und Vanek, V. (1995). Distribution of Dissolved Organic-Carbon and Bacteria at the Interface between the Rhone River and Its Alluvial Aquifer. Journal of the North American Benthological Society 14(3), 382-392.

Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I. und Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. Journal of Hazardous Materials 239-240, 40-47.

Maskaoui, K. und Zhou, J. L. (2010). Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. Environmental Science and Pollution Research 17(4), 898-907.

Massmann, G., Knappe, A., Richter, D. und Pekdeger, A. (2004). Investigating the influence of treated sewage on groundwater and surface water using wastewater indicators in Berlin, Germany. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 32(4-5), 336-350.

Massmann, G., Greskowiak, J., Dünnbier, U., Zuehlke, S., Knappe, A. und Pekdeger, A. (2006). The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge. Journal of Hydrology 328(1-2), 141-156.

Massmann, G., Heberer, T., Grützmacher, G., Dünnbier, U., Knappe, A., Meyer, H., Mechlinski, A. und Pekdeger, A. (2007). Trinkwassergewinnung in urbanen Räumen - Erkenntnisse zur Uferfiltration in Berlin. Grundwasser - Zeitschrift der FAchsektion Hydrogeologie(12), 232-245.

Massmann, G., Dünnbier, U., Heberer, T. und Taute, T. (2008a). Behaviour and redox sensitivity of pharmaceutical residues during bank filtration - Investigation of residues of phenazone-type analgesics. Chemosphere 71(8), 1476-1485.

Massmann, G., Nogeitzig, A., Taute, T. und Pekdeger, A. (2008b). Seasonal and spatial distribution of redox zones during lake bank filtration in Berlin, Germany. Environmental Geology 54(1), 53-65.

Massmann, G. und Sültenfuß, J. (2008). Identification of processes affecting excess air formation during natural bank filtration and managed aquifer recharge. Journal of Hydrology 359(3-4), 235-246.

Masters, P. A., O'Bryan, T. A., Zurlo, J., Miller, D. Q. und Joshi, N. (2003). Trimethoprim-Sulfamethoxazole Revisited. Archives of International Medicine 163(4), 402-410.

Masters, R. W., Verstraeten, I. M. und Heberer, T. (2004). Fate and Transport of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds During Ground Water Recharge. Ground Water Monitoring and Remediation 24(2), 54-57.

Matsunaga, T., Karametaxas, G., von Gunten, H. R. und Lichtner, P. C. (1993). Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. Geochimica et Cosmochimica Acta 57(8), 1691-1704.

Mattheß, G. (1994). Lehrbuch der Hydrogeologie. Band 2. Die Beschaffenheit des Grundwassers. 3. überarbeitete Auflage. ISBN: 3-443-01008-3. Berlin Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.

Maycock, D. S. und Watts, C. D. (2011). Pharmaceuticals in Drinking Water. In: Jerome, O. Nriagu (Hg.): Encyclopedia of Environmental Health. ISBN: 978-0-444-52272-6. Burlington, Elsevier. 472-484.

McArdell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J. F. und 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), 5479-5486.

McArdell, C. S., Giger, W., Hanke, I., Hoehn, E., Lück, A., Molnar, E., Schaffner, C. und Singer, H. (2007). Input of Organic Micropollutants from Human Use into Groundwater. Micropol & Ecohazard, 17.-20.6.2007, Franfurt/Main, Germany.

McMahon, P. B. und Chapelle, F. H. (2008). Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems. Ground Water 46(2), 259-271.

Mersmann, P., Scheytt, T. und Heberer, T. (2002). Column experiments on the transport behavior of pharmaceutically active compounds in the saturated zone. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica 30(5-6), 275-284.

Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M. und Metcalfe, C. D. (2004). Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. Environmental Science & Technology 38(13), 3533-3541.

Middleton, H., Moore, M. R., Chapman, H., Leusch, F., Tan, B., Drew, R., Frangos, J., Khan, S. J., Leslie, G. und Shaw, G. (2008). RECYCLED WATER QUALITY. A guide to determining, monitoring and achieving safe concentrations of chemicals in recycled water. UniQuest Project No. 14655 -

Final Report. Review prepared for the Environment Protection and Heritage Council (EPHC), the National Water Commission and the Queensland Government by the National Research Centre for Environmental Toxicology (ENTOX), TOXIKOS and the University of New South Wales, Queensland.

Miehe, U. (2010). Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen - Kläranlagen und Raumfilter. Dissertation Fakultät III: Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Miettinen, I. T., Vartiainen, T. und Martikainen, P. J. (1996). Bacterial enzyme activities in ground water during bank filtration of lake water. Water Research 30(10), 2495-2501.

Mohatt, J. L., Hu, L., Finneran, K. T. und Strathmann, T. J. (2011). Microbially Mediated Abiotic Transformation of the Antimicrobial Agent Sulfamethoxazole under Iron-Reducing Soil Conditions. Environmental Science & Technology 45(11), 4793-4801.

Mohring, S. A. I., Strysch, I., Fernandes, M. R., Kiffmeyer, T. K., Tuerk, J. und Hamscher, G. (2009). Degradation and Elimination of Various Sulfonamides during Anaerobic Fermentation: A Promising Step on the Way to Sustainable Pharmacy? Environmental Science & Technology 43(7), 2569–2574.

Mokracka, J., Koczura, R. und Kaznowski, A. (2012). Multiresistant Enterobacteriaceae with class 1 and class 2 integrons in a municipal wastewater treatment plant. Water Research 46(10), 3353-3363.

Möller, C. und Burgschweiger, J. (Hg.) (2008). Wasserversorgungskonzept für Berlin und für das von den BWB versorgte Umland (Entwicklung bis 2040). Bericht im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe. Berlin.

Mompelat, S., LeBot, B. und Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. Environment International 35(5), 803-814.

Moore, D. E. und Zhou, W. (1994). Photodegradation of Sulfamethoxazole: A Chemical System capable of Monitoring Seasonal Changes in UVB Intensity. Photochemistry and Photobiology 59(5), 497-502.

Moore, E. R. B., Tindall, B. J., Martins dos Santos, V. A. P., Pieper, D. H., Ramos, J.-L. und Palleroni, N. J. (2006). Nonmedical: Pseudomonas. In: Dworkin, Martin; Falkow, Stanley; Rosenberg, Eugene; Schleifer, Karl-Heinz; Stackebrandt, Erko (Hg.): The Prokaryotes. Band 6, Kapitel 3.3.21. ISBN: 0-387-25495-1. New York, Springer. 646-703.

Moorman, T. B. (1990). Adaptation of Microorganisms in Subsurface Environments. In: Racke, K. D.; Coats, J. R. (Hg.): Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment. Kapitel 13. ISBN: 0-8412-1784-X. Comstock, M. J.: ACS Symposium Series 426. Washington D. C., American Chemical Society.

Müller-Jahncke, W.-D. und Friedrich, C. (1996). Geschichte der Arzneimitteltherapie. Stuttgart, Deutscher Apotheker-Verlag.

Müller, E. (2009). Charakterisierung von Sulfamethoxazol abbauenden Mikroorganismen - Diplomarbeit von Julia Vierheilig an der TU München. forum 76 Mitteilungsblatt des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft, 3-4.

Munir, M., Wong, K. und Xagoraraki, I. (2011). Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. Water Research 45(2), 681-693.

Murata, A., Takada, H., Mutoh, K., Hosoda, H., Harada, A. und Nakada, N. (2011). Nationwide monitoring of selected antibiotics: Distribution and sources of sulfonamides, trimethoprim, and macrolides in Japanese rivers. Science of the Total Environment 409(24), 5305-5312.

Murphy, E. M. und Schramke, J. A. (1998). Estimation of microbial respiration rates in groundwater by geochemical modeling constrained with stable isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta 62(21-22), 3395-3406.

Nalinakumari, B., Cha, W. und Fox, P. (2010). Effects of Primary Substrate Concentration on NDMA Transport during Simulated Aquifer Recharge. Journal of Environmental Engineering-Asce 136(4), 363-370.

Neale, P. A., Antony, A., Gernjak, W., Leslie, G. und Escher, B. I. (2011). Natural versus wastewater derived dissolved organic carbon: Implications for the environmental fate of organic micropollutants. Water Research 45(14), 4227-4237.

Nealson, K. H. (1997). Sediment bacteria: Who's there, what are they doing, and what's new? Annual Review of Earth and Planetary Sciences 25, 403-434.

Nödler, K., Licha, T. und Sauter, M. (2010). Anthropogene organische Spurenstoffe im küstennahen Bereich mariner Systeme. Tagungsband Wasser 2010 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 10.-12.5.2010, Bayreuth.

Nödler, K., Licha, T., Wagner, B. und Sauter, M. (2011a). Anthropogene organische Spurenstoffe im Uferbereich der Bucht von San Francisco. Tagungsband Wasser 2011 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 30.5.-1.6.2011, Norderney.

Nödler, K., Licha, T., Fischer, S., Wagner, B. und Sauter, M. (2011b). A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany). Applied Geochemistry 26(12), 2172-2180.

Nödler, K., Licha, T., Barbieri, M. und Pérez, S. (2012). Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification. Water Research 46(7), 2131-2139.

Obeng, A. S., Rickard, H., Ndi, O., Sexton, M. und Barton, M. (2012). Antibiotic resistance, phylogenetic grouping and virulence potential of Escherichia coli isolated from the faeces of intensively farmed and free range poultry. Veterinary Microbiology 154(3–4), 305-315.

OECD (1992a). OECD Guideline for Testing of Chemicals (302b). Zahn-Wellens/EMPA Test. Organisation of Economic Cooperation and Development, Paris.

OECD (1992b). OECD Guideline for Testing of Chemicals (301 D). Closed Bottle Test. Organisation of Economic Cooperation and Development, Paris.

OECD (2002). OECD Guideline for the Testing of Chemicals (308). Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems. Organisation of Economic Cooperation and Development, Paris.

OGewV (2011). Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl Teil I Nr. 37 S. 1429). Verordnung der Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland.

Onesios, K. M. und Bouwer, E. J. (2012). Biological removal of pharmaceuticals and personal care products during laboratory soil aquifer treatment simulation with different primary substrate concentrations. Water Research 46(7), 2365-2375.

Oppenheimer, J., Eaton, A., Badruzzaman, M., Haghani, A. W. und Jacangelo, J. G. (2011). Occurrence and suitability of sucralose as an indicator compound of wastewater loading to surface waters in urbanized regions. Water Research 45(13), 4019-4027.

Ort, C., Lawrence, M. G., Reungoat, J., Eaglesham, G., Carter, S. und Keller, J. (2010). Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. Water Research 44(2), 605-615.

Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C. und Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of the Total Environment 408(24), 6062-6069.

Park, S. und Choi, K. (2008). Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. Ecotoxicology 17(6), 526-538.

Patterson, B. M., Shackleton, M., Furness, A. J., Pearce, J., Descourvieres, C., Linge, K. L., Busetti, F. und Spadek, T. (2010). Fate of nine recycled water trace organic contaminants and metal(loid)s during managed aquifer recharge into a anaerobic aquifer: Column studies. Water Research 44(5), 1471-1481.

Patterson, B. M., Shackleton, M., Furness, A. J., Bekele, E., Pearce, J., Linge, K. L., Busetti, F., Spadek, T. und Toze, S. (2011). Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 122(1-4), 53-62.

Penders, J. und Stobberingh, E. E. (2008). Antibiotic resistance of motile aeromonads in indoor catfish and eel farms in the southern part of The Netherlands. International Journal of Antimicrobial Agents 31(3), 261-265.

Pérez, S., Eichhorn, P. und Aga, D. S. (2005). Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. Environmental Toxicology and Chemistry 24(6), 1361-1367.

Perret, D., Gentili, A., Marchese, S., Greco, A. und Curini, R. (2006). Sulphonamide residues in Italian surface and drinking waters: A small scale reconnaissance. Chromatographia 63(5-6), 225-232.

Petrunic, B. M., MacQuarrie, K. T. B. und Al, T. A. (2005). Reductive dissolution of Mn oxides in river-recharcred aquifers: a laboratory column study. Journal of Hydrology 301(1-4), 163-181.

Plósz, B. G., Leknes, H. und Thomas, K. V. (2010). Impacts of Competitive Inhibition, Parent Compound Formation and Partitioning Behavior on the Removal of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment. Environmental Science & Technology 44(2), 734-742.

Qiang, Z. und Adams, C. (2004). Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. Water Research 38(12), 2874-2890.

Radke, M., Lauwigi, C., Heinkele, G., Murdter, T. E. und Letzel, M. (2009). Fate of the Antibiotic Sulfamethoxazole and Its Two Major Human Metabolites in a Water Sediment Test. Environmental Science & Technology 43(9), 3135-3141.

Radke, M. und Maier, M. (2011). Wie reprräsentativ sind Ergebnisse von Sediment-Wasser-Tests zum Umweltverhalten von Pharmazeutika? Vom Wasser 109(2), 48-50.

Rauch-Williams, T., Hoppe-Jones, C. und Drewes, J. E. (2010). The role of organic matter in the removal of emerging trace organic chemicals during managed aquifer recharge. Water Research 44(2), 449-460.

Rauch, T. und Drewes, J. E. (2005). Quantifying biological organic carbon removal in groundwater recharge systems. Journal of Environmental Engineering-Asce 131(6), 909-923.

Ray, C., Grischek, T., Schubert, J., Wang, J. Z. und Speth, T. F. (2002). A perspective of riverbank filtration. Journal American Water Works Association 94(4), 149-160.

Reemtsma, T. und Quintana, J. B. (2006). Analytical Methods for Polar Pollutants. In: Reemtsma, T.; Jekel, M. (Hg.): Organic Pollutants in the water cycle. Weilheim, Viley-VCH. 1-63.

Reemtsma, T. und Jekel, M. (Hg.) (2006). Organic Pollutants in the Water Cycle. ISBN: 3-527-31297-8. Weinheim, Wiley-VCH.

Reif, R., Suarez, S., Omil, F. und Lema, J. M. (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. Desalination 221(1-3), 511-517.

Reineke, W. (2001). Aerobic and Anaerobic Biodegradation Potentials of Microorganisms. In: Hutzinger, O. (Hg.): The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 2 Reactions and Processes. Part K: Biodegradation and Persistence. 1. Kapitel. ISBN: 3-540-62576-3. Berlin Heidelberg New York, Springer.

Reynolds, J. E. F. (Hg.) (1996). Martindale. The Extra Pharmacopoeia. 31. Ausgabe. London, Royal Pharmaceutical Society.

Richardson, M. L. und Bowron, J. M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Journal of Pharmacy and Pharmacology 37(1), 1-12.

Rieder, J. (1973). Metabolism and Techniques for Assay of Trimethoprim and Sulfamethoxazole. Journal of Infectious Diseases 128, S567-S573.

Rogers, H. R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of the Total Environment 185(1-3), 3-26.

Römbke, J., Knacker, T. und Stahlschmidt-Allner, P. (1996). Studie über Umweltprobleme im Zusammenhang mit Arzneimitteln. Bericht der ECT Oekotoxikologie GmbH im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA). F+E-Vorhaben Nr. 106 04 121. UBA Texte 60/96.

Röske, I. und Uhlmann, D. (2005). Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung. ISBN: 3-8252-8300-3. Stuttgart, Ulmer.

Rubin, H. E., Subbarao, R. V. und Alexander, M. (1982). Rates of Mineralization of Trace Concentrations of Aromatic-Compounds in Lake Water and Sewage Samples. Applied and Environmental Microbiology 43(5), 1133-1138.

Rudel, R. A., Melly, S. J., Geno, P. W., Sun, G. und Brody, J. G. (1998). Identification of Alkylphenols and Other Estrogenic Phenolic Compounds in Wastewater, Septage, and Groundwater on Cape Cod, Massachusetts. Environmental Science & Technology 32(7), 861-869.

Rüetschi, D. und Wülser, R. (2004). Reinigungsprozesse bei der künstlichen Grundwasseranreicherung der Wasserversorgung Basel. 35. AWBR-Jahresbericht 2003. Kapitel 3. 133-144.

Sacher, F., Lang, F. T., Brauch, H. J. und Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters - Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. Journal of Chromatography A 938(1-2), 199-210.

Sacher, F., Gabriel, S., Metzinger, M. und Wenz, M. (2003). Pharmaceuticals in ground and surface waters. Chimia 57(1-2), 29-31.

Sacher, F. und Brauch, H. J. (2004). Emerging Contaminants - Welche Stoffe sind relevant für die Wasserversorgung? 35. AWBR-Jahresbericht 2003. Kapitel 4. 145-159.

Sanderson, H., Johnson, D. J., Wilson, C. J., Brain, R. A. und Solomon, K. R. (2003). Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. Toxicology Letters 144(3), 383-395.

Sarmah, A. K., Meyer, M. T. und Boxall, A. B. A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. Chemosphere 65(5), 725-759.

Scandura, J. E. und Sobsey, M. D. (1997). Viral and bacterial contamination of groundwater from on-site sewage treatment systems. Water Science and Technology 35(11-12), 141-146.

Scharf, S., Gans, O. und Sattelberger, R. (2002). Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Bericht BE-201. UBA, Wien.

Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (2002). Lehrbuch der Bodenkunde. 15. Auflage / neu bearb. und erw. von Hans-Peter Blume. ISBN: 3-8274-1324-9 Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.

Schlegel, H. G. (1992). Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage. ISBN: 3 13 4446073. Stuttgart, Thieme.

Schlüter, A., Szczepanowski, R., Pühler, A. und Top, E. M. (2007). Genomics of IncP-1 antibiotic resistance plasmids isolated from wastewater treatment plants provides evidence for a widely accessible drug resistance gene pool. FEMS Microbiology Reviews 31(4), 449-477.

Schmidt, C. K., Lange, F. T. und Brauch, H.-J. (2004a). Assessing the Impact of Different Redox Conditions and Residence Times on the Fate of Organic Micropollutants during Riverbank Filtration. 4th International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, 13.-15.10.2004, Minneapolis, Minnesota.

Schmidt, C. K., Lange, F. T. und Brauch, H. J. (2004b). Verhalten von organischen Spurenstoffen bei der Uferfiltration unter standortspezifischen Bedingungen. 35. AWBR-Jahresbericht 2003, 207-227.

Schmidt, C. K. und Lange, F. T. (2005). Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung. Teil I: Trinkwasser. Kernprojekt B6: Ermittlung der potentiellen Reinigungsleistung der Uferfiltration/Untergrundpassage hinsichtlich der Eliminierung organischer Schadstoffe unter standortspezifischen Randbedingungen. DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW), Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Karlsruhe.

Schmidt, C. K., Lange, F. T. und Brauch, H.-J. (2007). Characteristics and evaluation of natural attenuation processes for organic micropollutant removal during riverbank filtration. Water Science and Technology: Water Supply 7(3), 1-7.

Schmidt, K. (1988). Pufferwirkung der Untergrundpassage - Leistungsfähigkeit und Grenzen der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung bei der Eliminierung von Schadstoffen. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 109, 181-194.

Schmidt, S. K. und Alexander, M. (1985). Effects of Dissolved Organic-Carbon and 2nd Substrates on the Biodegradation of Organic-Compounds at Low Concentrations. Applied and Environmental Microbiology 49(4), 822-827.

Schmidt, S. K., Alexander, M. und Shuler, M. L. (1985). Predicting Threshold Concentrations of Organic Substrates for Bacterial-Growth. Journal of Theoretical Biology 114(1), 1-8.

Schoenheinz, D., Grischek, T. und Worch, E. (2003). Investigations into temperature effects on DOC degradation during riverbank filtration. 11th Biennial Symposium on Groundwater Recharge, 5.-7.6.2003, Phoenix, Arizona.

Schulz, M. (2010). Aufbau einer Online-Analytik zur Kontrolle der physikalisch-chemischen Parameter in einer Bodensäulenanlage. Studienarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung. TU Berlin.

Schwab, B. W., Hayes, E. P., Fiori, J. M., Mastrocco, F. J., Roden, N. M., Cragin, D., Meyerhoff, R. D., D'Aco, V. J. und Anderson, P. D. (2005). Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment. Regulatory Toxicology and Pharmacology 42(3), 296-312.

Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B. und Obst, U. (2003). Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. FEMS Microbiology Ecology 43(3), 325-335.

Schwarzenbach, R. P., Giger, W., Hoehn, E. und Schneider, J. K. (1983). Behavior of Organic-Compounds during Infiltration of River Water to Groundwater - Field Studies. Environmental Science & Technology 17(8), 472-479.

Scow, K. M. (1982). Rate of biodegradation. In: Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H. (Hg.): Handbook of Chemical Properties Estimation Methods - Environmental Behaviour of Organic Compounds. New York, McGraw Hill Higher Education.

Seitz, W., Schulz, W. und Weber, W. H. (2011). Langzeituntersuchungen organischer Spurenstoffe in der Donau. Tagungsband Wasser 2011 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 30.5.-1.6.2011, Norderney.

SenStadtBerlin (2001). Abwasserbeseitigungsplan Berlin. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin.

SenStadtBerlin (2004). Dokumentation der Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie in Berlin (Länderbericht). Phase: Bestandsaufnahme. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin.

SenStadtUmBerlin. (2011a). Digitaler Umweltatlas Berlin. 02.12 Grundwasserhöhen des Hauptgrundwasserleiters und des Panketalgrundwasserleiters (Ausgabe 2011). http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/dm212_02.htm#Abb6, Aufgerufen am 01.12.2012.

SenStadtUmBerlin. (2011b). Digitaler Umweltatlas Berlin. 02.14 Grundwassertemperatur (Ausgabe 2011). http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/da214_02.htm#Abb2, Aufgerufen am 03.11.2011.

Sharp, J. O., Sales, C. M., LeBlanc, J. C., Liu, J., Wood, T. K., Eltis, L. D., Mohn, W. W. und Alvarez-Cohen, L. (2007). An Inducible Propane Monooxygenase Is Responsible for N-Nitrosodimethylamine Degradation by Rhodococcus sp. Strain RHA1. Applied and Environmental Microbiology 73(21), 6930-6938.

Sharp, J. O., Sales, C. M. und Alvarez-Cohen, L. (2010). Functional characterization of propane-enhanced N-nitrosodimethylamine degradation by two actinomycetales. Biotechnology and Bioengineering 107(6), 924-932.

Shehata, T. E. und Marr, A. G. (1971). Effect of Nutrient Concentration on the Growth of Escherichia coli. J. Bacteriol. 107(1), 210-216.

Simkins, S. und Alexander, M. (1984). Models for Mineralization Kinetics with the Variables of Substrate Concentration and Population-Density. Applied and Environmental Microbiology 47(6), 1299-1306.

Simoni, S. F., Schafer, A., Harms, H. und Zehnder, A. J. B. (2001). Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media. Journal of Contaminant Hydrology 50(1-2), 99-120.

Sköld, O. (2001). Resistance to trimethoprim and sulfonamides. Veterinary Research 32(3-4), 261-273.

Snyder, S. A., Westerhoff, P., Yoon, Y. und Sedlak, D. L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. Environmental Engineering Science 20(5), 449-469.

Spain, J. C. (1990). Microbial Adaptation in Aquatic Ecosystems. In: Racke, K. D.; Coats, J. R. (Hg.): Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment. Kapitel 14. ISBN: 0-8412-1784-X. Comstock, M. J.: ACS Symposium Series 426. Washington D. C., American Chemical Society.

SpiegelOnline (2008). Bodenbakterien haben Antibiotika zum Fressen gern. SpiegelOnline. http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/0,1518,545352,00.html, Zugrif: 5.4.2008.

Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E. und Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. Water Research 45(20), 6709-6717.

Sposito, G. (1998). Bodenchemie. 1. ISBN 3-432-29671-1. Stuttgart. Originaltitel: The Chemistry of Soils. 1989 Oxford University Press, Inc., Enke.

Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K. und Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants

in a conventional drinking-watertreatment plant. Science of the Total Environment 329(1-3), 99-113.

Stan, H. J., Heberer, T. und Linkerhägner, M. (1994). Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? Vom Wasser 83, 57-68.

Stan, H. J. und Heberer, T. (1997). Pharmaceuticals in the aquatic environment. Analusis 25(7), M20-M23.

Stein, K., Ramil, M., Fink, G. und Ternes, T. (2007). Sorption von Psychopharmaka und Antibiotika im Wasser-Sediment-System. Tagungsband Wasser 2007 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 10.-12.5.2010, Passau.

Stille, W., Brodt, H. R., Groll, A. und Just-Nübling, G. (2005). Antibiotika-Therapie: Klinik und Praxis der antiinfektiösen Behandlung. 11., komplett aktualisierte und erweiterte Auflage. ISBN: 3794521609. Stuttgart, Schattauer.

Stolker, A. A. M., Niesing, W., Fuchs, R., Vreeken, R. J., Niessen, W. M. A. und Brinkman, U. A. T. (2004). Liquid chromatography with triple-quadrupole and quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for the determination of micro-constituents - a comparison. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378(7), 1754-1761.

Stoltenberg, A. und Meier, R. (Hg.) (1992). 150 Jahre Stadtentwässerung. Hamburg, Umweltbehörde Freie und Hansestadt Hamburg.

Storck, F. R., Schmidt, C. K., Lange, F. T., Henson, J. W. und Hahn, K. (2010). Removal and Fate of EDCs and PPCPs in Bank Filtration Systems. Water Research Foundation, Denver, Colorado; DCGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe.

Suarez, S., Lema, J. M. und Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. Water Research 44(10), 3214-3224.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Tuc Dinh, Q., Clément, M. und Chevreuil, M. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. Science of the Total Environment 393(1), 84-95.

Taubes, G. (2008). The Bacteria fight back. Science 321(5887), 256-361.

taz. (2010). Mehr Medikamentenrückstände in Flüssen. taz - die tageszeitung, 24.8.2010.

Teerlink, J., Martínez-Hernández, V., Higgins, C. P. und Drewes, J. E. (2012). Removal of trace organic chemicals in onsite wastewater soil treatment units: A laboratory experiment. Water Research 46(16), 5174-5184.

Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32(11), 3245-3260.

Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. Trac-Trends in Analytical Chemistry 20(8), 419-434.

Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H. J., Gulde, B. H., Preuss, G., Wilme, U. und Seibert, N. Z. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. Environmental Science & Technology 36(17), 3855-3863.

Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B. und Andersen, H. R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. Chemosphere 66(5), 894-904.

Ternes, T. A. und Joss, A. (Hg.) (2006). Human Pharmaceuticals, Hormones and Frgrances. The challange of micropollutants in urban water management. ISBN: 1843390930. London New York, IWA Publishing.

Thaler, S. (2011). Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Politischer Workshop der DWA in Berlin. Tagungsbericht. Vom Wasser 109(2), 56-61.

TheNewYorkTimes. (1945). Penicillin's Finder Assays Its Future: Sir Alexander Fleming Says Improved Dosage Method Is Needed to Extend Use. The New York Times, 26. Juni 1945.

Toräng, L. und Nyholm, N. (2005). Biodegradation rates in adapted surface water can be assessed following a preadaptation period with semi-continuous operation. Chemosphere 61(1), 1-10.

Touraud, E., Roig, B., Sumpter, J. P. und Coetsier, C. (2011). Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? International Journal of Hygiene and Environmental Health 214(6), 437-441.

Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Rexing, D. J. und Snyder, S. A. (2006). Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry. Chemosphere 65(11), 1990-1998.

TrinkwV (2011). Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 3. Mai 2011 (BGBl.Teil I Nr. 21 S. 748). Verordnung der Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland.

Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Sirtori, C. und Fernández-Alba, A. R. (2009). Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. Chemosphere 77(10), 1292-1298.

Tseng, S.-H., Lee, C.-M., Lin, T.-Y., Chang, S.-C. und Chang, F.-Y. (2011). Emergence and spread of multi-drug resistant organisms: Think globally and act locally. Journal of Microbiology, Immunology and Infection 44(3), 157-165.

Tšertova, N., Kisand, A., Tammert, H. und Kisand, V. (2011). Low seasonal variability in community composition of sediment bacteria in large and shallow lake. Environmental Microbiology Reports 3(2), 270-277.

Tufenkji, N., Ryan, J. N. und Elimelech, M. (2002). The promise of bank filtration. Environmental Science & Technology 36(21), 422A-428A.

Turki, Y., Mehri, I., Cherif, H., Najjari, A., Ben Aissa, R., Hassen, A. und Ouzari, H. (2012). Epidemiology and antibiotic resistance of Salmonella enterica Serovar Kentucky isolates from Tunisia: The new emergent multi-drug resistant serotype. Food Research International 45(2), 925-930.

UBA (2003). Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsblatt 46(3), 249-251.

UBA. (2012). Schmerzmittel belasten deutsche Gewässer. Jährlich mehrere hundert Tonnen an Arzneimitteln im Abwasser. Presseinformation Nr. 07/2012 des Umweltbundesamtes, 08.02.2012.

Underwood, J. C., Harvey, R. W., Metge, D. W., Repert, D. A., Baumgartner, L. K., Smith, R. L., Roane, T. M. und Barber, L. B. (2011). Effects of the Antimicrobial Sulfamethoxazole on Groundwater Bacterial Enrichment. Environmental Science & Technology 45(7), 3096-3101.

Valcárcel, Y., Alonso, S. G., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A. und Catalá, M. (2011). Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. Chemosphere 84(10), 1336-1348.

van der Ven, A. J. A. M., Vree, T. B., van Ewijk-Beneken Kolmer, E. W. J., Koopmans, P. P. und van der Meer, J. W. M. (1995). Urinary recovery and kinetics of sulphamethoxazole and its metabolites in HIV-seropositive patients and healthy volunteers after a single oral dose of sulphamethoxazole. British Journal of Clinical Pharmacology 39, 621-625.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M. und Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. Science of the Total Environment 429, 123-155.

Versteegh, A. (2007). Pharmaceuticals in drinking water sources: occurence, effectiveness of 'future' regulation and policy measures. Micropol & Ecohazard, 17.-20.6.2007, Frankfurt/Main.

Verstraeten, I. M., Fetterman, G. S., Meyer, M. T., Bullen, T. und Sebree, S. K. (2005). Use of tracers and isotopes to evaluate vulnerability of water in domestic wells to septic waste. Ground Water Monitoring & Remediation 25(2), 107-117.

von der Weiden, S. (2009). Betablocker im Badesee. Berliner Zeitung, 3.4.2009.

Vulliet, E., Cren-Olive, C. und Grenier-Loustalot, M. F. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. Environmental Chemistry Letters.

Waiser, M. J., Tumber, V. und Holm, J. (2011). Effluent-dominated streams. Part 1: Presence and effects of excess nitrogen and phosphorus in Wascana Creek, Saskatchewan, Canada. Environmental Toxicology and Chemistry 30(2), 496-507.

Watkinson, A. J., Murby, E. J. und Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. Water Research 41(18), 4164-4176.

Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W. und Costanzo, S. D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. Science of the Total Environment 407(8), 2711-2723

Wei, R., Ge, F., Huang, S., Chen, M. und Wang, R. (2011). Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. Chemosphere 82(10), 1408-1414.

Weiss, W. J., Bouwer, E. J., Ball, W. P., O'Melia, C. R., Lechevallier, M. W., Arora, H. und Speth, T. F. (2003). Riverbank filtration - fate of DBP precursors and selected microorganisms. Journal American Water Works Association 95(10), 68-81.

Wellens, H. (1984). Zur Bestimmung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit. Vom Wasser 63, 191-198.

Wennmalm, Å. (2011). Pharmaceuticals: Environmental Effects. In: Jerome, O. Nriagu (Hg.): Encyclopedia of Environmental Health. ISBN: 978-0-444-52272-6. Burlington, Elsevier. 462-471.

Westendorf, W. (Hg.) (1999). Handbuch der altägyptischen Medizin. 1. Band. ISBN: 9004113207. Leiden, Boston, Köln, Brill.

WHO (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. Genf, World Health Organization (WHO).

Wichmann, K., Schlinke, C. und Marschke, M. (2006). Changes in DOC fractions in the flow regime of a riverbank filtration system. In: Gimbel, R.; Graham, N.J.D.; Collins, M. R. (Hg.): Recent Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes. Kapitel 69. ISBN: 9781843391203. London, IWA Publishing. 547-551.

Wiese, B., Orilikowski, D., Hülshoff, I. und Grützmacher, G. (2009). Removal of 38 Organic Water Constituents by Bank Filtration in Berlin. A Comprehensive Analysis of NASRI Data. Project acronym: IC-NASRI. Zwischenbericht. Department "Sustainable Use and Conservation of Groundwater Resources". Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin.

Wiese, B., Massmann, G., Jekel, M., Heberer, T., Dünnbier, U., Orlikowski, D. und Grützmacher, G. (2011). Removal kinetics of organic compounds and sum parameters under field conditions for managed aquifer recharge. Water Research 45(16), 4939-4950.

Willems, A. und de Vos, P. (2006). Comamonas. In: Dworkin, Martin; Falkow, Stanley; Rosenberg, Eugene; Schleifer, Karl-Heinz; Stackebrandt, Erko (Hg.): The Prokaryotes. Band 5, Kapitel 3.2.7. ISBN: 0-387-25495-1. New York, Springer. 723-736.

Wilson, J. T., McNabb, J. F., Cochran, J. W., Wang, T. H., Tomson, M. B. und Bedient, P. B. (1985). Biodegradation of chemicals in the subsurface environment: Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in ground water. Environmental Toxicology and Chemistry 4(6), 721-726.

Witte, W. (1998). Medical Consequences of Antibiotic Use in Agriculture. Science 279(5353), 996-997.

Wols, B. A. und Hofman-Caris, C. H. M. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. Water Research 46(9), 2815-2827.

Wormser, G. P., Keusch, G. T. und Heel, R. C. (1982). Co-Trimoxazole (Trimethoprim-Sulfamethoxazole) - an Updated Review of Its Anti-Bacterial Activity and Clinical Efficacy. Drugs 24(6), 459-518.

Wu, C. X., Spongberg, A. L. und Witter, J. D. (2009). Sorption and biodegradation of selected antibiotics in biosolids. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 44(5), 454-461.

Wu, D., Pan, B., Wu, M., Peng, H., Zhang, D. und Xing, B. (2012). Coadsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes. Science of the Total Environment 427–428, 247-252.

Wunder, D. B., Bosscher, V. A., Cok, R. C. und Hozalski, R. M. (2011). Sorption of antibiotics to biofilm. Water Research 45(6), 2270-2280.

Wurm, C. und Radke, M. (2010). In-situ Experimente zum photolytischen Abbau von Arzneimittelwirkstoffen. Tagungsband Wasser 2010 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 10.-12.5.2010, Bayreuth.

Xu, B., Mao, D., Luo, Y. und Xu, L. (2011). Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river. Bioresource Technology 102(14), 7069-7076.

Xu, W. H., Zhang, G., Li, X. D., Zou, S. C., Li, P., Hu, Z. H. und Li, J. (2007). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. Water Research 41(19), 4526-4534.

Yang, S.-F., Lin, C.-F., Yu-Chen Lin, A. und Andy Hong, P.-K. (2011a). Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. Water Research 45(11), 3389-3397.

Yang, S.-F., Lin, C.-F., Wu, C.-J., Ng, K.-K., Yu-Chen Lin, A. und Andy Hong, P.-K. (2012). Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge – Sorption and biodegradation. Water Research 46(4), 1301-1308.

Yang, S. W., Cha, J. und Carlson, K. (2004). Quantitative determination of trace concentrations of tetracycline and sulfonamide antibiotics in surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/ion trap tandem mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry 18(18), 2131-2145.

Yang, S. W., Cha, J. M. und Carlson, K. (2005). Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electro spray ionization tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1097(1-2), 40-53.

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S. und Singer, P. C. (2011b). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. Water Research 45(16), 5218-5228.

Yargeau, V., Lopata, A. und Metcalfe, C. (2007). Pharmaceuticals in the Yamaska River, Quebec, Canada. Water Quality Research Journal of Canada 42(4), 231-239.

Ye, Z. Q., Weinberg, H. S. und Meyer, M. T. (2007). Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. Analytical Chemistry 79(3), 1135-1144.

Ying, G. G., Liu, F., Yang, J. F., Zhou, L. J., Tao, R., Wang, L., Zhang, L. J. und Peng, P. A. (2010). Dissipation of sulfamethoxazole, trimethoprim and tylosin in a soil under aerobic and anoxic conditions. Environmental Chemistry 7(4), 370-376.

Yu, L., Fink, G., Wintgens, T., Melin, T. und Ternes, T. A. (2009). Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. Water Research 43(4), 951-960.

Zhang, X.-X., Zhang, T. und Fang, H. (2009). Antibiotic resistance genes in water environment. Applied Microbiology and Biotechnology 82(3), 397-414.

Zheng, S. L., Qiu, X. Y., Chen, B., Yu, X. G., Liu, Z. H., Zhong, G. P., Li, H. Y., Chen, M., Sun, G. D., Huang, H., Yu, W. W. und Freestone, D. (2011). Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: Source, distribution and bacterial resistance. Chemosphere 84(11), 1677-1685.

Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Yang, J.-F., Wang, L., Yang, B. und Liu, S. (2011). Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China. Environmental Pollution 159(7), 1877-1885.

Zhou, W. und Moore, D. E. (1994). Photochemical Decomposition of Sulfamethoxazole. International Journal of Pharmaceutics 110(1), 55-63.

Ziegler, D. (2001). Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlins. Dissertation Fakultät III: Prozesswissenschaften. TU Berlin.

Ziegler, D. und Jekel, M. (2001). Verhalten gelöster organischer Verbindungen bei der Uferfiltration mit Abwassereinfluß in Berlin. Vom Wasser 96, 1-14.

Zippel, M., Hannappel, S., Duscher, K., Scheytt, T. und Müller, B. (2010). Mathematische Simulation des Eintrages von Arzneimitteln aus Oberflächengewässern in das Grundwasser durch Uferfiltration. Texte 14/2010. Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau.

Zou, S., Xu, W., Zhang, R., Tang, J., Chen, Y. und Zhang, G. (2011). Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. Environmental Pollution 159(10), 2913-2920.

Zuccato, E., Castiglioni, S. und Fanelli, R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. Journal of Hazardous Materials 122(3), 205-209.

ANHANG

A VORGEHENSWEISE BEI DER DATENAUSWERTUNG UND FEHLERBETRACHTUNG

Bei Mehrfachbestimmungen und bei mehrfacher Probenahme zu einem Messzeitpunkt wurden die erhaltenen Messdaten gemittelt und als Mittelwert mit Standardabweichung dargestellt.

Bei Daten die einer Langzeitbetrachtung unterliegen (und damit Grundlage für die erstellten Grafiken über Fließstrecke und Verweilzeit sind), erfolgte die Auswertung über den Median, welcher in Verbindung mit der mittleren absoluten Abweichung angegeben wird.

Den Abbildungen zur SMX- und DOC-Entfernung (vgl. Abbildung 25 bis Abbildung 28, Abbildung 30 und Abbildung 36 bis Abbildung 39) liegen nur bis zur Umschaltung der Säulen in seriellen Betrieb (vgl. Anhang B) parallele Experimente zugrunde. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse parallel betriebener Säulen bis zur Umschaltung ist aber von der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auszugehen (vgl. Abbildung 25 bis Abbildung 28). Ab der Umstellung auf seriellen Betrieb enthalten die genannten Diagramme entsprechend keine Fehlerbalken mehr für die Standardabweichung der Messdaten paralleler Säulen.

Zur besseren Übersicht wurde bei den im Säulenprofil abgebildeten Median-Daten (Kapitel 4) i.d.R. auf die Darstellung der mittleren absoluten Abweichung in Form von Fehlerbalken verzichtet. Die Werte können den zugehörigen Tabellen im Anhang E entnommen werden.

B BETRIEBSPARAMETER DER LABORSÄULEN

Für weiterführende Untersuchungen wurden zur Verlängerung der Fließstrecke im Langzeit-Säulensystem einige bereits eingefahrene Säulen benötigt. Deshalb wurden zuvor parallel betriebene Säulen verwendet und mit anderen in Reihe geschaltet. Folglich sind ab diesen Zeitpunkten alle Säulenexperimente als Einzelexperiment angelegt und es wurde auf Kontrollansätze verzichtet. So wurde ab dem 11. Betriebsmonat Säule B hinter Säule C und ab Betriebsmonat 24 Säule A1 in Reihe mit A2, D1 hinter D2 und Säule E an den Ausgang von Säule F geschaltet, so dass jeweils 4 m lange Säulenpassagen entstanden (siehe auch Abbildung 18). Ab Betriebsmonat 38 erfolgte die Verlängerung der anoxischen Säulenschaltung D2-D1 auf 6 m indem die zuvor aerob beschickte Säule A1 vorangeschaltet wurde. Einen Überblick über die Betriebsparameter und die Schaltung der verschiedenen Säulen im Langzeitsystem geben Tabelle 22 und Abbildung 54 im Anschluss.

Tabelle 22: Betriebsparameter der Laborsäulen zur Untersuchung der SMX-Entfernung

SMX_0 [µg/L]	Redox	Zeit [Monate]	Säule	Schaltung	Länge	BDOC	Bemerkungen
0,25	aerob	0-23	A1, A2	parallel	2 m		
		0-56	A2	einzeln			
		24-37	A2-A1	hintereinander	4 m		
0,25	anoxisch	0-23	D1, D2	parallel	2 m		
		24-37	D2-D1	hintereinander	4 m		
		38-56	A1-D2-D1	hintereinander	6 m		Säule A1 zuvor aerob beschickt, + Stärke
4	aerob	0-11	B, C	parallel	2 m	vollst.	
		12-37	B	hinter C, erneute SMX-Dosierung		red.	
			C	(vor B)		vollst.	
2	aerob	38-41	B	hinter C, erneute SMX-Dosierung	2 m	red.	Reduktion auf SMX_0 = 2 µg/L (zuvor 4)
			C	(vor B)	2 m	vollst.	
0,25	aerob	42-56	B	hinter C, erneute SMX-Dosierung	2 m	red.	Reduktion auf SMX_0 = 0,25 µg/L (zuvor 2)
			C	(vor B)	2 m	vollst.	
4	anoxisch	0-23	E	einzeln	2 m	vollst.	
4	anaerob	24-31	E	hinter F	2 m	red.	
		0-31	F	ab M. 24 vor E	2 m	vollst.	+ Stärke

vollst. = Beschickung mit Seewasser inklusive vollständigem BDOC

red. = Beschickung mit Seewasser welches bereits eine vorangeschaltete Säule passiert hat und dessen BDOC-Gehalt daher deutlich reduziert ist

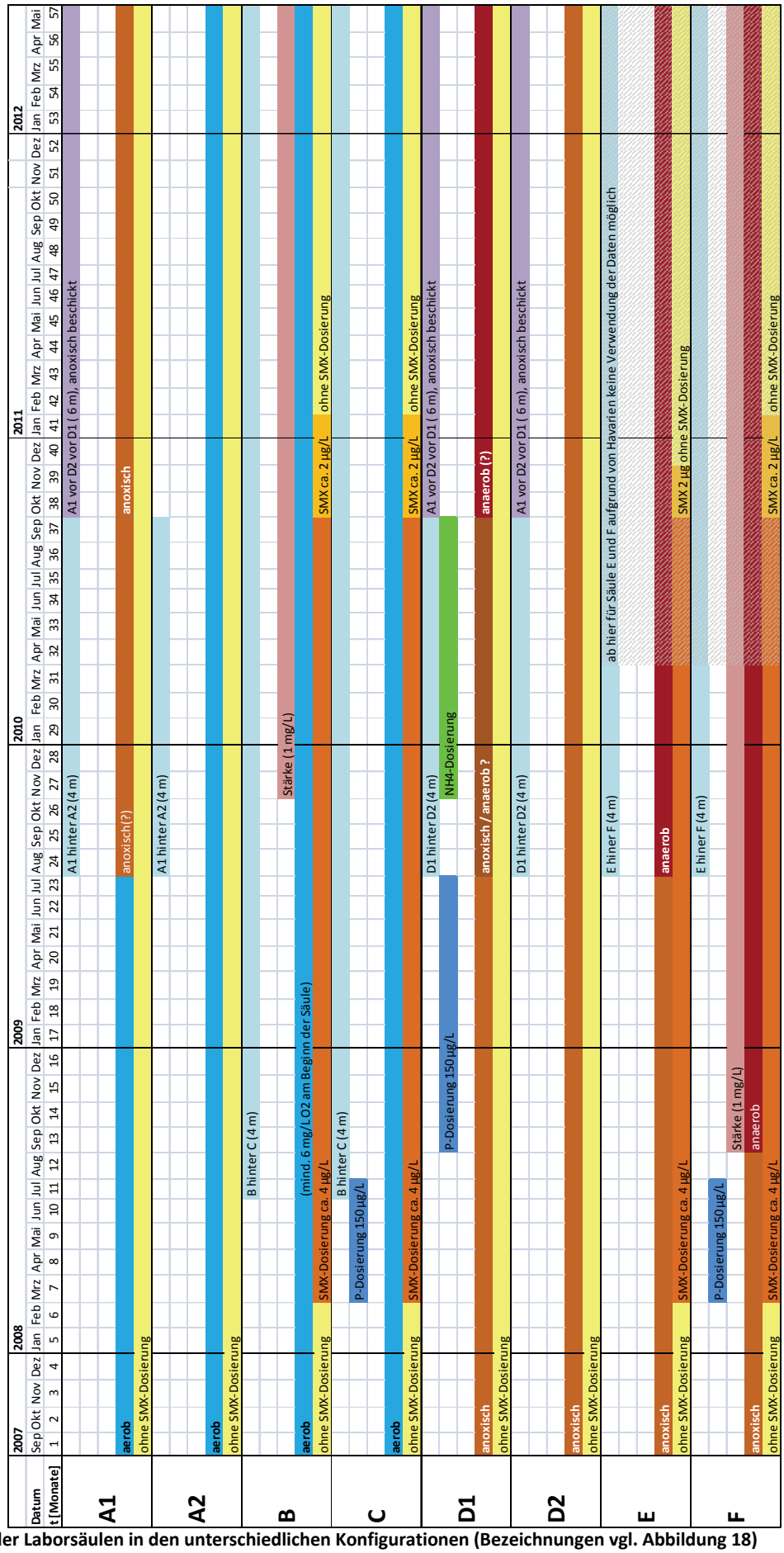

Abbildung 54: Betrieb der Laborsäulen in den unterschiedlichen Konfigurationen (Bezeichnungen vgl. Abbildung 18)

C ANALYTIK

C.1 Sulfamethoxazol (SMX) mittels LC-MS/MS

Die Spurenanalytik zur Quantifizierung von Sulfamethoxazol erfolgte nach Festphasenextraktion (SPE, vgl. 3.8) mittels HPLC-MS/MS gemäß vorgeschlagener Methoden von Hartig und Jekel (2001b), Reemtsma und Quintana (2006) sowie in Anlehnung an Ternes (2001).

Die Chromatographie wurde mit einem HP 1100 (Agilent, Böblingen, D) HPLC-System durchgeführt. Verwendung fanden dabei eine C18-Säule (3 µm, 50 x 2 mm Luna) sowie eine Vorsäule (C18, 4 x 20 mm, beide Phenomenex, Aschaffenburg, D) zur Abtrennung der Matrix. Die Trennung erfolgte bei 30 °C und einem Fluss von 0,25 mL/min mit einem Wasser (A) / Methanol (B)-Gradienten, jeweils mit 0,5 % (v/v) Ameisensäure (HCOOH) auf einen pH von 2,4 bzw. 3,9 eingestellt. Die Elution begann mit 35 % B, wurde innerhalb von 5 min auf 60 % erhöht und schließlich innerhalb von 1 min wieder auf 35 % vermindert. Es folgte eine Equilibrierungsphase mit 35 % B. Das Injektionsvolumen war 20 µL.

Zur Detektion der Analyten (SMX und SMX-D_4) ist das HPLC-System mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Quattro LC aus dem Hause Micromass (Manchester, UK) gekoppelt, das mit einem orthogonalen Z-Spray Interface für die Elektrospray-Ionisation (ESI) ausgerüstet ist. Gemessen wurde im positiven Ionenmodus. Als Trocknungs- und Zerstäubergas wurde Stickstoff verwendet, bereitgestellt durch einen Stickstoffgenerator (Whatman, Maidstone, UK). Als Kollisionsgas wurde Argon (Reinheit: 5,0, Messer-Griesheim) bei einem Druck von $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Kollisionszelle eingesetzt. Die Quelle arbeitete bei einer Temperatur von 120 °C und mit einem Trocknungsgasfluss von 890 $L \cdot h^{-1}$ sowie einem Zerstäubergasfluss von 85 $L \cdot h^{-1}$. Die Desolvatisierungstemperatur betrug 280 °C. Die Kapillarspannung wurde auf 3,5 kV eingestellt.

Anfang 2010 wurde ein neueres LC-MS/MS-Gerät aus dem Hause Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA / USA) getestet und im weiteren Verlauf für die Analysen eingesetzt. Verwendet wurde ein Thermo Scientific TSQ Vantage, welches im EQuan-Modus, d.h. mit einer online-Anreicherung, betrieben wurde. Aus diesem Grunde konnte auf eine vorangehende Anreicherung mittels Festphasen-Extraktion verzichtet werden.

Im neuen System wurde zunächst 1 mL der Probe innerhalb 1,25 min in eine Probenschleife injiziert und schließlich mittels Eluent A (H_2O, 1 % MeOH, 0,1 % HCOOH) auf die EQuan-Anreicherungssäule (Hypersil Gold aQ 20x2,1 12 µm, Thermo (Waltham, MA / USA)) gepumpt. Mit einem Volumenstrom von 200 µL/min wurde nun mit einem LC-Gradienten eluiert. Dieser startete mit 90 % A und 10 % D (MeOH), wurde innerhalb von 10 min auf 20 % A und 80 % D gefahren, was 1 min gehalten wurde. Schließlich wurde innerhalb 1 min auf Startbedingungen zurückgefahren und das System für 4 min equilibriert. Die Chromatographie erfolgte über eine C18-Säule Hypersil Gold Phenyl 50x2,1 mm 3 µm (ebenfalls Thermo). Die angereicherte und chromatographisch getrennte Probe strömte über

die Kapillare ins Massenspektrometer, in dem neben der Detektion von SMX und internem Standard auch die von Acetyl-SMX im positiven Elektrospray-Modus (ESI+) erfolgte. Als Trocknungs- und Zerstäubergas wurde ebenfalls Stickstoff und als Kollisionsgas Argon (s.o.) verwendet. Der Druck in der Kollisionszelle lag bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Quellentemperatur belief sich bei einem Gasfluss von 20 $L \cdot h^{-1}$ auf 250 °C. Desolvatisierungstemperatur und Kapillarspannung betrugen 325 °C bzw. 3 kV.

Die SMX- sowie SMX-D_4-Töchter verließen die Trennsäule im Thermo-System Methode nach einer Retentionszeit von 5,8 Minuten, jene von Acetyl-SMX nach 6,8 Minuten, während SMX im Agilent-System nach 1,8 Minuten eluierte.

Sulfamethoxazol wurde im MRM-Modus mittels zweier Massenübergänge, m/z 254>156 und m/z 254>108 bestimmt, deren Peakflächen-Verhältnis bei 0,45 (108/156) lag. Der isotopenmarkierte interne Standard SMX-D_4 wurde anhand der Übergänge m/z 258>160 und m/z 258>112 identifiziert.

Eine Zusammenstellung der Masse/Ladungs-Verhältnisse für die Quantifizierung des Analyten und des internen Standards sowie die verwendeten Kollisionsenergien und die Retentionszeiten für beide Geräte finden sich in Tabelle 23 und Tabelle 24.

Tabelle 23: Masse/Ladungs-Verhältnisse sowie Kollisionsenergien (CE) der analysierten Töchter im Agilent/Micromass-LC-MS/MS-System

Analyt	Übergang	CE [eV]
SMX	254,3 > 108,3	18
	254,3 > 156,2	18
SMX-D_4	258,3 > 112,3	20
	258,3 > 160,2	20

Tabelle 24: Masse/Ladungs-Verhältnisse sowie Kollisionsenergien (CE) der analysierten Töchter im Thermo-LC-MS/MS-System

Analyt	Übergang	CE [eV]
SMX	254 > 108	27
	254 > 156	16
SMX-D_4	258 > 112	16
	258 > 160	16
Ac-SMX	296 > 134	16
	296 > 198	16

Ein Vergleich der beiden eingesetzten Geräte anhand von einigen Stichproben zeigte eine ausgesprochen gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Messung der in Tabelle 25 dargestellten Stichproben mit beiden Systemen führte zu einer medianen Standardabweichung von 14,8 ng/L zwischen beiden Verfahren, was bei den untersuchten Proben einer prozentualen Abweichung von 16 % entspricht.

Tabelle 25: Vergleich der Messergebnisse der beiden verwendeten Analyse-Systeme anhand von Stichproben. Angegeben sind der jeweilige Messwert sowie die Standardabweichung zwischen den beiden Systemen.

Probe	Messwert [ng/L] Agilent/Micromass	Messwert [ng/L] Thermo	Standardabweichung [ng/L]
1-0 04.07.11	84,5	70,3	10
1-A 08.07.11	87,2	60,6	18,8
1-B 11.07.11	61,5	79,5	12,7
1-C 14.07.11	85,9	83,9	1,5
1-E 18.07.11	106,4	85,4	14,9
2-0 04.07.11	110,9	102,6	5,9
2-A 08.07.11	41,6	18,8	16,1
2-B 11.07.11	47,6	26,8	14,7
2-C 14.07.11	48,2	23	17,9
2-E 18.07.11	49,5	10,7	27,4
3-0 19.07.11	121,7	98,5	16,4
3-A 22.07.11	97,6	66,9	21,7
3-B 26.07.11	79,1	68,8	7,3
3-C 29.07.11	70,5	59,2	8,0
3-E 02.08.11	72,7	65,1	5,3
4-0 04.07.11	83,5	117,2	23,8
4-A 08.07.11	63,4	150,8	61,9
4-B 11.07.11	57,5	33,1	17,2
4-C 14.07.11	45,2	8,6	25,9
4-E 18.07.11	40,1	12,8	19,3
5-0 19.07.11	351,9	316,9	24,8
5-A 22.07.11	357,3	334,8	15,9
5-B 26.07.11	301,8	307,	3,7
5-C 29.07.11	678,7	290,3	274,6
5-E 02.08.11	238,3	248,5	7,2
6-0 04.07.11	188,2	156,6	22,4
6-A 08.07.11	187,2	141,5	32,3
6-B 11.07.11	191,3	153,7	26,6
6-C 14.07.11	160,7	169,3	6,1
6-E 18.07.11	219,3	192,6	18,9
7-0 04.08.11	42,3	15,5	18,9
7-A 08.08.11	32,5	24,4	5,7
7-B 11.08.11	28,1	17,2	7,7
7-C 15.08.11	33,3	35,9	1,9
7-E 18.08.11	39	31,5	5,3
8-0 19.07.11	82	82,4	0,3
8-A 22.07.11	77	66,9	7,1
8-B 26.07.11	62,4	55,7	4,7
8-C 29.07.11	55,9	49,6	4,5
8-E 02.08.11	61,6	51,8	6,9
	mediane Standardweichung		**14,8**

Eine externe Kalibrierung wurde mit Standards in ultrareinem Wasser im Bereich 25 bis 1250 ng/L (Agilent/Micromass) bzw. 1 bis 2000 ng/L (Thermo) durchgeführt. Über die Wiederfindungsraten des internen Standards SMX-D_4, welcher den Proben vor der SPE zugegeben wurde (vgl. 3.8),

wurden alle Ergebnisse korrigiert. So wurde im Agilent/Micromass-System eine Wiederfindungsrate zwischen 70 und 120 % und eine Bestimmungsgrenze (S/N = 10) von 25 ng/L erreicht. Im Thermo-System lag die Wiederfindungsrate bei 80 bis 120 % und bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3 wurde eine Bestimmungsgrenze von 1 ng/L erreicht. Die Quantifizierung erfolgte im System Agilent-Micromass für SMX und SMX-D_4 jeweils über die Peakflächen beider Massenübergänge; verwendet wurde die Software Masslynx (Waters, Milford, MA / USA). Auf dem neueren System von ThermoFisher fand die Software XCalibur (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA / USA) Anwendung und die Auswertung erfolgte über die Peakflächenverhältnisse.

Die Teilung einiger Proben vor Durchführung der Festphasenextraktion und erneute Aufdotierung mit internem Standard führte zu deutlich voneinander abweichenden Wiederfindungsraten für SMX-D_4. Dies zeigt, dass beim Einsatz der Festphasenextraktion ein größerer Fehler auftrat als er bei der Messung durch Matrixeffekte verursacht wurde. Durch die Dotierung mit internem Standard und die Berücksichtigung der Wiederfindungsraten wurden jedoch sämtliche Fehler in den in Anhang E aufgelisteten Messwerten für Sulfamethoxazol bereits berücksichtigt. Auch für die Quantifizierung von Ac-SMX wurde mit den Wiederfindungsraten des deuterierten SMX gearbeitet.

C.2 Quantifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Zur Bestimmung des Summenparameters DOC wurde ein highTOCII der Firma Elementar Analysensysteme (Hanau, D) eingesetzt. Im Gerät wird zunächst der hauptsächlich aus Hydrogencarbonat bestehende anorganische Kohlenstoff mittels Salzsäure zu CO_2 umgewandelt und aus den Proben ausgestrippt. Dieser Anteil wird als TIC (Total Inorganic Carbon) über einen IR-Detektor quantifiziert. Die verbleibende Probe wird erhitzt und in eine Quarzpatrone eingespritzt, die zur Reinigung der Probe mit Aluminiumoxidwolle gefüllt ist. Im Anschluss erreicht die Probe den Ofen, in welchem sie auf über 1000 °C erhitzt und unter Anwesenheit von Ceroxid vollständig katalytisch oxidiert wird. Die Bestimmung des DOC erfolgt über die Detektion des entstandenen CO_2 nach Trocknung und Entfernung von Halogen-Ionen (insbesondere Chlorid) durch Silberwolle im IR-Detektor. Die Standardabweichung gibt der Hersteller mit etwa 5 % bei 5 mg/L DOC an.

C.3 Erweiterte DOC-Charakterisierung: LC-OCD

Die erweiterte Charakterisierung des gelösten organischen Kohlenstoffs erfolgte mittels Größenausschlusschromatographie nach dem LC-OCD-Prinzip (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection, DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe, Abbildung 55) entsprechend der Methode von Huber und Frimmel (1996). Dabei werden die organischen Wasserinhaltsstoffe nach ihrer Molekülgröße aufgetrennt und die einzelnen Fraktionen können differenziert betrachtet und quantifiziert werden. Abbildung 56 zeigt ein LC-OCD-Chromatogramm Von Tegeler-See-Wasser und macht anschaulich klar, wie die einzelnen Fraktionen der Organik in Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks (Huminstoffhydrolysate), niedermolekulare Säuren und neutral-amphiphile Stoffe unterschieden werden können.

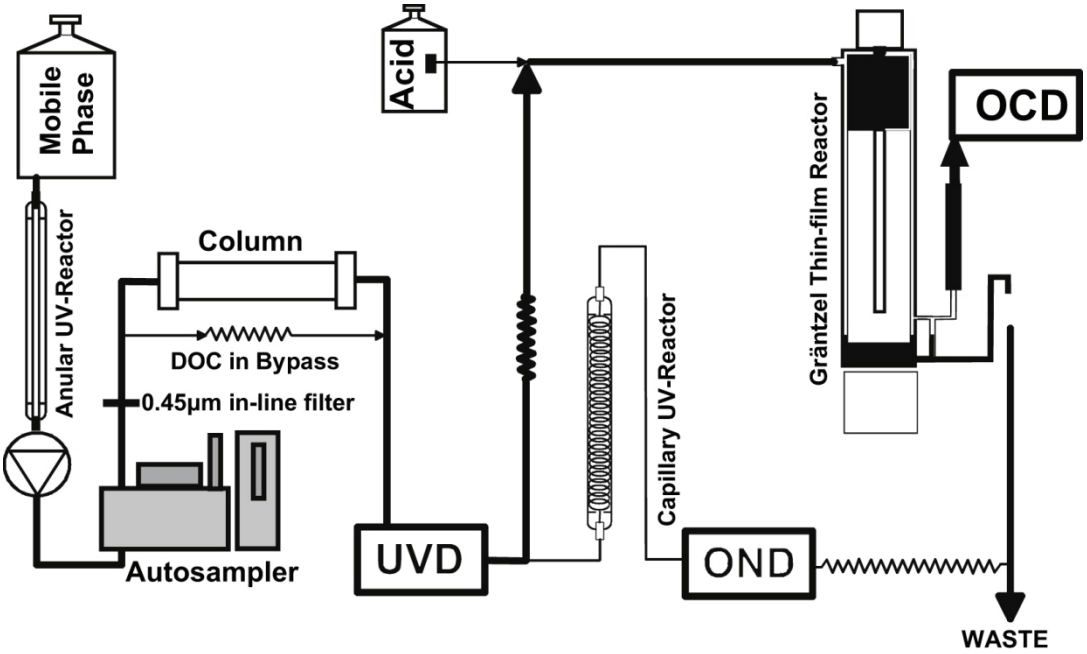

Abbildung 55: Fließschema des LC-OCD-Systems (Huber et al. 2011)

Die Trennung der Wasserinhaltsstoffe erfolgt durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) in einer mit Toyopearl Gel HW 50 S gefüllten Säule (Tosoh Bioscience, Stuttgart). Dabei liegt die Größenausschlussgrenze bei 105 g/mol. Die organischen Substanzen werden durch Infrarot-Detektion (Well-Chrom K 200 UV-detector, Knauer, Berlin) des entstandenen CO_2 bei einer Wellenlänge von 4,257 µm nach Oxidation mittels Dünnfilmreaktor nach A. Gräntzel detektiert (Huber und Frimmel 1996). Als zweite Messsignalreihe werden die Ergebnisse der ebenfalls durchgeführten UV-Messung der wässrigen Proben ausgegeben.

Der Parameter TOC wird in der LC-OCD über eine so genannte Bypass-Messung detektiert. Dazu wird die Probe erst hinter der Chromatographie-Säule eingespritzt. Der gesamte TOC wird zu CO_2 oxidiert und mittels Infrarot-Licht detektiert.

Es erfolgte die Messung aller Säulenproben im Zeitraum der Betriebsmonate 11 bis 52 mittels LC-OCD. Zuvor und danach wurden nur stichprobenartig Messungen vorgenommen. Alle Proben wurden in Verdünnung mit Reinstwasser (1:3) gemessen. Die quantitative Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe von MATLAB R2012a. Über diese Software wurden die Peaks der Detektion des organischen Kohlenstoffs integriert und so aus den Peakflächen der einzelnen Fraktionen bzw. des Bypass-Peaks über die durchgeführte Kalibrierung des Gerätes der OC-Gehalt quantifiziert. Die Kalibrierung der Detektoren erfolgte mit Kaliumhydrogenphtalat-Standards mit 0,1 bis 5 mg/L C. Die Molekülmassen-Kalibrierung wurde mit Lösungen von IHSS Fulvin- sowie Huminsäure mit jeweils 2 mg/L C durchgeführt. Die Kalibrierungen führten zu einem Faktor von 0,313, mit dem die gefundenen Peakflächen in mg/L C umgerechnet wurden.

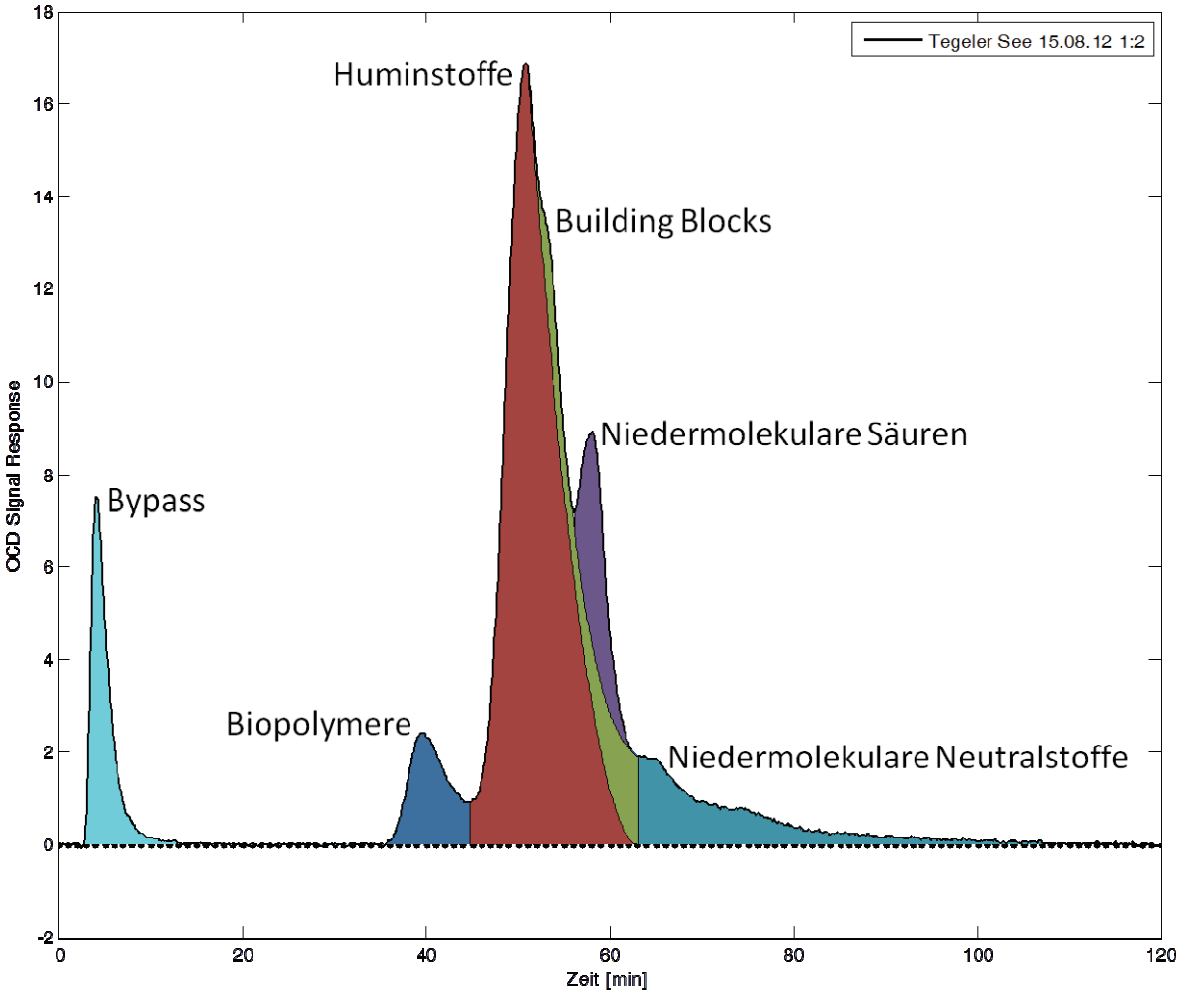

Abbildung 56: OC-Signal der LC-OCD für die Messung von Tegeler-See-Wasser und Bezeichnung der typischen Fraktionen (erstellt mit MATLAB)

C.4 UV-Absorption und Gelbfärbung (SAK_{254} und SAK_{436})

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) gibt die Schwächung des Lichts einer bestimmten Wellenlänge bei Durchgang durch eine Probe an und wird in 1/m angegeben. Von besonderem Interesse ist der SAK bei 254 nm (SAK_{254}), da bei dieser Wellenlänge die π-Elektronensysteme aromatischer Wasserinhaltsstoffe absorbieren. Als weiteres Charakteristikum wurde hier die Absorption bei 436 nm (SAK_{436}) herangezogen, die chromophore funktionelle Gruppen kennzeichnet, die für aquatische Huminstoffe natürlicher Gewässer typisch sind (Gelbfärbung). Für die Analyse wurde ein Zweistrahlphotometer Lambda 12 aus dem Hause Perkin Elmer (Waltham, MA/US) mit 1 cm Quarzglasküvetten, in denen alle Proben in der Regel unverdünnt gegen voll entsalztes Wasser als Referenz gemessen wurden, eingesetzt. Es erfolgte eine Dreifachbestimmung aller Proben nach Nullabgleich.

C.5 Nitrat-Stickstoff-, Nitrit-Stickstoff und Phosphat-Phosphor-Quantifizierung: Fließinjektionsanalyse

Die Konzentrationen an Nitrit- und Nitrat-Strickstoff sowie Phosphat-Phosphor als ortho-Phosphat wurden aus der über einen Cellulose-Acetat-Filter der Porenweite 0,45 µm filtrierten Probe bestimmt. Die Messung erfolgte mittels Fließinjektionsanalyse (FIA) mit dem Gerät FIAstar 5000 (Foss Tecator, Rellingen) nach DIN EN ISO 13395 und DIN EN ISO 15681 Teil 1. Ein definiertes Volumen der zu analysierenden Probe wird in eine Trägerlösung injiziert und zur Methodenkassette transportiert. Hier werden, je nach zu analysierendem Stoff, bestimmte Reagenzien zugegeben. Mit diesen reagiert die Probe chemisch unter Ausbildung einer charakteristischen Färbung. Die Detektion der mittels spezifischer Reagenzien gebildeten Farbkomplexe erfolgte photometrisch. Durch eine simultane Referenzmessung werden Grundrauschen und Matrixeffekte kompensiert. Der Messwert wird als Mittelwert aus drei Messungen gebildet. Die Kalibrierung erfolgt extern mit Standardlösungen. Die Parameter der einzelnen Analysen sowie die verwendeten Reagenzien sind Tabelle 26 zu entnehmen.

Tabelle 26: Parameter der FIA-Messungen

	NO_2-N	**NO_3-N**	**PO_4-P**
Injektionszeit [s]	30	20	30
Füllzeit [s]	40	40	40
Messzeit [s]	70	60	70
Volumen der Probenschlaufe [µL]	400	40	400
Reagenzien	destilliertes Wasser Ammoniumchloridpuffer saure Sulphanilamidlsg. N-(1-Naphtyl)ethylendiamin-dihydrochlorid-Lösung		saure Ammonium-molybdatlösung saure Zinn(II)-chloridlösung
Bestimmungsgrenze [µg/L]	5	100	10
Nachweisgrenze [µg/L]	0,1	0,5	0,5
λ Messfilter [nm]	540	540	720
λ Referenzfilter [nm]	720	720	1000
Kalibrierbereich [mg/L]	0,005 – 0,1 0,1 - 2	0,1 - 5	0,01 – 0,7 0,1 - 5

C.6 Sulfat- und Chlorid-Analytik mittels Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie wurde eingesetzt, um die Anionen Sulfat und Chlorid zu quantifizieren. Das eingesetzte System, Ionenchromatograph AS50 der Firma Dionex (Idstein, D), besteht im Wesentlichen aus Autosampler, Gradientenpumpe (GP40), Trennsäule (IonPac AG 11 RFIC 4x50 mm Guard) und Leitfähigkeitsdetektor (CD20). Die injizierte Probe wird ins Trennsystem befördert, das

die stationäre Phase, hier ein Latex-Anionentauscher, enthält. Durch unterschiedliche Affinität der Probenkomponenten zur stationären Phase erfolgt eine chromatographische Auftrennung. Die verwendete mobile Phase war Natriumhydrogenkarbonat ($NaHCO_3$). Als Detektor diente eine Leitfähigkeitsmesszelle, vor die ein Suppressor geschaltet war, der die Grundleitfähigkeit der mobilen Phase verringert und so die Empfindlichkeit der Messung erhöht.

Die Kalibrierung erfolgte sowohl für Sulfat als auch für Chlorid im Bereich 1 bis 20 mg/L. Proben mit höheren Konzentrationen wurden in Verdünnung bis zu 1:10 gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Dionex PeakNet System.

C.7 Eisen- und Mangan-Quantifizierung mittels Atomabsorbtions-spektroskopie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie wurde im Rahmen der Dissertation zur Quantifizierung des gelösten Eisens und Mangans eingesetzt. Verwendung fand ein Flammen-Atomabsorptionsspektrometer GBC 906 mit Flammen-Sampler FS3000 der Firma GBC Scientific Equipment PTY (Braeside, AU) sowie neben einem SpectrAA-400 mit Graphitrohr-Technik GTA-96 der Firma Varian (Palo Alto, CA/USA) auch ein PerkinElmer PinAAcle 900Z mit Graphitrohr (Waltham, MA/USA). Das Messprinzip beruht auf der Atomisierung der in der Probe enthaltenen Metalle und der Messung der durch diese Atome verursachten Absorption von monochromatischem Licht. In diesem Fall wurde das Licht eines Eisen-Strahlers sowie eines Mangan-Strahler verwendet, da die zu messenden Atome bei den ausgesendeten Wellenlängen von 248,33 nm und 279,48 nm absorbieren. Bei den hier eingesetzten Verfahren können Eisenionen im Messbereich von 10 bis 50 µg/L und Manganionen im Bereich 2 bis 25 µg/L detektiert werden.

C.8 pH, Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial, Sauerstoff

Die Messung des pH-Wertes sowie der Temperatur der Proben erfolgte mit einem Microprozessor-pH-Meter pH 537 (WTW, Weilheim, D) mit einer Einstab-Ag/AgCl-Semtix-Elektrode nach DIN 38404 C5 bei Raumtemperatur. Das Gerät wurde regelmäßig mit technischen Kalibrierlösungen (pH 4,01; pH 7,00; pH 10) der Firma WTW kalibriert.

Die Messung der Leitfähigkeit im Tracer-Experiment (vgl. 3.4.1) erfolgte in einer Durchflussmesszelle am Säulenablauf und wurde mit dem Conductivity Meter LF 340 der Firma WTW (Weilheim) bei der Temperatur der Umgebung und des Mediums von 11 ±1 °C durchgeführt.

Die Bestimmung des Redoxpotenzials sowie des Gehalts an gelöstem Sauerstoff erfolgte in regelmäßigen Abständen bei den Probenahmen in Durchflussmesszellen (Abbildung 57), da eine Messung nach der langen Probenahme aufgrund der erheblichen Kontaktzeit mit der Raumluft und damit veränderten Wasserzusammensetzung nicht mehr sinnvoll gewesen wäre.

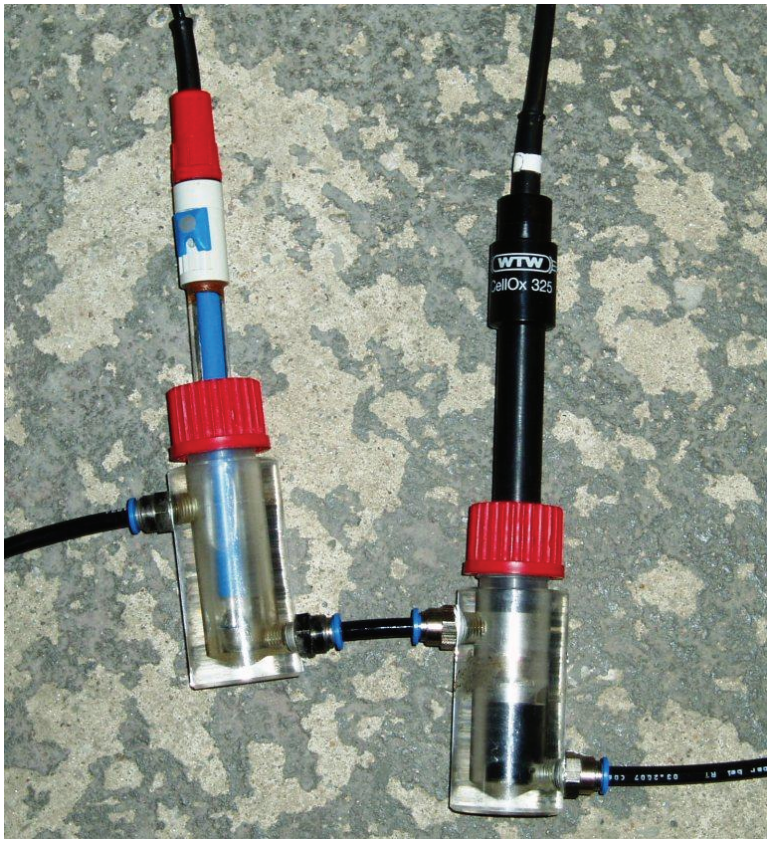

Abbildung 57: Durchflussmesszellen zur Aufnahme von Redox- und Sauerstoffmesswerten an den Laborsäulen. Rechts unten: Eintritt des Wassers aus der Probenahmestelle an der Säule, links oben: Ablauf zum Auffangen des Wassers für weitere Analysen

Zur Bestimmung des Redoxpotenzials, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode, wurde zunächst die Redoxspannung mit einem Microprozessor-pH-Meter pH 525 mit SenTix ORP Platinelektrode mit einem Silber/Silberchlorid-Referenzsystem der Firma WTW (Weilheim, D) erfasst. Die gemessenen Potentiale wurden auf die Standardwasserstoffelektrode umgerechnet, wozu vom Messwert die der Temperatur von 11 ±1 °C entsprechende Spannung der Silber/Silberchloridelektrode gegenüber der Standardwasserstoffelektrode von 217 mV subtrahiert wurde. Da alle Messungen bei einem gleichen pH-Wert um 7 durchgeführt wurden, kann auf die Umrechnung auf E_7-Werte verzichtet werden. Insbesondere bei den anoxischen Proben nahm das Einstellen des Gleichgewichtes längere Zeit in Anspruch.

Gelöster Sauerstoff wurde mit den Sauerstoffmessgeräten Oxi 325 und Oxi 340i der Firma WTW (Weilheim) analysiert. Bei der eingesetzten Sauerstoffelektrode handelt es sich um eine Membran bedeckte Sonde nach Clark, welche den Partialdruck von Sauerstoff im Wasser misst. Die Messung erfolgte im Durchfluss, so dass eine hinreichende Anströmgeschwindigkeit der Sonde sichergestellt war. Dies ist erforderlich da beim eingesetzten Verfahren molekularer Sauerstoff diffusiv die Membran der Sonde passiert und schließlich zu Hydroxid reduziert wird.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs auch mit einem optischen Messgerät mit Temperaturkompensation der Firma PreSens (Regensburg) erfasst. Das eingesetzte Fibox 3 arbeitet mit einem polymeren Lichtleiterkabel mit 2 mm Durchmesser, auf dessen Ende sich eine lichtempfindliche Sensorfolie befindet. Das Messprinzip des

Sauerstoffsensors beruht auf der Detektion der Abschwächung der Lumineszenz der in der Sensorfolie enthalten Leuchtstoff-Moleküle, die in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff auftritt. Das vom Messgerät ausgesandte Licht führt zur Überführung der Leuchtstoff-Moleküle in einen angeregten Zustand. Die aufgenommene Energie wird in Abwesenheit von Sauerstoff bei Rückkehr in den Grundzustand lediglich wieder emittiert, was als Lumineszenz bezeichnet wird. Diese Lumineszenz wird bei Anwesenheit von Sauerstoff in Abhängigkeit von der O_2-Konzentration abgeschwächt, da die aufgenommene Energie durch Kollision mit Sauerstoffmolekülen auf diese übertragen wird. Je höher die Sauerstoffkonzentration, desto geringer ist damit die Lumineszenz und die Dauer derselben. Durch Detektion der Lumineszenzdauer wird die Messung nicht durch die Trübung oder andere Wasserinhaltsstoffe abgefälscht. Die Kalibrierung erfolgt mit einer sauerstofffreien sowie einer sauerstoffgesättigten Lösung. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,015 mg/L mit einer Abweichung von ± 1,5 %

D ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Tabelle 27: In Grundwasser aufgetretene pharmazeutische Wirkstoffe mit maximal gefundener Konzentration (Literaturauswertung)

Wirkstoff	max. Konzentration [ng/L]	Land	Quellen
1,7-Dimethylxanthin	300	USA	Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008, Barnes et al 2008
Acetaminophen	380	USA	Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008, Barnes et al 2008
Amidotrizoesäure	1400	Deutschland, Schweiz	Sacher et al. 2001, BLAC 2003, McArdell et al. 2007
Amoxizillin	100	Deutschland	BLAC 2003
Anhydroerythromycin	750	Deutschland, USA	Sacher et al. 2001, BLAC 2003, Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008 Heberer et al. 2008
Azithromycin	29	USA	Focazio et al. 2008
Bezafibrat	990 100	Deutschland Niederlande	BLAC 2003 Versteegh 2007
Bisoprolol	240	Deutschland	BLAC 2003
Carbamazepin	900	Deutschland, Niederlande, USA	Sacher et al. 2001, BLAC 2003, Godfrey et al. 2007, Versteegh 2007 , Focazio et al. 2008,
Ciprofloxacin	50	USA	Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008
Clarithromycin	43	Deutschland	BLAC 2003, Heberer et al. 2008
Clofibrinsäure	58	Deutschland USA	Stan et al. 1994, Stan und Heberer 1997, BLAC 2003, Versteegh 2007
Codein	80	USA	Verstraeten et al. 2005
Dehydronifedipin	20	USA	Focazio et al. 2008, Barnes et al 2008
Diazepam	50	Deutschland	BLAC 2003
Diclofenac	590	Deutschland Niederlande	Sacher et al. 2001, BLAC 2003, Versteegh 2007
Diltiazem	28	USA	Barnes et al 2008
Dimethylaminophenazon	1500	Deutschland	BLAC 2003
Diphenhydramin	23	USA	Focazio et al. 2008
Enrofloxacin	50	USA	Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008
Fenofibrinsäure	598 100	Deutschland Niederlande	BLAC 2003, Versteegh 2007

Wirkstoff	max. Konzentration [ng/L]	Land	Quellen
Fluoxetin	56	USA	Barnes et al 2008
Ibuprofen	170 3110	Deutschland USA	BLAC 2003, Verstraeten et al. 2005, Barnes et al 2008, Focazio et al. 2008
Indometacin	140	Deutschland	BLAC 2003
Iohexol	57	Niederlande	Versteegh 2007
Iopamidol	880	Deutschland	Sacher et al. 2001, BLAC 2003
Ketoprofen	61	Deutschland	BLAC 2003
Lincomycin	320	USA	Barnes et al 2008
Metoprolol	140	Deutschland	BLAC 2003
Naproxen	140	Deutschland	BLAC 2003
Phenazon	25 520 29	Deutschland Niederlande	Sacher et al. 2001, BLAC 2003, Versteegh 2007
Propranolol	96	Deutschland	BLAC 2003
Propyphenazon	1200	Deutschland	BLAC 2003
Roxithromycin	34	Deutschland	BLAC 2003, Heberer et al. 2008
Sarafloxacin	50	USA	Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008
Sotalol	560	Deutschland	Sacher et al. 2001, BLAC 2003
Sulfamethazin	160 360	Deutschland USA	Hirsch et al. 1999, Barnes et al 2008
Sulfamethoxazol	1110 470	Deutschland USA	Hirsch et al. 1999, Barnes et al 2008 und zahlreiche andere (siehe Abbildung 14)
Tetracyclin	90	USA	Karthikeyan und Meyer 2006
Trimethoprim	23 580	Deutschland USA	BLAC 2003, Verstraeten et al. 2005, Focazio et al. 2008

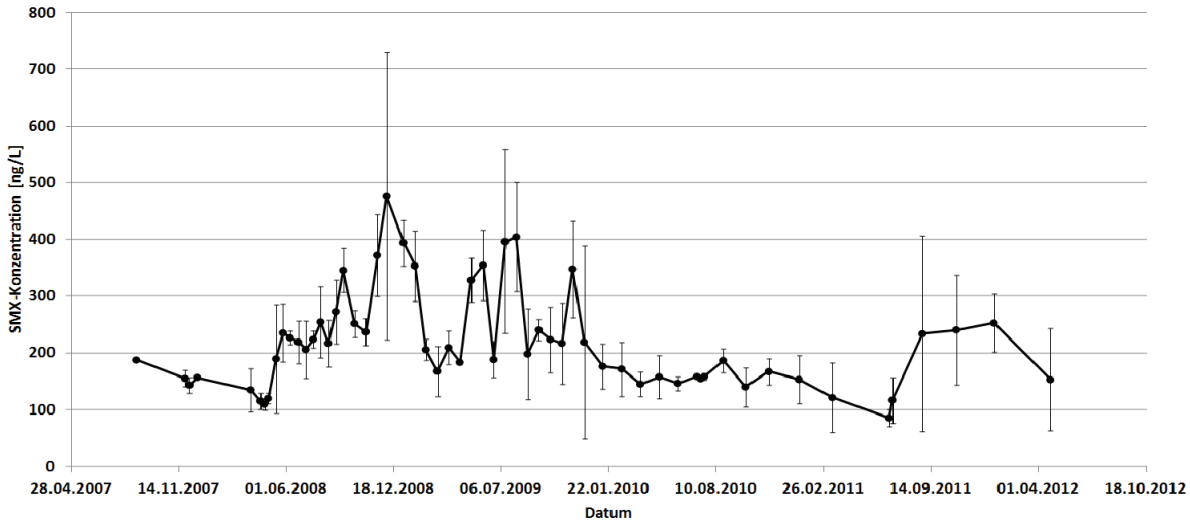

Abbildung 58: Verlauf der SMX-Konzentration im Wasser des Tegeler Sees über den Versuchszeitraum (Mittelwerte mit Standardabweichungen aus jeweils 4 Beprobungen je Datum mit n = 1-17 Messungen)

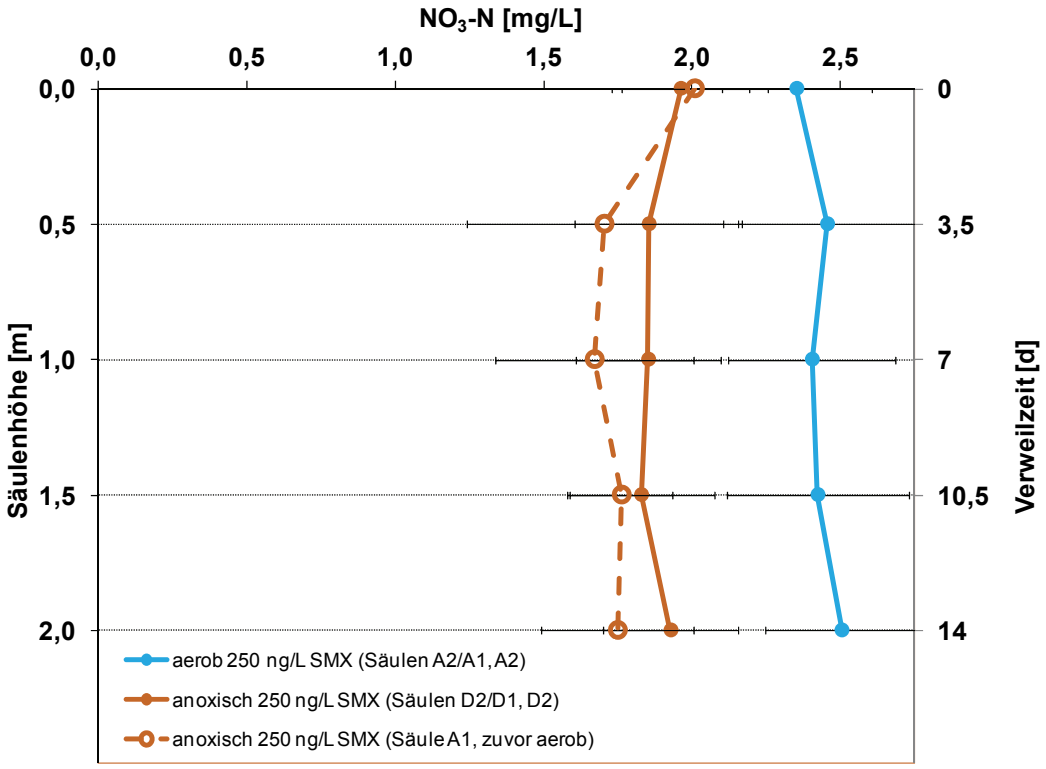

Abbildung 59: Vergleich des Verlaufs der Nitratstickstoff-Konzentration über der Säulenlänge in aeroben (n = 63-81) und anoxischen (n = 57-71) Laborsäulen (Betriebsmonat 7,5-37) mit dem Verlauf in einer zuvor aerob beschickten, anoxischen Säule (n = 4-6, Betriebsmonat 38-56)

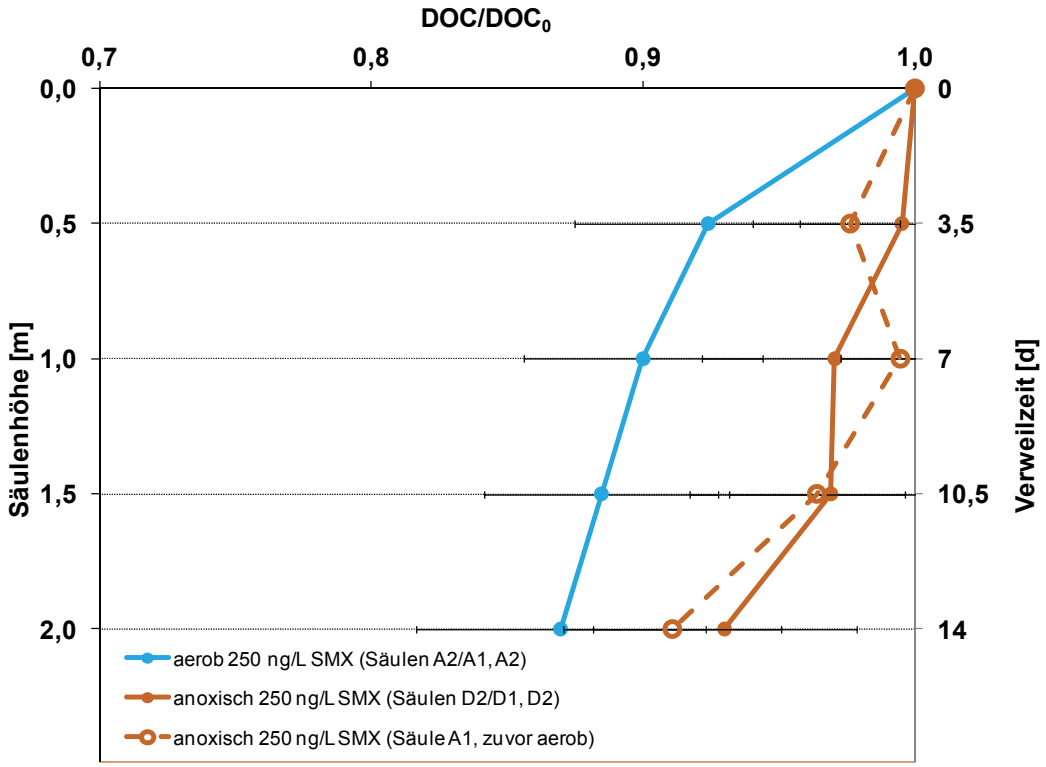

Abbildung 60: Vergleich des Verlaufs der relativen DOC-Konzentration über der Säulenlänge in aeroben (n = 58-70) und anoxischen (n = 57-67) Laborsäulen (Betriebsmonat 7,5-37) mit dem Verlauf in einer zuvor aerob beschickten, anoxischen Säule (n = 3-7, Betriebsmonat 38-56)

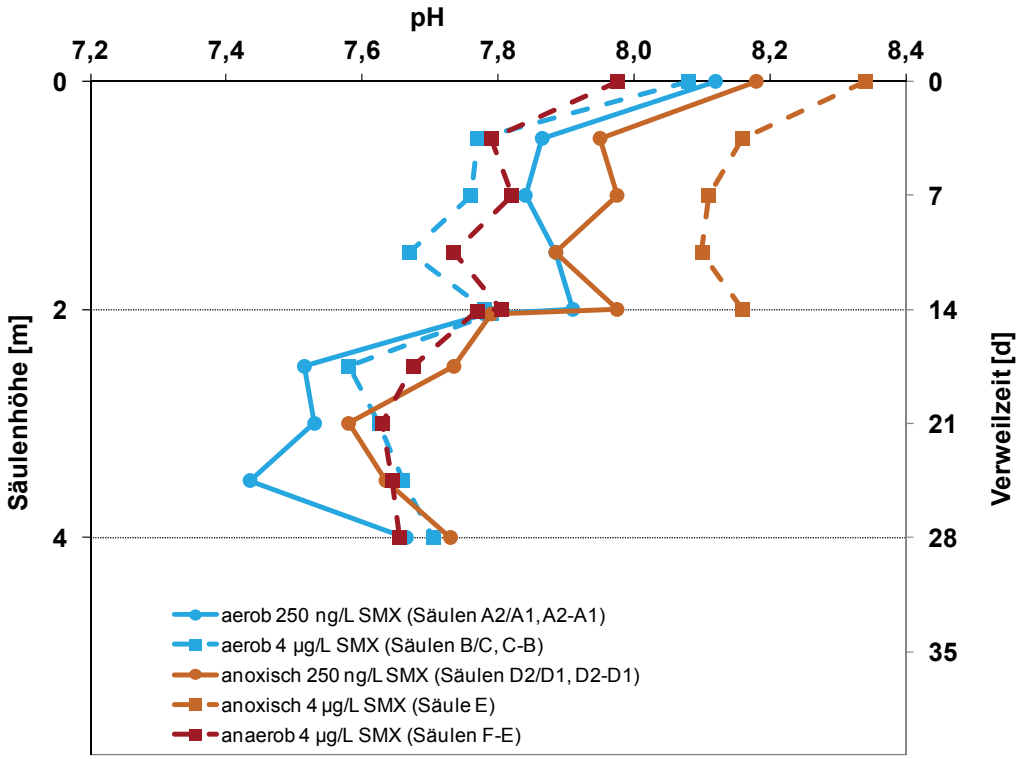

Abbildung 61: pH-Verlauf über der Säulenlänge (Betriebsmonat 7,5-56: aerob 250 ng/L 0-2 m: n = 66-80, 2,04-4 m: n = 12-14; aerob 4 µg/L: n = 36-62; anoxisch 250 ng/L 0-2 m: n = 68-79, 2,04-4 m: n = 22. Betriebsmonat 7,5-23: anoxisch 4 µg/L, n = 27. Betriebsmonat 7,5-29: anaerob 4 µg/L 0-2 m: n = 42-53, 2,04-4 m: n = 19-24)

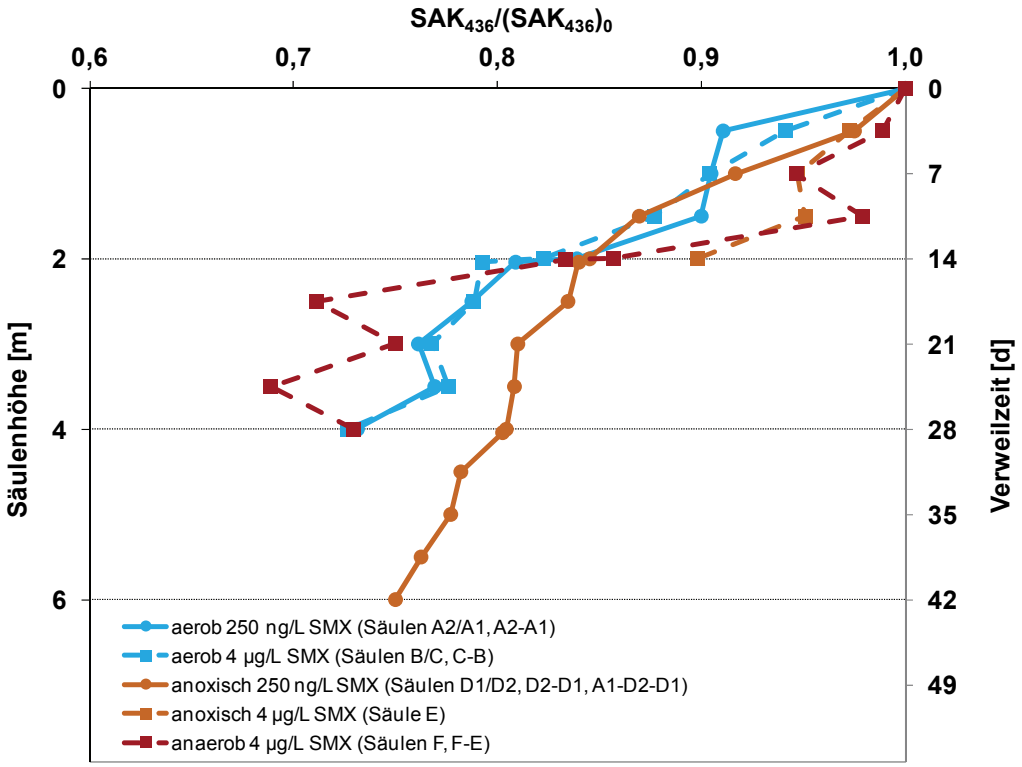

Abbildung 62: Relative Licht-Absorption bei 436 nm (SAK_{436}) über der Säulenlänge (Betriebsmonat12-56: aerob 250 ng/L 0-2 m: n = 45-60, 2,04-4 m: n = 10-12; aerob 4 µg/L: n = 29-62; anoxisch 250 ng/L 0-2 m: n = 46-78, 2,04-4 m: n = 14-19, 4,04-6 m: n = 3-5; Betriebsmonat 12-23: anoxisch 4 µg/L: n = 24-27; Betriebsmonat 12-29: anaerob 4 µg/L 0-2 m: n = 21-24, 2,04-4 m: n = 3-7)

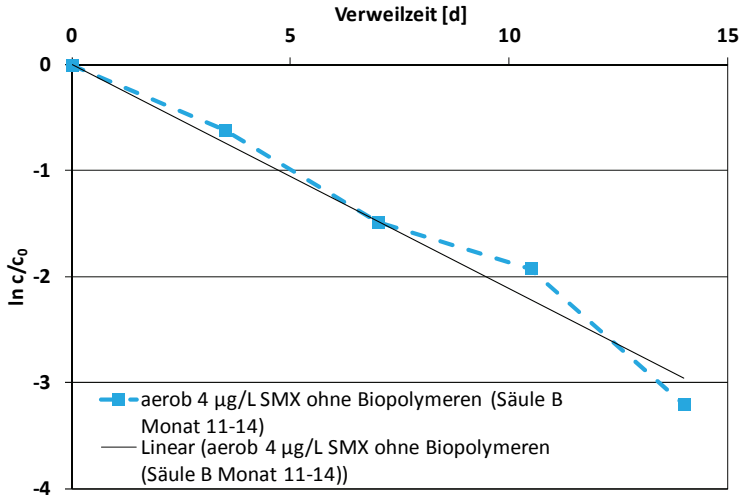

Abbildung 63: Experimentelle Daten der verbleibenden SMX-Konzentration in der aeroben Säule B in Betriebsmonat 11-14 (erste 3 Monate in Reihenschaltung hinter Säule C) mit aufdotierter SMX-Konzentration sowie lineare Regression zur Modellierung der Kinetik. Darstellung von ln c/c_0 zur Berechnung der Kinetik 1. Ordnung.

E MESSWERTE

Im Folgenden werden sämtliche Messwerte, auf denen Tabellen, Abbildungen und Aussagen in den Kapiteln 3 - 8 beruhen in Tabellenform dargestellt.

Bei den angegebenen Werten für DOC, SAK_{254} und SAK_{436}, sowie Konzentrationen von Nitrat-Stickstoff, Phosphat-Phosphor, Chlorid und Sulfat handelt es sich um Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen. Für SMX werden Mittelwerte aus 1 bis 10 Messungen angegeben.

E.1 Parameter Tegeler-See-Wasser

Die Charakterisierung des Tegeler-See-Wassers erfolgte über die Analyse dieses Wassers an den Zuläufen der Laborsäulen. Tabelle 28 gibt die gemessenen Werte für pH, DOC, SAK_{254}, SAK_{436}, und Leitfähigkeit sowie die Konzentrationen von Nitrat-Stickstoff, Phosphat-Phosphor, Chlorid, Sulfat und SMX an, die jeweils in den Zuläufen der undotierten Säulen gemessen wurden. Redox beeinflusste Parameter werden zur Charakterisierung des Seewassers nur für die Messungen im Zulauf der aeroben Säulen angegeben. Entsprechend sind zu jedem Datum eine Anzahl (n) von 1 bis 4 Messwerten (je nach Anzahl der ausgewerteten Säulenzuläufe) angegeben.

Aufgrund der deutlich geringeren Anzahl der erfassten Werte für die Eisen- und die Mangan-Konzentration werden diese in einer gesonderten Tabelle 29 dargestellt.

Die Messwerte für den gelösten Sauerstoff wurden jeweils direkt bei Befüllung der Vorratsbehälter mit Seewasser erfasst und werden zu den entsprechenden Daten zugeordnet in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 28: Messwerte der erfassten Parameter des Tegeler-See-Wassers

Laufzeit	Datum	pH	DOC	SAK_{254}	SAK_{436}	Leitf.	NO_3^--N	PO_4^{3-}-P	Cl^-	SO_4^{2-}	SMX
[Monate]			[mg/L]	[1/m]	[1/m]	[µS/cm]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[ng/L]
3,5	26.11.07										138,8
											163,28
3,8	04.12.07										125,35
											152,53
4,2	18.12.07										156,90
7,5	27.03.08	8,45	9,17	20,80	0,69	308	2,24	7,69			91,52
		8,14	9,79	20,98	0,65	344	2,28	3,03			114,74
		9,26	9,44	20,94	0,72	214		29,62			164,20
		9,17	9,92	20,95	0,72	224		27,78			133,67
8,1	14.04.08	8,15	8,89	20,93	0,69	228	2,16	8,59			97,42
		8,04	9,17	20,99	0,70	252	2,16	3,89			
		8,39	8,62	21,28	0,73	215		7,87			
		8,34	8,61	21,36	0,69	222		5,96			124,44
8,3	21.04.08	8,11		20,79	0,72	203	2,26	8,88			
		8,09		20,79	0,68	198	2,26	6,04			108,94
		8,43		21,05	0,76	188		5,31			
		8,33		21,04	0,74	208		7,72			
8,5	28.04.08	8,02	9,50	20,93	0,71	249	2,37	0,00			113,94
		8,19	9,30	20,86	0,71	255	2,36	0,00			125,55
		8,2	9,20	21,45	0,75	237		3,87			
		8,24	9,30	0,22	0,76	247		4,84			123,68
9,1	13.05.08	8,17	8,50	21,27	0,81	236	2,03	19,44			351,92
		8,19	8,50	21,36	0,80	234	2,03	16,99			
		8,35	8,50	22,13	0,77	220		25,77			
		8,4	8,80	22,21	0,82	218		32,93			
9,5	26.05.08	8,26	8,95	20,75	0,64	374	1,95	19,96			286,92
		8,2	8,82	20,77	0,66	360	1,96	20,04			255,08
		8,53	8,90	21,17	0,76	324		23,52			245,85
		8,49	8,89	21,00	0,70	341		28,43			
9,9	08.06.08	8,04	8,90	20,34	0,69	252	2,53	2,33			
		8,07	8,80	20,19	0,62	267	2,50	2,87			
		8,45	9,10	21,07	0,61	256		2,85			218,79
		8,44	9,10	21,92	1,06	324		2,43			244,61
10,4	23.06.08	8,15	8,70	20,73	0,65	288	2,25	9,04			
		8,04	8,80	20,49	0,63	298	2,31	6,44			
		8,29	8,60	20,12	0,66	235		11,46			252,20
		8,14	8,50	19,89	0,63	242		13,63			228,92
10,9	07.07.08	8,25	9,75	19,70	0,57	281	2,25	6,58			
		8,36	9,68	19,60	0,55	310	2,05	6,68			318,03
		8,45	9,29	18,98	0,56	281		7,32			214,59
		8,46	9,34	18,87	0,55	266		8,60			
11,3	21.07.08	8,32	8,80	20,11	0,57	237	2,29	2,24			
		8,31	8,70	19,95	0,59	238	2,35	2,20			
		8,4	8,70	19,89	0,55	190		2,00			
		8,46	9,50	20,58	0,99	191		4,70			
11,8	04.08.08	8,31	8,58	17,92	0,53	241	2,61	9,21			294,18
		8,21	8,49	18,03	0,63	274	2,61	9,06			291,80
		8,45	8,49	17,90	0,52	184		13,16			
		8,47	8,48	17,81	0,51	203		12,82			251,00
12,3	18.08.08	8,37	8,22	18,00	0,53	137	2,58	13,86			

Laufzeit	Datum	pH	DOC	SAK_{254}	SAK_{436}	Leitf.	NO_3^--N	PO_4^{3-}-P	Cl^-	SO_4^{2-}	SMX
[Monate]			[mg/L]	[1/m]	[1/m]	[µS/cm]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[ng/L]
		8,39	8,40	18,10	0,59	130	2,51	10,88			
		8,58	8,20	18,72	0,58	117		18,07			219,59
		8,58	8,20	18,60	0,55	141		18,15			209,57
12,7	01.09.08	8,13	8,00	17,34	0,44	273	2,04	7,45			
		8,21	7,93	17,33	0,54	283	2,23	7,70			279,95
		8,37	7,98	17,22	0,40	227		7,92			350,83
		8,33	7,94	17,18	0,41	228		7,55			208,94
13,1	15.09.08	8,35	8,39	17,56	0,57	330	2,19	7,75			
		8,35	9,18	17,71	0,57	328	2,14	7,71			371,93
		8,45	7,54	16,95	0,53	288		7,54			
		8,56	7,75	17,08	0,54	300		7,53			335,25
13,8	06.10.08	7,87	8,05	16,27	0,56	324	2,28	12,74			
		8,14	7,87	16,34	0,54	277	2,24	11,65			259,62
		8,45	8,08	16,45	0,59	292		14,56			238,57
		8,49	7,85	16,15	0,57	291		74,78			305,34
14,5	27.10.08	7,35	7,47	16,83	0,52	396	2,15	33,60			214,27
		7,25	7,62	16,93	0,53	403	2,13	31,77			262,65
		7,58	7,29	16,68	0,50	395		30,99			255,11
		7,79	7,46	16,06	0,47	386		133,48			225,61
15,2	17.11.08	7,35	7,47	16,83	0,52	396	2,15	33,60			
		7,25	7,62	16,93	0,53	403	2,13	31,77			
		7,58	7,29	16,68	0,50	395		30,99			483,74
		7,79	7,46	16,06	0,47	386		133,48			
15,8	05.12.08	7,46	7,62	16,91	0,62		2,23	40,12			402,08
		8,07	7,83	16,78	0,52	386	2,28	36,01			430,33
		8,48	7,60	16,91	0,53	381		41,53			378,93
		8,35	7,40	16,42	0,51	379		98,60			416,30
16,8	05.01.09	8,09	8,30	18,07	0,67	184	2,41	26,45			368,82
		8,17	8,20	17,92	0,68	188	2,44	25,48			450,14
		8,63	8,05	17,50	0,66	181		54,94			400,46
		8,76	8,03	17,46	0,61	184		55,28			385,77
17,5	26.01.09	7,94	7,80	17,87	0,57	178	2,59	28,85			
		8,02	8,10	17,76	0,57	170	2,57	19,52			
		8,51	7,90	17,96	0,59	181		32,86			
		8,41	7,80	17,38	0,57	182		84,24			344,53
18,2	16.02.09	7,61	8,00	18,16	0,63	184	2,58	35,54			194,98
		7,78	8,00	17,74	0,62	190	2,46	31,87			194,85
		8,11	7,80	17,52	0,63	194		32,65			210,19
		8,03	7,50	16,92	0,60	192		97,30			223,38
18,9	09.03.09	7,86	8,10	17,78	0,62	220	1,77	11,36			147,86
		7,42	8,40	17,85	0,62	230	1,83	11,50			
		8,03	8,00	17,96	0,63	220		8,10			190,63
		7,92	8,02	17,67	0,60	212		15,90			
19,6	30.03.09	8,18	7,90	18,41	0,60	210	2,36	11,56			
		8,08	7,80	18,17	0,59	222	2,46	12,12			
		7,92	7,50	17,37	0,63	224		16,55			255,79
		8,05	7,50	16,98	0,55	221		52,30			
20,3	20.04.09	8,05	7,81	17,88	0,55	162	2,57	25,31			
		7,89	8,04	17,83	0,56	171	2,49	23,96			
		8,18	7,16	17,22	0,52	151		36,17			
		8,26	6,92	16,63	0,49	142		97,57			
21	11.05.09	8,27	9,30	17,36	0,34	208	2,89	2,98			309,40

Laufzeit	Datum	pH	DOC	SAK_{254}	SAK_{436}	Leitf.	NO_3^--N	PO_4^{3-}-P	Cl^-	SO_4^{2-}	SMX
[Monate]			[mg/L]	[1/m]	[1/m]	[µS/cm]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[ng/L]
		7,6	9,30	17,75	0,48	209	3,03	7,72			347,45
		8,03	8,40	16,02	0,30	249		16,75			314,33
		8,09	9,10	15,54	0,29	210		85,12			421,67
21,7	02.06.09	8,19	7,50	17,50	0,55	249	2,52	11,68			338,04
		8,2	7,20	17,51	0,55	204	2,55	10,77			391,80
		8,03	7,00	16,25	0,48	198		15,22			337,57
		8	6,80	15,56	0,46	195		94,53			397,79
22,4	22.06.09	8,21	7,55	18,20	0,57	237	2,75	32,79			
		8,11	7,63	18,19	0,57	210	2,85	28,21			
		8,07	6,92	16,29	0,56	222		48,79			
		7,9	6,95	15,73	0,50	231		76,57			
23,1	13.07.09	8,17	7,40	16,44	0,52		2,57	4,43			340,31
		8,07	7,50	16,58	0,55		2,72	3,53			359,28
		7,85	7,00	15,26	0,57			7,15			
		7,86	7,00	14,64	0,52			72,69			
23,7	03.08.09	7,96	7,30	16,38	0,52		2,54	8,92			411,76
		7,7	6,80	14,93	0,46			10,32			473,92
24,4	24.08.09	8,39	7,55	17,07	0,57		2,12	30,16			239,76
		8,17	7,13	15,23	0,49			43,05			196,12
25,1	14.09.09	8,17	7,20	16,37	0,60		2,00	5,85	64,00	111,41	244,46
		8,18	6,80	15,17	0,55			5,92	55,11	97,03	
25,8	05.10.09	8,58	7,68	15,79			2,35	19,27	79,52	138,53	260,60
		8,19	6,94	13,15	-0,19			18,04	72,75	125,07	
26,5	27.10.09	7,65	7,45	16,07	0,50		2,32	14,89	76,19	130,93	265,82
		7,97	6,88	14,61	0,41			15,78	65,51	112,37	
27,2	16.11.09	7,54	7,22	16,07	0,56		2,37	16,10	67,55	117,39	307,22
		7,78	6,71	14,24	0,52			24,96	57,05	98,80	320,99
27,9	07.12.09	7,42	7,25	16,33	0,59		2,40	17,02	70,74	121,34	324,39
		8,08	6,75	14,20	0,46			25,12	64,45	109,64	310,03
29	11.01.10	7,7	7,71	16,56	0,67		1,91	11,17	65,98	115,52	203,47
		7,78	7,04	15,24	0,64			28,53	59,41	104,18	195,46
30,1	15.02.10	7,24	7,47	17,13	0,51		2,00		72,53	133,24	205,55
		18,2	7,18	16,61	0,52				65,68	121,69	
31,4	22.03.10	7,6	7,40	17,49	0,57		2,01	33,98	70,43	129,89	162,53
		7,67	7,17	16,67	0,58			40,98	59,12	110,95	136,49
32,5	26.04.10	7,71	8,27	19,47	0,69		2,37	29,90	70,77	124,44	
		8,59	8,00	17,76	0,63			29,66	61,90	105,01	
33,7	31.05.10	7,42	8,34	19,39	0,59		2,03	15,16	62,24	112,73	160,44
		7,69	8,14	17,40	0,49			12,85	49,77	93,03	137,09
34,8	05.07.10	7,8	8,83	21,38	0,64		2,39	18,25	57,93	109,66	158,50
		7,58	8,64	18,91	0,55			20,83	44,45	87,64	
35	12.07.10	7,14	9,47	20,47	0,73		2,35	22,57	57,53	109,43	155,50
		7,85	8,49	17,20	0,54			23,88	56,61	107,28	
35,3	19.07.10	7,39	10,02	20,74	0,65		2,31	11,63	59,52	114,51	
		7,73	8,43	16,78	0,51			13,81	53,80	103,35	154,60
36,4	23.08.10	7,98	8,52	19,16	0,63		2,43	8,07	59,52	114,51	201,15
		7,72	7,26	15,75	0,55			9,03	7,24		172,32
37,8	04.10.10	8,26	8,16	17,93	0,49		2,02	5,45	57,17	110,15	179,44
		8,37	7,58	15,65	0,50			25,82	48,23	93,83	126,99
39,2	16.11.10	7,89	7,43				2,18	16,00	56,91	110,11	183,96
		7,88		15,70	0,47			25,83	48,44	94,88	176,24
41	11.01.11	8,1	8,05	18,15	0,70		3,18	19,16	61,47	118,35	178,09

Laufzeit [Monate]	Datum	pH	DOC [mg/L]	SAK_{254} [1/m]	SAK_{436} [1/m]	Leitf. [µS/cm]	NO_3^--N [mg/L]	PO_4^{3-}-P [µg/L]	Cl^- [mg/L]	SO_4^{2-} [mg/L]	SMX [ng/L]
		7,9		15,74	0,48			12,24	58,92	108,67	178,09
43,1	14.03.11	8,14	8,74	19,99	0,69		3,55	38,53	57,11	112,04	95,37
		7,83	8,75	17,73	0,79			32,54	46,86	92,69	
44,7	02.05.11	8,17	8,25	20,37	0,67		2,85	8,84	63,57	123,59	191,57
		7,74	7,96	18,96	0,68			8,08	56,29	109,18	
46,6	28.06.11		8,43	19,46	0,58		2,30	10,57	58,51	114,36	
			6,49	17,27	0,50			18,89	54,76	106,32	
46,8	04.07.11	8,09	7,80	19,73	0,56		2,44	10,69	59,03	115,12	106,71
		7,99	7,48	16,37	0,48			10,44	52,16	102,35	124,90
48,6	29.08.11	8,34	8,01	20,44	0,95		2,88	5,30	57,18	108,87	496,31
		7,91	7,09	17,62	0,83			4,66	50,34	93,49	295,27
50,6	31.10.11	8,37	9,60	21,14	0,75		3,02	15,40	59,41	111,72	274,87
		8,27	9,56	19,35	0,73			7,99	61,82	114,85	229,76
52,9	09.01.12	8,48	8,19	20,93	0,78		3,37	9,87	57,86	109,07	311,48
		8,36	7,25	18,34	0,67			10,25	51,00	91,61	231,19
56,4	23.04.12	8,34	7,62	20,07	0,76		3,25	12,76	56,06	117,87	173,05
		8,67		23,75	1,03			12,55	43,36	88,94	85,32
Median		**8,14**	**8,02**	**17,76**	**0,57**	**231,00**	**2,35**	**14,21**	**58,71**	**110,15**	**230,47**
MAD		**0,33**	**0,66**	**1,75**	**0,09**	**55,82**	**0,25**	**15,72**	**6,81**	**8,73**	**82,42**
n		**164**	**159**	**165**	**164**	**107**	**83**	**164**	**50**	**49**	**110**

Tabelle 29: Erfasste Messwerte für Eisen und Mangan-Konzentration im Tegeler-See-Wasser

Laufzeit [Monate]	Datum	Fe(II) [µg/L]	Mn(II) [µg/L]
21,7	02.06.2009	32,60	1,20
23,1	13.07.2009	30,30	1,36
46,8	04.07.2011	51,10	14,03
48,6	29.08.2011	45,60	4,96
		77,30	3,83
50,6	31.10.2011	36,70	0,51
		11,40	1,61
52,9	09.01.2012	38,20	2,91
56,4	23.04.2012	46,27	12,83
		103,40	6,66
Median		**41,90**	**3,37**
MAD		**17,99**	**3,71**
n		**10**	**10**

Tabelle 30: Konzentration an gelöstem Sauerstoff im aeroben und im anoxischen Wasservorrat in % und mg/L (gemessen jeweils bei Befüllung der Vorratsbehälter am angegebenen Datum)

	aerober Vorrat		anoxischer Vorrat	
Datum	**[%]**	**[mg/L]**	**[%]**	**[mg/L]**
27.08.2007	98	10,97	4,5	0,50
29.10.2007	98	10,97	5,2	0,58
06.12.2007	99	11,08	3	0,34
27.12.2007			7,1	0,79
11.01.2008	97	10,86	6,5	0,73
18.01.2008			5,8	0,65
25.01.2008			7,3	0,82
08.02.2008	97,7	10,94	7,3	0,82
14.03.2008			5	0,56
04.04.2008			5	0,56
18.04.2008			2	0,22
25.04.2008			3	0,34
09.05.2008	99	11,08	8	0,90
16.05.2008			5	0,56
30.05.2008			3	0,34
27.06.2008			4	0,45
11.07.2008	100	11,19	6	0,67
04.09.2008			7	0,78
19.09.2008			7	0,78
02.10.2008			3	0,34
17.10.2008			5	0,56
31.10.2008			4	0,45
14.11.2008	97	10,86	4	0,45
02.12.2008			4	0,45
12.12.2008			4	0,45
22.12.2008			2	0,22
09.01.2009			5	0,56
23.01.2009			2,7	0,30
06.02.2009			4,1	0,46
20.02.2009			5	0,56
06.03.2009			4,3	0,48
20.03.2009	98	10,97	4,8	0,54
02.04.2009			5,6	0,63
17.04.2009			3	0,34
15.05.2009			3,9	0,44
29.05.2009			9,7	1,09
12.06.2009			8	0,90
09.07.2009			8	0,90
24.07.2009				
13.08.2009			9	1,01
07.09.2009			11	1,23
10.09.2009	99	11,08	9	1,01

	aerober Vorrat		anoxischer Vorrat	
Datum	**[%]**	**[mg/L]**	**[%]**	**[mg/L]**
07.10.2009			10	1,12
08.01.2010			7,7	0,86
04.02.2010			5,7	0,64
05.03.2010			5	0,56
01.04.2010			6	0,67
29.04.2010			4	0,45
21.05.2010			1,9	0,21
14.06.2010			0,4	0,04
07.07.2010			2	0,22
30.07.2010	98	10,97	6	0,67
13.08.2010	88	9,85	5	0,56
03.09.2010	97,8	10,95	9,1	1,02
23.09.2010	96	10,75	7	0,78
14.10.2010	100	11,19	9	1,01
05.11.2010	104	11,64	8	0,90
25.11.2010			11	1,23
15.12.2010			8	0,90
14.01.2011			4	0,45
21.01.2011			6	0,67
31.01.2011			6	0,67
08.02.2011			1	0,11
18.03.2011	100	11,19	4,8	0,54
21.04.2011			10	1,12
27.04.2011	98	10,97	0,3	0,03
24.05.2011			0	0,00
28.06.2011			0	0,00
03.08.2011	99	11,08	0	0,00
08.08.2011			1,8	0,20
07.09.2011			0,8	0,09
29.09.2011	99	11,08	2,5	0,28
26.10.2011			1,8	0,20
02.11.2011			2,2	0,25
30.11.2011			3,9	0,44
04.01.2012	98	10,97	1,7	0,19
02.02.2012			2	0,22
01.03.2012			3	0,34
28.03.2012			4,1	0,46
09.05.2012			0,6	0,07
Median	**98,00**	**10,97**	**4,8**	**0,54**
MAD	**1,52**	**0,17**	**2,22**	**0,25**
n	**21**	**21**	**79**	**79**

E.2 Parameter Laborsäulen

Die Gliederung der dargestellten Messwerte erfolgt anhand der einzelnen Messparameter, die für jede Säule bzw. Säulenkombination für die unterschiedlichen Probenahmestellen (nach Fließstrecke bzw. Verweilzeit) unter Angabe des Beginns des Probenahmezyklus und der Gesamt-Betriebszeit dargestellt werden (zur Schaltung der Säulen siehe auch Anhang B).

E.2.1 Sulfamethoxazol-Messwerte

Tabelle 31: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23)

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**SMX-Konzentration [ng/L]**				
0,5	27.08.2007	147,57				
3,8	04.12.2007	125,57				144,58
7,5	27.03.2008	91,52	124,87	146,83	180,93	158,62
8,1	14.04.2008	97,41	242,64	135,19		197,12
8,5	28.04.2008	113,94	148,11		189,54	228,71
9,1	13.05.2008	351,923	199,350	250,934	298,184	298,018
11,8	04.08.2008	294,176	277,227	228,134	230,058	233,521
14,5	27.10.2008	214,273	198,983	177,660	191,359	164,078
15,8	05.12.2008	402,077	373,633	345,586	305,678	289,703
16,8	05.01.2009	368,822	344,182	348,309		259,497
18,2	16.02.2009	194,976	155,182	154,995	153,992	142,276
18,9	09.03.2009	147,859	75,838	81,504	96,341	96,422
21	11.05.2009	309,401	164,170	225,962	203,268	193,625
21,7	02.06.2009	338,039				192,745
23,1	13.07.2009	340,310	154,532	164,626	175,963	182,980
	Median (9-23)	**323,72**	**198,98**	**225,96**	**197,31**	**193,18**
	MAD (9-23)	**66,69**	**77,19**	**66,71**	**53,34**	**51,92**
	n (9-23)	**10**	**9**	**9**	**8**	**10**

Tabelle 32: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	138,80				
3,8	04.12.2007	125,35				144,58
4,2	18.12.2007	156,90				
7,5	27.03.2008	114,74	132,28	163,10	167,19	174,25
8,3	21.04.2008	108,94		161,42		
8,5	28.04.2008	125,55	150,86		200,82	281,68
9,5	26.05.2008	286,92				259,60
10,9	07.07.2008	318,03	296,23	223,31	326,26	280,99
11,8	04.08.2008	291,80	301,27	219,39	231,46	258,03
12,7	01.09.2008	279,95	212,87	468,05	496,05	271,98
13,1	15.09.2008	371,93	351,41	368,95	353,67	368,98
13,8	06.10.2008	259,62	251,41	251,48	251,79	248,32
14,5	27.10.2008	262,65	170,51	228,20	200,51	225,05
15,8	05.12.2008	430,33	369,03	392,51	378,92	370,67
16,8	05.01.2009	450,14	176,23	401,32		377,25
18,2	16.02.2009	194,85	164,37	174,75	185,61	164,92
21	11.05.2009	347,45	174,21	200,97	197,42	239,82
21,7	02.06.2009	391,80				193,10
23,1	13.07.2009	359,28	205,32	190,42	228,36	187,84
	Median (9-23)	**318,03**	**212,87**	**228,20**	**241,62**	**258,03**
	MAD (9-23)	**60,28**	**64,44**	**90,28**	**82,98**	**52,97**
	n (9-23)	**13**	**11**	**11**	**10**	**13**
	mit Säule A1					
	Median (9-23)	**318,03**	**202,33**	**227,05**	**229,21**	**239,82**
	MAD (9-23)	**61,75**	**71,80**	**79,56**	**73,18**	**56,84**
	n (9-23)	**23**	**20**	**20**	**18**	**23**

Tabelle 33: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 34): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]					
23,7	03.08.2009	411,76	139,75	226,41	220,10	167,64	
24,4	24.08.2009	239,76	75,98	92,04	87,50	98,22	→
25,1	14.09.2009	244,46	139,56	78,22		115,04	
25,8	05.10.2009	260,60	79,00	78,38	101,38	82,23	
26,5	27.10.2009	265,82	70,17	79,77	100,60	112,15	
27,2	16.11.2009	307,22	84,94	80,20	103,87	109,95	
27,9	07.12.2009	324,39	129,55	129,68		139,56	
29	11.01.2010	203,47	81,81	74,08	83,80	87,63	
30,1	15.02.2010	205,55	72,97	61,82	53,21		
31,4	22.03.2010	162,53		70,39	67,52	62,08	
33,7	31.05.2010	160,44	74,33	62,83	59,48	57,71	
34,8	05.07.2010	158,50					
35	12.07.2010	155,50					→
36,4	23.08.2010	201,15	67,77	76,17		72,24	
37,8	04.10.2010	179,44	79,49	75,40	89,31	66,59	
39,2	16.11.2010	183,96	74,09	77,84	78,62	63,68	
41	11.01.2011	178,09					
43,1	14.03.2011	95,37	53,44	50,18		37,57	
46,8	04.07.2011	106,71	30,17	37,24	35,58	30,11	
48,6	29.08.2011	496,31	160,83	160,53	171,44	141,76	
50,6	31.10.2011	274,87				56,24	
52,9	09.01.2012	311,48				104,69	
56,4	23.04.2012	173,05	58,78	50,27	49,21	46,57	
	Median (24-43)	**202,31**	**77,49**	**77,84**	**87,50**	**84,93**	
	MAD (24-43)	**58,06**	**20,97**	**24,73**	**26,51**	**28,19**	
	n (24-43)	**18**	**14**	**15**	**11**	**14**	
	Median (44-56)	**274,87**	**58,78**	**50,27**	**49,21**	**56,24**	
	MAD (44-56)	**106,08**	**51,71**	**51,90**	**57,35**	**37,88**	
	n (44-56)	**5**	**3**	**3**	**3**	**5**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 34: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 33): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,01	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
	SMX-Konzentration [ng/L]					Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1)	149,66	70,56	84,47	85,43	60,72	03.08.2009	23,7
	46,53	25,93	32,35	32,80	35,87	24.08.2009	24,4
	118,90	101,92	71,67		36,77	14.09.2009	25,1
	82,55	41,71	45,13	43,30	35,98	05.10.2009	25,8
	86,13	53,70	47,15	50,42	46,20	27.10.2009	26,5
	85,40	90,92	57,49	62,32	59,80	16.11.2009	27,2
	154,02	114,57	109,81			07.12.2009	27,9
	91,44	61,70	56,29	57,11	56,52	11.01.2010	29
	44,14	24,99	38,92	33,59	38,59	15.02.2010	30,1
		39,33	37,44	43,37	22,76	22.03.2010	31,4
	65,18	45,11	42,58	39,89	32,63	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
					37,65	23.08.2010	36,4
	85,77	**53,70**	**47,15**	**43,37**	**37,68**	**Median (24-37)**	
	29,08	**24,53**	**17,60**	**12,46**	**10,58**	**MAD (24-37)**	
	10	**11**	**11**	**9**	**10**	**n (24-37)**	

Tabelle 35: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	138,80				
3,8	04.12.2007	125,57				144,58
4,2	18.12.2007	156,90				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	3688,67	5315,14	4526,25	4004,29	3779,02
8,1	14.04.2008	4227,85	4758,74	4271,99		4378,27
8,5	28.04.2008	5027,02	3991,09		3381,53	3281,82
9,1	13.05.2008	4328,06	2893,31	2929,52	2560,79	1896,51
9,5	26.05.2008	5379,05				535,88
9,9	08.06.2008	5319,23	584,29	472,20		185,96
10,4	23.06.2008	5994,94	300,46	199,19	230,99	75,49
10,9	07.07.2008	3368,52	153,23	141,84	747,31	476,83
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
11,3	21.07.2008	3613,24		593,77	636,91	129,71
11,8	04.08.2008	3098,90	1985,12		266,85	119,91
12,3	18.08.2008	1416,30	670,50	321,63		83,80
12,7	01.09.2008	1712,06	667,07	296,67	250,16	69,21
13,1	15.09.2008	1491,73		349,20	164,31	
13,8	06.10.2008	3097,87	1877,33	952,10	649,06	231,58
14,5	27.10.2008	3301,30	298,85	73,19	181,84	61,25
15,2	17.11.2008	2949,57	155,29	-41,42	14,03	
15,8	05.12.2008	4833,65	76,61	48,94	49,00	19,88
17,5	26.01.2009	2686,37	190,27	184,47	119,99	47,06
18,2	16.02.2009	1720,10	177,61	122,48	138,59	103,87
19,6	30.03.2009	746,67	55,97	41,14	136,42	98,94
20,3	20.04.2009	1616,14	117,35	117,20	137,06	114,46
21	11.05.2009	1891,65	133,31	128,15		165,60
21,7	02.06.2009	1280,52				228,16
22,4	22.06.2009	372,53	78,05	60,41		59,08
23,1	13.07.2009	2363,08	229,26	385,16	245,48	406,11
23,7	03.08.2009	2547,88	248,28	221,11	212,45	121,27
24,4	24.08.2009	676,03	18,64	26,21	84,91	10,29
25,1	14.09.2009	328,10	66,47	133,03		88,52
25,8	05.10.2009	457,62	56,80	50,47	42,76	99,61
26,5	27.10.2009	573,02	60,89	42,09	41,57	31,07
27,2	16.11.2009	2846,85	91,57	46,01	55,46	73,27
27,9	07.12.2009	1139,72	109,59	124,46		115,50
29	11.01.2010	453,05	302,91	278,00	151,15	90,46
30,1	15.02.2010	1697,55	100,30	50,07	58,30	27,31

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**SMX-Konzentration [ng/L]**				
31,4	22.03.2010	2065,35	182,53	93,80	126,69	7,52
33,7	31.05.2010	2317,99	61,13	44,06	54,58	31,56
35,3	19.07.2010	2165,83	1795,81	1480,36	1425,28	247,60
36,4	23.08.2010	4199,54		3330,83	1840,13	633,15
	Median (11-37)	**2340,53**	**144,30**	**123,47**	**137,82**	**99,28**
	MAD (11-37)	**1293,09**	**393,06**	**360,30**	**280,91**	**83,07**
	n (11-37)	**30**	**26**	**28**	**24**	**28**
	Median (11-14)	**2404,96**	**1273,91**	**349,20**	**266,85**	**119,91**
	MAD (11-14)	**864,99**	**631,22**	**216,21**	**199,62**	**43,04**
	n (11-14)	**6**	**4**	**5**	**5**	**5**
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SMX				
37,8	04.10.2010	1255,61	907,21	755,18	711,84	768,17
39,2	16.11.2010	1310,63	717,17	814,66	811,73	670,55
41	11.01.2011	1038,35			958,36	829,10
	Median (38-41)	**1255,61**	**812,19**	**784,92**	**811,73**	**768,17**
	MAD (38-41)	**108,79**	**95,02**	**29,74**	**87,37**	**56,93**
	n (38-41)	**3**	**2**	**2**	**3**	**3**
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	138,85	89,19	85,99	94,22	79,52
44,7	02.05.2011					
46,6	28.06.2011					
46,8	04.07.2011	110,12	82,27	73,95	64,82	68,90
48,6	29.08.2011	200,25	156,88	164,86	188,31	160,33
50,6	31.10.2011					58,25
52,9	09.01.2012	109,35				40,83
56,4	23.04.2012	78,92	79,46	68,13	77,72	54,08
	Median (42-56)	**124,49**	**89,19**	**85,99**	**94,22**	**63,57**
	MAD (42-56)	**30,30**	**31,62**	**37,73**	**48,35**	**28,63**
	n (42-56)	**4**	**3**	**3**	**3**	**6**

Tabelle 36: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	138,80				
3,8	04.12.2007	125,57				144,58
4,2	18.12.2007	156,90				
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	4720,35	6909,19	6128,16	5548,97	3527,54
8,1	14.04.2008	4465,47	4412,40	3842,31		3699,36
8,3	21.04.2008	3766,48		3743,38		
8,5	28.04.2008	3700,54	3028,77		2470,81	2393,64
9,1	13.05.2008	4837,99	1687,67	1670,78	1360,08	1292,20
9,5	26.05.2008	5604,27				449,40
9,9	08.06.2008	5723,06	73,93	168,77	124,70	208,54
10,4	23.06.2008	4687,94	119,86	159,54	172,94	204,87
10,9	07.07.2008	3882,46	87,18	140,52		
11,3	21.07.2008	3827,50	639,11	601,58	818,95	
11,8	04.08.2008	3048,98		571,33	726,08	
12,3	18.08.2008	2871,26	365,59	361,09	157,74	225,49
12,7	01.09.2008	3429,47	170,81	177,89	223,11	202,04
13,1	15.09.2008	3921,06	103,46	150,49	226,04	359,20
13,8	06.10.2008	3907,54	316,35	165,66	222,98	274,47
14,5	27.10.2008	6421,58	409,63	256,52	227,90	326,29
15,2	17.11.2008	6958,51	291,42	365,38	392,43	499,27
15,8	05.12.2008	4545,42	428,54	373,10	366,94	419,53
17,5	26.01.2009	4455,24	382,73	453,36	584,25	416,46
18,2	16.02.2009	1203,00	184,71	201,24	217,16	179,15
19,6	30.03.2009	929,66	269,75	210,50	164,92	155,27
20,3	20.04.2009	1438,87	175,94	174,72	198,73	187,73
21	11.05.2009	2282,21	318,04	343,77		339,97
21,7	02.06.2009	3121,69				437,29
23,1	13.07.2009	5942,08	655,76	418,39	583,79	
23,7	03.08.2009	5004,90	603,60	496,20	538,81	434,38
24,4	24.08.2009	1358,46	133,01	151,05	126,95	107,24
25,1	14.09.2009	608,53	131,07	134,00		173,76
25,8	05.10.2009	1237,07	80,14	86,35	132,17	66,82
26,5	27.10.2009	2482,44	106,99	106,20	118,45	135,82
27,2	16.11.2009	2431,84	76,68	126,60	136,79	274,24
27,9	07.12.2009	3328,36	169,91	175,62		309,95
29	11.01.2010	2899,28	101,11	135,14	135,68	121,70
30,1	15.02.2010	3976,42	79,28	84,29	67,08	57,50
31,4	22.03.2010	3102,94	172,62	179,08	153,36	156,74
33,7	31.05.2010	3710,09	144,53	126,51	119,26	104,52

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**SMX-Konzentration [ng/L]**				
35,3	19.07.2010	4543,97	185,63	164,53	139,77	116,49
36,4	23.08.2010	4667,26	187,46	157,39	157,51	126,51
	Median (10-37)	**3710,09**	**174,28**	**174,72**	**172,94**	**204,87**
	MAD (10-37)	**1286,15**	**136,89**	**119,24**	**158,20**	**111,36**
	n (10-37)	**33**	**30**	**31**	**27**	**29**
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SMX				
37,8	04.10.2010	1799,87	121,16	111,87	85,87	58,16
39,2	16.11.2010	1398,51	92,99	77,49	73,35	58,63
41	11.01.2011	1747,76	140,86		119,90	101,15
	Median (38-41)	**1747,76**	**121,16**	**94,68**	**85,87**	**58,63**
	MAD (38-41)	**166,80**	**16,90**	**17,19**	**17,91**	**19,00**
	n (38-41)	**3**	**3**	**2**	**3**	**3**
			ab hier ohne SMX-Dosierung			
43,1	14.03.2011	93,56	62,21	40,58	37,74	20,49
46,6	28.06.2011	114,14				
46,8	04.07.2011	100,33	107,10	45,27	26,91	26,42
48,6	29.08.2011	487,22	155,46	136,81	106,26	87,64
50,6	31.10.2011	222,20				
52,9	09.01.2012	343,83				109,35
56,4	23.04.2012	185,86	67,68	48,90	36,12	35,85
	Median (42-56)	**185,86**	**87,39**	**47,08**	**36,93**	**35,85**
	MAD (42-56)	**111,48**	**33,17**	**34,46**	**27,25**	**34,04**
	n (42-56)	**7**	**4**	**4**	**4**	**5**

Tabelle 37: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	163,28				
3,8	04.12.2007	152,53				
4,2	18.12.2007					
7,5	27.03.2008	164,20	170,85	181,79	188,98	150,49
9,5	26.05.2008	255,08				246,21
9,9	08.06.2008	218,79	214,24	188,46	229,84	220,05
10,4	23.06.2008	252,20	213,81	201,26	185,56	211,80
10,9	07.07.2008	214,59	199,10	192,14	236,42	
12,3	18.08.2008	219,59	195,02	184,66	197,05	214,14
12,7	01.09.2008	350,83	388,31	321,05	304,65	222,82
13,8	06.10.2008	238,57	247,49	259,66	255,67	
14,5	27.10.2008	255,11	188,71	200,77	200,96	255,02
15,2	17.11.2008	483,74	490,40	550,18	471,38	
15,8	05.12.2008	378,93	409,97	412,51	397,45	373,29
16,8	05.01.2009	400,46	428,64	482,54		393,77
18,2	16.02.2009	210,19	185,72	216,30	216,17	191,50
18,9	09.03.2009	190,63	128,44	140,20	152,25	187,61
19,6	30.03.2009	255,79	205,07	211,73	211,28	248,88
21	11.05.2009	314,33	420,59	415,96		
21,7	02.06.2009	337,57				328,47
	Median (9-22)	**255,08**	**213,81**	**211,73**	**216,17**	**222,82**
	MAD (9-22)	**69,73**	**103,44**	**106,11**	**66,13**	**54,21**
	n (9-22)	**17**	**15**	**15**	**13**	**13**

Tabelle 38: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 39): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]					
0,5	27.08.2007	147,56					
3,5	26.11.2007	163,28					
3,8	04.12.2007	152,53					
8,1	14.04.2008	124,44	241,56	125,45		127,31	
8,5	28.04.2008	123,68	123,76		124,23	133,33	
9,5	26.05.2008	245,85				231,83	
9,9	08.06.2008	244,61	201,19	178,97		236,02	
10,4	23.06.2008	228,92	196,87	200,71	176,85	222,57	
11,8	04.08.2008	251,00	260,28	210,87	200,62	237,77	
12,3	18.08.2008	209,57	204,80	189,02	164,38		
12,7	01.09.2008	208,94					
13,1	15.09.2008	335,25	346,09	300,26	317,82	346,43	
13,8	06.10.2008	305,34	264,85	280,56	267,10	274,78	
14,5	27.10.2008	225,61	211,93	226,04	234,41	224,47	
15,8	05.12.2008	416,30	418,29	423,32	385,82	400,49	
16,8	05.01.2009	385,77	430,53	450,23		355,35	
17,5	26.01.2009	344,53	314,42	321,35	318,26	319,73	
18,2	16.02.2009	223,38	217,47	231,32	222,18	217,35	
21	11.05.2009	421,67	421,15	557,15		410,37	
21,7	02.06.2009	397,79				392,57	
23,7	03.08.2009	473,92	392,02	444,49	407,98		→
24,4	24.08.2009	196,12	199,08	181,34	187,14	189,55	
27,2	16.11.2009	320,99	299,37	283,45	284,92		*weiter in Säule D1*
27,9	07.12.2009	310,03	221,85	256,71			
29	11.01.2010	195,46	184,99			190,97	
31,4	22.03.2010	148,37	118,74			137,60	
33,7	31.05.2010	137,09	136,94	134,23	139,03	127,58	
35,3	19.07.2010	154,60	149,20	148,67	144,29		→
36,4	23.08.2010	172,32	167,17	157,56	157,47		
	Median (0-37)	**225,61**	**217,47**	**228,68**	**211,40**	**231,83**	
	MAD (0-37)	**83,24**	**78,93**	**94,01**	**72,92**	**77,91**	
	n (0-37)	**28**	**25**	**22**	**18**	**20**	
	mit Säule D1 (0-22, Tabelle 37)						
	Median (0-37)	**233,75**	**214,02**	**214,01**	**213,72**	**231,83**	
	MAD (0-37)	78,10	87,95	98,72	69,08	67,95	
	n (0-37)	48	38	36	30	31	

Tabelle 39: Säule D1 in Reihe mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 38): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,01	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
	SMX-Konzentration [ng/L]					Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule D2 →	325,76				389,58	03.08.2009	23,7
	219,72	183,62	162,54		185,11	24.08.2009	24,4
	277,37		253,67	227,34	243,36	16.11.2009	27,2
	202,12	209,38	202,80		267,94	07.12.2009	27,9
	216,12	193,04		168,42	125,74	11.01.2010	29
	71,16	146,07	135,05		84,53	22.03.2010	31,4
	141,48	140,64	143,00	135,96	116,08	31.05.2010	33,7
	136,84	138,20		128,18	128,18	19.07.2010	35,3
	151,02		147,26	148,17	88,74	23.08.2010	36,4
	202,12	164,85	154,90	148,17	128,18	**Median (24-37)**	
	60,79	26,86	36,12	29,01	80,42	**MAD (24-37)**	
	11	8	8	7	11	**n (24-37)**	

Tabelle 40: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]														
37,8	04.10.2010	126,99				104,70	113,95	101,56	91,34	89,76	104,70	108,67	86,13	98,26		83,68
39,2	16.11.2010	176,24	129,34	126,16	116,02	113,85	141,09	133,29	125,08			140,18	123,33	116,77	108,78	90,77
41	11.01.2011	178,09	175,13		129,29	103,67	103,67			111,96	88,91				61,66	43,66
43,1	14.03.2011	191,57	82,86			74,80	77,02	81,77	77,23	81,49		71,52	74,88	56,83	69,15	57,11
46,8	04.07.2011	124,90				95,90	82,23	71,90	59,08	52,76	56,71	42,32	32,52		34,62	35,22
48,6	29.08.2011	295,27	237,02	233,45								175,03	98,82	71,69	65,25	73,78
50,6	31.10.2011	229,76				97,38	97,38				83,10	83,10				66,11
52,9	09.01.2012	231,19				216,86	216,86				83,13	83,13				56,87
56,4	23.04.2012	85,32	92,56	56,83	60,22	62,79	54,43	38,69	36,52	30,46	47,61	30,19	28,81	29,71	28,72	27,26
	Median (41-56)	**191,57**	**133,85**	**145,14**	**94,75**	**96,64**	**89,80**	**71,90**	**59,08**	**67,13**	**83,10**	**77,31**	**53,70**	**56,83**	**61,66**	**56,87**
	MAD (41-56)	**52,66**	**59,18**	**88,31**	**34,53**	**36,10**	**37,20**	**16,95**	**14,06**	**27,56**	**15,79**	**32,87**	**28,09**	**15,35**	**16,17**	**13,76**
	n (41-56)	**7**	**4**	**2**	**2**	**6**	**6**	**3**	**3**	**4**	**5**	**6**	**4**	**3**	**5**	**7**

Tabelle 41: **Säule E (ca. 4 µg/L SMX, Monat 7-23 anoxisch; Monat 24-31 anaerob, hinter Säule F, daher mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-31)**

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SMX-Konzentration [ng/L]				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	154,53				
3,8	04.12.2007	155,26				
4,2	18.12.2007					
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7	13.03.2008	4380,10				4356,54
7,5	27.03.2008	6253,64				5226,98
9,5	26.05.2008	4968,98				2915,86
9,9	08.06.2008	5372,97	5803,51	5040,02	2772,65	3641,24
10,4	23.06.2008	3041,82	4412,42	4407,46	3661,33	2042,45
11,3	21.07.2008	3139,21	2376,97	2364,54	2920,37	1773,40
11,8	04.08.2008	3402,98	2897,01	2472,60	2327,91	2362,45
12,7	01.09.2008	3508,60	3407,49	3551,92	3759,78	2490,88
13,8	06.10.2008	5099,31	4888,86	4368,43	4289,57	4003,92
14,5	27.10.2008	4400,86	4089,81	3882,14	4427,00	3694,14
18,2	16.02.2009	1819,25	1781,79	1768,57	1475,32	1416,65
19,6	30.03.2009	1306,66	1178,70	1108,30	902,37	733,50
21,7	02.06.2009	3779,39				2695,12
23,1	13.07.2009	4696,33	4594,37		4246,29	2175,03
	Median (10-23)	**3644,00**	**3748,65**	**3551,92**	**3290,85**	**2426,66**
	MAD (10-23)	**1008,28**	**1214,70**	**1146,42**	**998,53**	**745,56**
	n (10-23)	**12**	**10**	**9**	**10**	**12**
		ab hier hinter Säule F, d.h. anaerob und mit stark verringerter Biopolymer-Fracht				
23,7	03.08.2009	5877,46	4431,03	5868,84	5003,77	1335,73
25,1	14.09.2009	1194,89				180,12
25,8	05.10.2009	661,22	567,44	405,36	319,17	127,12
26,5	27.10.2009	1682,32	1754,49	1593,78	1279,64	435,68
27,2	16.11.2009	2433,28	2798,86	1240,12	295,47	115,29
27,9	07.12.2009	2391,16	2885,58	1075,90		190,09
30,1	15.02.2010	4039,88	3030,68	1969,96	1395,76	1051,03
31,4	22.03.2010	3975,27				704,33
	Median (24-31)	**2412,22**	**2842,22**	**1416,95**	**1279,64**	**312,89**
	MAD (24-31)	**1386,70**	**944,70**	**1281,06**	**1338,00**	**384,70**
	n (24-31)	**8**	**6**	**6**	**5**	**8**

Tabelle 42: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke): Messwerte Sulfamethoxazol (Monat 0-29)

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**SMX-Konzentration [ng/L]**				
0,5	27.08.2007	147,56				
3,5	26.11.2007	163,28				
3,8	04.12.2007	152,53				
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	3701,35	7350,92	5670,83	5246,25	3450,90
8,1	14.04.2008	4290,59	4059,64	3936,18		3296,01
9,5	26.05.2008	4086,44				2331,72
9,9	08.06.2008	5729,99	5257,34	4629,77	1954,05	3476,06
10,4	23.06.2008	5877,91	5149,61	6836,39	3948,64	3383,75
11,3	21.07.2008	3641,13	2654,45	1754,19	2569,60	2332,82
11,8	04.08.2008	3467,39	3003,61	2592,29	2381,57	2181,38
12,7	01.09.2008	4688,96	5033,37	5388,43	4644,36	2459,70
13,1	15.09.2008	3853,14	3671,55	3940,58	3562,29	2811,27
13,8	06.10.2008	3821,99	3723,84	4741,68	3576,38	2830,55
14,5	27.10.2008	3578,90	3411,02	3380,95	3582,38	2581,76
15,8	05.12.2008	3360,58	3424,18	3254,99	3284,41	2350,83
16,8	05.01.2009	698,56	671,63	571,66		329,25
17,5	26.01.2009	2331,88	2476,19		2208,07	594,62
20,3	20.04.2009	1558,34	1485,53	1510,37	1482,90	539,12
21	11.05.2009	4016,67	4201,32	4717,51		1573,48
22,4	22.06.2009	2449,29	2381,94	2480,67	4685,37	445,64
25,1	14.09.2009	2677,70				692,97
25,8	05.10.2009	954,56	973,32	986,68	977,40	759,13
26,5	27.10.2009	1829,92	1800,25	1736,38	2382,19	1552,88
27,2	16.11.2009	1803,33	1660,22	1610,77	1544,14	1146,75
27,9	07.12.2009	2344,11	2335,84	2440,25		2106,76
29	11.01.2010	4736,80	2031,79	2130,03	1943,32	1464,01
	Median (10-17)	**3821,99**	**3547,86**	**3660,77**	**3562,29**	**2459,70**
	MAD (10-17)	**875,97**	**967,08**	**1398,28**	**650,97**	**505,32**
	n (10-17)	**11**	**10**	**10**	**9**	**11**
	Median (18-25)	**2449,29**	**2429,07**	**2480,67**	**2208,07**	**594,62**
	MAD (18-25)	**592,33**	**782,54**	**1209,77**	**1262,17**	**321,73**
	n (18-25)	**5**	**4**	**3**	**3**	**5**

E.2.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Tabelle 43: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,78				7,7
2,1	15.10.2007	8,1	9,26	9,37	9,27	7,37
2,4	24.10.2007	7,95				7,5
5,6	31.01.2008	8,17	9,48	10,39	9,62	7,09
7,5	27.03.2008	8,79	9,34	7,8	8,3	7,5
8,1	14.04.2008	9,17	8,1	8,68	8,6	8,03
8,3	21.04.2008			8,7		
8,5	28.04.2008	9,3	8,5	7,93	8,55	7,2
9,1	13.05.2008	8,5	9,3	8	8,3	8,34
9,5	26.05.2008	8,82				7,61
9,9	08.06.2008	8,8	9,37	9,69	7,96	7,3
10,4	23.06.2008	8,8	8,41	8	7,9	8,06
10,9	07.07.2008	9,68	8,8	8,4	7,9	7,3
11,3	21.07.2008	8,7	8,3	8,1	8,2	7,42
11,8	04.08.2008	8,49	8,04	7,66	7,5	6,9
12,3	18.08.2008	8,4	7,7	7,95	7,8	7,15
12,7	01.09.2008	7,93	7,85			6,65
13,1	15.09.2008	9,18	7,7	7,47	7,33	6,98
13,8	06.10.2008	7,87	7,5	7,3	7,12	7,17
15,2	17.11.2008	7,62	8	7,05	6,8	6,69
15,8	05.12.2008	7,83	7,5	7,6	7,33	6,83
16,8	05.01.2009	8,2	8,1	8,3		7,3
17,5	26.01.2009	8,1	7,2	7,3	6,71	8,1
18,2	16.02.2009	8	7,5	7,2	7,2	6,8
18,9	09.03.2009	8,4	7,5	7,2	7,1	6,95
19,6	30.03.2009	7,8	7,3	7,4	6,66	6,81
20,3	20.04.2009	8,04	6,46	6,92	6,54	6,3
21	11.05.2009	9,3	7,2	7,2	6,8	6,9
21,7	02.06.2009	7,2	7,22	7,11	6,59	6,44
22,4	22.06.2009	7,63	7,12	6,84	6,54	6,7
23,1	13.07.2009	7,5	6,8	6,4	6,8	7,2
	Median (8-23)	**8,40**	**7,70**	**7,60**	**7,33**	**7,16**
	MAD (8-23)	**0,53**	**0,61**	**0,56**	**0,60**	**0,40**
	n (8-23)	**26**	**25**	**25**	**23**	**26**

Tabelle 44: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,78				7,9
2,1	15.10.2007	8,1			8,9	7,35
2,4	24.10.2007	7,95				7,4
5,6	31.01.2008	8,17	9,56	9,51	9,99	7,08
7,5	27.03.2008	8,165	8,6	8	8,5	7,5
8,1	14.04.2008	8,89	7,8	8,31	8,25	7,91
8,3	21.04.2008			8,6		
8,5	28.04.2008	9,5	8,65	8,4	8,2	7,2
9,1	13.05.2008	8,5	8,8	8,2	9,5	8,05
9,5	26.05.2008	8,95				7,64
9,9	08.06.2008	8,9	8,9	9,31	7,83	7,6
10,4	23.06.2008	8,7	8,01	7,9	8,7	8,02
10,9	07.07.2008	9,75	8,7	8,17	8,1	7,2
11,3	21.07.2008	8,8	8,3	7,92	8,2	7,35
11,8	04.08.2008	8,58	8,01	7,81	7,6	6,7
12,3	18.08.2008	8,22	8,13	7,9	7,53	7,2
12,7	01.09.2008	8	7,7			6,65
13,1	15.09.2008	8,39	7,55	7,4	7,37	7,07
13,8	06.10.2008	8,05	6,31	7,2	7,5	6,73
15,2	17.11.2008	7,47	7,9	6,9	6,9	6,37
15,8	05.12.2008	7,62	7,2	7,9	7,34	7,1
16,8	05.01.2009	8,3	8,4	8,4		6,9
17,5	26.01.2009	7,8	7,51	7,3	8,08	7,11
18,2	16.02.2009	8	7,7	7,3	7,1	6,7
18,9	09.03.2009	8,1	7,7	7,3	7,1	6,8
19,6	30.03.2009	7,9	7,4	6,5	7,12	6,87
20,3	20.04.2009	7,81	6,72	6,89	6,9	6,1
21	11.05.2009	9,3	7,2	6,9	6,9	6,1
21,7	02.06.2009	7,5	7,56	7,51	6,66	6,55
22,4	22.06.2009	7,55	7,04	6,8	6,54	6,6
23,1	13.07.2009	7,4	6,9	6,5	6,9	6,5
	Median	**8,19**	**7,70**	**7,81**	**7,50**	**6,99**
	MAD	**0,52**	**0,54**	**0,59**	**0,60**	**0,44**
	n	**26,00**	**25,00**	**25,00**	**23,00**	**26,00**
	mit Säule A1					
	Median (10-23)	**8,26**	**7,70**	**7,63**	**7,36**	**7,09**
	MAD (10-23)	**0,53**	**0,58**	**0,57**	**0,60**	**0,42**
	n (10-23)	**52,00**	**50,00**	**50,00**	**46,00**	**52,00**

Tabelle 45: **Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 46): Messwerte DOC (Monat 24-56)**

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]					
23,7	03.08.2009	7,30	6,32	6,24	6,25	6,50	
24,4	24.08.2009	7,55	7,00	6,80	6,50		
25,1	14.09.2009	7,20	6,83	6,45		6,40	→
25,8	05.10.2009	7,68	7,15	6,93	6,67	6,58	
26,5	27.10.2009	7,45	6,58	6,47	6,21	6,56	
27,2	16.11.2009	7,22	6,47	6,45	6,30	6,76	
27,9	07.12.2009	7,25	6,29	6,26		6,70	
29	11.01.2010	7,71	6,75	6,73	6,46	7,36	
30,1	15.02.2010	7,47	6,57	6,51	6,56	7,19	
31,4	22.03.2010	7,40	6,78	7,00	6,80	7,10	
32,5	26.04.2010	8,27	7,35	7,11	7,15	7,00	
33,7	31.05.2010	8,34	7,23	6,95			
34,8	05.07.2010	8,83					
35	12.07.2010	9,47					→
35,3	19.07.2010	10,02	8,82	8,64	8,97		
36,4	23.08.2010	8,52	7,69	7,77	7,30	7,30	
37,8	04.10.2010	8,16	7,12	7,00	7,65	6,73	
39,2	16.11.2010	7,43	6,71	6,64	7,05	6,50	
41	11.01.2011	8,05	6,19		6,58	6,60	
43,1	14.03.2011	8,74	7,35	7,27	7,26		
44,7	02.05.2011	8,25	7,34	7,38	7,06	6,96	
46,6	28.06.2011	8,43					
46,8	04.07.2011	7,80	7,42	7,20	7,59	7,16	
48,6	29.08.2011	8,01	6,94	6,85	6,56	6,22	
50,6	31.10.2011	9,60				7,08	
52,9	09.01.2012	8,19				7,31	
56,4	23.04.2012	8,63	7,75	7,94	7,87	7,72	
	Median (24-56)	**8,05**	**6,97**	**6,93**	**6,80**	**6,86**	
	MAD (24-56)	**0,59**	**0,45**	**0,43**	**0,53**	**0,33**	
	n (24-56)	**27**	**22**	**21**	**19**	**20**	
	Median (24-37)	**7,62**	**6,81**	**6,77**	**6,56**	**6,76**	
	MAD (24-37)	**0,70**	**0,47**	**0,45**	**0,53**	**0,30**	
	n (24-37)	**16**	**14**	**14**	**11**	**11**	
		mit Säule A1					
	Median (8-56)	**8,20**	**7,50**	**7,30**	**7,20**	**7,00**	
	MAD (8-56)	**0,56**	**0,62**	**0,61**	**0,61**	**0,40**	
	n (8-56)	**80**	**72**	**71**	**65**	**73**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 46: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 45): Messwerte DOC (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			DOC-Konzentration [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	6,24	6,01	5,96	5,90	5,85	03.08.2009	23,7
	6,35	6,30	6,33	6,30	5,60	24.08.2009	24,4
	6,60	6,80	6,57		6,20	14.09.2009	25,1
	6,40	6,60	6,42	6,39	5,91	05.10.2009	25,8
	6,06	6,12	6,35	6,05	6,12	27.10.2009	26,5
	6,25	6,11	6,04	6,40	5,71	16.11.2009	27,2
	6,10	6,06	6,12		5,75	07.12.2009	27,9
	6,58	6,28	6,32	6,07	6,08	11.01.2010	29
	6,44	6,36	6,53	6,76	6,14	15.02.2010	30,1
	6,57	6,60	6,94	6,90	6,46	22.03.2010	31,4
			6,82	6,58	6,43	26.04.2010	32,5
					6,61	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	8,65	8,87	9,31	8,73	8,13	19.07.2010	35,3
	7,19		7,48	7,03	7,20	23.08.2010	36,4
	6,42	**6,30**	**6,42**	**6,40**	**6,13**	**Median (24-37)**	
	0,43	**0,48**	**0,57**	**0,52**	**0,48**	**MAD (24-37**	
	12	**11**	**13**	**11**	**14**	**n (24-37)**	

Tabelle 47: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte DOC (Monat 0-56)

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**DOC-Konzentration [mg/L]**				
0,5	27.08.2007	7,78				7,58
2,1	15.10.2007	9,10				7,58
2,4	24.10.2007	7,95				7,34
5,6	31.01.2008	9,17				7,16
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	10,20	9,07	9,00	8,80	7,32
8,1	14.04.2008	9,25	8,50	8,89	9,60	7,90
8,3	21.04.2008			8,60		
8,5	28.04.2008	9,51	9,30	8,50	9,40	7,30
9,1	13.05.2008	9,10	9,00	8,13	9,50	7,98
9,5	26.05.2008	9,24				7,26
9,9	08.06.2008	8,53	8,80	8,33	7,82	7,00
10,4	23.06.2008	8,70	8,00	7,80	7,30	7,81
10,9	07.07.2008	9,49	7,90	8,16	7,60	6,60
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**DOC-Konzentration [mg/L]**				
11,3	21.07.2008	8,70	7,50	7,70	7,14	7,17
11,8	04.08.2008	7,35		7,33		6,54
12,3	18.08.2008	6,80	6,90	6,90	6,50	6,30
12,7	01.09.2008	6,72	6,90			6,00
13,1	15.09.2008	6,46	6,32	6,70	5,87	6,05
13,8	06.10.2008	6,63	6,40	6,40	6,21	5,96
15,2	17.11.2008	6,09		6,50	6,70	6,69
15,8	05.12.2008	6,00	6,40			6,10
16,8	05.01.2009	6,80	7,00			6,50
17,5	26.01.2009	6,70	7,00	6,90		6,70
18,2	16.02.2009	6,70	6,50	6,60	6,80	6,30
18,9	09.03.2009	6,80	6,90		6,91	6,80
19,6	30.03.2009	7,03	6,50		6,42	6,57
20,3	20.04.2009	6,28	6,13	6,24	6,00	5,80
21	11.05.2009	7,00	6,60	6,30	6,00	5,60
21,7	02.06.2009	6,40	6,87	6,71	6,22	6,02
22,4	22.06.2009	6,04	6,10	5,61	6,00	5,90
23,1	13.07.2009	6,00	6,30	5,80	6,10	
23,7	03.08.2009	6,00	5,72	5,69		5,60
24,4	24.08.2009	5,51	5,80	5,74	5,50	5,60

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**DOC-Konzentration [mg/L]**				
25,1	14.09.2009	6,30	6,40	6,44		
25,8	05.10.2009	6,18	6,10	6,49	6,26	5,83
26,5	27.10.2009	5,98	5,99	5,90	6,00	5,80
27,2	16.11.2009	5,66	5,67	5,50	6,10	5,68
27,9	07.12.2009	6,20	5,64	5,69		5,51
29	11.01.2010	6,02	5,92	6,15	5,66	5,40
30,1	15.02.2010	6,58	6,06	6,28	6,35	5,81
31,4	22.03.2010	6,34	6,33	6,70	6,38	6,00
32,5	26.04.2010			6,67	6,43	6,54
33,7	31.05.2010	8,12	8,17	7,73	9,22	6,36
35,3	19.07.2010	8,25	8,53		8,50	7,61
36,4	23.08.2010	7,61		7,03	6,85	6,79
	ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM					
37,8	04.10.2010	7,00	6,60	6,60	12,27	6,63
39,2	16.11.2010	7,11	6,31	6,14	6,20	6,32
41	11.01.2011	6,29			6,50	6,26
	ab hier ohne SMX-Dosierung					
43,1	14.03.2011	7,66	7,25	7,59	7,11	7,25
44,7	02.05.2011	7,71	6,69	6,83	6,83	6,93
46,8	04.07.2011	7,27	7,23	7,06	6,99	7,32
48,6	29.08.2011	6,34	6,25	6,44	6,26	6,56
50,6	31.10.2011	7,10				6,92
52,9	09.01.2012	7,21				6,85
56,4	23.04.2012	7,97	7,69	7,59	7,76	7,64
	Median (11-56)	**6,70**	**6,40**	**6,44**	**6,31**	**6,30**
	MAD (11-56)	**0,58**	**0,85**	**1,51**	**1,39**	**0,78**
	n (11-56)	**41**	**37**	**38**	**36**	**42**

Tabelle 48: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte DOC (Monat 0-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,78				7,47
2,1	15.10.2007	9,10	22,40	8,90	18,30	7,49
2,4	24.10.2007	7,95				7,60
5,6	31.01.2008	9,17	10,15	10,06	8,75	7,08
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	10,08	8,80	8,60	8,20	7,23
8,1	14.04.2008	9,42	8,40	8,84	8,70	7,80
8,3	21.04.2008			8,95		
8,5	28.04.2008	9,40	9,00	8,30	8,70	7,10
9,1	13.05.2008	9,40	7,90	8,20	8,50	8,20
9,5	26.05.2008	9,29				7,30
9,9	08.06.2008	8,60	8,60	8,58	7,93	7,00
10,4	23.06.2008	8,70	7,90	7,60	7,50	7,75
10,9	07.07.2008	9,40	8,20	7,90	7,30	7,20
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
11,3	21.07.2008	8,70	8,00	7,70	7,70	
11,8	04.08.2008	8,43		7,52	7,25	7,58
12,3	18.08.2008	7,50	7,40	7,30	7,30	6,80
12,7	01.09.2008	7,73	7,20			6,70
13,1	15.09.2008	7,68	7,00	7,14	6,69	
13,8	06.10.2008	7,75	6,80	6,92	7,15	6,50
15,2	17.11.2008	7,00	7,50	6,72	6,30	6,37
15,8	05.12.2008	7,40	7,20	6,93	6,94	6,90
16,8	05.01.2009	8,01	7,70	7,40		7,30
17,5	26.01.2009	7,90	7,50	6,90	6,84	6,96
18,2	16.02.2009	7,80	7,10	6,90	7,20	7,10
18,9	09.03.2009	7,85	7,30	7,00	7,00	7,09
19,6	30.03.2009	7,20	6,80	7,40	6,89	6,80
20,3	20.04.2009	7,20	6,58	6,54	6,30	6,20
21	11.05.2009	7,20	7,30	7,60	6,50	6,20
21,7	02.06.2009	7,20	7,01	7,23	6,27	6,86
22,4	22.06.2009	7,27	6,40	6,50	6,30	6,70
23,1	13.07.2009	7,00	6,30	6,20	6,40	
23,7	03.08.2009	7,70	6,33	6,14	6,12	
24,4	24.08.2009	7,90	6,50	6,50	6,20	
25,1	14.09.2009	7,34	6,60	6,51		
25,8	05.10.2009	7,54	6,92	6,80	6,98	6,47
26,5	27.10.2009	6,94	6,31	6,62	5,92	5,98
27,2	16.11.2009	6,90	6,13	6,04	6,30	6,47
27,9	07.12.2009	6,90	6,31	6,13		6,20
29	11.01.2010	7,22	6,20	6,29	6,22	6,20

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
30,1	15.02.2010	7,20	6,46	6,38	6,85	6,25
31,4	22.03.2010	7,11	6,78	6,44	6,95	6,37
32,5	26.04.2010	8,41	7,39	7,28	7,19	
33,7	31.05.2010	8,15	7,00	6,74	8,50	6,70
34,8	05.07.2010	8,35				
35	12.07.2010	9,36				
35,3	19.07.2010	9,70	8,52	8,29	8,68	
36,4	23.08.2010	8,57	7,49	7,83	6,97	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SMX				
37,8	04.10.2010	7,95	6,81		7,12	6,98
39,2	16.11.2010	7,34	6,62	6,19	7,59	6,84
41	11.01.2011	7,79	6,54		6,71	6,29
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	8,32	7,41	7,25	7,07	7,10
44,7	02.05.2011	8,19	7,27	7,35	7,03	7,00
46,8	04.07.2011	8,12	7,52	7,30	7,88	7,29
48,6	29.08.2011	7,87	7,15	6,86	6,68	6,47
50,6	31.10.2011	7,97				7,10
52,9	09.01.2012	8,13				7,20
56,4	23.04.2012	9,04	8,04	7,66	7,69	8,02
	Median (8-56)	7,89	7,18	7,14	7,00	6,90
	MAD (8-56)	0,67	0,59	0,62	0,59	0,41
	n (8-56)	52	46	45	43	41

Tabelle 49: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,80				7,32
2,1	15.10.2007	7,80			8,30	7,32
2,4	24.10.2007	8,72				7,30
5,6	31.01.2008	8,49	9,65	9,31	10,63	7,09
7,5	27.03.2008	9,92	9,00	9,00	9,10	8,31
8,1	14.04.2008	8,61	8,90	9,35	8,90	8,05
8,3	21.04.2008			9,50		
8,5	28.04.2008	9,30	9,50	9,00	8,30	7,30
9,1	13.05.2008	8,80		8,60	9,10	8,14
9,5	26.05.2008	8,89				8,50
9,9	08.06.2008	9,10		9,63	9,28	7,70
10,4	23.06.2008	8,50		8,80	8,70	8,44
10,9	07.07.2008	9,34	9,00	9,00	8,70	8,20
11,3	21.07.2008	9,50	8,70	8,80	8,90	7,92
11,8	04.08.2008	8,48		8,48	8,30	7,15
12,3	18.08.2008	8,20	8,50	8,45	8,30	7,70
12,7	01.09.2008	7,94	8,12			7,21
13,1	15.09.2008	7,75	8,30	7,92	7,79	7,32
13,8	06.10.2008	7,85	7,70	7,70	7,90	7,07
15,2	17.11.2008	7,46		7,70	7,10	7,60
15,8	05.12.2008	7,40	7,40	7,71	8,05	7,40
16,8	05.01.2009	8,03	8,40	8,70		7,90
17,5	26.01.2009	7,80	8,10	7,90	8,38	7,60
18,2	16.02.2009	7,50	7,50	7,40	7,80	7,50
18,9	09.03.2009	8,02	8,10	7,70	7,40	7,08
19,6	30.03.2009	7,50	7,30	7,20	7,84	7,09
20,3	20.04.2009	6,92	6,49	6,78	6,60	6,40
21	11.05.2009	9,10	6,90	6,60	6,70	6,10
21,7	02.06.2009	6,80	7,22	7,08	6,59	6,13
22,4	22.06.2009	6,95	6,59	6,34	6,40	6,30
23,1	13.07.2009	7,00	6,70	6,30	6,30	
	Median (8-23)	**8,03**	**8,10**	**7,92**	**8,05**	**7,50**
	MAD (8-23)	**0,74**	**0,75**	**0,84**	**0,77**	**0,54**
	n (8-23)	**26**	**20**	**25**	**23**	**25**

Tabelle 50: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 51): Messwerte DOC (Monat 0-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]					
0,5	27.08.2007	7,80				7,57	
2,1	15.10.2007	7,80				7,39	
2,4	24.10.2007	8,72	17,09	15,25	13,82	7,81	
5,6	31.01.2008	8,49	9,80	11,18	9,79	7,31	
7,5	27.03.2008	9,44	10,00	9,30	8,60	8,20	
8,1	14.04.2008	8,62	8,60	9,11	8,80	8,60	
8,3	21.04.2008			9,30			
8,5	28.04.2008	9,20	9,10	8,90	9,50	8,10	
9,1	13.05.2008	8,50	10,20	8,70	9,30	8,26	
9,5	26.05.2008	8,90				8,20	
9,9	08.06.2008	9,10	10,00	9,66	8,64	7,80	
10,4	23.06.2008	8,60	9,10	8,80	8,80	8,42	
10,9	07.07.2008	9,29	9,03	8,90	8,50	7,60	
11,3	21.07.2008	8,70	8,40	8,70	8,70	7,95	
11,8	04.08.2008	8,49	8,78	8,47	8,35	7,22	
12,3	18.08.2008	8,20	8,40	8,60	8,01	7,60	
13,1	15.09.2008	7,54	8,10	7,04	7,41	7,09	
13,8	06.10.2008	8,08	8,60	7,70	7,80	7,25	
15,2	17.11.2008	7,29	9,00	7,80	7,80	6,79	
15,8	05.12.2008	7,60	7,94	8,24	8,41	7,50	
16,8	05.01.2009	8,05	7,70	8,60		7,70	
17,5	26.01.2009	7,90	8,60	8,30	8,63	7,90	
18,2	16.02.2009	7,80	7,60	7,60	7,90	7,60	
18,9	09.03.2009	8,00	8,00	7,65	7,50	7,11	
19,6	30.03.2009	7,50	7,50	7,30	7,10	7,05	
20,3	20.04.2009	7,16	6,86	6,88	6,80	6,50	
21	11.05.2009	8,40	7,30	6,70	6,60	6,30	
21,7	02.06.2009	7,00	7,53	7,13	6,63	6,60	
22,4	22.06.2009	6,92	6,81	6,57	6,70	6,70	
23,1	13.07.2009	7,00	6,90	6,50	6,60	6,50	
23,7	03.08.2009	6,80	6,15	6,45	6,10	6,30	
24,4	24.08.2009	7,13	6,40	6,40	6,23	6,20	
25,1	14.09.2009	6,80	6,75	6,46		6,40	
25,8	05.10.2009	6,94	7,20	6,70	6,47	6,28	
26,5	27.10.2009	6,88	6,96	6,59	6,47	6,65	
27,2	16.11.2009	6,71	6,24	6,24	6,61	6,24	
27,9	07.12.2009	6,75	6,42	6,38		6,12	
29	11.01.2010	7,04	6,79	6,51	6,45	6,75	
30,1	15.02.2010	7,18	6,71	6,91	6,80	7,26	
31,4	22.03.2010	7,17	6,77	6,80	6,92	6,95	

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**	
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**	
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**DOC-Konzentration [mg/L]**					
32,5	26.04.2010	8,00	7,53	7,52	7,80		
33,7	31.05.2010	8,14	7,00	6,82	8,81	7,78	
34,8	05.07.2010	8,64					
35	12.07.2010	8,49					
35,3	19.07.2010	8,43	8,26	7,99	8,26	8,16	
36,4	23.08.2010	7,26	6,81	6,72	6,99		
	Median (8-37)	**7,90**	**7,57**	**7,52**	**7,80**	**7,22**	
	MAD (8-37)	**0,70**	**0,93**	**0,91**	**0,87**	**0,63**	
	n (8-37)	**41**	**38**	**39**	**35**	**37**	
	Median (24-37)	**7,15**	**6,78**	**6,65**	**6,71**	**6,53**	
	MAD (24-37)	**0,59**	**0,38**	**0,33**	**0,65**	**0,52**	
	n (24-37)	**16**	**14**	**14**	**12**	**12**	
		mit Säule D1					
	Median (8-37)	**7,97**	**7,70**	**7,70**	**7,82**	**7,30**	
	MAD (8-37)	**0,73**	**0,88**	**0,90**	**0,84**	**0,61**	
	n (8-37)	**68**	**59**	**65**	**58**	**63**	

weiter in Säule D1 →

Tabelle 51: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 50): Messwerte DOC (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			DOC-Konzentration [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1) →	6,60	6,06	6,13	5,94	5,70	03.08.2009	23,7
	6,32	6,23	6,10	6,15	5,80	24.08.2009	24,4
	6,10	6,23	6,31		6,70	14.09.2009	25,1
	6,07	6,10		6,14	5,80	05.10.2009	25,8
	6,06	6,10	6,32	5,89	5,87	27.10.2009	26,5
	6,13	6,11	6,02	6,40	5,01	16.11.2009	27,2
	6,10	5,95	6,08		5,65	07.12.2009	27,9
	6,17	5,97	6,12	5,89	5,67	11.01.2010	29
	6,37	6,44	6,51	6,58	6,16	15.02.2010	30,1
	6,20	6,69	6,80	6,85	6,65	22.03.2010	31,4
				7,27	7,22	26.04.2010	32,5
	7,83	8,22			6,32	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	8,34	8,07		7,76	8,06	19.07.2010	35,3
	6,55		6,34	6,41	6,59	23.08.2010	36,4
	6,20	**6,17**	**6,22**	**6,40**	**6,02**	**Median**	
	0,49	**0,57**	**0,18**	**0,46**	**0,60**	**MAD**	
	13	**12**	**10**	**11**	**14**	**n**	

Tabelle 52: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte DOC (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,0	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]														
37,8	04.10.2010	7,58	6,98	7,09		7,10	6,52	6,59			6,61	6,15		6,18		6,04
43,1	14.03.2011	8,75	6,83	6,76	6,44	6,95	7,23	7,29	7,50	7,28	7,50	6,54	6,99	7,01	6,94	
44,7	02.05.2011	7,96		8,06	7,94	7,93	7,67	7,58	7,46	7,29		6,82		6,92	6,98	6,70
46,6	28.06.2011	6,49														
46,8	04.07.2011	7,48	7,44	7,44	7,21		7,07	7,05	6,87	6,87	6,55					
48,6	29.08.2011	7,09	6,79	6,76	6,44	6,39	6,44	6,59	6,7	6,59	6,73	6,20	6,11	6,04	6,02	5,96
50,6	31.10.2011	9,56					7,89					7,82				6,84
52,9	09.01.2012	7,25					7,18					7,09				
56,4	23.04.2012	7,62				6,94		7,06	7,04					6,92		
	Median (41-56)	**7,58**	**6,91**	**7,09**	**6,83**	**6,95**	**7,18**	**7,06**	**7,04**	**7,08**	**6,67**	**6,68**	**6,55**	**6,92**	**6,94**	**6,37**
	MAD (41-56)	**0,67**	**0,22**	**0,42**	**0,57**	**0,36**	**0,40**	**0,29**	**0,29**	**0,28**	**0,33**	**0,47**	**0,44**	**0,40**	**0,42**	**0,39**
	n (41-56)	**9**	**4**	**5**	**4**	**5**	**7**	**6**	**5**	**4**	**4**	**6**	**2**	**5**	**3**	**4**

Tabelle 53: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte DOC (Monat 0-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,80				7,70
2,1	15.10.2007	7,80				7,38
2,4	24.10.2007	8,72	29,05	13,27	14,52	7,60
5,6	31.01.2008	8,49	9,37	9,38	10,34	7,09
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	9,13	8,80	8,40	9,50	7,58
8,1	14.04.2008	8,73		9,23		8,40
8,3	21.04.2008			9,50		
8,5	28.04.2008			9,10		8,00
9,1	13.05.2008	8,90	8,50	9,10		8,78
9,5	26.05.2008	9,03				8,30
9,9	08.06.2008	8,81		9,06	9,14	8,00
10,4	23.06.2008	8,40	8,40	8,30	8,60	
10,9	07.07.2008	8,93	9,00	8,50	8,40	7,80
11,3	21.07.2008	8,30	8,40	8,14	8,60	7,89
11,8	04.08.2008	8,17	8,55	8,03	8,14	7,42
12,3	18.08.2008	7,96	7,97	8,03	7,90	7,60
12,7	01.09.2008	7,70	7,84			6,98
13,1	15.09.2008	7,39	7,50	7,75	6,83	6,96
13,8	06.10.2008	7,98	7,80	7,70	7,81	6,98
15,2	17.11.2008	8,30	7,21	7,60	7,45	6,48
15,8	05.12.2008	7,40	7,70	7,88	8,20	7,40
16,8	05.01.2009	8,10	7,60	8,40		7,70
17,5	26.01.2009	7,90	8,50	7,90	8,03	7,70
18,2	16.02.2009	7,90	7,80	7,60	8,00	7,50
18,9	09.03.2009	7,92	7,90	7,70	7,50	7,24
19,6	30.03.2009	7,70	7,00	7,41	7,24	7,04
20,3	20.04.2009	7,14	6,92	6,95	6,90	6,40
21	11.05.2009	8,30	7,40	7,00	6,90	6,40
21,7	02.06.2009	7,60	7,79	7,50	6,80	6,61
22,4	22.06.2009	7,05	7,00	6,67	7,00	6,60
23,1	13.07.2009	7,00	6,90	6,50	6,90	
	Median (8-23)	**7,98**	**7,80**	**7,90**	**7,86**	**7,46**
	MAD (8-23)	**0,50**	**0,50**	**0,63**	**0,66**	**0,53**
	n (8-23)	**25**	**22**	**25**	**20**	**24**

Tabelle 54: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 55): Messwerte DOC (Monat 0-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	DOC-Konzentration [mg/L]				
0,5	27.08.2007	7,80				7,46
2,1	15.10.2007	7,80				7,29
2,4	24.10.2007	8,72	18,03	12,93	13,26	7,30
5,6	31.01.2008	8,49	10,49	9,23	10,49	7,08
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	9,28	9,60	9,00	9,40	7,52
8,1	14.04.2008	8,96	8,40	8,99	9,60	8,20
8,5	28.04.2008	9,50	10,00	9,70	11,10	8,30
9,1	13.05.2008	8,80	8,40	9,30	10,20	8,56
9,5	26.05.2008	9,13				8,40
9,9	08.06.2008	8,71	10,18	9,67	9,28	7,70
10,4	23.06.2008	8,30	8,50	8,60	8,60	8,30
10,9	07.07.2008	9,02	9,10	9,10	8,40	7,60
11,3	21.07.2008	8,60	8,40	8,60	8,70	7,88
11,8	04.08.2008	8,37	8,67	8,33	8,22	7,25
12,3	18.08.2008	8,10	7,90	8,30	8,20	7,23
12,7	01.09.2008	7,80	7,90			7,22
13,1	15.09.2008	8,96	8,02	8,09	7,90	7,45
13,8	06.10.2008	9,20	7,80	7,90	7,80	7,50
15,2	17.11.2008	7,73	8,08	7,70	7,50	7,19
15,8	05.12.2008	8,30	7,60	7,85	8,01	7,50
16,8	05.01.2009	8,40	8,30	9,30		7,85
17,5	26.01.2009	8,70	7,60		8,11	7,90
18,2	16.02.2009	8,40	7,70	8,10	8,10	7,40
18,9	09.03.2009	7,90	8,30	7,90	7,80	7,20
19,6	30.03.2009	7,90	7,60	7,40	7,51	7,35
20,3	20.04.2009	7,21	6,91	6,98	6,94	
21	11.05.2009	7,90	7,10	6,90	6,80	6,40
21,7	02.06.2009	7,30	8,66	7,15	6,78	6,49
22,4	22.06.2009	7,91	6,99	6,68	6,70	6,70
23,1	13.07.2009	8,30	6,80	6,70	7,00	
23,7	03.08.2009	7,10	6,78	6,50	6,49	6,50
24,4	24.08.2009	7,10	6,70	6,70	6,55	6,55
25,1	14.09.2009	7,50	8,11	6,87		7,33
25,8	05.10.2009	7,41	6,80	7,05	7,06	6,96
26,5	27.10.2009	7,00	6,84	6,37	6,38	
27,2	16.11.2009	7,54	6,43	6,35	6,70	6,28
27,9	07.12.2009	7,20	6,42	6,38		6,36
29	11.01.2010	8,33	6,53	6,04	6,45	6,54
	Median (8-29)	**8,30**	**7,90**	**7,85**	**7,80**	**7,35**

→ *weiter in Säule E* →

MAD (8-29)	**0,60**	**0,79**	**0,94**	**0,94**	**0,31**
n (8-29)	**34**	**33**	**31**	**29**	**31**
Median (24-29)	**7,31**	**6,74**	**6,44**	**6,52**	**6,54**
MAD (24-29)	**0,30**	**0,32**	**0,26**	**0,18**	**0,29**
n (24-29)	**8**	**8**	**8**	**6**	**7**

Tabelle 55: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 54): Messwerte DOC (Monat 24-29)

	Zulauf	**A**	**B**	**C**	**E**	**Bezeichnung**	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
	DOC-Konzentration [mg/L]					**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
↓weiter aus Säule F↓	6,80	6,10	5,97	6,00	5,70	03.08.2009	23,7
	6,53	6,30	6,20	6,05	5,65	24.08.2009	24,4
	5,60	5,50	5,44			14.09.2009	25,1
	6,24	6,22	6,45	6,34	5,79	05.10.2009	25,8
	6,22	6,44	5,91	6,12	5,91	27.10.2009	26,5
	6,19	6,03	5,67	6,20	5,53	16.11.2009	27,2
	6,30	6,02	5,96		5,64	07.12.2009	27,9
	7,61	6,38	6,20	5,84	5,86	11.01.2010	29
	6,27	**6,16**	**5,97**	**6,09**	**5,70**	**Median (24-29)**	
	0,41	**0,21**	**0,23**	**0,13**	**0,11**	**MAD (24-29)**	
	8	**8**	**8**	**6**	**7**	**n (24-29)**	

E.2.3 UV-Absorption (SAK_{254})

Tabelle 56: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{254} [1/m]		
7,5	27.03.2008	20,98	19,98	19,46	18,92	18,22
8,1	14.04.2008	20,99	20,45	20,02	19,5	18,54
8,3	21.04.2008	20,79		19,78		
8,5	28.04.2008	20,86	19,99	19,85	19,35	18,49
9,1	13.05.2008	21,36	20,42	19,39	18,65	18,08
9,5	26.05.2008	20,77				17,7
9,9	08.06.2008	20,19	19,48	19,41	19,31	17,46
10,4	23.06.2008	20,49	19,27	18,36	18,24	17,37
10,9	07.07.2008	19,6	18,47	18,39	17,34	16,54
11,3	21.07.2008	19,95	19	18,61	18,04	17,12
11,8	04.08.2008	18,03	16,8	16,3	16,68	15,34
12,3	18.08.2008	18,1	16,87	16,89	16,38	15,69
12,7	01.09.2008	17,33	16,12	15,81		15
13,1	15.09.2008	17,71	16,61	16,29	16,01	15,23
13,8	06.10.2008	16,34	15,72	15,15	15,05	14,47
15,2	17.11.2008	16,93	16,4	15,88	15,2	13,56
15,8	05.12.2008	16,78	16,34	15,65	15,28	17,04
16,8	05.01.2009	17,92	17,17	17,39		15,71
17,5	26.01.2009	17,76	17,07	16,85	16,23	15,95
18,2	16.02.2009	17,74	16,99	16,86	16,15	15,43
18,9	09.03.2009	17,85	17,19	22,16	16,34	15,65
19,6	30.03.2009	18,17	17,27	17,09	16,7	16,23
20,3	20.04.2009	17,83	17,63	16,44	16,3	15,81
21	11.05.2009	17,75	17,01	17,05	16,69	15,86
21,7	02.06.2009	17,51	16	15,75	15,62	15,09
22,4	22.06.2009	18,19	16,75	16,6	16,34	14,6
23,1	13.07.2009	16,58	14,99	15,27	14,56	14,25
	Median (8-23)	**18,03**	**17,07**	**16,97**	**16,38**	**15,84**
	MAD (8-23)	**1,42**	**1,30**	**1,52**	**1,22**	**1,15**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**23**	**26**

Tabelle 57: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{254} [1/m]		
7,5	27.03.2008	20,80	19,57	19,20	19,04	17,80
8,1	14.04.2008	20,93	20,19	19,70	19,04	18,27
8,3	21.04.2008	20,79		19,46		
8,5	28.04.2008	20,93	19,85	19,60	18,86	18,49
9,1	13.05.2008	21,27	20,17	19,12	18,77	17,97
9,5	26.05.2008	20,75				17,60
9,9	08.06.2008	20,34	19,45	19,20	18,45	17,63
10,4	23.06.2008	20,73	19,03	18,32	18,62	17,34
10,9	07.07.2008	19,70	18,37	17,43	17,14	16,30
11,3	21.07.2008	20,11	18,80	18,59	17,78	16,98
11,8	04.08.2008	17,92	16,58	16,30	16,54	15,36
12,3	18.08.2008	18,00	17,42	16,55	16,40	15,49
12,7	01.09.2008	17,34	16,11	15,36	15,68	15,18
13,1	15.09.2008	17,56	16,38	16,19	15,74	15,13
13,8	06.10.2008	16,27	15,49	14,91	14,99	14,08
15,2	17.11.2008	16,83	15,97	15,43	14,82	13,32
15,8	05.12.2008	16,91	16,15	15,09	15,45	
16,8	05.01.2009	18,07	16,93	17,06		15,49
17,5	26.01.2009	17,87	16,85	16,79	17,01	15,82
18,2	16.02.2009	18,16	16,88	16,71	16,19	15,46
18,9	09.03.2009	17,78	16,75		15,84	15,66
19,6	30.03.2009	18,41	17,30	17,06	16,56	15,87
20,3	20.04.2009	17,88	17,32	16,39	16,25	15,88
21	11.05.2009	17,36	16,93	16,65	16,35	15,83
21,7	02.06.2009	17,50	16,24	16,04	15,48	15,06
22,4	22.06.2009	18,20	16,75	16,36	16,06	14,47
23,1	13.07.2009	16,44	14,92	15,08	14,41	14,32
	Median (8-23)	**18,07**	**16,93**	**16,71**	**16,38**	**15,82**
	MAD (8-23)	**1,43**	**1,26**	**1,31**	**1,18**	**1,13**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**24**	**25**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**18,05**	**17,00**	**16,86**	**16,38**	**15,82**
	MAD (8-23)	**1,43**	**1,29**	**1,42**	**1,20**	**1,14**
	n (8-23)	**54**	**50**	**51**	**47**	**51**

Tabelle 58: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 59): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]					
23,7	03.08.2009	16,38	14,68	14,71	13,79	13,53	
24,4	24.08.2009	17,07	15,74	15,15	15,14	14,67	
25,1	14.09.2009	16,37	15,08	14,63		14,00	→
25,8	05.10.2009	15,79	15,67	15,22	15,00	13,69	
26,5	27.10.2009	16,07	14,44	14,13	13,45	13,54	
27,2	16.11.2009	16,07	14,45	14,06	13,63	13,72	
27,9	07.12.2009	16,33	14,31	14,05		13,62	
29	11.01.2010	16,56	14,88	14,40	15,03	14,06	
30,1	15.02.2010	17,13	14,77	14,76	14,96	14,52	
31,4	22.03.2010	17,49	15,88	15,97	15,43	15,46	
32,5	26.04.2010	19,47	17,53	17,49	16,96		
33,7	31.05.2010	19,39	16,78	16,83		16,26	
34,8	05.07.2010	21,38					
35	12.07.2010	20,47					→
35,3	19.07.2010	20,74	18,71	18,32	18,26	18,11	
36,4	23.08.2010	19,16	17,28	17,03	17,00		
37,8	04.10.2010	17,93	15,88	15,96	15,69	15,10	
39,2	16.11.2010		15,74	14,40	14,91	14,66	
41	11.01.2011	18,15	16,01		15,29		
43,1	14.03.2011	19,99	18,59	18,12	18,25	11,65	
44,7	02.05.2011	20,37	17,97	17,85	17,23	17,75	
46,6	28.06.2011	19,46					
46,8	04.07.2011	19,73	17,26	17,49	17,65		
48,6	29.08.2011	20,44	17,17	16,14	16,58	15,63	
50,6	31.10.2011	21,14				17,20	
52,9	09.01.2012	20,93				18,24	
56,4	23.04.2012	23,75	21,33	20,91	20,38	19,99	
	Median (24-37)	**17,10**	**15,38**	**14,96**	**15,03**	**14,03**	
	MAD (24-37)	**1,68**	**1,08**	**1,18**	**1,15**	**1,02**	
	n (24-37	**16**	**14**	**14**	**11**	**12**	
	Median (8-56)	**18,16**	**16,78**	**16,47**	**16,25**	**15,49**	
	MAD (8-56)	**1,63**	**1,33**	**1,41**	**1,31**	**1,38**	
	n (8-56)	**53**	**47**	**46**	**43**	**45**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**18,13**	**16,91**	**16,75**	**16,35**	**15,66**	
	MAD (8-56)	**1,56**	**1,31**	**1,46**	**1,27**	**1,30**	
	n (8-56)	**80**	**72**	**72**	**66**	**71**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 59: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 58): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			SAK_{254} [1/m]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	13,84	13,97	13,61	13,13	12,93	03.08.2009	23,7
	14,14	14	13,88	13,83	13,41	24.08.2009	24,4
	14,99	14,91	14,93		13,52	14.09.2009	25,1
		14,21	13,85	13,83	14,38	05.10.2009	25,8
	13,69	13,72	13,48	13,36	12,97	27.10.2009	26,5
	13,55	13,35	13,23	12,93	12,86	16.11.2009	27,2
	13,47	13,24	13,12		12,51	07.12.2009	27,9
	13,96	13,67	13,46	13,64	13	11.01.2010	29
	0,85	14,53	14,53	14,53	13,78	15.02.2010	30,1
	15,51	15,01	15,28	14,96	11,16	22.03.2010	31,4
			15,88	15,47	14,96	26.04.2010	32,5
	16,23	16,04	16,03	15,77	15,28	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	18,12	17,61	17,57	17,50	17,19	19.07.2010	35,3
	16,52				16,02	23.08.2010	36,4
	14,05	**14,11**	**13,88**	**13,83**	**13,47**	**Median (24-37)**	
	2,23	**0,92**	**1,09**	**1,09**	**1,22**	**MAD (24-37)**	
	12	**12**	**13**	**11**	**14**	**n (24-37)**	

Tabelle 60: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]				
	ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	20,39	19,41	19,21	18,62	17,87
8,1	14.04.2008	20,52	19,82	19,42	19,64	17,83
8,3	21.04.2008	20,48		19,23		
8,5	28.04.2008	20,46	19,62	19,42	19,01	18,00
9,1	13.05.2008	21,08	20,55	19,02	18,99	17,55
9,5	26.05.2008	20,59				17,05
9,9	08.06.2008	19,70	19,13	18,69	18,35	16,91
10,4	23.06.2008	19,99	18,40	17,71	18,43	16,69
10,9	07.07.2008	18,92	18,38	16,81	16,66	15,80
	Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B					
	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]				
11,3	21.07.2008	19,40	17,59	17,93	17,38	16,42
11,8	04.08.2008	15,51		15,55	16,04	14,75
12,3	18.08.2008	15,34	15,22	14,91	14,15	13,93
12,7	01.09.2008	14,48	14,53	13,88	13,92	13,61
13,1	15.09.2008	14,26	14,07	14,25	13,89	13,07
13,8	06.10.2008	13,31	13,53	13,25	13,16	12,62
14,5	27.10.2008					
15,2	17.11.2008	13,56	13,55	13,60	13,60	11,51
15,8	05.12.2008	13,23	13,79	13,14	13,65	14,05
16,8	05.01.2009	14,69	14,84	14,78		13,69
17,5	26.01.2009	14,65	15,36	15,59	15,95	14,93
18,2	16.02.2009	15,01	15,02	14,91	14,83	14,19
18,9	09.03.2009	14,67	15,35		15,22	14,38
19,6	30.03.2009	15,48	15,58	14,99	14,86	14,90
20,3	20.04.2009	14,89	15,20	14,80	14,83	14,24
21	11.05.2009	13,94	14,84	14,63	14,27	14,09
21,7	02.06.2009	15,03	15,00	14,51	14,44	13,94
22,4	22.06.2009	14,26	13,70	13,61	13,87	12,82
23,1	13.07.2009	13,44	13,17	13,06	12,69	12,50
23,7	03.08.2009	13,10	12,93	13,13	12,79	11,91
24,4	24.08.2009	13,08	13,06	12,01	12,58	12,32
25,1	14.09.2009	14,27	14,64	14,54		14,99

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**SAK_{254} [1/m]**		
25,8	05.10.2009	12,37				12,24
26,5	27.10.2009	13,28	12,92	12,69	13,17	12,41
27,2	16.11.2009	12,48	12,38	12,04	12,05	12,80
27,9	07.12.2009	12,84	12,35	12,35		11,82
29	11.01.2010	13,49	13,06	12,99	13,03	12,17
30,1	15.02.2010	13,30	13,62	13,59	13,86	13,04
31,4	22.03.2010	14,47	14,45	14,68	14,00	13,12
32,5	26.04.2010			15,58	15,38	14,55
33,7	31.05.2010	15,40	15,28	15,59	15,44	14,75
34,8	05.07.2010					
35	12.07.2010					
35,3	19.07.2010	17,20	16,96	17,40	16,96	16,33
36,4	23.08.2010	15,29			15,14	14,91
	ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM					
37,8	04.10.2010	14,63	14,30	14,66	14,36	14,14
39,2	16.11.2010	14,30	13,22	13,03	14,00	13,87
41	11.01.2011	15,07			15,12	14,57
	ab hier ohne SMX-Dosierung					
43,1	14.03.2011	17,04	16,75	16,92	16,80	16,22
44,7	02.05.2011	15,98	16,70	16,71	16,35	14,96
46,6	28.06.2011					
46,8	04.07.2011	18,95	17,93	17,84	16,61	16,89
48,6	29.08.2011	15,12	15,42	15,42	16,46	13,95
50,6	31.10.2011	17,08				16,95
52,9	09.01.2012	17,72				17,20
56,4	23.04.2012	19,37	19,28	19,14	18,67	18,15
	Median (11-56)	**14,65**	**14,64**	**14,65**	**14,40**	**14,07**
	MAD (11-56)	1,30	1,25	1,31	1,22	1,22
	n (11-56)	41	35	36	36	42

Tabelle 61: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	20,48	19,47	19,00	18,60	18,05
8,1	14.04.2008	20,54	19,97	19,36	18,95	18,05
8,3	21.04.2008	20,54		19,29		
8,5	28.04.2008	20,43	21,23	19,32	18,90	18,42
9,1	13.05.2008	21,18	19,85	18,82	18,60	17,91
9,5	26.05.2008	20,71				17,71
9,9	08.06.2008	19,51	19,05	18,44	18,35	17,24
10,4	23.06.2008	20,15	18,07	17,38	17,43	16,80
10,9	07.07.2008	18,85	17,91	16,95	16,50	15,92
11,3	21.07.2008	19,30	17,82	17,71	17,06	
11,8	04.08.2008	17,32		15,45	15,58	
12,3	18.08.2008	17,42	16,07	15,56	15,03	14,84
12,7	01.09.2008	16,93	15,02	14,22	14,74	14,61
13,1	15.09.2008	16,83	15,36	15,39	14,89	14,35
13,8	06.10.2008	15,59	14,32	13,90	14,08	13,29
15,2	17.11.2008	15,83	15,51	15,08	14,27	12,79
15,8	05.12.2008	16,30	15,37	14,72	14,82	
16,8	05.01.2009	17,90	16,60	16,60		15,34
17,5	26.01.2009	17,13	16,56	16,29	16,15	15,25
18,2	16.02.2009	17,41	16,37	16,01	15,53	15,13
18,9	09.03.2009	17,89	16,51	16,45	15,98	15,37
19,6	30.03.2009	18,04	15,96	16,83	16,34	15,71
20,3	20.04.2009	17,32	16,40	15,74	15,57	15,84
21	11.05.2009	16,93	16,35	16,19	15,72	15,27
21,7	02.06.2009	17,05	15,28	15,15	14,61	14,73
22,4	22.06.2009	17,57	14,93	15,67	14,86	13,85
23,1	13.07.2009	15,86	13,80	14,20	13,58	13,56
23,7	03.08.2009	16,06	14,37	14,16	13,22	13,28
24,4	24.08.2009	16,24	14,70	14,26	14,74	14,06
25,1	14.09.2009	16,10	14,61	14,38		13,99
25,8	05.10.2009	15,30	15,06	14,78	14,03	12,99
26,5	27.10.2009	15,41	13,69	13,41	13,40	13,17
27,2	16.11.2009	15,29	13,64	13,39	12,85	13,03
27,9	07.12.2009	15,63	13,65	13,38		12,98
29	11.01.2010	15,85	14,33	14,21	14,08	13,61
30,1	15.02.2010	16,46	14,10	14,17	14,21	14,17
31,4	22.03.2010	17,13	15,53	15,24	14,54	15,04
32,5	26.04.2010	19,40	17,84	17,84	16,97	
33,7	31.05.2010	18,79	16,24	16,58		15,96
35	12.07.2010	20,51				

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]				
35,3	19.07.2010	19,71				
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	17,47	15,39	15,46	15,00	15,30
39,2	16.11.2010	17,50	15,40	14,16	14,80	14,83
41	11.01.2011	17,65	16,15		15,75	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	20,00	18,59	18,25	18,42	17,71
44,7	02.05.2011	20,26	18,03	17,60	17,21	18,15
46,6	28.06.2011	19,46				
46,8	04.07.2011	19,77	17,68	17,80	17,57	18,39
48,6	29.08.2011	19,72	17,54	16,88	17,15	16,20
50,6	31.10.2011	21,06				
52,9	09.01.2012	20,95				
56,4	23.04.2012	23,83	21,33	20,34	20,48	20,01
	Median (11-56)	**17,42**	**15,52**	**15,46**	**15,00**	**14,83**
	MAD (11-56)	**1,49**	**1,23**	**1,24**	**1,21**	**1,25**
	n (11-56)	**44**	**38**	**38**	**35**	**33**

Tabelle 62: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{254} [1/m]		
7,5	27.03.2008	20,95	20,51	20,20	19,71	19,27
8,1	14.04.2008	21,36	21,33	21,38	19,97	19,04
8,3	21.04.2008	21,04		21,14		
8,5	28.04.2008	21,54	21,75	20,81	20,85	19,37
9,1	13.05.2008	22,21	22,19	20,55	19,62	18,48
9,5	26.05.2008	21,00				19,57
9,9	08.06.2008	21,92	21,42	20,88	20,65	18,73
10,4	23.06.2008	19,89	20,04	19,30	19,74	18,43
10,9	07.07.2008	18,87		18,56	18,48	18,74
11,3	21.07.2008	20,58	19,68	19,90	19,61	18,12
11,8	04.08.2008	17,81	17,81	17,80	18,07	16,76
12,3	18.08.2008	18,60	18,55	18,48	18,15	17,15
12,7	01.09.2008	17,18	17,33	16,83		16,84
13,1	15.09.2008	17,08				15,61
13,8	06.10.2008	16,15				15,62
15,2	17.11.2008	16,06			16,05	
15,8	05.12.2008	16,42		16,40		
16,8	05.01.2009	17,46	17,53	17,64		17,16
17,5	26.01.2009	17,38	17,57	17,59	18,05	16,96
18,2	16.02.2009	16,92	17,44	17,12	17,19	16,90
18,9	09.03.2009	17,67	17,70		17,13	16,70
19,6	30.03.2009	16,98		16,76	16,96	15,94
20,3	20.04.2009	16,63	17,47	16,81	16,69	15,62
21	11.05.2009	16,44	16,40	16,20	15,72	15,44
21,7	02.06.2009	15,56	15,79	15,56	15,24	14,46
22,4	22.06.2009	15,73	15,32	15,42	15,52	13,85
23,1	13.07.2009	14,64	14,63	14,85	13,91	13,41
	Median (8-23)	**17,46**	**17,70**	**17,72**	**18,06**	**16,93**
	MAD (8-23)	**1,98**	**1,89**	**1,75**	**1,64**	**1,42**
	n (8-23)	**27**	**19**	**22**	**20**	**24**

Tabelle 63: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 64): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]					
7,5	27.03.2008	20,94	20,72	20,65	19,67	19,51	
8,1	14.04.2008	21,28	21,33	21,00	20,48	20,32	
8,3	21.04.2008	21,05		21,11			
8,5	28.04.2008	21,45	21,57	21,25	19,98	20,64	
9,1	13.05.2008	22,13	22,31	20,92	20,14	19,10	
9,5	26.05.2008	21,17				19,05	
9,9	08.06.2008	21,07	21,32	21,10	19,55	19,20	
10,4	23.06.2008	20,12	20,10	19,43	19,62	18,25	
10,9	07.07.2008	18,98	19,27	18,55	18,46	17,61	
11,3	21.07.2008	19,89	19,80	18,38	19,70	18,69	
11,8	04.08.2008	17,90	17,79	17,60	18,45	16,37	
12,3	18.08.2008	18,72	18,49	18,58	18,09	17,53	
13,1	15.09.2008	16,95	17,28	17,12	16,98	15,63	
13,8	06.10.2008	16,45	17,56	16,89	17,29	16,25	
15,2	17.11.2008	16,68	17,17	17,04	16,48	14,74	
15,8	05.12.2008	16,91	17,41	17,08	17,09	19,56	
16,8	05.01.2009	17,50	17,25	17,77		17,23	
17,5	26.01.2009	17,96	18,06	18,10	18,40	17,37	
18,2	16.02.2009	17,52	17,92	17,81	17,58	17,13	
18,9	09.03.2009	17,96	17,78		16,92	16,25	
19,6	30.03.2009	17,37	17,31	17,02	16,73	16,23	
20,3	20.04.2009	17,22	17,58	17,86	16,94	16,21	
21	11.05.2009	16,02	16,87	16,53	16,47	16,18	
21,7	02.06.2009	16,25	16,10	15,85	15,70	15,19	
22,4	22.06.2009	16,29	15,90	15,74	15,69	14,56	
23,1	13.07.2009	15,26	15,15	14,91	14,32	14,02	
23,7	03.08.2009	14,93	14,35	14,61	13,63	14,23	
24,4	24.08.2009	15,23	14,87	14,14	14,14	13,65	
25,1	14.09.2009	15,17	14,71	14,63		13,73	
25,8	05.10.2009	13,15	14,29	14,21	14,10	12,65	
26,5	27.10.2009	14,61	14,54	14,05	14,05	13,18	
27,2	16.11.2009	14,24	14,03	13,84	13,73	13,44	
27,9	07.12.2009	14,20	14,08	13,74		13,12	
29	11.01.2010	15,24	15,11	14,45	14,87	13,85	
30,1	15.02.2010	16,61	15,45	15,48	15,43	15,07	
31,4	22.03.2010	16,67	16,29	16,34	16,10	16,31	
32,5	26.04.2010	17,76	18,33	19,03	18,43		
33,7	31.05.2010	17,40	16,68	16,76		15,81	
34,8	05.07.2010	18,91					
35	12.07.2010	17,20					

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{254} [1/m]		
35,3	19.07.2010	16,78	16,26	16,22	16,27	16,10
36,4	23.08.2010	15,75	15,32	15,73	15,24	
	Median (8-37)	**17,21**	**17,27**	**17,03**	**16,93**	**16,23**
	MAD (8-37)	**1,78**	**1,78**	**1,83**	**1,68**	**1,77**
	n (8-37)	**42**	**38**	**38**	**34**	**37**
	Median (24-37)	**15,50**	**14,99**	**14,62**	**14,87**	**13,79**
	MAD (24-37)	**1,28**	**0,93**	**1,17**	**1,09**	**1,04**
	n (24-37)	**16**	**14**	**14**	**11**	**12**
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	**17,37**	**17,47**	**17,12**	**17,11**	**16,37**
	MAD (8-37)	**1,87**	**1,82**	**1,83**	**1,72**	**1,69**
	n (8-37)	**69**	**57**	**60**	**54**	**61**

Tabelle 64: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 63): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SAK_{254} [1/m]			Datum	Laufzeit [Monate]
	13,82	14,19	14,16	13,26	12,77	03.08.2009	23,7
	13,79	13,95	13,60	13,88	13,10	24.08.2009	24,4
→	13,92	14,02	14,13		13,23	14.09.2009	25,1
	11,67			13,43	12,09	05.10.2009	25,8
	13,12	13,16	12,87	13,20	12,47	27.10.2009	26,5
	13,15	13,18	12,91	12,82	12,44	16.11.2009	27,2
	13,01	13,36	13,11		12,13	07.12.2009	27,9
	13,28	13,31	13,14	13,62		11.01.2010	29
	13,95	14,75	14,73	14,72	14,03	15.02.2010	30,1
	15,11	15,96	15,74	15,71	15,38	22.03.2010	31,4
			17,04	16,97	16,41	26.04.2010	32,5
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1)	15,70	16,12	15,99	15,88	15,21	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	15,69	15,68	15,40	15,75	15,72	19.07.2010	35,3
	14,17			14,03	14,03	23.08.2010	36,4
	13,82	**14,02**	**14,15**	**13,96**	**13,23**	**Median**	
	0,81	**0,94**	**1,15**	**1,14**	**1,26**	**MAD**	
	13	**11**	**12**	**12**	**13**	**n**	

Tabelle 65: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]														
37,8	04.10.2010	15,65	15,53	15,19		14,84	14,73	14,75		14,42	14,36	11,15		14,48	14,27	13,97
39,2	16.11.2010	15,70	14,55	13,56	14,09	14,60	14,64	13,50	13,73	14,10	14,06	14,28	14,20	14,33	13,65	13,62
41	11.01.2011	15,74	15,44		15,61		15,80			15,86	15,48				14,25	14,45
43,1	14.03.2011	17,73	17,71	17,20	16,82	17,05	17,20	16,87	17,37	16,91	16,18	16,33	16,85		16,29	15,50
44,7	02.05.2011	18,96	19,02	18,85	18,80		17,48		17,46	16,69		14,68	16,37		16,13	15,27
46,6	28.06.2011	17,27														
46,8	04.07.2011	16,37	17,00	17,30	16,47	16,49	16,40	16,40	16,34	15,52	15,27		15,11	15,78		
48,6	29.08.2011	17,62	16,46	15,97	16,50	15,72	15,64		16,35	15,17	15,42	15,13	15,22	15,65	14,30	13,95
50,6	31.10.2011	19,35										18,10				
52,9	09.01.2012	18,34										17,40				
	Median (38-56)	**17,45**	**16,46**	**16,59**	**16,49**	**15,72**	**15,80**	**15,58**	**16,35**	**15,52**	**15,35**	**15,13**	**15,22**	**15,07**	**14,29**	**14,21**
	MAD (38-56)	**1,13**	**1,18**	**1,44**	**1,02**	**0,82**	**0,89**	**1,26**	**1,01**	**0,82**	**0,61**	**1,70**	**0,85**	**0,66**	**0,93**	**0,62**
	n (38-56)	**10**	**7**	**6**	**6**	**5**	**7**	**4**	**5**	**7**	**6**	**7**	**5**	**4**	**6**	**6**

Tabelle 66: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	20,48	19,47	19,00	18,60	18,05
8,1	14.04.2008	20,75	21,26	20,72	20,51	19,43
8,3	21.04.2008	20,58		21,63		
8,5	28.04.2008	21,25	19,76	21,04	21,02	20,39
9,1	13.05.2008	21,79	21,55	20,58	20,42	19,48
9,5	26.05.2008	20,64				19,17
9,9	08.06.2008	20,49	20,76	20,31	20,16	18,83
10,4	23.06.2008	19,32	19,18	18,60	18,91	18,50
10,9	07.07.2008	18,29	18,72	17,80	17,83	17,99
11,3	21.07.2008	19,25	19,00	19,33	18,83	18,60
11,8	04.08.2008	17,20	17,32	17,20	17,58	16,36
12,3	18.08.2008	18,04	17,92	17,88	17,60	16,69
12,7	01.09.2008	16,78	16,70	16,28	16,96	16,17
13,1	15.09.2008	16,39	16,92	16,91	17,03	15,59
13,8	06.10.2008	16,12	16,87	16,23	16,73	15,74
15,2	17.11.2008	16,12	16,82	16,65	16,55	16,31
15,8	05.12.2008	16,80	17,03	16,53	16,69	19,98
16,8	05.01.2009	17,58	17,06	17,66		17,18
17,5	26.01.2009	17,45	17,82	17,73	17,98	16,91
18,2	16.02.2009	17,40	17,93	17,75	17,66	17,33
18,9	09.03.2009	17,88	17,60		17,31	16,53
19,6	30.03.2009	17,48	17,49	17,13	17,40	17,00
20,3	20.04.2009	17,35	17,77	17,08	16,95	16,25
21	11.05.2009	16,15	16,94	16,91	16,56	16,30
21,7	02.06.2009	16,95	16,65	16,30	16,07	15,26
22,4	22.06.2009	16,51	16,03	15,82	15,82	14,36
23,1	13.07.2009	15,29	15,24	14,78	14,56	13,83
	Median (8-23)	**17,48**	**17,60**	**17,66**	**17,49**	**16,96**
	MAD (8-23)	**1,57**	**1,26**	**1,43**	**1,22**	**1,39**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**24**	**26**

Tabelle 67: **Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 68): Messwerte SAK_{254} (Monat 8-29)**

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{254} [1/m]					
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	20,45	20,02	19,78	19,35	18,85	
8,1	14.04.2008	21,05	20,75	20,59	20,28	19,24	
8,3	21.04.2008	20,76		20,74			
8,5	28.04.2008	21,22	21,10	20,86	21,30	20,44	
9,1	13.05.2008	21,69	21,54	20,68	20,15	19,04	
9,5	26.05.2008	20,53				19,25	
9,9	08.06.2008	20,44	20,74	20,19	20,36	18,59	
10,4	23.06.2008	19,11	19,27	18,67	19,14	17,69	
10,9	07.07.2008	18,39	19,16	17,93	17,97		
11,3	21.07.2008	19,10	19,07	19,36	18,99	17,96	
11,8	04.08.2008	17,20	17,55	17,25	17,77	16,34	
12,3	18.08.2008	18,12	17,85	17,83	17,59	16,95	
12,7	01.09.2008	16,72	16,67	16,25	16,85	16,48	
13,1	15.09.2008	16,68	17,28	17,39	17,22	16,26	
13,8	06.10.2008	16,14	16,63	16,34	16,93	16,22	
15,2	17.11.2008	16,70	16,36	16,27	15,20	15,96	
15,8	05.12.2008	16,71	16,76	16,33	16,58	20,27	
16,8	05.01.2009	17,54	17,35	17,28		16,75	
17,5	26.01.2009	17,38	17,55		17,78	17,59	
18,2	16.02.2009	17,09	18,12	17,71	17,52	16,99	
18,9	09.03.2009	17,79	17,80	18,30	17,28	16,58	
19,6	30.03.2009	17,81	17,73	16,91	17,02	16,55	
20,3	20.04.2009	16,86	17,34	16,80	16,56	16,64	
21	11.05.2009	15,40	16,56	16,44	16,15	16,07	
21,7	02.06.2009	15,72	16,13	15,83	15,43	14,66	
22,4	22.06.2009	15,85	15,63	15,41	15,53	14,40	
23,1	13.07.2009	14,74	14,68	14,85	14,01	13,79	
23,7	03.08.2009	14,40	13,96	14,02	13,41	13,49	
24,4	24.08.2009	15,36	14,85	14,39	14,15	14,71	
25,1	14.09.2009	17,89	14,53	13,32		13,99	
25,8	05.10.2009	13,09	14,61	14,36	14,66	13,46	
26,5	27.10.2009	14,42	14,25	13,96	13,85	13,65	
27,2	16.11.2009	13,62	13,65	13,62	13,49	13,22	
27,9	07.12.2009	13,90	14,06	13,63		13,02	
29	11.01.2010	15,00	13,78	13,99	15,13	13,57	
	Median (8-29)	**17,09**	**17,28**	**16,80**	**16,98**	**16,48**	
	MAD (8-29)	**1,87**	**1,82**	**1,90**	**1,73**	**1,72**	
	n (8-29)	**35**	**33**	**33**	**30**	**33**	

→ *weiter in Säule E* →

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	14,41	14,16	13,98	14,00	13,53
MAD (24-29)	1,03	0,35	0,29	0,53	0,36
n (24-29)	8	8	8	6	8

Tabelle 68: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 67): Messwerte SAK_{254} (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SAK_{254} [1/m]			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	13,95	13,99	13,79	13,26	12,79	03.08.2009	23,7
	13,77	14,09	13,51	13,99	12,77	24.08.2009	24,4
	12,30	12,30	12,34		13,61	14.09.2009	25,1
	12,30	13,85	13,58	13,57	12,30	05.10.2009	25,8
	13,67	13,85	13,23	13,54	12,59	27.10.2009	26,5
	13,13	13,22	12,88	12,68	12,18	16.11.2009	27,2
	12,91	12,89	13,12		11,79	07.12.2009	27,9
	13,30	13,17	13,40	14,19	12,45	11.01.2010	29
	13,77	**13,92**	**13,58**	**14,19**	**13,20**	**Median**	
	0,89	**0,96**	**1,22**	**1,24**	**1,18**	**MAD**	
	13	**12**	**13**	**11**	**14**	**n**	

E.2.4 Gelbfärbung (SAK_{436})

Tabelle 69: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
7,5	27.03.2008	0,65	0,57		0,59	0,46
8,1	14.04.2008	0,7	0,63		0,58	0,61
8,3	21.04.2008	0,68		0,67		
8,5	28.04.2008	0,71	0,69	0,66	0,54	0,6
9,1	13.05.2008	0,8	0,67	0,58	0,67	0,56
9,5	26.05.2008	0,66				0,6
9,9	08.06.2008	0,62	0,62	0,62		0,52
10,4	23.06.2008	0,63	0,63	0,54	0,55	0,52
10,9	07.07.2008	0,55			0,46	0,5
11,3	21.07.2008	0,59	0,6		0,56	0,49
11,8	04.08.2008	0,63	0,41		0,49	0,39
12,3	18.08.2008	0,59	0,5	0,53	0,4	0,52
12,7	01.09.2008	0,54	0,45			0,38
13,1	15.09.2008	0,57	0,45		0,55	0,46
13,8	06.10.2008	0,54	0,49	0,37	0,36	0,49
15,2	17.11.2008	0,53		0,48	0,58	0,37
15,8	05.12.2008	0,52	0,55	0,31		
16,8	05.01.2009	0,68	0,42			0,55
17,5	26.01.2009	0,57	0,6	0,57	0,55	0,52
18,2	16.02.2009	0,62	0,6	0,58	0,51	0,52
18,9	09.03.2009	0,62	0,63		0,56	0,58
19,6	30.03.2009	0,59	0,63	0,54	0,54	
20,3	20.04.2009	0,56		0,55	0,51	0,51
21	11.05.2009	0,58	0,58	0,54		0,48
21,7	02.06.2009	0,55	0,55	0,5	0,41	0,49
22,4	22.06.2009	0,57		0,52	0,54	0,55
23,1	13.07.2009	0,55	0,5		0,23	0,43
	Median (8-23)	**0,59**	**0,58**	**0,54**	**0,54**	**0,52**
	MAD (8-23)	**0,05**	**0,07**	**0,06**	**0,07**	**0,05**
	n (8-23)	**27**	**21**	**26**	**20**	**24**

Tabelle 70: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
7,5	27.03.2008	0,69	0,58	0,60	0,65	0,43
8,1	14.04.2008	0,69	0,67	0,67	0,55	0,57
8,3	21.04.2008	0,72		0,66		
8,5	28.04.2008	0,71	0,69	0,63	0,53	0,60
9,1	13.05.2008	0,81	0,68	0,52	0,58	0,55
9,5	26.05.2008	0,64				0,54
9,9	08.06.2008	0,69	0,63	0,67	0,66	0,57
10,4	23.06.2008	0,65	0,58	0,58	0,55	0,51
10,9	07.07.2008	0,57	0,63	0,51	0,45	0,49
11,3	21.07.2008	0,57	0,59	0,68	0,53	0,48
11,8	04.08.2008	0,53	0,40	0,34	0,49	0,44
12,3	18.08.2008	0,53	0,63	0,52	0,45	0,53
12,7	01.09.2008	0,44	0,48	0,24	0,47	0,52
13,1	15.09.2008	0,57	0,46	0,58	0,52	0,47
13,8	06.10.2008	0,56	0,51	0,37	0,40	0,39
15,2	17.11.2008	0,52	0,58	0,50	0,51	0,31
15,8	05.12.2008	0,62	0,57	0,30	0,66	0,68
16,8	05.01.2009	0,67	0,42	0,59		0,53
17,5	26.01.2009	0,57	0,54	0,57	0,64	0,50
18,2	16.02.2009	0,63	0,60	0,57	0,49	0,54
18,9	09.03.2009	0,62	0,54		0,56	0,88
19,6	30.03.2009	0,60	0,60	0,56	0,54	0,51
20,3	20.04.2009	0,55	0,65	0,51	0,50	0,52
21	11.05.2009	0,34	0,60	0,55	0,53	0,50
21,7	02.06.2009	0,55	0,56	0,55	0,42	0,49
22,4	22.06.2009	0,57	0,54	0,57	0,56	0,47
23,1	13.07.2009	0,52	0,47	0,47	0,28	0,46
	Median (8-23)	**0,57**	**0,58**	**0,56**	**0,53**	**0,51**
	MAD (8-23)	**0,07**	**0,06**	**0,08**	**0,06**	**0,06**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**24**	**26**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**0,59**	**0,58**	**0,55**	**0,54**	**0,51**
	MAD (8-23)	**0,06**	**0,06**	**0,08**	**0,07**	**0,06**
	n (8-23)	**54**	**46**	**41**	**44**	**50**

Tabelle 71: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 72): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]			
23,7	03.08.2009	0,52	0,47	0,46	0,33	0,27	
24,4	24.08.2009	0,57	0,52	0,47	0,51	0,42	
25,1	14.09.2009	0,60	0,47	0,44		0,41	→
25,8	05.10.2009		0,52	0,47	0,53		
26,5	27.10.2009	0,50	0,31	0,48	0,47	0,40	
27,2	16.11.2009	0,56	0,51	0,43	0,42	0,47	
27,9	07.12.2009	0,59	0,40	0,47		0,47	
29	11.01.2010	0,67	0,44	0,45		0,53	
30,1	15.02.2010	0,51	0,43	0,46	0,48	0,56	
31,4	22.03.2010	0,57	0,65	0,58	0,40		
32,5	26.04.2010	0,69	0,62	0,66			
33,7	31.05.2010	0,59	0,57	0,40			
34,8	05.07.2010	0,64					
35	12.07.2010	0,73					→
35,3	19.07.2010	0,65	0,66	0,60	0,58	0,55	
36,4	23.08.2010	0,63	0,65	0,56	0,51		
37,8	04.10.2010	0,49	0,05	0,05	0,05	0,05	
39,2	16.11.2010	0,46	0,46	0,43	0,48	0,51	
41	11.01.2011	0,70	0,60		0,57		
43,1	14.03.2011	0,69	0,59	0,58	0,64	0,45	
44,7	02.05.2011	0,67	0,65	0,57	0,50	0,68	
46,6	28.06.2011	0,58					
46,8	04.07.2011	0,56	0,50	0,70	0,59	0,61	
48,6	29.08.2011	0,95	0,65	0,47	0,68	0,55	
50,6	31.10.2011	0,75				0,51	
52,9	09.01.2012	0,78				0,70	
56,4	23.04.2012	1,03	0,80	0,69	0,70	0,71	
	Median (24-37)	**0,60**	**0,52**	**0,47**	**0,50**	**0,47**	
	MAD (24-37)	**0,05**	**0,09**	**0,06**	**0,05**	**0,05**	
	n (24-37	**14**	**13**	**13**	**8**	**8**	
	Median (8-56)	**0,60**	**0,57**	**0,54**	**0,52**	**0,51**	
	MAD (8-56)	**0,08**	**0,09**	**0,09**	**0,08**	**0,08**	
	n (8-56)	**53**	**47**	**46**	**41**	**44**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**0,59**	**0,58**	**0,54**	**0,53**	**0,51**	
	MAD (8-56)	**0,07**	**0,08**	**0,09**	**0,08**	**0,07**	
	n (8-56)	**80**	**68**	**62**	**61**	**68**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 72: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 71): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			SAK_{436} [1/m]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	0,44	0,44	0,44	0,30	0,23	03.08.2009	23,7
	0,48	0,46	0,43	0,48	0,40	24.08.2009	24,4
	0,44	0,43	0,43		0,40	14.09.2009	25,1
	0,65	0,51	0,41	0,37		05.10.2009	25,8
	0,42	0,33	0,45	0,43	0,37	27.10.2009	26,5
	0,47	0,43	0,40	0,39		16.11.2009	27,2
	0,42	0,33	0,38		0,37	07.12.2009	27,9
	0,51	0,30	0,39	0,44	0,49	11.01.2010	29
	0,50		0,41	0,45	0,47	15.02.2010	30,1
	0,53	0,53	0,47	0,36	0,53	22.03.2010	31,4
			0,53	0,31	0,51	26.04.2010	32,5
	0,45	0,51	0,64	0,53	0,43	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	0,48	0,54	0,42	0,59	0,50	19.07.2010	35,3
	0,49					23.08.2010	36,4
	0,48	**0,44**	**0,43**	**0,43**	**0,43**	**Median (24-37)**	
	0,04	**0,07**	**0,05**	**0,07**	**0,07**	**MAD (24-37)**	
	13	**11**	**13**	**11**	**11**	**n (24-37)**	

Tabelle 73: **Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-56)**

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**SAK_{436} [1/m]**		
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	0,64	0,59	0,58	0,57	0,46
8,1	14.04.2008	0,67	0,62	0,74	0,60	0,60
8,3	21.04.2008	0,68		0,71		
8,5	28.04.2008	0,74	0,67	0,66	0,55	0,61
9,1	13.05.2008	0,76	0,70	0,55	0,57	0,55
9,5	26.05.2008	0,73				0,50
9,9	08.06.2008	0,60	0,72	0,73	0,73	0,57
10,4	23.06.2008	0,61	0,62	0,53		0,49
10,9	07.07.2008	0,53	0,61	0,44	0,46	0,46
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**SAK_{436} [1/m]**		
11,3	21.07.2008	0,57	0,52	0,61	0,52	0,49
11,8	04.08.2008	0,43		0,47	0,55	0,42
12,3	18.08.2008	0,42	0,49	0,50	0,37	0,49
12,7	01.09.2008	0,28	0,39	0,22	0,42	0,37
13,1	15.09.2008	0,42	0,37	0,54	0,47	0,36
13,8	06.10.2008	0,44	0,40	0,27	0,30	0,34
15,2	17.11.2008	0,38	0,44	0,52	0,39	0,22
15,8	05.12.2008	0,40	0,41	0,22	0,59	0,52
16,8	05.01.2009	0,47	0,31	0,51		0,42
17,5	26.01.2009	0,43	0,45	0,52	0,47	0,45
18,2	16.02.2009	0,49	0,52	0,53	0,45	0,44
18,9	09.03.2009	0,46	0,50		0,53	0,40
19,6	30.03.2009	0,46	0,50	0,45	0,47	0,41
20,3	20.04.2009	0,38	0,51	0,42	0,44	0,42
21	11.05.2009	0,50	0,50	0,43	0,42	0,42
21,7	02.06.2009	0,43	0,50	0,46	0,38	0,43
22,4	22.06.2009	0,40	0,31	0,41	0,45	0,38
23,1	13.07.2009	0,39		0,37	0,18	0,48
23,7	03.08.2009	0,40	0,38	0,46	0,25	0,19
24,4	24.08.2009	0,43		0,27	0,40	0,33
25,1	14.09.2009	0,43	0,51	0,42		0,60

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
25,8	05.10.2009	0,45	0,48	0,39	0,44	0,34
26,5	27.10.2009	0,42	0,20	0,37	0,44	0,36
27,2	16.11.2009	0,51	0,46	0,33	0,34	0,41
27,9	07.12.2009	0,42	0,29	0,34		0,36
29	11.01.2010	0,50	0,31	0,42	0,42	0,28
30,1	15.02.2010		0,49	0,54	0,45	0,46
31,4	22.03.2010	0,47	0,53	0,42	0,34	0,42
32,5	26.04.2010			0,49	0,34	0,44
33,7	31.05.2010	0,39	0,44	0,55	0,54	0,43
34,8	05.07.2010	0,43	0,48	0,61	0,60	0,43
35	12.07.2010	0,45				0,45
35,3	19.07.2010	0,45	0,48	0,39	0,44	0,34
36,4	23.08.2010	0,42	0,20	0,37	0,44	0,36
	ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM					
37,8	04.10.2010	0,48	0,44	0,46	0,40	0,42
39,2	16.11.2010	0,50			0,41	0,41
41	11.01.2011	0,60			0,46	0,48
	ab hier ohne SMX-Dosierung					
43,1	14.03.2011	0,55	0,52	0,65	0,52	0,52
44,7	02.05.2011		0,55	0,55	0,47	0,48
48,6	29.08.2011	0,54	0,55	0,48		0,15
50,6	31.10.2011	0,63				0,61
52,9	09.01.2012	0,64				0,58
56,4	23.04.2012	0,71	0,68	0,64	0,60	0,60
	Median (11-56)	**0,45**	**0,50**	**0,45**	**0,44**	**0,42**
	MAD (11-56)	**0,06**	**1,63**	**1,73**	**1,55**	**1,82**
	n (11-56)	**38**	**42**	**44**	**43**	**46**

Tabelle 74: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{436} [1/m]				
	ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	0,62	0,58	0,59	0,58	0,51
8,1	14.04.2008	0,68	0,64	0,64	0,54	0,57
8,3	21.04.2008	0,72		0,66		
8,5	28.04.2008	0,68	0,77	0,65	0,61	0,63
9,1	13.05.2008	0,81	0,74	0,53	0,61	0,57
9,5	26.05.2008	0,72				0,62
9,9	08.06.2008	0,58	0,66	0,64	0,72	0,62
10,4	23.06.2008	0,65	0,57	0,47	0,56	0,51
10,9	07.07.2008	0,55	0,67	0,50	0,47	0,47
11,3	21.07.2008	0,56	0,54	0,57	0,49	
11,8	04.08.2008	0,52		0,33	0,50	
12,3	18.08.2008	0,51	0,50	0,47	0,36	0,46
12,7	01.09.2008	0,43	0,40	0,18	0,44	0,44
13,1	15.09.2008	0,54	0,44	0,68	0,47	0,23
13,8	06.10.2008	0,54	0,47	0,33	0,35	0,35
15,2	17.11.2008	0,47	0,61	0,52	0,48	0,27
15,8	05.12.2008	0,52	0,52	0,35	0,65	
16,8	05.01.2009	0,77		0,73		0,51
17,5	26.01.2009	0,54	0,55	0,55	0,61	0,44
18,2	16.02.2009	0,60	0,57	0,54	0,50	0,54
18,9	09.03.2009	0,64	0,55	0,67	0,63	0,47
19,6	30.03.2009	0,56	0,54	0,54	0,56	0,45
20,3	20.04.2009	0,50	0,66	0,53	0,47	0,51
21	11.05.2009	0,56	0,54	0,52	0,48	0,45
21,7	02.06.2009	0,62	0,51	0,51	0,39	0,47
22,4	22.06.2009	0,58	0,35	0,52	0,51	0,45
23,1	13.07.2009	0,50	0,43	0,43	0,22	0,43
23,7	03.08.2009	0,53	0,48	0,48	0,30	0,37
24,4	24.08.2009	0,46	0,49	0,42	0,69	0,42
25,1	14.09.2009	0,57	0,45	0,45		0,47
25,8	05.10.2009	0,76	0,54	0,48	0,40	0,35
26,5	27.10.2009	0,48	0,27	0,40	0,48	0,42
27,2	16.11.2009	0,54	0,47	0,41	0,40	0,42
27,9	07.12.2009	0,53	0,36	0,43		0,43
29	11.01.2010	0,56	0,36	0,59	0,48	0,35
30,1	15.02.2010	0,49	0,39	0,39	0,35	0,58
31,4	22.03.2010	0,63	0,61	0,57	0,37	0,61
32,5	26.04.2010	0,66	0,66	0,70	0,60	
33,7	31.05.2010	0,54	0,52	0,41		0,58
35	12.07.2010	0,58				

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
35,3	19.07.2010	0,64	0,65	0,56	0,66	0,52
36,4	23.08.2010	0,62	0,63	0,56	0,48	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	0,46	0,48	0,48	0,51	0,46
39,2	16.11.2010		0,47	0,47	0,48	0,51
41	11.01.2011	0,66	0,59		0,68	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	0,72	0,59	0,57	0,67	0,60
44,7	02.05.2011	0,66	0,70	0,42	0,53	0,65
46,6	28.06.2011	0,58				
46,8	04.07.2011	0,56	0,57	0,67	0,55	0,65
48,6	29.08.2011	0,72	0,68	0,48	0,73	0,55
50,6	31.10.2011	0,77				
52,9	09.01.2012	0,78				
56,4	23.04.2012	1,03	0,88	0,69	0,82	0,71
	Median (11-56)	**0,56**	**0,53**	**0,51**	**0,49**	**0,46**
	MAD (11-56)	**0,08**	**0,09**	**0,09**	**0,10**	**0,08**
	n (11-56)	**44**	**38**	**39**	**36**	**34**

Tabelle 75: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
7,5	27.03.2008	0,72	0,65	0,66	0,62	0,53
8,1	14.04.2008	0,69	0,70	0,85	0,59	
8,3	21.04.2008	0,74		0,71		
8,5	28.04.2008	0,76	0,80	0,68	0,65	
9,1	13.05.2008	0,82	0,74	0,65	0,63	0,55
9,5	26.05.2008	0,70				0,58
9,9	08.06.2008	1,06	0,69	0,64	0,58	0,62
10,4	23.06.2008	0,63	0,63	0,53	0,61	0,54
10,9	07.07.2008	0,55		0,50	0,50	
11,3	21.07.2008	0,99	0,54	0,60	0,55	0,57
11,8	04.08.2008	0,51	0,44	0,44	0,55	0,46
12,3	18.08.2008	0,55	0,57	0,55	0,38	
12,7	01.09.2008	0,41	0,49	0,27	0,56	0,53
13,1	15.09.2008	0,54	0,53	0,56	0,55	0,47
13,8	06.10.2008	0,57	0,52	0,39	0,45	0,44
15,2	17.11.2008	0,47		0,63	0,55	
15,8	05.12.2008	0,51	0,56	0,37	0,71	0,56
16,8	05.01.2009	0,61	0,45	0,64		0,56
17,5	26.01.2009	0,57	0,58	0,60	0,58	0,52
18,2	16.02.2009	0,60	0,63	0,65	0,56	
18,9	09.03.2009	0,60	0,69		0,59	
19,6	30.03.2009	0,55				0,48
20,3	20.04.2009	0,49				
21	11.05.2009	0,49				
21,7	02.06.2009	0,46	0,40	0,48	0,40	
22,4	22.06.2009	0,50	0,34	0,52	0,46	0,44
23,1	13.07.2009	0,52	0,44		0,27	0,43
	Median (8-23)	**0,57**	**0,57**	**0,60**	**0,56**	**0,53**
	MAD (8-23)	**0,12**	**0,10**	**0,10**	**0,07**	**0,05**
	n (8-23)	**27**	**20**	**21**	**21**	**16**

Tabelle 76: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 77): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{436} [1/m]					
7,5	27.03.2008	0,72	0,62	0,64	0,64	0,50	
8,1	14.04.2008	0,73	0,66	0,71	0,62	0,71	
8,3	21.04.2008	0,76		0,70			
8,5	28.04.2008	0,75	0,77	0,69	0,61	0,70	
9,1	13.05.2008	0,77	0,74	0,60	0,60	0,60	
9,5	26.05.2008	0,76				0,60	
9,9	08.06.2008	0,61	0,73	0,78	0,58	0,66	
10,4	23.06.2008	0,66	0,64	0,53	0,58	0,55	
10,9	07.07.2008	0,56	0,64	0,47	0,46	0,56	
11,3	21.07.2008	0,55	0,61	0,67	0,68	0,61	
11,8	04.08.2008	0,52	0,43	0,38	0,60	0,42	
12,3	18.08.2008	0,58	0,57	0,55	0,37	0,69	
13,1	15.09.2008	0,53	0,51	0,56	0,57	0,44	
13,8	06.10.2008	0,59	0,58	0,42	0,47	0,46	
15,2	17.11.2008	0,50	0,68	0,65	0,54	0,40	
15,8	05.12.2008	0,53	0,59	0,39			
16,8	05.01.2009	0,66	0,48	0,62		0,60	
17,5	26.01.2009	0,59	0,54	0,63	0,61	0,56	
18,2	16.02.2009	0,63	0,67	0,75	0,56	0,56	
18,9	09.03.2009	0,63	0,58		0,53	0,49	
19,6	30.03.2009	0,63	0,62	0,55	0,56	0,49	
20,3	20.04.2009	0,52	0,63	0,63	0,52	0,51	
21	11.05.2009	0,53	0,62	0,52	0,50	0,47	
21,7	02.06.2009	0,48	0,41	0,52	0,39	0,47	
22,4	22.06.2009	0,56	0,35	0,46	0,45	0,52	
23,1	13.07.2009	0,57	0,49	0,46	0,32	0,41	
23,7	03.08.2009	0,46	0,49	0,50	0,36		
24,4	24.08.2009	0,49	0,48	0,42	0,35	0,39	
25,1	14.09.2009	0,55	0,50	0,46			
25,8	05.10.2009	0,50	0,44	0,42	0,37	0,26	
26,5	27.10.2009	0,41	0,27	0,39	0,48	0,39	
27,2	16.11.2009	0,52	0,52	0,40	0,42	0,42	
27,9	07.12.2009	0,46	0,38	0,43		0,41	
29	11.01.2010	0,64	0,36	0,46	0,44	0,45	
30,1	15.02.2010	0,52	0,40	0,42	0,38		
31,4	22.03.2010	0,58	0,53	0,59	0,43		
32,5	26.04.2010	0,63	0,73	0,89	0,71		
33,7	31.05.2010	0,49	0,58	0,39			
35,3	19.07.2010	0,51	0,50	0,48	0,46	0,47	
36,4	23.08.2010	0,55	0,56	0,50	0,44		

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			SAK_{436} [1/m]		
	Median (8-37)	0,56	0,57	0,52	0,50	0,49
	MAD (8-37)	0,07	0,10	0,10	0,09	0,08
	n (8-37)	42	38	38	33	31
	Median (24-37)	0,52	0,50	0,45	0,43	0,41
	MAD (24-37)	0,05	0,08	0,08	0,06	0,04
	n (24-37)	16	14	14	11	7
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	0,56	0,57	0,55	0,55	0,52
	MAD (8-37)	0,09	0,10	0,10	0,08	0,07
	n (8-37)	68	57	59	53	46

Tabelle 77: **Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 76): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-37)**

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SAK_{436} [1/m]			Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1)	0,42	0,49	0,50	0,28	0,24	03.08.2009	23,7
	0,41		0,36	0,43	0,38	24.08.2009	24,4
	0,43	0,39	0,42		0,39	14.09.2009	25,1
			0,42	0,34	0,28	05.10.2009	25,8
	0,35	0,26	0,34	0,45	0,38	27.10.2009	26,5
	0,45	0,45	0,35	0,38	0,39	16.11.2009	27,2
	0,40	0,38	0,43		0,37	07.12.2009	27,9
	0,50	0,29	0,38		0,31	11.01.2010	29
			0,43	0,46	0,48	15.02.2010	30,1
	0,41		0,46		0,53	22.03.2010	31,4
			0,54		0,54	26.04.2010	32,5
	0,40	0,45	0,60	0,60	0,46	31.05.2010	33,7
→		0,43	0,35	0,46	0,42	19.07.2010	35,3
				0,36	0,45	23.08.2010	36,4
	0,41	**0,41**	**0,42**	**0,43**	**0,39**	**Median**	
	0,03	**0,06**	**0,06**	**0,07**	**0,07**	**MAD**	
	9	**8**	**13**	**9**	**14**	**n**	

Tabelle 78: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{436} [1/m]														
37,8	04.10.2010	0,46	0,60	0,47		0,45	0,46	0,48		0,44				0,40	0,35	
39,2	16.11.2010	0,47	0,42	0,42	0,46	0,50	0,56	0,23		0,47	0,44		0,46		0,41	
41	11.01.2011	0,48	0,52		0,57		0,57			0,66	0,49					
43,1	14.03.2011	0,79	0,61	0,58	0,63	0,55	0,51	0,45	0,50	0,47	0,50	0,63	0,59	0,61		0,43
44,7	02.05.2011	0,68	0,66	0,51	0,54		0,44	0,58	0,52	0,38		0,41	0,42	0,45	0,50	0,51
46,6	28.06.2011	0,50														
46,8	04.07.2011	0,48	0,53	0,59	0,46	0,53	0,50	0,54	0,52				0,39			
48,6	29.08.2011	0,83	0,66	0,50	0,59	0,55	0,51	0,62	0,51	0,34	0,43	0,43				0,44
50,6	31.10.2011	0,73					0,44					0,72				0,56
52,9	09.01.2012	0,67					0,58					0,57				0,57
	Median (38-56)	**0,59**	**0,60**	**0,51**	**0,55**	**0,53**	**0,51**	**0,51**	**0,52**	**0,45**	**0,46**	**0,57**	**0,44**	**0,45**	**0,41**	**0,51**
	MAD (38-56)	**0,13**	**0,07**	**0,05**	**0,06**	**0,03**	**0,04**	**0,10**	**0,01**	**0,07**	**0,03**	**0,11**	**0,06**	**0,08**	**0,05**	**0,05**
	n (38-56)	**10**	**7**	**6**	**6**	**5**	**9**	**6**	**4**	**6**	**4**	**5**	**4**	**3**	**3**	**5**

Tabelle 79: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{436} [1/m]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	0,66	0,62	0,64	0,63	0,53
8,1	14.04.2008	0,69	0,67	0,69	0,63	0,64
8,3	21.04.2008	0,68		0,78		
8,5	28.04.2008	0,77	0,74	0,69	0,64	0,67
9,1	13.05.2008	0,78	0,76	0,59	0,65	0,58
9,5	26.05.2008	0,64				0,57
9,9	08.06.2008	0,66		0,63	0,58	0,60
10,4	23.06.2008	0,57	0,59	0,53	0,57	0,55
10,9	07.07.2008	0,53	0,61	0,46	0,48	0,56
11,3	21.07.2008	0,54	0,52	0,64	0,51	0,55
11,8	04.08.2008	0,51	0,44	0,40	0,53	0,46
12,3	18.08.2008	0,54	0,55	0,55	0,41	0,54
12,7	01.09.2008	0,43	0,48	0,24	0,52	0,42
13,1	15.09.2008	0,48	0,49	0,62	0,57	0,43
13,8	06.10.2008	0,51	0,51	0,36	0,52	0,49
15,2	17.11.2008	0,73	0,67	0,57	0,57	0,49
15,8	05.12.2008	0,63	0,59	0,34	0,65	
16,8	05.01.2009	0,66	0,47	0,73		0,59
17,5	26.01.2009	0,58	0,57	0,72	0,65	0,51
18,2	16.02.2009	0,60	0,65	0,63	0,58	0,63
18,9	09.03.2009	0,60	0,62		0,60	0,46
19,6	30.03.2009	0,60	0,61	0,59	0,58	0,57
20,3	20.04.2009	0,57	0,62	0,54	0,54	0,52
21	11.05.2009	0,59	0,56	0,54	0,53	0,53
21,7	02.06.2009	0,54	0,44	0,52	0,43	0,47
22,4	22.06.2009	0,53	0,38	0,49	0,52	0,44
23,1	13.07.2009	0,53	0,48	0,46	0,33	0,42
	Median (8-23)	**0,59**	**0,58**	**0,57**	**0,57**	**0,53**
	MAD (8-23)	**0,07**	**0,08**	**0,10**	**0,06**	**0,06**
	n (8-23)	**27**	**24**	**25**	**24**	**25**

Tabelle 80: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 81): Messwerte SAK_{436} (Monat 8-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SAK_{436} [1/m]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	0,71	0,59	0,63	0,64	0,50
8,1	14.04.2008	0,70	0,67	0,73	0,59	0,62
8,3	21.04.2008	0,76		0,69		
8,5	28.04.2008	0,75	0,76	0,66	0,68	0,63
9,1	13.05.2008	0,76	0,75	0,56	0,63	0,58
9,5	26.05.2008	0,64				0,57
9,9	08.06.2008	0,64	0,69	0,60	0,68	0,62
10,4	23.06.2008	0,54	0,61	0,52	0,57	0,52
10,9	07.07.2008	0,57	0,69	0,48	0,52	
11,3	21.07.2008	0,49	0,52	0,61	0,52	0,50
11,8	04.08.2008	0,48	0,45	0,42	0,60	0,45
12,3	18.08.2008	0,57	0,52	0,54	0,39	0,50
12,7	01.09.2008	0,42	0,47	0,22	0,51	0,40
13,1	15.09.2008	0,57	0,51	0,55	0,61	0,43
13,8	06.10.2008	0,55	0,52	0,37	0,45	0,47
15,2	17.11.2008	0,56	0,59	0,53	0,58	0,64
15,8	05.12.2008	0,55	0,56	0,34	0,68	0,42
16,8	05.01.2009	0,64	0,47	0,64		0,54
17,5	26.01.2009	0,55	0,59		0,59	0,54
18,2	16.02.2009	0,64	0,67	0,68	0,54	0,60
18,9	09.03.2009	0,62	0,62		0,58	0,52
19,6	30.03.2009	0,64	0,65	0,57	0,58	0,55
20,3	20.04.2009	0,52	0,63	0,53	0,51	0,50
21	11.05.2009	0,50	0,57	0,56	0,50	0,46
21,7	02.06.2009	0,48	0,41	0,49	0,39	0,45
22,4	22.06.2009	0,53	0,40	0,45	0,51	0,42
23,1	13.07.2009	0,50	0,53	0,45	0,19	0,39
23,7	03.08.2009	0,45	0,44	0,50	0,29	0,26
24,4	24.08.2009	0,49	0,47	0,40	0,41	0,44
25,1	14.09.2009	0,85	0,47			0,49
25,8	05.10.2009		0,46	0,42	0,39	0,36
26,5	27.10.2009	0,48	0,25	0,38	0,47	0,38
27,2	16.11.2009	0,44	0,47	0,42	0,44	0,41
27,9	07.12.2009	0,45	0,45	0,43		0,38
29	11.01.2010	0,56	0,42	0,42	0,73	0,32
	Median (8-29)	**0,56**	**0,52**	**0,52**	**0,53**	**0,49**
	MAD (8-29)	**0,08**	**0,09**	**0,09**	**0,09**	**0,08**
	n (8-29)	**34**	**33**	**31**	**30**	**33**

weiter in Säule E →

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	0,48	0,46	0,42	0,43	0,38
MAD (24-29)	0,10	0,05	0,02	0,10	0,05
n (24-29)	7	8	7	6	8

Tabelle 81: **Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 80): Messwerte SAK_{436} (Monat 24-29)**

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SAK_{436} [1/m]			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	0,38	0,44	0,46	0,31	0,25	03.08.2009	23,7
	0,39	0,42		0,46	0,39	24.08.2009	24,4
	0,36	0,33	0,34			14.09.2009	25,1
		0,47	0,39	0,35	0,35	05.10.2009	25,8
	0,40	0,27	0,36	0,45	0,35	27.10.2009	26,5
	0,42	0,48	0,36	0,36	0,38	16.11.2009	27,2
	0,41	0,32			0,37	07.12.2009	27,9
	0,44	0,26	0,41	0,38	0,26	11.01.2010	29
	0,40	**0,38**	**0,38**	**0,37**	**0,35**	**Median**	
	0,02	**0,08**	**0,03**	**0,05**	**0,05**	**MAD**	
	7	**8**	**6**	**6**	**7**	**n**	

E.2.5 Konzentration der Biopolymere (LC-OCD)

Die einzelnen Fraktionen des LC-OCD-Signal für den organischen Kohlenstoff wurden mittels MATLAB (vgl. C.3) quantifiziert. Hier wird die Fraktion der Biopolymere dargestellt.

Tabelle 82: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-23)

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**$c_{Biopolymere}$ [mg/L]**				
9,9	08.06.2008	0,17				0,04
10,4	23.06.2008	0,30	0,06	0,04	0,19	0,02
10,9	07.07.2008	0,50	0,05		0,05	0,03
11,8	04.08.2008	0,27	0,07	0,05	0,03	0,02
13,8	06.10.2008	0,20		0,06		0,04
14,5	27.10.2008	0,32		0,05	0,07	0,04
15,2	17.11.2008	0,33		0,06	0,04	0,05
15,8	05.12.2008	0,17		0,09	0,06	0,06
16,8	05.01.2009	0,22			0,06	0,10
17,5	26.01.2009	0,80				0,07
18,2	16.02.2009	0,20	0,07	0,04	0,06	0,04
18,9	09.03.2009	0,31	0,08	0,04	0,04	0,03
19,6	30.03.2009	0,15	0,07	0,05	0,03	0,02
20,3	20.04.2009	0,22	0,07	0,05	0,03	0,08
21	11.05.2009	0,27	0,08	0,04	0,05	0,02
21,7	02.06.2009	0,30	0,07	0,06	0,05	0,02
22,4	22.06.2009	0,18		0,06	0,03	0,03
23,1	13.07.2009	0,21	0,07	0,05	0,02	0,03
	Median (10-23)	**0,24**	**0,07**	**0,05**	**0,05**	**0,04**
	MAD (10-23)	**0,10**	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,02**
	n (10-23)	**18**	**10**	**14**	**15**	**18**

Tabelle 83: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
9,9	08.06.2008	0,17				0,02
10,4	23.06.2008	0,37	0,06		0,09	0,05
10,9	07.07.2008	0,31	0,08		0,03	0,02
11,8	04.08.2008	0,26	0,05	0,04	0,02	
13,8	06.10.2008	0,18		0,06		0,04
14,5	27.10.2008	0,30		0,07	0,06	0,04
15,2	17.11.2008	0,36		0,05	0,05	0,05
15,8	05.12.2008	0,21		0,05	0,07	0,05
16,8	05.01.2009	0,20			0,04	0,07
17,5	26.01.2009	0,24				0,14
18,2	16.02.2009	0,20		0,06	0,05	0,03
18,9	09.03.2009	0,18	0,06	0,05	0,06	0,03
19,6	30.03.2009	0,16	0,05	0,06	0,04	0,03
20,3	20.04.2009	0,22	0,06	0,06	0,04	0,02
21	11.05.2009	0,29	0,05	0,05	0,05	0,02
21,7	02.06.2009	0,27	0,07	0,07	0,06	0,03
22,4	22.06.2009	0,17	0,07	0,06		0,03
23,1	13.07.2009	0,24	0,08	0,05	0,04	0,02
	Median (10-23)	**0,23**	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,03**
	MAD (10-23)	**0,05**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,02**
	n (10-23)	**18**	**10**	**14**	**15**	**18**
	mit Säule A1					
	Median (10-23)	**0,23**	**0,07**	**0,05**	**0,05**	**0,03**
	MAD (10-23)	**0,08**	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,02**
	n (10-23)	**36**	**20**	**28**	**30**	**36**

Tabelle 84: **Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 98): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-51)**

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**	
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**	
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**	
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**$c_{Biopolymere}$ [mg/L]**			
23,7	03.08.2009	0,41	0,06	0,06	0,06	0,04	
24,4	24.08.2009	0,33		0,07	0,08	0,05	
25,1	14.09.2009			0,08		0,03	→
25,8	05.10.2009	0,25	0,07	0,07	0,06	0,03	
26,5	27.10.2009	0,42	0,06	0,05	0,05	0,04	
27,2	16.11.2009	0,23	0,06	0,06	0,05	0,04	
27,9	07.12.2009	0,18	0,03	0,00		0,05	
29	11.01.2010	0,21	0,04	0,05	0,05	0,04	
30,1	15.02.2010	0,15	0,04	0,00	0,08	0,04	
31,4	22.03.2010	0,15	0,04	0,04		0,03	
32,5	26.04.2010	0,20	0,05	0,06	0,06	0,01	
33,7	31.05.2010	0,29	0,07	0,05	0,05	0,04	
34,8	05.07.2010					0,03	
35	12.07.2010	0,22					→
35,3	19.07.2010	0,22		0,05	0,04	0,04	
36,4	23.08.2010	0,24	0,07	0,08	0,07		
37,8	04.10.2010	0,27	0,05	0,06	0,04	0,04	
39,2	16.11.2010	0,28	0,02	0,04		0,02	
41	11.01.2011	0,31	0,06		0,03		
43,1	14.03.2011				0,09	0,08	
44,7	02.05.2011	0,48		0,09	0,02		
46,8	04.07.2011	0,37	0,06	0,04	0,05		
48,6	29.08.2011	0,24		0,03	0,06		
50,6	31.10.2011	0,11					
	Median (24-37)	**0,22**	**0,05**	**0,05**	**0,06**	**0,04**	
	MAD (24-37)	**0,07**	**0,01**	**0,02**	**0,01**	**0,01**	
	n (24-37	**14**	**10**	**13**	**11**	**12**	
	Median (9-51)	**0,24**	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,04**	
	MAD (9-51)	**0,07**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	
	n (9-51)	**39**	**25**	**33**	**32**	**35**	
	mit Säule A1						
	Median (9-51)	**0,24**	**0,06**	**0,05**	**0,05**	**0,04**	
	MAD (9-51)	**0,08**	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,01**	
	n (9-51)	**57**	**35**	**47**	**47**	**53**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 85: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 97): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			$c_{Biopolymere}$ [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	03.08.2009	23,7
	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	24.08.2009	24,4
	0,05	0,05	0,04		0,04	14.09.2009	25,1
	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01	05.10.2009	25,8
	0,05	0,05	0,05	0,03	0,04	27.10.2009	26,5
	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	16.11.2009	27,2
	0,01	0,04	0,03		0,01	07.12.2009	27,9
	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	11.01.2010	29
	0,02	0,00	0,02	0,04	0,01	15.02.2010	30,1
	0,05			0,05	0,03	22.03.2010	31,4
			0,06	0,06	0,03	26.04.2010	32,5
	0,04	0,05	0,07	0,07	0,03	31.05.2010	33,7
→	0,02	0,04	0,04	0,05	0,02	19.07.2010	35,3
			0,04	0,05	0,03	23.08.2010	36,4
	0,04	**0,04**	**0,04**	**0,04**	**0,03**	**Median (24-37)**	
	0,01	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**MAD (24-37)**	
	12	**11**	**13**	**12**	**14**	**n (24-37)**	

Tabelle 86: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 87), dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Biopolymer-Konzentration (Monat 11-49)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
11,3	21.07.2008				0,03	0,00
11,8	04.08.2008	0,03		0,00	0,04	0,00
12,7	01.09.2008			0,01	0,01	
13,1	15.09.2008	0,05	0,02	0,02	0,02	0,04
13,8	06.10.2008	0,03	0,04	0,00		0,00
14,5	27.10.2008	0,04	0,05	0,05	0,02	0,00
15,2	17.11.2008	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03
15,8	05.12.2008		0,04	0,03	0,04	0,00
16,8	05.01.2009	0,06			0,04	0,04
17,5	26.01.2009	0,04				0,03
18,2	16.02.2009	0,06	0,05	0,00	0,04	0,02
18,9	09.03.2009		0,04	0,06	0,05	0,03
19,6	30.03.2009	0,05	0,06	0,02	0,03	0,02
20,3	20.04.2009	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
21	11.05.2009	0,04	0,04	0,07	0,03	0,02
21,7	02.06.2009	0,06	0,03	0,02	0,03	0,02
22,4	22.06.2009	0,03	0,03	0,11	0,09	0,02
23,1	13.07.2009	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03
23,7	03.08.2009	0,05	0,05	0,06	0,08	0,03
24,4	24.08.2009	0,05	0,07	0,05	0,04	0,03
25,1	14.09.2009	0,05	0,07	0,05		0,07
25,8	05.10.2009	0,07	0,03	0,04	0,04	0,02
26,5	27.10.2009	0,05	0,04	0,02	0,06	0,01
27,2	16.11.2009	0,05	0,04	0,02	0,04	0,02
27,9	07.12.2009	0,02	0,02	0,02		0,01
29	11.01.2010	0,03	0,04	0,03	0,03	0,01
30,1	15.02.2010	0,04	0,02	0,07	0,04	0,02
31,4	22.03.2010	0,04	0,04	0,03	0,02	0,04
32,5	26.04.2010			0,07	0,07	0,04
33,7	31.05.2010	0,00	0,04	0,07	0,08	0,05
35,3	19.07.2010	0,04	0,05	0,05	0,07	0,03
36,4	23.08.2010	0,06		0,08	0,05	0,04
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	0,05	0,05	0,08	0,10	0,04
39,2	16.11.2010	0,04	0,06	0,09	0,04	0,03
41	11.01.2011	0,03			0,00	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	0,02	0,01	0,01	0,02	
44,7	02.05.2011		0,08	0,06		
46,8	04.07.2011		0,06	0,05	0,04	0,04

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**$c_{Biopolymere}$ [mg/L]**		
48,6	29.08.2011	0,06	0,04	0,04	0,08	0,04
	Median (11-49)	**0,04**	**0,04**	**0,04**	**0,04**	**0,03**
	MAD (11-49)	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,02**	**0,01**
	n (11-49)	**32**	**31**	**35**	**34**	**35**

Tabelle 87: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 86): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-51)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008			0,07	0,03	0,04
9,9	08.06.2008	0,18	0,14			0,00
10,4	23.06.2008	0,28	0,09	0,04	0,02	0,00
10,9	07.07.2008	0,31	0,06		0,02	0,02
11,8	04.08.2008	0,26		0,03	0,02	0,01
13,1	15.09.2008	0,11	0,04	0,04	0,05	0,05
13,8	06.10.2008	0,18	0,07	0,04		0,04
14,5	27.10.2008	0,30	0,06	0,10	0,04	0,11
15,2	17.11.2008	0,20	0,07	0,06	0,04	0,05
15,8	05.12.2008	0,31	0,09	0,09	0,05	0,05
16,8	05.01.2009	0,19			0,04	0,05
17,5	26.01.2009	0,19				0,03
18,2	16.02.2009	0,20	0,07	0,05	0,05	0,03
18,9	09.03.2009	0,18	0,07	0,05	0,07	0,04
19,6	30.03.2009	0,16	0,04	0,10	0,05	0,03
20,3	20.04.2009	0,18	0,07	0,05	0,03	0,04
21	11.05.2009	0,27	0,08	0,07	0,03	0,04
21,7	02.06.2009	0,28	0,07	0,06	0,05	0,04
22,4	22.06.2009	0,22	0,05	0,03	0,06	0,06
23,1	13.07.2009	0,23	0,03	0,04	0,04	0,03
23,7	03.08.2009	0,25	0,08	0,08	0,05	
24,4	24.08.2009	0,36	0,08	0,08	0,06	
25,1	14.09.2009	0,39	0,10	0,09		0,10
25,8	05.10.2009	0,26	0,05	0,07	0,07	0,06
26,5	27.10.2009	0,36	0,06	0,05	0,05	0,07
27,2	16.11.2009	0,20	0,07	0,05	0,05	0,04
27,9	07.12.2009	0,19	0,06	0,04		0,05
29	11.01.2010	0,19	0,08	0,03	0,04	
30,1	15.02.2010	0,19	0,05	0,04	0,15	0,05
31,4	22.03.2010	0,14	0,05	0,06	0,09	0,06
32,5	26.04.2010	0,22	0,09	0,08	0,04	
33,7	31.05.2010	0,30	0,07	0,07		
35	12.07.2010	0,26			0,01	
35,3	19.07.2010	0,26	0,19	0,06	0,03	0,10
36,4	23.08.2010	0,29	0,07	0,09	0,05	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	0,31	0,06	0,04	0,04	0,31
39,2	16.11.2010	0,26	0,03	0,04	0,07	0,26
41	11.01.2011	0,32	0,06		0,04	0,32

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
	ab hier ohne SMX-Dosierung					
43,1	14.03.2011				0,00	
44,7	02.05.2011	0,23	0,07	0,06	0,00	0,03
46,8	04.07.2011	0,39	0,07	0,06	0,05	0,06
48,6	29.08.2011	0,21	0,05	0,02	0,03	0,04
50,6	31.10.2011	0,10				
	Median (11-51)	**0,23**	**0,07**	**0,06**	**0,05**	**0,05**
	MAD (11-51)	**0,06**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**
	n (11-51)	**38**	**33**	**33**	**33**	**27**

Tabelle 88: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			$c_{Biopolymere}$ [mg/L]		
7,5	27.03.2008			0,14	0,13	0,05
9,9	08.06.2008	0,21	0,29			0,12
10,4	23.06.2008	0,33	0,33	0,29	0,24	0,18
10,9	07.07.2008	0,29	0,29	0,27		0,19
11,8	04.08.2008	0,25	0,25	0,27	0,20	0,11
13,1	15.09.2008	0,35				
13,8	06.10.2008	0,19	0,39	0,29		0,14
14,5	27.10.2008	0,34	0,35	0,28	0,29	0,30
15,2	17.11.2008	0,62	0,34	0,12	0,12	0,14
15,8	05.12.2008	0,28	0,34	0,21	0,31	0,16
16,8	05.01.2009	0,27			0,15	0,19
17,5	26.01.2009	0,20				0,19
18,2	16.02.2009	0,31	0,28	0,15	0,15	0,15
18,9	09.03.2009	0,15	0,16	0,13	0,12	0,08
19,6	30.03.2009	0,22	0,12	0,08	0,17	0,05
20,3	20.04.2009	0,17	0,09	0,07	0,08	0,06
21	11.05.2009	0,22	0,10	0,09	0,09	0,05
21,7	02.06.2009	0,26	0,19	0,12	0,07	0,04
22,4	22.06.2009	0,22	0,14	0,11	0,28	0,09
23,1	13.07.2009	0,39	0,21	0,14	0,09	0,06
	Median (8-23)	**0,26**	**0,27**	**0,14**	**0,15**	**0,12**
	MAD (8-23)	**0,07**	**0,09**	**0,07**	**0,07**	**0,06**
	n (8-23)	**19**	**16**	**16**	**15**	**19**

Tabelle 89: **Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 90): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 10-37)**

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]					
9,9	08.06.2008	0,22	0,25			0,08	
10,4	23.06.2008	0,36	0,26	0,26	0,37	0,13	
10,9	07.07.2008	0,26	0,28	0,28	0,25	0,08	
11,8	04.08.2008	0,30	0,25	0,25	0,17	0,04	
13,1	15.09.2008	0,37		0,20			
13,8	06.10.2008	0,19	0,43	0,40		0,14	
14,5	27.10.2008	0,38	0,32	0,33	0,19	0,14	
15,2	17.11.2008	0,26		0,21	0,07	0,07	
15,8	05.12.2008	0,17	0,37	0,19	0,33	0,15	
16,8	05.01.2009	0,26			0,14	0,22	
17,5	26.01.2009	0,22	0,06			0,17	
18,2	16.02.2009	0,20	0,26	0,16	0,11	0,12	
18,9	09.03.2009	0,21	0,19	0,16	0,12	0,07	
19,6	30.03.2009	0,18	0,11	0,09	0,06	0,05	
20,3	20.04.2009		0,07	0,08	0,09	0,05	
21	11.05.2009	0,21	0,07	0,07	0,07	0,05	
21,7	02.06.2009	0,26	0,16	0,09	0,08	0,06	
22,4	22.06.2009	0,23	0,16	0,08	0,19	0,07	
23,1	13.07.2009	0,37	0,17	0,11	0,09	0,05	
23,7	03.08.2009	0,36	0,17	0,15	0,13	0,06	
24,4	24.08.2009	0,47	0,22	0,10	0,10	0,13	
25,1	14.09.2009	0,40	0,31	0,28		0,13	
25,8	05.10.2009	0,40	0,12	0,15	0,14	0,10	
26,5	27.10.2009	0,46	0,32	0,23	0,20	0,14	
27,2	16.11.2009	0,33	0,11	0,11	0,13	0,08	
27,9	07.12.2009		0,14	0,13		0,09	
29	11.01.2010	0,26	0,16	0,16	0,14	0,11	
30,1	15.02.2010	0,22	0,08	0,10	0,03	0,00	
31,4	22.03.2010	0,22	0,16	0,09	0,07	0,05	
32,5	26.04.2010	0,40	0,36	0,39	0,34		
33,7	31.05.2010	0,47	0,11	0,14	0,08	0,10	
35	12.07.2010	0,41					
35,3	19.07.2010	0,38	0,23	0,13	0,09	0,26	
36,4	23.08.2010	0,29	0,11	0,12	0,11		
	Median (10-37)	**0,28**	**0,17**	**0,15**	**0,12**	**0,08**	
	MAD (10-37)	**0,08**	**0,08**	**0,07**	**0,07**	**0,04**	
	n (10-37)	**32**	**30**	**30**	**27**	**30**	
	Median (24-37)	**0,33**	**0,16**	**0,13**	**0,12**	**0,10**	
	MAD (24-37)	**0,08**	**0,07**	**0,06**	**0,05**	**0,04**	
	n (24-37)	**8**	**14**	**14**	**12**	**12**	

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	0,26	0,19	0,15	0,13	0,10
	MAD (8-37)	0,08	0,09	0,07	0,07	0,05
	n (8-37)	50	45	45	41	48

Tabelle 90: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 89): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]					Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1) →	0,11	0,09	0,08	0,09	0,35	03.08.2009	23,7
		0,15	0,07	0,07	0,06	24.08.2009	24,4
	0,13	0,14	0,13		0,10	14.09.2009	25,1
	0,07	0,09	0,09	0,08	0,05	05.10.2009	25,8
	0,10	0,11	0,09	0,07	0,05	27.10.2009	26,5
	0,10	0,11	0,12	0,12	0,07	16.11.2009	27,2
		0,08	0,07	0,05	0,04	07.12.2009	27,9
	0,08	0,10	0,09		0,05	11.01.2010	29
	0,07	0,10	0,12	0,07	0,08	15.02.2010	30,1
	0,05		0,05	0,07	0,05	22.03.2010	31,4
	0,07			0,38	0,24	26.04.2010	32,5
	0,07	0,10	0,09	0,08	0,06	31.05.2010	33,7
	0,11	0,11		0,22	0,18	19.07.2010	35,3
	0,13			0,07	0,06	23.08.2010	36,4
	0,09	**0,10**	**0,09**	**0,08**	**0,06**	**Median**	
	0,02	**0,01**	**0,02**	**0,06**	**0,07**	**MAD**	
	12	**11**	**11**	**12**	**14**	**n**	

Tabelle 91: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 38-51)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]														
37,8	04.10.2010	0,42	0,17	0,24		0,32	0,29	0,07	0,14	0,09	0,12			0,09	0,09	0,00
39,2	16.11.2010	0,18	0,12	0,11	0,08	0,10	0,11	0,06	0,07	0,04	0,05	0,06		0,06	0,05	0,00
41	11.01.2011	0,29	0,07		0,12		0,06	0,02		0,00					0,03	0,00
43,1	14.03.2011	0,21	0,04		0,13		0,26	0,17	0,18	0,02	0,13	0,01		0,11	0,07	0,05
44,7	02.05.2011	0,48	0,40	0,45	0,38	0,34	0,34	0,25		0,25		0,13		0,10	0,11	0,07
46,6	28.06.2011	0,35	0,21				0,22			0,21						
46,8	04.07.2011	0,43	0,44	0,38	0,33	0,32	0,28	0,20	0,13	0,12	0,05			0,06	0,03	0,04
48,6	29.08.2011	0,57	0,26	0,22	0,22	0,16	0,13	0,17	0,16	0,18	0,08	0,06	0,04	0,05	0,00	0,02
50,6	31.10.2011	0,21														
	Median (38-56)	**0,35**	**0,19**	**0,24**	**0,17**	**0,32**	**0,24**	**0,17**	**0,14**	**0,11**	**0,08**	**0,06**	**0,04**	**0,08**	**0,05**	**0,02**
	MAD (38-56)	**0,11**	**0,12**	**0,11**	**0,10**	**0,09**	**0,08**	**0,07**	**0,03**	**0,08**	**0,03**	**0,03**	**0,00**	**0,02**	**0,03**	**0,02**
	n (38-56)	**9**	**8**	**5**	**6**	**5**	**8**	**7**	**5**	**8**	**5**	**4**	**1**	**6**	**7**	**7**

Tabelle 92: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008			0,18	0,10	0,07
9,9	08.06.2008	0,19				0,14
10,4	23.06.2008	0,33	0,26	0,30	0,36	0,32
10,9	07.07.2008	0,44	0,28		0,24	0,19
11,3	21.07.2008					0,31
11,8	04.08.2008	0,31	0,35	0,23	0,16	0,28
13,1	15.09.2008	0,34				0,29
13,8	06.10.2008	0,19	0,38	0,28		0,08
14,5	27.10.2008	0,36	0,33	0,33	0,35	0,31
15,2	17.11.2008	0,21	0,23	0,22	0,23	0,21
15,8	05.12.2008	0,21	0,34	0,31	0,28	0,28
16,8	05.01.2009	0,25	0,26	0,39	0,20	0,22
17,5	26.01.2009	0,17	0,04	0,11	0,12	0,16
18,2	16.02.2009	0,23	0,15	0,18	0,19	0,15
18,9	09.03.2009	0,21	0,16	0,15	0,15	0,11
19,6	30.03.2009					0,08
20,3	20.04.2009	0,18	0,12	0,12	0,11	0,08
21	11.05.2009	0,20	0,11	0,10	0,11	0,06
21,7	02.06.2009	0,39	0,17	0,13	0,16	0,08
22,4	22.06.2009	0,24	0,21	0,12	0,30	0,07
23,1	13.07.2009	0,36	0,15	0,16	0,12	0,08
	Median (8-23)	**0,24**	**0,22**	**0,18**	**0,18**	**0,15**
	MAD (8-23)	**0,07**	**0,08**	**0,08**	**0,07**	**0,08**
	n (8-23)	**18**	**16**	**16**	**16**	**21**

Tabelle 93: **Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 94): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 8-29)**

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	$c_{Biopolymere}$ [mg/L]					
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008			0,12	0,12	0,05	
9,5	26.05.2008					0,28	
9,9	08.06.2008	0,21	0,22			0,00	
10,4	23.06.2008	0,32	0,21	0,25	0,30	0,15	
10,9	07.07.2008	0,43	0,26		0,26	0,23	
11,8	04.08.2008	0,25	0,25	0,21	0,19	0,07	
13,1	15.09.2008	0,37		0,40		0,41	
13,8	06.10.2008	0,21	0,38	0,29		0,25	
14,5	27.10.2008	0,37	0,36	0,36	0,38	0,33	
15,2	17.11.2008	0,39	0,23	0,25	0,24	0,21	
15,8	05.12.2008	0,31	0,46	0,32	0,31	0,28	
16,8	05.01.2009	0,28				0,22	
17,5	26.01.2009	0,17				0,17	
18,2	16.02.2009	0,24	0,21	0,22	0,19	0,14	
18,9	09.03.2009	0,19		0,20	0,16	0,14	
19,6	30.03.2009	0,29		0,14	0,12	0,07	
20,3	20.04.2009	0,19		0,14	0,11	0,24	
21	11.05.2009	0,22		0,27	0,11	0,13	
21,7	02.06.2009	0,28	0,24	0,24	0,15	0,09	
22,4	22.06.2009	0,26	0,31	0,28	0,22	0,12	
23,1	13.07.2009	0,44	0,23	0,31	0,36	0,12	
23,7	03.08.2009	0,64	0,51	0,39	0,25	0,05	→ weiter in Säule E
24,4	24.08.2009	0,50	0,36	0,32	0,37	0,53	
25,1	14.09.2009	0,44	0,40	0,23	0,26	0,16	
25,8	05.10.2009	0,42	0,38	0,30	0,28	0,21	
26,5	27.10.2009	0,58	0,31	0,31	0,27	0,26	
27,2	16.11.2009	0,32	0,30	0,29	0,26	0,20	
27,9	07.12.2009		0,19	0,17		0,16	
29	11.01.2010	0,19	0,21	0,22		0,16	
	Median (8-29)	**0,30**	**0,28**	**0,26**	**0,25**	**0,16**	
	MAD (8-29)	**0,10**	**0,08**	**0,06**	**0,07**	**0,08**	
	n (8-29)	**26**	**20**	**24**	**21**	**29**	
	Median (24-29)	**0,44**	**0,33**	**0,29**	**0,26**	**0,18**	
	MAD (24-29)	**0,11**	**0,08**	**0,05**	**0,03**	**0,09**	
	n (24-29)	**7**	**8**	**8**	**6**	**8**	

Tabelle 94: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 93): Messwerte Biopolymer-Konzentration (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			$c_{Biopolymere}$ [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
→weiter aus Säule F→		0,15	0,16	0,15	0,09	03.08.2009	23,7
	0,11	0,29	0,18	0,16	0,10	24.08.2009	24,4
		0,11			0,10	14.09.2009	25,1
	0,30	0,11	0,12	0,13	0,08	05.10.2009	25,8
	0,21	0,18	0,15	0,14	0,10	27.10.2009	26,5
		0,15	0,13	0,13	0,08	16.11.2009	27,2
		0,12	0,10		0,06	07.12.2009	27,9
		0,32	0,22	0,18	0,12	11.01.2010	29
	0,21	**0,15**	**0,15**	**0,15**	**0,09**	**Median**	
	0,06	**0,06**	**0,03**	**0,02**	**0,01**	**MAD**	
	3	**8**	**7**	**6**	**8**	**n**	

E.2.6 Gelöster Sauerstoff

Tabelle 95: Säulen A1 und A2 sowie in der Reihenschaltung A2-A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	O_2 [mg/L]								
	Säule A1									
7,5	27.03.2008	10,94								
18,2	16.02.2009	11,41		8,17	8,57					
20,3	20.04.2009	10,07		5,54	6,54					
21	11.05.2009	9,01	6,32	5,96	5,49					
21,7	02.06.2009	8,96	5,36	5,45	5,89					
22,4	22.06.2009									
23,1	13.07.2009	9,78	5,28	5,29	5,26					
	Säule A2									
18,2	16.02.2009	11,64	11,16	10,42	9,31					
20,3	20.04.2009	10,65	6,19	6,98	6,09					
21	11.05.2009	9,96	6,16	5,60	5,12					
21,7	02.06.2009	10,27	5,76	5,50	5,05					
23,1	13.07.2009	10,15	5,63	5,28	5,06					
	Säule A2					**Säule A1**				
29	11.01.2010	8,07	3,64	3,65	4,67	4,13	2,29	1,99	1,61	2,08
45,9	10.08.2011	8,89		4,30						
50,3	24.10.2011	8,90								
	Median	**10,01**	**5,76**	**5,52**	**5,49**	**4,13**	**2,29**	**1,99**	**1,61**	**2,08**
	MAD	**0,83**	**1,15**	**1,26**	**1,11**					
	n	**14**	**9**	**12**	**11**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**

Tabelle 96: Säulen C und B in Reihenschaltung C-B (aerob, ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**	**O_2 [mg/L]**								
7,5	27.03.2008	10,94								
18,2	16.02.2009	11,71	7,52	7,73		8,68	9,84	11,37	7,88	8,07
20,3	20.04.2009	10,45	8,17	6,44		9,30	8,90	7,89	9,49	7,85
21	11.05.2009	9,62	6,43	6,85		5,96	6,72	6,55	7,06	7,38
21,7	02.06.2009	9,35	6,33	4,73		5,57	5,72	6,10	6,26	6,51
23,1	13.07.2009	9,06	5,80	4,67	4,90		9,83	9,79	9,39	8,27
25,8	05.10.2009					3,10		0,42		
27,9	07.12.2009					2,98	2,10			
29	11.01.2010	7,53	4,32	4,16	4,40	3,66	0,21	0,39	1,65	2,71
45,9	10.08.2011	9,53		5,32	5,40	2,86		0,45		
50,3	24.10.2011	9,93								
50,6	31.10.2011					3,11				0,00
	Median	**9,62**	**6,38**	**5,32**	**4,90**	**3,10**	**1,15**	**0,42**	**1,65**	**1,36**
	MAD	**0,86**	**0,95**	**1,12**	**0,33**	**0,21**	**0,95**	**0,02**		**1,36**
	n	**9**	**6**	**7**	**3**	**5**	**2**	**3**	**1**	**2**

Tabelle 97: Säulen D1 und D2 sowie in der Reihenschaltung D2-D1 bzw. A1-D2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	O_2 [mg/L]									
	Säule D1										
5,1	11.01.2008	0,73									
5,4	18.01.2008	0,65									
5,6	25.01.2008	0,82									
6,1	08.02.2008	0,82									
7,5	27.03.2008	0,56									
20,3	20.04.2009	2,70	2,08	2,56							
21	11.05.2009	5,88	3,84	0,71		1,88					
21,7	02.06.2009	2,74	1,59	1,50	1,45	1,38					
23,1	13.07.2009	1,86	1,40	0,00		1,85					
	Säule D2										
0,5	27.08.2007	0,50									
7,0	14.03.2008	0,56									
20,5	25.04.2008	0,34									
20,3	20.04.2009	0,54									
21	11.05.2009	1,09			1,29	1,10					
21,7	02.06.2009	2,36	1,65	1,44							
22,4	22.06.2009	0,90									
23,1	13.07.2009	2,03	1,14	1,09		1,21					
	Säule D2					**Säule D1**					
23,7	03.08.2009	0,90				0,01					
24,4	24.08.2009	0,00									
25,1	14.09.2009	1,01									
25,8	05.10.2009	1,12									
29	11.01.2010	0,86	0,00	1,19	0,18	0,00	0,20	0,02	0,00	0,51	1,20
30,1	15.02.2010	0,56									
31,4	22.03.2010	0,67	0,01	0,00	0,00	0,00					
32,5	26.04.2010	0,45									
33,7	31.05.2010	0,21									
34,8	05.07.2010	0,04									
35	12.07.2010	0,22									
35,3	19.07.2010	1,23				0,20	0,20				
36,4	23.08.2010	1,02									
	Säule A1					**Säule D2**					
37,8	04.10.2010	0,78									
39,2	16.11.2010	0,90									
41	11.01.2011	0,45									
43,1	14.03.2011	0,54									
44,7	02.05.2011	0,03									

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum					O_2 [mg/L]					
45,9	10.08.2011	0,47		0,11		0,00	0,00			0,00	0,09
46,6	28.06.2011	0,00									
46,8	04.07.2011	0,00									
48,6	29.08.2011	0,09									
50,3	24.10.2011	0,11									
50,6	31.10.2011	0,20				0,00	0,00			0,00	0,00
52,9	09.01.2012	0,19									
56,4	23.04.2012	0,07									
	Median	**0,56**	**1,49**	**1,09**	**0,73**	**0,20**	**0,10**	**0,02**	**0,00**	**0,00**	**0,09**
	MAD	**0,63**	**0,83**	**0,67**	**0,64**	**0,72**	**0,10**	**0,00**	**0,00**	**0,23**	**0,51**
	n	**43**	**8**	**9**	**4**	**11**	**4**	**1**	**1**	**3**	**3**

Tabelle 98: Säulen E und F in Reihenschaltung F-E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Sauerstoffkonzentration

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum					O_2 [mg/L]					
20,3	20.04.2009	0,47									
21	11.05.2009		1,34	0,81	1,29	0,92					
21,7	02.06.2009	1,42									
23,1	13.07.2009	0,08		0,00	0,00						
29	11.01.2010		0,00	0,42	0,00	0,80	0,38	0,31	0,00	0,45	2,08
45,9	10.08.2011	0,94				0,00	0,00	0,10	0,08	0,09	0,40
50,3	24.10.2011	0,11									
50,6	31.10.2011	0,83				0,00					0,17
	Median	**0,65**	**0,67**	**0,42**	**0,00**	**0,40**	**0,19**	**0,20**	**0,04**	**0,27**	**0,40**
	MAD	**0,42**	**0,67**	**0,27**	**0,57**	**0,43**	**0,19**	**0,10**	**0,04**	**0,18**	**0,80**
	n	**6**	**2**	**3**	**3**	**4**	**2**	**2**	**2**	**2**	**3**

E.2.7 Nitrat-Stickstoff

Tabelle 99: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_3^--N [mg/L]		
7,5	27.03.2008	2,28	2,27	2,18	2,29	2,30
8,1	14.04.2008	2,16	2,14	2,16	2,21	2,43
8,3	21.04.2008	2,26		2,31		
8,5	28.04.2008	2,36	2,49	2,40	2,34	2,51
9,1	13.05.2008	2,03	2,30	1,98	1,91	1,97
9,5	26.05.2008	1,96				2,17
9,9	08.06.2008	2,50	2,46	2,58	2,96	2,38
10,4	23.06.2008	2,31	2,17	2,27	2,29	2,39
10,9	07.07.2008	2,05	2,09	1,92	2,35	2,32
11,3	21.07.2008	2,35	2,41	2,56	2,39	2,43
11,8	04.08.2008	2,61	2,45	2,66	2,49	2,63
12,3	18.08.2008	2,51	2,42	2,46	2,57	2,32
12,7	01.09.2008	2,23	2,01	2,09		2,22
13,1	15.09.2008	2,14	2,12	2,22	2,17	2,32
13,8	06.10.2008	2,24	2,29	2,27	2,29	2,35
15,2	17.11.2008	2,13	2,38	2,31	2,31	2,39
15,8	05.12.2008	2,28	2,34	2,35	2,43	2,51
16,8	05.01.2009	2,44	2,51	2,34		2,56
17,5	26.01.2009	2,57	2,62	2,60	2,63	2,70
18,2	16.02.2009	2,46	1,79	2,05	2,25	2,55
18,9	09.03.2009	1,83	1,71	1,89	2,06	2,02
19,6	30.03.2009	2,46	2,65	2,75	2,76	2,67
20,3	20.04.2009	2,49	2,55			
21	11.05.2009	3,03	2,99	2,81	2,95	3,06
21,7	02.06.2009	2,55	3,15	3,14	3,11	2,69
22,4	22.06.2009	2,85	2,83	3,08	2,99	2,85
23,1	13.07.2009	2,72	2,94	2,69	2,82	2,89
	Median (8-23)	**2,35**	**2,41**	**2,34**	**2,37**	**2,43**
	MAD (8-23)	**0,21**	**0,26**	**0,26**	**0,27**	**0,20**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**22**	**25**

Tabelle 100: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_3^--N [mg/L]		
7,5	27.03.2008	2,24	2,23	2,31	2,04	2,31
8,1	14.04.2008	2,16	2,24	2,21	2,25	2,42
8,3	21.04.2008	2,26		2,40		
8,5	28.04.2008	2,37	2,52	2,37	2,20	2,57
9,1	13.05.2008	2,03	2,32	1,96	1,90	2,09
9,5	26.05.2008	1,95				2,79
9,9	08.06.2008	2,53	2,86	2,51	2,89	2,36
10,4	23.06.2008	2,25	2,38	2,52	2,22	2,38
10,9	07.07.2008	2,25	1,95	1,95	2,42	2,36
11,3	21.07.2008	2,29	2,45	2,72	2,45	2,51
11,8	04.08.2008	2,61	2,53	2,70	2,49	2,65
12,3	18.08.2008	2,58	2,47	2,45	2,60	2,34
12,7	01.09.2008	2,04	2,05	2,12	2,08	2,26
13,1	15.09.2008	2,19	2,17	2,35	2,29	2,34
13,8	06.10.2008	2,28	2,34	2,36	2,31	2,37
15,2	17.11.2008	2,15	2,48	2,42	2,33	2,39
15,8	05.12.2008	2,23	2,40	2,46	2,39	2,52
16,8	05.01.2009	2,41	2,44	2,26		2,58
17,5	26.01.2009	2,59	2,57	2,67	2,60	2,69
18,2	16.02.2009	2,58	1,79	2,39	2,27	2,57
18,9	09.03.2009	1,77	1,75	1,95	1,97	1,92
19,6	30.03.2009	2,36	2,60	2,77	2,83	2,76
20,3	20.04.2009	2,57	2,57			
21	11.05.2009	2,89	2,99	2,98	2,98	3,27
21,7	02.06.2009	2,52	3,03	3,04	3,05	2,74
22,4	22.06.2009	2,75	2,88	3,10	2,90	2,85
23,1	13.07.2009	2,57	2,96	2,75	2,77	2,92
	Median (8-23)	**2,29**	**2,45**	**2,42**	**2,39**	**2,51**
	MAD (8-23)	**0,21**	**0,26**	**0,25**	**0,27**	**0,21**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**23**	**25**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**2,33**	**2,43**	**2,39**	**2,39**	**2,43**
	MAD (8-23)	**0,21**	**0,26**	**0,26**	**0,27**	**0,21**
	n (8-23)	**54**	**50**	**50**	**45**	**50**

Tabelle 101: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 102): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]					
23,7	03.08.2009	2,54	2,66	3,01	3,05	2,77	
24,4	24.08.2009	2,12	2,87	2,24	2,38	2,52	
25,1	14.09.2009	2,00	2,13	2,16		2,18	→
25,8	05.10.2009	2,35					*weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)*
26,5	27.10.2009	2,32	2,12	2,25	2,30	2,50	
27,2	16.11.2009	2,37	2,46	2,40	2,37	2,37	
27,9	07.12.2009	2,40	1,99	2,06		2,39	
29	11.01.2010	1,91	1,89	2,14	2,03	2,20	
30,1	15.02.2010	2,00					
31,4	22.03.2010	2,01	2,02	2,00	2,06	2,06	
32,5	26.04.2010	2,37	2,67	2,61	2,57		
33,7	31.05.2010	2,03	2,13	2,16	2,06	2,11	
34,8	05.07.2010	2,39					
35	12.07.2010	2,35					→
35,3	19.07.2010	2,31	2,47	2,49	2,54	2,57	
36,4	23.08.2010	2,43	2,54	2,49	2,47		
37,8	04.10.2010	2,02	2,14	2,18	2,19	2,22	
39,2	16.11.2010	2,18	2,53	2,49	2,44	2,55	
41	11.01.2011	3,18	3,33		3,09		
43,1	14.03.2011	3,55	3,66	3,68	3,59	3,54	
44,7	02.05.2011	2,85	2,83	2,71	3,18	3,17	
46,6	28.06.2011	2,30					
46,8	04.07.2011	2,44	2,79	2,71	3,00	3,01	
48,6	29.08.2011	2,88	3,01	2,97	2,74	2,81	
50,6	31.10.2011	3,02				3,43	
52,9	09.01.2012	3,37				1,95	
56,4	23.04.2012	3,25	3,37	3,33	3,22	3,19	
	Median (24-37)	**2,33**	**2,30**	**2,25**	**2,37**	**2,38**	
	MAD (24-37)	**0,17**	**0,28**	**0,22**	**0,22**	**0,19**	
	n (24-37	**16**	**12**	**12**	**10**	**10**	
	Median (8-56)	**2,35**	**2,47**	**2,44**	**2,44**	**2,51**	
	MAD (8-56)	**0,28**	**0,32**	**0,29**	**0,33**	**0,29**	
	n (8-56)	**54**	**45**	**44**	**41**	**44**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**2,35**	**2,45**	**2,40**	**2,42**	**2,50**	
	MAD (8-56)	**0,25**	**0,30**	**0,28**	**0,31**	**0,26**	
	n (8-56)	**81**	**70**	**69**	**63**	**69**	

Tabelle 102: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 101): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			NO_3^--N [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
	2,62	2,58	3,24	3,12	2,74	03.08.2009	23,7
	2,42	2,96	2,24	2,37	2,57	24.08.2009	24,4
→	2,27	2,59	2,51		2,56	14.09.2009	25,1
	2,38					05.10.2009	25,8
	2,49	2,32	2,33	2,47	2,53	27.10.2009	26,5
	2,44	2,55	2,37	2,46	2,38	16.11.2009	27,2
	2,47	2,04	2,07		2,55	07.12.2009	27,9
	2,03	2,03	2,19	2,16	2,27	11.01.2010	29
						15.02.2010	30,1
	2,09	2,04	2,07	2,29	2,27	22.03.2010	31,4
			2,07	2,13	2,14	26.04.2010	32,5
	2,08	2,08	2,08	2,13	2,18	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	2,62	2,58	2,65	2,73	2,77	19.07.2010	35,3
	2,37		2,60	2,44	2,61	23.08.2010	36,4
	2,40	**2,43**	**2,28**	**2,41**	**2,54**	**Median (24-37)**	
	0,16	**0,28**	**0,25**	**0,21**	**0,18**	**MAD (24-37)**	
	12	**10**	**12**	**10**	**12**	**n (24-37)**	

weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1)

Tabelle 103: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 104, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-56)

	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**0**	**3,5**	**7**	**10,5**	**14**
	Tiefe [m]	**0**	**0,5**	**1**	**1,5**	**2**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**NO_3^--N [mg/L]**		
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	2,20	2,23	2,09	2,27	2,35
8,1	14.04.2008	2,10	2,11	2,05	2,04	2,34
8,3	21.04.2008	2,22		2,34		
8,5	28.04.2008	2,26	2,35	2,30	1,82	2,73
9,1	13.05.2008	1,95	2,25	1,91	1,77	2,04
9,5	26.05.2008	1,88				2,59
9,9	08.06.2008	2,38	2,67	2,69	2,67	2,24
10,4	23.06.2008	2,06	2,47	2,35	2,36	2,15
10,9	07.07.2008	2,22	1,88	1,94	2,31	2,23
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	**Zulauf**	**A**	**B**	**C**	**E**
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**NO_3^--N [mg/L]**		
11,3	21.07.2008	2,20	2,45	2,53	2,26	2,32
11,8	04.08.2008	2,30		2,33	2,21	2,42
12,3	18.08.2008	2,46	2,21	2,20	2,41	2,36
12,7	01.09.2008	2,29	2,29	2,28	2,34	2,39
13,1	15.09.2008	2,07	1,87	2,07	2,00	2,37
13,8	06.10.2008	2,15	2,11	2,06	2,17	2,12
15,2	17.11.2008	2,01	2,04	1,96	2,05	2,07
15,8	05.12.2008	2,27	2,08	2,22	2,21	2,50
16,8	05.01.2009	2,70	2,19	2,11		2,35
17,5	26.01.2009	2,50	2,57	2,58	2,55	2,51
18,2	16.02.2009	2,27	1,65	2,14	2,09	2,49
18,9	09.03.2009	2,33	2,33	2,58	2,58	2,08
19,6	30.03.2009	2,20	2,48	2,55	2,63	2,79
20,3	20.04.2009	2,70	2,71			
21	11.05.2009	2,64	2,60	2,57	2,69	2,97
21,7	02.06.2009	3,14	3,48	3,60	3,57	2,61
22,4	22.06.2009	2,57	2,51	2,59	2,61	2,59
23,1	13.07.2009	3,25	2,59	2,52	2,66	2,51
23,7	03.08.2009	2,49	2,33	2,62	2,56	2,40
24,4	24.08.2009	2,14	2,57	2,02	2,20	2,00
25,1	14.09.2009	2,44	2,39	2,16		2,08

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
25,8	05.10.2009	2,28				
26,5	27.10.2009	2,36	1,94	2,20	2,20	2,27
27,2	16.11.2009	2,23	2,30	2,23	2,15	2,21
27,9	07.12.2009	2,43	1,78	1,78		2,01
29	11.01.2010	1,92	1,76	1,94	1,97	2,12
30,1	15.02.2010					
31,4	22.03.2010	1,93	1,84	1,84	2,03	2,02
32,5	26.04.2010			1,91	1,83	1,98
33,7	31.05.2010	1,86	1,76	1,85	1,89	1,94
35,3	19.07.2010	2,19	1,83	1,92	1,88	1,70
36,4	23.08.2010	1,71		0,54	0,41	0,19
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	2,01	1,26	1,53	1,40	1,41
39,2	16.11.2010	2,38	1,78	1,56	1,79	2,00
41	11.01.2011	3,24			2,81	2,81
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	3,08	2,97	3,10	2,95	2,81
44,7	02.05.2011	2,85	2,74	2,67	2,61	2,71
48,6	29.08.2011					
50,6	31.10.2011	2,37	3,09	2,48	2,43	2,43
52,9	09.01.2012	2,49	2,26	2,36	2,16	2,45
56,4	23.04.2012	2,83				3,05
	Median (11-56)	**2,36**	**2,30**	**2,21**	**2,21**	**2,37**
	MAD (11-56)	**0,36**	**0,35**	**0,35**	**0,36**	**0,37**
	n (11-56)	**40**	**34**	**36**	**34**	**39**

Tabelle 104: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 103): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	2,17	2,25	2,15	2,27	2,34
8,1	14.04.2008	2,07	2,07	2,04	2,09	2,33
8,3	21.04.2008	2,16		2,25		
8,5	28.04.2008	2,30	2,30	2,53	1,75	2,74
9,1	13.05.2008	1,87	2,29	1,88	1,86	1,99
9,5	26.05.2008	1,80				2,58
9,9	08.06.2008	2,39	2,70	2,51	2,34	2,55
10,4	23.06.2008	2,02	2,40	2,18	2,28	2,26
10,9	07.07.2008	2,12	1,81	1,92	2,21	2,35
11,3	21.07.2008	2,08	2,38	2,54	2,26	
11,8	04.08.2008	2,30		2,51	2,45	2,53
12,3	18.08.2008	2,47	2,40	2,41	2,54	2,37
12,7	01.09.2008	1,89	1,94	2,07	1,93	2,08
13,1	15.09.2008	2,04	2,18	2,33	2,28	2,17
13,8	06.10.2008	2,09	2,40	2,27	2,26	2,34
15,2	17.11.2008	2,15	2,24	2,20	2,25	2,25
15,8	05.12.2008	2,27	2,25	2,33	2,50	
16,8	05.01.2009	2,52	2,36	2,38		2,57
17,5	26.01.2009	2,51	2,48	2,55	2,43	2,58
18,2	16.02.2009	2,38	1,83	2,26	2,38	2,50
18,9	09.03.2009	1,68	1,88	2,02	2,13	2,04
19,6	30.03.2009	2,18	2,71	2,58	2,57	2,76
20,3	20.04.2009	2,44	2,60			
21	11.05.2009	2,76	2,78	3,00	2,93	3,03
21,7	02.06.2009	2,44	2,98	2,87	3,14	2,55
22,4	22.06.2009	2,61	2,79	3,00	2,76	2,57
23,1	13.07.2009	2,74	2,81	2,68	2,78	2,82
23,7	03.08.2009	2,46	2,54	2,75	2,86	2,73
24,4	24.08.2009	2,31	2,65	2,13	2,38	2,14
25,1	14.09.2009	2,15	2,13	2,12		2,00
25,8	05.10.2009	2,30				
26,5	27.10.2009	2,16	2,10	2,39	2,23	2,28
27,2	16.11.2009	2,19	2,41	2,29	2,39	2,41
27,9	07.12.2009	2,27	1,99	1,92		1,99
29	11.01.2010	1,83	2,07	2,13	2,00	2,10
30,1	15.02.2010	1,93				
31,4	22.03.2010	2,00	1,95	1,91	2,04	1,94
32,5	26.04.2010	2,37	2,69	2,66	2,22	
33,7	31.05.2010	1,85	2,04	2,01	1,98	2,46

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
34,8	05.07.2010	2,27				
35	12.07.2010	2,13				
35,3	19.07.2010	2,15	2,33	2,32	2,43	2,45
36,4	23.08.2010	2,22	2,40	2,39	2,36	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	1,86	2,19	2,13	2,14	2,15
39,2	16.11.2010	2,08	2,45	2,41	1,34	2,43
41	11.01.2011	3,07	3,17		3,08	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	3,54	3,61	3,62	3,59	3,51
44,7	02.05.2011	2,67	2,90	2,66	3,11	3,09
46,6	28.06.2011	2,30				
46,8	04.07.2011	2,38	2,80	2,69	3,01	3,01
48,6	29.08.2011	2,82	2,73	2,78	2,78	2,66
50,6	31.10.2011	3,04				
52,9	09.01.2012	3,31				
56,4	23.04.2012	3,05	3,15	3,19	3,18	3,18
	Median (11-56)	**2,30**	**2,40**	**2,39**	**2,41**	**2,45**
	MAD (11-56)	**0,30**	**0,32**	**0,29**	**0,35**	**0,30**
	n (11-56)	**45**	**37**	**36**	**34**	**32**

Tabelle 105: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_3^--N [mg/L]		
7,5	27.03.2008	2,29	2,23	1,99	2,10	2,17
8,1	14.04.2008	2,15	1,93	2,02	1,97	2,00
8,3	21.04.2008	2,10		1,97		
8,5	28.04.2008	2,17	1,94	1,83	1,36	2,08
9,1	13.05.2008	1,88	1,85	1,63	1,62	1,67
9,5	26.05.2008	1,64				2,01
9,9	08.06.2008	2,17	2,28	2,14	1,75	1,81
10,4	23.06.2008	1,82	1,73	1,68	1,77	1,46
10,9	07.07.2008	1,76	1,31	1,30	1,50	1,86
11,3	21.07.2008	1,79	1,75	1,82	1,62	1,89
11,8	04.08.2008	2,01	1,83	1,95	1,98	2,05
12,3	18.08.2008	2,11	1,85	1,84	1,94	1,89
12,7	01.09.2008	1,80	1,68	1,69	1,91	1,81
13,1	15.09.2008	1,89	1,77	1,94	1,69	2,05
13,8	06.10.2008	1,88	1,85	1,71	1,67	1,72
15,2	17.11.2008	1,37	1,70	1,64	1,68	1,67
15,8	05.12.2008	1,94	1,79	1,81	1,74	1,72
16,8	05.01.2009	1,96	1,64	1,51		2,08
17,5	26.01.2009	2,30	2,23	2,20	2,00	2,13
18,2	16.02.2009	1,36	1,71	2,03	2,19	2,35
18,9	09.03.2009	1,41	1,46	1,65	1,74	1,64
19,6	30.03.2009	2,08	2,22	2,64	2,32	2,51
20,3	20.04.2009	2,33	2,30			
21	11.05.2009	2,41	2,47	2,47	2,52	2,64
21,7	02.06.2009	2,08	2,35	2,44	2,46	2,17
22,4	22.06.2009	2,05	2,02	2,20	2,01	2,06
23,1	13.07.2009	2,22	2,26	2,19	2,18	2,35
	Median (8-23)	**2,01**	**1,85**	**1,94**	**1,91**	**2,01**
	MAD (8-23)	**0,22**	**0,24**	**0,25**	**0,24**	**0,22**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**23**	**25**

Tabelle 106: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 107): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]					
7,5	27.03.2008	2,27	2,19	2,04	1,97	2,17	
8,1	14.04.2008	2,13	1,96	1,96	1,99	1,95	
8,3	21.04.2008	2,10		1,93			
8,5	28.04.2008	2,19	1,99	1,77	1,29	2,08	
9,1	13.05.2008	1,84	1,87	1,59	1,59	1,64	
9,5	26.05.2008	1,62				2,00	
9,9	08.06.2008	2,17	2,22	2,18	1,83	1,81	
10,4	23.06.2008	1,76	1,63	1,74	1,72	1,50	
10,9	07.07.2008	1,72	1,29	1,31	1,54	1,90	
11,3	21.07.2008	1,80	1,76	1,74	1,64	1,83	
11,8	04.08.2008	1,93	1,79	1,92	1,84	2,11	
12,3	18.08.2008	2,08	1,85	1,84	2,00	1,87	
12,7	01.09.2008	1,78		1,67	1,76	1,93	
13,1	15.09.2008	1,90	1,81	1,86	1,74	1,89	
13,8	06.10.2008	2,01	1,87	1,80	1,79	1,80	
15,2	17.11.2008	1,89	1,72	1,69	1,80	2,00	
15,8	05.12.2008	1,98	1,82	1,80	1,83	1,86	
16,8	05.01.2009	1,67	1,51			2,07	
17,5	26.01.2009	2,36	2,17	2,20	2,11	2,19	
18,2	16.02.2009	1,47	1,76	2,03	2,24	2,41	
18,9	09.03.2009	1,40	1,43	1,59	1,59	1,63	
19,6	30.03.2009	2,06	2,47	2,60	2,50	2,55	
20,3	20.04.2009	2,40	2,38				
21	11.05.2009	2,54	2,47	2,59	2,67	2,63	
21,7	02.06.2009	2,17	2,53	2,65	2,55	2,29	
22,4	22.06.2009	2,19	2,18	2,38	2,10	2,14	
23,1	13.07.2009	2,31	2,44	2,37	2,46	2,54	
23,7	03.08.2009	2,03	2,41	1,83	1,94	2,15	
24,4	24.08.2009	2,20	1,86	1,69	1,78	1,46	
25,1	14.09.2009	1,74	1,78	1,78		1,87	
25,8	05.10.2009	1,89					
26,5	27.10.2009	2,02	1,79	1,93	1,82	1,88	
27,2	16.11.2009	2,03	2,06	2,08	1,58	2,03	
27,9	07.12.2009	2,12	1,70	2,13		1,71	
29	11.01.2010	1,69	1,77	1,77	1,87	1,86	
30,1	15.02.2010	1,71					
31,4	22.03.2010	1,53	1,54	1,57	1,51	1,53	
32,5	26.04.2010	2,33	1,61	1,62	1,35		
33,7	31.05.2010	1,16	1,43	2,12	1,37	1,46	
34,8	05.07.2010	1,50					

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
35	12.07.2010	1,92				
35,3	19.07.2010	1,86	1,92	2,01	1,90	1,87
36,4	23.08.2010	1,90	1,98	1,84	1,90	
	Median (8-37)	**1,93**	**1,86**	**1,85**	**1,83**	**1,90**
	MAD (8-37)	**0,23**	**0,26**	**0,24**	**0,25**	**0,23**
	n (8-37)	**43**	**36**	**36**	**33**	**35**
	Median (24-37)	**1,90**	**1,79**	**1,83**	**1,80**	**1,86**
	MAD (24-37)	**0,22**	**0,19**	**0,16**	**0,20**	**0,19**
	n (24-37)	**16**	**12**	**12**	**10**	**10**
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	**1,97**	**1,85**	**1,86**	**1,83**	**1,94**
	MAD (8-37)	**0,23**	**0,25**	**0,24**	**0,25**	**0,23**
	n (8-37)	**70**	**61**	**61**	**56**	**60**

Tabelle 107: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 106): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
	NO_3^--N [mg/L]					**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1) →	1,74	2,19	1,52	1,62	1,78	03.08.2009	23,7
	2,05	1,77	1,66	1,59	1,42	24.08.2009	24,4
	1,83	1,83	1,73		1,78	14.09.2009	25,1
	1,98					05.10.2009	25,8
	2,10	1,98	2,13	1,98	2,13	27.10.2009	26,5
	1,92	1,93	1,88	1,83	1,73	16.11.2009	27,2
	2,15	1,72	1,68		1,85	07.12.2009	27,9
	1,78	1,74	1,73	1,82	1,98	11.01.2010	29
						15.02.2010	30,1
	1,59	1,52	1,65	0,71	1,66	22.03.2010	31,4
			1,23	1,23	1,40	26.04.2010	32,5
	1,45	1,39	1,45	1,46	1,55	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	1,86	1,95	1,76	1,61	1,61	19.07.2010	35,3
	1,47		2,11	1,56	1,84	23.08.2010	36,4
	1,85	**1,80**	**1,70**	**1,60**	**1,75**	**Median**	
	0,18	**0,17**	**0,18**	**0,25**	**0,17**	**MAD**	
	12	**10**	**12**	**10**	**12**	**n**	

Tabelle 108: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]														
37,8	04.10.2010	1,39	1,94	1,65		1,54	1,45	1,66	1,45	1,48	1,51	1,44	1,52	1,46	1,30	1,33
39,2	16.11.2010	1,88	2,09	2,03	2,03	2,03	2,02					1,98	1,82	1,94	1,88	2,00
41	11.01.2011	2,93	2,94	-	2,78											
43,1	14.03.2011	2,54	2,58	2,64	2,63	1,80	1,56	1,60	1,63	1,66	1,72	1,81	1,61	1,87	1,68	1,87
44,7	02.05.2011	2,22	1,59	1,58	1,79	1,76	1,68	1,45	1,32	1,30		1,47	1,40	1,56	1,50	1,59
46,6	28.06.2011	1,80					1,80					1,80				
46,8	04.07.2011	1,62	0,67	0,90	1,55	1,20	1,33	0,91	1,31	1,44	1,81	1,61	1,62	1,73	1,71	1,72
48,6	29.08.2011	1,95	1,81	1,76	1,73	1,73	1,73	1,14	1,24	1,27	1,61	1,93	1,81	1,94	1,81	1,87
50,6	31.10.2011	2,26					1,56					1,42				1,25
52,9	09.01.2012	2,53														
56,4	23.04.2012	2,06	2,31	2,03	2,16	2,16	2,10	2,10	2,09	2,07	2,17	2,21	2,05	2,00	2,10	2,11
	Median (38-56)	**2,06**	**2,01**	**1,76**	**2,03**	**1,76**	**1,68**	**1,52**	**1,39**	**1,46**	**1,72**	**1,80**	**1,62**	**1,87**	**1,71**	**1,80**
	MAD (38-56)	**0,35**	**0,49**	**0,37**	**0,36**	**0,22**	**0,20**	**0,31**	**0,24**	**0,22**	**0,18**	**0,23**	**0,17**	**0,17**	**0,19**	**0,25**
	n (38-56)	**11**	**8**	**7**	**7**	**7**	**9**	**6**	**6**	**6**	**5**	**9**	**7**	**7**	**7**	**8**

Tabelle 109: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	2,20	2,11	1,91	1,98	2,03
8,1	14.04.2008	2,02	1,82	1,83	1,71	1,82
8,3	21.04.2008	2,01		1,82		
8,5	28.04.2008	2,03	1,76	1,70	1,18	1,74
9,1	13.05.2008	1,75	1,76	1,47	1,39	1,52
9,5	26.05.2008	1,56				1,80
9,9	08.06.2008	2,07	2,03	2,02	1,77	1,77
10,4	23.06.2008	1,64	1,80	1,52	1,51	1,63
10,9	07.07.2008	1,70	1,22	1,25	1,39	1,84
11,3	21.07.2008	1,72	1,61	1,75	1,59	1,74
11,8	04.08.2008	1,95	1,72	1,80	1,82	2,03
12,3	18.08.2008	1,99	1,76	1,75	1,84	1,81
12,7	01.09.2008	1,71	1,49	1,58	1,75	1,78
13,1	15.09.2008	1,81	1,66	1,91	1,66	1,96
13,8	06.10.2008	1,84	1,82	1,77	1,68	1,76
15,2	17.11.2008	1,90	1,74	1,67	1,68	1,80
15,8	05.12.2008	1,97	1,77	1,82	1,77	1,84
16,8	05.01.2009	2,01	1,68	1,57		2,13
17,5	26.01.2009	2,24	2,14	2,19	2,06	2,17
18,2	16.02.2009	1,05	1,69	2,02	2,25	2,39
18,9	09.03.2009	1,37	1,46	2,02	1,70	1,68
19,6	30.03.2009	2,06	2,48	2,68	2,39	2,50
20,3	20.04.2009	2,36	2,39			
21	11.05.2009	2,52	2,50	2,53	2,60	2,97
21,7	02.06.2009	2,24	2,50	2,62	2,71	2,35
22,4	22.06.2009	2,18	2,15	2,34	2,24	2,37
23,1	13.07.2009	2,55	2,44	2,40	2,37	2,51
	Median (8-23)	**1,99**	**1,77**	**1,82**	**1,77**	**1,84**
	MAD (8-23)	**0,25**	**0,29**	**0,28**	**0,32**	**0,28**
	n (8-23)	**27**	**25**	**25**	**23**	**25**

Tabelle 110: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 111): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 8-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_3^--N [mg/L]				
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	2,13	1,94	1,72	1,78	1,90
8,1	14.04.2008	1,93	1,67	1,66	1,66	1,63
8,3	21.04.2008	1,90		1,49		
8,5	28.04.2008	1,92	1,56	1,41	1,00	2,27
9,1	13.05.2008	1,66	1,61	1,30	1,33	1,42
9,5	26.05.2008	1,53				1,56
9,9	08.06.2008	2,07	1,95	1,83	1,65	1,62
10,4	23.06.2008	1,69	1,56	1,51	1,37	1,40
10,9	07.07.2008	1,70	1,07	1,13	1,24	1,12
11,3	21.07.2008	1,52	1,36	1,60	1,36	1,59
11,8	04.08.2008	2,07	1,70	1,77	1,67	1,88
12,3	18.08.2008	1,97	1,73	1,70	1,75	1,65
12,7	01.09.2008	1,63	1,52	1,53	1,50	1,67
13,1	15.09.2008	1,42	0,78	0,70	0,62	0,73
13,8	06.10.2008	1,44	0,71	0,58	0,48	0,29
15,2	17.11.2008	1,42	0,60	0,63	0,32	0,54
15,8	05.12.2008	1,58	0,93	0,87	0,83	0,66
16,8	05.01.2009	1,92	1,46	1,40		1,92
17,5	26.01.2009	2,09	1,73			
18,2	16.02.2009	1,14	1,61	1,87	1,44	1,63
18,9	09.03.2009	1,31	1,24	1,34	1,41	1,51
19,6	30.03.2009	1,97				
20,3	20.04.2009	1,98	1,59			
21	11.05.2009	2,17				1,62
21,7	02.06.2009	1,53	0,59	0,81	0,82	0,78
22,4	22.06.2009	1,95	1,44			
23,1	13.07.2009	2,02	1,01	0,99	1,08	1,42
23,7	03.08.2009	1,52	0,22	0,33	0,76	0,53
24,4	24.08.2009	2,38	0,80	0,57	0,46	0,22
25,1	14.09.2009	0,00	0,00	0,00		1,38
25,8	05.10.2009	1,76				0,60
26,5	27.10.2009	1,64	0,76	0,79	0,89	0,80
27,2	16.11.2009	1,80	1,62	1,55		
27,9	07.12.2009	1,90	0,88	0,87		0,59
29	11.01.2010	1,54	1,10	1,28		
	Median (13-29)	**1,70**	**0,93**	**0,84**	**0,82**	**0,76**
	MAD (13-29)	**0,34**	**0,40**	**0,37**	**0,27**	**0,47**
	n (13-29)	**22**	**19**	**16**	**11**	**16**

weiter in Säule E →

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	1,62	0,80	0,79	0,76	0,59
MAD (24-29)	0,36	0,38	0,40	0,16	0,27
n (24-29)	10	7	7	3	6

Tabelle 111: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 110): Messwerte Nitrat-Stickstoff (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			NO_3^--N [mg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	0,04	0,15	0,12	0,08	0,14	03.08.2009	23,7
	0,48	0,27	0,05		0,17	24.08.2009	24,4
	0,14	0,19		0,19	0,08	14.09.2009	25,1
	0,48	0,20	0,11	0,17	0,17	05.10.2009	25,8
						27.10.2009	26,5
	0,67	0,52			0,61	16.11.2009	27,2
						07.12.2009	27,9
	0,79	0,01	0,35	0,33	0,49	11.01.2010	29
	0,48	**0,20**	**0,12**	**0,18**	**0,17**	**Median**	
	0,23	**0,11**	**0,09**	**0,07**	**0,18**	**MAD**	
	60	**6**	**4**	**4**	**6**	**n**	

E.2.8 Nitrit-Stickstoff

Tabelle 112: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
7,5	27.03.2008					1,79
8,1	14.04.2008					2,16
8,3	21.04.2008					
8,5	28.04.2008					1,11
9,1	13.05.2008					0,53
9,5	26.05.2008					0,46
9,9	08.06.2008	0,92	1,72	4,79	1,05	0,90
10,4	23.06.2008	4,19	0,46	0,69	5,86	1,38
10,9	07.07.2008	1,38	3,45	7,70	2,33	1,60
11,3	21.07.2008	5,33	3,12	1,51	1,16	10,97
11,8	04.08.2008	2,30	0,94	1,23	0,73	0,67
12,3	18.08.2008	1,09	0,52	1,14	0,99	1,60
12,7	01.09.2008	1,99	13,65	0,63		1,44
13,1	15.09.2008	1,26	0,91	0,88	1,42	1,20
13,8	06.10.2008	1,39	1,28	1,04	2,95	1,07
15,2	17.11.2008	24,84	0,64	0,68	3,90	1,13
15,8	05.12.2008	43,34	0,88	2,56	3,42	2,29
16,8	05.01.2009	1,05	2,75	5,60		2,28
17,5	26.01.2009	2,38	1,09	1,86	22,32	6,21
18,2	16.02.2009	5,75	2,64	2,40	3,19	1,22
18,9	09.03.2009	13,45	1,05	1,66	1,94	2,17
19,6	30.03.2009	11,65	5,19	5,77	23,27	4,54
20,3	20.04.2009	8,89	4,59	1,68	2,68	1,08
21	11.05.2009	3,32	2,88	4,25	2,11	2,21
21,7	02.06.2009	8,62	1,24	2,81	1,52	0,57
22,4	22.06.2009	2,59	5,30	3,40	1,82	1,60
23,1	13.07.2009	2,22	2,04	5,53	4,79	2,88
	Median (8-23)	**2,59**	**1,72**	**1,86**	**2,33**	**1,52**
	MAD (8-23)	**6,53**	**1,85**	**1,70**	**3,98**	**1,28**
	n (8-23)	**21**	**21**	**21**	**19**	**26**

Tabelle 113: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
7,5	27.03.2008					1,71
8,1	14.04.2008					1,99
8,3	21.04.2008					
8,5	28.04.2008					1,02
9,1	13.05.2008					0,68
9,5	26.05.2008					0,22
9,9	08.06.2008	2,43	1,79	36,68	137,01	0,85
10,4	23.06.2008	1,41	0,58	0,72	9,17	0,97
10,9	07.07.2008	0,97	2,13	3,98	4,53	0,93
11,3	21.07.2008	9,79	2,38	1,69	1,26	1,35
11,8	04.08.2008	2,51	0,93	1,40	1,26	0,64
12,3	18.08.2008	1,23	0,49	1,21	0,76	1,17
12,7	01.09.2008	0,70	13,59	1,01	0,65	0,97
13,1	15.09.2008	1,21	0,89	1,01	2,56	1,83
13,8	06.10.2008	0,89	0,79	1,06	1,20	2,20
15,2	17.11.2008	11,94	0,60	0,82	2,83	1,17
15,8	05.12.2008	42,53	3,21	3,66	7,43	19,00
16,8	05.01.2009	1,81	5,93	3,96		3,95
17,5	26.01.2009	2,58	0,96	2,67	2,61	4,48
18,2	16.02.2009	3,41	1,31	1,48	2,56	1,57
18,9	09.03.2009	7,12	1,18	1,24	0,98	1,98
19,6	30.03.2009	8,20	16,88	4,49	3,30	11,17
20,3	20.04.2009	5,82	3,63	4,98	2,46	2,76
21	11.05.2009	0,88	4,60	5,34	3,51	3,44
21,7	02.06.2009	6,59	1,39	1,92	2,56	0,73
22,4	22.06.2009	2,09	6,52	8,37	2,25	1,42
23,1	13.07.2009	1,92	2,39	2,80	4,79	3,52
	Median (8-23)	**2,43**	**1,79**	**1,92**	**2,56**	**1,49**
	MAD (8-23)	**5,08**	**2,91**	**3,65**	**12,73**	**2,23**
	n (8-23)	**21**	**21**	**21**	**20**	**26**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**2,47**	**1,75**	**1,89**	**2,56**	**1,51**
	MAD (8-23)	**5,79**	**2,38**	**2,65**	**8,37**	**1,77**
	n (8-23)	**42**	**42**	**42**	**39**	**52**

Tabelle 114: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 115): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]					
23,7	03.08.2009	3,72	1,65	2,57	2,35	2,48	
24,4	24.08.2009	1,57	1,28	11,82	3,19	10,41	
25,1	14.09.2009	43,21	4,89	7,75		1,75	→
25,8	05.10.2009	0,50	2,07	5,04	1,83	2,65	
26,5	27.10.2009	11,79	4,21	8,43	5,58	4,09	
27,2	16.11.2009	2,36	1,42	4,64	4,91	8,73	
27,9	07.12.2009	2,34	8,03	3,73		1,48	
29	11.01.2010	4,57	11,72	2,09	2,52	2,15	
30,1	15.02.2010	2,23	6,95	2,13	1,61	1,25	
31,4	22.03.2010	4,05	2,27	1,41	2,52	1,17	
32,5	26.04.2010	1,18	6,85	5,75	15,02		
33,7	31.05.2010	5,85	5,73	4,55	11,80	13,15	
34,8	05.07.2010	3,49					
35	12.07.2010	3,02					→
35,3	19.07.2010	2,88	2,83	2,49	5,28	2,96	
36,4	23.08.2010	2,22	3,66	3,82	8,51		
37,8	04.10.2010	0,00	3,23	4,28	10,77	3,77	
39,2	16.11.2010	8,12	5,91	7,09	1,22	2,54	
41	11.01.2011	16,91	1,71		4,00		
43,1	14.03.2011	0,00	4,37	6,46	0,00	0,00	
44,7	02.05.2011	5,04	2,78	3,51	3,50	2,88	
46,6	28.06.2011	15,66					
46,8	04.07.2011	8,99	9,03	4,02	1,54	1,35	
48,6	29.08.2011	1,55	2,38	1,71	0,58	0,45	
50,6	31.10.2011	5,93				1,37	
52,9	09.01.2012	3,54				3,35	
56,4	23.04.2012	2,59	1,34	0,64	0,56	1,12	
	Median (24-37)	**2,95**	**3,93**	**4,19**	**4,05**	**2,56**	
	MAD (24-37)	**5,39**	**2,42**	**2,16**	**3,20**	**3,20**	
	n (24-37	**16**	**14**	**14**	**12**	**12**	
	Median (8-56)	**2,73**	**2,39**	**3,58**	**2,56**	**1,75**	
	MAD (8-56)	**5,05**	**2,66**	**2,85**	**7,53**	**2,26**	
	n (8-56)	**48**	**43**	**42**	**40**	**47**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**2,59**	**2,38**	**2,67**	**2,56**	**1,60**	
	MAD (8-56)	**5,51**	**2,44**	**2,51**	**6,41**	**1,95**	
	n (8-56)	**69**	**64**	**63**	**59**	**73**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 115: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 114): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			NO_2^--N [µg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	1,45	2,48	3,15	5,67	1,34	03.08.2009	23,7
	4,48	2,79	5,93	6,04	26,34	24.08.2009	24,4
	13,94	8,10	8,82		9,99	14.09.2009	25,1
	0,11	19,34	10,90	9,90	2,45	05.10.2009	25,8
	9,26	36,70	16,00	3,21	2,91	27.10.2009	26,5
	2,26	16,83	17,34	3,23	14,23	16.11.2009	27,2
	1,87	11,46	8,45		6,45	07.12.2009	27,9
	1,93	5,59	2,84	2,29	1,36	11.01.2010	29
	1,45	1,58	1,90	3,42	0,33	15.02.2010	30,1
	1,46	2,54	1,54	4,86	8,79	22.03.2010	31,4
			59,28	13,09	6,36	26.04.2010	32,5
	3,54	5,59	5,40	1,32	4,26	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	1,96	0,82	2,10	1,76	0,76	19.07.2010	35,3
	0,39		5,57	28,77	1,51	23.08.2010	36,4
	1,93	**5,59**	**5,75**	**4,14**	**3,59**	**Median (24-37)**	
	2,71	**7,73**	**8,70**	**5,14**	**4,98**	**MAD (24-37)**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n (24-37)**	

Tabelle 116: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 117, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008					1,57
8,1	14.04.2008					1,82
8,5	28.04.2008					0,90
9,1	13.05.2008					0,67
9,5	26.05.2008					0,00
9,9	08.06.2008	1,81	0,82	357,43	0,75	0,11
10,4	23.06.2008	3,59	0,59	19,77	0,94	0,57
10,9	07.07.2008	0,57	2,89	1,87	3,46	0,68
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
11,3	21.07.2008	2,00	2,40	1,93	0,75	4,17
11,8	04.08.2008	4,00		1,64	0,56	0,63
12,3	18.08.2008	0,89	0,51	1,73	0,85	8,27
12,7	01.09.2008	3,90	2,12	0,64	7,03	0,95
13,1	15.09.2008	2,46	0,96	1,04	1,76	0,33
13,8	06.10.2008	0,24	0,41	1,17	0,90	0,97
15,2	17.11.2008	7,45	0,41	0,94	4,05	1,36
15,8	05.12.2008	1,95	0,83		3,26	11,46
16,8	05.01.2009	1,45	7,23	5,97		24,60
17,5	26.01.2009	1,78	0,87	2,73	2,28	3,16
18,2	16.02.2009	6,83	5,91	0,85	1,51	2,04
18,9	09.03.2009	8,26	1,18	1,14	1,01	1,55
19,6	30.03.2009	6,54	9,47	4,68	2,59	10,34
20,3	20.04.2009	3,81	3,10	1,36	3,52	0,36
21	11.05.2009	0,54	3,61	2,84	3,15	2,64
21,7	02.06.2009	1,89	0,12	0,98	4,80	0,80
22,4	22.06.2009	2,03	5,07	3,14	1,61	1,33
23,1	13.07.2009	3,79		4,65	6,01	5,89
23,7	03.08.2009	3,01	0,88	2,40	2,32	2,63
24,4	24.08.2009	2,43	0,61	23,12	2,72	42,76
25,1	14.09.2009	9,83	2,94	7,84		4,46

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**NO_2^--N [µg/L]**		
25,8	05.10.2009	0,87	4,90	3,80	1,73	2,23
26,5	27.10.2009	4,49	5,50	2,95	2,96	3,02
27,2	16.11.2009	5,57	1,30	3,01	6,71	19,09
27,9	07.12.2009	3,99	15,92	1,93		1,80
29	11.01.2010	3,05	43,49	4,30	4,08	2,61
30,1	15.02.2010	4,46	4,96	1,26	0,99	0,25
31,4	22.03.2010	4,42	1,32	1,54	1,82	0,59
32,5	26.04.2010			17,68	38,56	11,12
33,7	31.05.2010	7,04	31,34	2,29	2,34	3,06
35,3	19.07.2010	12,47	13,15	9,70	11,08	0,90
36,4	23.08.2010	48,90		0,72	12,35	0,31
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	3,67	1,71	3,43	19,98	27,10
39,2	16.11.2010	4,66	6,63	7,57	14,95	11,84
41	11.01.2011	10,34			9,33	4,82
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	5,26	17,06	6,76	10,17	0,00
44,7	02.05.2011	17,06	38,32	13,20	12,34	3,72
48,6	29.08.2011					
50,6	31.10.2011	37,94	2,45	2,17	7,45	0,00
52,9	09.01.2012	12,66	25,86	23,17	15,91	14,47
56,4	23.04.2012	4,77				4,77
	Median (11-56)	**3,99**	**3,10**	**2,78**	**3,26**	**2,63**
	MAD (11-56)	**5,16**	**7,94**	**4,24**	**4,96**	**5,83**
	n (11-56)	**41**	**35**	**38**	**37**	**42**

Tabelle 117: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 116): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008					1,61
8,1	14.04.2008					1,70
8,3	21.04.2008					
8,5	28.04.2008					1,00
9,1	13.05.2008					0,80
9,5	26.05.2008					0,00
9,9	08.06.2008	2,63	1,10	0,06	2,68	0,38
10,4	23.06.2008	3,10	1,21	0,80	8,47	1,03
10,9	07.07.2008	1,03	3,20	1,70	3,19	0,74
11,3	21.07.2008	4,11	7,78	3,10	1,88	
11,8	04.08.2008	4,12		1,32	0,82	1,39
12,3	18.08.2008	1,30	0,48	1,71	1,70	1,84
12,7	01.09.2008	1,81	25,22	0,53	21,98	1,17
13,1	15.09.2008	1,19	0,70	0,90	1,19	1,75
13,8	06.10.2008	0,28	0,50	1,24	5,76	1,18
15,2	17.11.2008	11,40	0,67	1,42	1,34	1,52
15,8	05.12.2008	34,86	0,78	1,32	2,39	
16,8	05.01.2009	1,48	3,60	2,97		5,79
17,5	26.01.2009	2,23	0,95	3,11	2,99	4,58
18,2	16.02.2009	4,98	2,52	1,10	1,39	2,06
18,9	09.03.2009	4,22	1,80	1,61	1,35	1,43
19,6	30.03.2009	9,66	8,79	6,16	10,35	18,65
20,3	20.04.2009	4,30	3,81	3,35	2,51	0,61
21	11.05.2009	1,44	4,96	4,26	3,44	2,42
21,7	02.06.2009	11,49	0,31	0,86	2,31	0,74
22,4	22.06.2009	2,05	5,11	2,17	1,77	3,24
23,1	13.07.2009	3,28	2,28	3,17	12,73	3,26
23,7	03.08.2009	3,89	1,71	3,25	2,25	5,09
24,4	24.08.2009	3,88	0,98	8,87	4,10	
25,1	14.09.2009	11,14	11,67	15,20		9,39
25,8	05.10.2009	0,91	3,00	6,98	2,19	6,82
26,5	27.10.2009	4,50	6,54	10,44	13,79	12,80
27,2	16.11.2009	3,89	5,53	2,43	12,30	14,17
27,9	07.12.2009	2,59	3,28	3,60		3,60
29	11.01.2010	1,96	14,10	6,21	2,85	2,20
30,1	15.02.2010	1,91	1,48	5,34	1,59	1,59
31,4	22.03.2010	6,59	1,29	1,11	3,08	1,55
32,5	26.04.2010	1,34	2,90	4,96	23,47	
33,7	31.05.2010	19,03	6,22	3,70	4,24	3,39

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]				
34,8	05.07.2010	5,88				
35	12.07.2010	8,38	2,25	3,16	5,26	6,52
35,3	19.07.2010	1,34	1,55	2,29	4,40	
36,4	23.08.2010	5,88				
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	0,30	4,39	4,58	3,87	3,84
39,2	16.11.2010	10,91	4,92	12,08	1,72	7,99
41	11.01.2011	2,66	3,51		10,34	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	2,29	7,35	8,16	0,00	0,00
44,7	02.05.2011	6,72	3,78	2,24	1,41	9,58
46,6	28.06.2011	15,66				
46,8	04.07.2011	8,39	8,06	4,26	1,71	1,81
48,6	29.08.2011	2,28	2,87	0,89	0,37	0,70
50,6	31.10.2011	3,85				
52,9	09.01.2012	4,09				
56,4	23.04.2012	1,01	1,54	0,86	1,19	1,35
	Median (11-56)	**3,89**	**3,00**	**3,11**	**2,39**	**2,31**
	MAD (11-56)	**3,97**	**3,07**	**2,42**	**3,95**	**3,22**
	n (11-56)	**45**	**39**	**39**	**37**	**34**

Tabelle 118: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
7,5	27.03.2008					2,58
8,1	14.04.2008					6,78
8,3	21.04.2008					
8,5	28.04.2008					3,29
9,1	13.05.2008					1,17
9,5	26.05.2008					176,12
9,9	08.06.2008	69,11	104,55	65,50	1,79	0,98
10,4	23.06.2008	158,65	215,16	252,85	226,71	74,54
10,9	07.07.2008	74,54	200,80	270,47	319,89	131,48
11,3	21.07.2008	65,99	116,34	139,92	114,17	7,56
11,8	04.08.2008	94,83	165,35	189,00	108,58	3,97
12,3	18.08.2008	93,54	117,08	125,81	138,76	1,25
12,7	01.09.2008	3,44	102,89	120,53	48,67	3,34
13,1	15.09.2008	29,74	83,63	1,26	13,68	0,27
13,8	06.10.2008	82,61	133,65	162,63	160,27	5,62
15,2	17.11.2008	426,30	111,67	171,36	171,57	127,25
15,8	05.12.2008	94,13	165,63	187,80	190,15	103,64
16,8	05.01.2009	319,41	336,78	403,51		135,90
17,5	26.01.2009	29,95	19,92	54,25	213,11	163,60
18,2	16.02.2009	2,82	29,00	2,47	27,80	23,52
18,9	09.03.2009	5,11	45,71	29,01	1,52	1,64
19,6	30.03.2009	9,80	49,95	15,22	39,83	9,40
20,3	20.04.2009	3,78	11,35	2,14	2,49	7,49
21	11.05.2009	0,23	4,63	4,45	9,28	3,09
21,7	02.06.2009	2,87	32,55	3,69	2,07	0,63
22,4	22.06.2009	1,42	11,90	2,76	16,34	1,33
23,1	13.07.2009	7,84	46,60	11,45	5,59	6,84
	Median (8-23)	**29,95**	**102,89**	**65,50**	**44,25**	**6,20**
	MAD (8-23)	**70,87**	**63,54**	**92,25**	**82,77**	**49,42**
	n (8-23)	**21**	**21**	**21**	**20**	**26**

Tabelle 119: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 120): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]					
7,5	27.03.2008					1,88	
8,1	14.04.2008					273,81	
8,5	28.04.2008					300,82	
9,1	13.05.2008					0,62	
9,9	08.06.2008	109,79	135,16	6,06	4,62	55,46	
10,4	23.06.2008	214,79	290,46	334,14	297,15	46,79	
10,9	07.07.2008	46,79	252,99	343,06	399,03	1,40	
11,3	21.07.2008	107,06	162,54	173,36	161,83	137,82	
11,8	04.08.2008	142,71	211,01	251,23	190,71	0,86	
12,3	18.08.2008	81,75	153,43	154,55	164,38	1,80	
12,7	01.09.2008	35,02		0,85	10,37	3,04	
13,1	15.09.2008	50,52	135,04	149,33	7,13	0,40	
13,8	06.10.2008	131,65	222,59	236,58	269,28	7,21	
15,2	17.11.2008	115,65	223,15	250,25	32,34	1,07	
15,8	05.12.2008	142,54	275,34	269,63	273,79	8,78	
16,8	05.01.2009	256,00	349,15	358,52		19,75	
17,5	26.01.2009	26,22	98,10	102,12	249,78	39,86	
18,2	16.02.2009	2,68	5,17	1,80	18,42	2,82	
18,9	09.03.2009	11,60	84,39	24,08	2,42	1,06	
19,6	30.03.2009	4,47	11,59	4,95	3,56	4,34	
20,3	20.04.2009	2,91	3,22	3,22	1,89	1,93	
21	11.05.2009	0,14	4,03	59,35	7,78	6,32	
21,7	02.06.2009	3,49	46,99	3,59	1,27	0,93	
22,4	22.06.2009	1,29	2,53	4,15	7,21	1,31	
23,1	13.07.2009	1,42	17,66	4,06	3,96	4,37	
23,7	03.08.2009	3,43	36,81	77,34	33,09	16,94	
24,4	24.08.2009	2,27	0,71	17,52	3,19	5,30	
25,1	14.09.2009	1,12	34,94	98,34		2,46	
25,8	05.10.2009	0,70	1,24	2,32	1,23	3,32	
26,5	27.10.2009	2,09	65,60	51,88	2,98	3,79	
27,2	16.11.2009	3,85	1,61	8,88	23,96	10,43	
27,9	07.12.2009	2,77	25,95	5,07		3,75	
29	11.01.2010	3,51	34,53	5,88	6,08	13,33	
30,1	15.02.2010	2,10	1,89	3,30	212,85	90,92	
31,4	22.03.2010	21,16	1,80	1,26	0,68	1,11	
32,5	26.04.2010	450,31	553,05	35,16	444,63		
33,7	31.05.2010	67,57	3,47	3,01	9,01	12,06	
34,8	05.07.2010	36,91					
35	12.07.2010	16,98					
35,3	19.07.2010	4,92	7,82	15,83	26,08	31,14	

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			NO_2^--N [µg/L]		
36,4	23.08.2010	7,89	0,58	2,27	0,49	
	Median (8-37)	**11,60**	**35,88**	**17,52**	**9,69**	**4,34**
	MAD (8-37)	**64,36**	**102,63**	**95,48**	**110,39**	**39,71**
	n (8-37)	**37**	**34**	**35**	**32**	**37**
	Median (24-37)	**3,68**	**5,64**	**7,38**	**7,55**	**7,86**
	MAD (24-37)	**54,93**	**72,67**	**24,14**	**88,35**	**15,06**
	n (24-37)	**16**	**14**	**14**	**12**	**12**
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	**19,07**	**49,95**	**32,08**	**21,19**	**4,37**
	MAD (8-37)	**67,66**	**87,59**	**95,40**	**99,82**	**44,01**
	n (8-37)	**58**	**55**	**56**	**52**	**63**

Tabelle 120: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 119): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			NO_2^--N [µg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
	13,74	52,44	41,09	48,13	2,35	03.08.2009	23,7
	1,66	0,61	2,89	5,34	14,06	24.08.2009	24,4
→	17,48	9,50	20,69		4,92	14.09.2009	25,1
	1,42	1,65	4,07	2,89	2,22	05.10.2009	25,8
	4,19	10,76	3,92	4,37	2,98	27.10.2009	26,5
	10,17	1,76	3,37	6,27	29,95	16.11.2009	27,2
	23,82	8,67	8,76		2,71	07.12.2009	27,9
	25,59	8,84	10,17	13,11	1,26	11.01.2010	29
	35,47	0,73	0,77	1,32	0,85	15.02.2010	30,1
	22,10	7,46	10,31	15,69	1,70	22.03.2010	31,4
			140,47	121,10	30,43	26.04.2010	32,5
	5,66	3,14	3,89	6,75	3,77	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	17,07	6,46	4,54	71,96	9,47	19.07.2010	35,3
	7,49		0,52	53,46	1,38	23.08.2010	36,4
	13,74	**6,96**	**4,30**	**9,93**	**2,84**	**Median**	
	8,58	**7,45**	**21,07**	**29,64**	**7,58**	**MAD**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n**	

weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1)

Tabelle 121: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]														
37,8	04.10.2010	179,60	44,09	85,38		98,11	94,38	1,66		52,09	140,45	51,70	15,10	40,77	14,78	5,26
39,2	16.11.2010	3,87	1,46	5,34	8,70	25,04	42,53	4,09	3,08	2,94	1,40					
41	11.01.2011	8,73	3,52		2,95		3,86			1,57	4,94				8,08	-0,26
43,1	14.03.2011	1,76	2,89	7,07	-2,88	263,84	159,66	3,57	0,00	1,85	1,02	18,36	5,22	28,69	20,01	3,65
44,7	02.05.2011	303,01	879,97	850,25	843,32	830,50	675,69	409,59	168,00	87,99		4,33	2,26	4,91	0,87	0,47
46,6	28.06.2011	0,80														
46,8	04.07.2011	71,69	381,33	378,49	331,67	173,48	61,04	28,64	0,00	6,85	9,35		5,96	8,03	6,65	1,29
48,6	29.08.2011	4,64	48,56	56,10	80,44	57,90	56,84	31,09	15,62	14,96	13,51	5,12	2,94	6,36	2,44	2,99
50,6	31.10.2011	19,44					208,86					87,93				2,34
52,9	09.01.2012	36,00					2,12					2,30				1,82
56,4	23.04.2012	0,98	1,70	1,04	0,95	1,37	0,81	1,29	1,00	0,26	0,00	2,80	2,56	1,34	1,30	0,00
	Median (38-56)	**8,73**	**23,80**	**56,10**	**8,70**	**98,11**	**58,94**	**4,09**	**2,04**	**4,89**	**4,94**	**5,12**	**4,08**	**7,20**	**6,65**	**1,82**
	MAD (38-56)	**69,52**	**230,10**	**238,11**	**232,43**	**194,28**	**130,50**	**97,44**	**45,57**	**24,49**	**33,16**	**25,81**	**3,24**	**13,14**	**5,62**	**1,43**
	n (38-56)	**11**	**8**	**7**	**7**	**7**	**10**	**7**	**6**	**8**	**7**	**7**	**6**	**6**	**7**	**9**

Tabelle 122: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]				
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008					16,61
8,1	14.04.2008					216,06
8,3	21.04.2008					
8,5	28.04.2008					432,76
9,1	13.05.2008					130,09
9,5	26.05.2008					229,48
9,9	08.06.2008	89,84	94,32	58,83	83,00	0,70
10,4	23.06.2008	152,83	203,90	213,19	203,21	6,46
10,9	07.07.2008	6,46	179,09	250,26	256,11	2,41
11,3	21.07.2008	74,98	97,30	100,67	117,73	8,32
11,8	04.08.2008	107,69	134,61	147,13	91,12	0,54
12,3	18.08.2008	68,23	102,87	102,33	93,74	12,29
12,7	01.09.2008	35,33	137,64	71,51	46,70	5,36
13,1	15.09.2008	31,68	85,54	96,12	66,36	1,08
13,8	06.10.2008	99,93	142,28	157,79	158,44	1,50
15,2	17.11.2008	56,58	61,04	91,44	85,55	3,68
15,8	05.12.2008	111,69	140,02	131,31	126,07	12,47
16,8	05.01.2009	226,14	285,89	296,53		8,52
17,5	26.01.2009	36,29	23,74	65,58	168,91	6,86
18,2	16.02.2009	3,38	8,09	3,77	25,98	2,36
18,9	09.03.2009	10,01	32,47	21,67	8,43	0,95
19,6	30.03.2009	11,25	5,59	2,61	4,06	14,78
20,3	20.04.2009	3,05	5,30	1,88	2,13	0,92
21	11.05.2009	0,76	3,02	7,27	4,34	4,26
21,7	02.06.2009	2,00	13,60	1,61	1,19	0,59
22,4	22.06.2009	1,30	2,65	3,32	8,30	4,60
23,1	13.07.2009	3,99	6,77	15,24	8,64	9,79
	Median (8-23)	**35,33**	**85,54**	**71,51**	**74,68**	**5,91**
	MAD (8-23)	**47,82**	**64,62**	**67,67**	**60,39**	**64,16**
	n (8-23)	**21**	**21**	**21**	**20**	**26**

Tabelle 123: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 124): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 8-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	NO_2^--N [µg/L]					
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008					2,04	
8,1	14.04.2008					187,61	
8,5	28.04.2008					28,38	
9,1	13.05.2008					95,03	
9,5	26.05.2008					396,79	
9,9	08.06.2008	105,44	184,23	2,66	0,58	0,30	
10,4	23.06.2008	175,05	267,11	283,54	257,17	1,28	
10,9	07.07.2008	1,28	226,89	319,59	374,44	55,15	
11,3	21.07.2008	162,23	159,57	161,29	198,45	9,99	
11,8	04.08.2008	118,25	154,47	191,19	197,41	19,99	
12,3	18.08.2008	95,16	116,21	139,72	164,96	39,51	
12,7	01.09.2008	77,39	129,86	146,43	164,49	42,06	
13,1	15.09.2008	151,69	264,30	306,77	294,36	99,94	
13,8	06.10.2008	432,54	522,94	461,03	429,30	42,57	
15,2	17.11.2008	426,19	765,50	751,48	346,78	141,87	
15,8	05.12.2008	456,94	549,28	515,38	476,28	57,53	
16,8	05.01.2009	365,86	302,95	306,23		42,64	
17,5	26.01.2009	130,96	472,13		251,45	5,87	
18,2	16.02.2009	18,77	9,44	15,41	126,95	2,51	
18,9	09.03.2009	37,74	97,45	122,12	90,44	4,65	
19,6	30.03.2009	9,52	29,47	22,52	2,55	5,06	
20,3	20.04.2009	179,45	456,82	269,07	7,34	1,21	
21	11.05.2009	68,14	21,07	1,84	35,52	3,88	
21,7	02.06.2009	226,42	272,34	264,47	282,29	2,38	
22,4	22.06.2009	2,85	88,28	76,77	182,64	2,26	
23,1	13.07.2009	92,34	223,25	218,34	208,32	8,44	
23,7	03.08.2009	67,24	105,97	26,64	45,31	77,13	→
24,4	24.08.2009	2,64	128,17	163,97	2,25	8,49	→
25,1	14.09.2009	0,79	0,26	0,20		3,01	→
25,8	05.10.2009	2,57	4,01	66,16	56,75	5,99	→
26,5	27.10.2009	131,41	252,92	91,31	181,80	58,02	→
27,2	16.11.2009	9,61	106,54	106,54	115,41	11,95	→
27,9	07.12.2009	27,37	118,71	123,33		25,17	→
29	11.01.2010	3,29	55,73	54,01	18,09	3,51	→
	Median (13-29)	**67,69**	**123,44**	**122,12**	**126,95**	**7,21**	
	MAD (13-29)	**121,62**	**170,82**	**150,75**	**122,03**	**29,48**	
	n (13-29)	**22**	**22**	**21**	**19**	**22**	

weiter in Säule E

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	6,45	106,25	78,73	51,03	10,22
MAD (24-29)	34,35	57,40	42,27	52,45	21,96
n (24-29)	8	8	8	6	8

Tabelle 124: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 123): Messwerte Nitrit-Stickstoff (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			NO_2^--N [µg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	1,82	1,00	2,81	3,03	1,56	03.08.2009	23,7
	67,23	17,77	11,40	2,18	25,77	24.08.2009	24,4
	5,12	6,70	18,08		3,30	14.09.2009	25,1
	0,15	1,62	1,81	1,42	2,71	05.10.2009	25,8
	62,80	15,66	5,58	3,72	3,22	27.10.2009	26,5
	171,08	6,08	2,75	3,65	7,95	16.11.2009	27,2
	45,57	7,75	12,08		2,81	07.12.2009	27,9
	152,28	6,12	15,22	13,39	1,80	11.01.2010	29
	54,18	**6,41**	**8,49**	**3,34**	**3,02**	**Median**	
	50,21	**4,44**	**5,48**	**2,94**	**5,36**	**MAD**	
	8	**8**	**8**	**6**	**8**	**n**	

E.2.9 Phosphat-Phosphor

Tabelle 125: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			PO_4^{3-}-P [µg/L]		
7,5	27.03.2008	3,03	27,93	37,71	35,35	8,69
8,1	14.04.2008	3,89	52,06	22,74	19,13	2,16
8,3	21.04.2008	6,04		2,01		
8,5	28.04.2008		19,42	21,93	19,05	25,77
9,1	13.05.2008	16,99	9,40	28,61	24,44	28,62
9,5	26.05.2008	20,04				10,88
9,9	08.06.2008	2,87	23,38	14,26	4,35	20,46
10,4	23.06.2008	6,44	4,66	7,35	6,88	22,98
10,9	07.07.2008	6,68	13,24	17,05	18,20	5,28
11,3	21.07.2008	2,20	2,30	14,93	15,96	5,80
11,8	04.08.2008	9,06	7,32	12,44	18,01	22,35
12,3	18.08.2008	10,88	23,64	22,38	19,37	8,13
12,7	01.09.2008	7,70	7,83	7,55		11,14
13,1	15.09.2008	7,71	7,49	7,69	15,55	18,10
13,8	06.10.2008	11,65	10,60	1,08	12,59	18,12
15,2	17.11.2008	31,77	14,05	15,78	20,69	18,49
15,8	05.12.2008	36,01	24,48	10,90	9,20	9,33
16,8	05.01.2009	25,48	54,28	38,41		23,73
17,5	26.01.2009	19,52	32,31	34,22	34,39	27,95
18,2	16.02.2009	31,87	22,18	8,30	19,07	24,78
18,9	09.03.2009	11,50	14,68	3,38	6,23	24,04
19,6	30.03.2009	12,12	26,38	37,65	18,89	34,81
20,3	20.04.2009	23,96	21,82	32,45	38,28	35,35
21	11.05.2009	7,72	18,55	25,20	23,17	36,18
21,7	02.06.2009	10,77	22,66	27,67	17,72	32,96
22,4	22.06.2009	28,21	24,57	26,21	24,33	31,20
23,1	13.07.2009	3,53	17,73	7,75	7,64	10,71
	Median (8-23)	**10,82**	**19,42**	**16,41**	**18,89**	**21,40**
	MAD (8-23)	**8,47**	**9,14**	**10,08**	**6,31**	**8,64**
	n (8-23)	**26**	**25**	**26**	**23**	**26**

Tabelle 126: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			PO_4^{3-}-P [µg/L]		
7,5	27.03.2008	7,69	31,29	34,44	25,52	14,11
8,1	14.04.2008	8,59	11,81	26,74	23,63	1,99
8,3	21.04.2008	8,88		7,67		
8,5	28.04.2008	0,00	19,13	19,06	30,81	24,91
9,1	13.05.2008	19,44	9,40	25,40	26,18	26,45
9,5	26.05.2008	19,96				20,19
9,9	08.06.2008	2,33	21,73	8,86	13,46	19,44
10,4	23.06.2008	9,04	4,61	7,07	8,48	23,53
10,9	07.07.2008	6,58	10,96	77,35	19,69	4,12
11,3	21.07.2008	2,24	10,95	13,29	16,88	9,71
11,8	04.08.2008	9,21	11,14	16,64	15,77	21,70
12,3	18.08.2008	13,86	22,08	19,27	17,91	7,94
12,7	01.09.2008	7,45	7,71	7,56	7,57	7,79
13,1	15.09.2008	7,75	7,72	7,64	11,17	18,57
13,8	06.10.2008	12,74	10,13	18,65	12,58	16,28
15,2	17.11.2008	33,60	13,79	15,89	20,89	19,86
15,8	05.12.2008	40,12	25,17	9,31	111,12	9,53
16,8	05.01.2009	26,45	48,64	25,49		18,84
17,5	26.01.2009	28,85	28,81	34,24	16,67	27,23
18,2	16.02.2009	35,54	16,56	18,22	21,48	24,95
18,9	09.03.2009	11,36	21,05	3,01	9,52	26,82
19,6	30.03.2009	11,56	35,76	35,36	21,64	35,83
20,3	20.04.2009	25,31	19,10	26,64	34,23	31,72
21	11.05.2009	2,98	15,93	23,40	23,84	16,75
21,7	02.06.2009	11,68	20,40	21,95	15,95	30,62
22,4	22.06.2009	32,79	22,94	24,36	26,26	29,88
23,1	13.07.2009	4,43	15,64	10,13	10,51	20,22
	Median (8-23)	**11,36**	**16,56**	**18,86**	**18,80**	**20,02**
	MAD (8-23)	**9,52**	**7,53**	**9,84**	**10,08**	**6,91**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**24**	**26**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**10,88**	**12,12**	**14,59**	**15,86**	**16,87**
	MAD (8-23)	**9,00**	**8,36**	**9,92**	**8,28**	**7,77**
	n (8-23)	**53**	**50**	**52**	**47**	**52**

Tabelle 127: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 128): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]					
23,7	03.08.2009	8,92	13,89	15,35	22,49	13,35	
24,4	24.08.2009	30,16	22,48	5,56	8,81	10,23	
25,1	14.09.2009	5,85	19,81	17,43		22,70	→
25,8	05.10.2009	19,27	20,17	19,39	22,06	30,57	
26,5	27.10.2009	14,89	14,84	16,37	16,47	11,98	
27,2	16.11.2009	16,10	20,79	18,30	15,64	14,67	
27,9	07.12.2009	17,02	10,38	14,60		12,50	
29	11.01.2010	11,17	22,69	21,33	22,13	20,05	
30,1	15.02.2010		11,05	10,67	3,75	3,31	
31,4	22.03.2010	33,98	22,04	20,11	20,72	22,39	
32,5	26.04.2010	29,90	39,05	25,00	12,88		
33,7	31.05.2010	15,16	25,40	20,66	26,44	29,51	
34,8	05.07.2010	18,25					
35	12.07.2010	22,57					→
35,3	19.07.2010	11,63	29,81	31,70	24,13	14,57	
36,4	23.08.2010	8,07	9,37	7,99	9,51		
37,8	04.10.2010	5,45	10,06	8,14	33,39	13,84	
39,2	16.11.2010	16,00	12,44	13,74	12,80	26,90	
41	11.01.2011	19,16	30,41		16,03		
43,1	14.03.2011	38,53	36,89	35,05	26,49	29,32	
44,7	02.05.2011	8,84	28,78	31,41	38,07	27,95	
46,6	28.06.2011	10,57					
46,8	04.07.2011	10,69	34,58	48,59	48,21	48,18	
48,6	29.08.2011	5,30	7,15	11,98	22,87	22,67	
50,6	31.10.2011	15,40				56,62	
52,9	09.01.2012	9,87				22,84	
56,4	23.04.2012	12,76	11,03	12,52	10,00	10,83	
	Median (24-37)	**16,10**	**20,48**	**17,86**	**18,60**	**14,62**	
	MAD (24-37)	**6,53**	**5,92**	**4,89**	**5,91**	**6,58**	
	n (24-37	**15**	**14**	**14**	**12**	**12**	
	Median (8-56)	**11,68**	**19,13**	**18,30**	**20,21**	**20,19**	
	MAD (8-56)	**8,12**	**7,78**	**8,84**	**8,97**	**7,97**	
	n (8-56)	**53**	**47**	**47**	**44**	**47**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**11,56**	**15,64**	**16,37**	**16,57**	**18,57**	
	MAD (8-56)	**8,28**	**8,25**	**9,25**	**8,20**	**8,18**	
	n (8-56)	**79**	**72**	**73**	**67**	**73**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 128: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 127): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			PO_4^{3-}-P [µg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
	9,78	9,80	12,14	20,29	13,59	03.08.2009	23,7
	27,19	20,54	6,07	5,45	6,11	24.08.2009	24,4
→	13,76	16,56	14,31		19,07	14.09.2009	25,1
	26,12	15,14	21,23	21,36	28,15	05.10.2009	25,8
	15,26	17,55	18,97	14,16	19,99	27.10.2009	26,5
	16,61	22,96	21,51	12,86	17,56	16.11.2009	27,2
	15,10	9,58	9,67		9,55	07.12.2009	27,9
	15,38	19,97	19,90	16,44	22,38	11.01.2010	29
	8,33	12,69	13,90	46,80	11,30	15.02.2010	30,1
	24,11	31,04	17,07	16,30	19,70	22.03.2010	31,4
			12,89	12,38	13,75	26.04.2010	32,5
	30,31	20,45	25,88	18,58	19,97	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	29,83	26,37	23,74	28,58	12,62	19.07.2010	35,3
	25,62		28,07	23,98	28,10	23.08.2010	36,4
	16,61	**18,76**	**18,02**	**17,51**	**18,31**	**Median (24-37)**	
	6,83	**5,00**	**5,23**	**7,03**	**5,25**	**MAD (24-37)**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n (24-37)**	

weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1)

Tabelle 129: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 130, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	3,26	29,25	30,55	31,65	8,45
8,1	14.04.2008	3,00	16,00	20,79	12,68	1,82
8,3	21.04.2008	5,29				
8,5	28.04.2008	2,93	16,24	133,96	18,11	23,16
9,1	13.05.2008	11,05	9,35	26,68	28,64	25,60
9,5	26.05.2008	21,66				18,76
9,9	08.06.2008	3,04	20,28	6,09	4,99	18,94
10,4	23.06.2008	4,66	10,77	8,33	12,07	20,51
10,9	07.07.2008	6,37	11,18	19,05	20,14	9,98
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
11,3	21.07.2008	2,05	10,17	11,93	15,28	5,44
11,8	04.08.2008	59,25		9,54	19,13	21,01
12,3	18.08.2008	76,22	17,90	18,05	19,59	8,05
12,7	01.09.2008	48,60	7,77	7,52	8,15	7,71
13,1	15.09.2008	38,27	7,41	7,31	13,82	17,44
13,8	06.10.2008	85,77	18,18	9,86	10,40	14,12
15,2	17.11.2008	77,56	31,97	19,20	19,24	13,89
15,8	05.12.2008	70,50	40,66	12,29	8,94	9,02
16,8	05.01.2009	84,95	63,39	43,52		11,54
17,5	26.01.2009	68,41	56,73	47,30	23,12	19,36
18,2	16.02.2009	87,02	44,20	46,58	38,44	19,25
18,9	09.03.2009	71,92	50,76	28,55	25,25	23,43
19,6	30.03.2009	54,97	64,92	66,89	50,63	43,36
20,3	20.04.2009	62,72	50,30	56,41	64,90	49,53
21	11.05.2009	39,70	40,59	45,22	52,26	18,82
21,7	02.06.2009	47,20	43,79	52,95	43,86	53,44
22,4	22.06.2009	52,28	41,95	45,40	45,29	50,88
23,1	13.07.2009	21,56	27,98	31,85	21,30	27,92
23,7	03.08.2009	9,00	15,10	39,65	30,31	26,50
24,4	24.08.2009	34,36	33,72	6,34	13,62	6,74
25,1	14.09.2009	10,60	27,18	19,10		14,72

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	**14,1**	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**
	Tiefe [m]	**2,04**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Laufzeit [Monate]	**Datum**			**PO_4^{3-}-P [µg/L]**		
25,8	05.10.2009	32,88	27,02	28,89	37,66	35,39
26,5	27.10.2009	22,67	29,07	18,51	20,57	27,61
27,2	16.11.2009	16,12	27,58	28,67	15,27	31,44
27,9	07.12.2009	10,24	9,82	17,49		23,72
29	11.01.2010	15,12	19,10	22,71	25,50	27,40
30,1	15.02.2010	5,53	9,44	16,53	10,61	23,78
31,4	22.03.2010	22,42	27,81	18,07	20,69	26,64
32,5	26.04.2010			12,82	12,36	12,58
33,7	31.05.2010	26,29	29,12	20,68	17,20	30,00
35,3	19.07.2010	12,53	22,38	17,98	33,89	14,23
36,4	23.08.2010	10,19		20,93	10,66	30,48
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	5,66	12,51	21,56	20,74	22,04
39,2	16.11.2010	17,60	17,67	9,63	13,50	16,84
41	11.01.2011	11,08	36,73			26,31
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	9,99	29,11	15,98	7,83	20,10
44,7	02.05.2011	75,67	54,34	104,65	62,27	21,15
46,8	04.07.2011	8,94	24,45	21,03	30,23	5,18
48,6	29.08.2011	17,21	5,85	5,56	5,28	5,50
50,6	31.10.2011	14,69				24,59
52,9	09.01.2012	6,02				25,97
56,4	23.04.2012	11,24	29,52	38,21	28,70	31,49
	Median (11-56)	**17,40**	**27,38**	**20,73**	**20,14**	**20,76**
	MAD (11-56)	**23,68**	**12,45**	**16,73**	**11,54**	**8,71**
	n (11-56)	**50**	**44**	**46**	**43**	**50**

Tabelle 130: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 129): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
		ab hier Dosierung von 150 µg/L P als Pentanatriumtriphosphat				
7,5	27.03.2008	87,35	150,11	105,11	61,76	13,03
8,1	14.04.2008	72,98	160,09	137,46	90,50	1,70
8,3	21.04.2008	89,44		131,33		
8,5	28.04.2008	92,87	176,68	31,64	94,13	74,87
9,1	13.05.2008	78,12	9,64	152,33	129,64	82,12
9,5	26.05.2008	54,17				91,12
9,9	08.06.2008	60,95	187,72	70,07	104,37	90,11
10,4	23.06.2008	77,93	9,76	130,44	114,12	84,31
10,9	07.07.2008	85,83	115,67	124,37	119,16	65,07
11,3	21.07.2008	108,55	115,97	116,68	114,91	
		ab hier ohne P-Dosierung				
11,8	04.08.2008	13,32		108,24	104,78	88,49
12,3	18.08.2008	34,56	122,51	124,63	106,03	49,83
12,7	01.09.2008	8,33	47,64	105,55	87,04	73,18
13,1	15.09.2008	7,31	52,72	86,56	104,00	68,35
13,8	06.10.2008	9,84	34,22	52,33	58,36	78,64
15,2	17.11.2008	29,36	34,57	56,07	64,20	79,45
15,8	05.12.2008	27,24	47,89	52,47	51,10	
16,8	05.01.2009	29,72	65,53	76,46		78,38
17,5	26.01.2009	24,06	34,13	60,60	73,93	84,55
18,2	16.02.2009	23,91	17,36	42,90	52,79	62,17
18,9	09.03.2009	13,64	21,14	29,88	32,42	50,07
19,6	30.03.2009	11,60	48,39	52,43	39,04	32,45
20,3	20.04.2009	25,60	28,73	49,72	59,57	51,94
21	11.05.2009	3,38	25,62	44,28	4,07	35,88
21,7	02.06.2009	12,51	23,61	29,73	34,26	45,07
22,4	22.06.2009	28,25	129,15	32,05	43,43	43,95
23,1	13.07.2009	4,58	18,34	15,63	18,99	25,93
23,7	03.08.2009	10,49	8,84	14,77	28,94	14,97
24,4	24.08.2009	30,14	28,54	5,69	10,81	7,19
25,1	14.09.2009	7,07	20,99	20,74		15,00
25,8	05.10.2009	19,86	27,29	23,04	29,61	31,67
26,5	27.10.2009	15,27	20,70	17,67	19,86	11,92
27,2	16.11.2009	17,88	22,62	21,22	16,37	22,02
27,9	07.12.2009	18,25	13,40	17,22		21,48
29	11.01.2010	21,47	30,23	26,24	24,81	24,38
30,1	15.02.2010		19,27	15,86	3,70	3,00
31,4	22.03.2010	30,96	25,26	21,71	23,85	26,10

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
32,5	26.04.2010	29,43	38,66	24,09	11,74	
33,7	31.05.2010	12,59	23,23	31,24	36,58	44,52
34,8	05.07.2010	16,51				
35	12.07.2010	19,14				
35,3	19.07.2010	11,58	29,11	29,41	14,06	12,58
36,4	23.08.2010	7,93	9,33	8,98	9,18	
	ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM					
37,8	04.10.2010	10,57	7,07	14,07	17,96	5,58
39,2	16.11.2010	19,00	14,44	19,35	12,83	17,04
41	11.01.2011	23,93	33,74		10,02	
	ab hier ohne SMX-Dosierung					
43,1	14.03.2011	35,57	39,78	47,59	27,56	19,87
44,7	02.05.2011	9,99	23,08	37,10	39,84	18,75
46,6	28.06.2011	10,57				
46,8	04.07.2011	10,66	35,06	44,86	42,23	66,57
48,6	29.08.2011	4,33	4,65	8,27	26,46	12,02
50,6	31.10.2011	14,32				
52,9	09.01.2012	9,29				
56,4	23.04.2012	25,99	10,48	11,48	10,12	12,36
	Median (12-56)	**19,14**	**28,64**	**37,10**	**37,81**	**35,88**
	MAD (12-56)	**19,93**	**35,17**	**33,81**	**31,77**	**25,83**
	n (12-56)	**53**	**46**	**47**	**44**	**43**

Tabelle 131: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			PO_4^{3-}-P [µg/L]		
7,5	27.03.2008	27,78	45,91	46,42	39,63	10,58
8,1	14.04.2008	5,96	22,47	34,29	33,98	6,78
8,3	21.04.2008	7,72		28,05		
8,5	28.04.2008	4,84	9,71	38,23	35,73	41,47
9,1	13.05.2008	32,93	22,57	36,40	41,99	44,82
9,5	26.05.2008	28,43				38,67
9,9	08.06.2008	2,43	25,95	7,79	54,21	48,08
10,4	23.06.2008	13,63	11,84	7,26	7,77	38,70
10,9	07.07.2008	8,60	9,39	18,85	26,95	20,53
11,3	21.07.2008	4,70	8,81	18,34	12,34	25,58
		ab hier Dosierung von 150 µg/L P als Pentanatriumtriphosphat				
11,8	04.08.2008	12,82	5,45	5,57	27,10	35,54
12,3	18.08.2008	18,15	24,23	24,41	28,64	21,87
12,7	01.09.2008	7,55	7,28	7,50	8,01	7,99
13,1	15.09.2008	7,53	7,47	7,69	7,74	26,88
13,8	06.10.2008	74,78	10,78	8,98	15,37	26,97
15,2	17.11.2008	133,48	115,42	78,96	47,81	13,75
15,8	05.12.2008	98,60	183,45	123,68	78,62	9,20
16,8	05.01.2009	55,28	165,22	156,32		119,64
17,5	26.01.2009	84,24	67,44	84,50	84,91	131,17
18,2	16.02.2009	97,30	33,44	57,83	56,88	96,06
18,9	09.03.2009	15,90	66,54	50,60	49,39	34,04
19,6	30.03.2009	52,30	60,84	68,43	13,16	49,47
20,3	20.04.2009	97,57	69,87	60,51	71,12	57,70
21	11.05.2009	85,12	16,78	82,78	84,08	49,76
21,7	02.06.2009	94,53	88,91	81,94	73,18	71,04
22,4	22.06.2009	76,57	99,09	82,42	72,86	67,63
23,1	13.07.2009	72,69	93,54	87,90	63,37	41,99
	Median (12-23)	**74,78**	**66,54**	**68,43**	**53,14**	**41,99**
	MAD (12-23)	**32,59**	**42,21**	**32,99**	**24,30**	**28,17**
	n (12-23)	**17**	**17**	**17**	**16**	**17**

Tabelle 132: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 133): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
7,5	27.03.2008	29,62	47,75	48,43	42,76	20,08
8,1	14.04.2008	7,87	26,31	37,04	40,67	273,81
8,3	21.04.2008	5,31		22,94		
8,5	28.04.2008	3,87	19,72		28,08	50,78
9,1	13.05.2008	25,77	9,13	29,42	38,70	46,72
9,5	26.05.2008	23,52				33,94
9,9	08.06.2008	2,85	21,28	16,35	17,38	43,68
10,4	23.06.2008	11,46	6,81	7,26	7,30	36,59
10,9	07.07.2008	7,32	8,99	12,08	26,13	208,12
11,3	21.07.2008	2,00	10,09	16,15	15,16	17,21
11,8	04.08.2008	13,16	5,69	5,61	22,37	33,42
12,3	18.08.2008	18,07	22,31	40,34	30,08	18,96
12,7	01.09.2008	7,92		7,62	7,62	8,72
13,1	15.09.2008	7,54	7,51	7,69	15,05	25,36
13,8	06.10.2008	14,56	10,08	10,06	10,90	27,65
15,2	17.11.2008	30,99	19,20	13,34	28,52	35,84
15,8	05.12.2008	41,53	42,43	11,63	8,94	9,35
16,8	05.01.2009	54,94	57,73	48,06		41,27
17,5	26.01.2009	32,86	27,24	39,55	39,76	56,00
18,2	16.02.2009	32,65	0,37	3,31	25,99	43,67
18,9	09.03.2009	8,10	2,04	2,08	3,76	14,50
19,6	30.03.2009	16,55	28,33	28,91	12,45	21,59
20,3	20.04.2009	36,17	96,56	17,13	31,70	24,86
21	11.05.2009	16,75	15,81	21,64	22,53	15,23
21,7	02.06.2009	15,22	23,32	22,60	15,76	24,96
22,4	22.06.2009	48,79	21,25	21,59	22,73	24,72
23,1	13.07.2009	7,15	11,50	8,15	6,76	12,24
23,7	03.08.2009	10,32	8,99	8,42	18,64	13,15
24,4	24.08.2009	43,05	18,90	6,05	5,95	6,01
25,1	14.09.2009	5,92	23,86	18,02		13,81
25,8	05.10.2009	18,04	16,46	22,70	21,45	24,71
26,5	27.10.2009	15,78	12,70	16,62	11,50	11,00
27,2	16.11.2009	24,96	12,13	20,63	13,26	15,57
27,9	07.12.2009	25,12	9,50	11,75		13,85
29	11.01.2010	28,53	26,02	17,97	19,42	22,03
30,1	15.02.2010		21,48	3,88	3,89	62,60
31,4	22.03.2010	40,98	27,64	32,76	24,08	40,75
32,5	26.04.2010	29,66	57,61	47,11	11,51	
33,7	31.05.2010	12,85	18,22	20,98	24,69	36,24
34,8	05.07.2010	20,83				

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
35	12.07.2010	23,88				
35,3	19.07.2010	13,81	22,80	25,31	11,50	17,59
36,4	23.08.2010	9,03	8,64	8,80	8,64	
	Median (8-37)	**16,65**	**19,05**	**17,13**	**18,01**	**24,79**
	MAD (8-37)	**11,03**	**11,87**	**10,19**	**8,95**	**25,62**
	n (8-37)	**42**	**38**	**39**	**36**	**38**
	Median (24-37)	**20,83**	**18,56**	**17,99**	**12,39**	**16,58**
	MAD (24-37)	**8,74**	**8,19**	**8,23**	**5,93**	**11,98**
	n (24-37)	**15**	**14**	**14**	**12**	**12**

Tabelle 133: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 132): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
	PO_4^{3-}-P [µg/L]					Datum	Laufzeit [Monate]
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1) →	9,09	92,16	90,73	94,49	66,08	03.08.2009	23,7
	24,95	76,74	53,37	64,87	30,99	24.08.2009	24,4
	5,92	39,04	58,56		70,30	14.09.2009	25,1
	25,48	36,02	45,53	56,97	60,58	05.10.2009	25,8
	14,88	30,50	39,62	48,35	60,92	27.10.2009	26,5
	17,06	25,72	32,27	35,81	50,00	16.11.2009	27,2
	98,06	9,60	23,31		43,16	07.12.2009	27,9
	138,50	61,73	57,85	40,08	47,11	11.01.2010	29
	123,00	141,90	3,57	79,19	33,52	15.02.2010	30,1
	272,67	252,79	243,40	54,73	94,42	22.03.2010	31,4
			109,52	118,01	91,61	26.04.2010	32,5
	40,64	105,96	129,86	160,33	166,18	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	83,79	122,34	11,32	97,59	60,86	19.07.2010	35,3
	147,10		188,00	142,54	99,37	23.08.2010	36,4
	40,64	**69,24**	**55,61**	**72,03**	**60,89**	**Median**	
	61,70	**50,13**	**53,33**	**33,20**	**24,80**	**MAD**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n**	

Tabelle 134: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]														
37,8	04.10.2010	25,82	9,80	13,69		10,91	17,30	14,53		10,58	9,28	18,15	76,47	59,92	123,86	108,65
39,2	16.11.2010	25,83	23,70	25,49	21,75	33,15	33,66	26,77	12,59	12,73	12,65	9,02	6,80	15,23	44,38	67,34
41	11.01.2011	12,24	25,31		22,94		41,97	26,97			19,28				62,51	78,19
43,1	14.03.2011	32,54	20,29	19,85	15,94	29,23	27,65	33,39	9,80	7,97	8,35	8,37	8,56	32,00	22,99	51,71
44,7	02.05.2011	8,08	10,36	18,24	20,71	19,88	172,83	48,52	115,74	79,12		15,18	17,66	29,15	39,22	38,67
46,6	28.06.2011	18,89														
46,8	04.07.2011	10,44	27,18	28,99	31,05	93,69	18,62	11,01	14,33	31,53	14,80		23,67	44,69	32,30	44,85
48,6	29.08.2011	4,66	12,45	20,04	21,57	5,21	9,23	15,37	8,76	5,76	4,83	5,58	15,98	18,48	21,02	30,55
50,6	31.10.2011	7,99					15,63					20,11				27,52
52,9	09.01.2012	10,25					13,18					25,45				48,64
56,4	23.04.2012	12,55	19,89	11,66	27,54	10,88	11,07	29,15	28,71	26,62	35,07	30,35	29,52	37,25	40,66	42,34
	Median (38-56)	**12,24**	**20,09**	**19,85**	**21,75**	**19,88**	**17,96**	**26,87**	**13,46**	**12,73**	**12,65**	**16,66**	**17,66**	**32,00**	**39,94**	**46,75**
	MAD (38-56)	**7,55**	**5,81**	**4,44**	**3,56**	**19,74**	**28,52**	**9,06**	**28,03**	**17,88**	**7,02**	**6,99**	**15,70**	**11,55**	**22,41**	**18,53**
	n (38-56)	**11**	**8**	**7**	**7**	**7**	**10**	**8**	**6**	**7**	**7**	**8**	**7**	**7**	**8**	**10**

Tabelle 135: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
	ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	22,41	50,30	47,10	37,39	9,78
8,1	14.04.2008	3,28	5,51	38,61	30,83	216,06
8,3	21.04.2008	5,48		2,61		
8,5	28.04.2008	2,68	12,39	180,43	28,15	50,98
9,1	13.05.2008	50,98	168,33	26,05	34,22	49,16
9,5	26.05.2008	22,52				41,85
9,9	08.06.2008	2,99	24,81	9,72	24,57	38,99
10,4	23.06.2008	11,76	16,17	11,15	6,80	37,13
10,9	07.07.2008	6,27	9,32	22,03	21,60	32,16
11,3	21.07.2008	2,16	15,99	18,00	8,19	17,80
11,8	04.08.2008	13,45	6,06	7,31	22,12	31,11
12,3	18.08.2008	17,40	23,51	23,26	25,20	8,18
12,7	01.09.2008	7,83	100,23	8,25	12,94	9,55
13,1	15.09.2008	7,37	7,06	7,89	8,10	26,87
13,8	06.10.2008	12,86	9,97	9,52	16,62	20,69
15,2	17.11.2008	37,48	14,16	13,16	20,96	31,54
15,8	05.12.2008	29,90	35,42	23,18	9,94	9,19
16,8	05.01.2009	55,59	54,22	49,95		36,44
17,5	26.01.2009	30,47	31,92	41,79	33,43	51,34
18,2	16.02.2009	31,09	4,39	14,97	23,46	42,53
18,9	09.03.2009	8,27	1,96	4,05	2,02	12,14
19,6	30.03.2009	18,31	29,14	30,10	12,66	29,53
20,3	20.04.2009	35,06	20,45	22,10	30,20	24,32
21	11.05.2009	17,93	11,80	21,48	22,60	15,85
21,7	02.06.2009	15,95	22,09	20,81	17,37	23,47
22,4	22.06.2009	34,09	21,43	21,37	23,28	24,05
23,1	13.07.2009	6,59	10,60	9,02	7,58	11,91
	Median (8-23)	**15,95**	**16,17**	**21,09**	**21,86**	**28,20**
	MAD (8-23)	**11,90**	**21,72**	**17,70**	**8,16**	**19,39**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**24**	**26**

Tabelle 136: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 137): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 8-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	PO_4^{3-}-P [µg/L]				
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
		ab hier Dosierung von 150 µg/L P als Pentanatriumtriphosphat (bis Monat 27)				
7,5	27.03.2008	74,26	214,60	170,84	108,86	54,10
8,1	14.04.2008	60,31	179,28	178,63	163,18	187,61
8,3	21.04.2008	95,44		171,08		
8,5	28.04.2008	94,17	186,83	31,97	153,43	38,56
9,1	13.05.2008	72,07	21,84	143,27	159,59	146,60
9,5	26.05.2008	61,37				153,61
9,9	08.06.2008	68,83	159,82	129,78	101,82	129,98
10,4	23.06.2008	89,09	76,44	106,56	100,72	113,01
10,9	07.07.2008	90,91	102,05	116,96	128,22	98,96
11,3	21.07.2008	105,47	105,99	98,73	116,75	114,61
11,8	04.08.2008	74,23	98,56	94,69	111,58	110,73
12,3	18.08.2008	73,13	145,12	129,25	123,92	82,60
12,7	01.09.2008	120,09	120,49	107,22	108,12	113,48
13,1	15.09.2008	217,65	145,33	108,20	109,53	134,28
13,8	06.10.2008	81,68	387,95	413,80	364,06	191,87
15,2	17.11.2008	130,56	132,87	143,85	190,77	233,71
15,8	05.12.2008	51,55	189,15	166,35	176,05	9,20
16,8	05.01.2009	69,82	186,97	182,58		198,14
17,5	26.01.2009	28,29	94,58		149,55	65,47
18,2	16.02.2009	74,82	38,47	44,75	74,04	142,27
18,9	09.03.2009	15,60	62,73	32,14	43,13	59,19
19,6	30.03.2009	38,02	66,97	81,39	61,50	65,08
20,3	20.04.2009	85,58	63,58	62,88	67,48	53,72
21	11.05.2009	90,57	80,05	80,96	62,58	56,97
21,7	02.06.2009	85,98	79,28	90,42	56,36	69,67
22,4	22.06.2009	82,35	100,91	63,47	54,67	59,94
23,1	13.07.2009	69,28	69,93	66,69	48,22	35,48
23,7	03.08.2009	80,47	67,92	72,93	71,00	44,88
24,4	24.08.2009	66,74	136,16	67,81	55,71	8,91
25,1	14.09.2009	238,04	152,72	82,98		48,07
25,8	05.10.2009	43,28	88,35	103,56	96,79	80,68
26,5	27.10.2009	87,48	67,91	81,70	88,21	61,79
27,2	16.11.2009	57,62	105,51	69,56	75,43	73,30
27,9	07.12.2009	13,77	79,19	58,74		68,20
29	11.01.2010	10,82	65,50	86,32	98,08	83,97
	Median (8-27)	**74,82**	**102,05**	**98,73**	**101,82**	**76,99**
	MAD (8-27)	**26,54**	**49,92**	**45,56**	**42,43**	**46,28**
	n (8-27)	**33**	**31**	**31**	**29**	**32**

→ *weiter in Säule E* →

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	62,18	83,77	77,31	81,82	64,99
MAD (24-29)	45,41	27,04	10,69	13,49	18,58
n (24-29)	8	8	8	6	8

Tabelle 137: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 136): Messwerte Phosphat-Phosphor (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			PO_4^{3-}-P [µg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	21,67	8,52	9,20	23,04	17,15	03.08.2009	23,7
	63,75	16,73	5,85	5,63	13,76	24.08.2009	24,4
	30,46	11,93	12,43		14,50	14.09.2009	25,1
	59,61	23,01	17,79	20,39	24,38	05.10.2009	25,8
	71,86	32,73	19,03	11,64	13,76	27.10.2009	26,5
	83,56	50,79	28,43	14,44	15,05	16.11.2009	27,2
	60,97	26,15	24,22		10,00	07.12.2009	27,9
	27,89	43,24	36,88	29,93	15,62	11.01.2010	29
	60,29	**24,58**	**18,41**	**17,42**	**14,77**	**Median**	
	19,35	**11,71**	**7,96**	**6,94**	**2,64**	**MAD**	
	8	**8**	**8**	**6**	**8**	**n**	

E.2.10 Sulfat

Die Messung der Sulfat-Konzentration erfolgte erst ab Betriebsmonat 24, weshalb eine reduzierte Anzahl an Daten und Tabellen dargestellt wird.

Tabelle 138: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 139): Messwerte Sulfat (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SO_4^{2-} [mg/L]					
24,4	24.08.2009			137,85		132,39	
25,1	14.09.2009	111,41	129,70	136,13		128,78	→
25,8	05.10.2009	138,53	141,81	138,98	139,23	137,24	
26,5	27.10.2009	130,93	115,51	113,61	122,37	112,14	
27,2	16.11.2009	117,39	100,13	114,17	115,43	102,23	
27,9	07.12.2009	121,34	116,39	104,52		130,75	
29	11.01.2010	115,52	127,04	132,31	130,58	133,52	
30,1	15.02.2010	133,24	109,47	114,51	116,68	121,80	
31,4	22.03.2010	129,89	105,81	111,18	110,51	123,86	
32,5	26.04.2010	124,44	112,19	118,80	117,85		
33,7	31.05.2010	112,73	105,43	110,12	107,49	103,76	
34,8	05.07.2010	109,66					*weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)*
35	12.07.2010	109,43					
35,3	19.07.2010	114,51	110,06	119,84	120,34	106,87	→
36,4	23.08.2010	114,51	116,91	115,55	117,72		
37,8	04.10.2010	110,15	111,67	112,88	109,00	109,15	
39,2	16.11.2010	110,11	109,52	112,21	113,41	109,12	
41	11.01.2011	118,35	116,54		124,19		
43,1	14.03.2011	112,04	108,73	134,89	130,53	75,64	
44,7	02.05.2011	123,59	105,58	106,54	109,70	109,66	
46,6	28.06.2011						
46,8	04.07.2011	115,12	117,20	117,37	117,59	108,86	
48,6	29.08.2011	108,87	115,07	113,87	103,81	108,66	
50,6	31.10.2011	111,72				110,84	
52,9	09.01.2012	109,07				98,69	
56,4	23.04.2012	117,87	104,02	103,74	82,48	106,27	
	Median (24-37)	**116,45**	**113,85**	**115,55**	**117,78**	**123,86**	
	MAD (24-37)	**8,12**	**8,75**	**9,68**	**6,65**	**10,88**	
	n (24-37	**14**	**12**	**13**	**10**	**11**	
	Median (24-56)	**114,81**	**111,93**	**114,34**	**117,13**	**109,41**	
	MAD (24-56)	**6,71**	**7,07**	**8,96**	**8,51**	**11,38**	
	n (24-56)	**24**	**20**	**20**	**18**	**20**	

Tabelle 139: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 138): Messwerte Sulfat (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SO_4^{2-} [mg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
			133,83		126,93	24.08.2009	24,4
→	102,84	130,89	141,56		96,41	14.09.2009	25,1
	132,48	136,71	136,16	139,67	139,43	05.10.2009	25,8
	126,45	123,79	115,11	118,84	103,42	27.10.2009	26,5
	114,59	94,30	113,56	116,56	101,98	16.11.2009	27,2
	119,24	111,90	106,05		129,02	07.12.2009	27,9
	119,14	130,23	137,20	134,39	139,73	11.01.2010	29
	134,08	116,26	111,72	113,90	125,15	15.02.2010	30,1
	127,59	112,68	112,80	115,24	123,52	22.03.2010	31,4
			111,07	109,83	105,65	26.04.2010	32,5
	112,98	106,48	107,91	105,51	100,86	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
						12.07.2010	35
→	120,05	111,50	123,00	124,73	114,14	19.07.2010	35,3
	116,39		119,22	123,19		23.08.2010	36,4
	119,24	**114,47**	**115,11**	**117,70**	**118,83**	**Median (24-37)**	
	7,00	**10,35**	**10,49**	**8,25**	**13,44**	**MAD (24-37)**	
	11	**10**	**13**	**10**	**12**	**n (24-37)**	

weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1)

Tabelle 140: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 141, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Sulfat (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	SO_4^{2-} [mg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5				
24,4	24.08.2009			122,34		121,21
25,1	14.09.2009	110,49	127,72	136,00		120,45
25,8	05.10.2009	131,01	129,04	130,68	136,72	134,41
26,5	27.10.2009	100,63	111,36	106,12	113,96	97,58
27,2	16.11.2009	100,27	96,17	103,59	107,71	90,38
27,9	07.12.2009	111,84	112,49	98,47		122,44
29	11.01.2010	113,90	126,19	129,94	124,49	133,15
30,1	15.02.2010	129,57	111,30	116,67	111,60	117,44
31,4	22.03.2010	123,78	105,11	101,88	110,37	115,58
32,5	26.04.2010			106,02	108,62	105,69
33,7	31.05.2010	109,19	101,37	98,43	102,13	98,36
35,3	19.07.2010	114,62	106,20	115,07	120,86	106,12
36,4	23.08.2010	103,90		111,77	113,67	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	102,77	102,55	103,63	102,10	100,60
39,2	16.11.2010	102,46	104,45	103,20	104,49	108,71
41	11.01.2011	115,63			120,89	117,11
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	103,07	109,19	100,46	99,69	99,36
44,7	02.05.2011	97,31	123,38	107,13	98,82	101,40
46,8	04.07.2011	112,10	115,96	114,28	113,45	119,57
48,6	29.08.2011	114,85	104,25	105,83	105,68	114,45
50,6	31.10.2011	112,53				107,88
52,9	09.01.2012	96,27				
56,4	23.04.2012	104,88	101,50	96,78	99,14	74,77
	Median (24-56)	**110,49**	**109,19**	**106,07**	**109,49**	**108,71**
	MAD (24-56)	**7,60**	**8,10**	**9,34**	**7,69**	**11,18**
	n (24-56)	**21**	**17**	**20**	**18**	**21**

Tabelle 141: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 140): Messwerte Sulfat (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	SO_4^{2-} [mg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5				
24,4	24.08.2009			132,08		128,88
25,1	14.09.2009	107,02	126,12	139,96		123,34
25,8	05.10.2009	138,60	138,57	141,30	138,01	135,19
26,5	27.10.2009	102,07	115,66	104,72	114,80	95,87
27,2	16.11.2009	103,30	99,30	111,45	111,44	94,21
27,9	07.12.2009	114,40	116,09	105,06		125,89
29	11.01.2010	107,51	124,44	128,97	129,20	130,80
30,1	15.02.2010	127,46	109,72	117,31	117,13	124,75
31,4	22.03.2010	121,67	103,08	103,11	105,56	114,11
32,5	26.04.2010	126,96	118,79	119,39	118,84	
33,7	31.05.2010	104,00	102,47	106,97	102,37	101,44
34,8	05.07.2010	103,92				
35	12.07.2010	106,79				
35,3	19.07.2010	108,76	105,64	113,71	117,54	104,92
36,4	23.08.2010	51,96	112,74	114,14	113,30	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	105,99	108,97	113,55	106,23	105,20
39,2	16.11.2010	106,16	108,44	110,62	111,17	107,48
41	11.01.2011	116,21	116,16		118,90	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	108,86	108,08	112,83	105,57	113,67
44,7	02.05.2011	107,17	106,69	107,67	107,05	106,91
46,6	28.06.2011	114,36				
46,8	04.07.2011	126,13	120,11	116,51	105,37	111,01
48,6	29.08.2011	106,84	109,53	106,67	104,53	109,95
50,6	31.10.2011	115,65				
52,9	09.01.2012	109,47				
56,4	23.04.2012	110,75	98,95	101,22	104,82	110,95
	Median (24-56)	**108,76**	**109,62**	**113,19**	**111,30**	**110,98**
	MAD (24-56)	**8,91**	**7,64**	**8,80**	**7,19**	**9,77**
	n (24-56)	**25**	**20**	**20**	**18**	**18**

Tabelle 142: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 143): Messwerte Sulfat (Monat 24-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			SO_4^{2-} [mg/L]			
24,4	24.08.2009			120,58		94,96	
25,1	14.09.2009	97,03	122,26	127,19		112,92	
25,8	05.10.2009	125,07	124,66	134,15	130,42	129,68	
26,5	27.10.2009	112,37	128,39	103,86	109,76	94,86	
27,2	16.11.2009	98,80	95,52	103,90	106,57	93,07	→
27,9	07.12.2009	109,64	101,08	98,87		113,73	
29	11.01.2010	104,18	118,60	119,38	117,72	118,24	
30,1	15.02.2010	121,69	99,07	94,39	105,84	109,73	
31,4	22.03.2010	110,95	95,20	91,64	93,50	102,56	
32,5	26.04.2010	105,01	97,50	100,07	100,36		
33,7	31.05.2010	93,03	92,61	95,18	95,00	84,25	→
34,8	05.07.2010	87,64					
35	12.07.2010	107,28					
35,3	19.07.2010	103,35	98,15	107,14	108,73	99,62	
36,4	23.08.2010	43,82	104,44	105,28	103,91		
	Median (24-37)	**104,59**	**100,07**	**103,90**	**106,20**	**102,56**	
	MAD (24-37)	**12,40**	**11,35**	**10,77**	**7,58**	**10,90**	
	n (24-37)	**14**	**12**	**13**	**10**	**11**	

weiter in Säule D1

Tabelle 143: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 142): Messwerte Sulfat (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			SO_4^{2-} [mg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
			120,74		97,37	24.08.2009	24,4
→	95,04	120,35	127,41		112,29	14.09.2009	25,1
	121,66	120,94	129,65	131,20	128,45	05.10.2009	25,8
	106,67	126,42	97,43	104,05	101,29	27.10.2009	26,5
	100,11	92,89	102,90	108,46	90,40	16.11.2009	27,2
	107,60	103,84	95,15		113,35	07.12.2009	27,9
	105,05	112,87	118,84	116,69	114,77	11.01.2010	29
	105,10	95,48	90,78	94,99	101,02	15.02.2010	30,1
	101,46	89,46	88,06	91,86	103,73	22.03.2010	31,4
			103,56	95,32	90,31	26.04.2010	32,5
	97,74	93,31	89,76	94,27	86,26	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
						12.07.2010	35
→	105,69	98,90	101,43	105,96	96,45	19.07.2010	35,3
	97,73		100,15	102,57		23.08.2010	36,4
	105,05	**101,37**	**101,43**	**103,31**	**101,16**	**Median**	
	5,06	**11,76**	**11,75**	**8,83**	**9,62**	**MAD**	
	11	**10**	**13**	**10**	**12**	**n**	

weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1)

Tabelle 144: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Sulfat (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum								SO_4^{2-} [mg/L]							
37,8	04.10.2010	93,83	104,80	101,28		93,33	94,64	94,97		89,82	90,83	90,71	92,63	91,73	90,38	90,99
39,2	16.11.2010	94,88	96,72	97,97	98,09	95,63	93,58	94,35	93,39	96,19	99,46	107,41	105,90	106,48	106,12	108,57
41	11.01.2011	108,67	108,14		115,04		109,06			114,34	109,46				109,52	111,47
43,1	14.03.2011	92,69	95,68	108,55	102,88	108,15	95,38	105,40	103,56	102,25	92,57	95,36	107,52	96,73	96,38	96,73
44,7	02.05.2011	109,18	104,48	103,06	112,47	107,83	97,71	103,88	105,86	99,16		102,28	95,78	98,07	95,78	95,13
46,6	28.06.2011	106,32														
46,8	04.07.2011	102,35	103,64	100,79	94,23	96,42	95,38	95,44	105,73	105,69	106,21		112,75	103,03	115,23	111,46
48,6	29.08.2011	93,49	86,59	107,87	87,30	89,79	89,23	89,85	95,96	96,72	96,51	96,49	97,80	96,86	92,66	90,64
50,6	31.10.2011	114,85					87,80					102,42				96,99
52,9	09.01.2012	91,61					86,94					123,74				
56,4	23.04.2012	88,94	82,57	78,43	82,19	92,27	83,73	82,44	77,87	80,97	81,95	79,15	95,17	83,63	78,65	82,75
	Median (38-56)	**94,88**	**100,18**	**101,28**	**98,09**	**95,63**	**94,11**	**94,97**	**99,76**	**97,94**	**96,51**	**99,39**	**97,80**	**96,86**	**96,08**	**96,73**
	MAD (38-56)	**7,79**	**7,44**	**6,58**	**9,64**	**5,92**	**5,14**	**5,47**	**7,99**	**7,22**	**7,14**	**9,27**	**6,55**	**5,12**	**9,15**	**8,13**
	n (38-56)	**11**	**8**	**7**	**7**	**7**	**10**	**7**	**6**	**8**	**7**	**8**	**7**	**7**	**8**	**9**

Tabelle 145: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 146): Messwerte Sulfat (Monat 24-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum	SO_4^{2-} [mg/L]					
24,4	24.08.2009			114,73		97,74	→ weiter in Säule E →
25,1	14.09.2009	92,47	103,14	110,38		111,07	
25,8	05.10.2009	122,21	121,62	128,02	128,46	126,88	
26,5	27.10.2009	99,53	105,22	93,69	100,97	98,77	
27,2	16.11.2009	95,56	90,46	100,14	103,88	85,71	
27,9	07.12.2009	105,74	100,86	93,67		109,94	
29	11.01.2010	97,55	115,13	117,22	116,68	117,64	
	Median	**98,54**	**104,18**	**110,38**	**110,28**	**109,94**	
	MAD	**7,86**	**8,20**	**10,66**	**10,07**	**10,93**	
	n	**6**	**6**	**7**	**4**	**7**	

Tabelle 146: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 145): Messwerte Sulfat (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
	SO_4^{2-} [mg/L]					Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule F →			113,70		101,55	24.08.2009	24,4
	84,00	95,37	100,98		91,98	14.09.2009	25,1
	118,71	117,52	124,08	123,94	124,32	05.10.2009	25,8
	97,99	131,59	98,03	103,85	91,63	27.10.2009	26,5
	94,42	89,89	97,45	98,49	81,14	16.11.2009	27,2
	102,18	100,39	89,82		110,70	07.12.2009	27,9
	94,94	107,97	115,53	113,20	115,95	11.01.2010	29
	96,46	**104,18**	**100,98**	**108,53**	**101,55**	**Median**	
	7,83	**11,91**	**10,38**	**8,70**	**12,45**	**MAD**	
	6	**6**	**7**	**4**	**7**	**n**	

E.2.11 Chlorid

Die Messung der Chloridionen-Konzentration erfolgte erst ab Betriebsmonat 24, weshalb eine reduzierte Anzahl an Daten und Tabellen dargestellt wird.

Tabelle 147: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 148): Messwerte Chlorid (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			Cl^- [mg/L]			
24,4	24.08.2009			76,11		73,46	
25,1	14.09.2009	64,00	73,08	78,47		73,53	→
25,8	05.10.2009	79,52	81,67	79,89	81,09	80,95	
26,5	27.10.2009	76,19	70,11	65,03	70,95	64,19	
27,2	16.11.2009	67,55	57,46	66,17	67,20	58,80	
27,9	07.12.2009	70,74	72,87	60,28		76,56	
29	11.01.2010	65,98	73,51	76,68	75,82	77,12	
30,1	15.02.2010	72,53	61,48	64,32	65,85	67,09	
31,4	22.03.2010	70,43	59,46	64,76	62,25	65,94	
32,5	26.04.2010	70,77	63,67	68,20	67,97		
33,7	31.05.2010	62,24	57,85	60,37	58,92	56,93	
34,8	05.07.2010	57,93					
35	12.07.2010	57,53					
35,3	19.07.2010	59,52	57,58	62,29	62,04	55,80	→
36,4	23.08.2010	59,52	61,66	59,90	61,92		
37,8	04.10.2010	57,17	57,89	58,22	56,35	56,09	
39,2	16.11.2010	56,91	56,27	57,58	58,74	56,67	
41	11.01.2011	61,47	60,85		64,50		
43,1	14.03.2011	57,11	54,14	66,73	64,42	37,52	
44,7	02.05.2011	63,57	52,86	53,80	55,40	56,46	
46,6	28.06.2011						
46,8	04.07.2011	59,03	59,73	59,51	58,97	54,59	
48,6	29.08.2011	57,18	60,26	60,12	56,94	61,76	
50,6	31.10.2011	59,41				58,27	
52,9	09.01.2012	57,86				52,33	
56,4	23.04.2012	56,06	48,62	48,94	39,61	52,51	
	Median (24-37)	**66,76**	**62,67**	**65,03**	**66,52**	**67,09**	
	MAD (24-37)	**5,79**	**6,98**	**6,14**	**5,25**	**7,37**	
	n (24-37	**14**	**12**	**13**	**10**	**11**	
	Median (24-56)	**60,49**	**59,99**	**63,30**	**62,14**	**58,53**	
	MAD (24-56)	**5,65**	**6,26**	**6,27**	**6,23**	**8,42**	
	n (24-56)	**24**	**20**	**20**	**18**	**20**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 148: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 147): Messwerte Chlorid (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			Cl^- [mg/L]			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →			74,36		74,46	24.08.2009	24,4
	54,23	72,65	79,61		71,48	14.09.2009	25,1
	75,83	78,73	78,04	80,49	80,58	05.10.2009	25,8
	73,09	76,67	65,03	68,46	59,69	27.10.2009	26,5
	65,94	53,70	65,80	67,21	58,67	16.11.2009	27,2
	69,10	69,83	61,16		75,92	07.12.2009	27,9
	68,82	76,06	79,93	78,73	81,92	11.01.2010	29
	71,81	65,99	62,84	63,88	67,73	15.02.2010	30,1
	68,41	63,21	62,73	64,07	66,32	22.03.2010	31,4
			62,29	61,76	58,98	26.04.2010	32,5
	62,19	58,41	58,75	58,06	56,55	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
						12.07.2010	35
→	63,05	60,22	63,78	64,88	59,73	19.07.2010	35,3
	61,72		62,14	64,69		23.08.2010	36,4
	68,41	**67,91**	**63,78**	**64,78**	**67,03**	**Median (24-37)**	
	4,84	**7,24**	**6,50**	**5,20**	**7,68**	**MAD (24-37)**	
	11	**10**	**13**	**10**	**12**	**n (24-37)**	

Tabelle 149: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 150, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Chlorid (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	Cl^- [mg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5				
24,4	24.08.2009			67,92		67,03
25,1	14.09.2009	60,48	70,54	78,08		68,37
25,8	05.10.2009	75,10	74,48	75,08	78,99	77,24
26,5	27.10.2009	57,93	65,66	63,25	66,05	55,69
27,2	16.11.2009	58,14	55,30	60,24	62,76	51,71
27,9	07.12.2009	65,14	70,81	57,01		71,86
29	11.01.2010	65,54	73,50	75,76	72,86	77,52
30,1	15.02.2010	70,89	62,63	65,70	62,64	62,48
31,4	22.03.2010	67,63	59,58	56,48	62,07	62,34
32,5	26.04.2010			59,58	62,75	58,83
33,7	31.05.2010	60,55	55,61	52,25	55,94	54,45
35,3	19.07.2010	59,86	55,95	60,07	62,53	55,04
36,4	23.08.2010	53,86		58,18	59,31	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	53,11	52,59	53,17	52,28	51,65
39,2	16.11.2010	53,36	53,76	53,40	53,72	56,15
41	11.01.2011	60,01			64,55	59,29
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	50,65	53,96	49,10	49,17	48,53
44,7	02.05.2011	50,13	62,22	54,56	50,75	53,28
46,6	28.06.2011					
46,8	04.07.2011	55,74	57,63	60,88	60,92	63,42
48,6	29.08.2011	61,11	57,71	56,44	55,74	60,70
50,6	31.10.2011	59,36				58,16
52,9	09.01.2012	53,29				
56,4	23.04.2012	64,94	62,41	75,75	54,19	35,66
	Median (24-56)	**59,86**	**59,58**	**59,82**	**61,49**	**58,83**
	MAD (24-56)	**5,04**	**5,98**	**7,00**	**5,79**	**7,19**
	n (24-56)	**21**	**17**	**20**	**18**	**21**

Tabelle 150: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 149): Messwerte Chlorid (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	Cl^- [mg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5				
24,4	24.08.2009			73,76		72,48
25,1	14.09.2009	60,71	72,47	80,70		70,62
25,8	05.10.2009	79,53	80,00	81,54	80,10	78,80
26,5	27.10.2009	59,03	65,37	59,14	66,80	55,30
27,2	16.11.2009	59,72	57,14	64,73	64,60	53,93
27,9	07.12.2009	72,27	73,34	60,75		74,19
29	11.01.2010	61,48	72,09	74,28	75,47	75,72
30,1	15.02.2010	68,64	62,26	66,59	65,46	66,71
31,4	22.03.2010	66,12	57,73	67,47	61,22	76,30
32,5	26.04.2010	74,64	68,02	68,08	70,24	
33,7	31.05.2010	57,32	56,36	59,04	56,01	55,30
34,8	05.07.2010	55,46				
35	12.07.2010	55,86				
35,3	19.07.2010	56,84	55,54	58,74	60,81	54,62
36,4	23.08.2010	27,73	58,65	59,38	59,30	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	55,31	57,01	59,06	54,65	54,00
39,2	16.11.2010	55,22	55,87	57,20	57,55	55,41
41	11.01.2011	60,60	60,40		61,65	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	54,50	54,24	55,67	51,53	56,94
44,7	02.05.2011	53,86	53,24	54,13	53,56	53,79
46,6	28.06.2011	58,51				
46,8	04.07.2011	64,86	60,78	59,97	53,06	55,03
48,6	29.08.2011	56,07	57,99	56,63	55,61	57,64
50,6	31.10.2011	61,24				
52,9	09.01.2012	58,01				
56,4	23.04.2012	52,50	46,04	47,20	49,56	52,27
	Median (24-56)	**58,51**	**58,32**	**59,68**	**60,05**	**56,17**
	MAD (24-56)	**6,08**	**6,50**	**7,15**	**6,43**	**8,85**
	n (24-56)	**25**	**20**	**20**	**18**	**18**

Tabelle 151: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 152): Messwerte Chlorid (Monat 24-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			Cl^- [mg/L]			
24,4	24.08.2009			67,69		51,84	
25,1	14.09.2009	55,11	71,12	73,70		64,70	
25,8	05.10.2009	72,75	72,30	78,46	76,30	76,13	
26,5	27.10.2009	65,51	74,52	59,21	64,15	55,26	
27,2	16.11.2009	57,05	55,27	60,96	62,55	53,91	→
27,9	07.12.2009	64,45	64,03	57,38		66,72	
29	11.01.2010	59,41	67,90	68,19	67,47	67,75	
30,1	15.02.2010	65,68	54,59	52,47	59,74	58,34	
31,4	22.03.2010	59,12	54,18	51,00	53,11	54,80	
32,5	26.04.2010	61,90	57,57	58,35	58,63		
33,7	31.05.2010	49,77	49,31	51,15	50,50	44,32	→
34,8	05.07.2010	44,45					
35	12.07.2010	56,61					
35,3	19.07.2010	53,80	50,25	54,23	55,96	51,57	
36,4	23.08.2010	22,23	53,89	54,59	53,80		
	Median (24-37)	**58,08**	**56,42**	**58,35**	**59,18**	**55,26**	
	MAD (24-37)	**8,00**	**7,97**	**7,10**	**5,92**	**7,39**	
	n (24-37)	**14**	**12**	**13**	**10**	**11**	

weiter in Säule D1

Tabelle 152: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 151): Messwerte Chlorid (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			Cl^- [mg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1) →			67,60		53,57	24.08.2009	24,4
	51,32	65,81	72,38		64,14	14.09.2009	25,1
	70,06	70,08	74,96	75,81	74,74	05.10.2009	25,8
	61,95	75,52	56,24	60,58	58,28	27.10.2009	26,5
	58,08	53,44	60,07	63,30	52,34	16.11.2009	27,2
	63,34	65,86	55,29		67,02	07.12.2009	27,9
	60,57	65,47	69,42	68,02	66,75	11.01.2010	29
	56,30	53,08	50,16	53,33	53,10	15.02.2010	30,1
	55,54	49,99	48,33	52,41	58,24	22.03.2010	31,4
			59,42	53,14	49,65	26.04.2010	32,5
	52,22	49,72	46,46	49,76	46,03	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
						12.07.2010	35
→	54,74	51,46	52,20	53,61	49,65	19.07.2010	35,3
	50,22		51,89	53,04		23.08.2010	36,4
	56,30	**59,45**	**56,24**	**53,47**	**55,91**	**Median**	
	4,67	**8,51**	**7,85**	**6,90**	**7,07**	**MAD**	
	11	**10**	**13**	**10**	**12**	**n**	

Tabelle 153: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Chlorid (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum								Cl^- [mg/L]							
37,8	04.10.2010	48,23	54,35	52,53		47,88	48,66	48,38		46,06	46,16	46,69	47,48	46,89	46,20	46,60
39,2	16.11.2010	48,44	50,11	50,36	44,46	50,13	48,54	48,86	48,42	49,53	51,56	56,98	56,98	56,42	56,47	57,95
41	11.01.2011	58,92	57,18		62,14		57,53			60,93	56,39				58,15	61,46
43,1	14.03.2011	46,86	47,86	53,71	50,78	56,88	48,35	54,89	52,85	53,43	46,90	48,09	54,77	48,67	58,04	50,42
44,7	02.05.2011	56,29	54,49	53,82	61,86	56,36	49,22	53,11	54,07	50,57		52,94	49,42	50,24	52,22	52,62
46,6	28.06.2011	54,76														
46,8	04.07.2011	52,16	54,43	51,64	47,71	48,96	47,45	47,85	67,90	58,43	56,39		62,29	53,91	63,84	58,83
48,6	29.08.2011	50,34	45,81	58,29	46,88	48,67	46,88	47,53	51,38	51,46	51,17	51,08	55,99	52,09	51,11	47,42
50,6	31.10.2011	61,82					46,76					54,58				53,86
52,9	09.01.2012	51,00					46,23					60,28				
56,4	23.04.2012	43,36	41,30	40,40	37,99	61,90	46,30	39,59	36,11	38,32	45,42	46,64	54,18	41,14	36,80	39,33
	Median (38-56)	**51,00**	**52,23**	**52,53**	**47,71**	**50,13**	**47,90**	**48,38**	**52,11**	**51,02**	**51,17**	**52,01**	**54,77**	**50,24**	**54,34**	**52,62**
	MAD (38-56)	**4,34**	**4,42**	**3,52**	**6,86**	**4,64**	**1,93**	**3,16**	**6,48**	**4,97**	**3,78**	**4,04**	**3,50**	**3,72**	**6,27**	**5,43**
	n (38-56)	**11**	**8**	**7**	**7**	**7**	**10**	**7**	**6**	**8**	**7**	**8**	**7**	**7**	**8**	**9**

Tabelle 154: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 155): Messwerte Chlorid (Monat 24-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			Cl^- [mg/L]			
24,4	24.08.2009			64,32		53,71	→ weiter in Säule E →
25,1	14.09.2009	52,64	57,21	61,97		63,65	
25,8	05.10.2009	70,87	70,83	74,84	75,53	74,30	
26,5	27.10.2009	58,19	61,07	54,32	59,03	57,52	
27,2	16.11.2009	57,24	53,13	58,79	60,87	49,68	
27,9	07.12.2009	61,89	63,47	54,44		64,69	
29	11.01.2010	55,41	67,05	67,82	67,34	67,28	
	Median	**57,71**	**62,27**	**61,97**	**64,10**	**63,65**	
	MAD	**4,67**	**4,99**	**5,69**	**5,74**	**6,78**	
	n	**6**	**6**	**7**	**4**	**7**	

Tabelle 155: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 154): Messwerte Chlorid (Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			Cl^- [mg/L]			Datum	Laufzeit [Monate]
→ weiter aus Säule F →			63,77		55,96	24.08.2009	24,4
	46,30	53,60	56,58		51,07	14.09.2009	25,1
	68,53	68,04	72,06	72,28	72,11	05.10.2009	25,8
	57,27	74,61	55,32	60,39	52,54	27.10.2009	26,5
	54,68	52,23	58,50	57,43	46,94	16.11.2009	27,2
	59,65	63,30	52,53		65,89	07.12.2009	27,9
	54,88	62,86	67,26	66,08	67,77	11.01.2010	29
	56,08	**63,08**	**58,50**	**63,24**	**55,96**	**Median**	
	4,93	**6,35**	**5,86**	**5,14**	**8,31**	**MAD**	
	6	**6**	**7**	**4**	**7**	**n**	

E.2.12 Eisen

Die Messung der Eisen(II)-Konzentration erfolgte erst ab Betriebsmonat 44 stichprobenartig, weshalb eine reduzierte Anzahl an Daten und Tabellen dargestellt wird.

Tabelle 156: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	Fe^{2+} [µg/L]				
44,7	02.05.2011		28,1	27,4		
46,6	28.06.2011	30,3				
46,8	04.07.2011	51,1	28,1	27,4	35,9	19,8
48,6	29.08.2011	45,6	79,5	312	205,5	74,9
50,6	31.10.2011	36,7				22,7
56,4	23.04.2012	46,27	20,76	30,76	21,49	22,54

Tabelle 157: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 158, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	Fe^{2+} [µg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5 ab Monat 43 ohne SMX-Dosierung				
46,8	04.07.2011	72,30	56,80	30,90	154,00	43,20
48,6	29.08.2011	355,00	782,00	15,60	293,00	38,70
50,6	31.10.2011	8,50				30,60
56,4	23.04.2012	20,94	21,84	19,80	15,98	72,24

Tabelle 158: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 157): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	Fe^{2+} [µg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5 ab Monat 43 ohne SMX-Dosierung				
46,6	28.06.2011		40,50	22,20		
46,8	04.07.2011	226,50	40,50	22,20	265,00	34,90
48,6	29.08.2011	32,60	126,60	398,00	47,20	1266,00
56,4	23.04.2012	90,21	16,66	21,97	326,70	20,68

Tabelle 159: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Eisen(II) (Monat 44-56)

Bezeichnung		Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
Zeit [d]		0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
Tiefe [m]		0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	Fe^{2+} [µg/L]														
46,6	28.06.2011		19,80	17,70												
46,8	04.07.2011	77,30	19,80	17,70	22,40	54,40	160,00	66,00	8,20	32,60	25,00		180,20	314,50	59,70	33,40
48,6	29.08.2011	11,40	182,50	199,50	326,00	141,30	69,60	204,00	13,10	21,80	33,00	36,30	40,30	195,50	12,70	25,95
50,6	31.10.2011	38,20					9,30					35,30				11,90
56,4	23.04.2012	103,40	28,35	21,36	31,69	17,30	26,04	17,81	20,85	66,40	20,61	41,06	22,35	13,09	42,69	20,33

E.2.13 Mangan

Die Messung der Mangan(II)-Konzentration erfolgte erst ab Betriebsmonat 44 stichprobenartig, weshalb eine reduzierte Anzahl an Daten und Tabellen dargestellt wird.

Tabelle 160: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	Mn^{2+} [µg/L]				
44,7	02.05.2011		2,11	1,45		
46,6	28.06.2011	2,92				
46,8	04.07.2011	14,03	2,11	1,45	2,82	0,59
48,6	29.08.2011	4,96	4,91	3,95	1,71	2,36
50,6	31.10.2011	0,51				0,45
56,4	23.04.2012	12,83	1,43	1,95	0,41	0,95

Tabelle 161: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 158, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum	Mn^{2+} [µg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5 ab Monat 43 ohne SMX-Dosierung				
46,8	04.07.2011	2,68	1,82	2,27	7,82	3,31
48,6	29.08.2011	20,82	6,82	1,11	13,18	5,70
50,6	31.10.2011	0,33				11,80
56,4	23.04.2012	0,45	1,23	1,63	5,11	4,82

Tabelle 162: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 157): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum	Mn^{2+} [µg/L]				
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B ab Monat 11, erneute SMX-Dosierung vor Säule B, Dosierung von ca. 4 µg/L SMX ab Monat 7,5 ab Monat 43 ohne SMX-Dosierung				
46,6	28.06.2011		1,60	1,37		
46,8	04.07.2011	101,90	1,60	1,37	11,79	0,43
48,6	29.08.2011	1,20	4,02	6,84	0,84	14,76
50,6	31.10.2011	0,63				
56,4	23.04.2012	11,37	1,49	0,66	96,45	0,78

Tabelle 163: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte Mangan(II) (Monat 44-56)

Bezeichnung		Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum	Mn^{2+} [µg/L]														
46,6	28.06.2011		2,64	4,91												
46,8	04.07.2011	3,83	2,64	4,91	15,28	16,44	48,60	18,82	18,15	30,20	7397,00		21,04	114,50	38,55	2,00
48,6	29.08.2011	1,61	21,92	5,53	10,89	9,84	14,22	15,68	24,15	3,29	1,75	9,39	14,27	36,70	17,18	12,02
50,6	31.10.2011	2,91					19,44					43,75				0,53
56,4	23.04.2012	6,66	3,07	2,61	2,89	4,35	6,11	5,28	6,94	12,88	22,93	15,90	10,08	22,60	28,34	0,75

E.2.14 pH-Wert

Tabelle 164: Säule A1 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
7,5	27.03.2008	8,14	8,92	7,84	8,06	8,11
8,1	14.04.2008	8,15	8,04	7,90	7,83	8,00
8,3	21.04.2008	8,09		7,75		
8,5	28.04.2008	8,19	7,70	7,91	7,91	7,94
9,1	13.05.2008	8,19	7,79	7,90	7,87	8,00
9,5	26.05.2008	8,20				7,64
9,9	08.06.2008	8,07	7,86	7,89	7,61	7,86
10,4	23.06.2008	8,04	7,65	7,70	7,72	7,88
10,9	07.07.2008	8,36	7,82	7,85	7,56	7,73
11,3	21.07.2008	8,31	8,09	7,78	7,40	7,96
11,8	04.08.2008	8,21	7,95	7,92	7,92	8,04
12,3	18.08.2008	8,39	8,04	7,73	7,89	8,18
12,7	01.09.2008	8,21	8,13	7,99		8,10
13,1	15.09.2008	8,35	8,00	7,71	8,22	7,55
13,8	06.10.2008	8,14	7,76	7,98	7,82	7,28
15,2	17.11.2008	7,25	7,78	8,01	6,98	7,79
15,8	05.12.2008	8,07	7,89	7,54	7,88	7,86
16,8	05.01.2009	8,17	8,09	7,81		8,05
17,5	26.01.2009	8,02	7,33	7,47	7,71	8,16
18,2	16.02.2009	7,78	7,61	7,91	7,90	8,02
18,9	09.03.2009	7,42	7,39	7,84	7,33	7,62
19,6	30.03.2009	8,08	7,70	7,67	7,64	7,81
20,3	20.04.2009	7,89	7,83	7,69	7,70	8,18
21	11.05.2009	7,60	8,01	8,18	8,45	7,99
21,7	02.06.2009	8,20	7,89	7,84	7,90	7,78
22,4	22.06.2009	8,11	7,76	7,60	7,84	7,83
23,1	13.07.2009	8,07	7,45	7,56	7,80	7,90
	Median (8-23)	**8,14**	**7,83**	**7,84**	**7,83**	**7,92**
	MAD (8-23)	**0,18**	**0,21**	**0,13**	**0,21**	**0,16**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**23**	**26**

Tabelle 165: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
7,5	27.03.2008	8,45	8,71	7,78	8,04	7,70
8,1	14.04.2008	8,15	8,04	7,90	7,83	8,00
8,3	21.04.2008	8,11		7,88		
8,5	28.04.2008	8,02	7,75	7,83	7,68	7,94
9,1	13.05.2008	8,17	7,84	7,86	7,88	8,07
9,5	26.05.2008	8,26				7,67
9,9	08.06.2008	8,04	7,86	7,76	7,82	7,62
10,4	23.06.2008	8,15	7,65	7,77	7,53	7,86
10,9	07.07.2008	8,25	7,75	7,49	7,64	7,84
11,3	21.07.2008	8,32	8,09	7,62	7,50	7,82
11,8	04.08.2008	8,31	7,83	7,80	8,14	8,00
12,3	18.08.2008	8,37	7,92	7,81	8,00	7,90
12,7	01.09.2008	8,13	8,15	7,85	7,94	7,93
13,1	15.09.2008	8,35	8,11	8,04	8,21	7,60
13,8	06.10.2008	7,87	7,62	7,94	7,88	7,68
15,2	17.11.2008	7,35	7,90	8,01	6,65	7,83
15,8	05.12.2008	7,46	7,80	7,65	7,82	7,94
16,8	05.01.2009	8,09	7,71	7,57		7,89
17,5	26.01.2009	7,94	7,88	7,59	7,21	7,91
18,2	16.02.2009	7,61	7,83	7,39	7,91	7,81
18,9	09.03.2009	7,86	7,58	7,77	7,67	7,80
19,6	30.03.2009	8,18	7,75	7,19	7,76	7,95
20,3	20.04.2009	8,05	7,33	7,74	7,65	8,13
21	11.05.2009	8,27	7,87	8,02	7,89	7,90
21,7	02.06.2009	8,19	7,74	7,82	7,60	7,74
22,4	22.06.2009	8,21	7,26	7,57	7,84	7,65
23,1	13.07.2009	8,17	7,65	7,49	7,80	7,84
	Median (8-23)	**8,15**	**7,83**	**7,78**	**7,82**	**7,85**
	MAD (8-23)	**0,19**	**0,18**	**0,16**	**0,21**	**0,11**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**24**	**26**
	mit Säule A1					
	Median (8-23)	**8,15**	**8,03**	**7,90**	**8,00**	**7,95**
	MAD (8-23)	**0,19**	**0,20**	**0,14**	**0,21**	**0,14**
	n (8-23)	**54**	**50**	**52**	**47**	**52**

Tabelle 166: Säule A2 (aerob, 250 ng/L SMX, Monat 24-37 als 4-m-Säule A2-A1, Fortsetzung in Tabelle 167): Messwerte pH (Monat 24-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			pH			
23,7	03.08.2009	7,96	7,80	7,82	7,91	7,98	
24,4	24.08.2009	8,39	8,06	7,98	8,11	8,41	
25,1	14.09.2009	8,17	8,23	8,42		7,87	→
25,8	05.10.2009	8,58	7,91	7,66	7,43	7,88	
26,5	27.10.2009	7,65	7,43	7,66	7,72	7,70	
27,2	16.11.2009	7,54	7,77	7,31	7,52	7,76	
27,9	07.12.2009	7,42	7,49	7,56		7,69	
29	11.01.2010	7,70	7,79	7,68	7,63	7,08	
30,1	15.02.2010	7,24	7,28	7,39	7,43	7,28	
31,4	22.03.2010	7,60	7,51	7,60	7,77	7,59	
32,5	26.04.2010	7,71	7,64	7,57	7,47		
33,7	31.05.2010	7,42	7,65	7,13	7,17	8,14	
34,8	05.07.2010	7,80					
35	12.07.2010	7,14					→
35,3	19.07.2010	7,39	7,20	7,08	7,06	7,27	
36,4	23.08.2010	7,98	7,56	7,62	7,00		
37,8	04.10.2010	8,26	7,66	7,65	7,37	7,48	
39,2	16.11.2010	7,89	7,77	7,75	7,56	7,58	
41	11.01.2011	8,10	7,68		7,70		
43,1	14.03.2011	8,14	7,78	7,49		7,89	
44,7	02.05.2011	8,17	7,93	7,97	7,72	7,84	
46,6	28.06.2011						
46,8	04.07.2011	8,09	7,80	7,91	7,99	8,04	
48,6	29.08.2011	8,34	7,82	7,85	7,93	7,99	
50,6	31.10.2011	8,37					
52,9	09.01.2012	8,48				7,90	
56,4	23.04.2012	8,67	8,13	8,10	8,13	7,97	
	Median (24-37)	**7,68**	**7,65**	**7,61**	**7,50**	**7,73**	
	MAD (24-37)	**0,31**	**0,22**	**0,23**	**0,26**	**0,29**	
	n (24-37	**16**	**14**	**14**	**12**	**12**	
	Median (8-56)	**8,11**	**7,78**	**7,75**	**7,72**	**7,85**	
	MAD (8-56)	**0,29**	**0,19**	**0,20**	**0,25**	**0,17**	
	n (8-56)	**53**	**47**	**47**	**43**	**46**	
	mit Säule A1						
	Median (8-56)	**8,12**	**7,87**	**7,84**	**7,89**	**7,91**	
	MAD (8-56)	**0,26**	**0,20**	**0,18**	**0,23**	**0,17**	
	n (8-56)	**80**	**72**	**73**	**66**	**72**	

weiter in Säule A1 (4 m als A2-A1)

Tabelle 167: Säule A1 in Reihenschaltung mit A2 (A2-A1, aerob, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 166): Messwerte pH (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			pH			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
weiter aus Säule A2 (4 m als A2-A1) →	7,92	8,04	7,68	7,66	7,93	03.08.2009	23,7
	7,84	8,36	7,93	8,06	8,50	24.08.2009	24,4
	7,83	7,84	8,20		7,65	14.09.2009	25,1
	8,11	7,83	7,60	7,33	7,68	05.10.2009	25,8
	7,57	7,35	7,62	7,67	7,68	27.10.2009	26,5
	7,69	7,58	7,57	7,40	7,75	16.11.2009	27,2
	7,78	7,45	7,36		7,21	07.12.2009	27,9
	7,58	7,43	7,60	7,46	7,26	11.01.2010	29
	7,74	7,41	7,49	7,78	7,73	15.02.2010	30,1
	7,90	7,29	7,41	7,41	7,57	22.03.2010	31,4
			7,32	7,29	7,45	26.04.2010	32,5
	8,28	7,62	7,16	7,16	7,32	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	7,38	7,15	7,16	7,41	7,37	19.07.2010	35,3
	7,12		7,19	8,00	7,91	23.08.2010	36,4
	7,78	**7,52**	**7,53**	**7,44**	**7,67**	**Median (24-37)**	
	0,22	**0,27**	**0,22**	**0,23**	**0,24**	**MAD (24-37)**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n (24-37)**	

Tabelle 168: Säule B (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 hinter Säule C (siehe Tabelle 169, dann mit stark verringerter Biopolymer-Fracht): Messwerte pH (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	8,40	8,91	7,72	7,92	7,97
8,1	14.04.2008	8,02	7,86	7,75	7,44	7,96
8,3	21.04.2008	8,03		7,94		
8,5	28.04.2008	8,09	7,50	7,53	7,64	7,66
9,1	13.05.2008	7,95	7,63	7,79	7,93	8,23
9,5	26.05.2008	8,50				7,63
9,9	08.06.2008	8,05	7,94	7,74	7,70	7,59
10,4	23.06.2008	8,15	7,62	7,83	7,60	7,80
10,9	07.07.2008	8,18	7,53	7,42	7,49	7,72
		Hintereinanderschaltung Säulen C-B, erneute SMX-Dosierung vor Säule B				
	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
11,3	21.07.2008	8,14	8,18	7,68	7,28	7,82
11,8	04.08.2008	7,90		7,73	7,75	7,89
12,3	18.08.2008	7,89	7,52	7,66	7,89	7,66
12,7	01.09.2008	8,01	7,91	7,72	8,10	7,89
13,1	15.09.2008	7,86	7,76	7,97	7,96	7,48
13,8	06.10.2008	8,44	7,52	7,76	7,69	7,25
15,2	17.11.2008	7,08	7,92	7,83	7,45	7,76
15,8	05.12.2008	7,96	7,88	7,45	7,66	7,58
16,8	05.01.2009	7,31	7,71	7,92		7,43
17,5	26.01.2009	7,33	7,03	7,51	8,01	7,92
18,2	16.02.2009	7,63	7,10	7,79	7,81	7,59
18,9	09.03.2009	7,88	7,39	7,63	7,80	7,73
19,6	30.03.2009	7,90	7,64	7,80	7,62	7,73
20,3	20.04.2009	7,72	7,33	7,61	7,67	8,06
21	11.05.2009	7,74	7,67	7,93	7,91	7,80
21,7	02.06.2009	7,70	7,73	7,61	7,56	7,61
22,4	22.06.2009	7,79	6,58	7,62	7,71	7,64
23,1	13.07.2009	7,73	7,42	7,27	7,65	7,81
23,7	03.08.2009	7,72	7,70	7,80	8,01	8,03
24,4	24.08.2009	7,94	7,81	7,83	7,90	8,44
25,1	14.09.2009	7,81	7,88	7,82		8,08

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	14,1	17,5	21	24,5	28
	Tiefe [m]	2,04	2,5	3	3,5	4
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
25,8	05.10.2009	7,79	7,98	0,84	7,47	7,70
26,5	27.10.2009	7,61	7,44	7,51	7,65	7,67
27,2	16.11.2009	7,39	7,38	7,63	7,28	7,89
27,9	07.12.2009	7,91	7,62	7,62		7,49
29	11.01.2010	7,36	7,53	7,46	7,54	7,25
30,1	15.02.2010	7,66	7,38	7,47	7,65	7,71
31,4	22.03.2010	7,82	7,47	7,47	7,34	7,42
32,5	26.04.2010			7,40	7,40	7,59
33,7	31.05.2010	8,02	7,81	7,22	7,43	7,50
35,3	19.07.2010	7,47	7,30	6,97	7,40	7,34
36,4	23.08.2010	7,34		7,21	7,71	7,94
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	7,75	7,41		7,70	7,68
39,2	16.11.2010	7,50	7,57	7,72	7,93	7,88
41	11.01.2011	7,37			7,12	7,18
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	7,94	7,25	7,42	7,34	7,41
44,7	02.05.2011	7,54	7,59	7,63	7,63	7,56
46,8	04.07.2011	7,97	7,46	7,47	7,75	7,42
48,6	29.08.2011	8,15	7,75	7,45	7,66	7,79
50,6	31.10.2011					8,06
52,9	09.01.2012	8,03				8,09
56,4	23.04.2012	8,09	7,97	8,15	7,94	7,94
	Median (11-56)	**7,79**	**7,58**	**7,63**	**7,66**	**7,71**
	MAD (11-56)	**0,22**	**0,23**	**0,41**	**0,18**	**0,21**
	n (11-56)	**40**	**36**	**38**	**37**	**42**

Tabelle 169: Säule C (aerob, 4 µg/L SMX, ab Monat 11 vor Säule B, siehe Tabelle 168): Messwerte pH (Monat 8-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
		ab hier Dosierung ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	8,46	8,73	8,10	8,27	8,18
8,1	14.04.2008	7,92	7,87	7,70	7,75	7,91
8,3	21.04.2008	8,22		7,64		
8,5	28.04.2008	7,90	7,36	7,49	7,71	7,92
9,1	13.05.2008	8,03	7,88	7,79	7,79	8,18
9,5	26.05.2008	8,27				7,57
9,9	08.06.2008	7,98	7,93	7,61	7,79	7,58
10,4	23.06.2008	8,35	7,70	7,67	7,43	7,77
10,9	07.07.2008	8,17	7,64	7,45	7,68	7,55
11,3	21.07.2008	8,14	8,13	7,63	7,19	
11,8	04.08.2008	7,06		7,60	7,39	8,01
12,3	18.08.2008	8,12	7,79	7,83	7,86	7,69
12,7	01.09.2008	8,05	7,89	7,80	8,06	8,05
13,1	15.09.2008	8,08	8,16	7,92	7,86	7,48
13,8	06.10.2008	7,33	7,82	7,75	7,16	7,86
15,2	17.11.2008	7,20	7,23	7,88	7,44	7,68
15,8	05.12.2008	8,17	7,76	7,72	7,22	
16,8	05.01.2009	7,69	7,53	7,95		
17,5	26.01.2009	8,20	7,89	7,57	7,66	
18,2	16.02.2009	7,60	7,85	7,88	7,94	7,81
18,9	09.03.2009	8,06	7,42	7,58	7,58	7,75
19,6	30.03.2009	8,17	7,80	7,77	7,72	7,83
20,3	20.04.2009	8,19	7,67	7,82	7,64	7,95
21	11.05.2009	8,16	7,47	7,76	8,08	8,02
21,7	02.06.2009	8,12	7,78	7,84	7,52	7,32
22,4	22.06.2009	8,13		7,83	7,79	7,27
23,1	13.07.2009	8,08	7,48	7,36	7,68	7,66
23,7	03.08.2009	7,74	7,76	8,09	7,62	8,06
24,4	24.08.2009	8,34	7,78	7,76	7,86	8,36
25,1	14.09.2009	7,76	7,95	7,96		7,88
25,8	05.10.2009	8,39	7,94	7,85	7,65	7,81
26,5	27.10.2009	7,71	7,44	7,84	7,65	7,65
27,2	16.11.2009	7,65	7,79	7,79	7,46	7,77
27,9	07.12.2009	8,06	7,71	7,77		7,78
29	11.01.2010	7,14	7,78	7,64	7,72	7,21
30,1	15.02.2010	7,31	7,32	7,38	7,68	7,32
31,4	22.03.2010	7,68	7,72	7,57	7,61	7,61
32,5	26.04.2010	8,16	7,78	7,65	7,60	
33,7	31.05.2010	7,46	7,73	7,29	7,35	7,97
34,8	05.07.2010	7,87				

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
35	12.07.2010	7,45				
35,3	19.07.2010	7,62	7,58	7,27	7,27	7,40
36,4	23.08.2010	7,92	7,59	7,64	7,13	
		ab hier Dosierung von 1,5 µg/L SM				
37,8	04.10.2010	8,17	7,64	7,61	7,26	7,46
39,2	16.11.2010	7,92	7,76	7,75	7,66	7,54
41	11.01.2011	8,22	7,76		7,68	
		ab hier ohne SMX-Dosierung				
43,1	14.03.2011	8,15	7,65	7,80	?	7,77
44,7	02.05.2011	8,16	7,90	8,02	7,93	7,90
46,8	04.07.2011	8,08	8,05	8,01	7,97	8,09
48,6	29.08.2011	8,30	8,04	7,83	7,92	8,02
50,6	31.10.2011	8,38				
52,9	09.01.2012	8,50				
56,4	23.04.2012	8,63	8,25	8,27	8,39	8,00
	Median (11-56)	**8,08**	**7,77**	**7,77**	**7,66**	**7,78**
	MAD (11-56)	**0,31**	**0,16**	**0,15**	**0,22**	**0,22**
	n (11-56)	**44**	**38**	**39**	**36**	**33**

Tabelle 170: Säule D1 (anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
7,5	27.03.2008	9,17	9,48	8,15	8,24	8,22
8,1	14.04.2008	8,34	8,54	8,16	8,07	8,13
8,3	21.04.2008	8,33		8,09		
8,5	28.04.2008	8,24	8,20	8,12	8,05	8,13
9,1	13.05.2008	8,40	8,34	8,41	8,39	8,23
9,5	26.05.2008	8,49				8,14
9,9	08.06.2008	8,44	8,43	8,34	8,35	8,18
10,4	23.06.2008	8,14	8,19	8,29	7,78	8,34
10,9	07.07.2008	8,46	8,41	8,18	8,27	8,28
11,3	21.07.2008	8,46	8,46	8,31	8,17	8,38
11,8	04.08.2008	8,47	8,42	8,30	8,30	12,80
12,3	18.08.2008	8,58	8,46	8,16	8,46	8,25
12,7	01.09.2008	8,33	8,36	8,16	8,46	8,70
13,1	15.09.2008	8,56	8,42	8,24	8,35	8,22
13,8	06.10.2008	8,49	8,25	8,28	7,91	7,80
15,2	17.11.2008	7,79	8,52	8,45	8,09	7,89
15,8	05.12.2008	8,35	8,37	8,49	7,61	8,42
16,8	05.01.2009	8,76	8,30	8,60		8,43
17,5	26.01.2009	8,41	8,34	8,46	7,65	8,62
18,2	16.02.2009	8,03	7,93	7,11	8,15	7,92
18,9	09.03.2009	7,92	7,53	7,75	7,18	7,80
19,6	30.03.2009	8,05	7,67	7,87	7,95	7,90
20,3	20.04.2009	8,26	7,84	7,86	7,73	7,86
21	11.05.2009	8,09	7,62	7,82	7,85	7,85
21,7	02.06.2009	8,00	7,95	7,91	7,42	7,75
22,4	22.06.2009	7,90	7,30	7,74	7,65	6,79
23,1	13.07.2009	7,86	7,44	7,34	7,75	7,81
	Median (8-23)	**8,34**	**8,34**	**8,16**	**8,06**	**8,16**
	MAD (8-23)	**0,23**	**0,34**	**0,26**	**0,29**	**0,45**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**24**	**26**

Tabelle 171: Säule D2 (anoxisch, 250 ng/L SMX, teilweise als 4-m-Säule D2-D1, Fortsetzung in Tabelle 172): Messwerte pH (Monat 8-37)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			pH			
7,5	27.03.2008	9,26	9,55	8,16	8,19	8,31	
8,1	14.04.2008	8,39	8,57	8,22	8,06	8,19	
8,3	21.04.2008	8,43		7,98			
8,5	28.04.2008	8,20	8,17	8,28	8,29	8,22	
9,1	13.05.2008	8,35	8,44	8,43	8,42	8,34	
9,5	26.05.2008	8,53				8,05	
9,9	08.06.2008	8,45	8,34	8,28	8,35	8,13	
10,4	23.06.2008	8,29	7,95	8,32	7,95	8,32	
10,9	07.07.2008	8,45	8,34	8,29	8,25	7,94	
11,3	21.07.2008	8,40	8,46	8,33	8,05	8,35	
11,8	04.08.2008	8,45	8,42	8,33	8,24	13,40	
12,3	18.08.2008	8,58	8,43	8,16	8,43	8,21	
12,7	01.09.2008	8,37	8,41	8,26	8,37	8,37	
13,1	15.09.2008	8,45	8,41	8,39	8,36	8,14	
13,8	06.10.2008	8,45	8,22	8,43	8,04	7,75	
15,2	17.11.2008	7,58	8,52	8,50	7,15	7,86	
15,8	05.12.2008	8,48	8,37	8,43	8,09	8,40	
16,8	05.01.2009	8,63	8,62	8,53		8,41	
17,5	26.01.2009	8,51	8,44	8,45	8,12	8,31	
18,2	16.02.2009	8,11	7,67	7,93	8,03	7,89	
18,9	09.03.2009	8,03	7,37	7,79	7,52	7,84	
19,6	30.03.2009	7,92	7,75	7,77	7,95	7,91	
20,3	20.04.2009	8,18	7,96	7,97	7,75	7,87	
21	11.05.2009	8,03	7,65	7,84	7,91	7,83	
21,7	02.06.2009	8,03	7,95	7,97	7,44	7,83	
22,4	22.06.2009	8,07	7,34	7,70	7,79	7,26	
23,1	13.07.2009	7,85	7,55	7,40	7,85	7,93	
23,7	03.08.2009	7,70	7,87	7,85	7,86	8,20	
24,4	24.08.2009	8,17	7,67	7,50	7,80	8,01	
25,1	14.09.2009	8,18	8,06	8,10		8,06	
25,8	05.10.2009	8,19	7,87	7,87	7,78	7,90	
26,5	27.10.2009	7,97	7,72	7,85	7,75	7,80	
27,2	16.11.2009	7,78	7,68	7,76	7,21	7,90	
27,9	07.12.2009	8,08	7,67	7,44		7,89	
29	11.01.2010	7,78	7,79	7,65	7,84	7,62	
30,1	15.02.2010	18,20	7,39	7,42	7,65	7,29	
31,4	22.03.2010	7,67	7,80	7,77	7,70	8,01	
32,5	26.04.2010	8,59	8,39	8,14	7,81		
33,7	31.05.2010	7,69	7,92	7,59	7,67	7,94	
34,8	05.07.2010	7,58					

→ *weiter in Säule D1* →

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
35	12.07.2010	7,85				
35,3	19.07.2010	7,73	7,65	7,55	7,57	7,59
36,4	23.08.2010	7,72	7,68	7,74	7,45	
	Median (8-37)	**8,18**	**7,95**	**7,98**	**7,89**	**7,98**
	MAD (8-37)	**0,55**	**0,37**	**0,29**	**0,26**	**0,38**
	n (8-37)	**43**	**39**	**40**	**36**	**38**
	Median (24-37)	**7,82**	**7,76**	**7,75**	**7,73**	**7,90**
	MAD (24-37)	**1,21**	**0,16**	**0,18**	**0,14**	**0,18**
	n (24-37)	**16**	**14**	**14**	**12**	**12**
	mit Säule D1					
	Median (8-37)	**8,28**	**8,20**	**8,15**	**7,95**	**8,06**
	MAD (8-37)	**0,42**	**0,37**	**0,29**	**0,28**	**0,41**
	n (8-37)	**70**	**64**	**66**	**60**	**64**

Tabelle 172: Säule D1 in Reihenschaltung mit D2 (D2-D1, anoxisch, 250 ng/L SMX, siehe Tabelle 171): Messwerte pH (Monat 24-37)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	**17,5**	**21**	**24,5**	**28**	**Zeit [d]**	
	2,04	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**	**Tiefe [m]**	
			pH			**Datum**	**Laufzeit [Monate]**
	7,70	7,62	7,87	7,76	8,26	03.08.2009	23,7
	7,93	7,70	7,62	7,75	8,09	24.08.2009	24,4
→	7,80	8,05	8,00		7,80	14.09.2009	25,1
weiter aus Säule D2 (4 m als D2-D1)	8,17	7,91	7,93	7,45	7,76	05.10.2009	25,8
	7,77	7,67	7,26	7,29	7,66	27.10.2009	26,5
	7,68	7,76	7,49	7,59	7,64	16.11.2009	27,2
	7,98	7,81	7,63		7,80	07.12.2009	27,9
	7,57	7,71	7,56	7,76	7,27	11.01.2010	29
	7,79	7,24	7,46	7,78	7,68	15.02.2010	30,1
	8,04	7,81	7,52	7,44	7,70	22.03.2010	31,4
			7,60	7,65	7,48	26.04.2010	32,5
	7,98	7,92	7,68	7,62	7,88	31.05.2010	33,7
						05.07.2010	34,8
→						12.07.2010	35
	7,67	7,52	7,34	7,51	7,51	19.07.2010	35,3
	7,41		7,31	7,73	7,93	23.08.2010	36,4
	7,79	**7,74**	**7,58**	**7,64**	**7,73**	**Median**	
	0,16	**0,15**	**0,17**	**0,13**	**0,18**	**MAD**	
	13	**12**	**14**	**12**	**14**	**n**	

Tabelle 173: Säulenkombination A1-D2-D1 (6 m, anoxisch, 250 ng/L SMX): Messwerte pH (Monat 38-56)

	Bezeichnung	Zulauf	A1-A	A1-B	A1-C	A1-E	D2-0	D2-A	D2-B	D2-C	D2-E	D1-0	D1-A	D1-B	D1-C	D1-E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	14,1	17,5	21	24,5	28	28,1	31,5	35	38,5	42
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	2,01	2,5	3	3,5	4	4,04	4,5	5	5,5	6
Laufzeit [Monate]	Datum								pH							
37,8	04.10.2010	8,37	7,55	7,75		7,43	6,52	6,59			6,61	6,15		6,18		6,04
39,2	16.11.2010	7,88	7,99	7,86	7,77	7,31	6,47	6,41	6,45	5,98	6,22	6,53	5,88	5,95	5,80	5,80
41	11.01.2011	7,90	7,69		7,82		6,66			6,69	6,65				8,05	5,66
43,1	14.03.2011	7,83	7,46	7,66	?	7,64	7,23	7,29	7,50	7,28	7,50	6,54	6,99	7,01	6,94	
44,7	02.05.2011	7,74	7,95	7,96	7,91	7,77	7,67	7,58	7,46	7,29		6,82	8,16	6,92	6,98	6,70
46,8	04.07.2011	7,99	7,77	7,86	7,69	7,97	7,07	7,05	6,87	6,87	6,55					
48,6	29.08.2011	7,91	7,80	7,96	7,98	7,94	6,44	6,59	6,70	6,59	6,73	6,20	6,11	6,04	6,02	5,96
50,6	31.10.2011	8,27					7,89					7,82				6,84
52,9	09.01.2012	8,36					7,18					7,09				7,75
56,4	23.04.2012	8,34	7,78	8,24	8,22	7,82	7,44	7,06	7,04			7,54	7,69	6,92	7,23	7,08
	Median (38-56)	**7,95**	**7,78**	**7,86**	**7,87**	**7,77**	**7,13**	**7,05**	**6,96**	**6,78**	**6,63**	**6,68**	**6,99**	**6,55**	**6,96**	**6,37**
	MAD (38-56)	**0,22**	**0,14**	**0,13**	**0,14**	**0,20**	**0,43**	**0,35**	**0,33**	**0,36**	**0,27**	**0,49**	**0,78**	**0,45**	**0,62**	**0,61**
	n (38-56)	**10**	**8**	**7**	**6**	**7**	**10**	**7**	**6**	**6**	**6**	**8**	**5**	**6**	**6**	**8**

Tabelle 174: Säule E (anoxisch ca. 4 µg/L SMX): Messwerte pH (Monat 8-23)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Laufzeit [Monate]	Datum			pH		
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX				
7,5	27.03.2008	9,14	9,09	8,04	8,23	8,18
8,1	14.04.2008	8,40	8,36	8,22	8,28	8,06
8,3	21.04.2008	8,38		8,11		
8,5	28.04.2008	8,34	8,10	8,20	8,05	8,23
9,1	13.05.2008	8,31	8,29	8,35	8,24	8,33
9,5	26.05.2008	8,49				8,18
9,9	08.06.2008	8,38	8,32	7,97	8,28	8,13
10,4	23.06.2008	8,34	8,09	8,03	8,07	8,35
10,9	07.07.2008	8,42	8,28	8,01	8,33	7,77
11,3	21.07.2008	8,36	8,49	8,21	8,05	8,31
11,8	04.08.2008	8,53	8,42	8,30	8,27	12,20
12,3	18.08.2008	8,56	8,58	8,11	8,25	7,84
12,7	01.09.2008	8,26	8,30	8,44	8,21	8,40
13,1	15.09.2008	8,46	8,11	8,33	8,49	8,14
13,8	06.10.2008	7,85	8,16	8,37	8,18	7,65
15,2	17.11.2008	7,20	8,26	8,26	7,91	8,21
15,8	05.12.2008	8,06	8,26	8,45	8,13	8,43
16,8	05.01.2009	8,73	8,52	8,69		8,37
17,5	26.01.2009	8,44	7,75	8,17	8,30	8,67
18,2	16.02.2009	7,85	7,63	7,95	8,05	8,23
18,9	09.03.2009	7,46	7,90	7,64	7,99	7,73
19,6	30.03.2009	8,05	7,63	7,25	7,84	7,91
20,3	20.04.2009	8,13	7,80	7,91	7,64	7,89
21	11.05.2009	7,89	7,58	7,79	7,92	7,95
21,7	02.06.2009	8,07	7,96	7,93	7,51	7,76
22,4	22.06.2009	8,09	7,65	7,82	7,73	7,72
23,1	13.07.2009	7,89	7,51	7,36	7,62	7,85
	Median (8-23)	**8,34**	**8,16**	**8,11**	**8,10**	**8,16**
	MAD (8-23)	**0,29**	**0,30**	**0,24**	**0,20**	**0,39**
	n (8-23)	**27**	**25**	**26**	**24**	**26**

Tabelle 175: Säule F (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, Dosierung von 1 mg/L Stärke, ab Monat 24 Reihenschaltung F-E, Fortsetzung in Tabelle 176): Messwerte pH (Monat 8-29)

	Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E	
	Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14	
	Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2	
Laufzeit [Monate]	Datum			pH			
		ab hier Dosierung von ca. 4 µg/L SMX					
7,5	27.03.2008	9,15	9,06	7,96	8,03	8,30	
8,1	14.04.2008	8,48	8,31	7,99	8,07	8,08	
8,3	21.04.2008	8,38		8,02			
8,5	28.04.2008	8,26	8,02	8,07	8,02	8,11	
9,1	13.05.2008	8,24	8,16	8,47	8,32	8,40	
9,5	26.05.2008	8,49				8,28	
9,9	08.06.2008	8,32	8,25	8,18	8,32	8,08	
10,4	23.06.2008	8,35	7,77	8,07	7,73	8,24	
10,9	07.07.2008	8,46	8,28	8,08	8,15	7,38	
11,3	21.07.2008	8,39	8,45	8,30	7,15	8,27	
11,8	04.08.2008	8,51	8,38	8,30	8,12	12,30	
12,3	18.08.2008	8,56	8,47	8,24	8,37	8,13	
12,7	01.09.2008	8,36	8,27	8,34	8,32	8,49	
13,1	15.09.2008	8,32	8,39	8,31	8,27	8,20	
13,8	06.10.2008	8,38	7,93	7,82	8,11	7,79	
15,2	17.11.2008	7,15	8,18	8,35	7,36	7,29	
15,8	05.12.2008	8,28	8,12	8,25	8,10	8,25	
16,8	05.01.2009	8,37	8,38	8,51		8,26	
17,5	26.01.2009	8,17	7,86		8,36	8,26	
18,2	16.02.2009	7,98	7,67	7,95	7,98	8,12	
18,9	09.03.2009	8,17	7,89	7,60	7,94	7,76	
19,6	30.03.2009	7,91	7,63	7,90	7,89	7,88	
20,3	20.04.2009	8,13	7,78	7,88	7,56	7,85	
21	11.05.2009	7,60	7,51	7,83	7,88	7,82	
21,7	02.06.2009	7,97	7,72	7,83	7,48	7,66	
22,4	22.06.2009	7,93	7,34	7,74	7,72	7,59	
23,1	13.07.2009	7,76	7,55	7,36	7,56	7,72	
23,7	03.08.2009	7,60	7,98	7,68	7,73	7,82	→ *weiter in Säule E* →
24,4	24.08.2009	7,92	7,72	7,72		8,12	
25,1	14.09.2009	7,98	8,06	7,67		8,05	
25,8	05.10.2009	8,08	7,84	7,84	7,14	7,76	
26,5	27.10.2009	7,78	7,57	7,80	7,39	7,68	
27,2	16.11.2009	7,92	7,80	7,81	7,35	7,58	
27,9	07.12.2009	8,03	7,55	7,53		7,77	
29	11.01.2010	7,75	7,51	7,68	7,74	7,26	
	Median (13-29)	**7,98**	**7,79**	**7,82**	**7,74**	**7,81**	
	MAD (13-29)	**0,21**	**0,22**	**0,20**	**0,28**	**0,22**	
	n (13-29)	**22**	**22**	**21**	**18**	**22**	

Bezeichnung	Zulauf	A	B	C	E
Zeit [d]	0	3,5	7	10,5	14
Tiefe [m]	0	0,5	1	1,5	2
Median (24-29)	7,92	7,76	7,70	7,39	7,77
MAD (24-29)	0,13	0,17	0,08	0,21	0,19
n (24-29)	8	8	8	5	8

Tabelle 176: Säule E (anaerob, ca. 4 µg/L SMX, hinter Säule F, daher stark verringerte Biopolymer-Fracht, fortgesetzt aus Tabelle 175): Messwerte pH(Monat 24-29)

	Zulauf	A	B	C	E	Bezeichnung	
	14,1	17,5	21	24,5	28	Zeit [d]	
	2,04	2,5	3	3,5	4	Tiefe [m]	
			pH			Datum	Laufzeit [Monate]
↓weiter aus Säule F→	7,71	7,63	7,70	7,71	7,96	03.08.2009	23,7
	7,90	7,68	7,75	7,81	8,27	24.08.2009	24,4
	7,77	8,05	7,71		8,08	14.09.2009	25,1
	7,77	7,86	7,67	7,35	7,53	05.10.2009	25,8
	7,69	7,43	7,40	7,68	7,65	27.10.2009	26,5
	7,70	7,59	7,55	7,61	7,26	16.11.2009	27,2
	7,83	7,85	7,33		7,66	07.12.2009	27,9
	7,99	7,67	7,59	7,61	7,28	11.01.2010	29
	7,77	**7,68**	**7,63**	**7,65**	**7,66**	**Median**	
	0,08	**0,15**	**0,12**	**0,11**	**0,29**	**MAD**	
	8	**8**	**8**	**6**	**8**	**n**	

E.3 Messwerte Sediment-Wasser-Tests

E.3.1 Aerobe Sediment-Wasser-Tests: Vergleich nach Startkonzentration

Tabelle 177: Parameter der aeroben Sediment-Wasser-Tests bei unterschiedlichen SMX-Startkonzentrationen mit GWA-Sand sowie technischem Sand zum Vergleich (Start- und Endwerte nach 60 Tagen für je vier Parallel-Ansätze, SMX jeweils als Doppelbestimmung, „3 h“ kennzeichnet die Ansätze zur Feststellung des adsorptiven Anteils der Entfernung)

		SMX [ng/L]		DOC [mg/L]		Redoxpotenzial [mV]	Nitratstickstoff [mg/L]
Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	lfd. Nr.	Startwert	Endwert (60 d)	Startwert	Endwert (60 d)	Endwert (60 d)	Endwert (60 d)
	Ansätze mit GWA-Sand						
3 h	1	2178,02	2012,38	7,77	8,32	245	2,30
		2942,00	2793,32				
	2	2178,02	1864,79	7,92	8,06	264	2,30
		2178,02	2943,34				
0,23	5	207,47	11,55	7,80	5,59	290	4,97
		229,86	14,29				
	6	207,47	14,45	7,80	5,34	279	4,77
		229,86	15,57				
	7	197,39	11,05	7,87	5,50	257	4,81
		252,24	12,21				
	8	197,39	9,45	7,87	5,25	326	4,64
		252,24	15,42				
0,48	9	491,16	14,49	8,07	5,26	273	5,33
		474,44	16,92				
	10	491,16	19,87	8,07	5,16	252	4,74
		474,44	19,03				
	11	457,62	22,00	8,00	5,24	250	5,30
		495,48	21,17				
	12	457,62	23,39	8,00	5,12	284	5,64
		495,48	28,72				
1,0	13	942,01	22,43	8,08	5,17	246	5,44
		1006,42	23,46				
	14	942,01	15,62	8,08	5,01	242	4,94
		1006,42	17,94				
	15	935,42	22,16	8,09	5,27	241	5,05
		1132,12	30,19				
	16	935,42	18,84	8,09	5,23	248	5,33
		1132,12	17,39				
3,0	17	2244,17	38,35	7,73	5,42	275	4,59
		2757,22	41,59				
	18	2244,17	34,78	7,73	5,37	255	4,93
		2757,22	36,85				
	19	1753,79	36,09	7,79	5,39	255	4,54

Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	lfd. Nr.	SMX [ng/L] Startwert	SMX [ng/L] Endwert (60 d)	DOC [mg/L] Startwert	DOC [mg/L] Endwert (60 d)	Redoxpotenzial [mV] Endwert (60 d)	Nitratstickstoff [mg/L] Endwert (60 d)
		2561,07	41,53				
	20	1753,79	22,67	7,79	5,32	300	4,73
		2561,07	31,40				
10,0	21	9471,43	99,94	8,02	5,27	263	4,59
		9084,43	103,34				
	22	9471,43	86,23	8,02	5,35	269	4,91
		9084,43	86,75				
	23	8622,06	94,32	8,01	5,24	250	5,02
		9973,73	100,80				
	24	8622,06	54,26	8,01	5,24	248	
		9973,73	57,61				
	Ansätze mit technischem Sand						
3,0	25	3222,39	2684,70	8,07	6,73	282	2,93
		2976,20	2309,80				
	26	3222,39	2355,16	8,07	6,78	305	2,84
		2976,20	2194,81				
	Ansätze mit GWA-Sand – Lagerung nur 30 Tage						
3,0	3	3064,62	469,25	8,10	5,64	233	3,30
			445,65				
	4	2873,52	350,58	8,10	5,52	221	3,17
			500,12				

E.3.2 Anoxische Sediment-Wasser-Tests: Vergleich nach Startkonzentration

Tabelle 178: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests bei unterschiedlichen SMX-Startkonzentrationen mit GWA-Sand sowie technischem Sand zum Vergleich (Start- und Endwerte nach 75 Tagen für je vier Parallel-Ansätze, SMX jeweils als Zwei- bis Vierfachbestimmung)

		SMX [ng/L]		DOC [mg/L]		Redoxpotenzial [mV]	Nitratstickstoff [mg/L]
Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	lfd. Nr.	Startwert	Endwert (75 d)	Startwert	Endwert (75 d)	Endwert (75 d)	Endwert (75 d)
Ansätze mit GWA-Sand							
0,23	39	196,88	64,55	7,75	7,48	-44	<0,1
		216,20	77,27				
		228,57	80,86				
	40	196,88	61,35	7,75	7,64	-37	<0,1
		216,20	68,02				
		228,57	71,79				
	41	188,46	60,99	7,78	7,31	-9	<0,1
		219,59	62,67				
		206,83	72,61				
	42	188,46	53,17	7,78		-83	<0,1
		219,59	58,31				
		206,83	65,51				
0,48	43	448,17	152,82	7,79	7,51	-66	<0,1
		536,03	175,25				
		412,59	136,91				
		405,80	144,28				
	44	448,17	166,35	7,79	6,83	3	<0,1
		536,03	177,70				
		412,59	142,90				
		405,80	157,14				
	45	501,36	148,15	7,74		-83	<0,1
		561,96	172,29				
		417,06	143,73				
		420,65	140,99				
	46	501,36	132,46	7,74		-60	<0,1
		561,96	150,33				
		417,06	128,10				
		420,65	135,13				
1,0	47	993,07	394,78	7,71	6,88	-	<0,1
		1236,37	452,62				
		925,64	384,91				
		1020,01	353,13				
	48	993,07	109,78	7,71	6,05	-	<0,1
		1236,37	119,06				
		925,64	113,81				
		1020,01	101,61				
	49	1149,63	501,50	7,83	7,22	-	<0,1

		SMX [ng/L]		DOC [mg/L]		Redoxpotenzial [mV]	Nitratstickstoff [mg/L]
Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	**lfd. Nr.**	**Startwert**	**Endwert (75 d)**	**Startwert**	**Endwert (75 d)**	**Endwert (75 d)**	**Endwert (75 d)**
		1230,62	593,01				
		976,08	508,99				
		949,83	489,13				
	50	1149,63	456,36	7,83	7,17	-	<0,1
		1230,62	499,57				
		976,08	457,75				
		949,83	469,08				
3,0	51	2870,39	189,32	7,86	5,69	-4	<0,1
		2958,44	196,11				
			210,74				
	52	2870,39	1583,92	7,86	7,38	-74	<0,1
		2958,44	1612,33				
	53	2909,27	1525,29	7,75	7,31	-77	<0,1
		3000,05	1580,54				
	54	2909,27	1462,87	7,75	7,64	-95	<0,1
		3000,05	1522,29				
10,0	55	10246,47	7673,22	7,84	8,06	-135	<0,1
			5757,42				
			5699,59				
	56	10246,47	9756,96	7,84	7,60	-118	<0,1
			7244,44				
			5728,85				
	57	11436,65	7196,14	7,77	7,01	-69	<0,1
			6655,78				
	58	11436,65	6122,64	7,77	7,15	-71	<0,1
Ansätze mit technischem Sand							
3,0	61	4227,44	2152,20	8,30	7,07	-32	<0,1
		3055,75	1760,99				
	62	4227,44	2366,52	8,30	6,79	-32	<0,1
		3055,75	1735,62				

E.3.3 Anoxische Sediment-Wasser-Tests über 28 Tage: Vergleich nach Startkonzentration und Sandmatrix

Tabelle 179: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests zum Vergleich der Bodenmetrices Aquifer- und technischer Sand über 28 Tage bei unterschiedlicher DOC-Konzentration und verschiedenen SMX-Startkonzentrationen (jeweils Doppelansätze)

			SMX [ng/L]		DOC [mg/L]		Nitratstickstoff [mg/L]
Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	Aufdotierung (SR NOM)	lfd. Nr.	Startwert	Endwert (28 d)	Startwert	Endwert (28 d)	Endwert (28 d)
Ansätze mit technischem Sand							
0,17	0 mg/L	B9	174	170	10,13	9,61	2,51
		B10				9,92	2,08
	2 mg/L	B7	174	235	12,61	11,57	2,03
		B8		185		10,84	2,06
	4 mg/L	B5	174	227	13,26	11,71	2,28
		B6		288		12,10	2,29
Ansätze mit Aquifer-Sand							
0,17	0 mg/L	B19	174	82	10,13	7,56	1,65
		B20		85		8,00	1,56
	2 mg/L	B17	174	76	12,61	8,44	1,72
		B18				8,20	1,65
	4 mg/L	B15	174	99	13,26	9,46	1,94
		B16		105		9,85	1,82
Ansätze mit technischem Sand (aufdotiert um ca. 1,5 µg/L SMX)							
1,6	0 mg/L	B25	1566	1177	9,23	8,70	2,60
		B26		1058		8,43	2,49
	2 mg/L	B27	1566	1002	11,32	9,16	2,97
		B28		1192		9,27	3,06
	4 mg/L	B29	1566	998	12,49	10,65	2,70
		B30		1171		10,20	3,20
Ansätze mit Aquifer-Sand (aufdotiert um ca. 1,5 µg/L SMX)							
1,6	0 mg/L	B35	1566	277	9,23	7,32	1,82
		B36		478		7,59	1,48
	2 mg/L	B37	1566	319	11,32	8,28	1,83
		B38		238		8,01	1,67
	4 mg/L	B39	1566	219	12,49	8,70	1,66
		B40		527		9,17	1,59

E.3.4 Anoxische Sediment-Wasser-Tests über 56 Tage: Vergleich nach Startkonzentration und Sandmatrix

Tabelle 180: Parameter der anoxischen Sediment-Wasser-Tests zum Vergleich der Bodenmetrices Aquifer- und technischer Sand über 56 Tage bei unterschiedlicher DOC-Konzentration und verschiedenen SMX-Startkonzentrationen (jeweils Doppelansätze)

			SMX [ng/L]		DOC [mg/L]		Nitratstickstoff [mg/L]
Bezeichnung (SMX_0 in µg/L)	Aufdotierung (SR NOM)	lfd. Nr.	Startwert	Endwert (28 d)	Startwert	Endwert (28 d)	Endwert (28 d)
Ansätze mit technischem Sand							
0,17	0 mg/L	C5	186	165	9,29	7,46	2,60
		C6		164		7,21	2,42
	4 mg/L	C7	203	178	12,56	8,93	2,52
		C8		169		8,53	2,40
	8 mg/L	C9	160	159	15,16	10,51	2,59
		C10		167		10,44	2,39
Ansätze mit Aquifer-Sand							
0,17	0 mg/L	C15	186	81	9,29	7,13	0,82
		C16		-		7,26	0,72
	4 mg/L	C17	203	90	12,56	8,54	0,17
		C18		94		7,95	0,62
	8 mg/L	C19	160	77	15,16	9,75	0,81
		C20		70		9,81	0,91
Ansätze mit technischem Sand (aufdotiert um ca. 1,5 µg/L SMX)							
1,6	0 mg/L	C25	1774	1111	9,29	7,18	3,12
		C26		1113		7,18	2,99
	4 mg/L	C27	1900	1066	12,56	8,90	2,98
		C28		900		8,84	2,99
	8 mg/L	C29	1860	1009	15,60	10,51	2,82
		C30		1028		10,43	2,73
Ansätze mit Aquifer-Sand (aufdotiert um ca. 1,5 µg/L SMX)							
1,6	0 mg/L	C35	1774	368	9,29	7,26	0,94
		C36		543		7,33	0,83
	4 mg/L	C37	1900	365	12,56	8,35	1,13
		C38		409		8,44	0,62
	8 mg/L	C39	1860	534	15,60	10,20	1,10
		C40		445		9,70	0,56