

Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung

Vorgelegt vom
staatlich geprüften Lebensmittelchemiker
Sebastian Zühlke

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss :

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

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

Gutachter : Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Thomas Heberer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache : 16.07.2004

Berlin 2004

D 83

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

Sebastian Zühlke

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder sind zur Veröffentlichung vorgesehen.

Vorträge :

Zuehlke, S., Duennbier, U. : *Nachweis von estrogenen Steroiden in Wasser mittels LC-MS/MS*. Vortrag auf der Analytica 2002 im Rahmen des Micromass Innovations-Workshop, 24.04.2002 in München.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Gnirss, R., Lesjean, B. : *Strategien zur weitergehenden Phosphorentfernung und zur Verminderung organischer Spurenstoffe in Membranbio-reaktoren*. Vortrag auf dem 6. Workshop des DFG-Graduiertenkollegs AGEESA, 04.07.2002 in Aachen.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. : *Analysis of Endocrine Disrupting Steroids and Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration*. Third International Conference on Pharmaceuticals (NGWA), March 19th-21th 2003 Minneapolis, MN, USA.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. : *Bestimmung von estrogenen Steroiden in Wasser mittels LC-MS/MS*. Vortrag auf dem 3. Kolloquium „Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik“, 03/04.06.2003 in Berlin.

Regina Gnirss and Sebastian Zuehlke : *Elimination of Trace Organics in Long Term Operation of Conventional and Membrane Activated Sludge Processes Water Purification and Reuse*, June 8 – 13, 2003 in Potsdam.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Gnirss, R., Lesjean, B. : *Langzeituntersuchung zur Entfernung organischer Spurenstoffe mit zwei Membranbelebungsanlagen im Vergleich zu einem konventionellen Klärwerk*. Vortrag auf der 5. Aachener Tagung „Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik“, 30.09-01.10.2003 in Aachen.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Gnirss, R., Lesjean, B., Heberer, Th.: *Long-Term Comparison of Trace Organics Removal Performance Between Conventional and Membrane Activated Sludge Processes*. Water Environment Federations 76th Annual Technical Exhibition & Conference (WEFTEC), Oktober 11th -15th 2003 Los Angeles, CA, USA.

Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. : *Identifizierung und Bestimmung von Arzneistoffmetaboliten in durch Produktionsaltlasten kontaminiertem Grundwasser* . Vortrag auf der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft, 17-19.05.2004 in Bad Saarow.

Artikel :

Zühlke, S.; Dünnbier, U.; Gnirss, R.; Lesjean, B.; Buisson, H. **2003**, *Langzeituntersuchungen zur Entfernung organischer Spurenstoffe mit zwei Membranbelebungsanlagen im Vergleich zu einem konventionellen Klärwerk*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Be-gleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.

Verstraeten, I., Heberer, T., Vogel, J., Speth, T., Zuehlke, S., Duennbier, U., **2003**, *Occurrence of Endocrine-Disrupting and Other Wastewater Compounds during Water Treatment with Case Studies from Lincoln, Nebraska and Berlin, Germany*, Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, October 2003, Volume 7, Issue 4, 253-263.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Gnirss, R.; Lesjean, B.; Buisson, H., **2003**, *Long term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes*, proceedings WEFTEC 2003, Los Angeles, USA, 2003 Oct. 11-15.

Heberer, Th., Zühlke, S., Fanck, B., **2004**, Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt; *LaborPraxis*, 28(3), 16-21.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. **2004**, Analysis of Endocrine Disrupting Steroids: Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration, *Ground Water Monitoring and Remediation*. 24(2), 78-85.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. Determination of estrogenic steroids in surface and wastewater applying liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, **akzeptiert** *Journal of separation science*.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. **2004**, Detection and identification of phenazone-type drugs and their microbial metabolites in ground- and drinking water applying solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection, *J of Chrom A*, 1050/2 201-209.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. **2004**, Determining polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), **in press**, *Analytical Chemistry*.

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. Removal of Phenazone-type Pharmaceuticals and their Metabolites during Drinking Water Treatment, *in Vorbereitung*

Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. Artificial Groundwater Enrichment as suitable tool for the degradation of pharmaceutical residues, *in Vorbereitung*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützten und ohne deren Hilfe die Untersuchungen nicht möglich gewesen wären. In besonderer Weise gilt mein Dank:

Herrn PD Thomas Heberer für die intensive wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und die eingeräumten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas. Die zahllosen Gespräche, für die er trotz großer Arbeitsbelastung immer Zeit erübrigte, waren sehr hilfreich. Die Unterstützung aller Mitarbeiter der Wasseranalytik des Lebensmittelchemischen Instituts der Technischen Universität war von wesentlicher Bedeutung und wirkte sehr motivierend.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Stan für das rege Interesse an der Arbeit und die Betreuung am Lebensmittelchemischen Institut der Technischen Universität Berlin.

Herrn Dr. Uwe Dünnbier für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft in allen Bereichen, die mir geholfen haben viele Hürden zu nehmen, besonders aber für die Hilfestellungen bei organisatorischen Fragen innerhalb der Berliner Wasserbetriebe.

Allen Mitarbeitern des Trinkwasserlaboratoriums der Berliner Wasserbetriebe für die tatkräftige Unterstützung und das herzliche Arbeitsklima, insbesondere Frau Christa Reilich für die Hilfe beim Beheben von kleineren und größeren analytischen Problemen.

Frau Wittstock, Herrn Otto, Herrn Deffke und den weiteren Mitarbeitern der Abteilung WW der Berliner Wasserbetriebe, die mich jederzeit in meinen Bemühungen unterstützten und somit wesentlich am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren.

Den Projektpartnern des „IMF“-Projektes, hier im Besonderen Frau Regina Gnierß, Herrn Steffen Keller und Herrn Boris Lesjean, sowie des Projektes „NASRI“, im besonderen Frau Birgit Fritz und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Hydrogeologie der FU Berlin.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei dem Berliner Wasserbetrieben für die Finanzierung des Projektes „EPOS“.

Zusammenfassung

Die Pharmaka Phenazon, Propyphenazon und Dimethylaminophenazon (DMAA) wurden in einigen Wasserwerksbrunnen im Norden Berlins bis in den $\mu\text{g/l}$ -Bereich detektiert. Das Verhalten dieser Arzneimittel bei verschiedenen Wasseraufbereitungsverfahren und insbesondere das Auftreten möglicher Metabolite wurde in der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht. Die Identifizierung von Abbauprodukten und die anschließende Entwicklung einer empfindlichen und selektiven analytischen Methode zur Bestimmung der Arzneimittel und deren Metabolite standen hier im Vordergrund. Es wurden insgesamt sechs für die Trinkwasseraufbereitung relevante Metaboliten der Arzneimittel mit Phenazongrundgerüst identifiziert. Während Dimethylpyrazolon (DP) und iso-Propyldimethylpyrazolon (PDP) ausschließlich auf den mikrobiellen Abbau von Phenazon und Propyphenazon zurückzuführen sind, wurden Formylaminoantipyrin (FAA), Acetylaminoantipyrin (AAA), 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH) und 1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid (AMPH) als Metabolite des DMAA identifiziert. Die Analysenmethode basiert auf Festphasenextraktion und Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MSMS).

Der heutige Einsatz der Pyrazolone Phenazon, Propyphenazon und Metamizol in Arzneimittelpräparaten kann zum Auftreten sämtlicher in dieser Methode untersuchten Verbindungen im kommunalen Abwasser, mit Ausnahme des nicht mehr zugelassenen DMAA führen. Diese Gruppe von Substanzen eignet sich deshalb besonders zur Untersuchung des Verhaltens von polaren Arzneimittelrückständen bei verschiedensten Wasserbehandlungsschritten und -techniken. Die Sorption dieser Verbindungen an Klärschlamm, Boden oder Filtermaterial der Wasserwerksfilter konnte ausgeschlossen werden.

Während Phenazon, Propyphenazon, FAA und AAA durch alle untersuchten Prozesse abgereichert wurden, zeigte sich die Persistenz von AMDOPH und dem ebenfalls untersuchten antiepileptischen Wirkstoff Carbamazepin. Der Vergleich der konventionellen Abwasserbehandlung mit Membranbioreaktoren zeigte, dass beide Techniken eine Abreicherung der meisten Pyrazolone bewirkte, wobei die membrangestützten Bioreaktoren eine geringfügig bessere Entfernung erreichten. Die Oberflächenwasseraufbereitungsanlage (OWA) in Tegel verringert ebenfalls die Konzentrationen der meisten untersuchten Arzneimittelrückstände. Die Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung von abwasserbelastetem Oberflächenwasser ist zur effektiven Entfernung von Phenazon, Propyphenazon, FAA und AAA bei den heute auftretenden Konzentrationen von unterhalb $1 \mu\text{g/l}$ geeignet. Die in einigen Wasserwerksbrunnen aufzufindenden Substanzen Phenazon, Propyphenazon, DMAA, FAA und AAA werden durch die Rohwasserfiltration zur Trinkwasserproduktion bis zu über 90 % abgereichert. Hierbei werden jedoch weitere Metaboliten wie DP und PDP gebildet, welche ihrerseits ebenfalls weiter abgebaut werden. Die vereinzelt im Trinkwasser auftretenden Arzneimittelrückstände liegen laut Gutachten des Umweltbundesamtes unterhalb der im Trinkwasser gesundheitlich lebenslang duldbaren Konzentrationen.

Die Entwicklung einer selektiven und besonders sensitiven analytischen Methode zur Bestimmung der natürlichen estrogenen Steroide 17β -Estradiol und Estron sowie des synthetischen 17α -Ethinylestradiol stellte einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die Bestimmung der toxikologisch besonders relevanten Estrogene ist in Grund-, Trink-, Oberflächen- und Abwasser bis deutlich unter 1 ng/l möglich. Alle drei Steroidhormone konnten im kommunalen Abwasser nachgewiesen werden. Durch die Abwasserbehandlung werden die natürlichen Estrogene zu über 90 % und Ethinylestradiol zu etwa 80 % entfernt. Das im Berliner Oberflächenwasser regelmäßig oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,1 \text{ ng/l}$ detektierte Estron wird durch die OWA Tegel zu etwa 80 % abgereichert, die Uferfiltration führt schon nach wenigen Metern Bodenpassage zu einer Entfernung bis unter die Nachweisgrenze.

Abkürzungsverzeichnis :

AA	Aminoantipyrin / 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolinon
AAA	Acetylaminoantipyrin / 4-Acetoamido-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolinon
AMDOPH	1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid
AMG	Arzneimittelgesetz
AMPH	1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid
AOI	adsorbierbare organische Jodverbindungen
AP	Antipyrin (Phenazon) / 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on
BEE	Beelitzhof
d2-E2	d2-Estradiol
d4-E1	d4-Estron
DAD	Diodenarraydetektor
DHC	Dihydrocarbamazepin
DMAA	Dimethylaminophenazon / 4-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolinon
DOC	Dissolved organic carbon / gelöster organischer Kohlenstoff
DP	Dimethylpyrazolon / 1,2-Dihydro-1,5-dimethylpyrazol-3-on
DVGW	deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
E1	Estron
E2	Estradiol
EE2	Ethinylestradiol
FAA	Formylaminoantipyrin / 4-Formylamido-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolinon
GC	Gaschromatographie
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GWA	Grundwasseranreicherung
HPLC	High performance liquid chromatography
IS	Interner Standard
KW	Klärwerk

LC	liquid chromatography / Flüssigkeitschromatographie
LOD	limit of detection / Nachweisgrenze
LOQ	limit of quantification / Bestimmungsgrenze
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
MAA	Methylaminoantipyrin
MBR	Membranbioreaktor
MRM	multiple reaction monitoring
MS	Massenspektrometer
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OWA	Oberflächenwasseraufbereitungsanlage
PDP	1,2-Dihydro-4-isopropyl-1,5-dimethyl-pyrazol-3-on
PP	pilot plant / Pilotanlage
RSD	Relative Standardabweichung
SA	Schlammalter
SIM	Selected ion monitoring
SPE	Solid phase extraction / Festphasenextraktion
SRM	Selected reaction monitoring
STO	Stolpe
TEG	Tegel
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
WW	Wasserwerk

Inhaltsverzeichnis :

1	Einleitung und Ziel der Arbeit.....	1
2	Grundlagen	4
2.1	Arzneimittelrückstände und estrogene Steroide.....	4
2.1.1	Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt	4
2.1.2	Polare Arzneimittel.....	7
2.1.2.1	Pyrazolone	7
2.1.2.1.1	Eigenschaften, Struktur und Wirkung der Pyrazolone	7
2.1.2.1.2	Metabolismus von Phenazonderivaten im humanen Organismus	9
2.1.2.1.3	Oxidationsverhalten der Aminophenazone	11
2.1.2.1.4	Dephenylierung von Phenazonderivaten durch Mikroorganismen.....	12
2.1.2.2	Carbamazepin	14
2.1.3	Estrogene Steroide.....	15
2.1.4	Sorption von Arzneimittelrückständen und Estrogenen	18
2.2	Wasseraufbereitung	19
2.2.1	Abwasserbehandlung	19
2.2.2	Membranbioreaktoren (MBR) in der Abwasserbehandlung	20
2.2.3	Oberflächenwasseraufbereitung	21
2.2.4	Natürliche und künstliche Grundwasseranreicherung	21
2.2.5	Trinkwasseraufbereitung	23
2.3	Analytik	24
2.3.1	Theorie.....	24
2.3.1.1	Probenvorbereitung	24
2.3.1.2	Festphasenextraktion.....	24
2.3.1.3	Chromatographische Methoden	25
2.3.1.3.1	Gaschromatographie.....	26
2.3.1.3.2	Hochleistungsflüssigchromatographie	26
2.3.1.4	Massenspektrometrie.....	27
2.3.1.4.1	Ionenquelle	27
2.3.1.4.2	Massenanalysator	29
2.3.1.4.3	Detektion der Ionen.....	31
2.3.1.5	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen	31
2.3.2	Praktische Anwendung der Analytischen Methoden in der Umweltanalytik	33

2.4	Rechtliche Regelungen.....	34
3	Analytische Methoden.....	35
3.1	Geräte und Chemikalien.....	35
3.1.1	Lösungsmittel und Chemikalien.....	35
3.1.2	Materialien zur Probenaufbereitung	36
3.1.3	Standardsubstanzen	36
3.1.3.1	Polare Arzneimittelrückstände	36
3.1.3.2	Natürliche und synthetische Steroide	36
3.1.4	Geräte	36
3.2	Phenazonderivate, deren Metaboliten und Carbamazepin.....	37
3.2.1	Einleitung	37
3.2.2	Probenvorbereitung und in situ Derivatisierung	39
3.2.2.1	Derivatisierungsvorschrift	39
3.2.3	Festphasenextraktion.....	40
3.2.4	Flüssigchromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion	41
3.2.5	Bestimmungsgrenzen, Linearität und Wiederfindungen.....	44
3.2.6	Diskussion der analytischen Methode	46
3.3	Estrogene Steroide	47
3.3.1	Einleitung	47
3.3.2	Festphasenextraktion.....	48
3.3.3	Zusätzliche Kieselgelaufreinigung für unbehandeltes Abwasser	50
3.3.4	Flüssigchromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion	50
3.3.5	Bestimmungsgrenzen, Linearität und Wiederfindungen.....	54
3.3.6	Diskussion der analytischen Methode	56
3.4	Qualitätssicherung der Analysemethode	57
4	Versuchsstandorte, experimenteller Teil und Probenahme	59
4.1	Sorptionsverhalten der Arzneistoffe	59
4.1.1	Filtermaterial von Wasserwerksfiltern.....	59
4.1.2	Sediment der Versickerungsanlage Stolpe	60
4.1.3	Klärschlamm des Klärwerkes Ruhleben	60
4.2	Batchversuche zum Abbau von Phenazonderivaten.....	61
4.2.1	DMAA.....	61
4.2.2	Phenazon.....	62

4.2.2.1	Phenazon in Grund- und Reinwasser	62
4.2.2.2	Vergleich des Phenazonabbaus in den Wasserwerken Kaulsdorf und Stolpe	62
4.2.3	Metamizol.....	63
4.2.4	AMDOPH.....	64
4.2.5	DP.....	64
4.2.6	AAA, FAA und AMPH.....	64
4.3	Abwasserbehandlung	65
4.3.1	Klärwerke in Berlin und Umland	65
4.3.2	Beschreibung der Membranbioreaktoren	65
4.4	Oberflächenwasseraufbereitung Tegel	67
4.4.1	Entfernung von Arzneimittelrückständen durch die OWA Tegel.....	67
4.4.2	Bestätigung des Arzneimittelabbaus durch Batchversuche	68
4.5	Uferfiltration und Grundwasseranreicherung	69
4.5.1	Standort GWA Tegel.....	69
4.5.2	Uferfiltration an den Standorten Wannsee und Tegeler See.....	70
4.5.3	Versickerungsbecken Stolpe	72
4.6	Trinkwasseraufbereitung im WW Stolpe	76
4.6.1	Bilanzierung der Arzneimittelentfernung im Wasserwerk Stolpe	77
4.6.2	Versuchsfilteranlage und Variation der Filtergeschwindigkeit.....	77
4.7	Untersuchungsstandorte und Probenahme zur Bestimmung der estrogenen Steroide	79
4.7.1	Klärwerke in Berlin und Umland	79
4.7.2	Membranbelebungsanlage.....	80
4.7.3	Oberflächenwasseraufbereitung Tegel	80
4.7.4	Uferfiltration und Grundwasseranreicherung	80
5	Ergebnisse der Arzneimittelrückstände	81
5.1	Sorptionsverhalten der Arzneistoffe	81
5.2	Batchversuche zum Abbau von Phenazonderivaten.....	82
5.2.1	Dimethylaminophenazon (DMAA).....	82
5.2.2	Phenazon.....	83
5.2.2.1	Phenazon in Grund- und Reinwasser	85
5.2.2.2	Phenazonabbau in den Wasserwerken Stolpe und Kaulsdorf	86
5.2.3	Metamizol.....	89
5.2.4	AMDOPH.....	90

5.2.5	DP.....	90
5.2.6	AAA, FAA und AMPH.....	91
5.2.7	Zusammenfassung der Batchversuche	93
5.3	Abwasserbehandlung	94
5.3.1	Klärwerke in Berlin und Umland	95
5.3.2	Vergleich der konventionellen Abwasserbehandlung mit Membranbelebungsanlagen.....	98
5.3.2.1	Ergebnis DOC	98
5.3.2.2	Ergebnisse der Arzneimittelrückstände	98
5.4	Oberflächenwasseraufbereitung Tegel	105
5.4.1	Entfernung von Arzneimittelrückständen durch die OWA Tegel.....	105
5.4.2	Bestätigung des Arzneimittelabbaus durch Batchversuche	107
5.5	Uferfiltration und Grundwasseranreicherung	111
5.5.1	Standort GWA Tegel.....	111
5.5.2	Uferfiltration an den Standorten Wannsee und Tegeler See	121
5.5.3	Versickerungsbecken Stolpe	127
5.5.3.1	Phenazon.....	130
5.5.3.2	AMPH.....	131
5.5.3.3	DMAA.....	133
5.5.3.4	DP.....	134
5.5.3.5	AMDOPH.....	136
5.5.3.6	Ausblick	137
5.6	Trinkwasseraufbereitung des Wasserwerkes Stolpe	137
5.6.1	Bilanzierung der Arzneimittelentfernung im Wasserwerk Stolpe	138
5.6.2	Variation der Filtrationsgeschwindigkeit des Versuchsfilter	142
5.7	Diskussion der Ergebnisse der polaren Arzneimittelrückstände.....	145
6	Ergebnisse der estrogenen Steroide	149
6.1	Klärwerke in Berlin und Umland	149
6.2	Membranbelebungsanlage.....	152
6.3	Oberflächenwasseraufbereitung Tegel	155
6.4	Uferfiltration und Grundwasseranreicherung	156
7	Zusammenfassung	157
8	Literatur.....	160
9	Anhang.....	185

Abbildungsverzeichnis :

Abb. 1	Mögliche Eintragsquellen von Human- und Tierpharmaka in die Umwelt (aus Heberer et al., 2004).....	5
Abb. 2	Allgemeine Strukturformel der Pyrazolone.....	7
Abb. 3	Strukturformeln von Phenazon, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon (DMAA) und Metamizol	7
Abb. 4	Metaboliten des Phenazons : 4-Hydroxyphenazon und 3-Hydroxymethylantipyrin.....	9
Abb. 5	Hauptmetabolit des Propyphenazons : N-Desmethylpropyphenazon	9
Abb. 6	Zwischenstufen des DMAA-Metabolismus : 4-Methylaminoantipyrin und 4-Aminoantipyrin (AA).....	10
Abb. 7	Schematische Darstellung der Biotransformation von Metamizol-Na zu MAA, FAA, AA und AAA.....	10
Abb. 8	Strukturformeln von DMAA und dem Oxidationsprodukt AMDOPH	11
Abb. 9	Strukturformel von 1-Acetyl-1-methyl-2-phenyl-hydrazid (AMPH)	11
Abb. 10	Der Abbauweg von Phenazon in pyrazonabbauenden Bakterien (Saubert et al., 1977)	13
Abb. 11	Metabolit des Propyphenazons : 4-Isopropyl-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon (PDP) 14	
Abb. 12	Metabolit des Dimethylaminophenazons : 4-Dimethylamino-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon	14
Abb. 13	Strukturformel von Carbamazepin.....	15
Abb. 14	Strukturformeln von Ethinylestradiol, Estron und Estradiol.....	17
Abb. 15	Schema einer Elektrospray-Ionenquelle	28
Abb. 16	Schema eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers.....	31
Abb. 17	Reaktionsgleichung der in situ Derivatisierung von Pyrazolonen mit Essigsäureanhydrid. 39	
Abb. 18	Reaktionsgleichung der in situ Derivatisierung von AA mit Essigsäureanhydrid.....	40
Abb. 19	SRM-Chromatogramme der Analyten und des Surrogates einer Grundwasserprobe	44
Abb. 20	LC/MSMS-SRM-Chromatogramme der drei Analyten und der Surrogates in einer Zulaufprobe des Klärwerkes Ruhleben; Konzentrationen : Estron (157 ng/l), Ethinylestradiol (14 ng/l), 17 β -Estradiol (8 ng/l) und 17 α -Estradiol (5 ng/l)	55
Abb. 21	Schematische Darstellung der Pilotanlagen PP1 und PP2 mit den Konfigurationen der vor- und nachgeschalteten Denitrifikation; Schlammrückführung in [%]	66
Abb. 22	Schematischer Aufbau der Tansekte an der GWA Tegel (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann).....	70
Abb. 23	Schematischer Aufbau der Tansekte 2 Beelitzhof (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann).....	71
Abb. 24	Schematischer Aufbau der Tansekte am Tegeler See (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann).....	71
Abb. 25	Brunnengalerie Nord des Wasserwerkes Stolpe (BWB, 1999).....	73
Abb. 26	Lageplan Sickerbecken Stolpe.....	74
Abb. 27	Foto des Sickerbeckens Stolpe mit Austritt des geförderten Grundwassers über die Tulpe 75	
Abb. 28	Trinkwasseraufarbeitungsschema des WW Stolpe (nach BWB, 1999).....	76
Abb. 29	Skizze eines Schnellfilters im Wasserwerk Stolpe (Joeckel, 2003)	77

Abb. 30	Versuchsfilter und Überstaurohr des Versuchsfilters im Wasserwerk Stolpe (Joeckel, 2002) 78	
Abb. 31	Skizze des Versuchsfilters (nicht maßstäblich).....	79
Abb. 32	Batchversuch zum Abbau von Dimethylaminophenazon mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe (22.11.2001)	83
Abb. 33	Batchversuch zum Abbau von Phenazon mit inaktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002.....	84
Abb. 34	Batchversuch zum Abbau von Phenazon mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002.....	84
Abb. 35	Konzentrationsverlauf von Phenazon und DP in Batchversuchen mit Roh- und Reinwasser aus Stolpe und destilliertem Wasser nach Dotierung von etwa 100 µg/l Phenazon.....	85
Abb. 36	Stoffmengenkonzentration von Phenazon und DP in Batchversuchen mit Roh- und Reinwasser aus Stolpe und destilliertem Wasser; Dotierung von etwa 550 nmol/l Phenazon 86	
Abb. 37	Phenazonkonzentration der verschiedenen Batchansätze über den Versuchszeitraum von sechs Tagen	87
Abb. 38	DP-Konzentration der verschiedenen Versuchsansätze mit Phenazondotierung über den Versuchszeitraum von sechs Tagen	88
Abb. 39	Batchversuch zum Abbau von Metamizol mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 12.03.2002.....	89
Abb. 40	Batchversuch zum Abbau von AMDOPH mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 15.03.2002.....	90
Abb. 41	Batchversuch zum Abbau von DP mit aktivem und inaktiviertem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002.....	91
Abb. 42	Batchversuch zum Abbau von AAA mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004	92
Abb. 43	Batchversuch zum Abbau von FAA mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004	92
Abb. 44	Batchversuch zum Abbau von AMPH mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004	93
Abb. 45	Vereinfachte Übersicht der mittels Batchversuche ermittelten Abbauege von DMAA und Phenazon im WW Stolpe.....	94
Abb. 46	Konzentrationen der Arzneimittelrückstände AAA, FAA und Carbamazepin in behandeltem und unbehandeltem Abwasser in sechs Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 08.05.2002-11.06.2003	95
Abb. 47	Konzentrationen der Arzneimittelrückstände AMDOPH, Phenazon, Propyphenazon und AMPH in behandeltem und unbehandeltem Abwasser in sechs Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 08.05.2002-11.06.2003.....	96
Abb. 48	Konzentrationen der im VEB Pharmazeutisches Werk Oranienburg produzierten Arzneimittel Phenazon, Propyphenazon und DMAA in den sechs separaten Rohwasserzuläufen des Klärwerkes Wansdorf; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 16.12.2002.....	97
Abb. 49	Mittlere Carbamazepinkonzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16	99
Abb. 50	Mittlere AMDOPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16	99
Abb. 51	Mittlere AAA-konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16 100	

Abb. 52	Mittlere Entfernung von AAA im Ablauf des Klärwerks Ruhleben (KW) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2) und Temperatur in der Pilotanlage 1.....	101
Abb. 53	Mittlere Phenazon-, Propyphenazon- und FAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16.....	102
Abb. 54	Mittlere Phenazonentfernung im Ablauf des Klärwerks Ruhleben (KW) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2) und Schlammalter (SA) der Pilotanlagen.....	103
Abb. 55	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen der OWA Tegel (AMDOPH, Carbamazepin; AAA und FAA); n=13; 23.09.2001-18.08.2002.....	106
Abb. 56	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen der OWA Tegel (Phenazon, DP, Propyphenazon und AMPH); n=13; 23.09.2001-18.08.2002.....	106
Abb. 57	Konzentrationen von AMDOPH und Carbamazepin in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel.....	108
Abb. 58	Konzentrationen von Phenazon und Propyphenazon in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel.....	108
Abb. 59	Konzentrationen von DP und PDP in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel.....	109
Abb. 60	Konzentrationen von AAA, FAA und AMPH in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel.....	110
Abb. 61	Ausgewählte Messstellen der Tansekte an der GWA Tegel (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin)	112
Abb. 62	AAA- und Phenazonkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24.....	113
Abb. 63	FAA- und Propyphenazonkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24.....	114
Abb. 64	AMDOPH- und Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24.....	114
Abb. 65	Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken und den flachen Messstellen.....	116
Abb. 66	Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20.....	117
Abb. 67	AMDOPH-Konzentration im Zulauf zum Sickerbecken und den flachen Messstellen.....	117
Abb. 68	AMDOPH-Konzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20.....	118
Abb. 69	AMDOPH-Konzentration im Brunnen 20 und den landseitigen Messstellen TEG370OP (flach) und TEG370UP (tief).....	119
Abb. 70	DP-Konzentration im Brunnen 20 und den landseitigen Messstellen TEG370OP (flach) und TEG370UP (tief)	119
Abb. 71	Mittlere Carbamazepinkonzentration über die Transsekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n = 11; 20.01.2003-22.11.2003	121
Abb. 72	Mittlere Phenazonkonzentration über die Transsekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n = 11; 20.01.2003-22.11.2003	122
Abb. 73	Mittlere DP-Konzentration über die Transsekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n = 11; 20.01.2003-22.11.2003	123
Abb. 74	Ausgewählte tiefe Messstellen der Tansekte Tegeler See (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin)	124
Abb. 75	Phenazonkonzentration im Tegeler See, den tiefen Messstellen und Brunnen 13	124
Abb. 76	DP-Konzentration im Tegeler See, den tiefen Messstellen und Brunnen 13.....	125

Abb. 77	Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20.....	126
Abb. 78	Förderleistung und Konzentrationsverlauf von Phenazon im Brunnen 1 Stolpe Nord.....	127
Abb. 79	Anstromkonzentration (Phenazon) in den Messtellen STO 269 OP und STO 269 UP	128
Abb. 80	Phenazonkonzentrationen in den Messtellen STO 096, STO 270 und STO 271 sowie dem Brunnen 1	129
Abb. 81	Phenazonkonzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271	130
Abb. 82	Phenazonkonzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens	131
Abb. 83	AMPH-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271	132
Abb. 84	AMPH-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens	132
Abb. 85	DMAA-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271	133
Abb. 86	DMAA-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens	134
Abb. 87	DP-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271	135
Abb. 88	DP-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens	135
Abb. 89	AMDOPH-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271	136
Abb. 90	AMDOPH-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens	137
Abb. 91	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AMDOPH im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;.....	139
Abb. 92	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von Phenazon und DP im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003	140
Abb. 93	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von Propyphenazon und PDP im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003	140
Abb. 94	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AAA und FAA im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;.....	141
Abb. 95	Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AMPH und DMAA im Trinkwasserwerk Stolpe; n=99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;	142
Abb. 96	Mittlere DP-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters, berechnete DP-Gesamtkonzentration (inklusive aus Phenazon gebildetem DP) sowie prozentualer Abbau von DP bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n=6-11	144
Abb. 97	Ethinylestradiolkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003.....	150
Abb. 98	Estronkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003.....	151
Abb. 99	Estradiolkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003.....	151
Abb. 100	Mittlere Konzentrationen von Estron (logarithmisch), 17 β -Estradiol (logarithmisch) und 17 α -Ethinylestradiol im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-14	153

Tabellenverzeichnis :

Tabelle 1	Handelsbezeichnungen bzw. Trivialnamen der Pyrazolonderivate	8
Tabelle 2	Namen und Strukturformeln der polaren Arzneimittelrückstände	38
Tabelle 3	Wiederfindungen der Festphasenextraktion [%]; n=6	41
Tabelle 4	Retentionszeiten, Precursor- und Produktionen sowie MRM-Bedingungen für die LC/MSMS Messung.....	43
Tabelle 5	Korrelationskoeffizient der Kalibrierung (0,02 bis 10 µg/l) und Bestimmungsgrenze der Gesamtmethode	45
Tabelle 6	Wiederfindung* und relative Standardabweichung (RSD) aller Analyten in den zu untersuchenden Probenmatrices; [%]	46
Tabelle 7	Namen und Strukturformeln der estrogenen Steroide	48
Tabelle 8	Zusammensetzung der mobilen Phase zur Steroidbestimmung	50
Tabelle 9	Retentionszeiten, Precursorionen, Produktionen und MRM-Bedingungen für die LC/MSMS Messung.....	51
Tabelle 10	Fragmentierungsvorschlag der estrogenen Steroide	53
Tabelle 11	Bestimmungsgrenzen der Gesamtmethode für verschiedene Probenmatrices; [ng/l].....	54
Tabelle 12	Wiederfindung* und relative Standardabweichung (RSD) aller Estrogene in den zu untersuchenden Probenmatrices; alle Angaben in [%]	55
Tabelle 13	Übersicht der verschiedenen Versuchslösungen.....	63
Tabelle 14	Messstellen zur Beobachtung der Infiltration des Versickerungsbeckens Stolpe und Tiefe der Verfilterung	75
Tabelle 15	Mittlere Entfernung der Phenazonderivate über den gesamten Untersuchungszeitraum im Klärwerk Ruhleben (KW) sowie den Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=121; 11.01.2002-29.08.2003	104
Tabelle 16	Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie mittlere Entfernung der Arzneimittelrückstände durch die OWA Tegel; n=13; 23.09.2001-18.08.2002.....	107
Tabelle 17	Mediankonzentrationen [µg/l], Häufigkeit der Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze (LOQ) und mittlere prozentuale Entfernung der polaren Arzneimittelrückstände; n=99 ...	138
Tabelle 18	Mittlere Phenazonkonzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters sowie berechnete DP-Konzentrationen (gebildet aus Phenazonabbau) bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n = 6-11; 20.03.-14.05.2003; Konzentrationen in µg/l	143
Tabelle 19	Mittlere DP-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters sowie berechnete DP-Gesamtkonzentration (inklusive aus Phenazon gebildetem DP) und Abbau von DP bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n = 6-11; 20.03.-14.05.2003; Konzentrationen in µg/l.....	144
Tabelle 20	Entfernung der estrogenen Steroide durch die Abwasserbehandlung in Ruhleben und mittels Membranbelebungsanlagen	154
Tabelle 21	Konzentrationen der estrogenen Steroide im Zu- und Ablauf der OWA-Tegel; 12.07.-16.08.02; n=5.....	155
Tabelle 22	Mittlere Estrogenkonzentrationen der Transekte Tegeler See und der GWA in Tegel; n=2-4; alle Werte in [ng/l].....	156

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Wasser ist das wichtigste Lebensmittel und Grundvoraussetzung jeglichen Lebens. Obwohl es weniger als ein Prozent der Gesamtmasse der Erde ausmacht, bedeckt es 70 % ihrer Oberfläche und ist bedeutender Lebensraum und Energieträger. Wassernutzung und Industrialisierung sind eng an die Verfügbarkeit geeigneter Wasservorkommen geknüpft. Nur nachhaltiger Gewässerschutz kann auch in Zukunft eine ausreichende Menge und Qualität dieser bedeutenden Ressource gewährleisten.

Der Schutz des Trinkwassers als Nahrungsmittel ist von besonderer Bedeutung. Ihm wird u.a. in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) Rechnung getragen. In der TrinkwV werden unter anderem die Beschaffenheit und Aufbereitung des Trinkwassers sowie die Pflichten des Unternehmers oder sonstigen Inhabers einer Wasserversorgungsanlage geregelt. Zudem sind anzuwendende Untersuchungsverfahren und Grenzwerte ausgewählter chemischer Stoffe aufgeführt. In Deutschland werden Oberflächen- und Grundwässer zur Trinkwassergewinnung genutzt, deren Qualität vielfältig anthropogen beeinflusst sein kann (Landwirtschaft, Abwassereintrag, Altlasten). Der Trinkwasserbedarf in Berlin wird ausschließlich durch Grundwasser gedeckt, dessen Bestände durch Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung gesichert werden (Ziegler, 2001). Im Ballungszentrum Berlin wird das Oberflächenwasser durch Klarwasser der sechs Klärwerke im Einzugsgebiet beeinflusst und der Eintrag persistenter abwasserbürtiger Verbindungen in das Trinkwasser scheint somit möglich.

Bis vor wenigen Jahren wurden vornehmlich bewusst in die Umwelt applizierte oder bioakkumulierende Substanzen auf ihr Verhalten in der aquatischen Umwelt untersucht. Arzneimittelrückstände sind neben Industriechemikalien sowie Pflanzenschutz- und Behandlungsmitteln ebenfalls umweltrelevante organische Verbindungen, die in größeren Mengen produziert und angewendet werden (Daughton und Ternes., 1999; Ariese et al., 2001; Eljarrat & Barcelo., 2003). Der Eintrag der Arzneimittelrückstände in die aquatische Umwelt geschieht u.a. nach dem bestimmungsgemäßen Gebrauch von Humanpharmaka mit den menschlichen Ausscheidungen in das kommunale Abwasser. Bei unzureichendem Rückhalt in den Kläranlagen gelangen die Rückstände mit dem Klarwasser in die angrenzenden Vorfluter. Neben den Einträgen die aus der Anwendung von Pharmaka herrühren, können Industrieabwässer von Arzneimittelproduzenten zu einem lokal begrenzten Eintrag in die Oberflächengewässer führen (Heberer, 2002e).

Obwohl sich in der jüngsten Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen auf das Vorkommen und den Verbleib von Arzneimittlrückständen fokussierten, besteht erheblicher Bedarf zur Aufklärung des Abbauverhaltens und der Bildung von Metaboliten unter Umweltbedingungen und in Wasserbehandlungsanlagen. Gerade die im Tonnenbereich in Deutschland eingesetzten Human- und Tierarzneimittel blieben bislang in bezug auf ihre Metabolisierung bei der Trink-, Oberflächen- und Abwasserbehandlung weitgehend unbeachtet. Der Entfernung der Arzneimittlrückstände während dieser Prozesse kommt beim Ressourcenschutz des Trinkwassers, besonders in Ballungszentren wie Berlin, besondere Bedeutung zu.

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Untersuchung des Abbauverhaltens von Arzneimittlrückständen, welche derzeit durch kommunales Abwasser sowie in der Vergangenheit durch Produktionsabwässer von Arzneimittelproduzenten in die aquatische Umwelt eingetragen werden und wurden. Zu den abwasserbürtigen Substanzen gehören unter anderem das Antiepileptikum Carbamazepin (Heberer, 2002e) sowie Metaboliten des Metamizols (Schmidt & Brockmeyer, 2002). Durch die unsachgemäße Entsorgung von Industrieabwässern gelangten insbesondere Phenazonderivate in den Berliner Wasserkreislauf. Der Eintrag von Phenazon, Propyphenazon und Dimethylaminophenazon (DMAA) in die Oberhavel ist auf die jahrzehntelange Abgabe von belastetem Produktionsabwasser des ehemaligen *VEB Chemisch-Pharmazeutisches Werk Oranienburg* zurückzuführen (Zühlke, 2001). Auf Grund der schon damals betriebenen Uferfiltration von Havelwasser gelangten die Arzneimittlrückstände in die Grundwasserleiter. In einigen Wasserwerksbrunnen wurden Gehalte dieser Arzneistoffe bis in den µg/l-Bereich festgestellt (BWB, 2000).

Neben der Untersuchung des Verhaltens/Abbaus dieser drei Verbindungen während unterschiedlicher Wasserbehandlungsverfahren soll intensiv auf die mögliche Bildung von Metaboliten eingegangen werden. Die Arbeit fokussiert hier vor allem auf kostengünstige und nachhaltige Prozesse zur Abreicherung der Arzneimittel und deren Metaboliten, wie z. B. Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung. Der Schwerpunkt der Untersuchungen betrifft die Trinkwasseraufbereitung des durch die Produktionsabwässer belasteten Grundwassers. Nach erfolgreicher Validierung der zu entwickelnden Analysenmethode zur selektiven und sensitiven Bestimmung der Arzneimittel mit Phenazonstruktur und relevanter Metaboliten sollen sämtliche in Berlin eingesetzten Verfahren zur Trink-, Oberflächen- und Abwasserbehandlung untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit betrifft die Entwicklung einer möglichst empfindlichen Analysenmethode zur Bestimmung estrogener Steroide. Das natürliche Follikelhormon 17β -Estradiol, sein Hauptmetabolit Estron und das in oralen Kontrazeptiva enthaltene synthetische 17α -Ethinylestradiol gelangen ebenfalls mit dem kommunalen Abwasser in den Wasserkreislauf. Diese Steroidhormone sind auf Grund ihres hohen endokrinen Potenzials von besonderer ökotoxikologischer Bedeutung. Die äußerst geringe endokrine Wirkschwelle von 0,1 ng/l (Ethinylestradiol, Routledge et al. 1998; Purdom et al. 1994) erfordert hier besonders niedrige Nachweisgrenzen. Zudem ist eine hohe Selektivität zur sicheren Identifizierung bei der Bestimmung dieser Verbindungen unerlässlich. Die Steroidhormone sollen in einem nur geringen Probenumfang in sämtlichen Kompartimenten des Berliner Wasserkreislaufes untersucht werden, um einen Überblick über die auftretenden Konzentrationsverhältnisse zu gewinnen. Die Analysenmethode beschränkt sich auf wässrige Proben, die Bilanzierung des Verbleibs der Estrogene, z. B. im Klärschlamm, wird nicht angestrebt.

Beide Bestimmungsmethoden sollen zur Routineanalytik der jeweiligen Verbindungsklassen geeignet sein und nach Abschluss der Arbeit im Trinkwasser- und Umweltlabor der Berliner Wasserbetriebe fortgeführt werden. Hierbei ist ein geringer zeitlicher und personeller Aufwand anzustreben.

2 Grundlagen

2.1 Arzneimittelrückstände und estrogene Steroide

2.1.1 Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt

Der Eintrag von Pharmaka in die aquatische Umwelt kann auf vielfältigen Wegen erfolgen. Abbildung 1 zeigt die vermuteten Haupteintragspfade von Arzneimittelrückständen (Heberer, 2002a). Verabreichte Arzneimittel werden entweder in ihrer ursprünglichen Form oder nach Metabolisierung im menschlichen oder tierischen Organismus ausgeschieden. Die als Biotransformation bezeichnete Umwandlung der Wirkstoffe erfolgt vornehmlich in der Leber und wird in die Reaktionsphasen 1 und 2 unterteilt. Die Phase 1 umfasst die oxidativen, reduktiven und/oder hydrolytischen Reaktionen, während in der 2. Phase die Konjugation erfolgt. Diese führen zu besser wasserlöslichen Verbindungen, welche leichter ausgeschieden werden können (Mutschler et al., 2001; Forth et al., 1996). Die Pharmakarückstände gelangen deshalb, oftmals in Form von Konjugaten wie Sulfonaten oder Glucoroniden, mit dem Urin oder Faeces ins kommunale Abwasser. In den Kläranlagen und/oder auf dem Weg dorthin können einige Konjugate wieder gespalten werden und es resultieren die ursprünglichen Arzneimittelwirkstoffe (Ternes, 1998). Werden die Verbindungen durch die Abwasserklärung nicht entfernt, erreichen sie die Vorfluter (Oberflächengewässer). Influyente Bedingungen, wie sie z. B. bei der Uferfiltration gegeben sind, können zum Eintrag der Rückstände in das Grundwasser führen. Nicht verwendete Medikamente, welche über den Hausmüll entsorgt werden, spielen eine eher untergeordnete Rolle bei der Belastung der aquatischen Umwelt, während der Eintrag durch Mülldeponien für starke Kontaminationen des Grundwassers verantwortlich sein kann (Heberer, 2002e).

In Produktionseinrichtungen von pharmazeutischen Präparaten kann es unter Umständen ebenfalls zum punktuellen Eintrag von Arzneimitteln kommen (Reddersen et al., 2002). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Analgetika mit Phenazonstruktur ist dieser Eintragspfad von entscheidender Bedeutung. Die Einleitung von Produktionsabwässern kann zu einer enormen Schadstoffkonzentration im Oberflächenwasser führen und dessen Infiltration kann zur Kontamination des Grundwasserleiters führen.

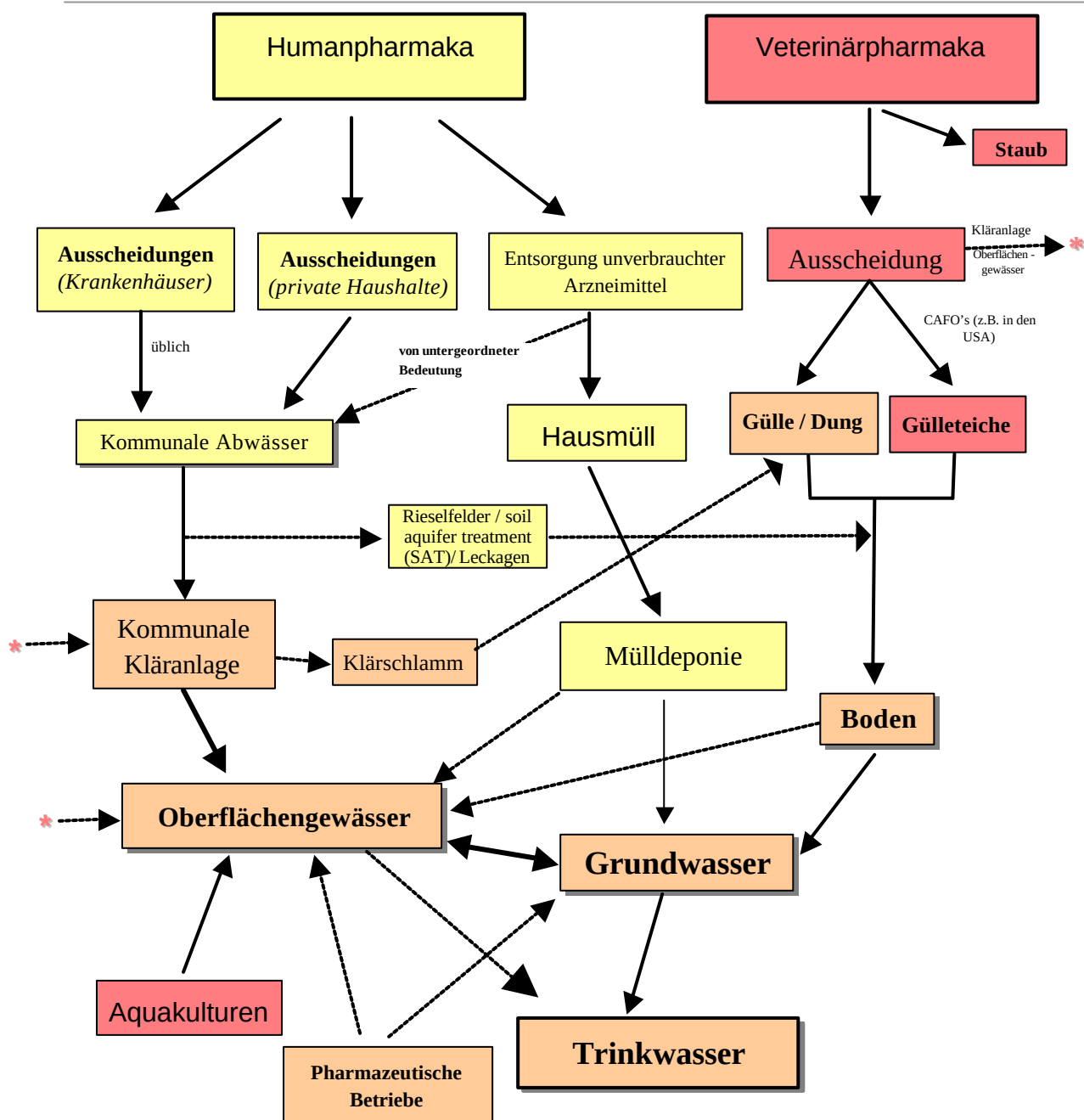


Abb. 1 Mögliche Eintragsquellen von Human- und Tierpharmaka in die Umwelt (aus Heberer et al., 2004)

Anfang der 90er Jahre wurde erstmals eine aus Medikamenten stammende organische Verbindung in Spurenkonzentrationen im Berliner Trinkwasser gefunden (Heberer & Stan, 1996). Es handelte sich um Clofibrinsäure, einem Metaboliten blutfettsenkender Medikamente. Positive Clofibrinsäurebefunde korrelierten gut mit den jeweiligen Anteilen an Uferfiltrat oder künstlicher Grundwasseranreicherung an der Trinkwassergewinnung. Der Ursprung der Substanzen scheint somit in den Oberflächengewässern zu liegen, in welche Klarwasser kommunaler Klärwerke eingeleitet wird (Stan & Heberer, 1997; Heberer & Stan, 1998; Heberer et al., 2001b; Heberer, 2002a,b). Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass die Belastung des aquatischen Systems durch Arzneimittelrückstände kein lokales oder

nationales Problem ist (Halling-Sorensen et al., 1998; Ternes, 1998; Daughton & Ternes, 1999; Heberer et al., 2001b) und dass die Konzentrationen im kommunalen Abwasser den µg/l-Bereich erreichen können (Stan & Heberer, 1997; Halling-Sorensen et al., 1998; Heberer & Stan, 1998; Heberer et al., 2001b; Daughton & Ternes, 1999; Möhle et al., 1999; Heberer, 2002a,b). Die hohe Polarität und Persistenz einer Vielzahl dieser Verbindungen kann zum Übergang in die Grundwasserleiter führen (Heberer & Stan, 1998; Brauch et al., 2000; Heberer et al., 2001b, 2002a; Sacher et al., 2001; Ternes, 2001b; Heberer, 2002b). Gerade in urbanen Ballungszentren wie Berlin besteht auf Grund des hohen Abwasseraufkommens die Möglichkeit, dass diese Rückstände über die häufig zur Trinkwassergewinnung verwendete Uferfiltration bzw. künstlichen Grundwasseranreicherung bis ins Trinkwasser gelangen (Ternes, 2001b; Heberer, 2002a, b). In den letzten Jahren zeigten zahlreiche, weltweit durchgeführte Untersuchungen, dass die Kontamination mit Arzneimittelrückständen sowohl für Oberflächen- als auch für Grundwässer bedeutsam ist (Halling-Sorensen et al., 1998; Daughton & Ternes, 1999; Jorgensen & Halling-Sorensen, 2000; Jones et al., 2001; Kümmerer, 2001; Heberer, 2002a; Kolpin et al., 2002).

Zum Abbauverhalten von Arzneimittelrückständen in der Umwelt ist bisher nur wenig bekannt. Die meisten Untersuchungen basieren auf Testsystemen im Labormaßstab. So wurde die Bioabbaubarkeit von iodierten Röntgenkontrastmitteln in Oberflächenwasser- und Abwassertestsystemen gezeigt (Kalsch, 1999), während ausgewählte antibiotische Wirkstoffe (Ciprofloxacin, Ofloxacin und Metranidazole) im Abwassertestsystem nicht abgebaut werden (Kümmerer et al., 2000). Ibuprofen und zwei Metaboliten des Ibuprofens werden in Oberflächenwasserbiofilm-Reaktoren abgebaut, wohingegen sich Clofibrinsäure durch Persistenz auszeichnet (Winkler et al., 2001). Sämtliche Laborversuche können, trotz Anwendung von Normvorschriften, in der Umwelt ablaufende Prozesse jedoch nur bedingt nachstellen. Die Untersuchung von Feldstandorten und realen Wasserbehandlungsanlagen bieten den Vorteil, dass hier sämtliche Versuchsparameter den tatsächlich ablaufenden Bedingungen entsprechen.

2.1.2 Polare Arzneimittel

2.1.2.1 Pyrazolone

2.1.2.1.1 Eigenschaften, Struktur und Wirkung der Pyrazolone

Die Pyrazolone zeichnen sich durch ihre Fünfringstruktur mit zwei benachbarte Stickstoff-Heteroatome aus (Abbildung 2). Das zyklische System ist in 4,5-Position ungesättigt und besitzt am Kohlenstoffatom in Position 3 eine Carbonylfunktion.

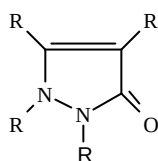


Abb. 2 Allgemeine Strukturformel der Pyrazolone

Phenazone sind Pyrazolone, die mit je einer Methylgruppe in den Positionen 1 und 5 und mit einem Phenylring am Stickstoffatom 2 substituiert sind. Sie unterscheiden sich ausschließlich durch den Substituenten in der Position 4. Die als Arzneimittel eingesetzten Pyrazolonderivate Phenazon, Propyphenazon, Metamizol und Dimethylaminophenazon (DMAA) sind nachfolgend mit ihren Strukturformeln aufgeführt (Abbildung 3). In Tabelle 1 sind einige Handelsbezeichnungen für die genannten Arzneistoffe aufgelistet.

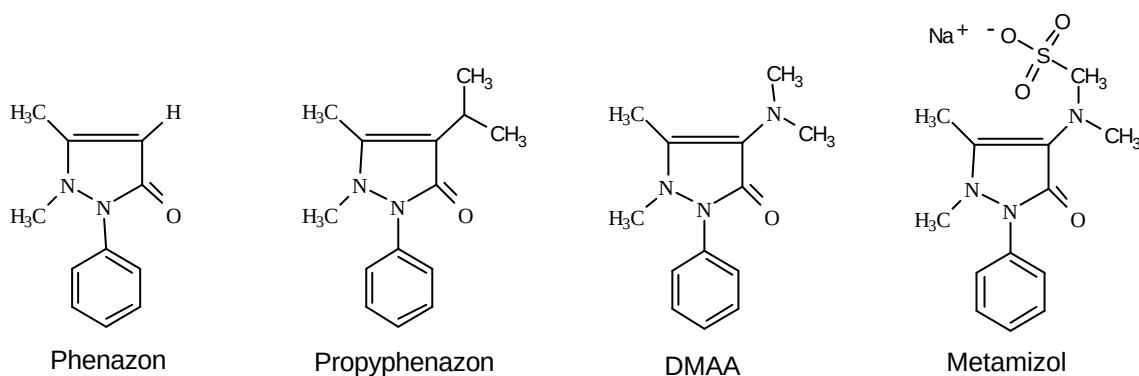


Abb. 3 Strukturformeln von Phenazon, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon (DMAA) und Metamizol

Tabelle 1 Handelsbezeichnungen bzw. Trivialnamen der Pyrazolonderivate

Pyrazolonderivat	Handelsbezeichnung bzw. Trivialname
Phenazon	Antipyrin®, SpaltN®
Propyphenazon	Saridon Neu®, Eufibron®, Demex®
Metamizol	Novalgin® , Analgin®
Dimethylaminophenazon	Aminophenazon, Amidopyrin, Pyramidon®

Die Vertreter dieser Gruppe wirken gut analgetisch und antipyretisch, aber nur gering antiphlogistisch. Außerdem besitzen sie eine spasmolytische Wirkung auf die glatte Muskulatur. Die Wirkung von Metamizol, Phenazon und Propyphenazon auf das nozizeptive System beruht hauptsächlich auf der Hemmung der Prostaglandinsynthese. Die drei Substanzen sind in der Lage die Blut-Hirn-Schranke zu überschreiten. Metamizol besitzt zudem deutlich krampflösende Eigenschaften (M-WW, 2004a, 2004b, 2004c).

Pharmakokinetisch zeigt sich, dass die maximale Plasmakonzentration 1–2 Stunden nach oraler Anwendung erreicht wird. Propyphenazon wird in der Leber zu Metaboliten umgewandelt, welche ebenfalls wirksam sind. Die Plasmahalbwertszeit von Phenazon beträgt etwa 12 Stunden, die von Propyphenazon 1–2 Stunden (Borchert et al., 1983; Beyer, 1981). Aufgrund ihres Nebenwirkungsspektrums werden einige Pyrazolone nur eingeschränkt angewandt oder sind bereits verboten. Zu den schwerwiegendsten Nebenwirkungen zählt die Schädigung des blutbildenden Systems (Agranulocytose, Forth et al., 1996). DMAA wurde 1978 wegen der möglichen Bildung des stark kanzerogenen N-Nitrosodimethylamins aus dem Handel genommen.

Metamizol, Phenazon und Propyphenazon sind zur Zeit in der Roten Liste enthalten (Rote Liste, 2004). Während Metamizol verschreibungspflichtig ist, sind Phenazon und Propyphenazon nur apothekenpflichtig und somit zur Selbstmedikation geeignet (M-WW, 2004a,b,c). Die Anwendung von Metamizol erfolgt bei akuten und chronischen Schmerzen sowie Tumorschmerzen. Auf Grund der krampflösenden Wirkung wird es zudem häufig bei kolikartigen Schmerzen und wegen seiner antipyretischen Eigenschaften bei hohem Fieber eingesetzt. Der Einsatzbereich von Phenazon und Propyphenazon liegt vornehmlich im Bereich von Zahn- und Kopfschmerzen. Sie sind besonders häufig in schmerzlindernden Kombinationspräparaten zusammen mit z.B. Koffein enthalten (Rote Liste, 2004; Forth et al., 1996; M-WW, 2004a,b,c).

2.1.2.1.2 Metabolismus von Phenazonderivaten im humanen Organismus

Bei der Biotransformation von Phenazon und Propyphenazon stehen Phase-1-Oxidationsreaktionen im Vordergrund. Hauptmetaboliten des Phenazons sind 4-Hydroxyantipyrin und 3-Hydroxymethylantipyrin (Zietz et al., 1978, Böttcher et al., 1982, Eichelbaum et al., 1982, Böttcher et al., 1984). Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abbildung 4 gezeigt.

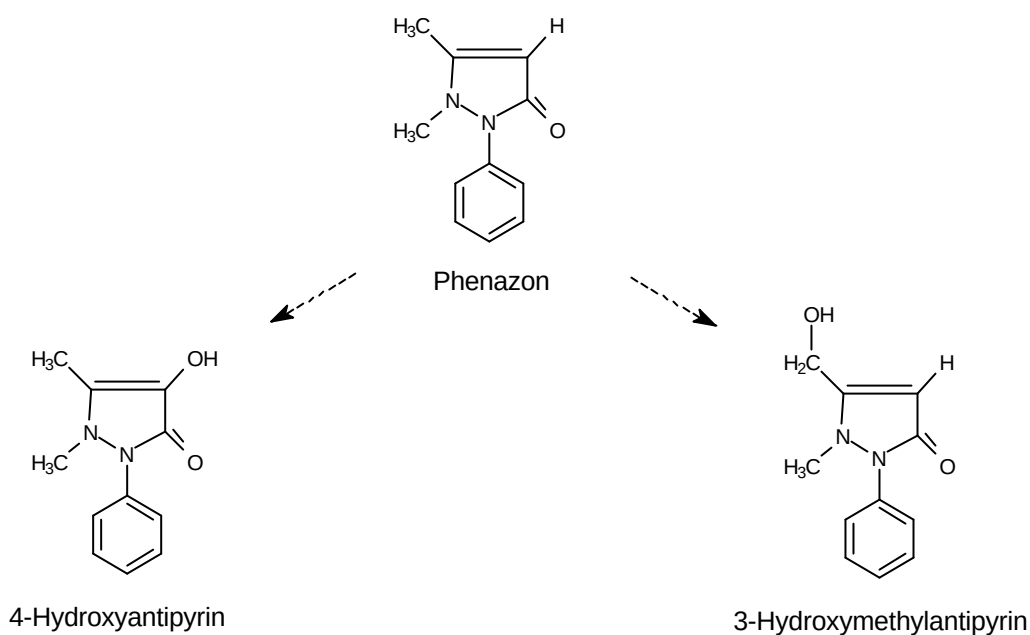


Abb. 4 Metaboliten des Phenazons : 4-Hydroxyphenazon und 3-Hydroxymethylantipyrin

Die Biotransformation von Propyphenazon führt zu etwa 80% zum N-Desmethylenolglucuronid, welches aus N-Desmethyl-Propyphenazon entsteht (Borchert et al., 1983) (Abbildung 5).

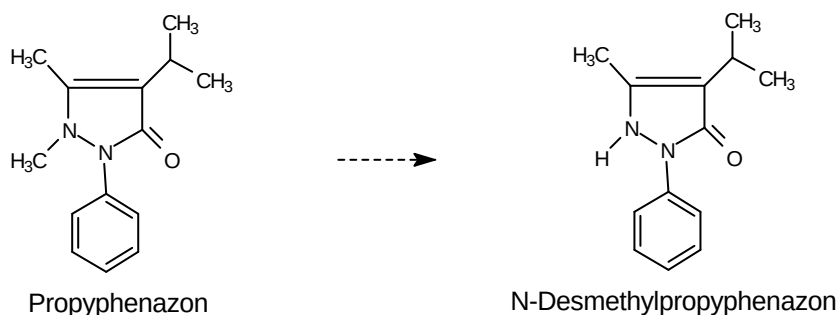


Abb. 5 Hauptmetabolit des Propyphenazons : N-Desmethylpropyphenazon

DMAA wird vorrangig demethyliert und anschließend acetyliert. Hierbei treten die Zwischenstufen 4-Methylaminoantipyrin und 4-Aminoantipyrin (AA) auf (Beyer, 1981).

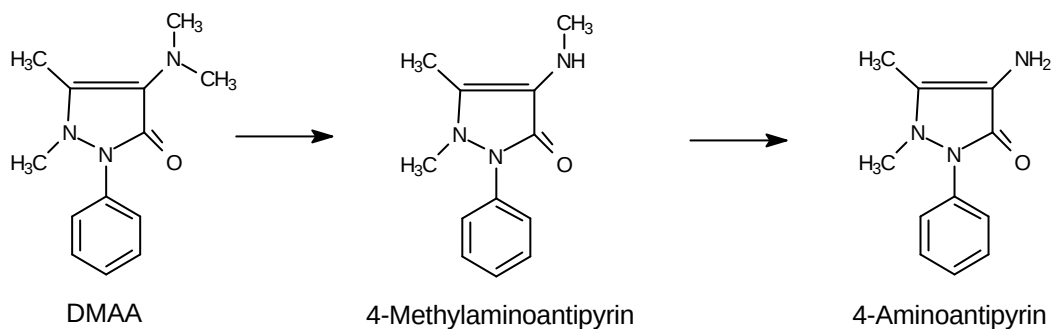


Abb. 6 Zwischenstufen des DMAA-Metabolismus : 4Methylaminoantipyrin und 4Aminoantipyrin (AA)

Die Metaboliten 4-Methylaminoantipyrin, Formylaminoantipyrin (FAA), AA und Acetylaminoantipyrin (AAA) wurden nach Applikation von Metamizol im menschlichen Plasma identifiziert (Beyer, 1990; Cohen et al., 1998; Carretero et al., 1995; BPI, 2001). Hier wurde eine schnelle Abreicherung des 4-Methylaminoantipyrins (MAA) und das Entstehen von FAA, AA und AAA nachgewiesen (Abbildung 7).

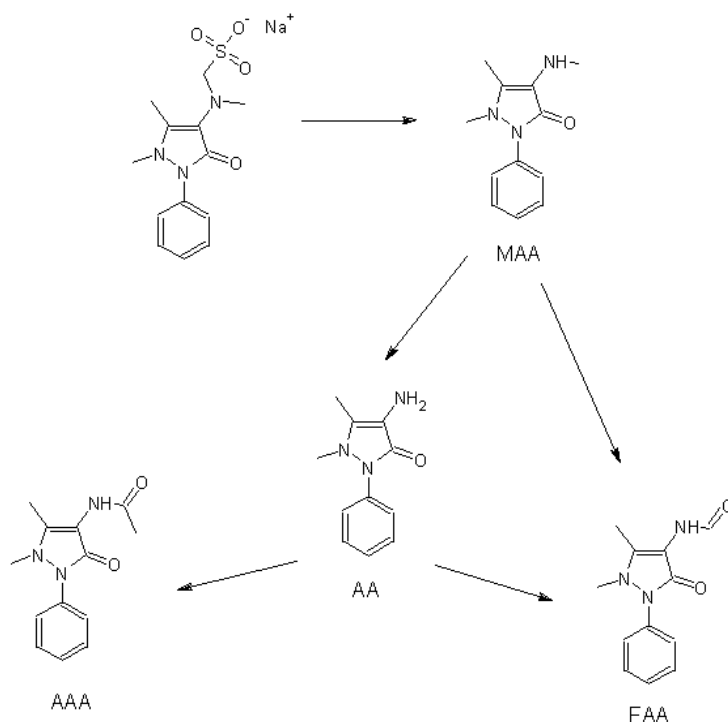


Abb. 7 Schematische Darstellung der Biotransformation von Metamizol-Na zu MAA, FAA, AA und AAA

2.1.2.1.3 Oxidationsverhalten der Aminophenazone

Es wurden bereits vielfältige Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Pyrazolonen unter verschiedenen Oxidationsbedingungen durchgeführt. (Weber et al., 1988; Duchstein et al., 1988). Zudem wurde der photochemische Abbau unter UV-Bestrahlung untersucht (Marciniec, 1984, 1985a,b). Beim Einwirken von Oxidationsmitteln oder UV-Licht in Gegenwart von Luftsauerstoff kommt es insbesondere bei 4-Aminopyrazolonen zur oxidativen Ringöffnung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 (Abbildung 8). Somit entsteht aus DMAA 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenyl-hydrazin (AMDOPH) (Pohloudek-Fabini et al., 1980; Duchstein et al., 1988; Marciniec, 1985b).

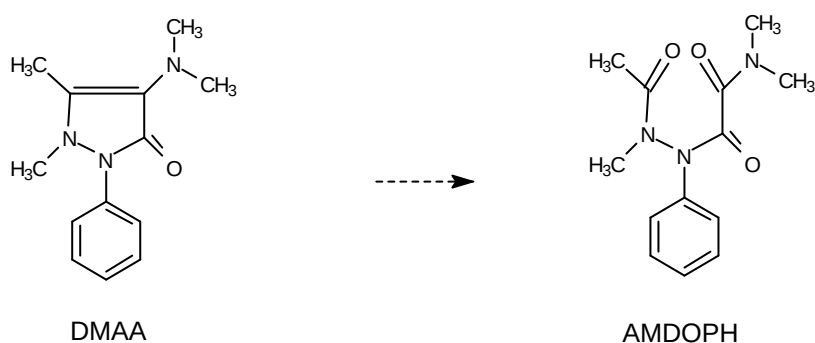


Abb. 8 Strukturformeln von DMAA und dem Oxidationsprodukt AMDOPH

Unter Einfluss von Natriummetaperiodat reagieren auch Phenazon und Propyphenazon zu den entsprechenden Hydraziden. Weiterhin wurde beobachtet, dass unter physiologischen und oxidativen Bedingungen durch Hydrolyse der Hydrazide 1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid (AMPH) entsteht (Pohloudek-Fabini et al., 1980).

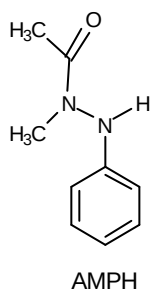


Abb. 9 Strukturformel von 1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid (AMPH)

Als weitere Oxidationsprodukte wurden unter anderem Bernsteinsäure[bis(1,1-methyl-2,2-phenyl)hydrazid-(1)] und Rubazonsäure erhalten (Pohloudek-Fabini & Gundermann, 1980).

Alle bisher im Säugetier nachgewiesenen Metaboliten sind am Heterozyklus der Phenazone verändert.

2.1.2.1.4 Dephenylierung von Phenazonderivaten durch Mikroorganismen

Bei Untersuchungen zum Abbau von Pyrazon, der Wirksubstanz des Herbizids Pyramin®, konnten aus Erdproben von verschiedenen Orten der Erde Bakterien isoliert werden, die mit Pyrazon als alleiniger Kohlenstoffquelle wachsen (Fröhner et al., 1970). Die Mehrzahl dieser Bakterienstämme ist auch in der Lage, Phenazon als einzige Kohlenstoffquelle zu verwerten (Sauber et al., 1977). Ein Stamm der pyrazonabbauenden Bakterien wurde in einem Phenazon-Mineralsalzmedium gezüchtet. Das Medium wurde in regelmäßigen Abständen dünnschichtchromatographisch untersucht (Sauber et al., 1977) und es konnten drei Hauptmetaboliten festgestellt werden. Es handelte sich um die Verbindungen 2,3 – Dimethyl – 1 - (2,3 – dihydro - 2,3 – dihydroxy - 4,6–cyclohexadien–1-yl)-pyrazolon, 2,3-Dimethyl-1-(2,3-dihydroxyphenyl)-pyrazolon und 1,5-Dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon (DP). Auf Grund der Untersuchungen wurde ein Abbauschema entwickelt. In Abbildung 10 ist der Mechanismus des Phenazonmetabolismus ersichtlich.

Es wird angenommen, dass das instabile Zwischenprodukt sofort durch eine Amidase zu DP und 2-Hydroxymuconsäure gespalten wird. In der Zelle scheint dieser Schritt von vorrangiger Bedeutung zu sein. 2-Hydroxymuconsäure wird von pyrazonabbauenden Bakterien enzymatisch decarboxyliert. Hierbei entsteht 2-Keto-4-hydroxyvaleriansäure, die durch eine Aldolase zu den Intermediärstoffwechselprodukten Pyruvat und Acetaldehyd umgesetzt wird. Im Endeffekt bedeutet dieser Abbau die Entphenylierung des Phenazons, d.h. von den Bakterien wird lediglich der Phenylrest des Phenazonmoleküls als Kohlenstoff- und Energiequelle verwertet. Im Gegensatz zum Metabolismus im Säugetierorganismus verbleibt der Pyrazolonteil des Phenazons unverändert im Medium. Diese Bakterien können den Heterozyklus offenbar weder als Kohlenstoff- noch als Stickstoffquelle nutzen (Sauber et al., 1977).

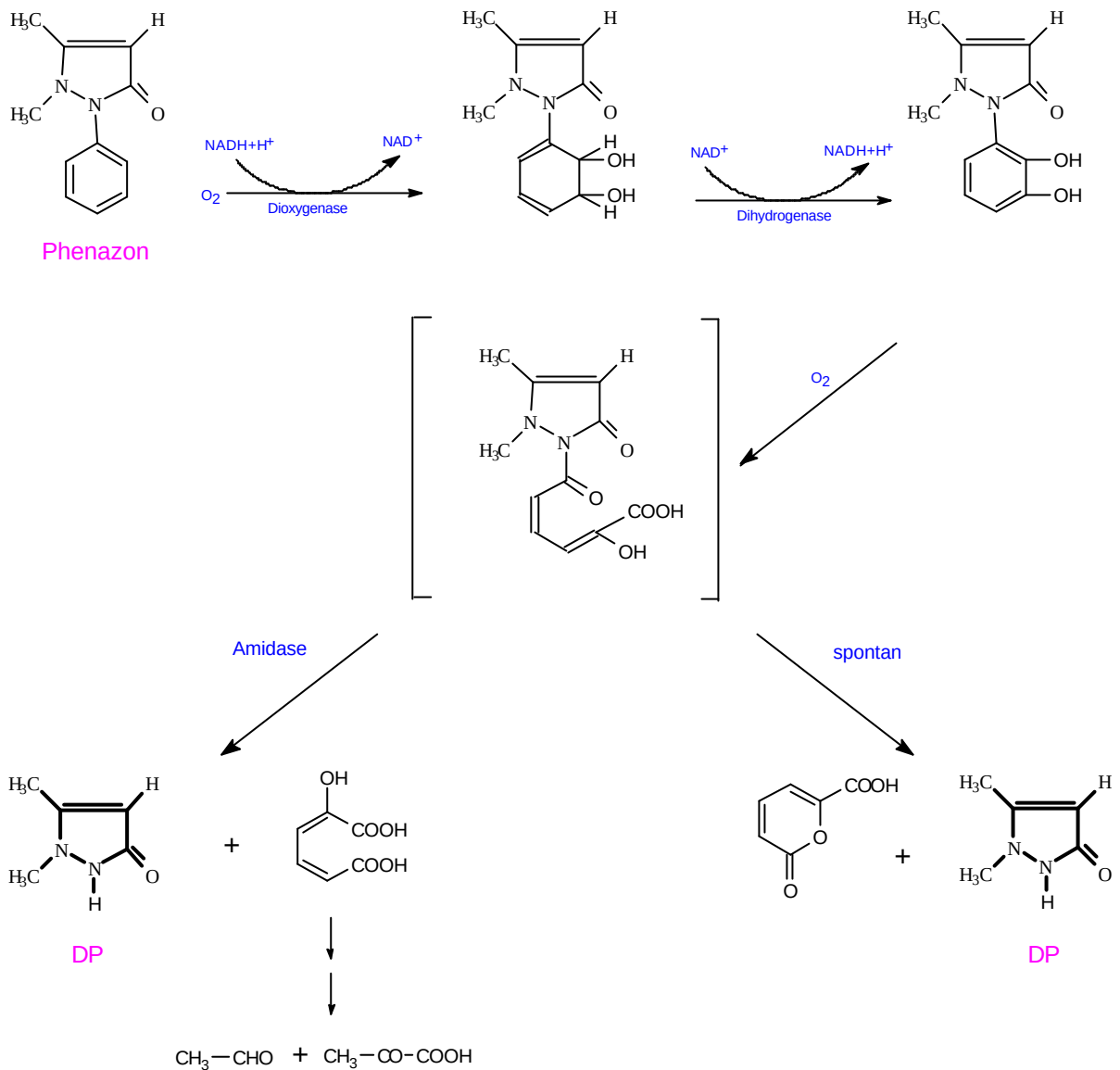


Abb. 10 Der Abbauweg von Phenazon in pyrazonabbauenden Bakterien (Sauber et al., 1977)

In weiteren Untersuchungen zu pyrazonabbauenden Bakterien wurde festgestellt, dass es sich um aerobe gramnegative Kurzstäbchen handelt. Die Spezies wurde als *Phenyllobakterium immobile* bezeichnet (Lingens et al., 1985). Hier wurde außerdem festgestellt, dass diese Spezies eine Vielzahl von Substanzen umsetzen kann, die eine ähnliche Struktur aufweisen wie das Phenazon. Es konnte gezeigt werden, dass auch Propyphenazon und Dimethylaminophenazon als einzige Nährstoffquelle von den Phenyllobakterien akzeptiert werden (Lingens et al. 1985). Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Anwesenheit von *Phenyllobakterium immobile* unter günstigen Wachstumsbedingungen Propyphenazon zu 4-Isopropyl-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon (PDP) und Dimethylaminophenazon zu 4-Dimethylamino-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon abgebaut wird (Lingens et al., 1985).

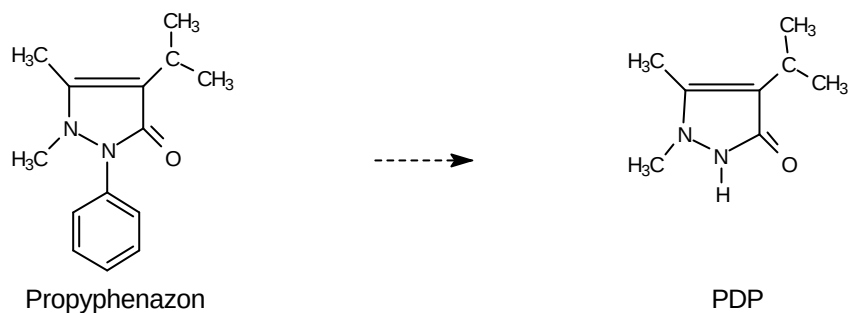


Abb. 11 Metabolit des Propyphenazons : 4-Isopropyl-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon (PDP)

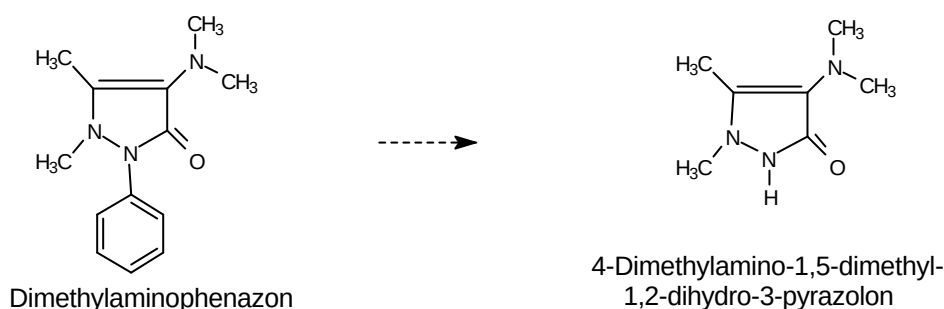


Abb. 12 Metabolit des Dimethylaminophenazons : 4-Dimethylamino-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon

Die Metaboliten DP und PDP konnten im Reinwasser der Wasserwerke Stolpe und Tegel, in denen der Abbau von Phenazon, Propyphenazon und DMAA während der Trinkwasseraufbereitung festgestellt wurde, nachgewiesen werden (Zühlke, 2001). Der Metabolit des DMAA (4-Dimethylamino-1,5-dimethyl-1,2-dihydro-3-pyrazolon) spielt hier jedoch keine Rolle.

2.1.2.2 Carbamazepin

Carbamazepin (Abbildung 13) ist eines der weltweit am häufigsten verwendeten Antikonvulsiva und Mittel der ersten Wahl bei Epilepsie fokalen Ursprungs. Es führt bei Neueinstellungen in ca. 40-60 % zu dauerhafter Anfallsfreiheit. Carbamazepin hat weniger Langzeitnebenwirkungen als z. B. Phenytoin und wird daher bevorzugt verwendet. Es kann jedoch in epileptischen Notfallsituationen nicht eingesetzt werden, da es nicht intravenös applizierbar ist (Epilepsie-Netz, 2004). Handelsnamen von carbamazepinhaltigen Präparaten sind z. B. Finlepsin®, Sirtal®, Tegretal® und Timonil® (Rote Liste, 2004).

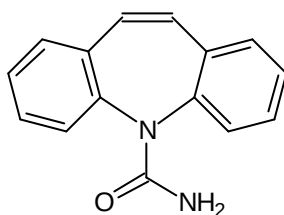


Abb.13 Strukturformel von Carbamazepin

Anfang der siebziger Jahre sind erste grundlegende Untersuchungen zur Biotransformation von Carbamazepin durchgeführt worden. Insgesamt konnten über 32 Metaboliten identifiziert werden. Neben den ringverengten Verbindungen 9-Methylacridin, Acridin-9-carbaldehyd, Acridin und Acridon spielt das Carbamazepin-10,11-epoxid eine nicht unerwartete Rolle. Aus Epoxidzwischenstufen entstehende Mono-, Di- und Trihydroxyderivate. Ebenso kommen Methylsulfonyl- und Methylsulfinylcarboxamide vor (Beyer, 1990)

Nach einmaliger oraler Applikation werden fast drei Viertel der Dosis in Form von Metaboliten über die Nieren ausgeschieden. Der Rest wird über die Faeces ausgeschieden, dabei teilweise in unveränderter Form (BPI, 1997)

2.1.3 Estrogene Steroide

Unter dem Begriff Steroidhormone werden Gruppen von Substanzen zusammengefasst, welche auf Grund ihrer Wirkung auf Säugetiere als Estrogene, Gestagene, Androgene und deren jeweilige Antagonisten sowie als Anabolika und Glucocorticoide bezeichnet werden (Karlson et al., 1994). Diese biologischen Wirkungen werden hauptsächlich über die Bindung an intrazelluläre Proteine, die so genannten Steroidhormonrezeptoren, vermittelt (Forth et al., 2001). Der gemeinsame strukturelle Aufbau dieser Verbindungen wird durch das steroidale Grundskelett (Steran) bestimmt. Durch die Vielzahl unterschiedlicher Substituenten und Doppelbindungen im Vierringsystem leiten sich die natürlichen und synthetischen Vertreter der genannten Wirkstoffklassen ab.

Endokrin wirkende Hormone sind Signalstoffe, die in endokrinen Drüsen gebildet werden, über die Blutbahn an ihren Wirkort gelangen und dort bestimmte physiologische und biochemische Regulationsfunktionen ausüben (Karlson et al., 1994). Die natürlichen Estrogene gehören zu den lipophilen Steroidhormonen (Koolmann et al., 1994), deren Biosynthese aus dem Cholesterol über zahlreiche enzymatisch katalysierte Reaktionen verläuft (Stryer, 1978) Als primäre weibliche Geschlechtshormone sind die Estrogene für die Ausbildung der weiblichen Geschlechtsmerkmale verantwortlich, kommen jedoch auch beim Mann vor.

In der Umwelt finden sich neben den natürlichen und den synthetischen Estrogenen noch weitere estrogenartig wirksame Substanzen. Die natürlichen und synthetischen Estrogene verursachen im Allgemeinen den größten Teil der estrogenen Wirkung in der Umwelt. Daneben tragen aber auch Phytoestrogene und weitere anthropogene Xenoestrogene trotz ihres geringeren estrogenen Potenzials zu estrogenen Effekten in der aquatischen Umwelt bei (Hylland et al., 1997; Tanghe et al., 1999; Jobling et al., 1995; Lindholst et al., 2000; Thiele et al., 1997).

Die tägliche Estrogenausscheidung von Frauen liegen bei 25 bis 100 µg und kann gegen Ende einer Schwangerschaft auf Werte bis zu 30 mg pro Tag ansteigen (Stumpf et al., 1996; Karlson et al., 1994). Die Ausscheidung der natürlichen Estrogene (Estradiol und seine Metaboliten Estron und Estriol) sowie der in oralen Kontrazeptiva (Mittel zur Empfängnisverhütung) eingesetzten synthetischen Estrogene wie Ethinylestradiol und Mestranol erfolgt größtenteils in Form weitgehend inaktiver Konjugate. Diese werden zum Teil schon im Abwasserkanal, vor allem aber in den Kläranlagen wieder gespalten (Ternes et al., 1999a,b). Die Estrogene werden durch die Abwasserklärung nicht vollständig entfernt (Stumpf et al., 1996; Ternes et al., 1999b).

17 α -Ethinylestradiol ist auf Grund geringer Verschreibungsmengen und des Akkumulationspotentials in Klärschlämmen nur in Spurenkonzentrationen in den Kläranlagenabläufen nachweisbar (Klöpfer, 2000; Kuch & Ballschmiter, 1999; Heberer, 2002b; Desbrow et al., 1998; Ternes et al., 1999; Baronti et al., 2000). 17 β -Estradiol und Estron wurden in diesen Untersuchungen im unteren ng/l-Bereich im unbehandelten Abwasser gefunden. Im Klarwasser sind die Konzentrationen auf Grund von Sorptions- und/oder Abbauprozessen deutlich geringer und oftmals sogar unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen (Baronti et al., 2000). Mestranol wurde nur selten im unbehandelten Abwasser und Estriol nur selten im Ablauf von kommunalen Kläranlagen nachgewiesen (Ternes et al., 1999; Baronti et al., 2000; Klöpfer, 2000; Kuch & Ballschmiter, 1999). Die größte Relevanz für die aquatische Umwelt haben diesbezüglich Ethinylestradiol, Estron und Estradiol (Abbildung 14).

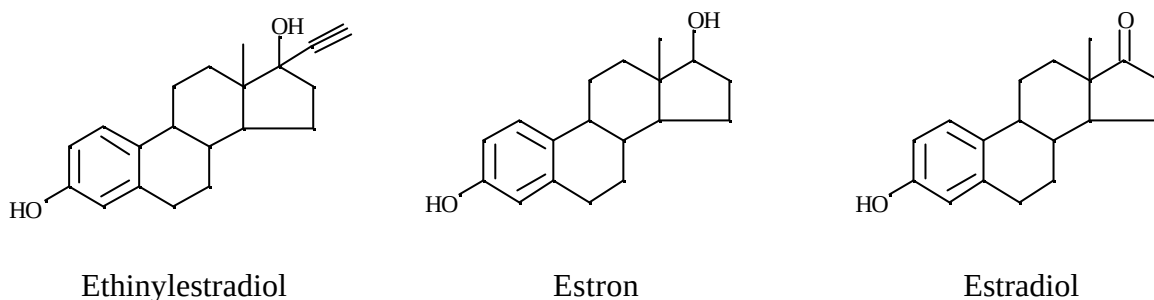


Abb. 14 Strukturformeln von Ethinylestradiol, Estron und Estradiol

Auf Grund der hohen Wirksamkeit dieser Verbindungen können auch Konzentrationen im unteren ng/l-Bereich für Oberflächengewässer relevant sein. So führten Routledge et al. (1998) und Purdom et al. (1994) Studien durch, in welchen bereits die Exposition von Fischen mit 1-10 ng/l Estradiol beziehungsweise mit 0,1 ng/l Ethinylestradiol eine Verweiblichung wildlebender männlicher Fischarten hervorrufen kann. Die Persistenz in der Umwelt auf Grund schlechter biologischer Abbaubarkeit stellt ein nicht zu unterschätzendes Gefahrenpotential dar (Ternes et al., 1999a; Wegener et al., 1999).

Für Estradiol und Estron wurde eine gute und für Ethinylestradiol eine etwas verzögerte biologische Abbaubarkeit in Testsystemen mit Schlamm aus kommunalen Klärwerken festgestellt (Layton et al., 2000). Diese mit C¹⁴-markierten Verbindungen durchgeführten Untersuchungen zeigten die Mineralisierung von etwa 80 % der natürlichen Estrogene und etwa 40 % des synthetischen Ethinylestradiols nach 24 h (Konzentrationsbereich von 58 bis 72 µg/l). Die über Labortestsysteme oder K_{OW}-Werte ermittelte Bioakkumulation der estrogenen Steroide ist um bis zu drei Zehnerpotenzen höher als die in Umweltproben tatsächlich ermittelten Werte (Lai et al., 2002).

Die strukturellen und physikochemischen Eigenschaften der Estrogene lassen die Sorption an aquatischen Sedimenten vermuten, welche auch Ternes et al. (2002) zeigen konnte. Neben der besseren Sorption der synthetischen gegenüber den natürlichen Estrogenen wurde auch der Einfluss weiterer Wasserinhaltsstoffe (TOC, Salzgehalte) auf das Verteilungsgleichgewicht der Steroidhormone zwischen Wasser und Boden gezeigt (Lai et al., 2000). Der Übergang dieser Verbindungen vom Oberflächenwasser ins Uferfiltrat/Grundwasser erscheint daher unwahrscheinlich. Dennoch wurde 17α-Ethinylestradiol in Grund- und Trinkwasserproben in Deutschland nachgewiesen (Adler et al., 2001). Diese Ergebnisse müssen aus der heutigen Sicht jedoch verifiziert werden, da keine hochselektiven analytischen Techniken (lediglich LC-single-MS) verwendet wurden (Heberer, 2002a).

2.1.4 Sorption von Arzneimittelrückständen und Estrogenen

Sorptionsprozesse können eine entscheidende Rolle beim Verbleib von Arzneimittelrückständen in der Umwelt spielen. Für die Sorption ist der K_{OW} von entscheidender Bedeutung. Dieser bietet, nicht zuletzt auf Grund unterschiedlicher Verfahren zur Ermittlung und damit begründeter differierender Literaturwerte, nur einen ersten Anhaltspunkt für die tatsächlich auftretende Sorption (Renner, 2002).

Für hochpolare Verbindungen, wie eine Vielzahl der Arzneimittelrückstände, ist die klassische Sorption an partikuläre Wasserinhaltsstoffe, Klärschlamm oder Sediment über unpolare Wechselwirkungen unwahrscheinlich. Arzneimittel größeren Molekulargewichtes und mit unpolarerem Charakter, wie einige Antibiotika oder Tierarzneimittel, zeigen eine größere Neigung zur Sorption (Boxall et al., 2002). Da jedoch nur eine unzureichende Datengrundlage über das Adsorptionsvermögen der meisten Verbindungen verfügbar ist, müssen spezielle Versuche zum Verteilungsverhalten der Arzneimittelrückstände zwischen wässriger und partikulärer Phase durchgeführt werden, um eine eventuelle Sorption festzustellen. Eine gute Methode zur Untersuchung des Verbleibs von organischen Verbindungen ist die Arbeit mit radioaktiv markierten Substanzen (Velic et al., 1995). Hier kann leicht zwischen Sorption und Abbau dieser Substanzen in Testsystemen unterschieden werden. Die Arbeit mit isotoopenmarkierten Verbindungen erfordert jedoch eine spezielle laborative Ausstattung und die Anschaffung teurer markierter Standardverbindungen.

Die Sorption von Verbindungen geringerer Polarität kann schon während der Abwasserbehandlung zu einer guten Entfernung aus dem Abwasser führen (Ternes et al., 2002). So wird die Konzentration der estrogenen Steroide in der wässrigen Phase durch kommunale Abwasserbehandlung um bis zu 95 % verringert (Baronti et al., 2000; Andersen et al., 2003), während der Gehalt im Klärschlamm bis zu 49 ng/g beträgt (Ternes et al., 2002). Verbindungen mit Steroidstruktur konnten auch in Sedimenten von Oberflächengewässern nachgewiesen werden. Die Adsorption der estrogenen Steroide wurde in den angesprochenen Arbeiten weitgehend gezeigt, die hier durchgeführten Untersuchungen sollten nur übersichtsweise die Konzentration der Substanzen im aquatischen System darstellen. Im Vordergrund stand dabei der Eintragspfad der Verbindungen über das kommunale Abwasser, Oberflächenwasser und über die Uferfiltration in das Grund- und Trinkwasser. Die zur vollständigen Bilanzierung der Prozesse notwendigen Informationen über die Menge der sorbierten Estrogene wurden nicht ermittelt.

2.2 Wasseraufbereitung

2.2.1 Abwasserbehandlung

Zur Abwasserreinigung in Kläranlagen sind verschiedene technische Verfahren eingeführt worden. Moderne Klärwerke sind mit biologischen Reinigungsstufen einschließlich Nährstoffelimination ausgerüstet. Das Abwasser durchläuft eine mechanische (Sandfänge und Absetzbecken) und biologische Reinigung (Belebungsbecken mit anaeroben, anoxischen und aeroben Zonen).

Die mechanische Reinigungsstufe beinhaltet gewöhnlich ein Rechenwerk zur Abtrennung von Grobstoffen und einen anschließenden Sandfang in dem die Fließgeschwindigkeit soweit abgesenkt ist, dass sich Sandpartikel absetzen. Die weitere Verringerung der Fließgeschwindigkeit im Vorklärbecken führt zur Ablagerung der meisten festen Inhaltsstoffe. Mit Schlammräumern wird der abgesetzte Schlamm kontinuierlich geräumt und der Schlammbehandlung zugeführt.

Die biologische Reinigungsstufe führt zu mikrobiellen, aeroben, anoxischen und anaeroben Abbauprozessen der gelösten organischen Stoffe. Der bakterielle Abbau erfolgt entweder an Tropfkörpern oder in Belebtschlammbecken mit zusätzlichen Belüftungseinrichtungen. Durch die biologische Klärung können dem Abwasser bis zu 90 % der biologisch abbaubaren organischen Substanzen entzogen werden. Das Gemisch aus Schlamm und Abwasser wird anschließend in ein Nachklärbecken geleitet, in dem der spezifisch schwerere Schlamm sedimentiert und durch Räumer entfernt wird. Ein Teil dieses Schlammes wird als Rücklaufschlamm in das Belebtschlammbecken zurückgeführt und impft dort das neu zufließende Rohabwasser mit den enthaltenen Mikroorganismen an.

Eine optionale chemische Reinigungsstufe kann durch den Zusatz von Fällungsmitteln, wie Eisenchlorid oder Aluminiumsulfat, der weiteren Entfernung von Phosphat dienen.

Der angefallene Klärschlamm wird üblicherweise in Faultürmen unter anaeroben Bedingungen inkubiert. Der unter Methanentstehung (Faulgas) gebildete Schlamm kann nach Entwässerung kompostiert, als Dünger ausgebracht oder verbrannt werden (Schlegel, 1992; Frimmel, 1999; Schwörbel, 1999).

In Berlin ermöglichen sechs mit neuester Verfahrenstechnik zur biologischen Phosphor- und Stickstoffentfernung ausgestattete Klärwerke eine sichere Abwasserentsorgung zur Entlastung der zahlreichen Flüsse und Seen in Berlin und Brandenburg (Anhang 2.2.1).

2.2.2 Membranbioreaktoren (MBR) in der Abwasserbehandlung

Der Einsatz von Membranen zur Abwasserreinigung im großtechnischen Maßstab wird erst seit wenigen Jahren praktiziert. Die erste Membranbelebungsanlage zur Reinigung kommunalen Abwassers in Europa wurde 1998 in England (*Porlock*) betrieben und ab 1999 wurden die ersten Anlagen in Deutschland (*Rödingen, Büchel*) etabliert (Kraume et al., 2003). Derzeit beschäftigt sich die Forschung auf diesem Gebiet vornehmlich mit der Fragestellung der Bemessung und Ausrüstung von Kläranlagen mit Membranbelebungen (ATV-DVWK Fachausschuss, 2000; MUNLV, 2003). Die heute in Deutschland betriebenen bzw. im Bau befindlichen MBR unterscheiden sich hauptsächlich darin, dass die Membranen entweder direkt in die Nitrifikationsbecken oder in einem externen, nachgeschalteten Filtrationsbecken installiert sind. Separate Filtrationsbecken bedeuten auf Grund der zusätzlich notwendigen Rezirkulationsströme einen höheren technischen Aufwand, ermöglichen jedoch eine einfachere chemische Reinigung. Diese kann durch die Ausbildung von Deckschichten auf der Membranoberflächen (Fouling) notwendig werden. Ein gesicherter strömungsarmer Betrieb der Anlagen wird durch mechanische Vorbehandlung wie z. B. die Installation einer Vorsiebung von <1 mm und/oder der Abscheidung von Ölen und Fetten in einem Fettfang ermöglicht. Die eingesetzten Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen werden mit leichtem Unterdruck betrieben. Man unterscheidet hauptsächlich zwischen Platten- und Kapillarmodulen. Das unerwünschte „Fouling“ scheint tendenziell mit steigenden Polysaccharidkonzentrationen einherzugehen (Rosenberger, 2003). Die resultierende geringe Permeabilität wird durch Membranbelüftung, Rückspülung und Filtrationspausen eingegrenzt. Trotzdem sind gelegentliche chemische Reinigungen mit dem Ziel der Entfernung von organischen und anorganischen Verschmutzungen auf der Membranoberfläche und in den Poren unvermeidlich (Kraume und Bracklow, 2003; Joss, 2003). Bei den Verfahren der gegenwärtig betriebenen Anlagen werden „in-Situ“, „an-Luft“ oder externe Reinigungstechniken angewandt (Drensla, 2003).

Der Unterschied zur konventionellen Abwasserklärung hat signifikante Veränderungen der Betriebsparameter und damit der gesamten Bemessung von MBR zur Folge. Besonders sind hier der Trockenschlammgehalt, das Schlammalter, die Schlammbelastung, die Sauerstoffzufuhr und der Grenzflächenfaktor (α -Wert) sowie das Beckenvolumen zu beachten. Langjährige Erfahrungen mit konventionellen Belebungsanlagen zeigen, dass die biologische Phosphorentfernung (Bio-P) kosteneffektiv ist (Peter et al., 1989; Barthe et al., 2002). Für Membranbelebungen existieren bisher lediglich Daten von Versuchsanlagen (Lesjean et al., 2002; Gnirss et al., 2003a), was damit begründet wurde, dass mit dem

üblicherweise hohen Schlammalter und niedrigen Schlammbelastungen bei den Membranbelebungsanlagen von keinem stabilen Betrieb mit Bio-P ausgegangen wurde. In den ersten großtechnischen Membranbelebungsanlagen wurde die vorgeschaltete Denitrifikation eingesetzt, allerdings ist das Volumenverhältnis der anoxischen zur aeroben Zone mit 50:50% deutlich größer als in konventionellen Klärwerken wie z. B. im KW Ruhleben (20:80 %). Die Vor- und Nachteile für eine nachgeschaltete Denitrifikation beim Membranbelebungsverfahren sind vielfältig (Gnirss et al., 2003a). Während der Rückhalt von endokrin wirksamen Verbindungen mit Nano/Ultrafiltration bereits intensiv untersucht wird (Schäfer et al., 2003, Wintgens et al., 2002, Weber et al., 2003b), sind derzeit nur wenig Daten über Mikrofiltrationsmembranen verfügbar.

2.2.3 Oberflächenwasseraufbereitung

Jedes biologisch gereinigte Abwasser enthält noch Nährstoffe, die nach Einleitung in die Vorfluter den Zuwachs der Biomasse in den Oberflächengewässern steigern. Besonders in stehenden Gewässern hat produktionsbegrenzendes Phosphat den unerwünschten Effekt der Eutrophierung. Der Zuwachs an Biomasse bedeutet hier eine „sekundäre Verunreinigung“ der Gewässer, da auch das organische Material wieder abgebaut werden muss (Schwörbel, 1999). Durch eine an die biologische Abwasserbehandlung angeschlossene 3. Reinigungsstufe wird die Phosphateliminierung durch biologische, hauptsächlich jedoch chemische Fällungsverfahren erreicht. Die Phosphatfällung beruht darauf, dass mehrwertige Metallionen mit dem Orthophosphat schwer lösliche Salze bilden. Beim Einsatz von Fällungsschemikalien in der Abwasserreinigung findet in der Regel auch eine Flockung statt. Bei dieser werden kleinere, suspendierte Feststoffpartikel in größere, sedimentierfähige Verbände überführt (Klopp, 1999). Für die Realisierung sehr geringer Phosphorablaufkonzentrationen bietet sich die Flockungsfiltration in Kombination mit Fällungsverfahren an (Firk, 1992; ATV-Regelwerk, 1995). Das Fällmittel wird hierbei intensiv in das biologisch gereinigte Abwasser eingemischt und verflockt. Der eigentliche Flockungsprozess findet im Überstand des Filters und im Filterbett selbst statt.

2.2.4 Natürliche und künstliche Grundwasseranreicherung

Uferfiltriertes Grundwasser (Uferfiltrat) ist durch das durchlässige Gewässerbett in angrenzende grundwasserführende Schichten eintretendes Oberflächenwasser. Dies ist ein natürlicher Vorgang, da jedes Gewässer mit einem begleitenden Grundwasserkörper im Austausch steht. Für die Güte von Uferfiltrat ist die Länge, Beschaffenheit und Dauer der Filtrationsstrecke entscheidend. Das durch oberflächenwassernahe Brunnen gewonnene

Uferfiltrat enthält echtes Grundwasser und filtriertes Oberflächenwasser. Künstliche Grundwasseranreicherung ist eine Grundwasserneubildung aus Oberflächenwasser (gegebenenfalls vorgereinigt), welches nach Versickerung in geeigneten Untergrundschichten den Grundwasserkörper erreicht. Dieses Verfahren geschieht in Anreicherungsbecken und wird notwendig wenn nicht genügend Uferfiltrat zur Verfügung steht. Der verringerten Versickerungsleistung durch die im Laufe der Zeit ausgebildete Kolmationsschicht, wird durch Räumung der Beckensole und Einbringen von gewaschenen Sand entgegengewirkt (ca. alle 3 - 6 Monate).

Der Partikelrückhalt bei der Uferfiltration erfolgt durch Oberflächen- und Tiefenfiltration. Dennoch können Partikel bis zur Größenordnung von 50-500 nm mit dem Grundwasser transportiert werden, welche die Möglichkeit des Stofftransportes für gut sorbierbare, hydrophobe Verbindungen bieten (Hofmann et al., 1998; Schulte-Ebbert & Schöttler, 2000). Filtrations- und Sorptionsprozesse sowie biologische Inaktivierung führen zur Entfernung von Mikroorganismen und Viren, wobei hier insbesondere die Strecke der Uferfiltration von Bedeutung ist (Botzenhart, 1998). Untersuchungen am Tegeler See und am Müggelsee in Berlin zeigten eine durchschnittliche Entfernung gelöster organischer Stoffe (DOC) von 20 bis 45 % bei der Bodenpassage. Besonders höhermolekulare Anteile des DOC werden gut durch Uferfiltration entfernt (Ziegler, 2001).

Zur Entfernung von organischen Einzelstoffen existieren bisher nur wenige Ergebnisse, besonders bezüglich der Elimination von Arzneimittelrückständen. Einige pharmazeutische Wirkstoffe und deren Metaboliten werden bei der Uferfiltration nur unvollständig entfernt. So konnte Clofibrinsäure im Berliner Trinkwasser nachgewiesen werden (Heberer und Stan, 1996). Auch adsorbierbare organische Jodverbindungen (AOI), welche sich auf Röntgenkontrastmittel zurückführen lassen, wurden im Uferfiltrat und Trinkwasser nachgewiesen (Putschew et al., 2000). Die brunneninduzierte Bodenpassage von carbamazepin- und primidonhaltigem Wasser, mit Fließzeiten bis zu sechs Jahren, führt nicht zur Entfernung der Arzneimittelrückstände (Drewes et al., 2002). Naturnah betriebene Modellsysteme der künstlichen Grundwasseranreicherung zeigten eine gute Eliminierung von Bezafibrat, Diclofenac, Clofibrinsäure, Gemfibrozil und Ibuprofen (40 bis 80 %) und nur eine geringe Eliminierung von Carbamazepin (Preuß et al., 2002). Der Abbau von Estradiol und Ethinylestradiol wurde in aeroben Bodensäulenversuchen festgestellt, während anaerobe Bedingungen keinen Abbau des synthetischen und nur einen sehr langsamen Abbau des natürlichen Estrogens bewirkten (Ying et al., 2003).

2.2.5 Trinkwasseraufbereitung

Das zur Trinkwasseraufbereitung genutzte Rohwasser wird in Berlin zu 100 % aus Grundwasser gewonnen (BGW, 1996), etwa 75 % gehen jedoch aus Oberflächenwasser hervor, das mittels Uferfiltration bzw. künstlicher Grundwasseranreicherung gewonnen wird (Schultze, 1997; Ziegler, 2001). In Berlin sind keine speziellen Trinkwasseraufbereitungsschritte wie z. B. Aktivkohlefilterung oder Membranfiltration notwendig um die Vorgaben der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) zu erfüllen und entsprechende Grenzwerte einzuhalten. Nahezu alle Berliner Wasserwerke befinden sich an oder in der Nähe von Oberflächengewässern. In einige dieser Oberflächenwässer leiten Kläranlagen ihre gereinigten Abwässer. Wenn diese Wasserwerke ihr Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung mittels Uferfiltration oder künstlicher Grundwasseranreicherung gewinnen, können abwasserbürtige, persistente Kontaminanten in das Grund- und Rohwasser gelangen.

Die Entnahme von Grundwasser erfolgt über Brunnen mit Förderleistungen von 50 bis 200 m³/h, welche bis zum unteren Horizont der Grundwasser führenden Schicht abgeteuft sind. Dabei wird der Grundwasserspiegel trichterförmig abgesenkt (Absenkttrichter).

Das Grundwasser mehrerer Einzelbrunnen wird über eine Sammelleitung in eine Belüftungsanlage gefördert. Die Belüftung dient zur Anreicherung von Sauerstoff im Rohwasser und ist die Voraussetzung für die während der Filtration ablaufende Oxidation von im Rohwasser befindlichen Eisen- und Manganionen sowie die Grundlage für den aeroben mikrobiologischen Abbau von Ammonium. Die DIN 19605 definiert Filter bei der Trinkwasseraufbereitung als geeignetes Mittel zur Entfernung ungelöster und bestimmter gelöster Inhaltsstoffe des Wassers (Elsenhans, 1996).

Die bei der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Filter unterscheidet man je nach Geschwindigkeit des sie durchströmenden Mediums in Langsam- und Schnellfilter. Ein Beispiel für Langsamfilter sind offene Sandfilter mit großer Oberfläche, meist ohne Spülvorrichtung und mit einer Filtrationsgeschwindigkeit von 0,05 bis 0,2 m/h, welche oft bei der Filtration von Oberflächenwasser eingesetzt werden. Die Filtration mittels Schnellfilter wird bei 2 bis 50 m/h in Ein- oder Mehrschichtfiltern betrieben. Diese sind mit einer Rückspülvorrichtung zur Reinigung versehen. Nach Filterbeladung bis zum Grenzwiderstand werden die Filter gegen die Fließrichtung mit Luft und/oder Wasser gespült und damit regeneriert (DVGW-Arbeitsblätter W 226 und W 210). Die Filterschichthöhe bei Schnellfiltern beträgt zwischen 1 und 3 m und besteht aus einer Stützschrift über dem

Filterboden und dem eigentlichen Filtermaterial, oft Sand- oder Kiesarten. In Zweischichtfiltern bildet poröses und leichteres Material (z. B. Ton oder Schiefer) die zweite, obere Schicht. Durch das größere Porenvolumen steigt die Schlammaufnahmefähigkeit und der GesamtfILTERwiderstand wird herabgesetzt. Man erreicht auf diese Weise eine gleichmäßigere Beladung über die gesamte Schichthöhe und somit längere Laufzeiten und höhere Filtergeschwindigkeiten. Das filtrierte Wasser wird dann von Reinwasserbehältern über ein geeignetes Rohrleitungsnetz dem Verbraucher zugeleitet (DVGW-Arbeitsblatt W 210; Kittner, 1985).

2.3 Analytik

2.3.1 Theorie

2.3.1.1 Probenvorbereitung

Wässrige Proben müssen eventuell zur Entfernung von Schwebstoffen filtriert werden. Ein hoher partikulärer Anteil kann unter Umständen zum Blockieren der Festphasenmaterialien bei einer anschließenden Extraktion führen. Weiterhin gehört zur Probenvorbehandlung die Einstellung eines für die Extraktion geeigneten pH-Wertes und im Falle einer in situ Derivatisierung die Zugabe der entsprechenden Reagenzien.

2.3.1.2 Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (solid phase extraction - SPE) ist ein physikalischer Extraktionsprozess, der zwischen einer flüssigen und einer festen Phase stattfindet. Hierbei weist die feste Phase eine stärkere Wechselwirkung mit dem Isolat auf als mit dem Lösungsmittel, in dem das Isolat gelöst ist. Sobald die Probenlösung das Festphasenmaterial durchläuft, reichern sich die Analyten auf der Sorbensoberfläche an, während ein großer Teil der Matrixbestandteile idealerweise ungehindert durch das Festphasenbett gelangt. Die reversiblen Wechselwirkungen der Analyten mit der festen Phase können auf unpolaren (van der Waals- oder Dispersionskräfte), polaren (Wasserstoffbrückenbindungen sowie Dipol/Dipolwechselwirkungen) oder ionischen Wechselwirkungen beruhen (van Horne, 1993). Die SPE hat sich zur Anreicherung von organischen Umweltkontaminanten in wässrigen Proben weitgehend durchgesetzt (Weigel et al., 2004; Sabik et al., 2000; Heberer, 1995) und lässt sich grob in vier Schritte einteilen (van Horne, 1993; Heberer, 1995).

Konditionierung der Extraktionssäulen

Die Konditionierung besteht aus einer Benetzung des Sorbens mit einem organischen Lösungsmittel (meist Methanol) zur Aufrichtung der Alkylketten des RP-Materials, gefolgt von der Entfernung überschüssiger Benetzungslösung vom Sorbens mit einem Lösungsmittel, welches der Probenmatrix möglichst ähnlich ist, also Wasser.

Probenaufgabe

Die Probe wird mit optimaler Fließgeschwindigkeit durch das Festphasenmaterial geleitet, wobei zwischenzeitliches Trockenlaufen zu vermeiden ist.

Waschen der Extraktionssäule

In diesem Schritt werden Interferenzen eluiert, ohne die Analyten zu lösen.

Elution der Analyten

Die Analyten werden durch ein Lösungsmittel, in dem sie gut löslich sind, von der Festphase eluiert. Das Lösungsmittel muss die Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase effizient aufheben.

2.3.1.3 Chromatographische Methoden

Die Chromatographie umfasst eine Reihe verschiedenartiger Methoden, die es erlauben, ähnliche Verbindungen aus komplexen Gemischen zu trennen. In allen chromatographischen Trennungen wird die Probe in einer mobilen Phase gelöst, bei der es sich um ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein Fluid handeln kann. Die mobile Phase wird durch eine mit ihr nicht mischbare stationäre Phase geleitet, die in einer Säule oder an einer festen Oberfläche fixiert ist. Die Phasen werden so gewählt, dass sich die Analyten in verschiedenem Maße zwischen mobiler und stationärer Phase verteilen. Komponenten mit stärkerer Wechselwirkung zur stationären Phase bewegen sich langsamer mit der mobilen Phase weiter. Substanzen, die nur schwach von der stationären Phase zurückgehalten werden, wandern demgegenüber schneller. Auf Grund dieser Mobilitätsunterschiede trennen sich die Probenkomponenten in diskrete Banden auf, die auf Grund ihrer Konzentrationsverteilung im Chromatogramm als Peaks erscheinen, welche sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden können.

2.3.1.3.1 Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie wird die Probe nach der direkten Injektion auf der Säule oder kurz davor in einem speziellen Probeneinlasssystem (Injektor) verdampft. Voraussetzung für die gaschromatographische Trennung sind unzersetzt oder definiert zersetzt verdampfbare Substanzen. Die flüchtigen Substanzen werden in einem Trägergasstrom (Inertgase wie Helium, Argon oder Stickstoff) durch eine Trennsäule geführt. In der Umweltanalytik werden meist Fused Silica Säulen eingesetzt, welche innen im Allgemeinen mit einem Polysiloxangerüst als stationäre Phase belegt sind. Es kann entsprechend dem Trennproblem zwischen Säulen unterschiedlicher Polarität gewählt werden. Eine höhere Polarität wird durch den Einbau von z. B. Phenyl- oder Trifluorpropylgruppen anstelle der Methylgruppen erreicht. Die Trennung beruht auf den Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase, da die mobile Phase hier nur dem Transport der Substanzen durch die Säule dient. Im temperaturprogrammierten Betrieb erfolgt die Trennung auch auf Grund der unterschiedlichen Verdampfungstemperatur. Nach einer substanzspezifischen Verweilzeit in der Säule (Retentionszeit) erreichen die Analyten den Detektor (Latscha, 1995; Skoog, 1996; Eiceman et al., 2000).

2.3.1.3.2 Hochleistungsflüssigchromatographie

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC - high performance liquid chromatography) ist eine Methode zur schnellen Trennung von Substanzen unter milden Bedingungen und mit hoher Trennschärfe. Im Unterschied zur Gaschromatographie dient als mobile Phase eine Flüssigkeit, in der das zu trennende Gemisch löslich sein muss. Die HPLC erlaubt daher eine Trennung von Verbindungen, die wegen zu geringer Flüchtigkeit oder thermischer Labilität gaschromatographisch nicht analysiert werden können. Die Trennleistung der HPLC ist dagegen geringer als die der Gaschromatographie. Verwendet werden meist Trennsäulen aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 1 bis 4 mm. Als Sorptionsmittel dient ein sehr feinkörniges, möglichst druckstabiles Trägermaterial. Wegen des damit verbundenen hohen Strömungswiderstandes muss der Eingangsdruck der mobilen Phase auf bis zu 400 bar erhöht werden, um Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,1 und 5 ml/min zu erreichen. Je nach Säulenfüllmaterial unterscheidet man Gelchromatographie, Ionenaustauschchromatographie, Adsorptionschromatographie und Verteilungschromatographie.

Die Probe wird direkt in den Lösungsmittelstrom der mobilen Phase injiziert. Beim Durchlaufen der Säule kommt es zu Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären und der mobilen Phase. Je nach Stärke der Wechselwirkungen mit der stationären Phase werden

die Substanzen unterschiedlich stark retardiert. Die in der mobilen Phase gelösten Analyten werden von einem geeigneten Detektor erkannt (Latscha, 1995; Skoog, 1996).

2.3.1.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Analysetechnik zur Bestimmung des Verhältnisses von Masse zu Ladung (m/z) im Hochvakuum. Ein Massenspektrometer besteht im wesentlichen aus vier Hauptkomponenten, dem Einlasssystem, der Ionenquelle, dem Massenanalysator und dem Detektor. Während der Massenanalysator und der Detektor einem Vakuum unterliegen, um Kollisionen der Ionen untereinander zu verhindern, kann die Erzeugung der Ionen auch unter Atmosphärendruck (LC/MS) erfolgen. Bei der GC/MS und LC/MS stellt die Kopplung zwischen Chromatographie und Massenspektrometrie das Einlasssystem dar.

2.3.1.4.1 Ionenquelle

In der Ionenquelle werden aus den Analyten Ionen erzeugt, die in einem elektrischen Feld beschleunigt und zu einem Ionenstrahl gebündelt werden. Das zentrale Problem hierbei ist die Überführung von thermisch instabilen oder polaren Molekülen in freie gasförmige Ionen, ohne dass es zur Zerstörung dieser Moleküle kommt.

Die Elektronenionisierung (EI) ist das Standardionisierungsverfahren bei GC/MS-Geräten. Hier werden Elektronen von einem geheizten Wolframfilament ausgesandt und durch ein Potenzial von 70 Volt beschleunigt. Durch Zusammenstöße der Elektronen mit den Analyten kommt es zur Ionisierung und Bildung von einfach geladenen Primärionen. Die Ionisierungsenergie für die meisten Moleküle beträgt maximal 14 eV. Die größtmögliche Ionenausbeute wird bei 70 eV erhalten. Aus der überschüssigen Energie resultiert ein reproduzierbares Fragmentierungsmuster, es ergibt sich durch die EI ein so genannter „Fingerprint“ für den Analyten. Die chemische Ionisierung (CI) findet durch Kollision der gasförmigen Moleküle einer Probe mit Ionen statt, die durch Elektronenbeschuss eines im Überschuss vorliegenden Reaktandgases (z. B. Methan, Ammoniak oder Methanol) erzeugt wurden. Die CI erzeugt hauptsächlich Quasimolekülionen. Diese „weiche“ Ionisierung liefert Informationen über das Molekulargewicht der Probensubstanzen, da kaum eine weitere Fragmentierung auftritt.

Für die LC/MS erfolgt die Ionisierung hauptsächlich in der flüssigen Phase (electrospray ionisation - ESI) oder in der Gasphase (atmospheric pressure chemical ionisation - APCI).

Der Begriff Elektrospray beschreibt die Dispersion einer Flüssigkeit in sehr viele geladene Tröpfchen mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes. Bei der ESI wird eine Analytlösung bei

Atmosphärendruck aus einer Kapillare (ca. 0,1 mm Innendurchmesser) in ein starkes elektrisches Feld versprüht (Abbildung 15). Die zwischen Kapillarspitze und Gegenelektrode angelegte Spannung (2-6 kV) sorgt für eine feine Zerstäubung der Lösung und für eine effektive Ionisierung der Analytmoleküle. Je nach Ladungspolarität bildet sich ein stabiles Spray mit positiven bzw. negativen Ionen. Ein konzentrisch um die Kapillare angeordneter Inertgasstrom wird zur Unterstützung der Vernebelung, gerade bei höheren Flussraten, eingesetzt. Durch eine Öffnung im Zentrum der Gegenelektrode (oftmals Transferkapillare) werden die generierten Ionen in den Massenanalysator überführt.

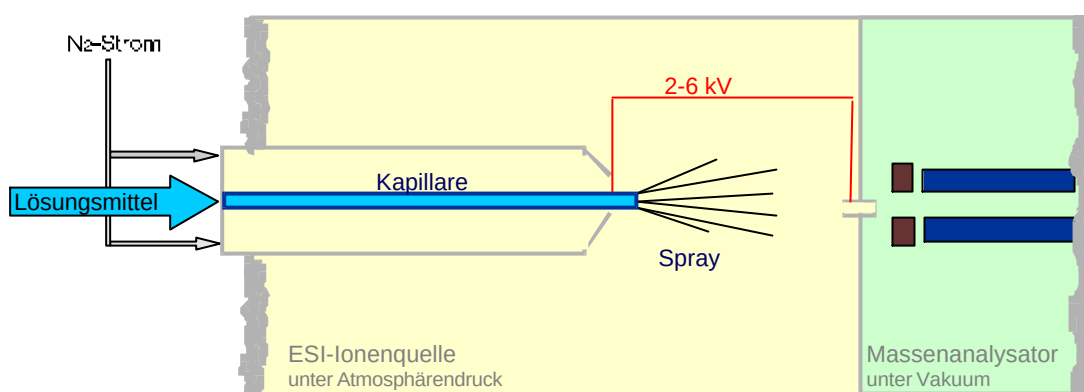


Abb. 15 Schema einer Elektrospray-Ionenquelle

Bei der APCI wird die Probenflüssigkeit durch eine geheizte Kapillare gepresst und an deren Ende, mit Unterstützung durch einen Inertgasstrom, vernebelt. Aus der Luft und dem Lösungsmittel werden durch elektrische Entladung an einer Korona-Entladungsnadel Primärionen gebildet (z.B. H_3O^+ , N_2^+). Die freigesetzten geladenen Teilchen setzen eine Kette von Reaktionen in Gang, bei denen je nach Ionisationsmodus positive oder negative Analytionen erzeugt werden. Wie bei der ESI werden die freien Ionen über eine Potentialdifferenz in den Massenanalysator überführt.

Beide Verfahren (APCI und ESI) erzeugen Quasimolekülionen, welche durch Aufnahme/Abspaltung von Wasserstoffionen im positiven/negativen Modus entstehen. Eine Fragmentierung im LC/MS-Interface kann durch erhöhte Kapillarspannungen erzielt werden, das Fragmentierungspotenzial ist hier jedoch begrenzt.

Die Ausbeute der erzeugten Ionen ist stark von Matrixbestandteilen, die gemeinsam mit den Analyten in der Ionenquelle vorliegen, abhängig. Dies trifft insbesondere für die Kopplung der Flüssigkeitschromatographie mit der Massenspektrometrie zu. Dieses Problem in der Analytik von organischen Spurenverbindungen in komplexen Gemischen wird als

Matrixeffekt bezeichnet. Dieser resultiert aus Konkurrenzreaktionen von koeluiierenden Matrixbestandteilen (z.B. Salze, Huminsäuren) bei der Bildung der freien gasförmigen Analytionen und kann sich in einer Erhöhung oder Suppression der Signalintensitäten einzelner Analyten äußern. Zur Kompensation dieser Unsicherheit in der Quantifizierung gibt es verschiedene Lösungsansätze. So können dem Eluenten Salzkonzentrationen zugesetzt werden, welche eine konstante, hohe Salzfracht in der Ionenquelle erzeugen. Dies führt meist jedoch zu einer generellen Signalsuppression und somit geringer Nachweisempfindlichkeit. Die Verwendung von geeigneten internen Standards (nach Möglichkeit isotoopenmarkiert) und eine effektive Matrixabtrennung bei der Probenvorbereitung ist eine weitere Option zur sicheren Quantifizierung. Oftmals wird auch das Standardadditionsverfahren angewandt. Bei der Methode der Standardaddition wird die Kalibrierfunktion nicht separat mit einer künstlich hergestellten Verdünnungsreihe aus Standards erstellt. Vielmehr wird Aliquoten der zu untersuchenden realen Probe eine definierte Menge des Analyten in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Dies stellt eine sehr sichere aber auch zeit- und materialaufwendige Methode dar.

2.3.1.4.2 Massenanalysator

Im Massenanalysator werden die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt. Hierzu werden elektrische sowie magnetische Felder eingesetzt.

Bei den Massenspektrometern unterscheidet man zwischen hoch- und niedrigauflösenden Geräten. Erstere ermöglichen exakte Aussagen über die Massen einzelner Ionen und sind deshalb besonders zur Strukturaufklärung geeignet (Flugzeitmassenspektrometer und Sektorfeldgeräte). Niedrigauflösende Massenspektrometer, wie Ionenfallen und Quadrupole, erlauben eine Trennung nach Nominalmassen und sind für die Rückstandsanalytik meist ausreichend. Sie ermöglichen ein schnelles Abtasten von großen m/z -Bereichen.

Ein Quadrupolgerät ist ein kontinuierlicher Analysator und besteht aus einer Anordnung von vier parallelen Metallstäben. Zur Massenanalyse werden Gleich- und Wechselspannungen an die Stäbe angelegt. Jeweils gegenüberliegende Stäbe zeigen die gleiche Polarität der Gleichspannung und die gleiche Phase der Wechselspannung. Das andere Stäbepaar hat die entgegengesetzte Polarität und eine versetzte Wechselspannungsphase. Unter dem Einfluss von Gleichspannung und Wechselfeld beschreiben die Ionen beim Durchqueren des Quadrupols Trajektorienbahnen. Bei spezifischen Gleich/Wechselspannungen gelangen nur Ionen mit einem bestimmten m/z auf stabilen Flugbahnen bis zum Detektor, alle Ionen mit größerem oder kleinerem m/z werden aussortiert.

Mit Ionenfallen (ion trap) können Ionen eingefangen, für variable Zeiten gespeichert und dann nach ihrem m/z analysiert werden. Diese gepulsten Analysatoren bestehen aus einer ringförmigen Elektrode, welche auf beiden Seiten mit einer Endkappe überdeckt ist. Ein Hochfrequenzfeld an der Ringelektrode stabilisiert Ionen in einem breiten Massenbereich im Innern der Falle. Dies wird durch einen geringen Gasdruck (Helium) unterstützt. Die Variation der Hochfrequenzamplitude verlieren bestimmte Ionen ihren Stabilitätszustand innerhalb der Falle, werden durch eine Perforation einer Endkappe aus der Falle herausgeschleudert und können dann mit einem Detektor nachgewiesen werden.

Ein Massenspektrometer kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Im full scan Modus wird ein festgelegter Massenbereich zyklisch vermessen. Die Summe aller Ionenströme ergibt ein total ion current (TIC) - Chromatogramm. Aus dem TIC-Chromatogramm können die Massenspektren der einzelnen Substanzen abgerufen werden. Im selected ion monitoring (SIM) werden nur ausgewählte Ionen vermessen. Da die Zahl der Ionen hier um ein Vielfaches geringer ist, steht pro Ion eine längere Messzeit zur Verfügung, wodurch eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung resultiert. Die Ionenströme der einzelnen Massen werden zu einem multiple ion detection Chromatogramm (MID) zusammengefasst.

Auf Grund der Fragmentarmut der LC-single-MS steht für die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung die Tandemmassenspektrometrie zur Verfügung. Sie kann z.B. durch Ionenfallen oder Kopplung mehrerer Quadrupolmassenspektrometer erreicht werden. Dies ermöglicht nicht nur die Messung im scan- oder SIM-Modus sondern noch weitere Optionen wie multiple reaction monitoring (MRM), precursor and product ion scan sowie neutral loss scan. Bei dem für die Spurenanalytik hauptsächlich angewandten MRM werden Ausgangsionen (precursor ions) im ersten Schritt selektiert und der Zusammenstoß mit einem Kollisionsgas führt zu einer Fragmentierung. Die Fragmentionen (product ions) können anschließend ebenfalls selektiv detektiert werden. Die Tandemmassenspektrometrie kann zeitlich (Ionenfalle) oder räumlich (z. B. triple quadrupole) nacheinander erfolgen. Eine Übersicht des grundsätzlichen Aufbaus eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers ist in Abbildung 16 gegeben.

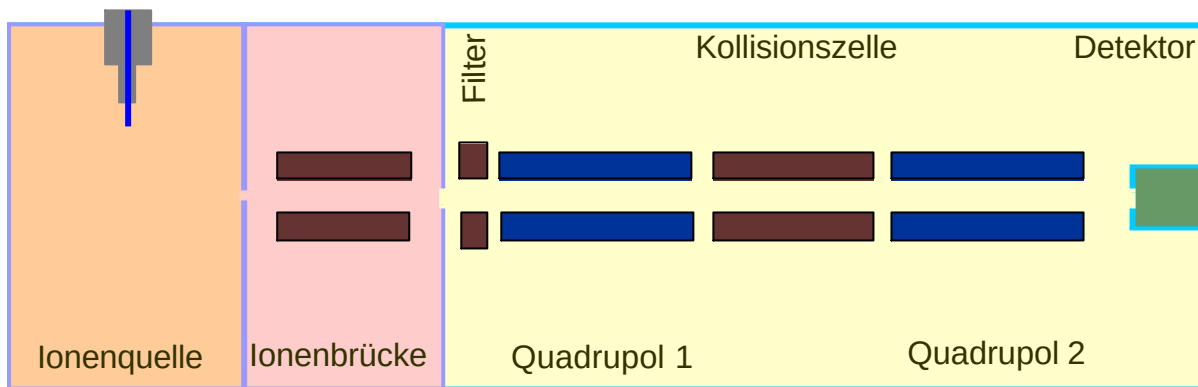


Abb. 16 Schema eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers

Die Kopplungen der Massenspektrometrie mit Gaschromatographie (GC/MS) oder Flüssigkeitschromatographie (LC/MS) sind heute bedeutende Methoden zur Analyse komplexer organischer und biochemischer Gemische. Die Massenspektrometrie zählt zu den wichtigsten Detektionsmethoden, da sie neben der quantitativen Rückstandsanalytik auch zur Strukturaufklärung eingesetzt werden kann.

2.3.1.4.3 Detektion der Ionen

Die Detektion der durch den Massenanalysator geleiteten Ladungsträger erfolgt meist durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die Ionen treffen auf eine Konversionsdynode und schlagen aus dieser Elektronen heraus, welche dann zur nächsten Dynode durch einen Potentialgradienten (1-3 kV) beschleunigt werden. Der Entladungsstrom des SEV wird durch elektronische Datenverarbeitung in ein Massenspektrum umgewandelt. Hier wird das m/z -Verhältnis gegen die Ionenhäufigkeit aufgetragen.

2.3.1.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweisgrenze stellt eine wichtige Kenngröße für die Spurenanalytik dar. Sie charakterisiert die Leistungsfähigkeit und die Limitierung eines Analyseverfahrens im Bereich niedriger Konzentrationen (Kolb, 1993). Ein Messergebnis ist erst dann aussagekräftig, wenn die Grenzen des Analyseverfahrens bekannt sind. Um Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen zu ermitteln, gibt es nach Huber (1999) 2 Varianten, zum einen die Leerwertmethode und zum anderen die Kalibriergeradenmethode. Die Anwendung der Leerwertmethode auf chromatographische Verfahren ist jedoch problematisch. Obwohl das Verhältnis von Signalhöhe zum Rauschen in Nähe des Analytenpeaks auf Grund der subjektiven Auswahl des Bereiches für das Untergrundrauschen nicht eindeutig bestimmt werden kann, liefert es für chromatographische Methoden dennoch die meist zuverlässigsten Informationen für die Ermittlung der Nachweis- und

Bestimmungsgrenzen (Faber et al., 1997). Die Nachweisgrenze hat den Wert von $\sim 3\sigma$ des Grundrauschens im Bereich des kleinsten erfassbaren Signals. Die Erfassungsgrenze ist definitionsgemäß das Doppelte der Nachweisgrenze, und die Bestimmungsgrenze erhält den Wert von $\sim 10\sigma$ des Grundrauschens (Huber, 1999; Geiß et al., 2002). Als Nachweisgrenze bezeichnet man den kleinsten gefundenen Gehalt, über den analytisch unter den gegebenen Bedingungen mit einer definierten Irrtumswahrscheinlichkeit noch eine Aussage möglich ist. Unter Annahme einer Normalverteilung gelingt der Nachweis bei der Analyse von Proben mit dem Gehalt der Nachweisgrenze nur in 50 % der Fälle (Huber, 1999). Da es unbefriedigend ist, einen vorhandenen Analyten mit einem Signifikanzniveau von 0,5 (50 %) zu finden, wurde die Erfassungsgrenze eingeführt, welche doppelt so groß ist wie die Nachweisgrenze. Bei der Bestimmungsgrenze handelt es sich aus Gründen der Zweckmäßigkeit um eine willkürliche Definition. Sie kann jeden Wert oberhalb der Nachweisgrenze annehmen und gibt den Gehalt an, ab dem quantitative Ergebnisse angegeben werden dürfen. Liegt die Konzentration eines Analyten zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze, so gilt diese Verbindung als nachgewiesen, sein Gehalt jedoch als nicht bestimmbar.

2.3.2 Praktische Anwendung der Analytischen Methoden in der Umweltanalytik

Die Bestimmung von Arzneimittelrückständen in der aquatischen Umwelt erfolgt heute zumeist durch die Kopplung von gas- und flüssigchromatographischen Techniken mit empfindlichen und selektiven Detektoren. Verbindungen, welche bei höheren Temperaturen unzerlegt verdampfbar und ausreichend unpolar sind, können mittels GC aus komplexen Gemischen aufgetrennt werden. Zur Verbesserung der gaschromatographischen Eigenschaften können geeignete Derivatisierungen durchgeführt werden (Jux et al., 2002; Reddersen et al., 2003), welche jedoch den personellen und zeitlichen Aufwand der Methoden beträchtlich erhöhen. Die Kopplung von Gaschromatographie (GC) mit der Massenspektrometrie (MS) hat sich in der Umweltanalytik über viele Jahre bewährt (Ternes, 2001b; Heberer, 2002c). Für spezielle Substanzgruppen bieten sich auch noch andere Detektoren an. So können halogenierte Verbindungen auch sehr sensitiv mittels Elektroneneinfangdetektor sichtbar gemacht werden (Fatoki et al., 2003). Fluoreszenzdetektoren führen für eine Reihe von Verbindungen ebenfalls zu einer ausreichenden Nachweisempfindlichkeit (Patrolecco et al., 2004; Golet et al., 2002). Dennoch bietet die Massenspektrometrie eine höhere Sicherheit der Identifizierung, da die Intensitätsverhältnisse einzelner Massenspuren oder Massenübergänge zum eindeutigen Nachweis einer Verbindung herangezogen werden können.

Flüssigchromatographische Methoden mit UV-Detektion stellen eine einfache aber leider wenig empfindliche und selektive Möglichkeit zur Bestimmung von Arzneimitteln in Umweltproben dar (Leal et al., 2001). Die Kopplung von Flüssigkeitschromatographie (LC) mit der Massenspektrometrie ist in den letzten Jahren zunehmend für die Umweltanalytik genutzt worden. Substanzen, welche erst nach Derivatisierung gaschromatographierbar waren, können mit der LC/MS mit deutlich geringerem Aufwand analysiert werden (Baronti et al., 2000; Vanderford et al., 2003; Reupert et al., 2003). Neben zahlreichen Anwendungen zur Identifizierung von Verbindungen oder Metaboliten (Govaerts et al., 2003) ermöglichen Tandemmassenspektrometer die empfindliche und eindeutige Bestimmung polarer Arzneimittelrückstände (Hartig et al., 1999; Hilton et al., 2003). Der Einsatz der LC/MSMS erlaubt zudem die Analyse einer Vielzahl von Substanzen in komplexen Matrices, wie z. B. behandeltem und unbehandeltem Abwasser oder gar Gülle, Mist und Bodenproben (Haller et al., 2002; Hamscher et al., 2002; Schlüsener et al., 2003; Loke et al., 2003). Die Anwendung der single-Massenspektrometrie auf stark matrixhaltige Wässer ist trotz genügender

Empfindlichkeit auf Grund der geringen Selektivität zu vermeiden, da falsch positive Befunde resultieren könnten.

Bei sämtlichen Quantifizierungen mittels LC-MS sind geeignete interne Standards, wenn möglich Surrogates (Zugabe des internen Standards vor der Probenvorbereitung), zu verwenden, da die Ionisation, besonders von ESI-Quellen, durch Matrixkomponenten stark beeinflusst wird. Hier kann es zur Suppression oder Verstärkung der Signale durch koeluierende Verbindungen kommen (Choi et al., 2001; Nelson et al., 2002), welche mit den internen Standards kompensiert werden können (Löffler et al., 2003a). Die Beeinflussung der Signale zeigt sich besonders bei Anwendung der Bestimmungsmethode auf unterschiedliche Matrices und es resultieren stark differierende Wiederfindungen (Löffler et al., 2003b; Miao et al., 2003). So basieren heute angewandte Methoden oftmals auch auf Standardadditionsverfahren mit hohem zeitlichen, personellen und apparativen Aufwand (Lindsey et al., 2001).

2.4 Rechtliche Regelungen

Die rechtlichen Grundlagen für Trinkwasser sind in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) verankert. Sie werden ergänzt durch Normen und Vorschriften wie die DIN 2000 und die Merkblätter des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs (DVGW) und bilden auch den wissenschaftlichen Rahmen für die Produktion und Verbreitung von Trinkwasser. Die TrinkwV konkretisiert die in der DIN 2000 formulierten Qualitätsanforderungen in Form von Grenzwerten für Mikroorganismen und chemische Substanzen. Für Stoffe, die in der TrinkwV nicht genannt sind, bilden Untersuchungen der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit und soziale Sicherheit beim Umweltbundesamt (BMGS) die Grundlage für die Festsetzung eines gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW).

Arzneimittel sind gemäß § 2 des Arzneimittelgesetzes Stoffe und Zubereitungen aus Stoffen, die z. B. dazu bestimmt sind, Krankheiten und Leiden zu heilen, zu lindern oder zu verhüten (AMG, 2000). Die Annahme, dass Arzneimittel nicht in die Umwelt gelangen oder falls doch eingetragen dort unbeständig und somit vernachlässigbar sind, führten dazu, dass Untersuchungen der aquatischen Umwelt auf Arzneimittel im Rahmen gesetzlich verankerter Überwachungsmaßnahmen und Prüfungen des Umweltverhaltens nicht bei der Zulassung vorgesehen waren (Schmidt, 2003). Generell gilt für chemische Verbindungen im Trinkwasser das Minimierungsgebot von § 6 Absatz 3 der TrinkwV (TrinkwV, 2001). Demnach sollen Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Wasser für den menschlichen Gebrauch verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen

können, so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung des Einzelfalls möglich ist. Arzneimittelrückstände sind auf Grund oftmals unzureichender Datengrundlage toxikologisch nicht oder nur teilweise bewertbar. Für sie empfiehlt die Trinkwasserkommission Leitwerte auf der Grundlage einer Geringfügigkeit oder Duldbarkeit auf Basis anderer als gesundheitlicher Kriterien (Dieter, 2002). Bis eine ausreichende toxikologische Datenbasis erreicht wird, muss sichergestellt sein, dass von den Konzentrationen im Trinkwasser keine gesundheitlichen Risiken für den Verbraucher ausgehen (UBA, 2000 und 2002). Ausgangspunkt der Empfehlung ist die Überlegung, dass für keinen Stoff aus gesundheitlichen Gründen ein Übergangleitwert von unter 0,1 µg/l festgesetzt zu werden braucht.

Insgesamt können die teilweise oder nicht bewertbaren Stoffe in vier Gruppe unterschieden werden. Stoffe erhalten den vorläufigen Grenzwert von 0,1 µg/l (Gruppe Ia) wenn in vitro-Daten zur Genotoxizität fehlen und auch sonst keine bewertbaren Daten vorliegen. Der Leitwert 0,3 µg/l gilt für Verbindungen (Gruppe Ib) mit überwiegend negativen in vitro-Daten zur Genotoxizität, ansonsten aber ohne humantoxikologisch bewertbaren experimentellen Daten. Bei unbefriedigender Datenbasis, welche jedoch nicht auf einen niedrigeren Wert als 1 µg/l führen, gilt dieser Leitwert (Gruppe II). Ausreichende Daten zur Human- und Genotoxizität kann zum Leitwert von 3 µg/l führen, wenn die Datengrundlage dies zulässt (Gruppe III). Wenn Struktur/Aktivitätsbeziehungen für Verbindungen ermittelt wurden, liegen die vorläufigen Leitwerte zwischen 0,1 und 3 µg/l (Substanzen der Gruppe IV). Wenn keine Grenzwerte festgesetzt werden, sind die vorläufigen Leitwerte ggf. lebenslang gesundheitlich duldbar (Dieter, 2002; UBA, 2002).

3 Analytische Methoden

3.1 Geräte und Chemikalien

3.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Methanol, Acetonitril, Kaliumcarbonat, Wasser, iso-Propanol, Ameisensäure (alle Baker, Deventer, The Netherlands); Acetanhydrid zur Analyse (Merck)

3.1.2 Materialien zur Probenaufbereitung

Bakerbond Octadecyl (C18) Extraktionssäulen 6 ml, 1 g für Steroide (Baker); Bakerbond Octadecyl (C18) polar plus Extraktionssäulen 6 ml, 1 g für Arzneimittelrückstände (Baker); Silicagel Extraktionssäulen 3 ml, 500 mg (Baker)

3.1.3 Standardsubstanzen

Alle Standardlösungen (0,1-100 µg/mL in iso-Propanol) wurden im Kühlschrank bei 4°C gelagert.

3.1.3.1 Polare Arzneimittelrückstände

Propyphenazon (Ferak, Berlin, Germany); Carbamazepin, Dihydrocarbamazepin (DHC), AAA, FAA, AMPH, Phenazon, DMAA (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany); AMDOPH und DP wurde kommerziell synthetisiert (Witega Laboratorien Berlin-Adlershof GmbH, Berlin, Germany); PDP wurde nach mikrobiellen Abbau von Propyphenazon isoliert (Universität Hohenheim)

3.1.3.2 Natürliche und synthetische Steroide

2,4-d₂-17β-Estradiol (d₂-E2), 2,4,16,16-d₄-Estrone (d₄-E1), 17β-Estradiol, 17α-Estradiol, Estron, 17α-Ethinylestradiol (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany)

3.1.4 Geräte

Autotrace SPE Workstation (Zymark, Hopkinton, MA, USA);

TurboVap II concentration workstation (Zymark, Hopkinton, MA, USA);

Waters 2690 LC (Waters, Milford, Massachusetts, USA);

Quattro micro tandem mass spectrometer (Micromass, Altincham, UK);

RP1 Vorsäule (2x10mm UltraSep ES; SEPSERV, Berlin, Germany) ;

SymmetryShieldTM RP8 Säule (2,1x150mm; 3,5 µm, Waters Milford, Massachusetts, USA)
für Arzneimittelrückstände;

RP-C8 Hypersil MO5 phase Säule (2,1x100mm; 5 µm, Waters Milford, Massachusetts, USA)
für Steroide;

Minishaker (IKA-WORKS, Wilmington, USA)

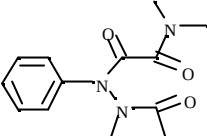
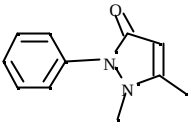
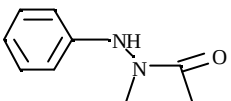
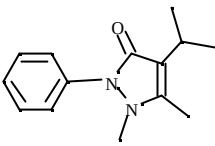
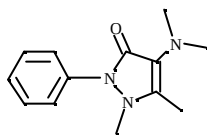
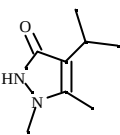
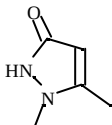
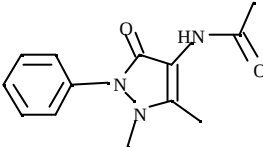
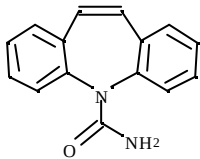
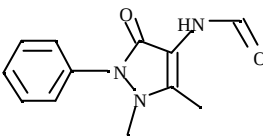
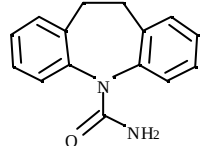
3.2 Phenazonderivate, deren Metaboliten und Carbamazepin

3.2.1 Einleitung

Eine wesentliche Voraussetzung zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Phenazon und seinen Derivaten war die Erstellung einer geeigneten Analysemethode. In früheren Arbeiten (Zühlke, 2001; Reddersen et al., 2002) sind Methoden zur Bestimmung von einzelnen Verbindungen aus dem Substanzspektrum der Pyrazolone beschrieben. Insgesamt kamen drei zum Teil sehr unterschiedliche Methoden zur Anwendung. Propyphenazon und AMDOPH wurden über GC/MS bestimmt und Phenazon sowie DMAA mittels LC/DAD. Die Identifizierung der Metaboliten DP und PDP erfolgte nach in situ Derivatisierung und GC/MS. Die Bearbeitung von drei aufwendigen Methoden für die Bestimmung von diesen sechs Verbindungen ist auf Grund des hohen zeitlichen und personellen Aufwandes und der Auslastung einer Vielzahl von Geräten unbefriedigend. Zudem fehlten hier noch wichtige Vertreter aus der Gruppe der Pyrazolone. AMPH konnte bisher nur unzureichend empfindlich (Reddersen, 2002) und die in Abwasser und Oberflächenwasser identifizierten Metamizolmetaboliten AAA und FAA nur mit hohem Aufwand (GC/MS nach Derivatisierung) bestimmt werden (Schmidt & Brockmeyer, 2002). Die Entwicklung einer Multimethode zur selektiven und sensitiven Bestimmung all dieser Verbindungen stand somit im Vordergrund der Arbeit. Da eine Vielzahl der Verbindungen auf Grund der hohen Polarität nur nach Derivatisierung gaschromatographierbar ist, wurde eine LC/MS Methode angestrebt. Hierfür stand die Kopplung von Flüssigkeitschromatographie mit Tandemmassenspektrometrie zur Verfügung. Da DP und PDP nur nach in situ Derivatisierung mittels Festphasenextraktion extrahierbar sind, wurden wesentliche Teile der Probenvorbereitung von Zühlke (2001) übernommen und dem erweiterten Substanzspektrum angepasst. Die hohe Polarität und strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen erschwerte die flüssigchromatographische Trennung. Wegen des zu erwartenden großen Probenaufkommens wurde zudem eine schnelle Chromatographie gefordert, was durch einen isokratischen Eluenten erreicht werden kann. Die Detektion erfolgte im MRM, wobei für jede Verbindung zwei Übergänge aufgezeichnet wurden um eindeutig qualifizieren zu können. Für die LC/MS unerlässlich ist die Verwendung eines internen Standards (Dihydrocarbamazepin) um unerwünschte Matrixeffekte zu erkennen und korrekt quantifizieren zu können. Carbamazepin wurde bis dato gemeinsam mit DMAA und Phenazon in einer LC/DAD-Analysemethode bestimmt. Diese wurde durch die neue Multimethode obsolet und deshalb wurde

Carbamazepin, obwohl nicht Vertreter der Pyrazolone, in die neue Methode integriert. Alle mit dieser Methode zu bestimmenden Verbindungen sind in der Tabelle 2 mit ihren Strukturformeln aufgeführt.

Tabelle 2 Namen und Strukturformeln der polaren Arzneimittelmückstände

Struktur	Verbindung	Verbindung	Struktur
	AMDOPH	Phenazon	
	AMPH	Propyphenazon	
	DMAA	PDP	
	DP	AAA	
	Carbamazepin	FAA	
	DHC <i>Surrogate</i>		

3.2.2 Probenvorbereitung und in situ Derivatisierung

Festphasenextraktionen (SPE) mit unterschiedlichen Sorbentien und Extraktionsbedingungen zeigten, dass DP und PDP nicht in ausreichender Menge extrahiert werden können (Zühlke, 2001). Es musste also nach anderen Möglichkeiten gesucht werden, um DP und PDP aus Wasserproben mit einer akzeptablen Wiederfindung zu isolieren. Eine Derivatisierung direkt in der Wasserprobe (in situ) vermindert der Polarität einzelner Verbindungen, welche anschließend mittels SPE extrahiert werden können.

3.2.2.1 Derivatisierungsvorschrift

250 ml der Wasserprobe werden in einem 1 Liter Messzylinder, mit 1 g Kaliumcarbonat auf einen pH-Wert von etwa 11 eingestellt. Zur Acetylierung werden 2,5 ml Essigsäureanhydrid zugefügt und kräftig geschüttelt. Dies sollte in einem offenen Gefäß erfolgen, da es wegen Säurebildung und vorhandenem Carbonat zur Kohlendioxidbildung kommt. Wenn keine Reste des Acetanhydrids mehr zu erkennen sind, wird noch etwa eine halbe Minute weitergeschüttelt. Diese Lösung kann dann für die Festphasenextraktion vorbereitet werden.

Bei den Untersuchungen zur in situ Derivatisierung wurde festgestellt, dass neben DP und PDP (Abbildung 17) auch AA als ein möglicher Metabolit des Metamizols von der Acetylierung betroffen ist (Abbildung 18). Diese Verbindung wird vollständig zu AAA umgesetzt. Alle folgenden Ergebnisse des AAA stellen somit die Summe aus AA und AAA dar, welche als AAA angegeben ist. Alle anderen Verbindungen der Tabelle 2 werden durch die Derivatisierung nicht beeinflusst. Die Randbedingungen der Derivatisierung von DP und PDP wurden bereits in einer früheren Arbeit (Zühlke, 2001) optimiert.

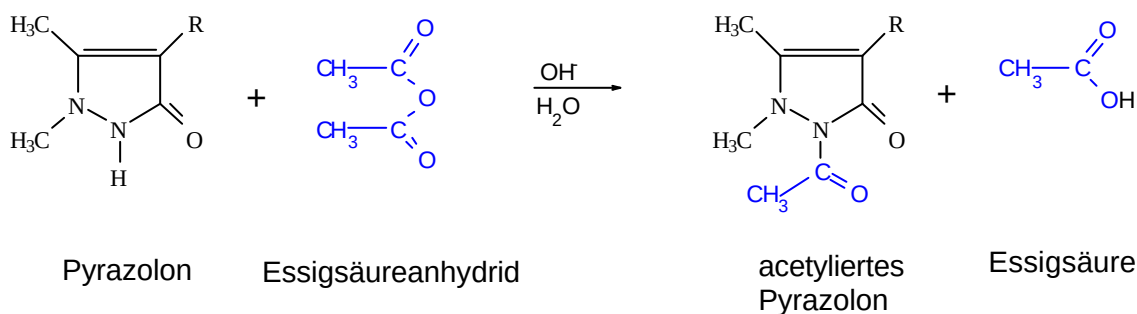


Abb. 17 Reaktionsgleichung der in situ Derivatisierung von Pyrazolonen mit Essigsäureanhydrid

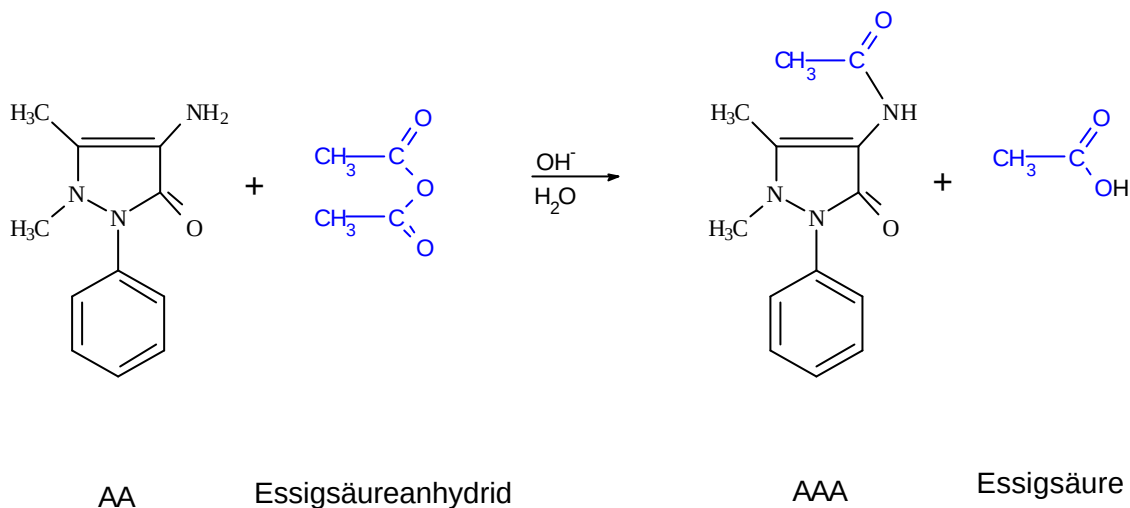


Abb. 18 Reaktionsgleichung der in situ Derivatisierung von AA mit Essigsäureanhydrid

3.2.3 Festphasenextraktion

Der pH-Wert einer Lösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die vorliegende Struktur einer Substanz. Er spielt bei Verteilungsvorgängen wie der Extraktion eine wichtige Rolle. Versuche zum Extraktionsverhalten von acetyliertem DP und PDP zeigten, dass nur pH-Werte unterhalb von 6 eine vollständige Extraktion ermöglichen (Zühlke, 2001). Bei Waschschritten der SPE-Säulen ist das Wasser auf einen pH-Wert von 4,5 einzustellen, um den Verlust der Analyten zu vermeiden. Die in situ derivatisierten Proben sind bereits auf einen pH-Wert von etwa 4,5 gepuffert. Die SPE wurde automatisiert mit einer Autotrace SPE Workstation durchgeführt.

Probenvorbehandlung

Die Proben werden mit 25 μl des internen Standards DHC (10 ng/ μl in 2-Propanol) versetzt und wie oben beschrieben der in situ Derivatisierung unterzogen.

Konditionierung der Extraktionssäulen

Das Festphasenmaterial wird zweimal mit je 8 ml Methanol gewaschen und anschließend zweimal mit 8 ml destilliertem Wasser (pH $\sim$ 4,5; 10 ml/min) behandelt.

Probenaufgabe

Die Probe wird mit 10 ml/min durch das Festphasenmaterial geleitet.

Waschen der Säule

Die beladenen Kartuschen werden mit 10 ml Wasser (pH $\sim$ 4,5) gewaschen.

Elution der Analyten

Die Sorbenssäulen werden im Stickstoffstrom für 60 Minuten vollständig getrocknet und anschließend zuerst mit 1,0 ml und anschließend mit 0,6 ml Methanol direkt in ein 1,5 ml Fläschchen für die HPLC eluiert.

Die Wiederfindung der Festphasenextraktion kann für DP und PDP nicht bestimmt werden, da acetylierte Referenzsubstanzen nicht zur Verfügung stehen. Die Wiederfindungen aller anderen Verbindungen betragen bei Verwendung von C18-Säulen (6 ml, 1 g) zwischen 96 und 119 % (Tabelle 3).

Tabelle 3 Wiederfindungen der Festphasenextraktion [%]; n=6

Verbindung	SPE Wiederfindung
AMDOPH	107
AMPH	119
DMAA	104
Carbamazepin	96
Phenazon	107
Propyphenazon	103
AAA	119
FAA	110

3.2.4 Flüssigchromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion

Die flüssigchromatographische Trennung der zehn Analyten und des Surrogates erfolgte unter isokratischen Bedingungen. Die Gradiententrennung der Verbindungen erwies sich auf Grund der hohen Polarität der Analyten als schwierig. Zudem hätte das Eluat der SPE eingengt und in einem Wasser/LSM-Gemisch (Startbedingungen des Gradienten) aufgenommen werden müssen, wodurch zusätzlicher personeller und zeitlicher Aufwand entstanden wäre. Außerdem führte der amphotere Charakter einiger Substanzen (z. B. DMMA) zu schlechten Peakformen und Doppelpeaks bei nichtisokratischer Chromatographie. Die Flüssigkeitschromatographie wurde mit einem Waters 2690 Flüssigkeitschromatographen bei

Raumtemperatur mit einer SymmetryShield™ RP8 Säule und einer RP1 Vorsäule durchgeführt.

Die optimierte mobile Phase setzt sich aus 15 % Acetonitril, 38 % Methanol und 47 % Wasser zusammen. Der Zusatz von Puffern zum Eluenten (Ammoniumacetat oder Ammoniumhydroxid in unterschiedlichen Konzentrationen) führte zu erheblicher Signalunterdrückung und wurde deshalb unterlassen. 10 µl des SPE-Eluates von Standards und Proben wurden jeweils injiziert. Durch die isokratische Trennung bei einem Fluss von 0,2 ml/min beträgt die Gesamtlaufzeit für eine LC/MS-Analyse nur 7 min (Tabelle 4), wodurch ein hoher Durchsatz an Proben möglich ist.

Die Detektion der Analyten erfolgte mittels Tandemmassenspektrometrie ausschließlich im MRM Modus. Zur Desolvatation wurde Stickstoff und als Kollisionsgas hochreines Argon (99.998 %) eingesetzt. Die Abtrennung des Lösungsmittels wurde bei 250°C und einem Gasfluss von 520 l/h durchgeführt. Die Quelltemperatur wurde zur Vermeidung von Lösungsmittelrekondensation auf 105°C eingestellt. Die für die SRM erforderlichen Verhältnisse von Masse zu Ladung (m/z) der Precursorionen (deprotonierte Molekülonen) und die angelegten Spannungen am Konus wurden durch Fließinjektion ermittelt (Tabelle 4).

Auf Elektrosprayionisation (ESI) beruhende Methoden wurden in der jüngsten Vergangenheit für die Bestimmung von Arzneimittelrückständen in Wasser als geeignet beschrieben (Ternes et al. 2001a; Kolpin et al. 2002; Miao et al. 2002). Hierfür sind jedoch interne Standards unerlässlich, da durch Probenmatrix verursachte Verminderung oder Verstärkung der Signale eintreten kann, welche dann keine korrekte Quantifizierung zulässt (Ternes et al. 2001a; Christian et al. 2003; Nelson et al. 2002). Obwohl mittels ESI für fast alle hier untersuchten hochpolaren Arzneimittelrückstände in Reinwasserproben höhere Empfindlichkeiten als mit APCI erreicht wurden, stellte sich eine deutliche Signalbeeinflussung der ESI in stark matrixhaltigen Proben heraus (Ab- und Oberflächenwasser). Eine für alle wässrigen Umweltproben anwendbare ESI-Methode würde für die korrekte Quantifizierung geeignete interne Standards (im Idealfall deuteriert) für jeden der Analyten verlangen. Dahingegen verspricht die APCI sowohl hohe Empfindlichkeit als auch sichere Quantifizierung. Alle Verbindungen wurden mittels APCI im positiven Modus ionisiert. Die m/z zweier Produktionen und die dazugehörenden Kollisionsenergien wurden ebenfalls mittels Fließinjektion von Standardlösungen (0,5 ng/µl) ermittelt (Tabelle 4). Die Produktionenspektren der einzelnen Verbindungen sind im Anhang 3.2.4 aufgeführt. Die Datenaufzeichnung erfolgt abhängig von der Retentionszeit in verschiedenen Fenstern bei

Messzeiten der einzelnen SRM von 0,05 bis 0,25 Sekunden, abhängig von der Intensität der Produktionen.

Tabelle 4 Retentionszeiten, Precursor- und Produktionen sowie MRM-Bedingungen für die LC/MSMS Messung

Verbindung	Retentions- zeit (min)	Precursor- ion (m/z)	Cone Voltage (V)	Kollisions- energie 1 (V)	Produkt- ion 1 (m/z)	Kollisions- energie 2 (V)	Produkt- ion 2 (m/z)
AMDOPH	3,06	264,0	22	20	72,0	9	222,0
AMPH	4,07	164,9	22	17	91,9	28	65,1
DMAA	2,30	232,1	27	12	113,0	12	111,0
DP	3,06	155,0	18	10	112,9	30	68,9
Carbamazepin	5,25	237,1	33	18	194,0	40	165,0
Phenazon	2,87	189,1	40	30	56,0	20	147,0
Propyphenazon	5,53	231,1	45	32	56,0	22	189,0
PDP	5,23	197,0	19	12	155,0	24	112,9
AAA	2,56	246,1	30	15	228,1	28	82,9
FAA	2,56	232,1	30	12	214,2	18	82,9
IS DHC	5,60	239,1	33	18	194,0	40	165,0

In Abbildung 19 sind die SRM-Chromatogramme einer Grundwasserprobe aufgeführt. Die ermittelten Konzentrationen der einzelnen Analyten sind im Anhang 3.2.5 angegeben.

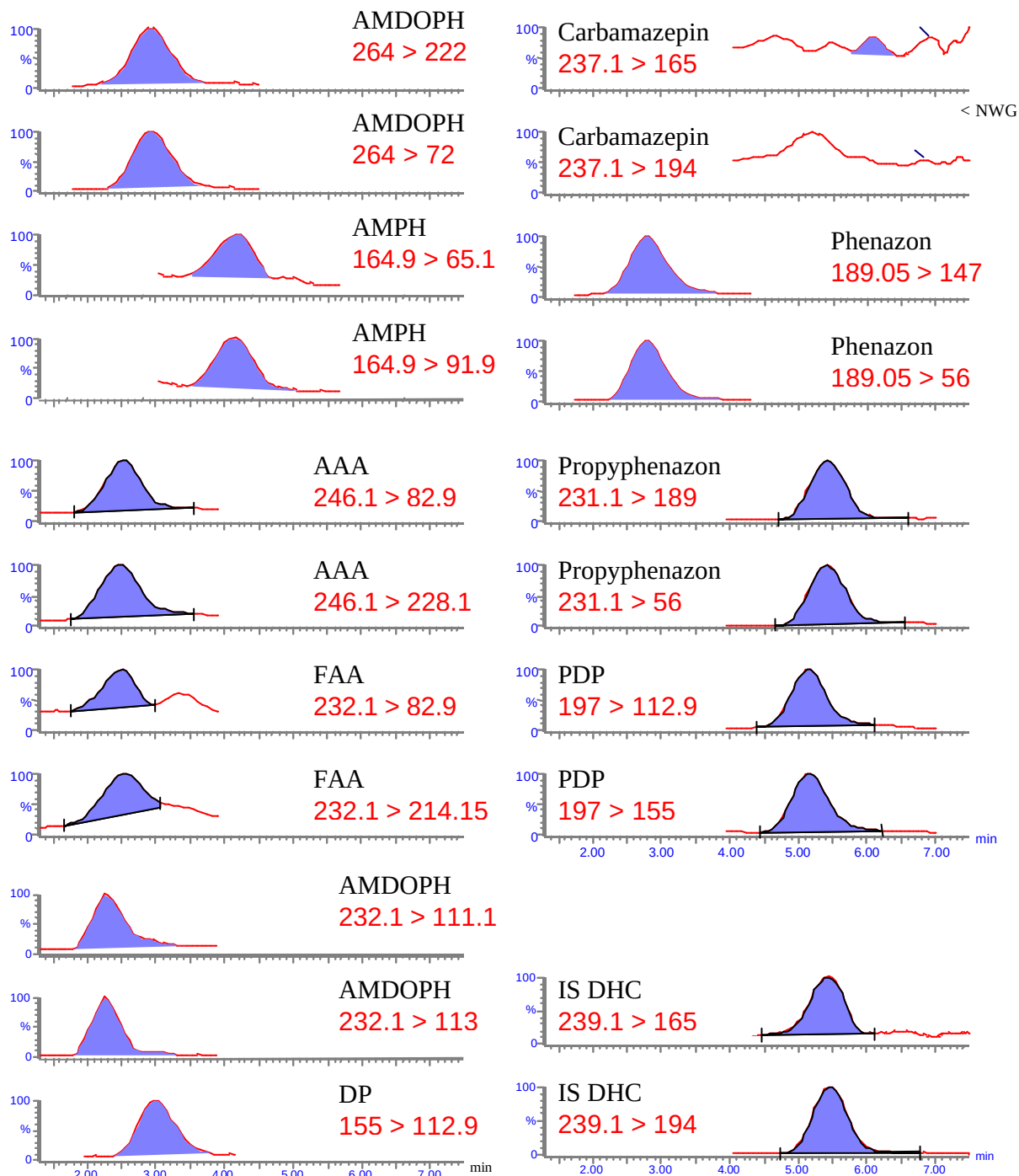


Abb. 19 SRM-Chromatogramme der Analyten und des Surrogates einer Grundwasserprobe

3.2.5 Bestimmungsgrenzen, Linearität und Wiederfindungen

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden mit unbelasteten Grund-, Oberflächen- und soweit möglich Abwasserproben ermittelt, welche im Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,1 µg/l dotiert wurden. Für die Arzneimittelrückstände bewegen sich die Bestimmungsgrenzen zwischen 0,01 und 0,02 µg/l. Da zwei der zu untersuchenden Substanzen nach in situ Derivatisierung in ihrer acetylierten Form vermessen werden, müssen

auch die in destilliertem Wasser hergestellten Standards (0,01 – 10 µg/l) der kompletten Probenvorbereitung und Festphasenextraktion unterzogen werden. Der lineare Bereich der Kalibrierung erstreckt sich von der Bestimmungsgrenze bis 10 µg/l (Tabelle 5).

Tabelle 5 Korrelationskoeffizient der Kalibrierung (0,02 bis 10 µg/l) und Bestimmungsgrenze der Gesamtmethode

Verbindung	Korrelations- koeffizient	Nachweisgrenze LOD [µg/L]	Bestimmungsgrenze LOQ [µg/L]
AMDOPH	0,999	0,003	0,01
AMPH	0,997	0,006	0,02
DMAA	0,995	0,006	0,02
DP	0,997	0,006	0,02
Carbamazepin	0,999	0,003	0,01
Phenazon	0,999	0,006	0,02
Propyphenazon	0,999	0,006	0,02
PDP	0,995	0,006	0,02
AAA	0,999	0,006	0,02
FAA	0,999	0,006	0,02

Zur Ermittlung der Wiederfindungen wurden verschiedenste Wasserproben (z. B. Oberflächenwasser) mit den Analyten aufgestockt. Für jede der Matrices wurden mindestens fünf Analysen zur Bestimmung der Wiederfindung durchgeführt. Über die Differenz zwischen dotierter und undotierter Probe konnten die Wiederfindungen berechnet werden (Tabelle 6). Sämtliche Peakflächen der Standards und Proben wurden auf den Surrogate DHC bezogen. Somit lassen sich geringe Abweichungen des Volumens des SPE-Eluates kompensieren. Die ermittelten Wiederfindungen liegen für die untersuchten Proben und alle Substanzen (mit Ausnahme DMAA) um 100 %. Dies zeigt, dass die entwickelte Methode zur Quantifizierung dieser Analyten in den entsprechenden Wasserproben geeignet ist. Die geringe Wiederfindung des DMAA in Oberflächenwasser scheint durch schnelle Abbauprozesse des dotierten DMAA in der Probe während der Probenvorbereitung begründet zu sein. Da DMAA seit 1979 nicht mehr als Arzneistoff zugelassen ist (Rote Liste, 2004), ist jedoch kein Vorkommen dieser Verbindung im Abwasser und somit auch im Oberflächenwasser zu erwarten.

Tabelle 6 Wiederfindung* und relative Standardabweichung (RSD) aller Analyten in den zu untersuchenden Probenmatrices; [%]

Verbindung	Trinkwasser		Oberflächen- wasser		Klärwerks- ablauf		Klärwerks- zulauf	
	Wieder-	RSD	Wieder-	RSD	Wieder-	RSD	Wieder-	RSD
	findung		findung		findung		findung	
AMDOPH	95	5	105	10	98	8	99	2
AMPH	87	7	86	8	92	10	106	5
DMAA	103	8	17	4	72	18	133	4
DP	99	5	100	8	101	8	115	15
Carbamazepin	100	5	100	8	100	11	106	5
Phenazon	99	5	92	9	101	11	107	2
Propyphenazon	94	6	91	8	94	8	106	4
PDP	107	5	99	7	114	8	117	9
AAA	101	6	95	12	99	11	106	11
FAA	108	3	92	12	102	9	100	5

* bezogen auf den internen Standard DHC

3.2.6 Diskussion der analytischen Methode

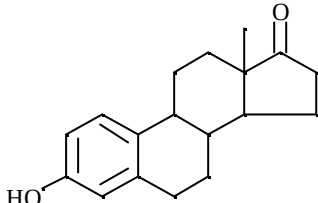
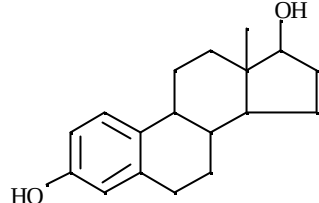
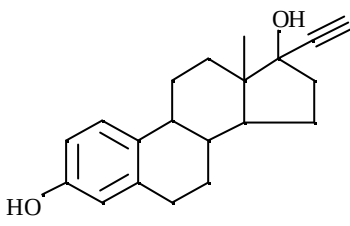
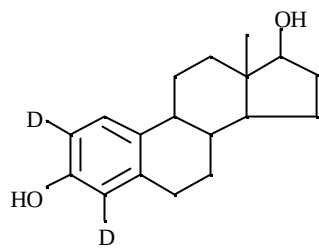
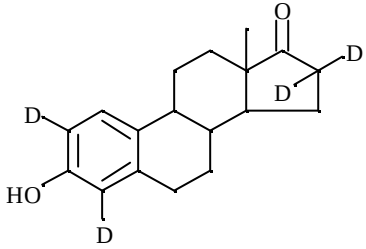
Mit der beschriebenen Methode wurden sowohl Abwasser- als auch Grund-, Oberflächen- und Trinkwasserproben untersucht. Da vereinzelt die Konzentrationen der Arzneimittelrückstände 10 µg/l oder mehr betragen können, besteht die Gefahr, dass Spuren einer analysierten Probe bis in den nächsten flüssigchromatographischen Lauf verschleppt werden („carry over“ der HPLC von bis zu 0,3 %). Nach einer Probe mit dem Gehalt von 10 µg/l entspräche das bei anschließender Messung einer unbelasteten Probe einem Signal der Konzentration von 0,03 µg/l. Um falsch positive Befunde zu vermeiden, wurde die Bestimmungsgrenze aller Analyten deshalb auf 0,05 µg/l festgelegt und auf die Angabe von detektierten Verbindungen unterhalb der Bestimmungsgrenze generell verzichtet. Wenn die Art der Probe es erforderlich machte (erwartete Konzentrationen sind besonders gering), konnten die experimentell ermittelten Bestimmungsgrenzen durch zusätzliche Spülschritte eingehalten werden (Kapitel 5.4.1).

3.3 Estrogene Steroide

3.3.1 Einleitung

Die Entwicklung einer möglichst empfindlichen Bestimmungsmethode für Verbindungen mit Steroidstruktur wurde zu einem späteren Zeitpunkt (2002) vorgenommen. Die Bestimmung dieser Substanzen sollte nur übersichtsweise erfolgen, um über die in Berlin auftretenden Konzentrationsverhältnisse informiert zu sein. Wegen ihrer geringen ökotoxikologischen Wirkschwelle [Routledge et al., 1998] und kürzlich veröffentlichten Positivbefunden in Trinkwasser [Adler et al., 2001] standen die estrogenen Steroide hier im Vordergrund. Hierbei handelt es sich um das natürliche Follikelhormon 17β -Estradiol, seinen Hauptmetaboliten Estron, und das in oralen Kontrazeptiva eingesetzte synthetische 17α -Ethinylestradiol. Die bisher nicht oder nur in Einzelfällen in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser gefundenen Estriol und Mestranol sind für die Wasseranalytik weniger bedeutsam. Die Entwicklung einer Methode zur selektiven und sensitiven Bestimmung von Ethinylestradiol, Estron und Estradiol stand somit im Vordergrund. Die oftmals eingesetzte GC/MS hat neben des höheren Zeitaufwandes (auf Grund der notwendigen Derivatisierung) noch den Nachteil unzureichender Selektivität bei der Anwendung von single-MS im SIM. Deshalb wurde eine Bestimmungsmethode unter Einsatz der Kopplung von Flüssigkeitschromatographie mit Tandemmassenspektrometrie angestrebt. Eine empfindliche Bestimmung bis unter 1 ng/l, wie sie für Trink- und Grundwasserproben notwendig ist, war nur unter Verwendung von Elektrosprayionisation (ESI) möglich. Der Nachteil der starken Signalunterdrückung beim Einsatz von ESI-Quellen wurde durch erweiterte Aufreinigungsschritte während der Festphasenextraktion überwunden und ein korrektes Quantifizieren durch die Verwendung von geeigneten Surrogates erreicht. Eine zusätzliche Kieselgelaufreinigung ermöglicht sogar die empfindliche Bestimmung in Rohabwasser. Die Detektion der Verbindungen erfolgte im MRM, wobei für jede Verbindung zwei Übergänge aufgezeichnet wurden, um eindeutig qualifizieren zu können. Die drei mit dieser Methode zu bestimmenden Estrogene und die verwendeten internen Standards sind in Tabelle 7 mit ihren Strukturformeln aufgeführt.

Tabelle 7 Namen und Strukturformeln der estrogenen Steroide

Struktur	Verbindung	Verbindung	Struktur
	Estron	Estradiol	
	Ethinylestradiol	d ₂ -Estradiol <i>Surrogate</i>	
	d ₄ -Estron <i>Surrogate</i>		

3.3.2 Festphasenextraktion

Der pH-Wert einer Lösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die vorliegende Struktur einer Substanz und spielt bei Verteilungsvorgängen wie der Extraktion eine wichtige Rolle. Die Wiederfindung der SPE für die estrogenen Steroide bei pH-Werten unterhalb von 4 ist nahezu vollständig. Dies konnte bei entsprechenden Versuchen mit C18-Materialien und dotiertem destilliertem Wasser bestätigt werden. Dennoch wird der pH-Wert der Wasserproben für die hier durchgeführte Bestimmungsmethode bei ihrem ursprünglichen Wert von etwa 7 belassen. Dies ist auf Grund der Detektion mittels LC/MS sinnvoll. Die Unterdrückung der Signale durch koeluiierende Matrixkomponenten kann sich besonders im Elektrospraymodus sehr stark auswirken. Die Extraktion bei geringen pH-Werten führt zu einer Beladung der SPE-Sorbentien mit solchen Matrixkomponenten. Obwohl die SPE-Wiederfindung bei der Extraktion im neutralen Bereich nur etwa 60 bis 80 % beträgt, kann die Empfindlichkeit der Gesamtmethode durch geringere Signalunterdrückung bei der anschließenden LC/MS-Messung deutlich gesteigert werden.

Eine weitere Abtrennung unerwünschter Matrixkomponenten wird durch das Waschen mit Lösungsmittelgemischen erreicht. Die Mischungen aus Methanol/Wasser und Aceton/Wasser wurden so ausgewählt, dass ein großer Anteil der Matrix von den Säulen eluiert, die Analyten jedoch auf den Kartuschen verbleiben. Durch diese Prozedur wird die Unterdrückung der Analytensignale in Oberflächen- und Abwasserproben weiterhin verringert und eine in etwa verdoppelte Empfindlichkeit der Methode resultiert.

Trotz der zusätzlichen Waschschrte während der SPE findet bei unbehandeltem Abwasser immer noch eine deutliche Suppression der Signale bei der ESI-MS statt. Hier störende Komponenten können durch eine Kieselgelaufreinigung zum großen Teil entfernt werden (Ternes et al., 2002). Die SPE wurde automatisiert mit einer Autotrace SPE Workstation durchgeführt.

Probenvorbehandlung

Die Proben [100 ml unbehandeltes Abwasser (filtriert) oder 500 ml aller anderen Proben (unfiltriert)] werden mit 25 µl der internen Standards d₂-Estradiol und d₄-Estron (100 pg/µl in Isopropanol) versetzt.

Konditionierung der Extraktionssäulen

Das Festphasenmaterial wird zweimal mit je 8 ml Methanol gewaschen und anschließend zweimal mit 8 ml destilliertem Wasser (8 ml/min) behandelt.

Probenaufgabe

Die Probe wird mit 8 ml/min Fließgeschwindigkeit durch das Festphasenmaterial geleitet.

Waschen der Säule

Die beladenen Kartuschen werden mit 10 ml Wasser, 10 ml eines Gemisches aus Methanol/Wasser (50:50 v/v) und mit 10 ml eines Gemisches aus Aceton/Wasser (33:67 v/v) gewaschen. Nach einer kurzen Trocknung mittels Stickstoff (1 min) wird zusätzlich mit 10 ml n-Hexan gewaschen.

Elution der Analyten

Die Sorbenssäulen werden im Stickstoffstrom für 60 Minuten vollständig getrocknet und anschließend mit zweimal 5 ml Methanol in 20 ml Fläschchen eluiert. Das Eluat wird mit 0,5 ml Isopropanol versetzt (Keeper), im Wasserbad bei 35°C und leichtem Stickstoffstrom vollständig eingedampft (TurboVap II concentration workstation) und in 100 µl Acetonitril/Wasser (50:50 v/v) aufgenommen.

3.3.3 Zusätzliche Kieselgelaufreinigung für unbehandeltes Abwasser

Vorgefertigte Kieselgelsäulen (Baker, 500 mg, 3 ml) werden mit mindestens 3 ml Hexan/Aceton (65:35 v/v) konditioniert. Das zur Trockne eingedampfte Eluat der SPE wird zweimal mit 0,5 ml eines Gemisches aus Hexan/Aceton (65:35 v/v) aufgenommen und auf die vorbereiteten Säulen gegeben. Kurz vor dem Trockenlaufen der Kartuschen werden weitere 2 ml des Lösungsmittelgemisches aufgegeben und vollständig eluiert. Die vereinigten Eluate werden nach Zugabe von 0,5 ml Isopropanol (Keeper) im Wasserbad bei 35°C und leichtem Stickstoffstrom vollständig eingedampft (TurboVap II concentration workstation) und in 100 µl Acetonitril/Wasser (50:50 v/v) aufgenommen.

3.3.4 Flüssigchromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion

Die Flüssigkeitschromatographie wurde mit einem Waters 2690 Flüssigkeitschromatographen bei Raumtemperatur mit einer RP-C8 Hypersil Säule und einer RP1 Vorsäule durchgeführt. Eine vollständige flüssigchromatographische Trennung von Analyten und Surrogates war auf Grund der beabsichtigten Quantifizierung über die Surrogates nicht erwünscht. Ziel war hingegen der Erhalt hoher Retentionszeiten zur effektiven Abtrennung frühzeitig eluierender Matrixbestandteile. Die Trennung erfolgte in einem Gradienten aus Wasser, Acetonitril und Methanol. Der Methanolanteil erweist sich als vorteilhaft zur Verringerung des „carry over“. Die Zusammensetzung der mobilen Phase ist in der Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8 Zusammensetzung der mobilen Phase zur Steroidbestimmung

Zeit	Acetonitril	Wasser	Methanol	Funktion
[min]	[%]	[%]	[%]	
0,0	15	69	16	sofort
33,0	15	69	16	sofort
35,0	21	60	19	linear
45,8	37	43	20	linear
77,0	0	0	100	sofort
90,0	15	69	16	sofort

Der Zusatz von Puffern zum Eluenten (Ammoniumacetat oder Ammoniumhydroxid in unterschiedlichen Konzentrationen) führte zu erheblicher Signalunterdrückung und wurde deshalb unterlassen. 20 µl des SPE-Eluates der Proben wurden jeweils injiziert. Durch die Gradiententrennung bei einem Fluss von 0,2 ml/min beträgt die Gesamtlaufzeit für eine LC/MS-Analyse inklusive der Säulenconditionierung für den nächsten Lauf 90 min.

Die Detektion der Analyten erfolgte mittels Tandemmassenspektrometrie ausschließlich im MRM Modus. Zur Desolvatation wurde Stickstoff und als Kollisionsgas hochreines Argon (99,998 %) eingesetzt. Die Abtrennung des Lösungsmittels wurde bei 365°C und einem Gasfluss von 500 l/h durchgeführt. Die Quellentemperatur wurde zur Vermeidung von Lösungsmittelrekondensation auf 115°C eingestellt. Die für die SRM erforderlichen Verhältnisse von Masse zu Ladung (m/z) der Precursorionen und die angelegten Spannungen am Konus wurden durch Fließinjektion ermittelt (Tabelle 9). Die stark matrixabhängigen Signalintensitäten der Elektrosprayionisation (ESI) werden durch die Zugabe der internen Standards beherrschbar. Zur Quantifizierung werden die Peakflächen der Analyten auf die Peakflächen des deuterierten Estradiols (für Estradiol und Ethinylestradiol) oder des deuterierten Estrons (für Estron) bezogen und somit wird eine korrekte Quantifizierung ermöglicht. Alle Verbindungen wurden mittels ESI im negativen Modus ionisiert, wobei jeweils deprotonierte Quasimoleküle resultierten. Die m/z von zwei geeigneten Produktionen und die dazugehörigen Kollisionsenergien wurden ebenfalls mittels Fließinjektion von Standardlösungen (50 pg/µl) ermittelt (Tabelle 9). Die Produktionenspektren der einzelnen Verbindungen sind im Anhang 3.3.4 aufgeführt. Die Datenaufzeichnung erfolgt abhängig von der Retentionszeit in verschiedenen Fenstern bei Messzeiten der einzelnen SRM von 0,2 Sekunden.

Tabelle 9 Retentionszeiten, Precursorionen, Produktionen und MRM-Bedingungen für die LC/MSMS Messung

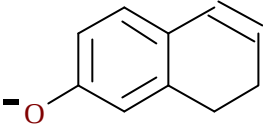
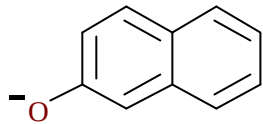
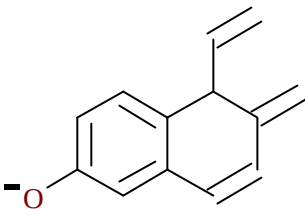
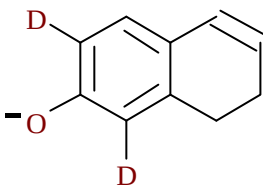
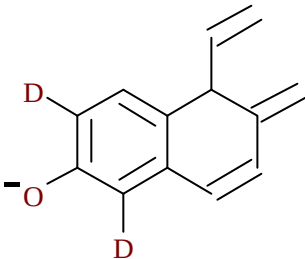
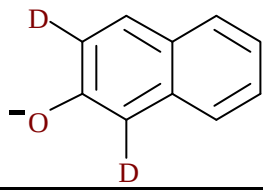
Verbindung	Estron	Estradiol	Ethinyl- estradiol	d₂-Estradiol surrogate	d₄-Estron surrogate
Retentionszeit (min)	43,59	41,69	44,66	41,56	43,44
Precursorion (m/z)	269,2	271,2	295,2	273,3	273,3
Cone Voltage (V)	55	63	55	57	57
Kollisionsenergie 1 (V)	40	40	45	43	58
Produktion 1 (m/z)	145,1	145,1	145,1	147,1	145,1
Kollisionsenergie 2 (V)	55	40	55	38	43
Produktion 2 (m/z)	143,1	183,1	143,1	185,1	147,1

Bei näherer Betrachtung der Ionen in Tabelle 9 wird deutlich, dass sowohl gleiche Precursorionen (d_2 -Estradiol und d_4 -Estron) als auch gleiche Produktionen (z.B. Estron und Estradiol) auftreten.

Wenn wie beim Estron und Estradiol identische Fragmente (Tabelle 10) aus unterschiedlichen Precursorionen resultieren, führt dies nicht dazu, dass eine Verbindung ein Signal für die andere bewirkt. Der Übergang $271,2 > 145,1$ findet nur beim Estradiol statt. Da Estron nicht das Precursorion 271,2 generiert, kann der Massenübergang $271,2 > 145,1$ hier nicht auftreten. Somit kann das intensive Ion 145,1 (Tabelle 10) als Fragment für Estradiol, Estron und Ethinylestradiol aufgenommen werden und führt nicht zu einer Überlagerung mit den Massenübergängen der anderen Verbindungen (Abbildung 20).

Anders verhält es sich jedoch, wenn zwei Analyten die gleichen Precursorionen generieren (d_2 -Estradiol und d_4 -Estron). Sollten diese Verbindungen gänzlich unterschiedliche Produktionen besitzen, könnte auch hier keine Überlagerung der Massenübergänge festgestellt werden. Da d_2 -Estradiol und d_4 -Estron jedoch auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit auch gleiche Fragmente erzeugen, liefern beide Verbindungen ein Signal bei den Übergängen $273,3 > 145,1$ und $273,3 > 147,1$ (Abbildung 20). Eine Unterscheidung der Substanzen ist in diesem Fall (ähnliche Ionisierungs- und Kollisionsenergie) nur über die Retentionszeit möglich. Diese liegt nach Optimierung der chromatographischen Bedingungen um fast zwei Minuten auseinander und erlaubt somit eine eindeutige Zuordnung der Verbindungen. Der Übergang $273,3 > 185,1$ tritt nur beim d_2 -Estradiol und nicht beim d_4 -Estron auf. Tabelle 10 zeigt die postulierten Produktionen für die aufgezeichneten Massenübergänge.

Tabelle 10 Fragmentierungsvorschlag der estrogenen Steroide

Produktion [m/z]	Mögliche Fragmentstruktur	Relevant für folgende Estrogene
145		Estron, Estradiol, Ethinylestradiol
143		Estron, Ethinylestradiol
183		Estradiol
147		d ₂ -Estradiol, d ₄ -Estron
185		d ₂ -Estradiol
145		d ₄ -Estron

3.3.5 Bestimmungsgrenzen, Linearität und Wiederfindungen

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden mit unbelasteten Proben ermittelt, welche im Konzentrationsbereich zwischen 0,02 und 2 ng/l dotiert wurden. Die Bestimmung in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser ist ab Konzentrationen von 0,1 bis 0,4 ng/l möglich während unbehandeltes Abwasser auf Grund des geringeren Probevolumens um den Faktor fünf höhere Bestimmungsgrenzen aufweist (Tabelle 11).

Die Standards zur Quantifizierung wurden ohne Festphasenextraktion unter leichtem Stickstoffstrom vollständig eingedampft (TurboVap II concentration workstation) und in 100 µl Acetonitril/Wasser (50:50 v/v) aufgenommen. Die Überprüfung des linearen Bereiches der Kalibrierung erfolgte von der Bestimmungsgrenze bis zu 1 µg/l und für alle Verbindungen wurden Korrelationskoeffizienten größer 0,995 ermittelt.

Zur Ermittlung der Wiederfindungen wurden verschiedenste Wasserproben (z. B. Oberflächenwasser) mit den Analyten aufgestockt und für jede der Matrices mindestens vier Analysen durchgeführt. Über die Differenz zwischen dotierter und undotierter Probe konnten die Wiederfindungen berechnet werden (Tabelle 12). Sämtliche Peakflächen der Standards und Proben wurden auf die entsprechenden Surrogates bezogen. Somit lassen sich die durch Matrixeffekte begründeten Suppressionen oder Verstärkungen der Signale kompensieren. Die ermittelten Wiederfindungen liegen für alle untersuchten Proben und Substanzen zwischen 93 und 107 %. Dies zeigt die sehr gute Eignung der entwickelten Methode zur Quantifizierung dieser Analyten in den entsprechenden Wasserproben.

Tabelle 11 Bestimmungsgrenzen der Gesamtmethode für verschiedene Probenmatrices; [ng/l]

Verbindung	Trink-, Grund-, Oberflächenwasser	Klärwerks- abläufe	Klärwerks- zuläufe
Estron	0,1	0,2	1
17β-Estradiol	0,2	0,4	2
17α-Ethinylestradiol	0,2	0,4	2

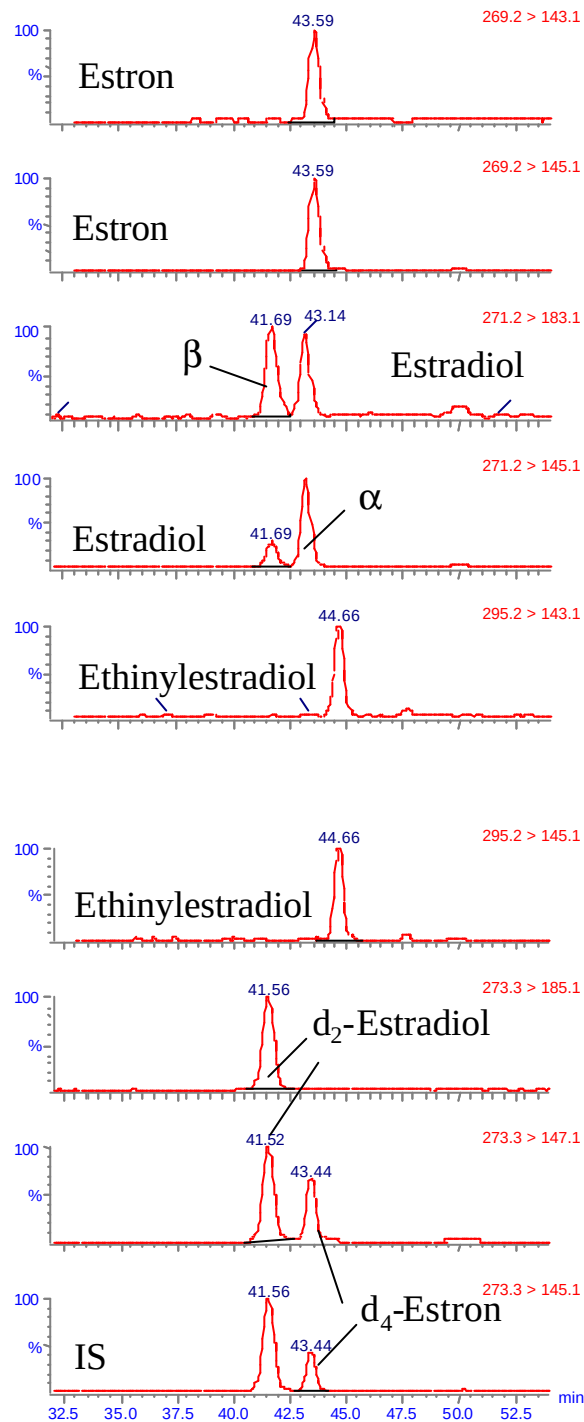


Abb. 20

LC/MSMS-SRM-Chromatogramme der drei Analyten und der Surrogates in einer Zulaufprobe des Klärwerkes Ruhleben; Konzentrationen : Estron (157 ng/l), Ethinylestradiol (14 ng/l), 17 β -Estradiol (8 ng/l) und 17 α -Estradiol (5 ng/l)

Tabelle 12 Wiederfindung* und relative Standardabweichung (RSD) aller Estrogene in den zu untersuchenden Probenmatrices; alle Angaben in [%]

Verbindung	Trinkwasser	Oberflächen- wasser	Klärwerks- ablauf	Klärwerks- zulauf
Estron	98 (9) ^a	96 (8)	96 (9)	102 (6)
17β-Estradiol	98 (7)	102 (4)	103 (4)	101 (2)
17α-Ethinylestradiol	105 (8)	95 (9)	93 (7)	107 (4)

* bezogen auf die verwendeten internen Standards

^a in Klammern : relative Standardabweichung;

Abbildung 20 zeigt die SRM Chromatogramme eines untersuchten unbehandelten Abwassers. Zuläufe zu den Berliner Klärwerken enthalten neben Estron, 17β- Estradiol und 17α-Ethinylestradiol noch das für Haarwuchspräparate eingesetzte 17α-Estradiol. Da dieses jedoch nur in geringen Konzentrationen zu finden war und auf Grund der guten Entfernung in den Klärwerken in allen anderen Proben keine Rolle spielt, wurde diese Substanz nicht weiter betrachtet.

3.3.6 Diskussion der analytischen Methode

Die Anwendung von einfacher massenspektrometrischer Detektion nach flüssigchromatographischer Trennung ist nur nach hochselektiven Aufreinigungsschritten, wie z. B. der Extraktion mit Immunoaffinitätsmaterialien (Ferguson et al. 2002), zu empfehlen. Die Bestimmung von Verbindungen mit Steroidstruktur erfolgt heute mit GC/MS (Ternes et al., 2002), LC-UV (Lopez de Alda et al., 2000; Weber et al., 2003a) oder LC/MS (Lopez de Alda et al., 2003; Baronti et al., 2000). Die auf UV-Detektion basierenden Methoden kommen jedoch auf Grund ihrer geringen Nachweisempfindlichkeit nur für Laborversuche mit höher konzentrierten Proben zum Einsatz.

Mit der beschriebenen Methode wurden sowohl Abwasser- als auch Grundwasserproben untersucht. Die Konzentrationen von z. B. Estron im unbehandeltem Abwasser können bis zu 500 ng/l betragen. Die experimentell ermittelten Nachweisgrenze für Estron liegt im Bereich von 0,03 ng/l. Es ist hier leicht zu erkennen, welch große Gefahr von kontaminierten Glasgeräten oder Zubehör für die SPE ausgeht. Um falsch positive Befunde zu vermeiden, wurden spezielle Spülprogramme für die Autotrace SPE Workstation entwickelt, welche eventuelle Verschleppungen möglichst effektiv verhindern. Dennoch sind Kontaminationen in diesem „Ultraspurenbereich“ kaum gänzlich auszuschließen. Aus diesem Grund wurde zu jeder Probenserie mindestens eine Blindbestimmung durchgeführt, welche Aufschluss über eventuell verunreinigte Materialien/Geräte lieferte. Obwohl nahezu alle Blindbestimmungen

keine Kontamination aufwiesen, traten sehr vereinzelt Befunde oberhalb der Nachweisgrenze auf. Deshalb wurde bei Befunden unterhalb der Bestimmungsgrenze auf die Angabe „nachgewiesen“ weitgehend verzichtet.

3.4 Qualitätssicherung der Analysemethode

Zur Sicherung der Qualität der Analyseergebnisse müssen die Methoden nach verschiedenen Leistungskriterien validiert sein. Für Humanpharmaka und deren Metabolite gibt es derzeit keine allgemeinen Grenzwerte für Trinkwasser. Die Bestimmung dieser Verbindungen unterliegt somit auch keinen gesetzlichen Regelungen zur Durchführung von Analysemethoden und Auswertung der Ergebnisse. Um dennoch eine hohe Sicherheit in der Analytik dieser Verbindungen zu gewährleisten, wird hier Bezug auf die Bestimmung von Stoffgruppen entsprechend dem Anhang I der Richtlinie 96/23/EG [Amtsblatt der EG, 2002] genommen. Die Entscheidung der Kommission zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG, betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnisse, bezieht sich auf die Bestimmung von Rückständen in Erzeugnissen tierischen Ursprungs. Die Qualitätssicherung der Analysesysteme ist somit ein Problem des Schutzes der öffentlichen Gesundheit und muss durch die Anwendung von Qualitätssicherungssystemen erreicht werden. Es sollen hier Methoden angewandt werden, die nach allgemeinen Verfahren und Leistungskriterien validiert sind. Unter anderem müssen Bestätigungsmethoden Aufschluss über die chemische Struktur des Analyten liefern. Methoden die sich ausschließlich auf die chromatographische Analyse ohne zusätzlichen spektrometrischen Nachweis stützen sind nicht allein als Bestätigungsmethoden geeignet. Verschieden Methoden oder Methodenkombinationen gelten als geeignet für die Identifizierung von organischen Rückständen oder Kontaminanten. Die massenspektrometrische Detektion ist nur nach chromatographischer Trennung (LC oder GC) geeignet. Wenn nicht die vollen Massenspektren aufgezeichnet werden, ist für die massenspektrometrische Detektion eine Mindestzahl an Identifizierungspunkten notwendig. Für LC-MS/MS-Verfahren ergeben demnach ein Vorläuferion (1 Punkt) und zwei Produktionen (je 1,5 Punkte) vier Identifizierungspunkte.

Die oben genannte Richtlinie unterscheidet im Anhang I Stoffe in die Gruppen A (Stoffe mit anaboler Wirkung und nicht zugelassene Stoffe) und B (Tierarzneimittel und Kontaminanten). Für beide Gruppen werden unterschiedliche Anforderungen an die Qualität der Messergebnisse gestellt. Während für die Stoffgruppe A mindestens vier Identifizierungspunkte notwendig sind, sind es für die Gruppe B nur drei. Dieser Unterschied

ist darauf zurückzuführen, dass nicht von einer hundertprozentigen Sicherheit des Analysenergebnisses ausgegangen werden kann. Es lässt sich mit einer höheren Selektivität, einhergehend mit einer größeren Anzahl Identifizierungspunkten, lediglich die Wahrscheinlichkeit erhöhen den wahren Wert zu ermitteln. Für die gesundheitlich relevanteren Verbindungen der Gruppe A wird von der Analytik also eine höhere Sicherheit verlangt

Die analytischen Methoden dieser Arbeit wurden vielfältig verifiziert. So wurden unter anderem für jede Verbindung zwei Massenübergänge aufgezeichnet und somit entsprechend der Richtlinie 96/23/EG vier Identifizierungspunkte erhalten. Zudem wurden die weiteren Leistungsmerkmale der Methoden überprüft (z.B. Spezifität, Wiederholpräzision und Wiederfindung in sämtlichen zu untersuchenden Probenmatrices). Trotz aller durchgeführter Qualitätssicherungsmaßnahmen ist nicht davon auszugehen, dass allgemeingültig für alle Bestimmungen endgültig wahre Ergebnisse erzielt werden. Die durchgeführte Verifizierung, umfangreiche Absicherung und Versuche die Schwächen der Methoden aufzudecken (z.B. repräsentative Leerwertproben) führen jedoch zu einer hohen Wahrscheinlichkeit die wahren Gehalte zu ermitteln [Popper, 2002].

4 Versuchsstandorte, experimenteller Teil und Probenahme

4.1 Sorptionsverhalten der Arzneistoffe

Für einige der polaren Arzneimittlrückstände wurde eine Konzentrationsabnahme durch verschiedene Wasserbehandlungsmaßnahmen festgestellt. Es handelt sich hierbei um Phenazon, Propyphenazon, DMAA, AMPH, AAA, FAA, DP und PDP. Dies wurde sowohl bei der Abwasserklärung, der Oberflächenwasserbehandlung, der Schnellfiltration bei der Trinkwasseraufbereitung und bei der künstlichen Grundwasseranreicherung beobachtet. Die Klärung dieser Konzentrationsverminderung kann auf den Abbau oder die Sorption dieser Verbindungen zurückgeführt werden. Deshalb wurden neben den Versuchen zum biologischen und abiotischen Abbau (Kapitel 4.1.) auch Desorptionsversuche durchgeführt. Hierfür standen Klärschlamm des Klärwerkes Ruhleben, Filtermaterial eines Betriebsfilters des Wasserwerkes Stolpe sowie oberes Sediment der Versickerungsanlage des Wasserwerks Stolpe (Kapitel 4.5.3) zur Verfügung.

Die entnommenen Proben enthielten jeweils noch einen mehr oder weniger großen Anteil Wasser. Um eine Verfälschung des Ergebnisses durch Trocknungsschritte zu vermeiden, wurde das noch wasserhaltige Material direkt verwendet. Da in diesem Wasser jedoch noch geringe Mengen der Arzneimittlrückstände enthalten sind, musste jeweils ein Blindwert bestimmt werden. Dieser wird jeweils durch die Extraktion mit Wasser erhalten und muss dann von den anderen Ergebnissen abgezogen werden.

4.1.1 Filtermaterial von Wasserwerksfiltern

Vom eingefahrenen Filter 12 des Wasserwerkes Stolpe wurde am 13.11.2003 etwa ein Liter Probe des oberen Blähschiefers entnommen. Je 20 Gramm des nassen Blähschiefers wurden in 250 ml Erlenmeyerkolben gefüllt.

Die Kolben sind mit jeweils 20 ml Wasser, Methanol, Dichlormethan, Isopropanol, Aceton oder Ethylacetat versetzt und zwei Stunden auf einer Schüttelmaschine intensiv geschüttelt worden. Die Ansätze der nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (Dichlormethan und Ethylacetat) wurden dekantiert, anschließend über Natriumsulfat von letzten Wasserresten befreit und in 50 ml-Gefäße gegeben. Die anderen Proben (Wasser, Methanol, Isopropanol und Aceton) wurden zentrifugiert (5 min, 3000 min⁻¹) und der Überstand in 50 ml-Gefäße überführt.

Alle Extrakte wurden bei 50°C im Wasserbad unter leichtem Stickstoffstrom von den Lösungsmitteln befreit, anschließend mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt, der Probenvorbereitung der Arzneimittelrückstände unterzogen und mittels LC/MS vermessen.

4.1.2 Sediment der Versickerungsanlage Stolpe

Vom Sickerbecken des Wasserwerkes Stolpe (Kapitel 4.5.3) wurde am 28.11.2003 etwa ein Liter des oberen Beckenbodens entnommen. Diese Probe eignet sich auf Grund der höheren Konzentrationen des zu versickernden Wassers besser, als Sediment der GWA Tegel oder der untersuchten Transsekte. Je 50 Gramm des nassen Sedimentes wurden in 250 ml Erlenmeyerkolben gefüllt, mit jeweils 20 ml Wasser, Methanol, Dichlormethan, Isopropanol, Aceton oder Ethylacetat versetzt, 20 Minuten im Ultraschallbad belassen, und über Nacht auf einer Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Die Ansätze der nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (Dichlormethan und Ethylacetat) wurden dekantiert, anschließend über Natriumsulfat von letzten Wasserresten befreit und in 50 ml-Gefäße gegeben. Die anderen Proben (Wasser, Methanol, Isopropanol und Aceton) wurden zentrifugiert (5 min, 3000 min⁻¹) und der Überstand in 50 ml-Gefäße überführt. Alle Extrakte wurden bei 50°C im Wasserbad unter leichtem Stickstoffstrom von den Lösungsmitteln befreit, anschließend mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt, der Probenvorbereitung der Arzneimittelrückstände unterzogen und mittels LC/MS vermessen.

4.1.3 Klärschlamm des Klärwerkes Ruhleben

Vom Klärwerk Ruhleben (Belebungsbecken 3.2, Block A, Pumpe 2) wurde am 9.12.2003 etwa ein Liter Rücklaufschlamm entnommen. Dreimal 50 ml des nassen Schlammes wurden in 250 ml Erlenmeyerkolben gefüllt, mit 50 ml Methanol/Aceton (50:50), 25 ml Dichlormethan oder 25 ml Ethylacetat versetzt, 20 Minuten im Ultraschallbad belassen, und zwei Stunden auf einer Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Die Ansätze der nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (Dichlormethan und Ethylacetat) wurden dekantiert, anschließend über Natriumsulfat von letzten Wasserresten befreit und in 50 ml-Gefäße gegeben. Die Probe mit Methanol/Aceton wurde zentrifugiert (3000 min⁻¹) und der Überstand in ein 50 ml-Gefäß überführt. Zudem wurden 50 ml des nassen Schlammes filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung des Untergrundwertes weiterverwendet, der Filtrerrückstand bei 160°C getrocknet (5 h) und anschließend mit 20 ml Ethylacetat extrahiert (Ultraschallbad). Alle Extrakte wurden bei 50°C im Wasserbad unter leichtem Stickstoffstrom von den Lösungsmitteln befreit, anschließend mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt, der Probenvorbereitung der Arzneimittelrückstände unterzogen und mittels LC/MS vermessen.

4.2 Batchversuche zum Abbau von Phenazonderivaten

Zum besseren Verständnis der Abbaumechanismen während der Trinkwasseraufbereitung wurden Batchversuche vorgenommen. Diese wurden mit Filtermaterial (Blähton/Blähschiefer) des Wasserwerks Stolpe und unter Aufstockung einzelner Substanzen durchgeführt. Das Filtermaterial verfügte teilweise über seine mikrobiologische Aktivität oder es wurde mindestens 20 h bei 160°C im Trockenschrank deaktiviert. Die Ergebnisse liefern ausschließlich Informationen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen, quantitative Aussagen können auf Grund variierender Ausgangsgrößen (Lagerzeit des entnommenen Filtermaterials von 1-30 Tage, Temperatur während der Inkubation von 15-20°C, Aufkonzentrierung durch auftretende Verdunstung, etc.) nicht getroffen werden. Dennoch zeigen die hier durchgeführten, einfachen Versuche, dass Reaktionswege auf diese Weise leicht erkannt oder bestätigt werden können. Die hier durchgeführten Versuche basieren grundlegend auf der OECD-guideline 106 (OECD, 1997). Um ein konstantes Verhältnis zwischen flüssiger und fester Phase vor und nach den Probenahmen zu gewährleisten, hätten deutlich größere Ansätze (mind. 5 Liter) gewählt werden müssen. Da die grundlegenden Abbauewege auch mit variierenden Volumenverhältnissen ermittelt werden können, wurde mit laborativ einfach handhabbaren, kleineren Ansätzen (250 ml) gearbeitet.

4.2.1 DMAA

Der Abbau von Dimethylaminophenazon (DMAA) während der Trinkwasseraufbereitung wurde bereits in früheren Arbeiten festgestellt (BWB, 1996). Obwohl schon ein stabiles Oxidationsprodukt für das DMAA gefunden wurde (Reddersen, 2002) gelang die Aufklärung des Abbauewegs bei der Schnellfiltration des belüfteten Rohwassers im Wasserwerk Stolpe bisher nicht. Ein Teil des DMAA wurde offenbar schon zu Zeiten des Eintrages in das Oberflächengewässer oder nach Infiltration im Grundwasser zu AMDOPH umgesetzt (Reddersen, 2002; Zühlke, 2001) Ob die Oxidation zu AMDOPH auch bei der Trinkwasseraufbereitung den Hauptweg der Metabolisierung des DMAA darstellt, sollte hier geklärt werden.

Etwa 400 ml destilliertes Wasser wurden in Erlenmeyerkolben mit 40 µg DMAA versetzt, so dass eine Konzentration von ca. 100 µg/l resultierte. Anschließend wurden ca. 20 ml Filtermaterial zugegeben und die Probe mittels einer Schüttelmaschine bewegt. Probenahmen erfolgten nach 3 h, 24 h und 168 h, wobei jeweils 50 ml entnommen und vermessen wurden.

4.2.2 Phenazon

Für den Batchversuch mit Phenazon wurden jeweils Doppelansätze mit aktivem und deaktivem Filtermaterial durchgeführt. Etwa 250 ml destilliertes Wasser wurden in Erlenmeyerkolben mit 4 µl eines Phenazonstandards (1 µg/µl) versetzt, so dass eine Konzentration von ca. 16 µg/l resultierte. Anschließend wurden etwa 4 ml Filtermaterial zugegeben und die Probe mittels einer Schüttelmaschine bewegt. Von diesen Ansätzen sind nach einem, zwei und sieben Tagen 50 ml Probe abgenommen und auf die Phenazonderivate und deren Metaboliten untersucht worden.

4.2.2.1 Phenazon in Grund- und Reinwasser

Bei vorangegangenen Untersuchungen (Joeckel, 2003) wurde der Versuchsfilter Stolpe mit erhöhten Phenazonkonzentrationen beschickt. Der zur Aufstockung bereitgestellte Vorlagebehälter wurde mit Reinwasser aus Stolpe befüllt und mit Konzentrationen bis zu 100 µg/l Phenazon dotiert. Die anschließende Bestimmung der Ausgangskonzentration zeigte jedoch schon nach wenigen Tagen eine Abnahme der Phenazonkonzentration bei Anstieg des DP-Gehaltes.

In diesem Laborversuch sollten die Bedingungen des Vorlagebehälters in kleinerem Maßstab nachgestellt werden. Hierfür wurden je 2 Liter Roh- und Reinwasser aus Stolpe sowie 2 Liter destilliertes Wasser mit ausreichendem Sauerstoffgehalt auf eine Konzentration von etwa 100 µg/l Phenazon dotiert und unter Lichtausschluss gelagert (~15°C). Die Probenahme erfolgte zu Beginn des Versuches und dann nach je drei und sechs Tagen.

4.2.2.2 Vergleich des Phenazonabbaus in den Wasserwerken Kaulsdorf und Stolpe

Der hier beschriebene Versuch wurde in Kooperation mit dem Fachgebiet *Ökologie der Mikroorganismen* der TU-Berlin im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt (Kindt, 2003). Es sollte bestätigt werden, ob Phenazon, wie bisher angenommen, auf mikrobiellen Weg abgebaut wird (Kapitel 5.2.2) und ob der Abbau der Pyrazolone auch durch üblicherweise in Wasserwerken ohne Phenazonbelastung ansässige Mikroorganismen stattfindet. Dafür wurden Proben des WW Stolpe (phenazonbelastet) und des WW Kaulsdorf (phenazonunbelastet) eingesetzt. Für den Versuch wurden insgesamt sechs Versuchsansätze (Tabelle 13) auf die Fähigkeit zum Phenazonabbau überprüft.

Tabelle 13 Übersicht der verschiedenen Versuchslösungen

Ansatz 1	Ansatz 2	Ansätze 3 und 4	Ansätze 5 und 6
destilliertes Wasser (steril)	Reinwasser Stolpe (steril)	Reinwasser Stolpe (beimpft mit Rückspülwasser)	Reinwasser Kaulsdorf (beimpft mit Rückspülwasser)

Autoklavierte Erlenmeyer-Kolben (500 ml) wurden mit jeweils 250 mL der entsprechenden Versuchslösung befüllt. Zum einen wurden sterile Ansätze mit destilliertem Wasser und sterilfiltriertem Reinwasser aus dem Wasserwerk Stolpe hergestellt. Nicht sterile Doppelansätze mit Reinwasser aus den Wasserwerken Stolpe und Kaulsdorf wurden zusätzlich mit 1 mL Rückspülwasser aus dem entsprechenden Wasserwerk angeimpft, um eine ausreichende Anzahl von Mikroorganismen zu gewährleisten. In jeden der Ansätze wurde 1 ml einer sterilen Phenazonstammlösung (2,5 µg/ml) pipettiert, so dass sich im Kolben eine Konzentration von 10 µg/l ergab. Die mit Alufolie verschlossenen Erlenmeyer-Kolben wurden verdunkelt und bei Raumtemperatur (~ 20°C) inkubiert.

Die Probenahme erfolgte zu Beginn des Versuches und im Abstand von je drei Tagen. Neben der Konzentration der Phenazonderivate wurde auch der Sauerstoffgehalt bestimmt, um aerobe Verhältnisse zu garantieren.

4.2.3 Metamizol

Metamizol kann als solches nicht direkt mit der hier zur Verfügung stehenden Analytik erfasst werden. Ob sich Metamizol in den mit Phenazonen belasteten Grundwässern befindet, ist somit nicht zu klären. Die wesentlichen humanen Biotransformationsprodukte des Metamizols, AAA und FAA (Abb. 7), können jedoch erfasst werden. In diesem Versuch sollte geklärt werden, ob aus Metamizol unter den hier bestehenden Vorraussetzungen AMDOPH entstehen kann.

250 ml destilliertes Wasser wurden in Erlenmeyerkolben mit etwa 60 µl Metamizol (0,1 µg/µl) und ca. 40 ml Filtermaterial versehen. Nach 0,5 h, 3,5 h und 48 h ständiger Bewegung (Schüttelmaschine) sind jeweils 50 ml Probe entnommen worden.

4.2.4 AMDOPH

Der Abbau von AMDOPH während der Trinkwasseraufbereitung scheint nur gering zu sein (Reddersen, 2002). Erste Ergebnisse dieser Arbeit deuteten ebenfalls auf eine hohe Persistenz dieser Verbindung hin. Um festzustellen, ob die in Reddersen et al. (2002) ermittelten Entfernungsraten auf einen Abbau in den Wasserwerksfiltern zurückzuführen ist, wurden Batchversuche mit AMDOPH durchgeführt.

Etwa 350 ml destilliertes Wasser wurden mit 5 µl eines AMDOPH-Standards (2 µg/µl) versetzt, so dass eine Konzentration von ca. 30 µg/l resultierte. Von diesem Ansatz sind 50 ml Probe abgenommen und auf die Phenazonderivate und deren Metaboliten untersucht worden. Anschließend wurden ca. 40 ml Filtermaterial zugegeben und die Probe mittels einer Schüttelmaschine bewegt. Weitere Probenahmen erfolgten nach 0,5 h, 2 h und 72 h, wobei jeweils 50 ml entnommen und vermessen wurden.

4.2.5 DP

Für den Batchversuch mit DP wurden jeweils Doppelansätze mit aktivem und deaktivem Filtermaterial durchgeführt. Hierfür wurden je etwa 250 ml destilliertes Wasser mit 4 µl eines Phenazonstandards (1 µg/µl) versetzt, so dass eine Konzentration von ca. 16 µg/l resultierte. Von diesem Ansatz sind 50 ml Probe abgenommen und auf die Phenazonderivate und deren Metaboliten untersucht worden. Anschließend wurden ca. 4 ml Filtermaterial zugegeben und die Probe mittels einer Schüttelmaschine bewegt. Weitere Probenahmen erfolgten nach 21,5 h, 44 h und 168 h, wobei jeweils 50 ml entnommen und vermessen wurden.

4.2.6 AAA, FAA und AMPH

Für den Batchversuch mit AAA, FAA und AMPH wurden jeweils Doppelansätze mit aktivem Filtermaterial durchgeführt. Etwa 100 ml destilliertes Wasser wurden in Erlenmeyerkolben mit 2 µl Standardlösung von AAA, FAA oder AMPH (5 µg/µl) versetzt, so dass eine Konzentration von ca. 100 µg/l resultierte. Anschließend wurden etwa 10 ml Filtermaterial zugegeben und die Probe mittels einer Schüttelmaschine bewegt. Von diesen Ansätzen sind nach 90 Minuten sowie drei und acht Tagen 25 ml Probe abgenommen und auf die Phenazonderivate und deren Metaboliten untersucht worden.

.

4.3 Abwasserbehandlung

4.3.1 Klärwerke in Berlin und Umland

Neben der intensiven Betrachtung des Verhaltens der Arzneimittelrückstände während der Abwasserbehandlung im KW Ruhleben im Zusammenhang mit der Untersuchung von Membranbelebungsanlagen (Kapitel 4.3.2) wurden Einzelbeprobungen (1 bis 3 pro KW) der weiteren Berliner Klärwerke vorgenommen. Es sollte ein Überblick über die Konzentrationsverhältnisse in den Klärwerken Wandsdorf, Schönerlinde, Stahnsdorf, Waßmannsdorf und Münchehofe erlangt werden. Jeweils korrelierende 24 h-Mischproben der Zu- und Abläufe wurden im Zeitraum vom 08.05.2002 bis 11.06.2003 untersucht. Unbehandeltes Abwasser wurde vor der Festphasenextraktion filtriert.

4.3.2 Beschreibung der Membranbioreaktoren

Zwei Membranbelebungsanlagen wurden für die Untersuchung der Entfernungsleistung in Bezug auf DOC, Stickstoff, Phosphor, den estrogenen Steroiden und der polaren Arzneimittelrückstände auf dem Gelände des Klärwerkes Ruhleben betrieben. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Projektes „Immersed Membrane Filtration“ (IMF) durchgeführt.

Die zwei Pilotanlagen (PP1 & PP2) wurden parallel zu der konventionellen Kläranlage mit biologischer Phosphorentfernung (KW Ruhleben) betrieben und mit demselben kommunalem Rohabwasser ohne Vorklärung beschickt. Der Versuchsaufbau umfasste eine Vorsiebung (Trommelsieb, 1 mm), zwei biologische Reaktoren, zwei Membraneinheiten und ein Steuerungssystem. Die schematische Darstellung der Pilotanlagen ist in Abbildung 21 gezeigt. Die zwei Membranreaktoren der Fa. Memcor (Australien) wurden mit jeweils einem PVDF Modul der Porengröße von ca. 0,1– 0,2 μm ausgerüstet (Membranflächen von 8,5 und 8,9 m^2).

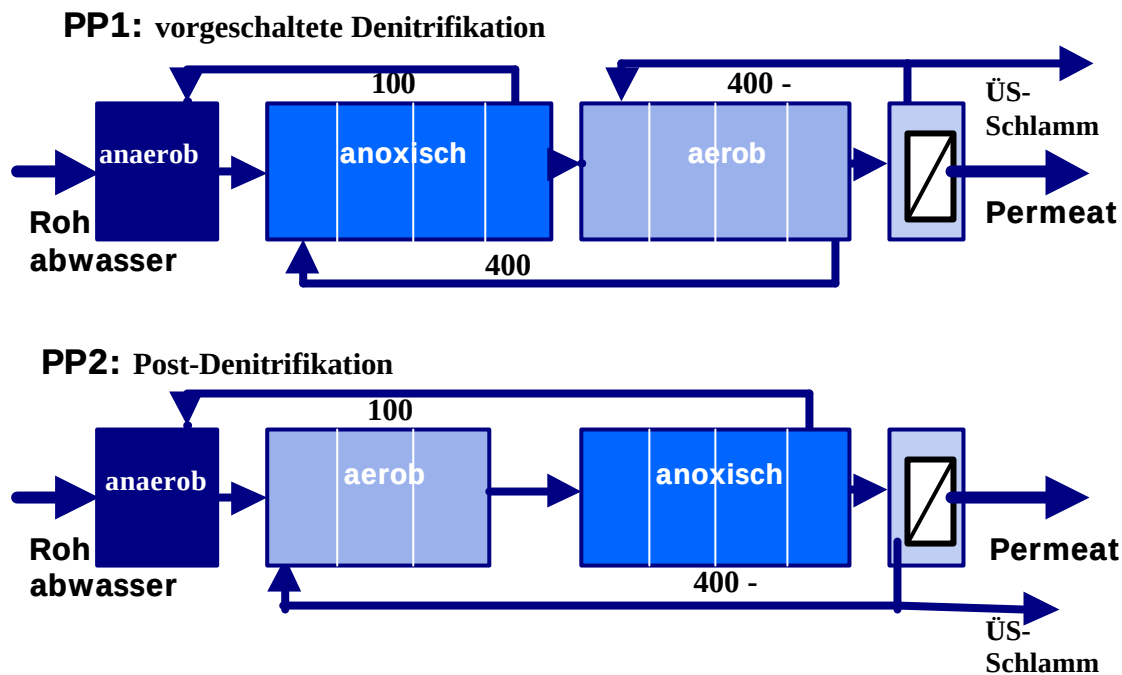


Abb. 21 Schematische Darstellung der Pilotanlagen PP1 und PP2 mit den Konfigurationen der vor- und nachgeschalteten Denitrifikation; Schlammrückführung in [%]

Jede Konfiguration beinhaltet jeweils eine anaerobe, anoxische und aerobe Zone. Das Volumenverhältnis zwischen der anoxischen und aeroben Zone beträgt 50:50 für die Konfiguration 1, und 55:45 für Konfiguration 2. In den Pilotanlagen wurde die Rückführung des belebten Schlammes von der anoxischen zu der anaeroben Zone auf 100%, die Schlammrückführung vom Membranreaktor zur aeroben Zone auf 400-500% und die Rezirkulation vom aeroben zum anoxischen Reaktor (nur in Konfiguration 1) auf 400% eingestellt.

Die zwei Pilotanlagen, jeweils etwa 2 m^3 , wurden im September 2001 mit belebtem Schlamm aus dem KW Ruhleben angeimpft. Das Schlammalter des KW Ruhleben bewegt sich um 15 d bei einer hydraulischen Verweilzeit von rund 18 h. Das Schlammalter und die Verweilzeit wurden jeweils in beiden Pilotanlagen identisch gewählt. Nach einer Startphase von 2 Monaten wurde über einen Zeitraum von 6 Monaten das Schlammalter auf 26 d eingestellt. Während dieser Betriebsphase von November 2001 bis Oktober 2003 ergab sich bei einem Volumenstrom von ca. 120 l/h jeweils für PP1 und PP2 eine durchschnittliche Schlammkonzentration im aeroben Reaktor von 13 und 12,5 g/l (TS_{AE}). Innerhalb eines Jahres wurde stufenweise das Schlammalter von 26 auf 8 d verringert, indem der Volumenstrom auf 190 l/h erhöht und der Überschussschlammabzug entsprechend angepasst wurde. Die hydraulische Verweilzeit verringerte sich von 18 auf 11 h. Die Schlammbelastung

des KW Ruhleben und der beiden Membranbelebungsanlagen betrug zwischen 10 und 18 kgCSB/kgTSd.

Beginnend im November 2001 wurden monatlich jeweils bis zu acht Proben des Rohabwassers (Ablauf der Siebtrommelanlage), des Klarwassers Ruhleben und der Permeate beider Membranbioreaktoren genommen. Es handelte sich jeweils um 24 h Mischproben, welche im Zeitversatz genommen wurden um eine gute Korrelation zwischen Zu- und Ablauf der Anlagen zu gewährleisten. Die Wasserproben wurden in 1 Liter Glasflaschen gesammelt und bei 4°C gekühlt aufbewahrt, wenn eine sofortige Aufbereitung der Proben nicht möglich war. Die Bestimmung der drei Ablaufproben erfolgte ohne Filtration, während das unbehandelte Abwasser mittels Unterdruck und Papierfilter (45 µm) von Schwebstoffen befreit wurde, um eine reibungslose Festphasenextraktion zu ermöglichen. Es wurden beginnend im November 2001 die Arzneimittelrückstände bestimmt.

4.4 Oberflächenwasseraufbereitung Tegel

Die Oberflächenwasseraufbereitungsanlage (OWA) Tegel dient der Phosphateliminierung durch Fällung mit Eisen(III)sulfat. Die Anlage wurde 1980 bis 1985 als Maßnahme gegen die Eutrophierung des Tegeler Sees konzipiert. Hohe Anteile des Klarwassers vom Klärwerk Schönerlinde werden über den Nordgraben dem Tegeler See zugeführt. Die früher als Phosphateliminierungsanlage bezeichnete dritte Reinigungsstufe des Klärwerkes Schönerlinde befindet sich am nordöstlichen Zulauf des Tegeler Sees und nimmt den gesamten Ablauf von Tegeler Fließ und Nordgraben auf. Das Oberflächenwasser wird mechanisch gereinigt und anschließend einer chemischen Phosphateliminierung nach der Verfahrenskombination Flockung-Sedimentation-Filtration unterzogen. Das Wasser fließt, nach Zugabe von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel, durch Absetzbecken und über Zweischichtfilter in einen Reinwasserbehälter (Anhang 4.4 Abbildung OWA Tegel). Nach Anreicherung mit Luftsauerstoff (Kaskade) gelangt das Wasser über den Nordgraben schließlich in den Tegeler See (BWB, 2004). Über eine Druckleitung kann der OWA Tegel zusätzlich Wasser der Oberhavel zugeführt werden. Dies dient vor allem der Minimierung der Abwasserkonzentration des als Badegewässer und zur Trinkwassergewinnung genutzten Tegeler Sees.

4.4.1 Entfernung von Arzneimittelrückständen durch die OWA Tegel

Bei Untersuchungen von Schnell- und Langsamfiltern konnte der Abbau polarer Arzneimittelrückstände beobachtet werden (Kapitel 5.5.3 und 5.6.2). Eine ähnliche

biologische Aktivität wurde in der OWA Tegel vermutet, welche die Phosphatkonzentration des Klarwassers Schönerlinde verringert. Durch Flockung, Absetzen im Sedimentationsbecken und anschließender Filtration des Wassers könnte sich hier die Mikrobiologie an die konstanten Arzneimittelfrachten des Nordgrabens adaptiert haben. Dies ist zudem durch die Rückführung von Filterrückspülwasser in das Einlaufbecken begünstigt. Zur Überprüfung einer möglichen Reinigungsleistung der OWA in Bezug auf die Arzneimittelrückstände wurden Tages- und Wochenmischproben vom Zu- und Ablauf der Anlage genommen. Im Zeitraum vom 23.09.2001 bis zum 18.08.2002 wurden insgesamt 13 Proben genommen. Die Analyse von Zu- und Ablauf erfolgte ohne vorhergehende Filtration.

4.4.2 Bestätigung des Arzneimittelabbaus durch Batchversuche

Zur Bestätigung des festgestellten Abbaus durch die Fällung/Flockung wurde der Rückspülschlamm für biologische Batchversuche eingesetzt. Hierfür wurden Proben des Filterrückspülwassers (Anhang 4.4) der OWA unter Aufstockung der untersuchten Substanzen inkubiert. Das Rückspülwasser enthielt einen hohen partikulären Anteil aus der vorangegangenen Flockung/Fällung. Die Ergebnisse liefern ausschließlich Informationen über die grundsätzlich ablaufenden Reaktionsmechanismen.

Die Rückspülwasserproben wurden parallel zu den Zu- und Ablaufproben am 13., 14. und 15.08.2002 genommen. Begründet durch die Standzeit der Proben (4°C) sedimentierte der partikuläre Anteil der Proben in den Glasflaschen. Für die Batchansätze der Proben vom 13.08. und 14.08. wurde der überstehende Teil abdekantiert und etwa 300 ml des partikelreichen Filterrückspülwassers direkt in Erlenmeyerkolben gegeben. Die Probe vom 15.08. wurde zuvor gut umgeschüttelt und anschließend ebenfalls etwa 300 ml der Lösung in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Die Ansätze 13 und 14 enthalten somit einen deutlich höheren Partikelanteil als der Ansatz 15. Zu jedem Ansatz wurden 10 µl einer Standardlösung (100 ng/µl in Isopropanol) der zu untersuchenden Verbindungen gegeben, wodurch die Konzentration jeder Einzelkomponente um etwa 4 µg/l erhöht wurde. Nach einer Stunde wurden von jedem Ansatz 25 ml Probe entnommen, zentrifugiert und vermessen. Nach weiteren fünf Tagen intensivem Schütteln (Schüttelmaschine) wurden die Ansätze zentrifugiert und erneut vermessen.

4.5 Uferfiltration und Grundwasseranreicherung

Im Frühjahr 2002 wurde das Projekt „Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration“ (NASRI) gestartet. Es handelt sich hier um ein Untersuchungsprogramm zu geochemischen und hydraulischen Prozessen und dem Verhalten von organischen und pathogenen Substanzen bei der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung. Das interdisziplinäre Projekt beschäftigt sich vor allem mit Mikroorganismen und schwer abbaubaren Substanzen mit den Schwerpunkten auf das Verhalten und den Abbau von pharmazeutischen Verbindungen sowie von Viren und Bakterien während der Bodenpassage. Ergebnisse und Erfahrungen des von Veolia Water und den Berliner Wasserbetrieben geförderten Projektes sollen für bestehende und zukünftige Uferfiltrationsstandorte genutzt werden können (KWB, 2003). Die monatlich durchgeführten Probenahmen an den Standorten Tegel und Beelitzhof erfolgten vorwiegend in der zweiten/dritten Woche des Monats.

4.5.1 Standort GWA Tegel

Die Grundwasseranreicherung in Tegel wird seit vielen Jahren betrieben und stellt einen Beitrag zur kostengünstigen Trinkwassergewinnung dar. Die mit Oberflächenwasser des Tegeler Sees befüllten Becken befinden sich im Süden desselben (Anhang 4.5.1) und die Infiltration erfolgt in Richtung der in einem Dreieck angeordneten Brunnengalerien Hohenzollernkanal und Saatwinkel. Zur Beobachtung der Prozesse während der künstlichen Grundwasseranreicherung können Messstellen unterschiedlicher Tiefe und Entfernung vom Oberflächenwasser beprobt werden (Abbildung 22).

Im Zeitraum vom 22.11.2001 bis zum 16.10.2003 wurden monatlich die Messstellen TEG247, TEG248, TEG365, TEG367, TEG368OP, TEG368UP, TEG369OP, TEG369MP, TEG369UP, TEG370UP, TEG370OP, der Brunnen 20 sowie der Zulauf zum Sickerbecken untersucht. Einige der Messstellen wurden jedoch nicht über die gesamte Zeit beprobt, da sie entweder erst später zum Untersuchungsprogramm zugefügt (z. B. TEG368UP) oder aus diesem herausgenommen (z. B. TEG247) wurden. Die Veränderung des Untersuchungsprogramms wurde durch die Ergebnisse der ersten Beprobungen sinnvoll (Siehe Kapitel 5.5.1).

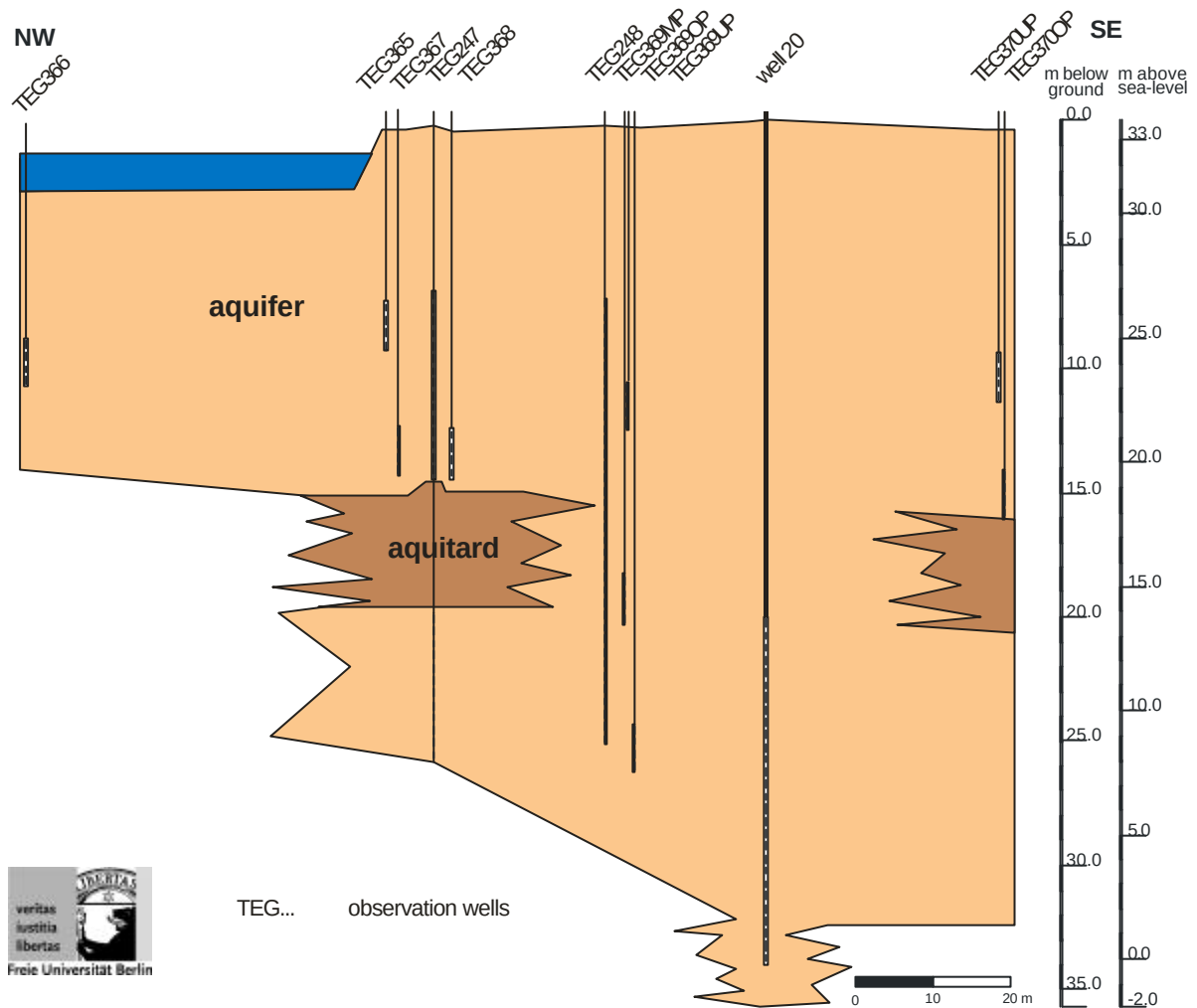


Abb. 22 Schematischer Aufbau der Transekte an der GWA Tegel (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann)

4.5.2 Uferfiltration an den Standorten Wannensee und Tegeler See

Beginnend im Mai 2002 wurden monatlich die Transekten am Tegeler See und am Wannensee beprobt. Einige der Messstellen wurden nicht über die gesamte Zeit beprobt. Die Veränderung des Untersuchungsprogramms ergab sich durch die Ergebnisse der ersten Beprobungen. Auf Grund einer Vielzahl von Neubohrungen der Messstellen an der Transekte Wannensee 2 (Abbildung 19) begann die regelmäßige monatliche Probenahme an diesem Standort im Januar 2003.

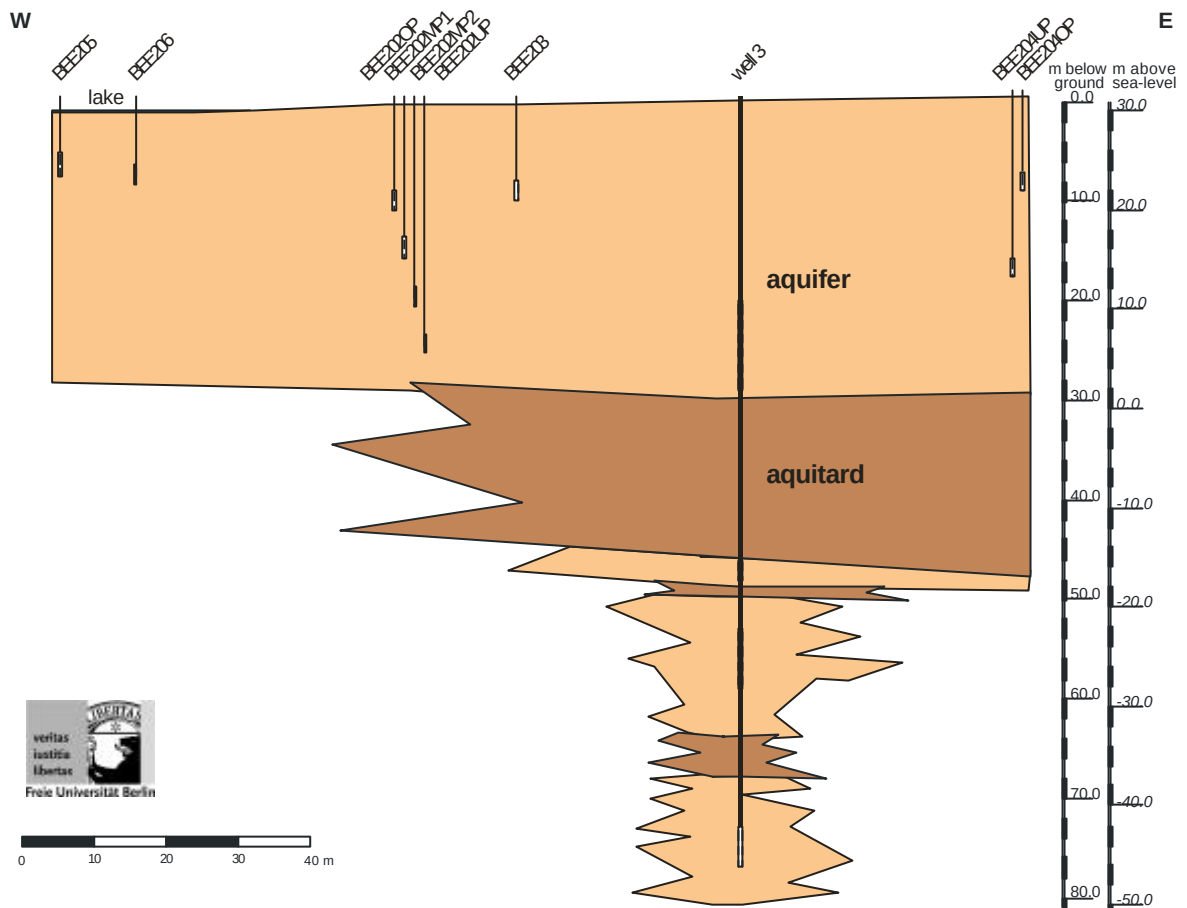


Abb. 23 Schematischer Aufbau der Tansekte 2 Beelitzhof (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann)

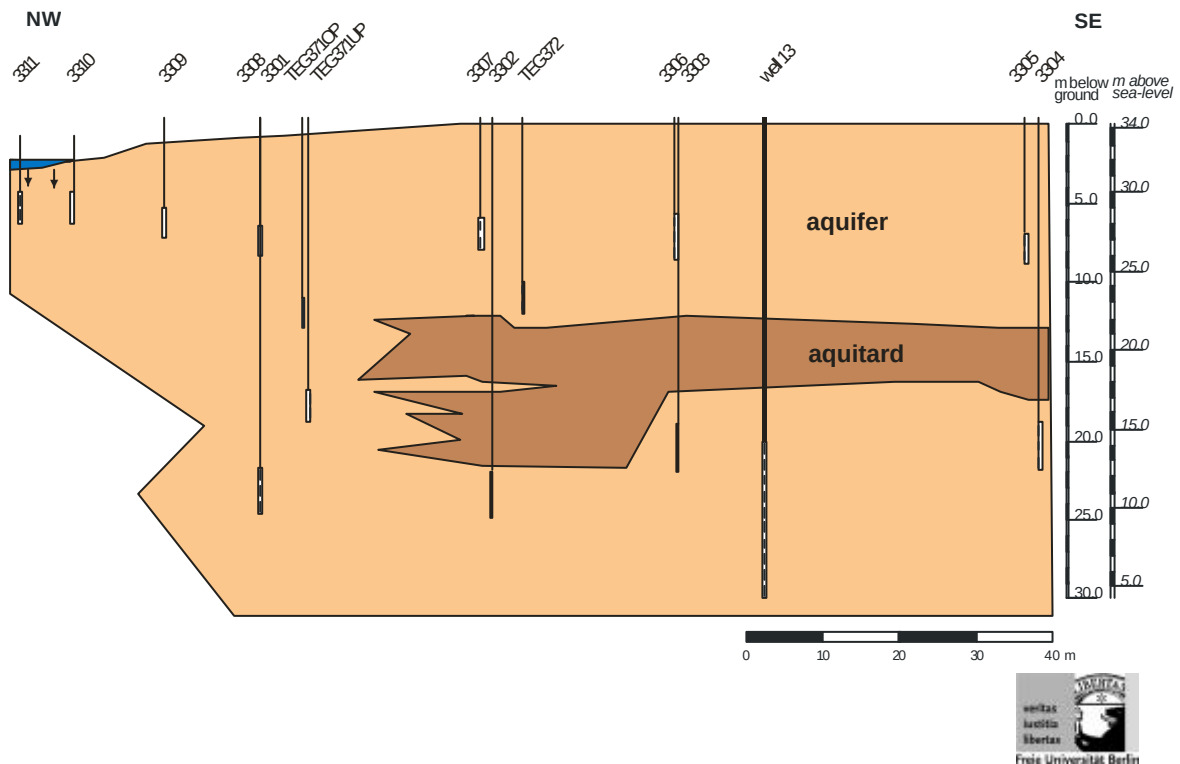


Abb. 24 Schematischer Aufbau der Tansekte am Tegeler See (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin, Massmann)

4.5.3 Versickerungsbecken Stolpe

Die gute Phenazon- und Propyphenazonentfernung in den Schnellfiltern des Wasserwerks Stolpe lässt die Verminderung der Arzneistoffkonzentrationen auch mit Langsamfiltern vermuten. Eine mögliche Variante des Langsamfilters stellt das Versickerungsbecken dar. Da durch geringere Filtrationsgeschwindigkeiten in Wasserwerksfiltern verbesserte Abbauleistungen beobachtet wurden, könnte sich die Langsamfiltration als besonders positiv erweisen.

Mit Phenazonen belastetes Grundwasser soll auf ein entsprechend dimensioniertes Versickerungsbecken geleitet und über die Bodenpassage wieder dem Grundwasser zugeführt werden, wobei auf ausreichende Anreicherung mit Sauerstoff zu achten ist. Die im Grundwasser bereits vorhandenen Mikroorganismen (Kapitel 5.1.2.1) könnten sich in der Bodenmatrix ansiedeln und nach einer gewissen Einarbeitungszeit an die neuen Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Nährstoffangebot) adaptieren. Durch das kontinuierliche Aufleiten von phenazonhaltigem Grundwasser (konstantes Nährstoffangebot) könnten sich die entsprechenden Mikroorganismen vermehrt im Bodenkörper/Filtersand ansiedeln.

Der Pilotversuch zur Langsamfiltration von phenazonbelastetem Grundwasser wurde mit dem relativ hoch belastetem Brunnen 1 der Galerie Stolpe Nord durchgeführt. Das Versickerungsbecken wurde für Versuchszwecke geplant, von der zuständigen Behörde genehmigt und seit Juli 2002 betrieben. Zur Minimierung des Aufwandes bot es sich an, dass Becken auf dem Gelände des WW Stolpe zu errichten (Abbildung 25). Das Becken wurde unweit des Brunnen 1 der Galerie Stolpe Nord geplant, wo eine schon vorhandene Messstelle (STO 096) zur Überwachung genutzt werden kann. Der Lageplan des Versickerungsbeckens einschließlich aller Messstellen und des Brunnens ist in Abbildung 26 dargestellt (siehe auch Anhang 5.5.3.1)

Da sich nordöstlich des Beckens die Nordgalerie des WW Stolpe befindet, welche jährlich rund 4,5 Mio. m³ Rohwasser fördert, ist die Grundwasserfließrichtung auf dem Gelände von West-Südwest nach Ost-Nordost anzunehmen. Durch Ausbildung eines Absenktrichters infolge der Wasserförderung könnte auch Uferfiltrat des Havelaltarmes (im Norden) den Brunnen 1 erreichen. Die Lage des Beckens zum Brunnen lässt im Prinzip einen offenen Kreislauf entstehen, in dem das re-infiltrierte Wasser des Versickerungsbeckens anteilig wieder vom Brunnen gefördert wird. Die Versickerungsfläche des Beckens beträgt ca. 800 m² bei einer maximalen Förderrate des Brunnen 1 von 50 m³/h. Das Grundwasser aus Brunnen 1 ist praktisch sauerstofffrei, der Abbau des Phenazons in den Schnellfiltern des WW findet

jedoch unter aeroben Verhältnissen statt. Die Anreicherung des Grundwassers mit Sauerstoff erfolgt durch den Sturz auf eine Betonplatte nach dem Austritt aus einer sogenannten Tulpe (Abbildung 27). Auf diese Weise werden ca. 4 mg/l Sauerstoff eingetragen. Bei der angestrebten Förderrate des Brunnens von 50 m³/h würden Filtergeschwindigkeiten von etwa 6 cm/h vorliegen. Auf Grund unerwartet schneller Algenbildung, welche zur Verschlammung des Beckens führte, wurde anfangs eine deutlich kleinere Versickerungsleistung als 50 m³/h erreicht. Ursache für die Algenbildung ist ein stark erhöhter Gesamtposphorgehalt im Brunnen 1 von bis zu 1,7 mg/l. Somit wurde zu Beginn der Versickerung eine etwa 14-tägige Reinigung des Beckens notwendig. Abhilfe brachte der Eintrag von Sand wie er für Anlagen zur Grundwasseranreicherung verwendet wird (Mai 2003). Eine Räumung der Beckensohle zum Austausch des Filtersandes ist nun nur noch alle 3 bis 6 Monate notwendig. Zur hydraulischen und hydrochemischen Überwachung wurden neben STO 096 noch weitere Grundwassermessstellen errichtet (Tabelle 14 und Abbildung 26).

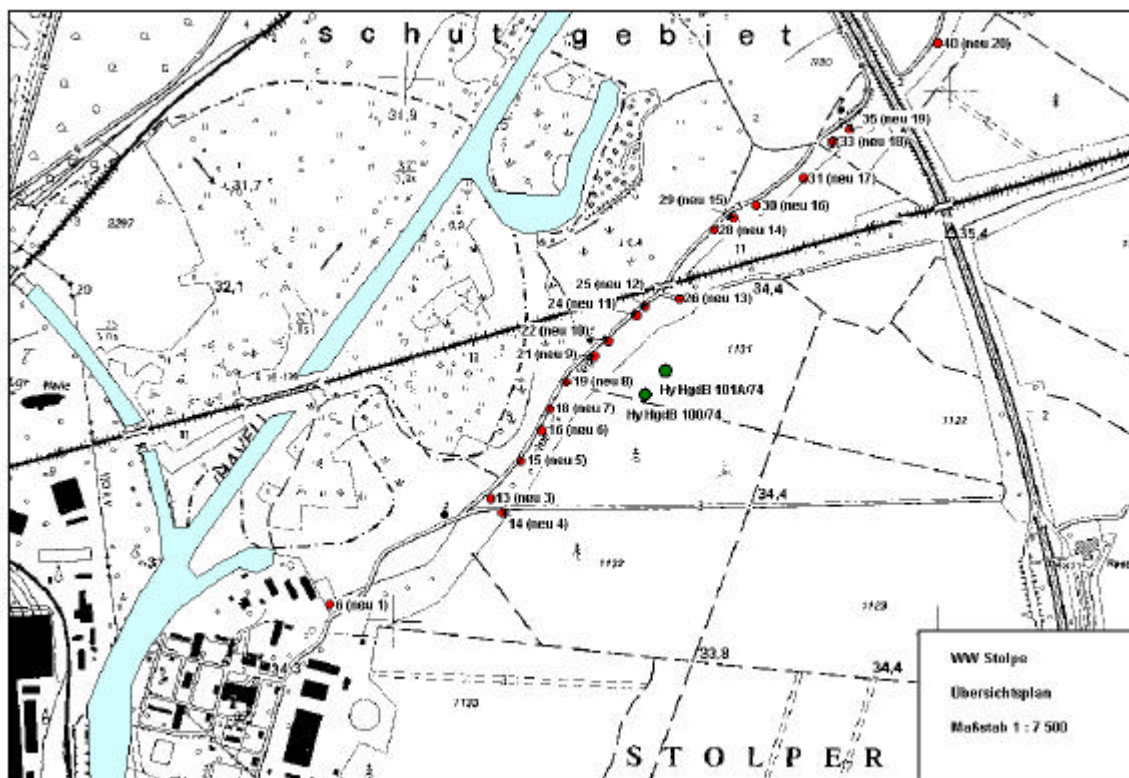


Abb. 25 Brunnengalerie Nord des Wasserwerkes Stolpe (BWB, 1999)

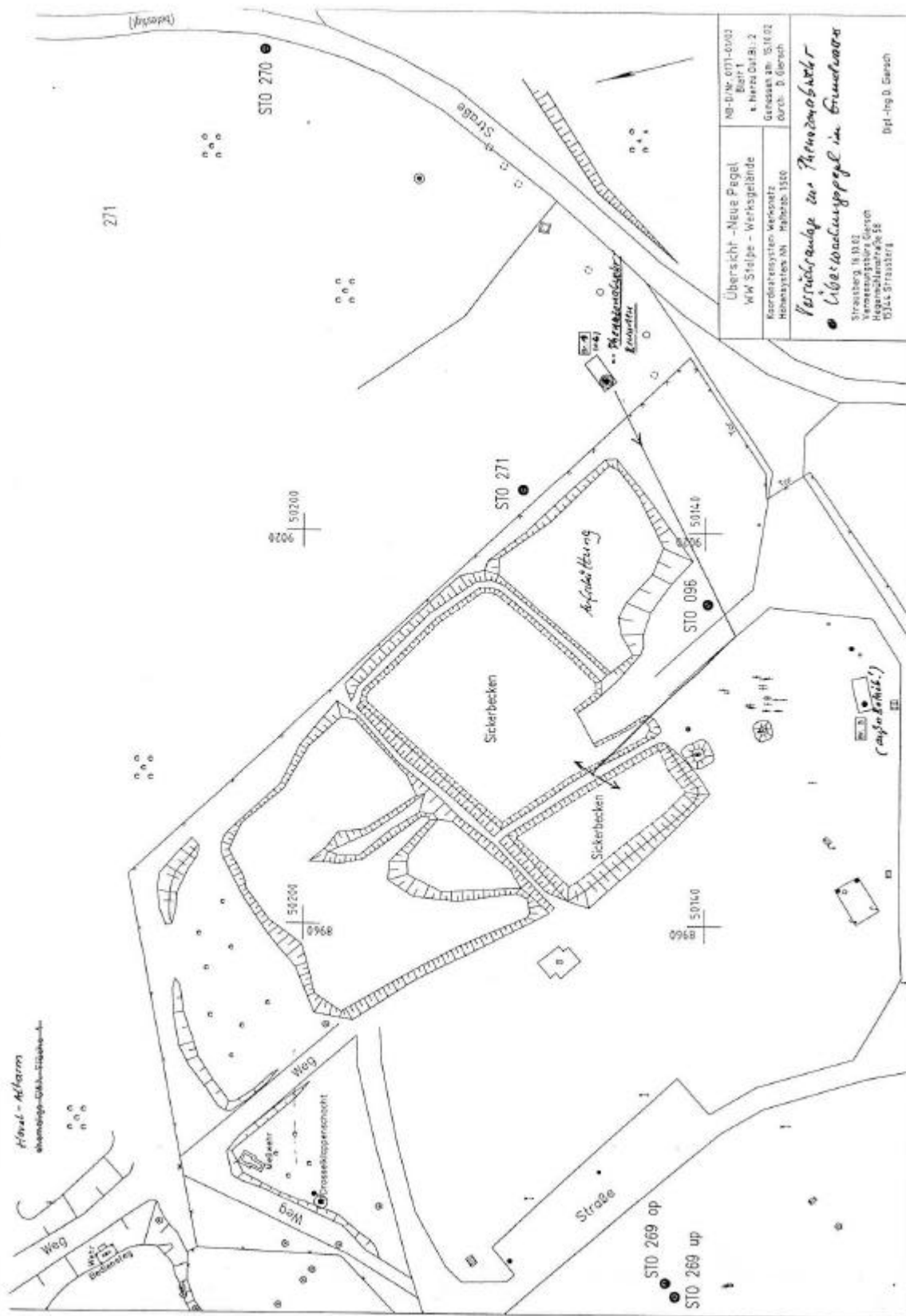


Abb. 26 Lageplan Sickerbecken Stolpe



Abb. 27 Foto des Sickerbeckens Stolpe mit Austritt des geförderten Grundwassers über die Tulpe

Tabelle 14 Messstellen zur Beobachtung der Infiltration des Versickerungsbeckens Stolpe und Tiefe der Verfilterung

Messstelle	Tiefe der Verfilterung [m]
STO 096	9,9 – 11,9
STO 271	10,0 – 12,0
STO 270	8,0 – 10,0
STO 269 OP	12,8 – 14,8
STO 269 UP	24,0 – 26,0
Brunnen 1 Stolpe Nord	16,6 – 26,6

Die Beprobung des Brunnens begann am 30.05.2002 und die Probenahme an den Messstellen am 19.07.2002. Regelmäßige monatliche Beprobungen wurden ab September 2002 vorgenommen.

4.6 Trinkwasseraufbereitung im WW Stolpe

Die 93 Brunnen des Wasserwerks Stolpe sind räumlich in vier Galerien eingeteilt. Hierbei handelt es sich um „Stolpe Nord“, „Stolpe Süd“, „Borgsdorf“ und „Birkenwerder“.

Im Wasserwerk Stolpe erfolgt die Rohwasserbelüftung in Überfallkammern. Die Filter sind als mehrschichtige Schnellfilter ausgelegt und hydraulisch gekoppelt. Rechteckige Betonbecken dienen als Filterkonstruktion und sind mit einem Düsenboden ausgestattet. Das Filtermaterial besteht aus einer 1,40 m hohen Quarzsandschicht mit einer Korngröße von 0,7 – 1,25 mm und einer darüber aufgeschütteten 0,6 m dicken Lage Blähschiefer (Korngröße 1,6 - 2,55 mm). Der Überstau des Rohwassers beträgt 1,1 m bei einer Oberfläche von 75 m². In der Mitte angeordnet befindet sich die Schlammwasserrinne mit einem Durchmesser von 1,0 m, als Rohwasserzufuhr dient eine einseitig installierte, gelochte Rohrleitung mit einem Durchmesser von 0,5 m und einer Lochnennweite von 40 mm. Abbildung 29 verdeutlicht den schematischen Aufbau der verwendeten Schnellfilter.

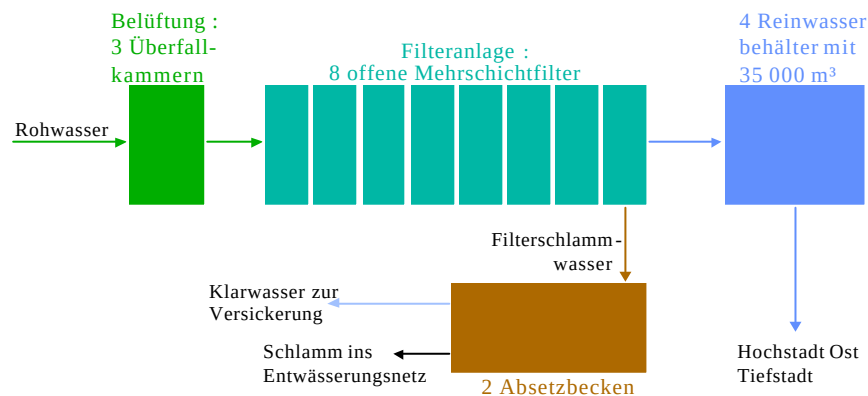


Abb. 28 Trinkwasseraufarbeitungsschema des WW Stolpe (nach BWB, 1999)

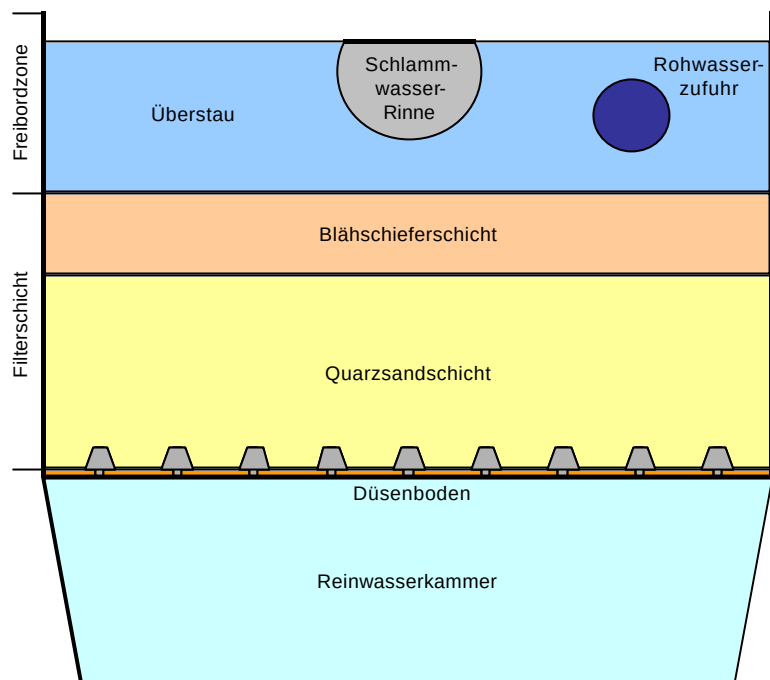


Abb. 29 Skizze eines Schnellfilters im Wasserwerk Stolpe (Joeckel, 2003)

4.6.1 Bilanzierung der Arzneimittelentfernung im Wasserwerk Stolpe

Im Zeitraum vom 02.01.2002 bis 24.11.2003 wurden sowohl das Mischrohwasser als auch das Reinwasser insgesamt 99 mal beprobt. Auf Grund auch kurzfristig wechselnder Brunnenschaltungen zur Grundwasserförderung und nicht zeitversetzter Probenahme zwischen Roh- und Reinwasser ist kein exakter Bezug zwischen den Proben gegeben. Jeweils 99 als Zu- und Ablauf des Wasserwerkes bezeichnete Proben zeichnen sich jedoch durch ihre hohe statistische Aussagekraft aus.

4.6.2 Versuchsfilteranlage und Variation der Filtergeschwindigkeit

In der Filterhalle des Wasserwerkes Stolpe wurde ein Versuchsfilter zur verfahrenstechnischen Optimierung des Abbaus von Arzneimittelrückständen installiert. Dieser ermöglicht es bestimmte Prozessparameter, wie Filtriergeschwindigkeit oder Rückspülintervalle, ohne Einfluss auf die Reinwasserqualität des Werkes zu variieren.

Der Versuchsfilter wurde als offener Schnellfilter ausgelegt (Joeckel, 2002; Kindt, 2003). Teile der Anlage sind aus PE-Kunststoffteilen gefertigt. Um den Spülvorgang beobachten und durch manuelle Regelung den Austrag des Filtermaterials vermeiden zu können, wurde die obere Hälfte des Hauptrohres aus durchsichtigem Material angefertigt. In Abbildung 30 sind

der Versuchsfilter und das Überstaurohr des Versuchsfilters dargestellt, Abbildung 31 zeigt eine Skizze des Versuchsfilteraufbaus.

Der Rohwasserzulauf erfolgt über ein Kunststoffrohrsystem, das mit der Steigleitung der Betriebsfilter verbunden ist. Auf diese Weise wurde ein kommunizierendes System mit den Betriebsfiltern des Wasserwerks geschaffen, durch das ein Überlaufen des Filters verhindert wird. Als untere Schicht wurde das Filterrohr bis zu einer Höhe von 1,4 m mit Quarzsand und darüber mit einer 0,6 m hohen Blähschieferschicht analog den Betriebsfiltern des Werkes befüllt. Über die gesamte Filterschichthöhe von 2 m sind 8 Probestutzen im Abstand von 0,25 m zur Entnahme von Flüssigkeiten installiert (Abbildung 31).

Die Durchflussregelung des Versuchsfilters ist über den Filtratabfluss geregelt. Der Filtratablauf führt zu einem Behälter, dessen Zulauf füllstandsabhängig geregelt wird. Damit wurde ein vom Gesamtfilterwiderstand unabhängiger Volumenstrom realisiert, mit dem die Filtergeschwindigkeit festgelegt werden kann. Ein zwischen Filtratablauf und Behälter installiertes Rotameter erlaubt das Ablesen des aktuellen Volumenstroms. Die Spülung des Filters erfolgt mit Reinwasser der Großanlage und Umgebungsluft (Joeckel 2002).

Die Betriebsfilter in Stolpe werden im Normalbetrieb mit einer Filtergeschwindigkeit von 2,5 bis 4,5 m/h betrieben. Deshalb wurde die Filtergeschwindigkeit am Versuchsfilter zwischen dem 20.03.2002 und dem 20.05.03 von 5 m/h über 4 m/h und 3 m/h auf 2 m/h reduziert. In dieser Zeit wurden an der Versuchsanlage in regelmäßigen Abständen Proben des Zulaufes und des Ablaufes des Versuchsfilters genommen. Der Abstand zwischen den Filterrückspülungen blieb konstant bei vier Tagen.



Abb. 30 Versuchsfilter und Überstaurohr des Versuchsfilters im Wasserwerk Stolpe (Joeckel, 2002)

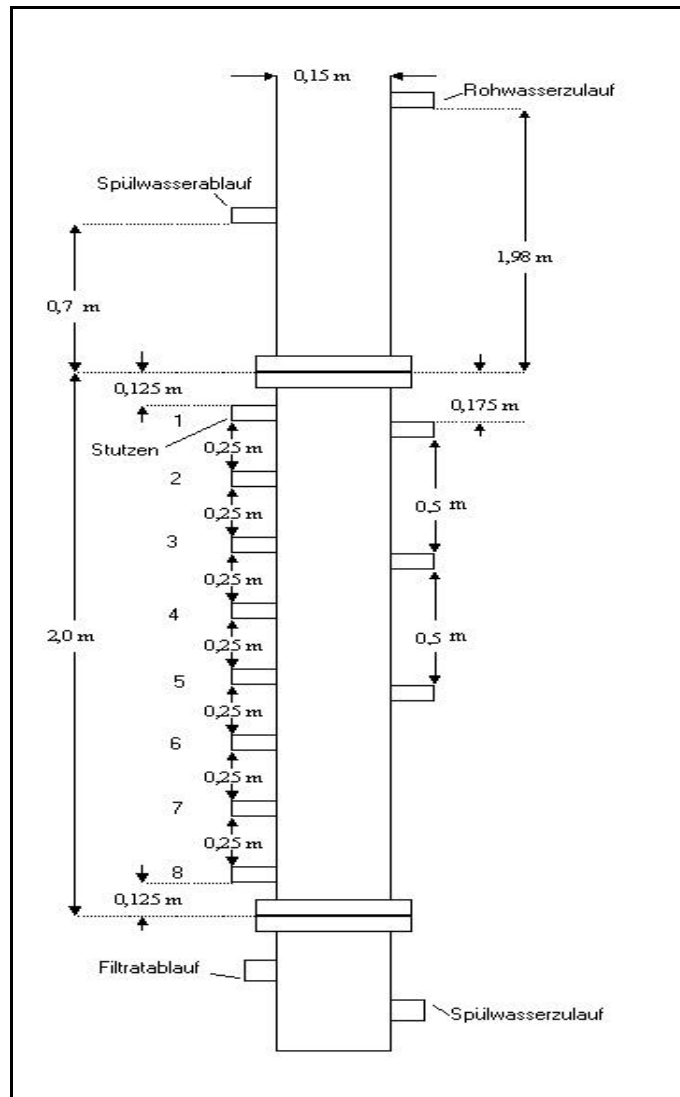


Abb. 31 Skizze des Versuchsfilters (nicht maßstäblich)

4.7 Untersuchungsstandorte und Probenahme zur Bestimmung der estrogenen Steroide

4.7.1 Klärwerke in Berlin und Umland

Neben der intensiven Betrachtung des Verhaltens der estrogenen Steroide während der Abwasserbehandlung im KW Ruhleben und durch Membranbioreaktoren (Kapitel 6.2) wurden Einzelbeprobungen von insgesamt fünf Berliner Klärwerken vorgenommen. Es sollte ein Überblick über die Konzentrationsverhältnisse in den Klärwerken Ruhleben, Schönerlinde, Stahnsdorf, Waßmannsdorf und Münchehofe erlangt werden. Jeweils korrelierende 24 h-Mischproben der Zu- und Abläufe wurden im Zeitraum vom 01.06. bis 28.06.2003 untersucht.

4.7.2 Membranbelebungsanlage

Für die Bestimmung der estrogenen Steroide erfolgte die Probenahme analog zu den polaren Arzneimittelrückständen ab Juli 2002 (Kapitel 4.3.2).

4.7.3 Oberflächenwasseraufbereitung Tegel

In den Untersuchungen von Zu- und Abläufen von Kläranlagen wurde die Entfernung der estrogenen Steroide durch die Abwasserbehandlung beobachtet (Ternes et al., 1999b; Kuch & Ballschmiter, 2001; Andersen et al., 2003; Kapitel 6.1). Wesentliche Mechanismen sind hier Sorption und biologischer Abbau (Ternes et al., 1999b). Eine ähnliche biologische Aktivität und die Möglichkeit der Entfernung durch Sorptionsprozesse wurde in der OWA Tegel vermutet, wo durch Fällung/Flockung die Phosphatkonzentration des Klarwassers Schönerlinde verringert wird. Besonders die Sorption der Estrogene könnte durch Flockung, Absetzen im Sedimentationsbecken und anschließender Filtration die Wirkstoffkonzentrationen des Oberflächenwassers verringern. Zur Überprüfung einer möglichen Reinigungsleistung der OWA in Bezug auf die estrogenen Steroide wurden Tagesmischproben vom Zu- und Ablauf der Anlage beprobt. Im Zeitraum vom 12.07.2002 bis zum 16.08.2002 wurden insgesamt je fünf Proben genommen. Die Analyse von Zu- und Ablauf erfolgte ohne vorhergehende Filtration.

4.7.4 Uferfiltration und Grundwasseranreicherung

Die Wirksamkeit der natürlichen und künstlichen Grundwasseranreicherung zur Entfernung der estrogenen Steroide wurde in Tegel sowohl an der GWA als auch an der Transekte überprüft. Die Versuchstandorte sind im Kapitel 4.5 beschrieben. Stichprobenartige Einzeluntersuchungen zeigten, dass in den tiefen und weit vom Oberflächengewässer entfernten Messstellen keine estrogenen Steroide nachweisbar sind. Deshalb wurden die flachen Messstellen in unmittelbarer Nähe zum See/Anreicherungsbecken intensiv untersucht. Hier wurden im Einzelnen die jeweiligen Oberflächenwässer, TEG365, TEG366, TEG367, TEG247 sowie die Messstellen 3311, 3310 und 3301 zwei bis vier mal beprobt. Der Beprobungszeitraum erstreckte sich von September 2002 bis Februar 2003.

5 Ergebnisse der Arzneimittelrückstände

Produktionsabwässer der pharmazeutischen Industrie führten zu einer partiellen Grundwasserkontamination in Bereichen einiger Berliner Wasserwerke. So wurden die Pharmaka Phenazon, Propyphenazon und Dimethylaminophenazon (DMAA) in einigen Wasserwerksbrunnen bis in den $\mu\text{g/l}$ -Bereich detektiert. Zusätzlich wurden das Antiepileptikum Carbamazepin und sechs relevante Metaboliten (AAA, AMDOPH, AMPH, DP, FAA und PDP) der Arzneimittel mit Phenazongrundgerüst bestimmt. Der heutige Einsatz der Pyrazolone Phenazon, Propyphenazon und Metamizol in Arzneimittelpräparaten führt zum Auftreten einer Vielzahl der genannten Verbindungen im kommunalen Abwasser. Neben der Sorption dieser Verbindungen an Klärschlamm, Boden oder Filtermaterial der Wasserwerksfilter wurde letztlich das Verhalten während der konventionellen biologischen und der membrangestützten Abwasserbehandlung, der Oberflächenwasseraufbereitung, der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung sowie der Trinkwasseraufbereitung untersucht.

5.1 Sorptionsverhalten der Arzneistoffe

Sorptionsprozesse können zur Entfernung der polaren Arzneimittelrückstände durch verschiedene Wasserbehandlungsmaßnahmen führen. Deshalb wurden neben Versuchen zum biologischen und abiotischen Abbau (Kapitel 4.2.) Desorptionsversuche mit Klärschlamm, Filtermaterial eines Wasserwerksfilters sowie oberem Sediment der Versickerungsanlage des Wasserwerks Stolpe durchgeführt. Die genannten Materialien wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen behandelt (Ultraschall und Schüttelmaschine).

Nach Umrechnung der ermittelten Arzneimittelgehalte und Nachweisgrenzen in den Extrakten auf die Konzentration in den Feststoffproben ergeben sich die in Anhang 5.1 aufgezeigten Gehalte in den drei untersuchten Medien. Die Masse des getrockneten Klärschlammes betrug 2 g pro 50 ml Rückspülschlammprobe, während die Trockenmassen des Blähschiefers und des Sedimentes nur geringfügig vom nassen Gewicht abwichen. In keiner der untersuchten Proben konnten durch die Extraktion mit den gewählten Lösungsmitteln eine erhöhte Arzneimittelkonzentration im Vergleich zum Blindwert bestimmt werden. Unter den genannten Bedingungen (Kapitel 4.1) konnten keine sorbierten Verbindungen von den Feststoffproben abgelöst werden. Unter der Annahme, dass die Verbindungen durch die verwendeten Lösungsmittel desorbiert werden können, sind also keine der untersuchten Arzneimittelrückstände am Filtermaterial, Sediment des Sickerbeckens

und Klärschlamm sorbiert. Diese Annahme wird zudem durch die Ergebnisse der Batchansätze bestätigt, in denen der Abbau der Verbindungen gezeigt werden konnte (Kapitel 5.2). Ausgehend von den Nachweisgrenzen für die durchgeführten Untersuchungen beträgt der sorbierte Anteil der Verbindungen für den Klärschlamm <6 ng/g, für den Blähschiefer <0,6 ng/g und für das Sediment des Sickerbeckens <0,25 ng/g.

5.2 Batchversuche zum Abbau von Phenazonderivaten

Zum besseren Verständnis der Abbaumechanismen während der Trinkwasseraufbereitung wurden Batchversuche mit Filtermaterial des Wasserwerks Stolpe unter Aufstockung einzelner Substanzen vorgenommen. Das Filtermaterial verfügte teilweise über seine mikrobiologische Aktivität oder wurde deaktiviert. Die Ergebnisse liefern ausschließlich Informationen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen, quantitative Aussagen können auf Grund variierender Ausgangsgrößen nicht getroffen werden. Zur Minimierung des personellen und laborativen Aufwandes wurde mit kleinen Ansätzen gearbeitet, welche vor und nach den Probenahmen kein konstantes Verhältnis zwischen Wasser und Filtermaterial gewährleisteten. Nicht in jedem Batchversuch wurde die Konzentration zum Zeitpunkt t bestimmt. Dies geschah zur Minimierung der durchzuführenden Analysen (z.B. DMAA) oder zur Gewährleistung einer ausreichenden Durchmischung (Metamizol).

5.2.1 Dimethylaminophenazon (DMAA)

Die Untersuchungsergebnisse sind in der folgenden Abbildung 32 gegeben. Die Ausgangskonzentration des DMAA zum Versuchsbeginn ist lediglich aus der Verdünnung berechnet und nicht bestimmt worden.

Die Ergebnisse zeigen den schnellen Abbau des DMAA. Während die Metaboliten AMDOPH und AMPH auch nach einer Woche noch in den Batchansätzen nachweisbar sind treten FAA und AAA als Intermediate auf. Dahingegen sind AAA und FAA schon nach kurzer Zeit nicht mehr nachweisbar. Deren Abbau ist im Kapitel 5.2.6 gezeigt.

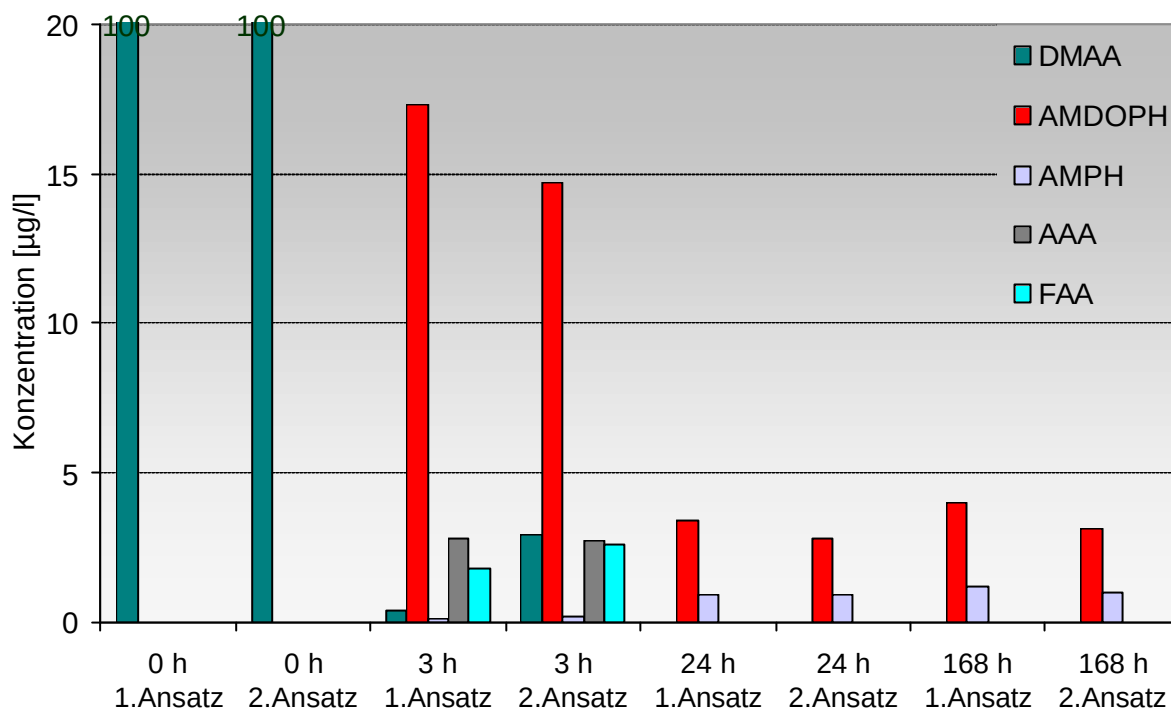


Abb. 32 Batchversuch zum Abbau von Dimethylaminophenazon mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe (22.11.2001)

5.2.2 Phenazon

Mit deaktivierten Filtermaterial konnte kein Abbau von Phenazon im Batchansatz festgestellt werden (Abbildung 33). Der Abbau dieser Verbindung scheint somit an Mikroorganismen gekoppelt zu sein.

Dahingegen findet mit aktivem Material eine deutliche Verringerung der Ausgangskonzentration von etwa 15 µg/l statt (Abbildung 34). Nach einer Woche war kein Phenazon mehr im Ansatz nachzuweisen. Für diesen Abbau scheint DP als Metabolit relevant, da diese Verbindung als einzige der untersuchten Pyrazolone in den Ansätzen gefunden wurde. Weitere Aussagen über den Abbaumechanismus sind an dieser Stelle jedoch nicht möglich, da DP unter diesen Bedingungen ebenfalls abgereichert wird.

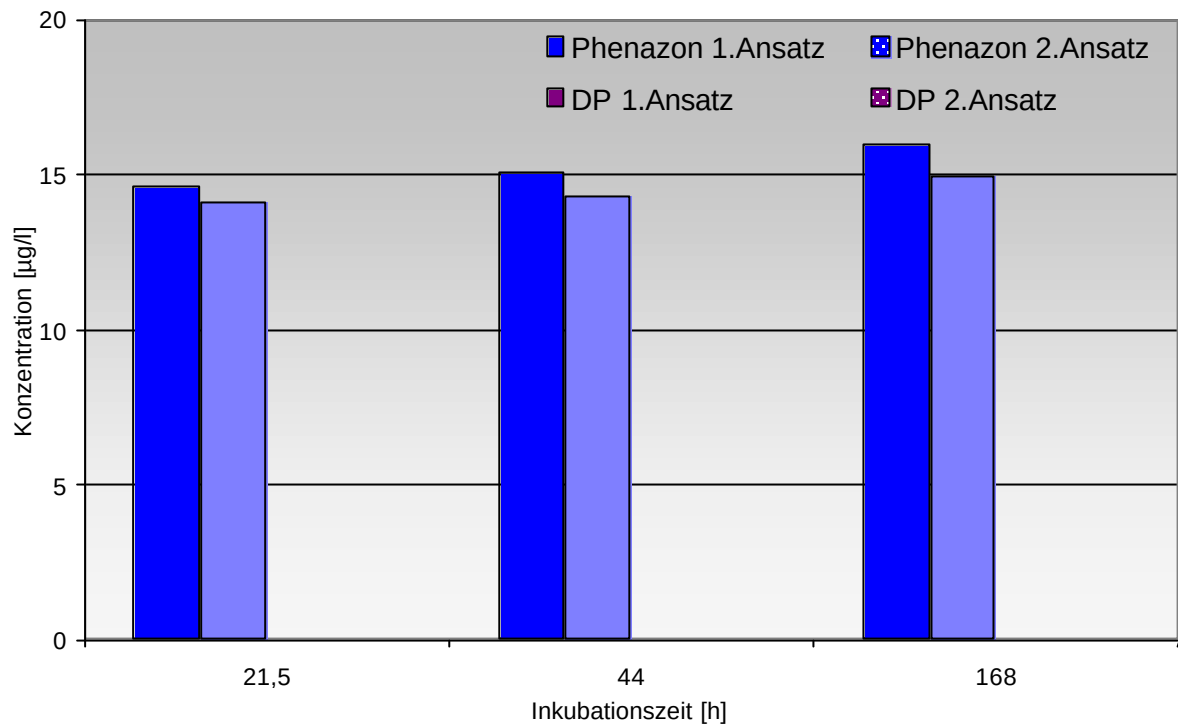


Abb. 33 Batchversuch zum Abbau von Phenazon mit inaktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002

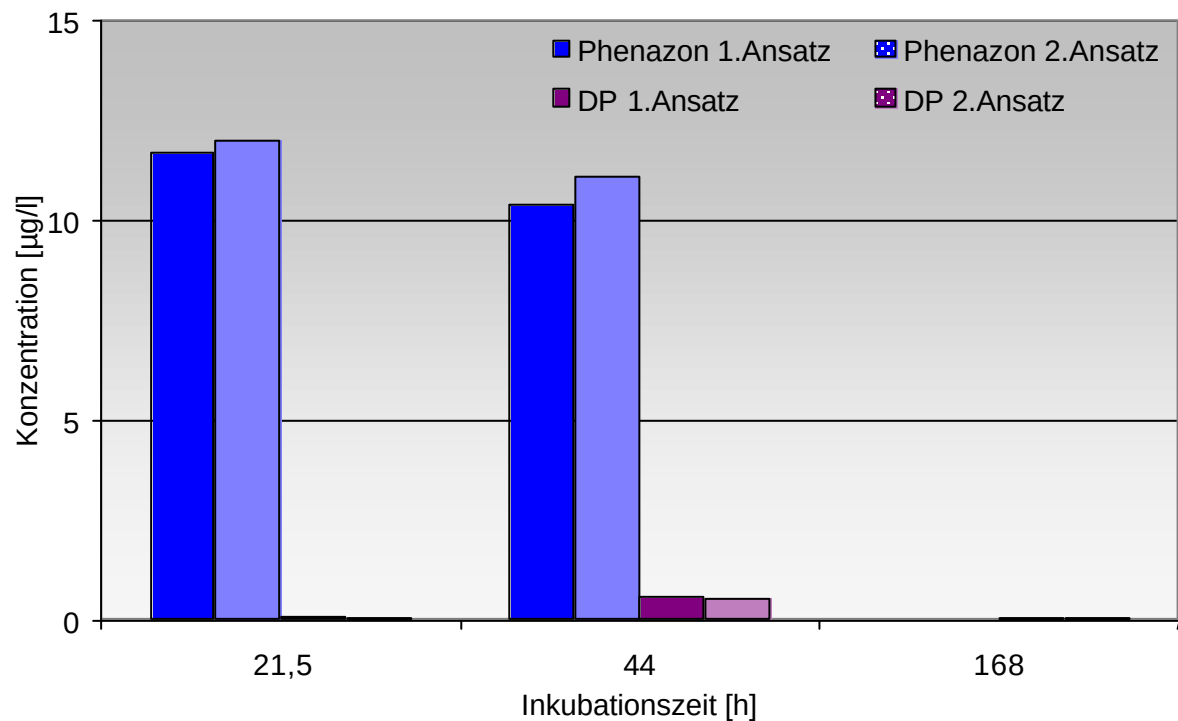


Abb. 34 Batchversuch zum Abbau von Phenazon mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002

5.2.2.1 Phenazon in Grund- und Reinwasser

Bei vorangegangenen Untersuchungen wurde in dotierten (Phenazon) Reinwasserproben nach wenigen Tagen eine Abnahme der Phenazonkonzentration bei Anstieg des DP-Gehaltes festgestellt. In diesem Versuch wurden die Bedingungen des Vorlagebehälters nachgestellt. Hierfür wurden je 2 Liter Roh- und Reinwasser aus Stolpe sowie 2 Liter destilliertes Wasser mit ausreichendem Sauerstoffgehalt auf eine Konzentration von etwa 100 µg/l Phenazon eingestellt und unter Lichtausschluss gelagert (~15°C).

Die Konzentration des Phenazons im destillierten Wasser blieb über den untersuchten Zeitraum konstant, während eine deutliche Konzentrationsabnahme des Phenazons im Roh- und Reinwasser des Wasserwerkes zu erkennen ist (Abbildung 35). Zudem wurden erhebliche Mengen DP durch den Abbau von Phenazon gebildet. Zur Überprüfung des Reaktionsweges wurden die Stoffmengenkonzentrationen der beiden Verbindungen in einem Diagramm (Abbildung 36) dargestellt. Es wird deutlich, dass es sich hier um eine quantitative Umsetzung des Phenazons zu DP handelt. Dies bestätigt die Relevanz des DP beim Abbauprozess von Phenazon.

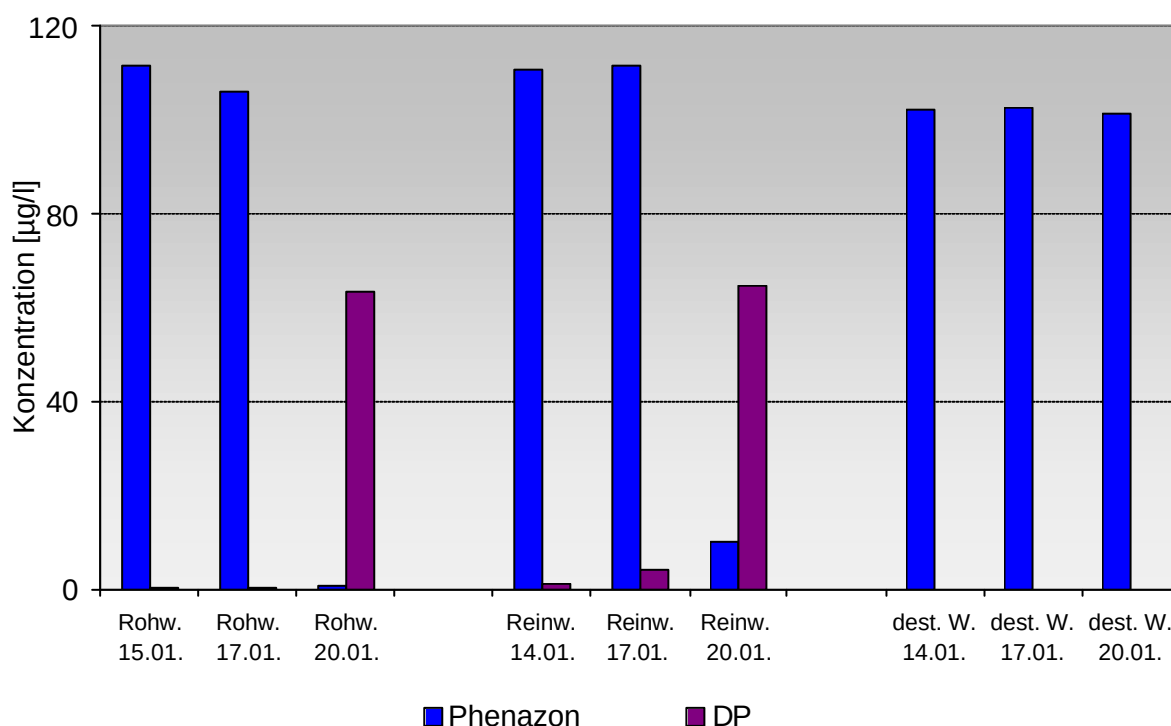


Abb. 35 Konzentrationsverlauf von Phenazon und DP in Batchversuchen mit Roh- und Reinwasser aus Stolpe und destilliertem Wasser nach Dotierung von etwa 100 µg/l Phenazon

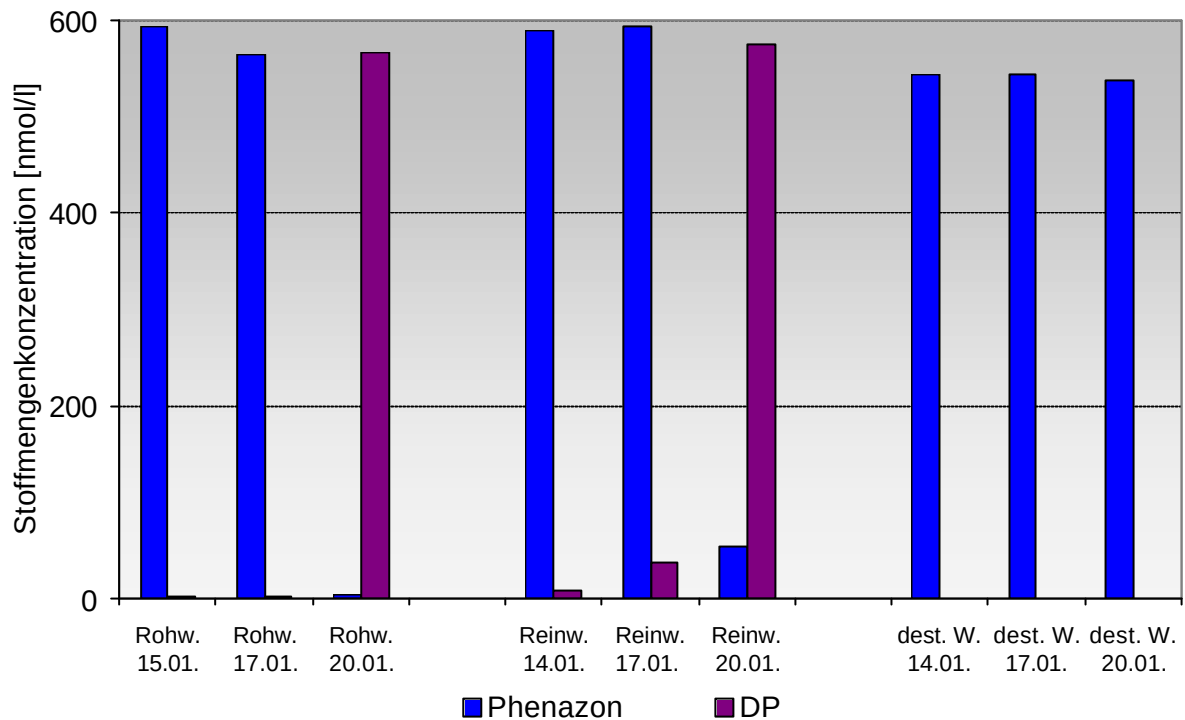


Abb. 36 Stoffmengenkonzentration von Phenazon und DP in Batchversuchen mit Roh- und Reinwasser aus Stolpe und destilliertem Wasser; Dotierung von etwa 550 nmol/l Phenazon

5.2.2.2 Phenazonabbau in den Wasserwerken Stolpe und Kaulsdorf

In diesem Versuch soll geklärt werden, ob Phenazon auf mikrobiellen Weg abgebaut wird und ob der Abbau auch durch üblicherweise in Wasserwerken ohne Phenazonbelastung stattfindet. Dafür wurden Proben des WW Stolpe (phenazonbelastet) und des WW Kaulsdorf (phenazonunbelastet) eingesetzt.

Die Phenazonkonzentrationen der Versuchsansätze im zeitlichen Verlauf sind in Abbildung 37 dargestellt. Parallel zu diesem Versuch durchgeführte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ergab über den gesamten Versuchszeitraum in allen Ansätzen eine Abnahme von etwa 10 mg/l auf etwa 8 mg/l. Es kann somit von einem ausreichenden Sauerstoffgehalt für aerobe Prozesse während der gesamten Versuchszeit ausgegangen werden.

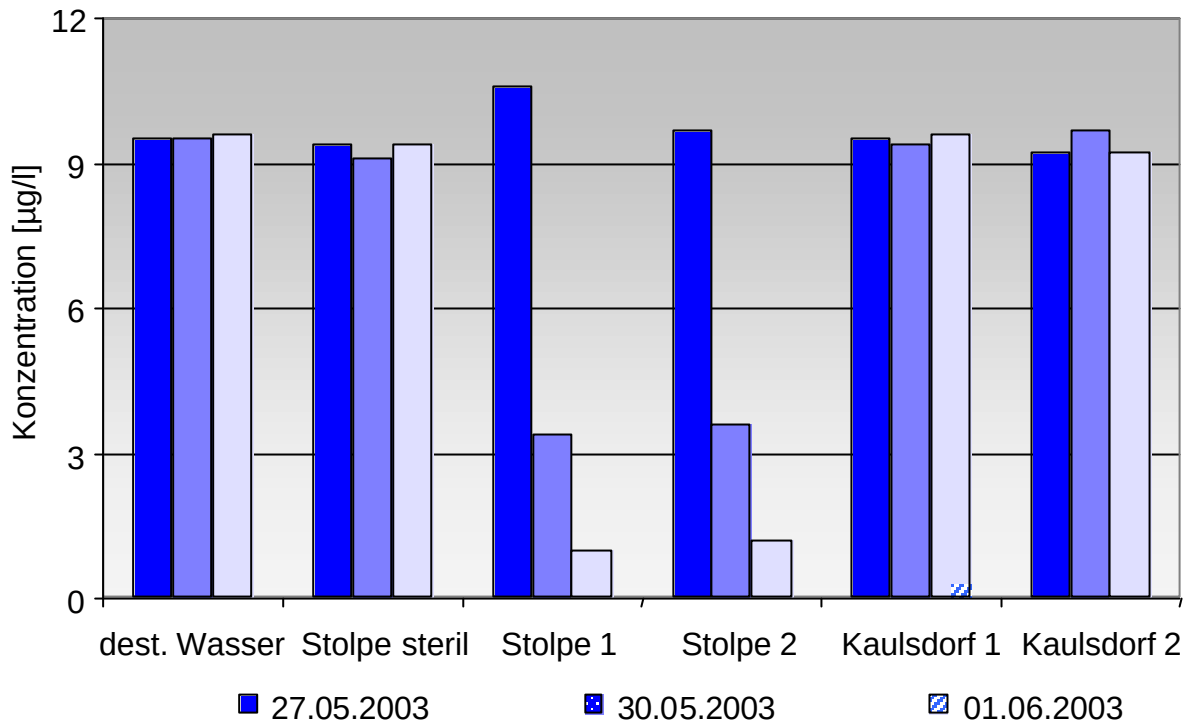


Abb. 37 Phenazonkonzentration der verschiedenen Batchansätze über den Versuchszeitraum von sechs Tagen

Die sterilen Kontrollansätze mit destilliertem Wasser und Reinwasser aus Stolpe zeigen keine Veränderung der Phenazonkonzentration von 9,5 µg/l bzw. 9,4 µg/l. Die geringfügigen Schwankungen, die in diesem Bereich auftreten, liegen im Rahmen der Messungenauigkeit. Der Doppelansatz mit Reinwasser aus Kaulsdorf, welcher mit Mikroorganismen aus dem Rückspülwasser angeimpft wurde, zeigt ebenfalls keine Veränderung der Phenazonkonzentration, während der Versuch mit Reinwasser aus Stolpe eine deutliche Abnahme der Phenazonkonzentration aufweist. Nach drei Tagen ist die Ausgangskonzentration von rund 10 µg/l auf 3,3 µg/l und nach sechs Tagen auf etwa 1 µg/l abgesunken. Die DP-Konzentrationen der Versuchsansätze sind in Abbildung 38 dargestellt.

In den Ansätzen mit destilliertem Wasser und Reinwasser aus Kaulsdorf konnte über den gesamten Versuchszeitraum kein DP nachgewiesen werden. Im Reinwasser aus Stolpe liegen die DP-Konzentrationen auf Grund der bestehenden Reinwasserbelastung um 1 µg/l. Die Konzentration steigt in den mikrobiologisch aktiven Ansätzen aus Stolpe nach drei Tagen auf über 5 µg/l an und erreicht nach weiteren drei Tagen etwa 7 µg/l. Diese Konzentrationszunahme entspricht etwa dem stöchiometrischen Anteil aus dem gemessenen Phenazonabbau. Entgegen dem Versuch mit Filtermaterial des Betriebsfilters wurde hier keine Konzentrationsabnahme des DP beobachtet. Wie in den Untersuchungen zum Abbau von Phenazon im Roh- und Reinwasser Stolpe (Kapitel 5.2.2.1) wurde die quantitative Umsetzung

des Phenazons zu DP festgestellt. DP wird nach Animpfung wässriger Lösungen mit Rückspülwasser nicht abgebaut.

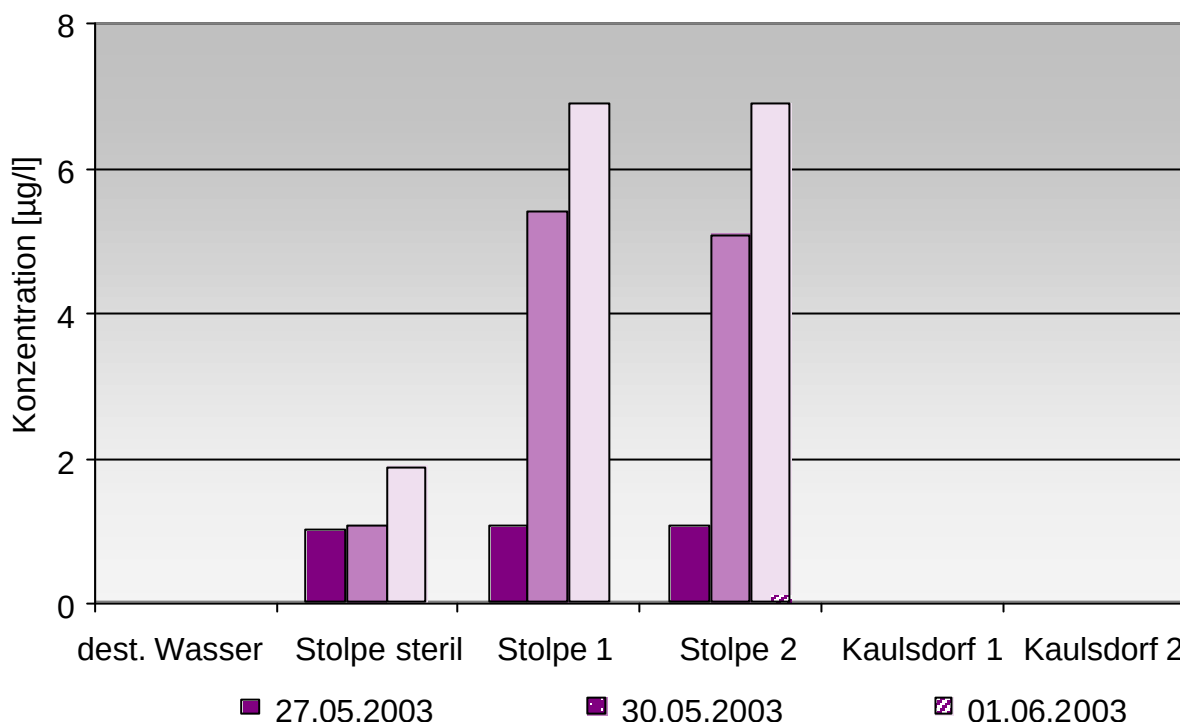


Abb. 38 DP-Konzentration der verschiedenen Versuchsansätze mit Phenazondotierung über den Versuchszeitraum von sechs Tagen

Der im Versuch dargestellte Vergleich des mikrobiologischen Abbaupotenzials in Kaulsdorf mit dem in Stolpe hat gezeigt, dass nur im Wasser aus Stolpe Phenazon abgebaut wurde bzw. DP entsteht. Der beim Phenazonabbau hauptsächlich entstehende Metabolit DP ist signifikant für den mikrobiellen Metabolismus (Zühlke, 2001). Es handelt sich hier wahrscheinlich um spezielle Mikroorganismen, welche schon im Grundwasserleiter vorhanden sind und sich in den Filtern des Wasserwerks Stolpe bei den für sie günstigen Aufwuchsbedingungen angesiedelt haben. Eine endgültige Aussage über die Art der Mikroorganismen, die zum Abbau der Phenazonderivate befähigt sind, kann jedoch nicht getroffen werden. Aus diesen Versuchsergebnissen kann abgeleitet werden, dass Phenazon tatsächlich mikrobiell umgewandelt wird, da in den sterilen Ansätzen des Batchversuchs die Phenazonkonzentration konstant blieb.

Batchversuche bezüglich des Abbaus von Propyphenazon wurden nicht durchgeführt. Die Ergebnisse von Zühlke (2001) zeigen jedoch, dass der Abbau von Propyphenazon zu PDP analog dem von Phenazon zu DP verläuft. Zudem zeigen die Untersuchungen zum Abbau durch die OWA Tegel (Kapitel 5.4.1) und während der Trinkwasseraufbereitung (Kapitel 5.6.1) die Parallelen im Verhalten dieser beiden Analgetika und ihrer Metaboliten.

5.2.3 Metamizol

Metamizol kann als solches nicht direkt mit der hier zur Verfügung stehenden Analytik bestimmt werden. Dessen wesentlichen humanen Biotransformationsprodukte AAA und FAA (Abb. 7) können jedoch erfasst werden. In diesem Versuch sollte zudem geklärt werden, ob aus Metamizol unter den hier bestehenden Vorraussetzungen AMDOPH entstehen kann.

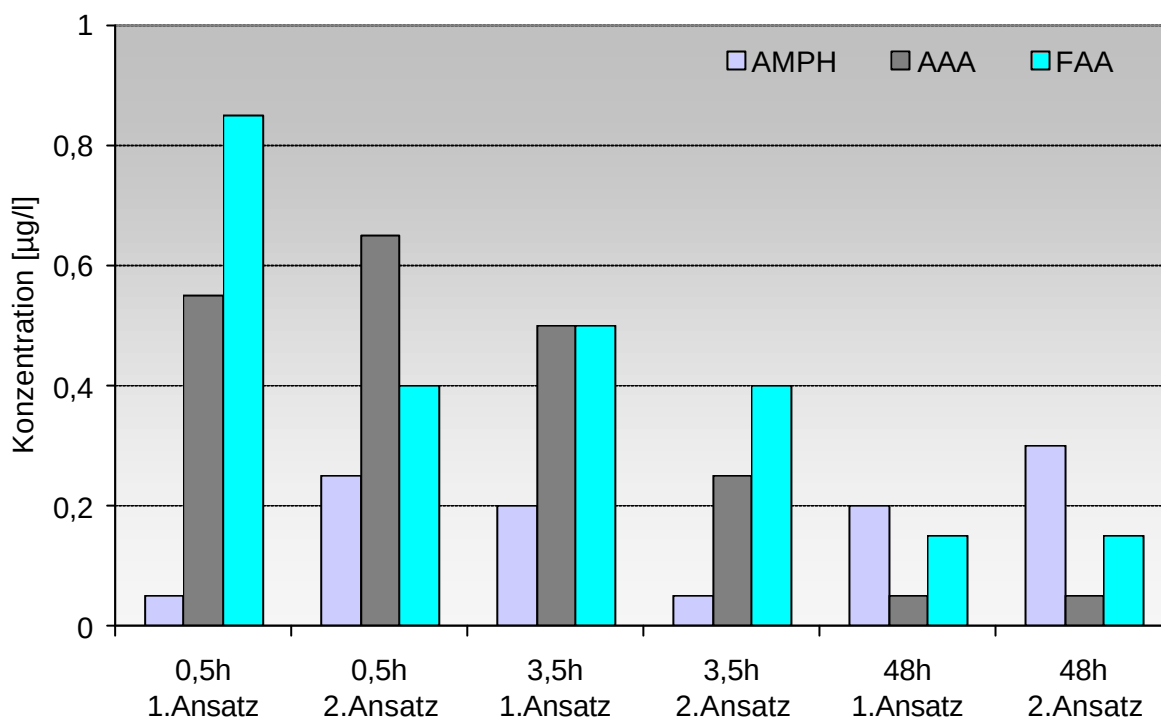


Abb. 39 Batchversuch zum Abbau von Metamizol mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 12.03.2002

AMDOPH konnte in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden (Abbildung 39). Als Metaboliten wurden AAA, FAA und AMPH identifiziert, welche auch im humanen Metabolismus des Metamizols auftreten (Beyer, 1990; Cohen et al., 1998; Wessel & Weber, 2003).

5.2.4 AMDOPH

Die ermittelten Konzentrationen nach den drei Inkubationszeiten schwanken innerhalb der Messungenauigkeit für diesen Versuch. Ein Abbau dieser Verbindung bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen konnte nicht festgestellt werden.

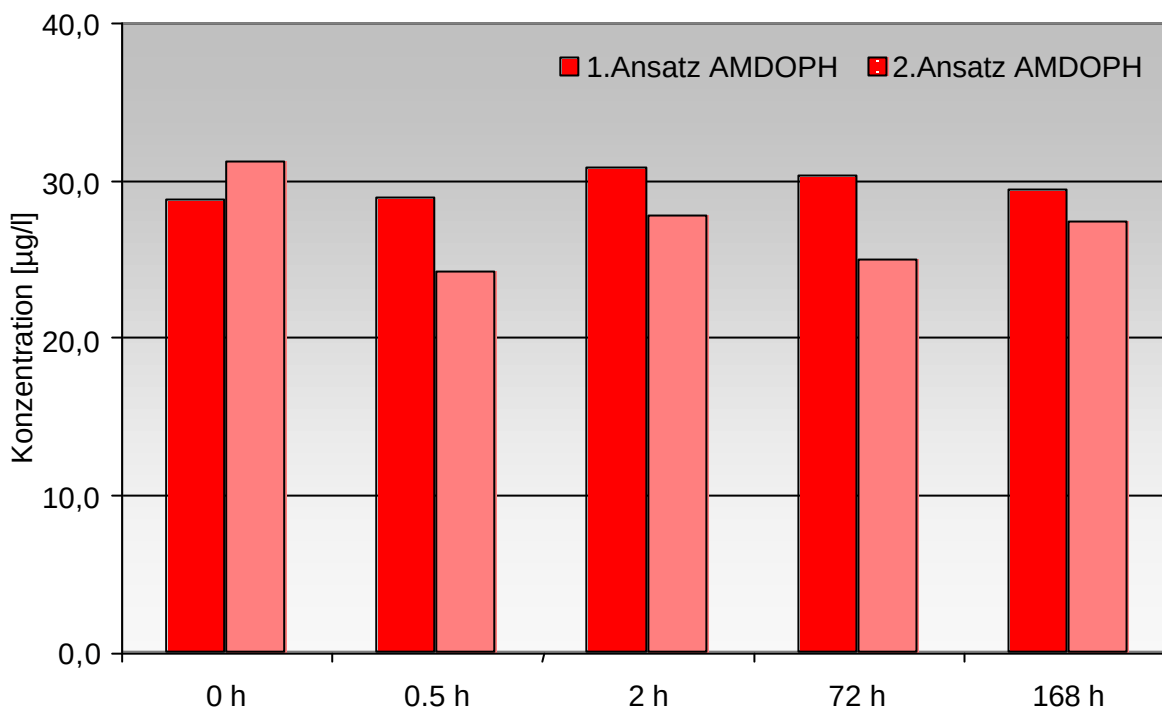


Abb. 40 Batchversuch zum Abbau von AMDOPH mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 15.03.2002

5.2.5 DP

Sowohl mit aktivem als auch mit deaktiviertem Filtermaterial wurde ein signifikanter Abbau von DP im Batchansatz beobachtet (Abbildung 41). Nach einer Woche war für alle vier Ansätze eine Reduzierung der Konzentration um mehr als 90 % festzustellen. Obwohl ein mikrobiologischer Mechanismus in den Ansätzen mit aktivem Material nicht ausgeschlossen werden kann, findet der Abbau von DP auch mit deaktiviertem Filtermaterial statt. Kontrollansätze mit destilliertem Wasser zeigen hier keine Verminderung der DP-Konzentration und die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2.1 zeigen, dass im Roh- und Reinwasser des WW Stolpe kein Abbau von DP stattfindet. Blähton und Eisen/Manganschlämme scheinen somit für den Abbau des DP notwendig. Die Überprüfung der Deaktivierung des Filtermaterials erfolgte mit parallel durchgeführten Ansätzen nach Phenazondotierung. Mit deaktiviertem Blähton wurde kein Phenazonabbau erzielt.

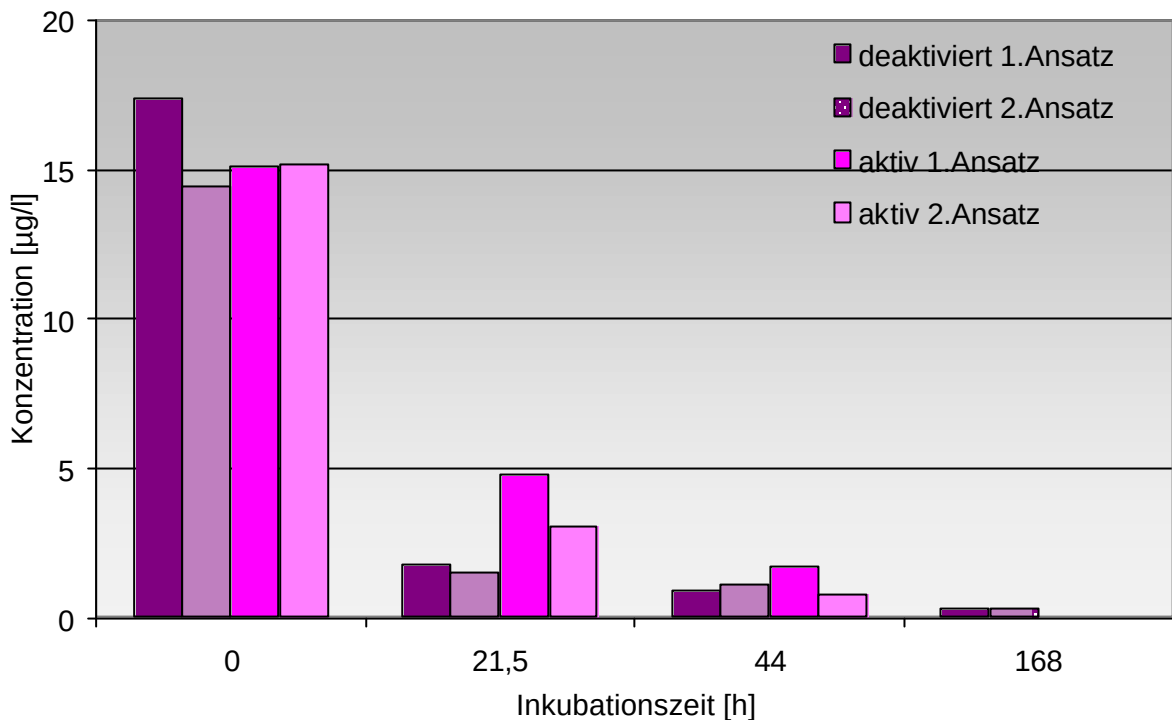


Abb. 41 Batchversuch zum Abbau von DP mit aktivem und inaktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 19.03.2002

PDP, der Metabolit des Propyphenazons konnte auf Grund nur geringer verfügbarer Mengen der Referenzsubstanz nicht in Batchversuchen untersucht werden. Das analoge Verhalten von Propyphenazon/PDP und Phenazon/DP (Zühlke, 2001) lässt jedoch auf ein ähnliches Verhalten von DP und PDP in der aquatischen Umwelt schließen.

5.2.6 AAA, FAA und AMPH

Für jede der drei Verbindungen konnte mit aktivem Material eine deutliche Verringerung der Ausgangskonzentration von etwa 100 µg/l beobachtet werden (Abbildungen 42 bis 44). Alle drei Arzneimittelmetaboliten werden unter den beschriebenen Bedingungen abgebaut, nach 8 Tagen waren sie nicht mehr nachzuweisen. Während der FAA-Abbau in geringem Umfang zu AAA führt (Abbildung 43), konnten in den Ansätzen des AAA und AMPH keine weiteren Metaboliten nachgewiesen werden. Hier sei noch einmal erwähnt, dass der Gehalt an AAA, bedingt durch die Probenvorbereitung, die Summe aus AA und AAA darstellt (Kapitel 3.2.2.1).

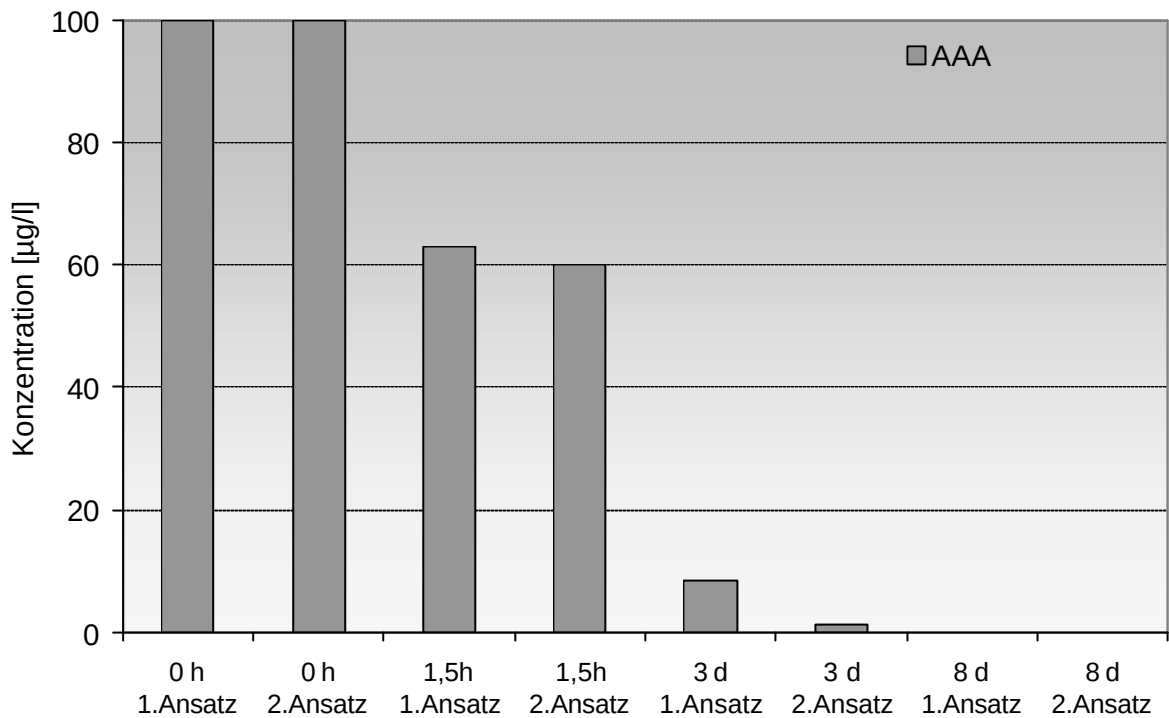


Abb. 42 Batchversuch zum Abbau von AAA mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004

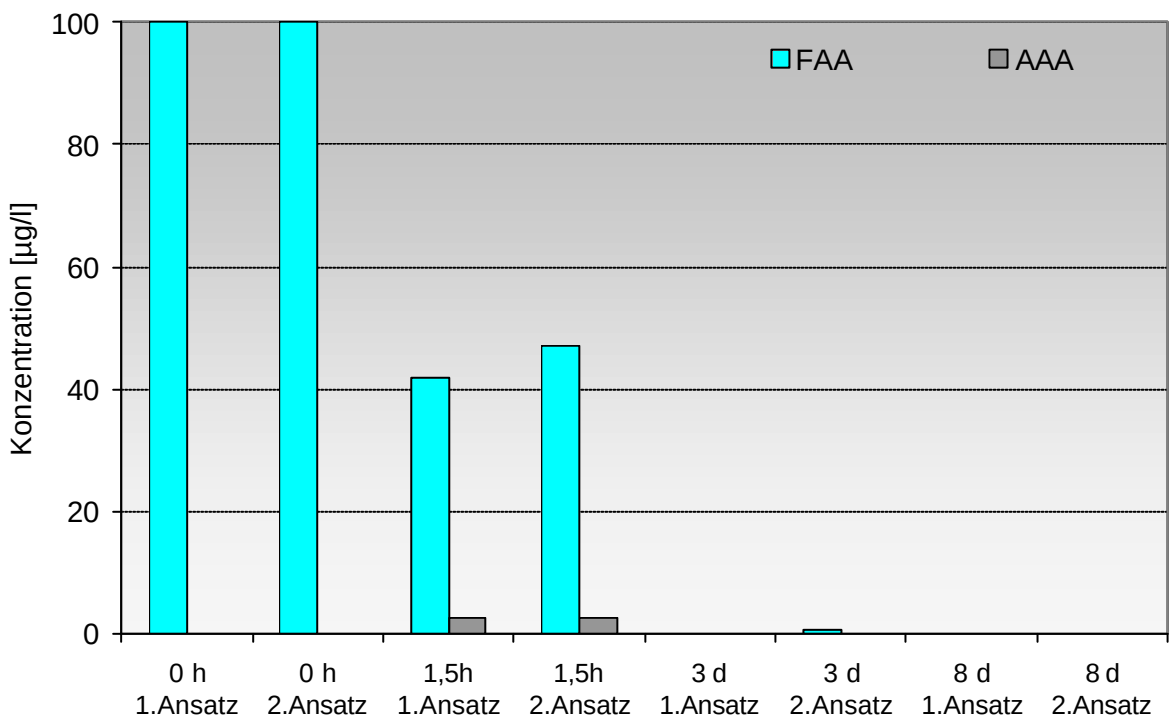


Abb. 43 Batchversuch zum Abbau von FAA mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004

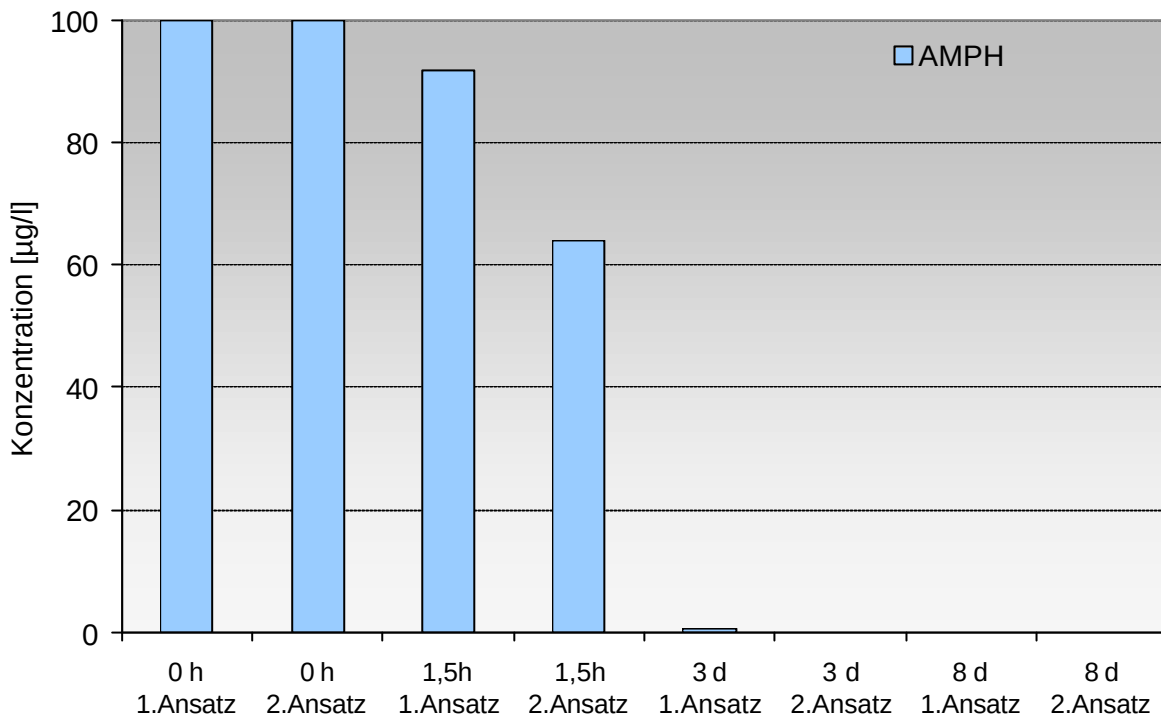


Abb. 44 Batchversuch zum Abbau von AMPH mit aktivem Filtermaterial eines Betriebsfilters vom Wasserwerk Stolpe; 05.01.2004

5.2.7 Zusammenfassung der Batchversuche

Auf Grund der Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen zu den polaren Arzneimittelrückständen (Kapitel 5.1) kann die Konzentrationsabnahme in den wässrigen Phasen der Batchansätze generell auf Abbauprozesse zurückgeführt werden. Die durchgeführten Versuche stellen ausschließlich das Verhalten der Verbindungen während der Rohwasserfiltration zur Trinkwassergewinnung im Wasserwerk Stolpe nach. Obwohl quantitative Aussagen mit diesen vereinfachten Tests nicht möglich sind, werden Abbauprozesse und Abbauwege einzelner Substanzen deutlich. Während beim Abbau von AAA, AMPH und DP keine weiteren mit der analytischen Methode erfassbaren Pyrazolone identifiziert wurden, traten bei der Abreicherung von DMAA, Phenazon, und FAA weitere Zwischenstufen auf. Diese Wege sind in der Abbildung 45 schematisch dargestellt.

Während der Abbau des Phenazons zum DP schon im Roh- und Reinwasser des WW Stolpe abläuft, wird DP nur in Ansätzen mit Filtermaterial und Eisen/Manganschlamm abgereichert. Für den DP-Abbau ist zudem keine mikrobiologische Aktivität notwendig. Die für die Umwandlung des Phenazons zu DP verantwortlichen Mikroorganismen sind in einem WW ohne phenazonbelastetem Rohwasser nicht anzutreffen.

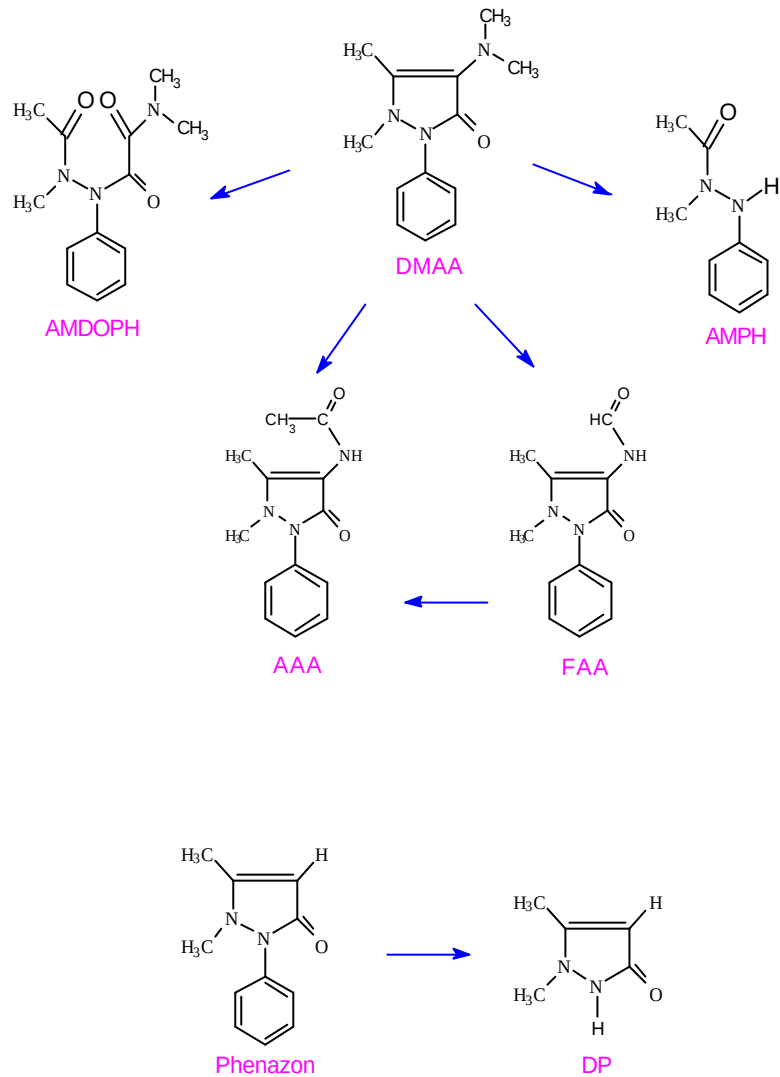


Abb. 45 Vereinfachte Übersicht der mittels Batchversuche ermittelten Abbauwege von DMAA und Phenazon im WW Stolpe

5.3 Abwasserbehandlung

Neben der intensiven Betrachtung des Verhaltens der Arzneimittelrückstände während der Abwasserbehandlung im KW Ruhleben im Zusammenhang mit der Untersuchung von 2 Membranbelebungsanlagen (Kapitel 4.3.2) wurden Einzelbeprobungen der weiteren Berliner Klärwerke vorgenommen, um einen Überblick über die Konzentrationsverhältnisse zu erlangen. Dabei wurden jeweils korrelierende 24 h-Mischproben der Zu- und Abläufe untersucht.

5.3.1 Klärwerke in Berlin und Umland

AAA, FAA und Carbamazepin wurden in allen untersuchten Klärwerken im $\mu\text{g/l}$ -Bereich bestimmt (Abbildung 46). Während die Konzentrationen des Carbamazepins und des FAA durch die Abwasserbehandlung kaum verändert wird, wird AAA durch alle Klärwerke zum Teil entfernt. Die Ablaufkonzentrationen dieser drei Arzneimittelrückstände liegen dennoch in allen Klärwerken oberhalb von $2 \mu\text{g/l}$.

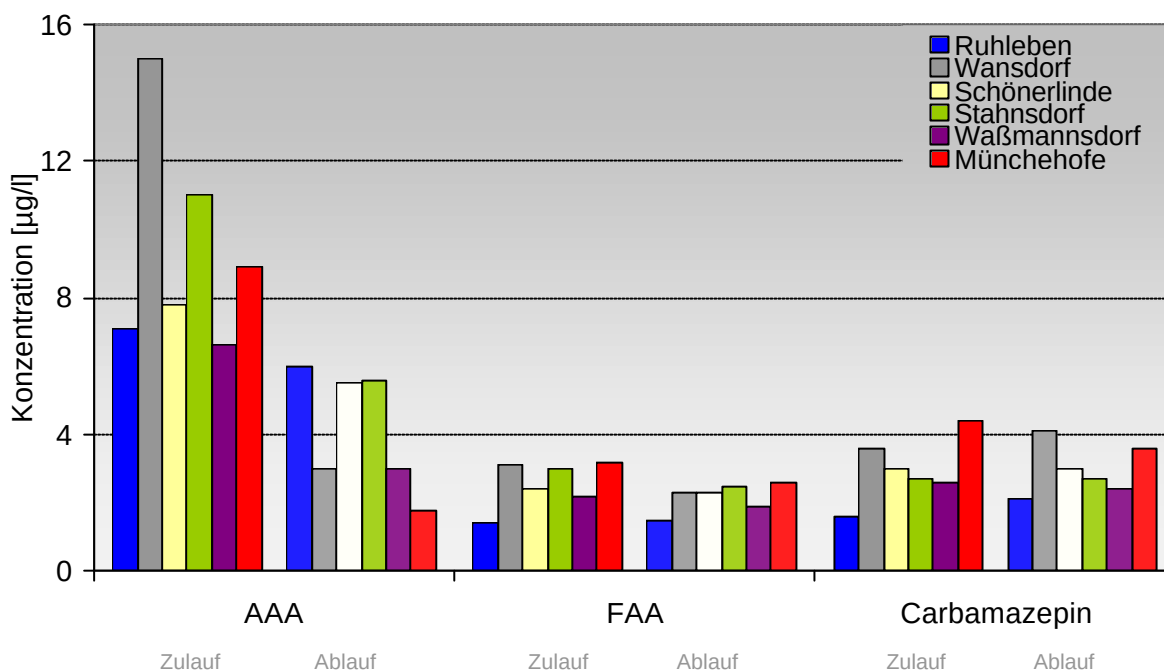


Abb. 46 Konzentrationen der Arzneimittelrückstände AAA, FAA und Carbamazepin in behandeltem und unbehandeltem Abwasser in sechs Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 08.05.2002-11.06.2003

Auch AMDOPH, Phenazon und Propyphenazon sind in allen Klärwerken nachweisbar, die Konzentrationen liegen jedoch im Allgemeinen unterhalb von $1 \mu\text{g/l}$ (Abbildung 47). Eine signifikante Abreicherung dieser Arzneimittelrückstände kann nicht festgestellt werden. Die Konzentrationen in Zu- und Abläufen sind ähnlich und auf Grund der geringen Probenzahl ($n=1-3$) sind Aussagen zur eventuellen Entfernung während der Abwasserklärung nicht möglich. AMDOPH wird im Klärwerk Münchehofe nicht nachgewiesen. Dies liegt am Eintrag dieses Metaboliten in den Berliner Wasserkreislauf durch die Havelwasserwerke im Westen Berlins. Da das Abwasser in Münchehofe ausschließlich aus der Region im Osten Berlins kommt und das dort bereitgestellte unbelastete Trinkwasser vornehmlich durch die WW Friedrichshagen und Kaulsdorf bereitgestellt wird, war AMDOPH im Abwasser des KW Münchehofe auch nicht zu erwarten.

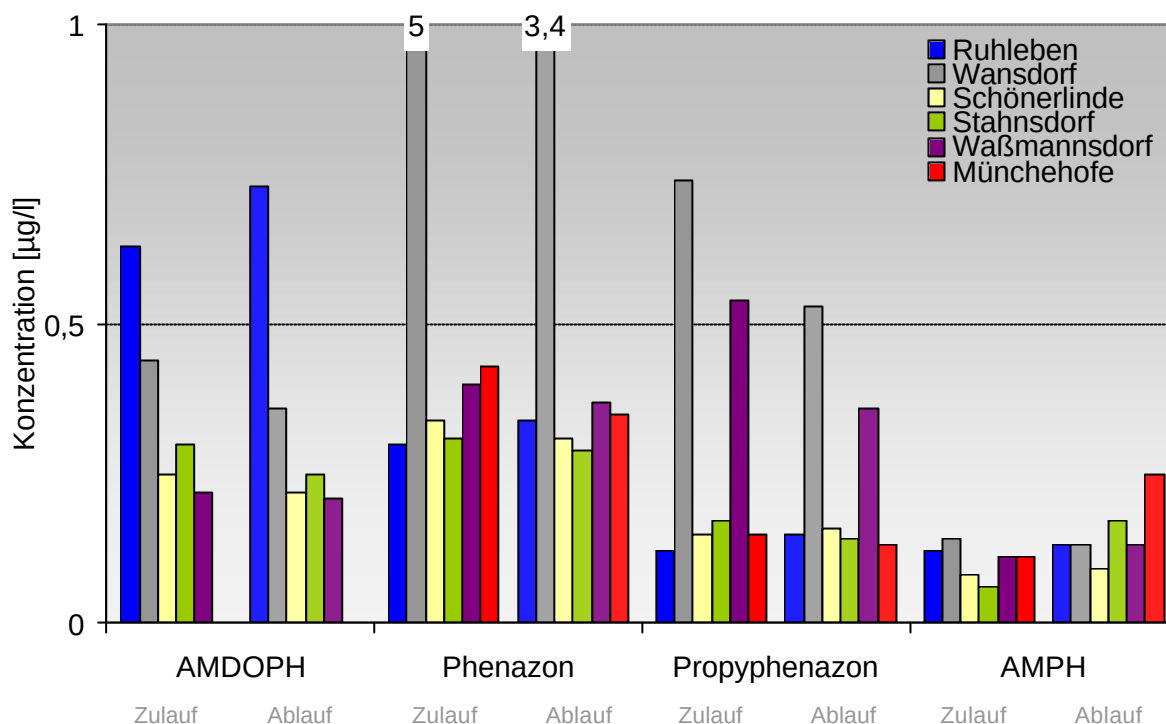


Abb. 47 Konzentrationen der Arzneimittlrückstände AMDOPH, Phenazon, Propyphenazon und AMPH in behandeltem und unbehandeltem Abwasser in sechs Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 08.05.2002-11.06.2003

Ungewöhnlich hoch sind die Konzentrationen von Phenazon und Propyphenazon im Abwasser des KW Wandsdorf. Zudem wurde nur in diesem Abwasser das seit 1978 nicht mehr als Arzneimittel zugelassene DMAA mit bis zu 1,7 µg/l nachgewiesen (Ergebnisse im Anhang 5.3.1). Das Einzugsgebiet des Abwassers Wandsdorf umfasst den gesamten nordwestlichen Bereich Berlins. Deshalb wurde ein Zusammenhang mit dem ehemaligen Arzneimittelwerk Oranienburg vermutet.

Das Rohabwasser Wandsdorf gliedert sich in insgesamt sechs Zuströme aus den Gebieten Falkensee, Glienicke, Hennigsdorf, Oranienburg, Spandau und Velten. Diese Einzelzuströme des Abwassers wurden separat am 16.12.2002 beprobt und analysiert. Die Ergebnisse zeigen eine deutlich erhöhte Konzentration der durch das Arzneimittelwerk ehemals produzierten Phenazon, Propyphenazon und DMAA im Oranienburger Abwasser (Abbildung 48). Besonders das nicht mehr zugelassene DMAA kann nicht durch derzeit verabreichte Medikamente ins Abwasser gelangt sein. Es wird vermutet, dass teilweise hochkontaminiertes Grundwasser vom Gelände des ehemaligen Arzneimittelwerkes in das kommunale Abwasser geleitet wurde. Dies könnte zum Beispiel durch eine Grundwasserabsenkung, bedingt durch Bauarbeiten in Werksnähe, erfolgt sein. Ob ein permanenter Eintrag der fraglichen Arzneistoffe in das Abwasser aus der Region Oranienburg stattfindet, kann jedoch nur durch Folgeuntersuchungen geklärt werden. Das Klarwasser aus Wandsdorf beeinflusst die

Wasserqualität der Berliner Oberflächengewässer nicht, da es in den Havelkanal geleitet wird, der Berlin im Norden und Westen passiert.

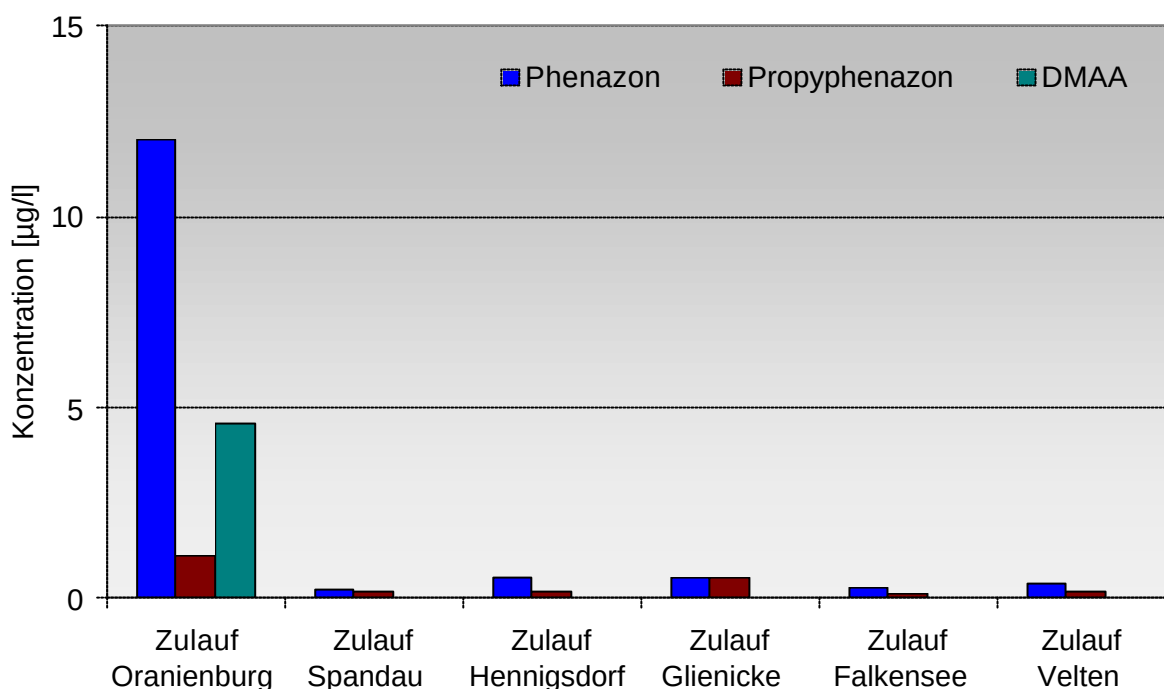


Abb. 48 Konzentrationen der im VEB Pharmazeutisches Werk Oranienburg produzierten Arzneimittel Phenazon, Propyphenazon und DMAA in den sechs separaten Rohwasserzuläufen des Klärwerkes Wandsdorf; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 16.12.2002

Die hohen Propyphenazonbefunde im Abwasser Waßmannsdorf können derzeit nicht erklärt werden. Erhöhte Konzentrationen dieses Arzneistoffes werden durch die Untersuchungen von Reddersen (2004) bestätigt und sind in diesem Klärwerk kein Einzelfall.

Auf Grund erheblicher Schwankungen in den Konzentrationen des unbehandelten Abwassers, auch in Tagesmischproben, können Einzelbeprobungen von Abwasser lediglich die Abschätzung des Konzentrationsbereiches ermöglichen. Ein prozentualer Rückhalt von Arzneimittelrückständen in einzelnen oder wenigen Proben aus kommunalen Klärwerken (Günder, 1999) ist deshalb wenig aussagekräftig. Maximal 3 Beprobungen der Klärwerke im Berliner Raum sind deswegen zur Berechnung einer Entfernungsleistung unzureichend.

5.3.2 Vergleich der konventionellen Abwasserbehandlung mit Membranbelebungsanlagen

Zwei Membranbelebungsanlagen wurden für die Untersuchung der Entfernungsleistung in Bezug auf die estrogenen Steroiden, die polaren Arzneimittelrückstände und den DOC auf dem Gelände des Klärwerkes Ruhleben betrieben. Die zwei Pilotanlagen (PP1 & PP2) wurden parallel zu der konventionellen Kläranlage mit biologischer Phosphorentfernung (KW Ruhleben) betrieben und mit demselben kommunalem Rohabwasser beschickt.

5.3.2.1 Ergebnis DOC

Während des gesamten Untersuchungszeitraumes wurde neben den Einzelstoffen auch der DOC (dissolved organic carbon - Rohzulauf) und der TOC (total organic carbon - Abläufe) ermittelt. Dies sollte mögliche Unterschiede in der Entfernung von organischen Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen aufzeigen (DOC ~ mg/l; Spurenstoffe ~ ng/l). Der mittlere DOC wurde im Rohzulauf mit 85 mg/l bestimmt. Der mittlere TOC im Klarwasser des konventionellen Klärwerkes betrug 14 mg/l und für die Membranbelebungsanlagen 12,3 bzw. 12,5 mg/l. Die etwas geringeren Werte für die Pilotanlagen können auf die Entfernung partikulärer Stoffe durch die Mikrofiltration zurückgeführt werden und waren auch bei unterschiedlichen Betriebsparametern über den gesamten Untersuchungszeitraum nahezu konstant (Gnirß et al., 2003c).

5.3.2.2 Ergebnisse der Arzneimittelrückstände

Die Häufigkeit der Beprobungen (bis zu acht mal monatlich) und der lange Beprobungszeitraum (fast zwei Jahre) führte zu einer sehr großen Anzahl von Analysenergebnissen. Obwohl 24 h-Mischproben genommen wurden, variierten die Zulaufkonzentrationen zum Teil erheblich. Um eine statistische Auswertung zu ermöglichen ohne auf saisonale Unterschiede zu verzichten, wurde die Auswertung der Spurenstoffe über zweimonatliche Mittelwerte vorgenommen. In den Diagrammen sind zudem die 10 und 90 % Perzentile angegeben, welche die Schwankungsbereiche der ermittelten Konzentrationen widerspiegeln.

Das häufig eingesetzte Antiepileptikum Carbamazepin wurde im Zulauf in Konzentrationen von 1,4 bis 1,8 µg/L nachgewiesen (Abbildung 49). Die gleichen Konzentrationen für Carbamazepin wurden sowohl im Ablauf des Klärwerks als auch im Permeat der beiden Pilotanlagen bestimmt. Damit wird Carbamazepin bei den hier untersuchten Prozessen nicht entfernt und die bereits früher beschriebene Stabilität von Carbamazepin kann durch diese

Ergebnisse bestätigt werden. Die AMDOPH-Konzentration konnte durch die untersuchten Abwasserbehandlungsverfahren ebenfalls nicht vermindert werden (Abbildung 50).

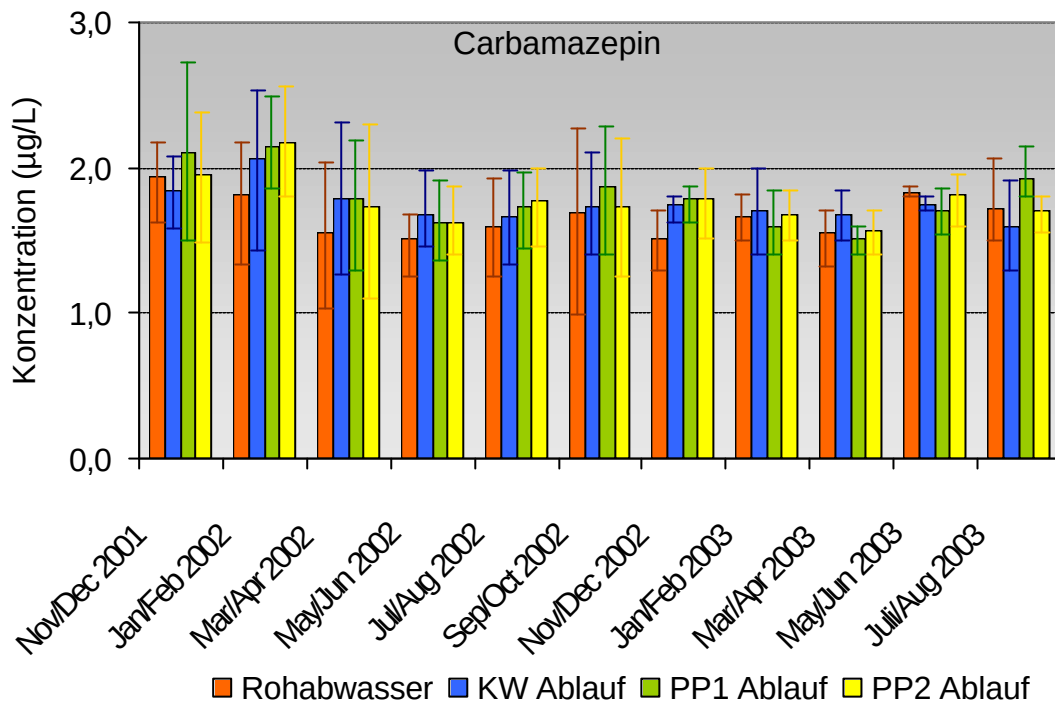


Abb. 49 Mittlere Carbamazepinkonzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16

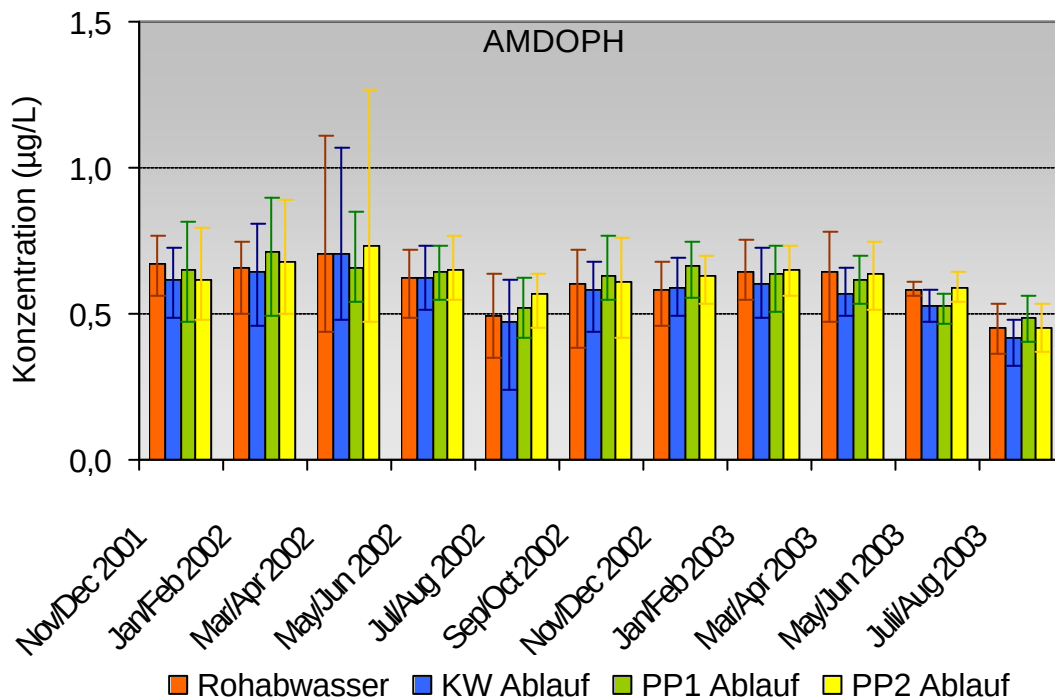


Abb. 50 Mittlere AMDOPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16

Mit Beginn der Messkampagne (November 2001) konnten für AAA, FAA Phenazon und Propyphenazon keine signifikanten Unterschiede in den Ablaufkonzentrationen des Klärwerks und der Membranbelebungsanlagen festgestellt werden. Deutliche Unterschiede wurden erst nach einem etwa halbjährigen Betrieb erkennbar.

AAA wurde durch die konventionelle Kläranlage zu durchschnittlich 30 % zurückgehalten (Tabelle 15). Dahingegen lagen die ermittelten AAA-Konzentrationen im Permeat der Membranbelebungsanlagen 50 bzw. 55 % niedriger, wobei PP1 im Allgemeinen eine bessere Entfernung des AAA bewirkte (Abbildung 51). Die gemeinsame Auftragung der Temperatur (Pilotanlage 1) und der mittleren Entfernung von AAA zeigt, dass mit höherer Temperatur auch eine erhöhte Entfernung im konventionellen Klärwerk und besonders in den Membranbelebungsanlagen einhergeht (Abbildung 52).

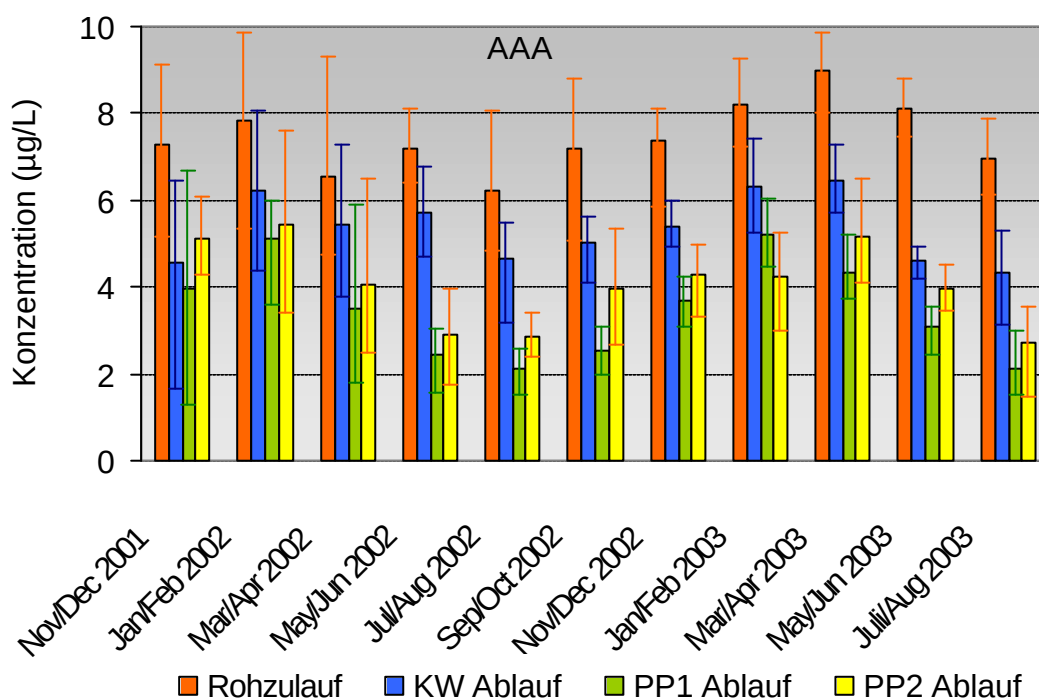


Abb. 51 Mittlere AAA-konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16

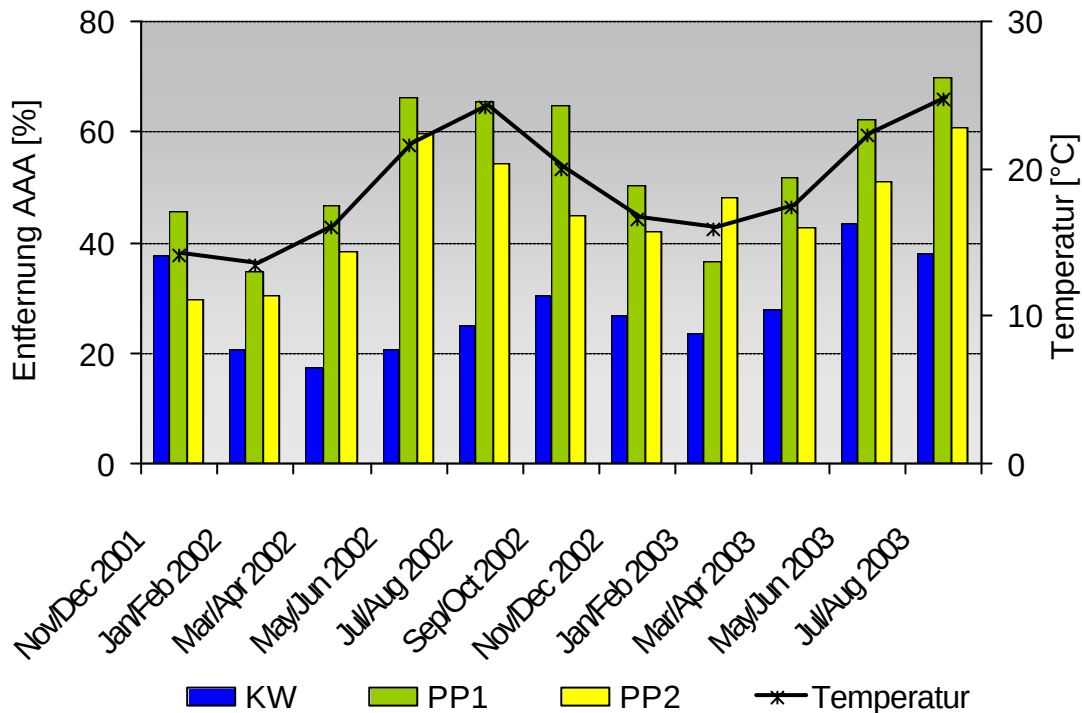


Abb. 52 Mittlere Entfernung von AAA im Ablauf des Klärwerks Ruhleben (KW) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2) und Temperatur in der Pilotanlage 1

Obwohl Propyphenazon, Phenazon und FAA in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen im Abwasser gefunden wurden ($\sim 0,1 \mu\text{g/l}$, $\sim 0,3 \mu\text{g/l}$ und $\sim 1,5 \mu\text{g/l}$), zeigten sie ein ähnliches Verhalten bei den untersuchten Abwasserbehandlungen (Abbildung 53). Diese drei Verbindungen wurden durch die konventionelle Abwasserreinigung nur zu 3 bis 18 % zurückgehalten, während die MBR eine mittlere Entfernung von bis zu 33 und 45 % bewirkten (Tabelle 15).

Das Verhalten von Phenazon, Propyphenazon und FAA kann am Beispiel des Phenazons verdeutlicht werden. Phenazon wurde durch die Membranbioreaktoren etwas besser zurückgehalten als durch das konventionelle Verfahren (Abbildung 54). Auffällig ist hier der große Rückhalt (50 – 70 %) von Mai bis Dezember 2002 in der Pilotanlage 1. Zu Beginn des Jahres 2003 unterschied sich der Rückhalt des Phenazons in den Pilotanlagen nur noch geringfügig von dem der konventionellen Abwasserbehandlung. Da über den Zeitraum von April 2002 bis Januar 2003 das Schlammalter von 26 auf 8 Tage reduziert wurde (Gnirss et al. 2003b, Abbildung 54), kann hier keine eindeutige Korrelation zu den höheren Temperaturen während der Sommermonate festgestellt werden. Zudem ist in PP2, ähnlich wie im konventionellen Klärwerk, kein signifikant differierender Rückhalt von Phenazon, Propyphenazon und FAA über den gesamten Untersuchungszeitraum feststellbar.

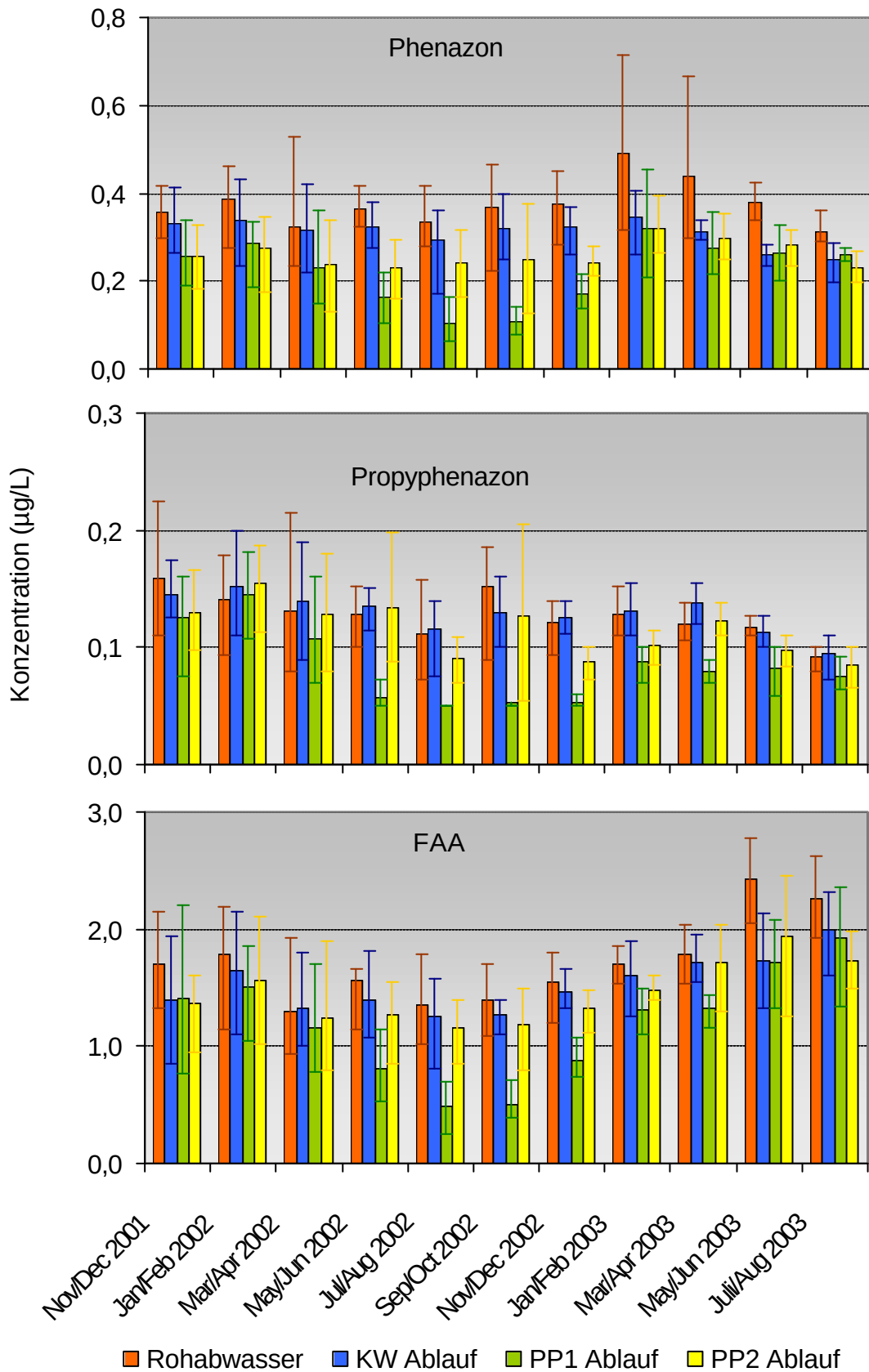


Abb. 53 Mittlere Phenazon-, Propyphenazon- und FAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-16

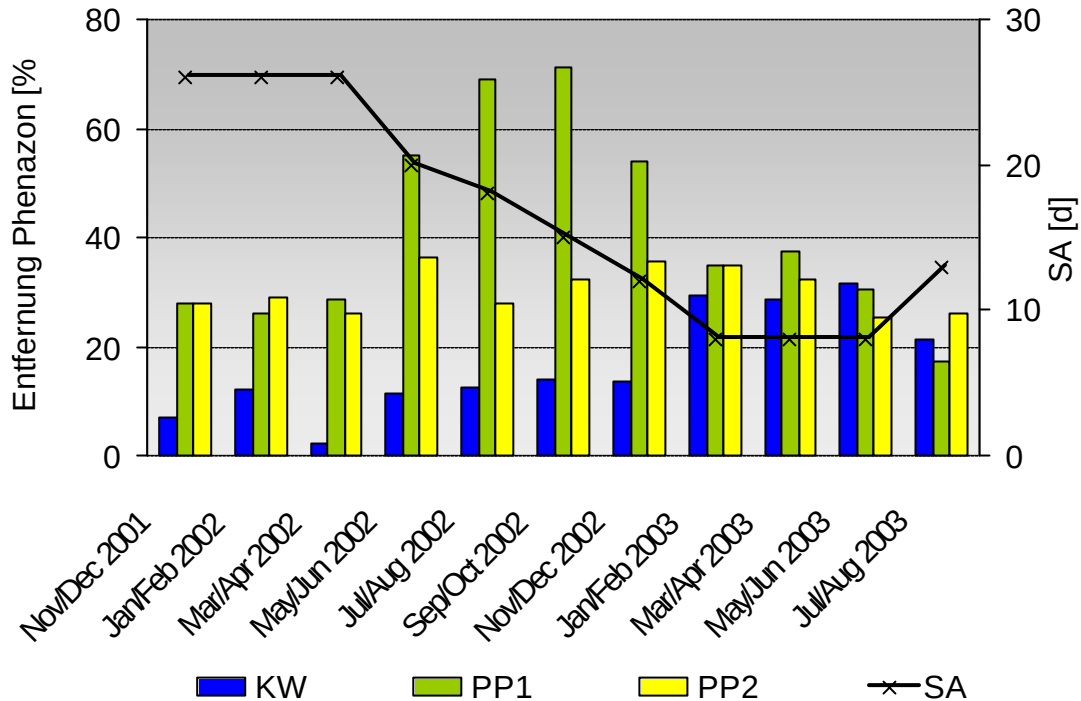


Abb. 54 Mittlere Phenazonentfernung im Ablauf des Klärwerks Ruhleben (KW) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2) und Schlammalter (SA) der Pilotanlagen

Eine bessere Entfernung von Phenazon, Propylphenazon und FAA in den Membranbelebungsanlagen wurde erst nach einem kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlagen von einigen Monaten erzielt. Diese Ergebnisse könnten auf eine sehr lange Adaptationsphase der Mikrobiologie in den Membranbelebungsanlagen hindeuten, da im Rückhalt des AAA nach zweimonatigem Betrieb noch keine signifikanten Unterschiede zum konventionellen Klärwerk feststellbar waren. Durch die Pilotanlage 1 wurde Phenazon von Mai bis Dezember 2002 deutlich besser entfernt als im konventionellen Prozess (Abbildung 54). Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine lange Adaptationsphase der Mikrobiologie in der Pilotanlage sein, welche dann nach etwa 6 Monaten mit einem Schlammalter (SA) von 26 d zu einer erhöhten Abbauleistung führt. Der Verlust dieser verbesserten Entfernung, durch Verringern des Schlammalters auf 8 Tage, tritt dann ebenso mit einer Zeitverzögerung ein. Die Unterschiede zwischen den Pilotanlagen könnten durch die unterschiedliche Konfiguration (vor/nachgeschaltete Denitrifikation) begründet sein. Eine Bestätigung dieser Annahme kann jedoch nur durch weitere Versuche mit hohem Schlammalter erfolgen. Zudem muss darauf hingewiesen werden, dass die Abwasserbehandlung durch biologische Prozesse bedingt ist. Diese können schon von geringen Änderungen bestimmter Betriebsparameter stark beeinflusst sein. Um sichere Aussagen über verbesserte Abbauleistungen in speziellen Anlagen oder zu bestimmten Zeiten treffen zu können, sollte daher parallel die

Charakterisierung der mikrobiologischen Populationen in den biologischen Reaktoren erfolgen (Manz et al., 1994; Ziegler et al., 1990).

Tabelle 15 Mittlere Entfernung der Phenazonderivate über den gesamten Untersuchungszeitraum im Klärwerk Ruhleben (KW) sowie den Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=121; 11.01.2002-29.08.2003

	mittlere Entfernung PP2	mittlere Entfernung PP1	mittlere Entfernung KW
Verbindung	[%]	[%]	[%]
AAA	50	55	30
FAA	15	36	10
Phenazon	33	45	18
Propyphenazon	13	40	3

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden Entfernungsraten der MBR von bis zu über 50 % für einzelne Arzneimittelrückstände ermittelt (Tabelle 15). Für AAA, FAA, Phenazon und Propyphenazon wurden durch die konventionelle Abwasserklärung generell schlechtere Entfernungsraten ermittelt. Carbamazepin und AMDOPH werden durch keines der untersuchten Verfahren aus dem Abwasser entfernt. Trotz teilweise nur geringer Konzentrationsunterschiede führt die Berechnung der Entfernung durch Zusammenfassen einer Vielzahl korrelierender Zu- und Ablaufwerten zu einem statistisch sicheren Ergebnis. Untersuchungen von Friedrich & Ries (2003) an zwei kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen ergaben die Entfernung von Phenazon zu 33 % und keine Eliminierung von Carbamazepin. Diese Ergebnisse konnten durch die hier durchgeführten Messungen bestätigt werden.

Durch die Membranfiltration resultieren um etwa 2 mg/l geringere Ablaufkonzentrationen für den DOC, was auch schon von Li et al. (2002) in früheren Untersuchungen gezeigt wurde. Generell sollte die Untersuchung des Rückhaltes von Arzneimittelrückständen und endokrinen Stoffen, wie hier beschrieben, im realen Konzentrationsbereich stattfinden, da er mitunter stark von den Ausgangskonzentrationen der Rückstände abhängt (Kimura et al., 2003). Die Membrantechnik mit Mikrofiltration stellt keine Lösung für die Entfernung von Arzneimittelrückständen aus dem Abwasser dar. Dies wird durch persistente Verbindungen wie AMDOPH und Carbamazepin klar. Solche Substanzen könnten durch weitergehende Abwasserbehandlungsverfahren abgereichert werden. So kann die Ozonierung zur effektiven Entfernung einer Vielzahl von organischen Verbindungen aus dem Abwasser führen. Unter

anderem wird Carbamazepin von 2,1 µg/l auf unter 0,05 µg/l abgereichert (Ternes et al., 2003). Zudem sei darauf hingewiesen, dass in dieser Untersuchung hochpolare Arzneimittel geringer Molekülgröße betrachtet wurden. Das Spektrum der Arzneimittelrückstände umfasst jedoch noch weitere Gruppen wie z. B. Antibiotikarückstände. Diese werden, wie in Labortests zum biologischen Abbau gezeigt wurde, nicht oder nur geringfügig abgebaut (Al-Ahmed et al., 1999). Inwieweit solche Tests, welche bei Wirkstoffkonzentrationen im unteren mg/l-Bereich unter Beimpfung mit Klärwerksabläufen durchgeführt wurden, tatsächlich in der Umwelt ablaufende Prozesse nachstellen können, muss noch geklärt werden.

5.4 Oberflächenwasseraufbereitung Tegel

Die OWA Tegel befindet sich am nordöstlichen Zulauf des Tegeler Sees und nimmt den gesamten Ablauf von Tegeler Fließ und Nordgraben (Vorfluter des KW Schönerlinde) auf. Das Oberflächenwasser wird mechanisch gereinigt und anschließend einer chemischen Phosphateliminierung nach der Verfahrenskombination Flockung-Sedimentation-Filtration unterzogen.

5.4.1 Entfernung von Arzneimittelrückständen durch die OWA Tegel

Zur Überprüfung der Reinigungsleistung in Bezug auf die Arzneimittelrückstände wurden insgesamt 13 Tages- und Wochenmischproben vom Zu- und Ablauf der OWA genommen. Die Ergebnisse für die im Zulauf der OWA nachweisbaren Arzneimittel Phenazon, Propyphenazon und Carbamazepin sowie der Metaboliten AMPH, AMDOPH, FAA, AAA und DP wurden in Boxplots dargestellt (Abbildung 55 und Abbildung 56). Für AMDOPH und Carbamazepin ist hier, wie schon bei der mechanischen und biologischen Abwasserbehandlung (Kapitel 5.3.2) keine Konzentrationsabnahme festzustellen. Die Carbamazepinkonzentration scheint sogar anzusteigen. Dies wurde in geringerem Ausmaß schon bei den Untersuchungen des KW Ruhleben festgestellt (Kapitel 5.3.2.2). Obwohl Konjugate des Carbamazepins bisher nicht in der Literatur beschrieben sind (Beyer, 1990), könnten solche durch die Wasserbehandlung der OWA Tegel wieder in den ursprünglichen Wirkstoff umgewandelt werden und somit die Konzentrationserhöhung bewirken. Die Konzentrationen von AAA, FAA und AMPH werden durch die OWA vermindert, die mittlere Entfernung beträgt zwischen 4 und 23 % (Tabelle 16). Die größte Verringerung der Konzentrationen wird für Propyphenazon und Phenazon erreicht (42 und 37 %). Gerade diese Arzneistoffe werden auch bei den Filtrationsprozessen zur Trinkwasseraufbereitung besonders effektiv entfernt (Kapitel 5.6.2). DP, der Metabolit des Phenazons, zeichnet sich hier durch den Anstieg der Konzentration um mehr als das Doppelte aus (Tabelle 16). Bei

Annahme des gleichen Reaktionsweges wie in den Wasserwerksfiltern (Kapitel 5.1.2) könnte diese Erhöhung durch den Abbau des Phenazons begründet sein.

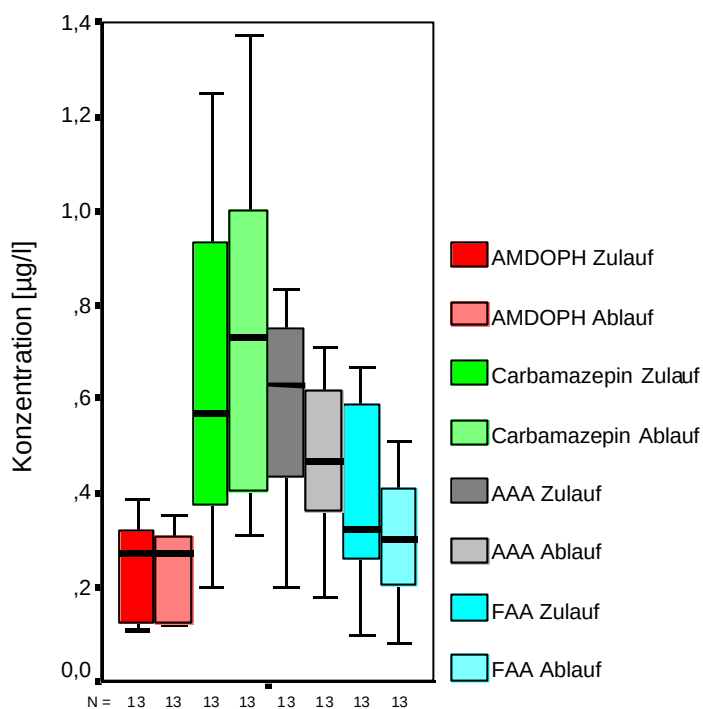


Abb. 55 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen der OWA Tegel (AMDOPH, Carbamazepin; AAA und FAA); n=13; 23.09.2001-18.08.2002

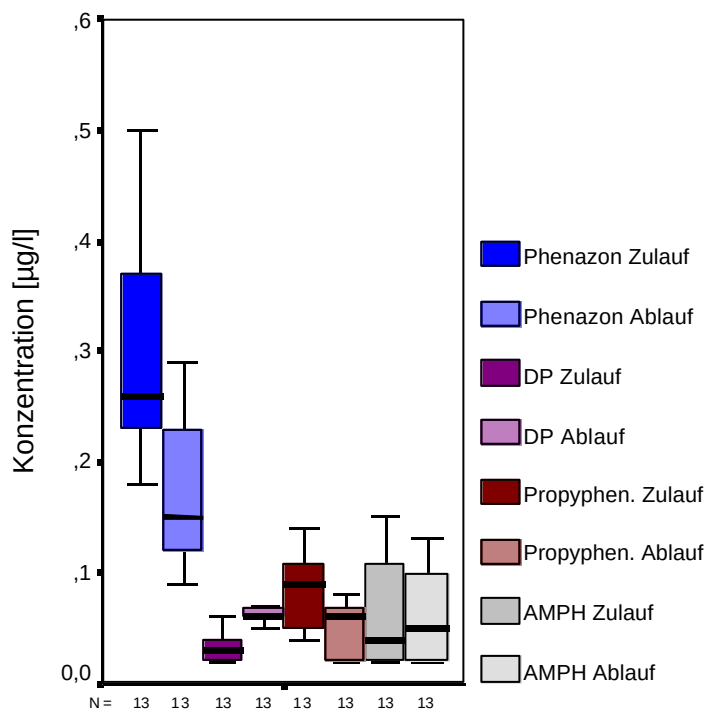


Abb. 56 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen der OWA Tegel (Phenazon, DP, Propyphenazon und AMPH); n=13; 23.09.2001-18.08.2002

Tabelle 16 Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie mittlere Entfernung der Arzneimittelrückstände durch die OWA Tegel; n=13; 23.09.2001-18.08.2002

Verbindung	OWA Zulauf	OWA Ablauf	mittlere Entfernung
	[µg/l]	[µg/l]	[%]
AMDOPH	0,24	0,23	2
AMPH	0,07	0,06	4
DP	0,03	0,07	-
Carbamazepin	0,65	0,71	-
Phenazon	0,31	0,19	37
Propyphenazon	0,09	0,05	42
AAA	0,58	0,49	14
FAA	0,38	0,29	23

5.4.2 Bestätigung des Arzneimittelabbaus durch Batchversuche

Zur Bestätigung des festgestellten Abbaus durch die Fällung/Flockung wurde der Rückspülschlamm für biologische Batchversuche eingesetzt. Hierfür wurden Proben des Filtrerrückspülwassers der OWA unter Aufstockung der untersuchten Substanzen inkubiert. Die Rückspülwasserproben wurden am 13., 14. und 15. August 2002 genommen. Während die Proben 13 und 14 in etwa gleiche Anteile Rückspülschlamm beinhalten, verfügte der Ansatz 15 über einen deutlich geringeren partikulären Anteil. Um eine ausreichende Durchmischung der Proben zu ermöglichen, wurde die erste Probenahme nach einer Stunde durchgeführt.

Abbildung 57 zeigt die Konzentrationen von AMDOPH und Carbamazepin in den Batchansätzen nach einer Stunde und nach fünf Tagen. Für diese beiden Verbindungen wurde erwartungsgemäß keine Konzentrationsabnahme beobachtet. Die Persistenz dieser Arzneimittelrückstände wurde auch während der Trinkwasser- (Kapitel 5.6.2) und der Abwasseraufbereitung (Kapitel 5.3.2) festgestellt.

In Abbildung 58 ist zu erkennen, dass die Konzentrationen von Phenazon und Propyphenazon in den Ansätzen deutlich abnimmt. Für die Ansätze 13 und 14 wurde die Konzentration sogar bis unter die Nachweisgrenze verringert, während die für die Entfernung verantwortlichen Prozesse im „verdünnten“ Ansatz 15 noch andauern. Für die Arzneimittelmetaboliten DP und PDP wurde ein ähnliches Ergebnis erzielt (Abbildung 59) obwohl davon ausgegangen werden muss, dass diese Verbindungen bei den hier nachgestellten Bedingungen der OWA Tegel aus Phenazon und Propyphenazon gebildet werden (siehe DP in Abbildung 56 und Tabelle 16).

Neben der dotierten Konzentration von etwa 4 µg/l wurden in den Ansätzen 13 und 14 vermutlich auch die aus dem Phenazon- und Propyphenazonabbau resultierenden 2 bis 3 µg/l entfernt.

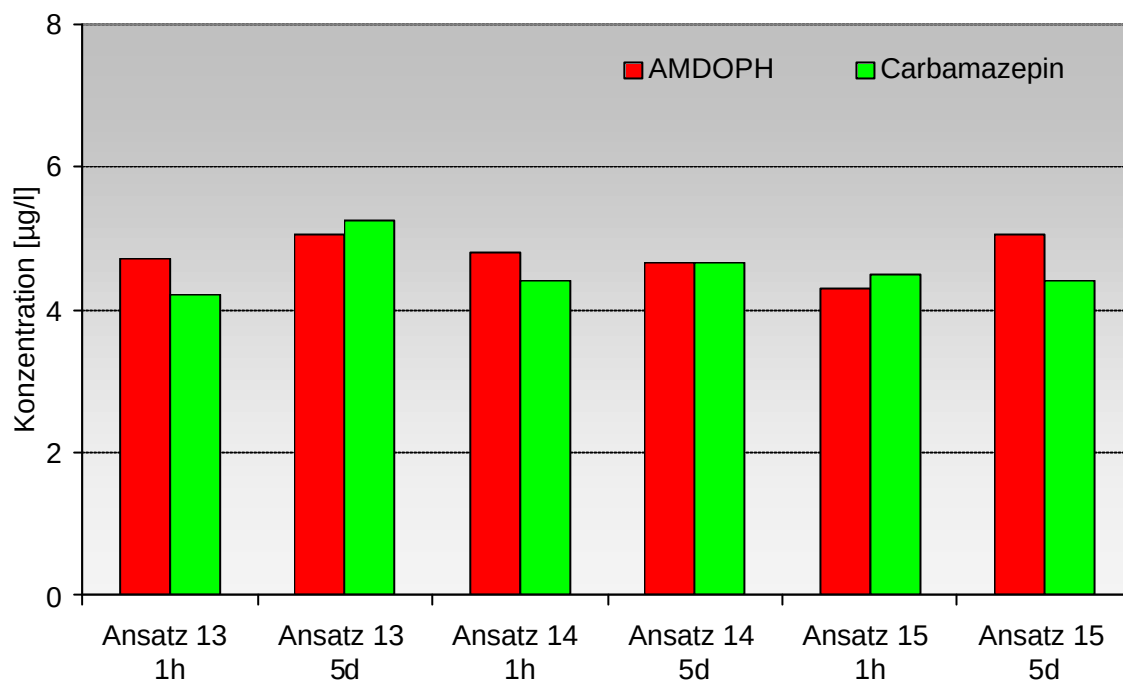


Abb. 57 Konzentrationen von AMDOPH und Carbamazepin in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel

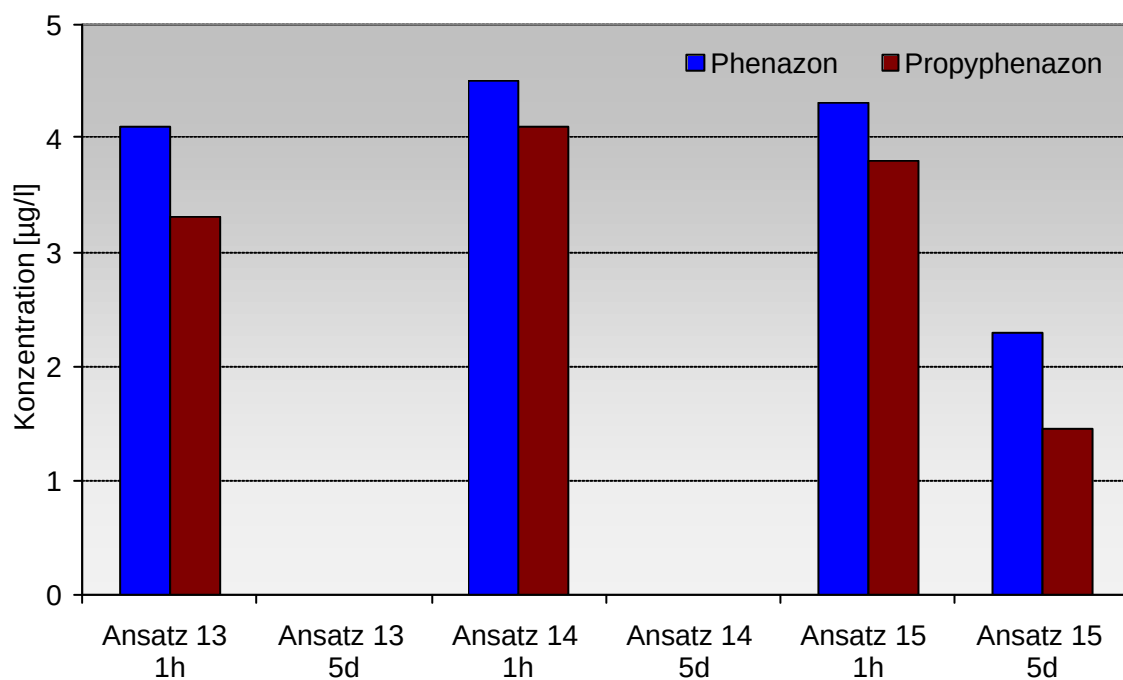


Abb. 58 Konzentrationen von Phenazon und Propyphenazon in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel

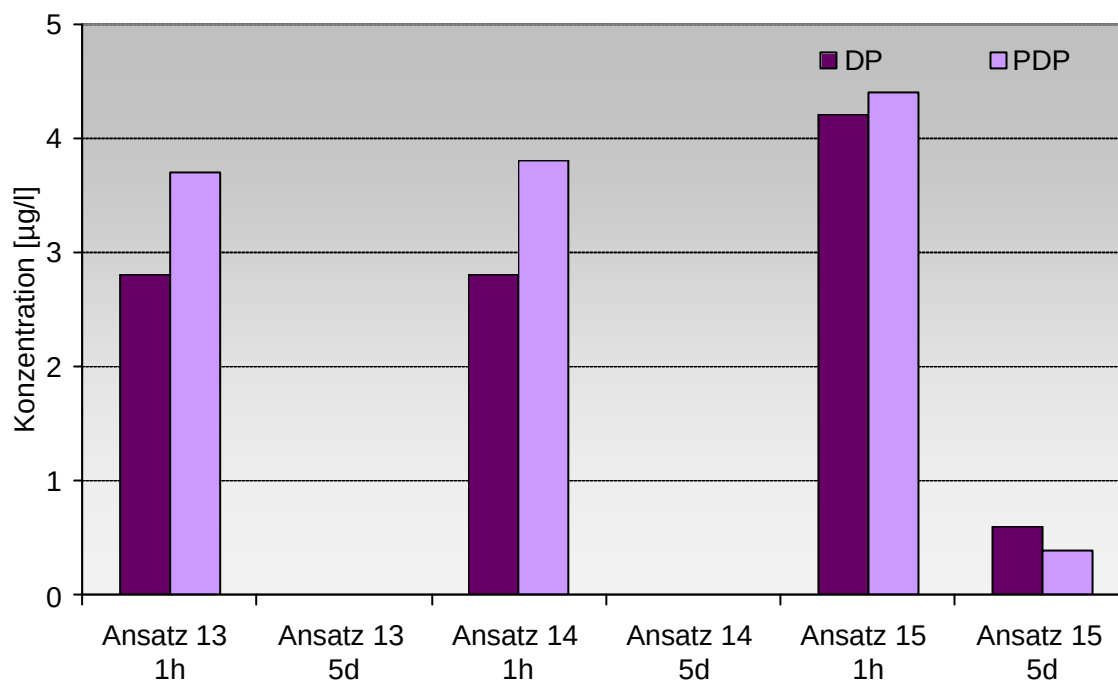


Abb. 59 Konzentrationen von DP und PDP in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel

AAA und FAA werden in den Batchversuchen ebenfalls gut entfernt (Abbildung 60). Die Ergebnisse dieser Verbindungen, des AMPH und DMAA können jedoch nur gemeinsam betrachtet werden, da schon in Kapitel 4.1.1 gezeigt wurde, dass der Abbau von DMAA zu nicht unerheblichen Mengen an AAA, FAA und AMPH führen kann. DMAA konnte trotz Dotierung von etwa 4 µg/l schon nach einer Stunde nicht mehr in den Batchansätzen nachgewiesen werden. Dahingegen beträgt die Konzentration von FAA und AAA, infolge der Bildung aus DMAA, nach einer Stunde deutlich mehr als die dotierten 4 µg/l. AMPH scheint ebenfalls sehr gut in den Batchansätzen entfernt zu werden, da nach einer Stunde nur geringe Konzentrationen bestimmt wurden.

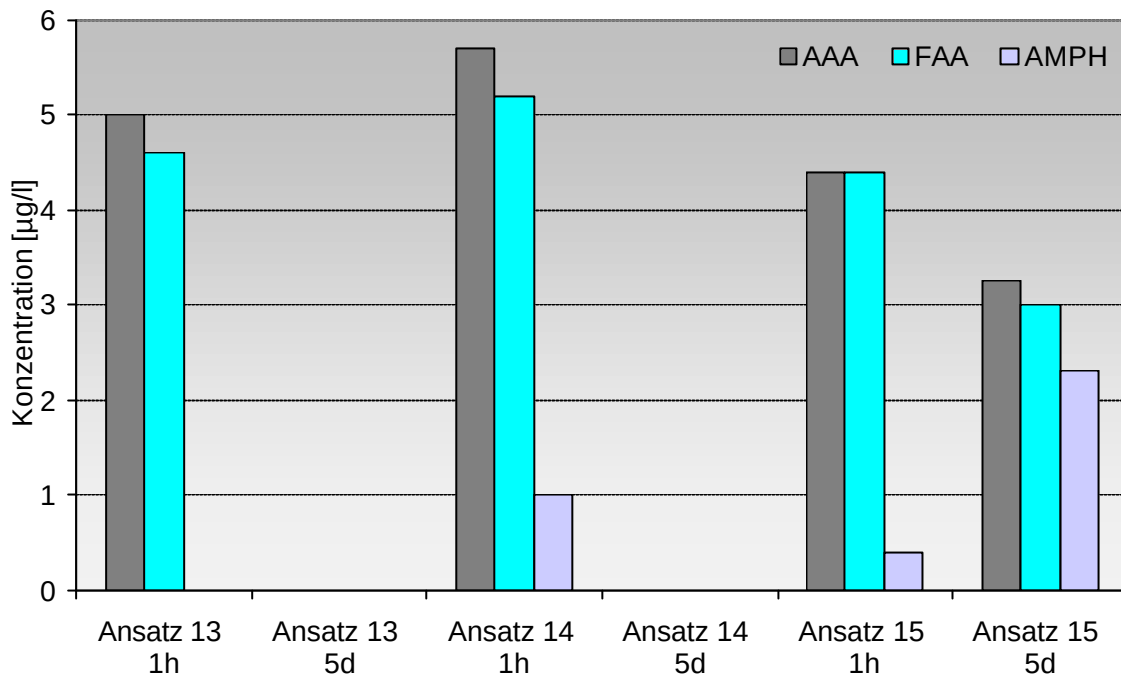


Abb. 60 Konzentrationen von AAA, FAA und AMPH in den drei Batchansätzen des Filtrerrückspülwassers der OWA Tegel

Die durchgeführten Batchversuche bestätigen die ermittelte Konzentrationsabnahme von Phenazon, Propyphenazon, FAA, AAA und AMPH durch die Behandlung des Wassers in der OWA Tegel (Tabelle 16). Obwohl teilweise nur geringe Entfernungen durch die OWA ermittelt wurden, zeigen die Ergebnisse der Batchansätze die Fähigkeit zum Abbau der genannten Arzneimittelrückstände. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch DP, obwohl in der Konzentration infolge des Phenazonabbaus durch die OWA ansteigend (Abbildung 56 und Tabelle 16), durch die Inkubation mit Filtrerrückspülwasser entfernt werden kann. Die schon in anderen Untersuchungen (Trinkwasser- und Abwasserbehandlung) festgestellte Persistenz von AMDOPH und Carbamazepin wurde auch hier deutlich.

5.5 Uferfiltration und Grundwasseranreicherung

Die Betrachtung der geochemischen und hydraulischen Prozesse sowie das Verhalten von organischen und pathogenen Substanzen bei der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung stehen im Mittelpunkt des Untersuchungsprogrammes im interdisziplinären Projekt „NASRI“. In diesem Kapitel werden die ersten Ergebnisse zum Verhalten und Abbau von pharmazeutischen Verbindungen während der Bodenpassage vorgestellt.

5.5.1 Standort GWA Tegel

Auf Grund der bestehenden Belastung des Grundwassers mit Phenazonderivaten und deren Metaboliten ist eine Beurteilung der Konzentrationen über die gesamte Transsekte schwierig. Besonders tiefere Aquifere enthalten größere Mengen Arzneimittelrückstände, welche auf die Uferfiltration besonders hoch belasteten Oberflächenwassers in der Vergangenheit zurückzuführen ist. Zudem ist die Belastung des Grundwassers mit diesen Verbindungen nicht homogen, sondern variiert in Abhängigkeit von der Tiefe der Messstellen. Tiefere Messstellen enthalten an diesem und weiteren Standorten (Kapitel 5.5.2) im allgemeinen höhere Konzentrationen der Phenazonderivate. Dies könnte durch den intensiven Eintrag vor geraumer Zeit und dem Absinken des hochbelasteten Grundwassers infolge der natürlichen Grundwasserneubildung begründet sein. Wahrscheinlich durch variierende Brunnenlaufzeiten und Brunnenschaltungen vor den jeweiligen Probenahmen begründet, schwanken die Konzentrationen der Phenazonderivate besonders in den tiefen Messstellen erheblich (Rohdaten im Anhang 5.5.2). Der Zusammenhang zwischen Brunnen-schaltung, Pegelstand in den Messstellen und Phenazonbelastung soll im weiteren Verlauf des Projektes aufgeklärt werden.

Die Konzentrationen der entsprechenden Verbindungen im Oberflächenwasser (*Zulauf Sickerbecken*) und in der Messstelle TEG365 geben jedoch genügend Informationen zum Verhalten während der ersten Meter der Bodenpassage. Zudem scheint auf Grund der Lage der Messstelle TEG365 der Anteil von belastetem älteren Uferfiltrat gering zu sein (Abbildung 61)

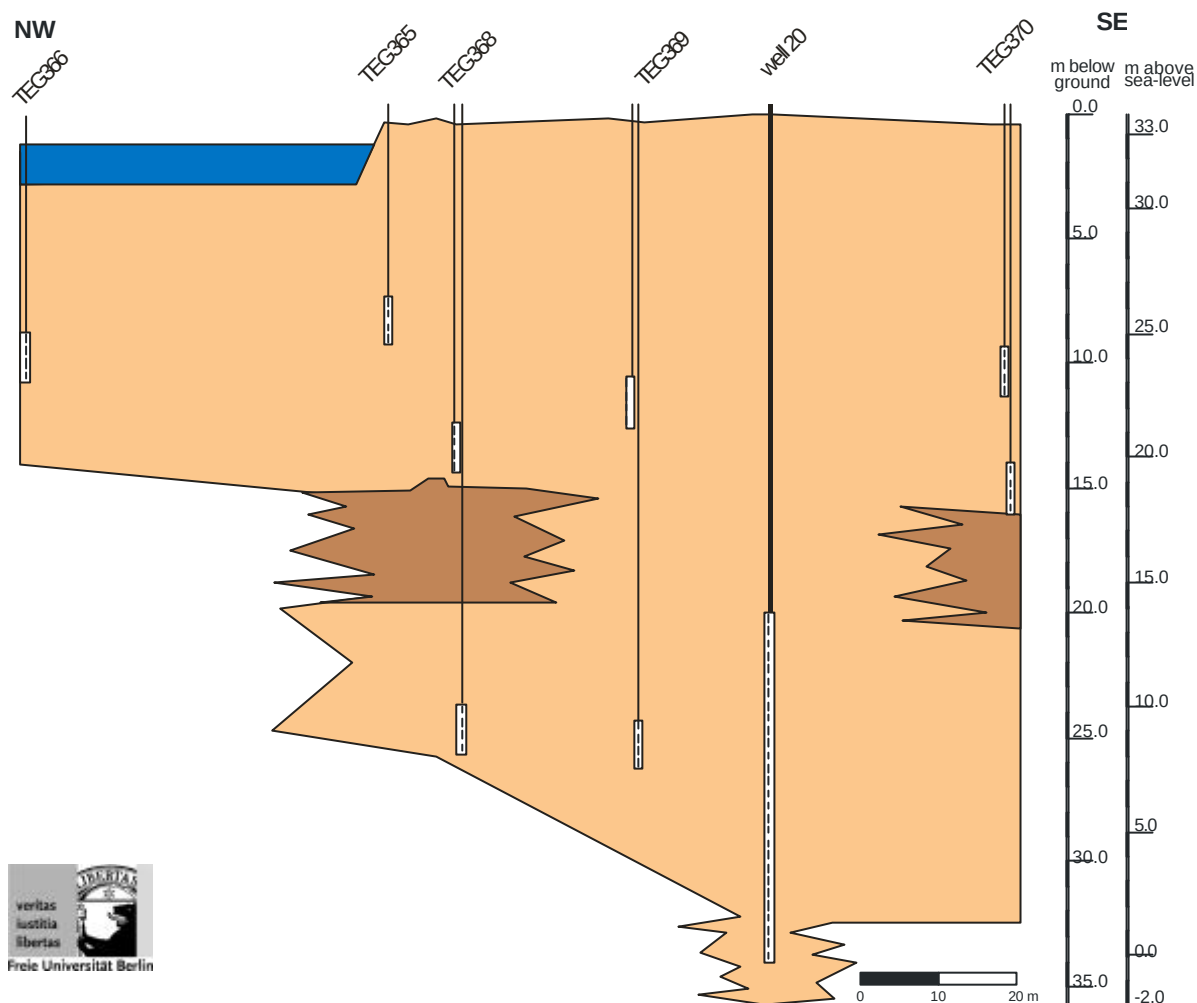


Abb. 61 Ausgewählte Messstellen der Tansekte an der GWA Tegel (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin)

Im Zulauf zum Sickerbecken, gleichbedeutend mit dem Oberflächenwasser des Tegeler Sees, werden AAA, FAA, Carbamazepin, Phenazon, Propyphenazon und AMDOPH regelmäßig nachgewiesen. Die Konzentration des AAA ist hier mit Werten bis zu 1 µg/l am höchsten. Die Konzentrationen dieser sechs Verbindungen vom Zulauf zum Sickerbecken und der Messstelle TEG365 im Zeitraum vom 22.11.2001 bis zum 16.10.2003 sind in den Abbildungen 62 bis 64 als Boxplots aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von AAA, FAA, Phenazon und Propyphenazon durch die Bodenpassage deutlich verringert wird. Bis auf wenige Einzelergebnisse werden diese Arzneimittelrückstände sogar bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l entfernt. Die Entfernung von AAA und Phenazon liegt bei Annahme von nur marginaler Verdünnung über 80 %. Für die anderen zwei Verbindungen lässt sich auf Grund der geringen Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze keine Aussage über die genaue Entfernungsleistung der künstlichen Grundwasseranreicherung treffen.

Carbamazepin und AMDOPH werden nicht oder nur geringfügig durch die Uferfiltration in der gesättigten Zone entfernt. Während die Carbamazepinkonzentration im Sickerbecken und der Messstelle gleich sind, ist die AMDOPH-Konzentration in der Messstelle etwas geringer. Diese Abweichung liegt zum einen im Bereich der Messunsicherheit und des weiteren ist ein geringfügiger Verdünnungseffekt mit dem Grundwasser nicht auszuschließen.

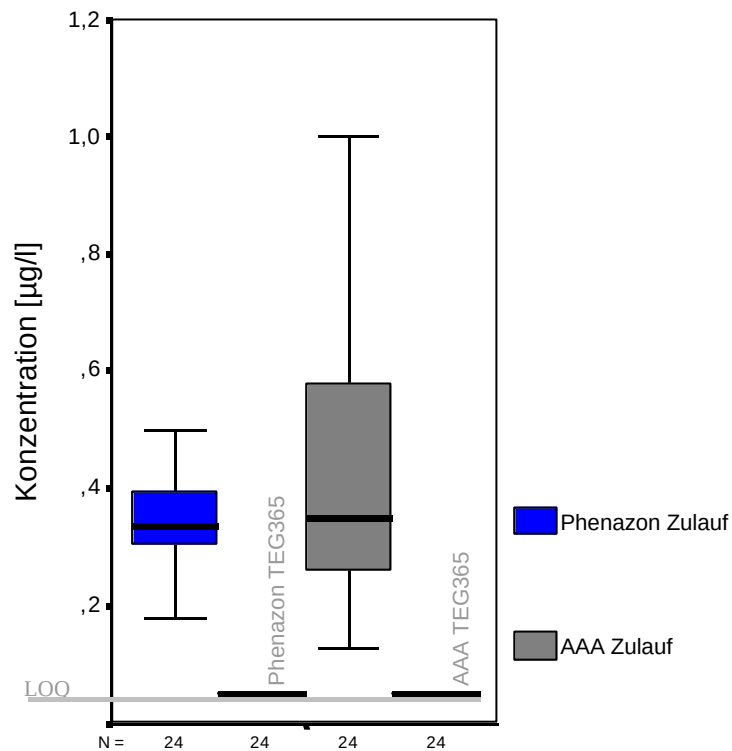


Abb. 62 AAA- und Phenazonkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24

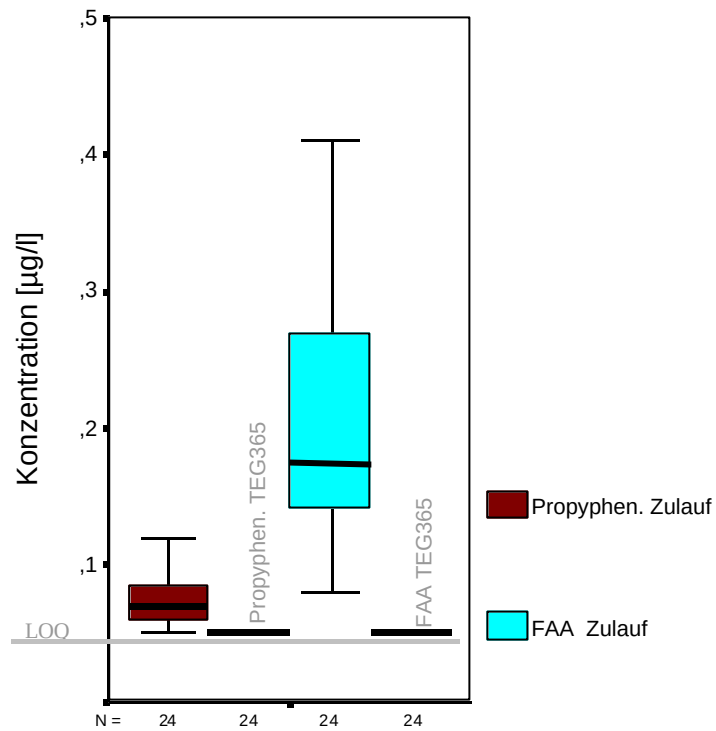


Abb. 63 FAA- und Propyphenazonkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24

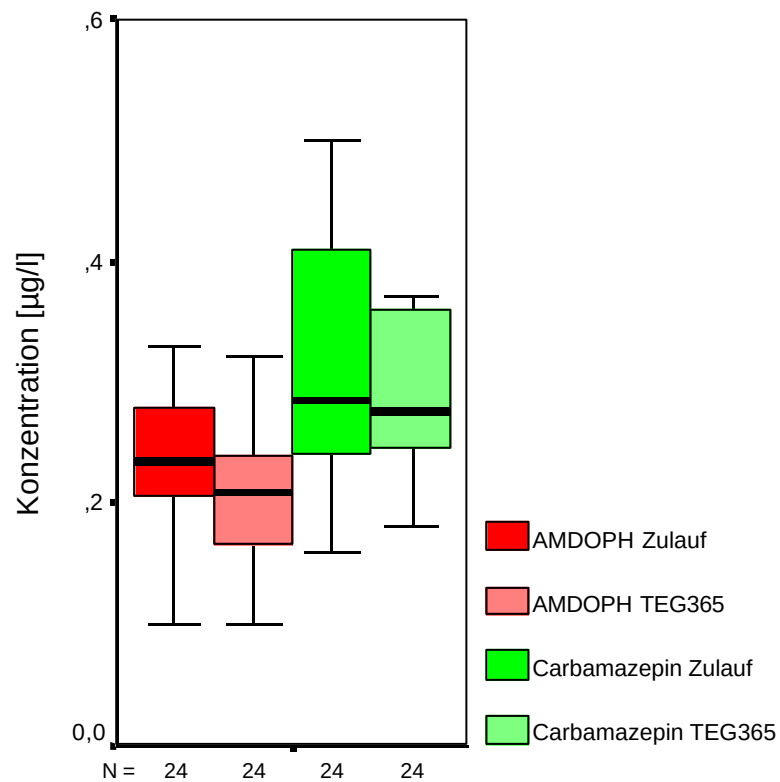


Abb. 64 AMDOPH- und Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken der GWA Tegel und in der beckennahen Messstelle TEG365; 22.11.2001-16.10.2003; n=24

Die Konzentrationen in TEG365 zeigen, dass bei den derzeitigen Arzneimittelkonzentrationen im Oberflächenwasser nur AMDOPH und Carbamazepin die ersten Meter der Bodenpassage überstehen. Die besonders in den tiefen Messstellen gefundenen Konzentrationen der anderen Phenazonderivate und Metaboliten sind auf ehemals größere Belastungen des Oberflächenwassers zurückzuführen. Darum lässt sich die Uferfiltration nur für das Verhalten von AMDOPH und Carbamazepin über die gesamte Transsekte betrachten. Die Carbamazepinkonzentration der flachen Messstellen ist in der Abbildung 65 über die Zeit aufgetragen. Trotz großer Schwankungen wird der Anstieg der Oberflächenwasserkonzentration ab Mai 2003, begründet durch die Stilllegung des Klärwerkes Falkenberg und dem damit gesteigerten Eintrag von geklärtem Abwasser in den Tegeler See durch das KW Schönerlinde, deutlich. Die Messstellen unter dem See (TEG366) und in weniger als 20 m Entfernung (TEG365 und TEG368OP) zeigen unmittelbar diesen Konzentrationsanstieg. Dahingegen wirkt sich der Anstieg der Carbamazepinkonzentration in TEG369OP erst nach etwa zwei Monaten aus. Schon in früheren Arbeiten wurde die Eignung ausgewählter Arzneistoffe als Tracer für die Belastung mit Abwasser aufgezeigt (Scheytt et al., 1998; Heberer, 2002c; Clara et al., 2004). Die in früheren Arbeiten festgestellte erhebliche Retardation von Carbamazepin (Mersmann et al., 2002) kann hier nicht bestätigt werden. Es scheint als würde Carbamazepin auf Grund seiner hohen Mobilität und Persistenz den Pfad des Abwassers ohne Verzögerung genau beschreiben. Das belastete Oberflächenwasser wird mit dem Uferfiltrat in das Grundwasser eingetragen und erreicht die Messstelle TEG369OP nach ein bis zwei Monaten. Diese Fließzeiten des Uferfiltrates wurden durch Altersbestimmungen des Grundwassers bestätigt (Massmann, 2003).

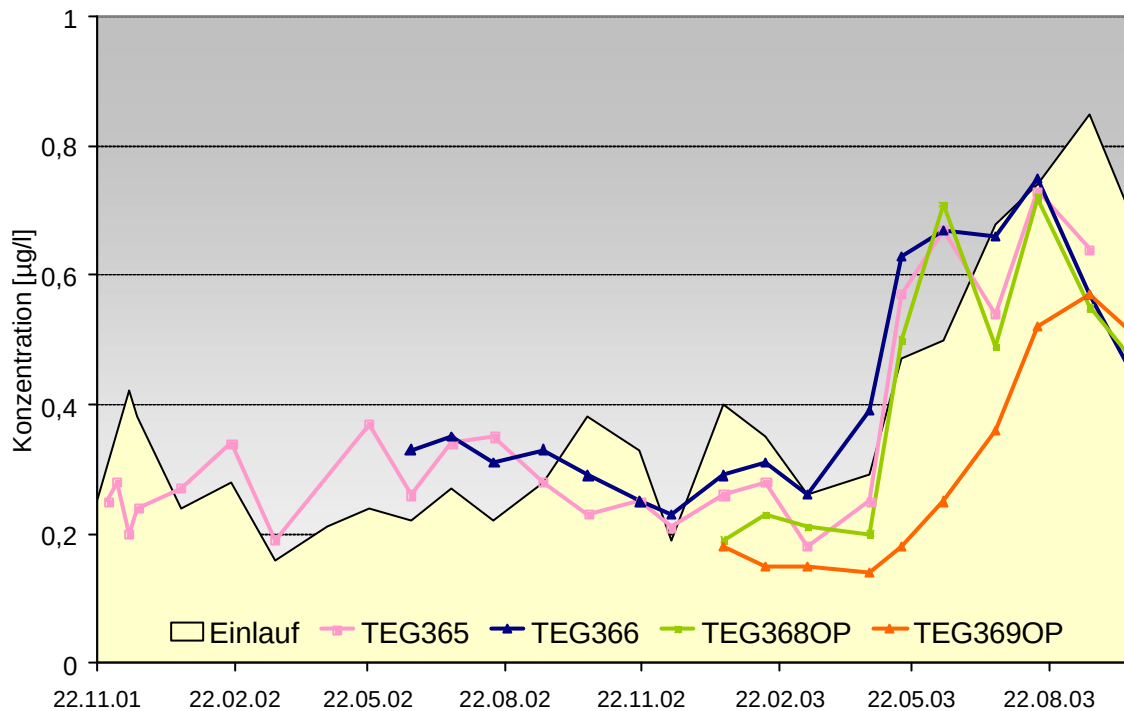


Abb. 65 Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken und den flachen Messstellen

Die Konzentrationen der tieferen Messstellen und des Brunnens sind in Abbildung 66 über den Untersuchungszeitraum gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationserhöhungen des Oberflächenwassers in TEG368UP und TEG369UP nach etwa zwei bis drei Monaten deutlich werden. Die Konzentration im Wasserwerksbrunnen zeigt ebenfalls diese Verzögerung des Konzentrationsanstieges, jedoch nicht in der Deutlichkeit der Messstellen. Dies könnte an unterschiedlich hohen Anteilen uferfiltrierten Wassers im Brunnen zurückzuführen sein, welche durch das Förderregime der umgebenen Brunnengalerie bestimmt wird und zu größeren Konzentrationsschwankungen führt.

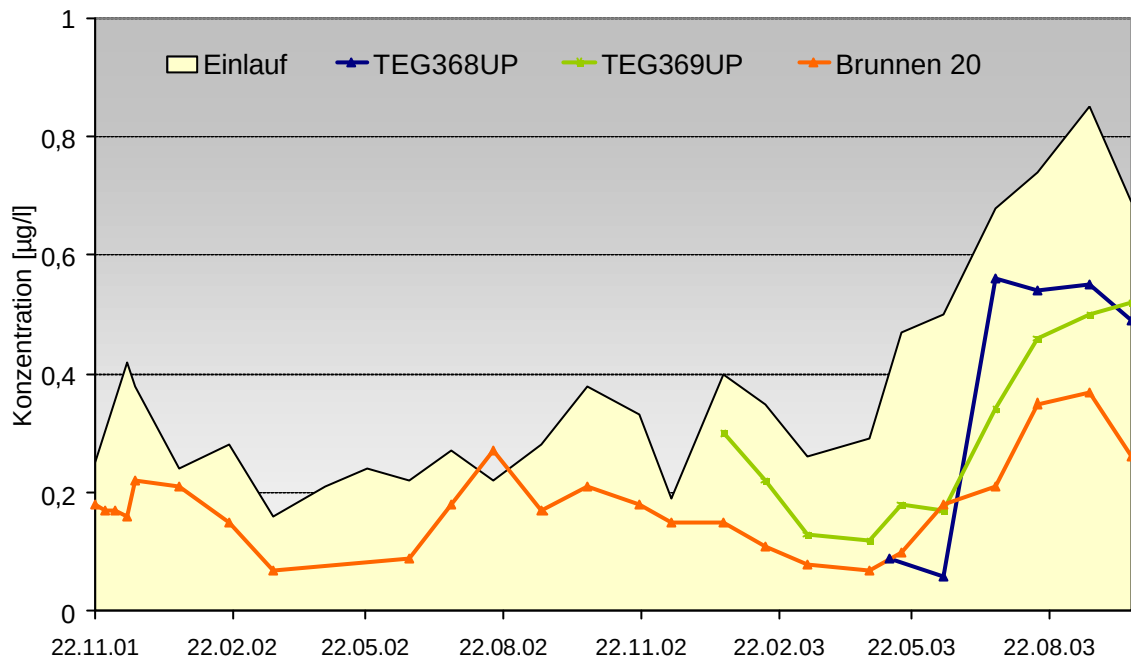


Abb. 66 Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20

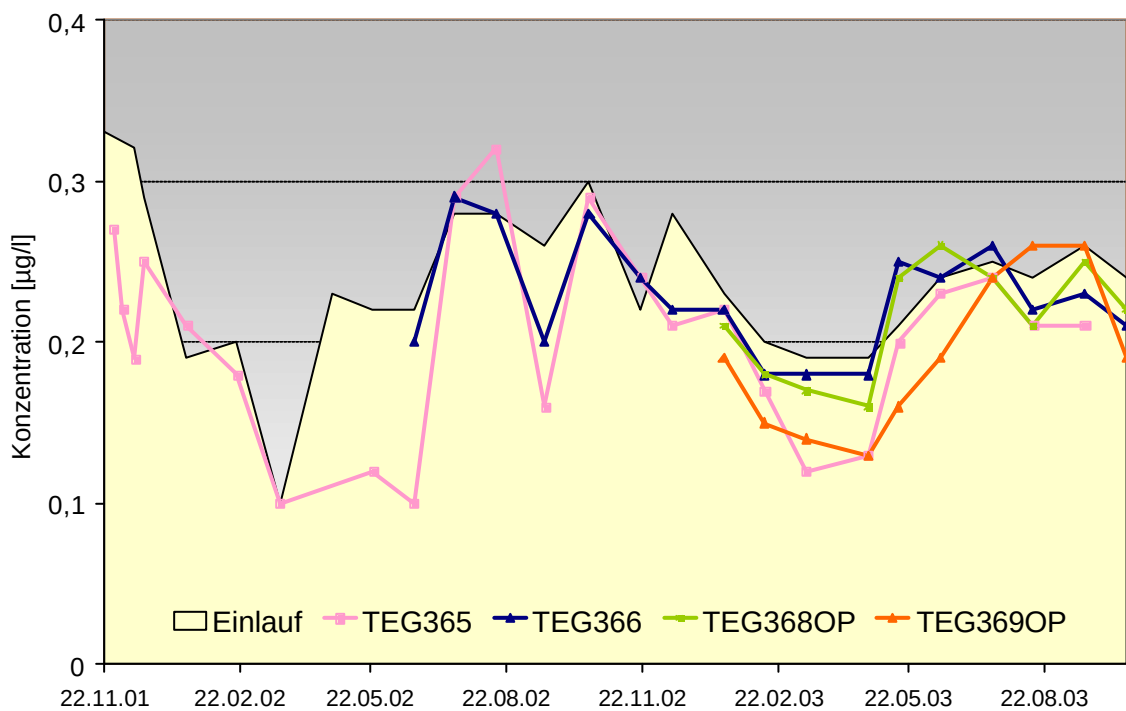


Abb. 67 AMDOPH-Konzentration im Zulauf zum Sickerbecken und den flachen Messstellen

Abbildung 67 zeigt die hohe Mobilität des AMDOPH und die annähernd gleichen Konzentrationen im Sickerbecken und den flachen Messstellen. Lediglich TEG369OP zeigt analog zum Carbamazepin eine Verzögerung um etwa ein bis zwei Monate. Ähnlich dem Verhalten des Carbamazepins weisen auch die tiefen Messstellen einen um zwei bis drei

Monate verschobenen Kurvenverlauf zum Oberflächenwasser auf (Abbildung 68). Die Konzentrationen im Brunnen 20 sind jedoch signifikant höher als die des Sickerbeckens. Dies ist auf die Förderung höher belasteten Grundwassers aus dem Südosten zurückzuführen.

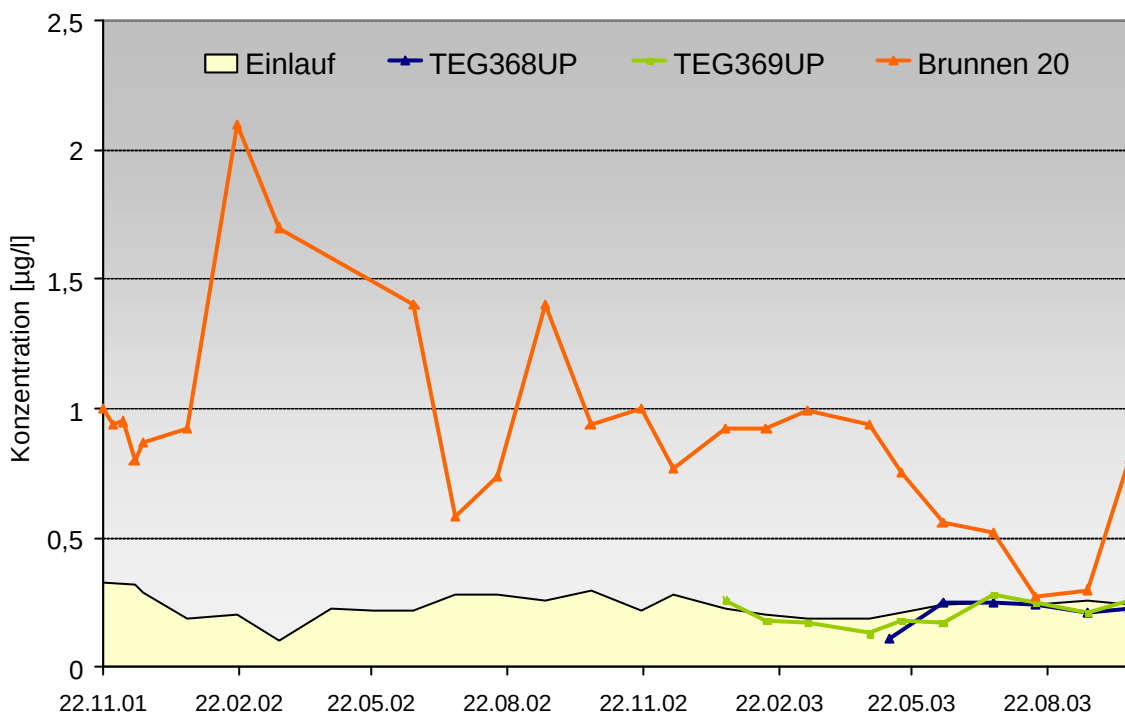


Abb. 68 AMDOPH-Konzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20

Die Ergebnisse der Messstellen TEG370UP und TEG370OP zeigen deutlich, wie die AMDOPH-Konzentration gerade von der tieferen der beiden Messstellen abhängt (Abbildung 69). Die Kontamination des Grundwassers ist wahrscheinlich auf die frühere Infiltration von hochbelastetem Wasser aus dem Hohenzollernkanal zurückzuführen (Karte im Anhang 5.5.1.1). Die Belastung mit Phenazonderivaten und deren Metaboliten sind in den Brunnen 7 bis 15 der Galerie Hohenzollernkanal am höchsten (z. B. AMDOPH; Anhang 5.5.1.3). Zur Verdeutlichung dieser Annahme kann auch die DP-Konzentration des Brunnens 20 und der südlichen Messstelle TEG370UP herangezogen werden (Abbildung 70).

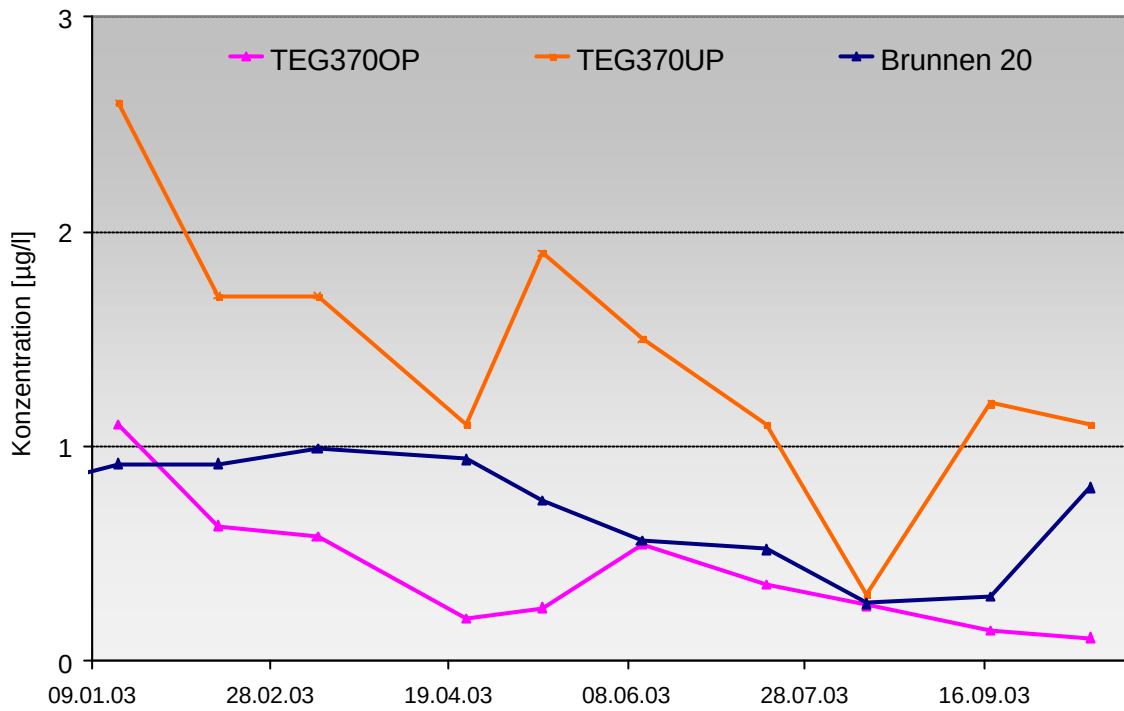


Abb. 69 AMDOPH-Konzentration im Brunnen 20 und den landseitigen Messstellen TEG370OP (flach) und TEG370UP (tief)

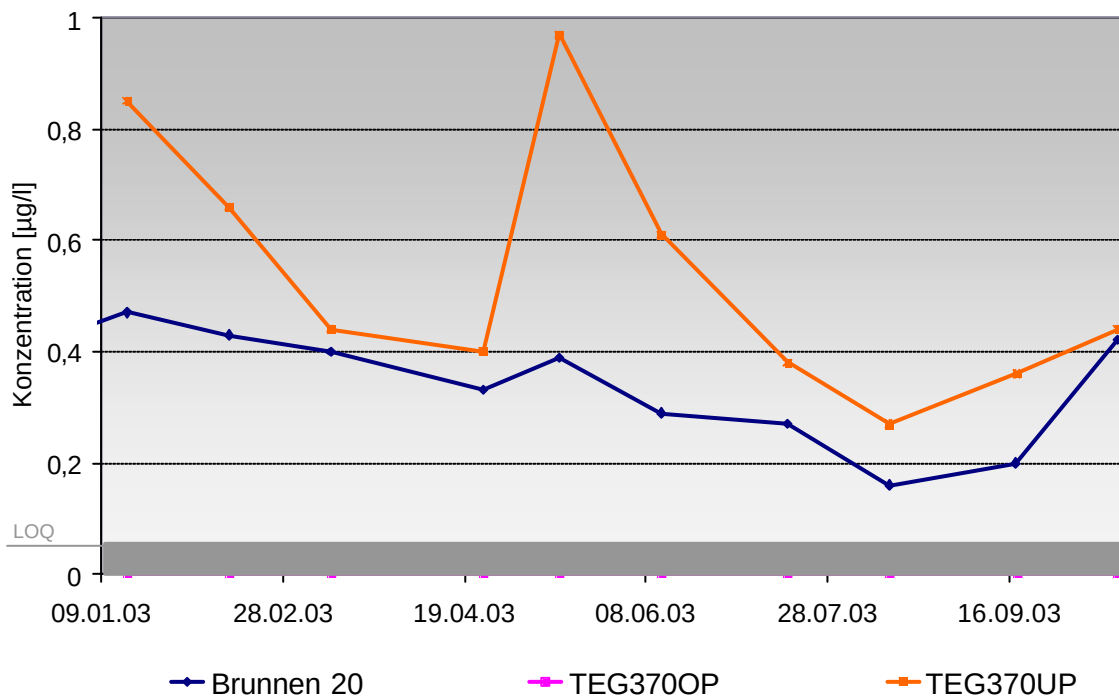


Abb. 70 DP-Konzentration im Brunnen 20 und den landseitigen Messstellen TEG370OP (flach) und TEG370UP (tief)

Obwohl die Transekte am Brunnen 20 der Betrachtung der künstlichen Grundwasseranreicherung durch das Sickerbecken 3 dient, wird hier auch das vermeintlich landseitige Grundwasser durch den Hohenzollernkanal beeinflusst (Karte im Anhang 5.5.1.1). Der Infiltrationsweg aus Richtung Süden ist zwar ungleich länger aber auf Grund der starken Absenkung des Grundwassers im Bereich der Galerien Saatwinkel und Hohenzollernkanal nicht zu vernachlässigen.

Das Verhalten von Carbamazepin und AMDOPH zeichnet sich vor allem durch die kurze Durchbruchzeit und die Persistenz beider Verbindungen aus. Dies wurde unter anderem schon für Clofibrinsäure (Scheytt et al., 1998), Primidon und auch Carbamazepin (Drewes et al., 2002) gezeigt. Sie sind daher als Indikator für die Verunreinigung mit Abwasser geeignet. Im Falle des AMDOPH ist jedoch die Altlastensituation zu berücksichtigen. Die Entfernung von AAA, FAA, Phenazon und Propyphenazon durch die künstliche Grundwasseranreicherung am untersuchten Standort ist bei den derzeitigen Oberflächenwasserkonzentrationen sehr effektiv. Dennoch erfolgte in der Vergangenheit der Eintrag dieser Arzneimittelrückstände, vermutlich aus deutlich höheren Oberflächenwasserkonzentrationen resultierend, in das Grundwasser. Nach beobachteter Abreicherung von Einzelstoffen sollten intensive Untersuchungen zur Bildung möglicher Metaboliten erfolgen. So sind DP und PDP mit bis zu 2,1 µg/l in den Wasserwerksbrunnen bestimmt worden. Die Abreicherung von Herbizidrückständen (bis 33 %) durch die Uferfiltration des Platte River in Nebraska führt ebenfalls zu einem Konzentrationsanstieg resultierender Metaboliten (Verstraeten et al., 2002).

5.5.2 Uferfiltration an den Standorten Wannsee und Tegeler See

Alle Verbindungen mit Phenazonstruktur und daraus resultierende Metaboliten lassen sich an den Transekten Tegeler See und Wannsee nur schwer betrachten. Schon flache Messstellen in Ufernähe enthalten hier wesentliche Phenazonkonzentrationen, welche nicht unmittelbar der direkten Uferfiltration zugeordnet werden können. Es scheint kontaminiertes Grundwasser zumindest teilweise die Probenahmestellen zu beeinflussen. Ersichtlich wird dies für die Transekte Wannsee in den Abbildungen 71 bis 73. Die Messstellen direkt unterhalb des Sees BEE205 und BEE206 enthalten Carbamazepinkonzentrationen, welche mit denen des Oberflächenwassers vergleichbar sind. Dahingegen wurden hier mittlere DP-Werte von 0,16 und 0,07 µg/l ermittelt, während diese Verbindung im Oberflächenwasser nicht nachweisbar ist. Somit scheint hier eine Mischung des Uferfiltrates mit höher kontaminiertem Grundwasser (älterem Uferfiltrat) vorzuliegen. Die in diesen Messstellen bestimmte Phenazonkonzentration (Abbildung 72) könnte desselben Ursprungs wie das DP sein.

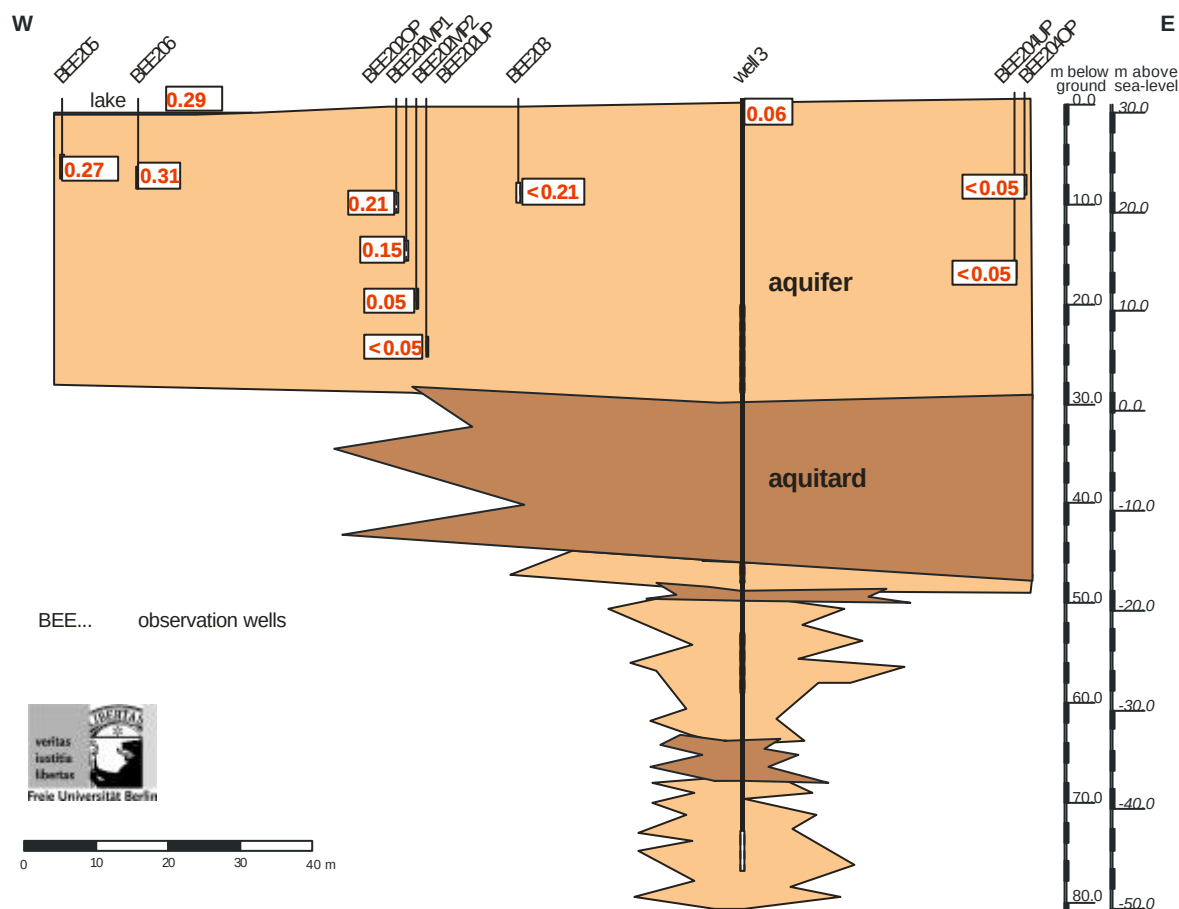


Abb. 71 Mittlere Carbamazepinkonzentration über die Transekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n= 11; 20.01.2003-22.11.2003

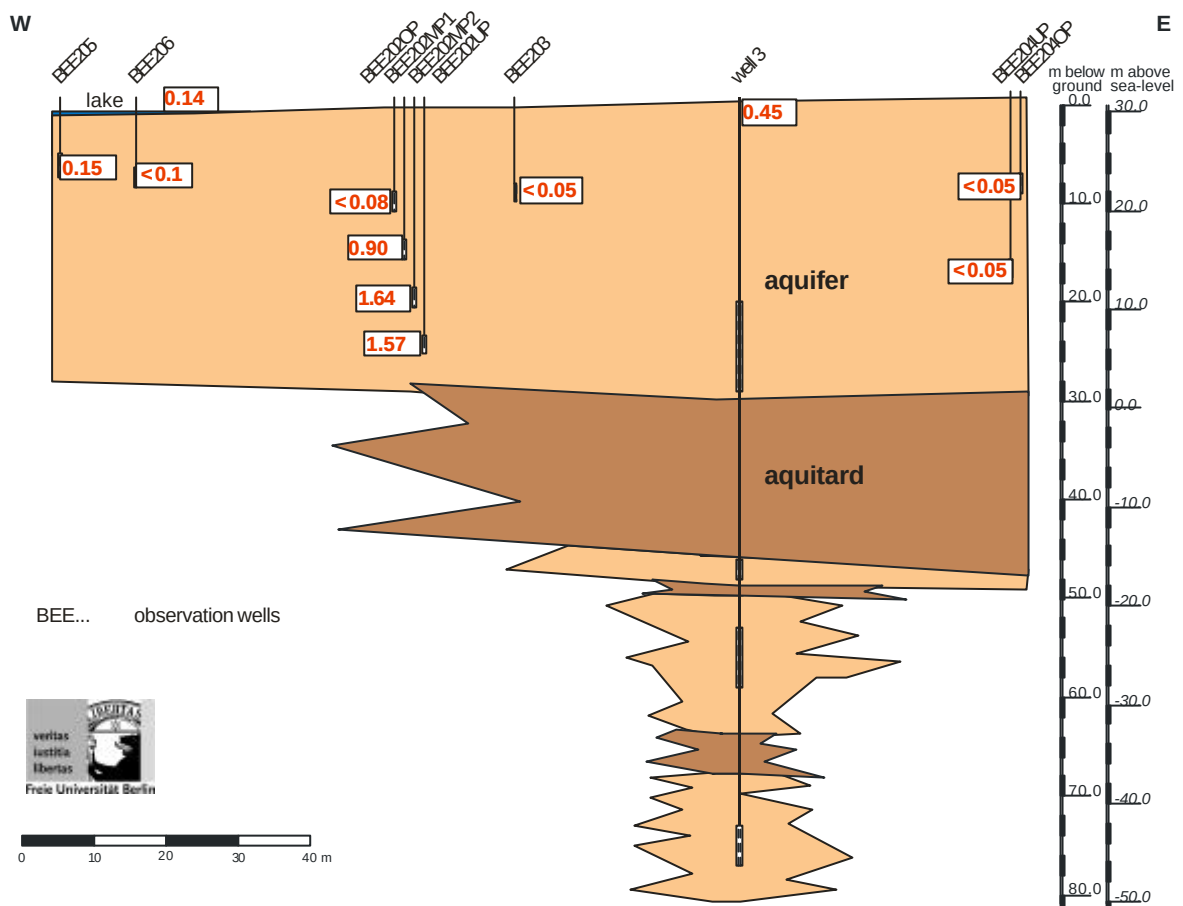


Abb. 72 Mittlere Phenazonkonzentration über die Transsekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n = 11; 20.01.2003-22.11.2003

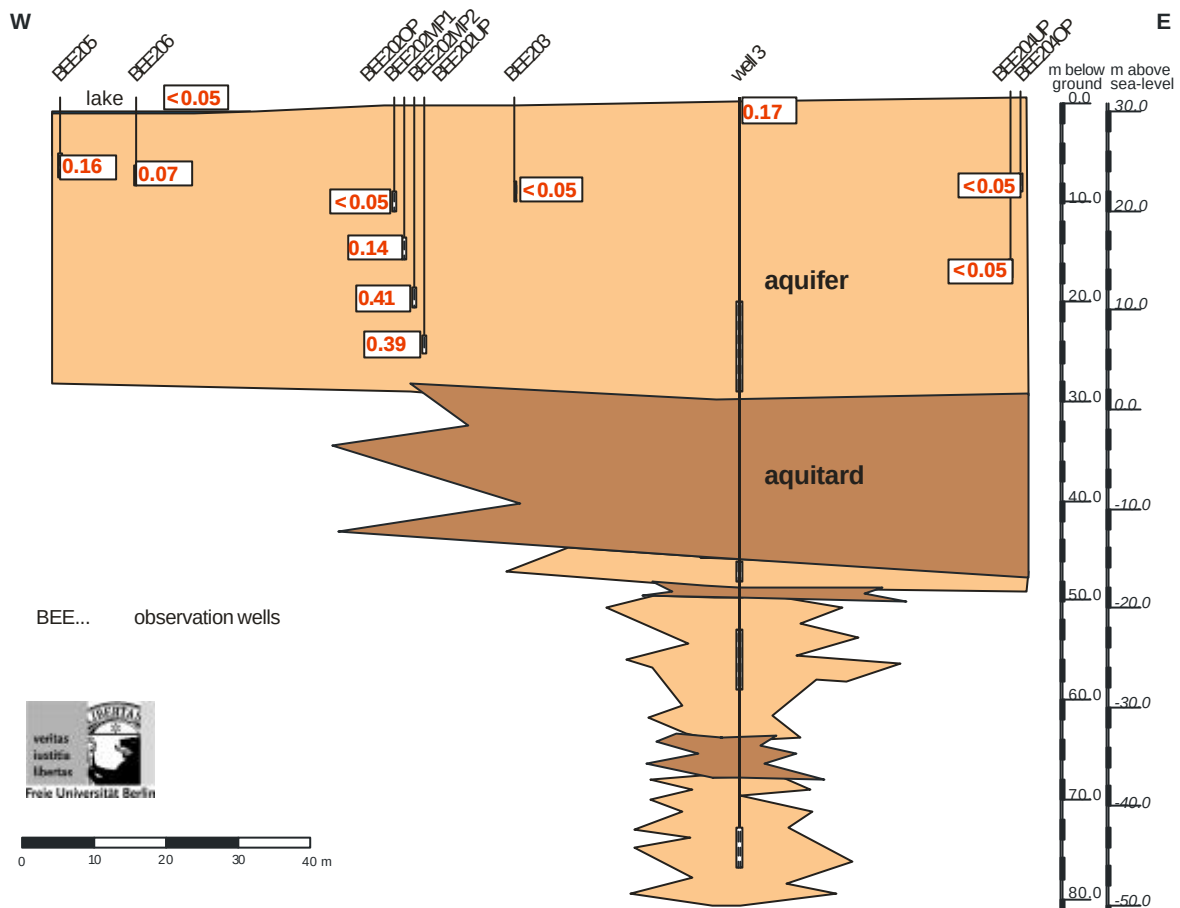


Abb. 73 Mittlere DP-Konzentration über die Transsekte 2 Beelitzhof (Brunnen 3); n = 11; 20.01.2003-22.11.2003

Mit Hilfe der Transsekte am Tegeler See kann insbesondere der Pfad der Oberflächenwasserkontaminanten in den tieferen Grundwasserschichten betrachtet werden. Die Messstellen 3301, 3302 und 3303 sind alle im Teufen von 20 bis 25 m verfiltert (Abb. 74). Die Konzentrationen der Arzneimittelrückstände mit Pyrazolonstruktur in diesen Messstellen sind jedoch teilweise erheblich höher als im Oberflächenwasser (Anhang 5.5.2.2). Dies soll am Beispiel von Phenazon und DP verdeutlicht werden (Abbildung 74 und 76). Detaillierte Informationen über die Fließrichtungen und -zeiten des Uferfiltrates/Grundwassers könnten hier eventuell eine Abschätzung der Belastung ermöglichen. Zum jetzigen Zeitpunkt des Projektes ist die Modellierung des Grundwassersystems jedoch noch nicht abgeschlossen.

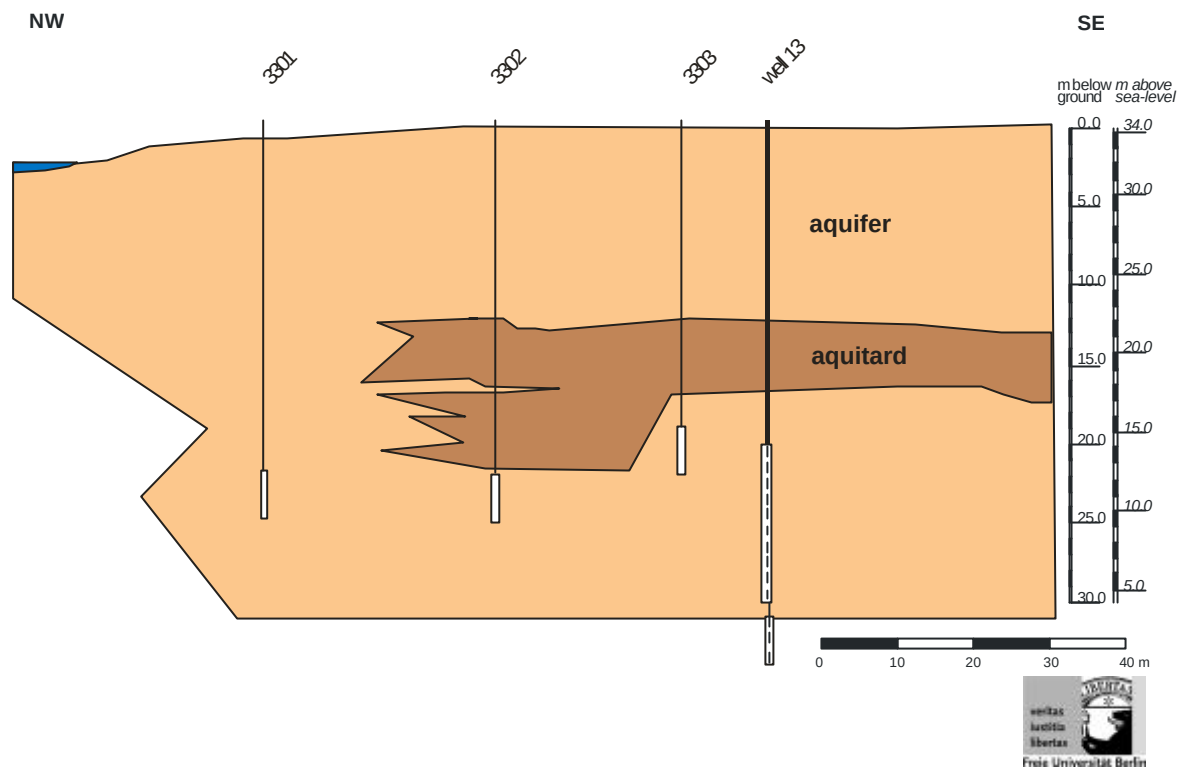


Abb. 74 Ausgewählte tiefe Messstellen der Tansekte Tegeler See (reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie, FU-Berlin)

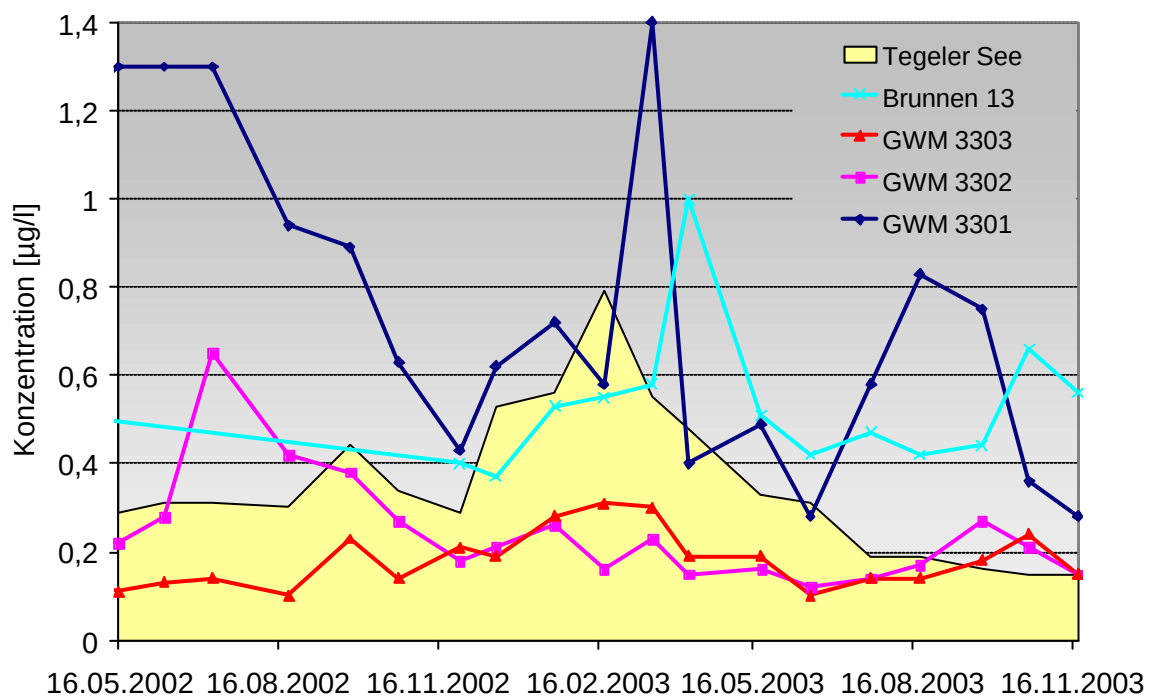


Abb. 75 Phenazonkonzentration im Tegeler See, den tiefen Messstellen und Brunnen 13

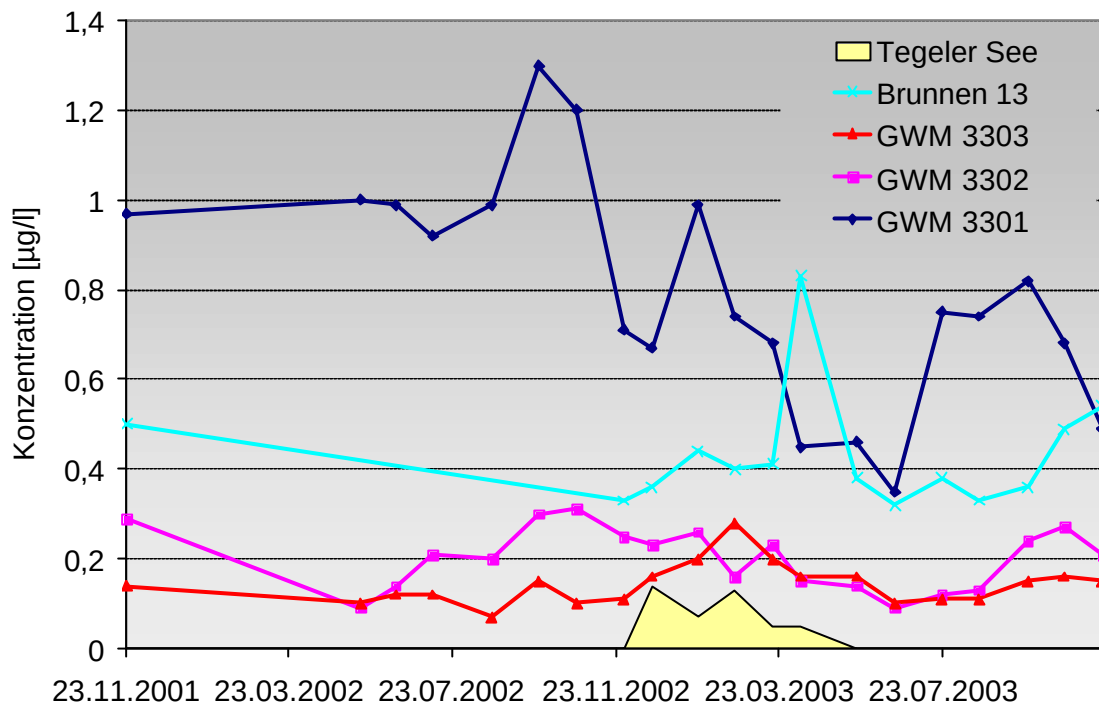


Abb. 76 DP-Konzentration im Tegeler See, den tiefen Messstellen und Brunnen 13

Die komplizierten hydrodynamischen Verhältnisse werden auch bei Betrachtung des Carbamazepins in den genannten Messstellen deutlich (Abbildung 77). Änderungen der Konzentration im Tegeler See werden erst nach etwa einem halben Jahr in den Messstellen 3301 und 3302 ersichtlich. Während die Kurvenverläufe von 3301 und 3302 ähnlich sind, zeigt die Messstelle 3303 eine noch spätere Reaktion auf veränderte Oberflächenwasserkonzentrationen. Dies könnte unter anderem durch die undurchlässige Schicht in etwa 15 m Tiefe begründet sein. Die Aufklärung der Fließzeiten in unterschiedlichen Tiefen könnte hier wichtige Informationen liefern.

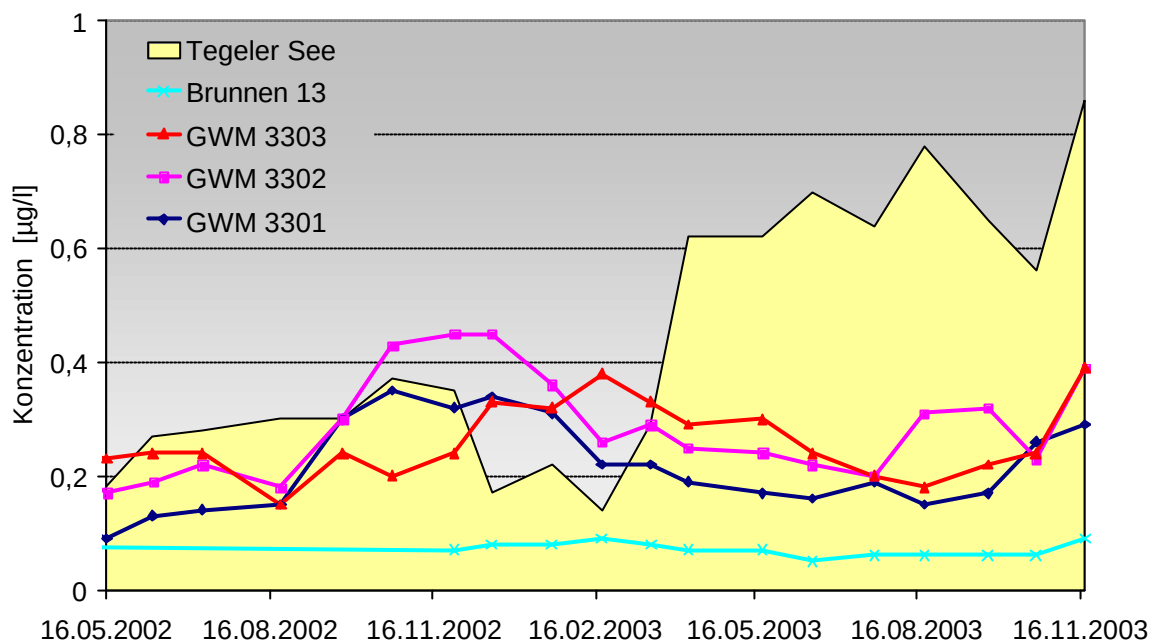


Abb. 77 Carbamazepinkonzentration im Zulauf zum Sickerbecken, den tiefen Messstellen und dem Brunnen 20

Die Ergebnisse der GWA Tegel zeigten, dass Phenazon in ähnlichen Oberflächenwasserkonzentrationen durch die Bodenpassage effektiv entfernt wird (Kapitel 5.5.1). Die hier ermittelten Konzentrationen von Phenazon und strukturverwandten Verbindungen in den Grundwassermessstellen scheinen aus Zeiten deutlich höherer Oberflächenwasserkonzentrationen hervorzugehen. In Zeiten der Arzneimittelherstellung im VEB Pharmazeutischen Werk Oranienburg könnten Konzentrationen im oberen µg/l Bereich in die Havel gelangt sein. Diese hohen Konzentrationen wurden bei der schon damals betriebenen Uferfiltration in das Grundwasser eingetragen und noch heute enthält das geförderte Brunnenwasser auf Grund der hohen Belastung älteren Uferfiltrates (siehe BEE202MP2 und BEE202UP in den Abbildungen 72 und 73) erhebliche Konzentrationen der Arzneimittelrückstände. Eine Abschätzung des Ausmaßes der Kontamination ist schwierig, da detaillierte Informationen über die Grundwasserbewegung (Fließgeschwindigkeit und Beschaffenheit der Grundwasserleiter) auf dem Weg vom Oberflächengewässer zum Brunnen fehlen. Dies könnte jedoch im weiteren Verlauf des Projektes durch die angestrebte Modellierung der Uferfiltration am Tegeler See und am Wannsee möglich werden.

5.5.3 Versickerungsbecken Stolpe

Mit Phenazonen belastetes Grundwasser (Brunnen 1) wurde auf ein entsprechend dimensioniertes Versickerungsbecken geleitet und über die Bodenpassage wieder dem Grundwasser zugeführt. Die im Grundwasser bereits vorhandenen Mikroorganismen könnten sich durch das kontinuierliche Aufleiten von phenazonhaltigem Grundwasser vermehrt im Bodenkörper/Filtersand ansiedeln. Da die Phenazonkonzentration den Hauptteil der Pyrazolonbelastung ausmacht, wird im Folgenden explizit auf diesen Parameter eingegangen. Abbildung 78 zeigt die Förderleistung des Brunnens und dessen Phenazongehalt.

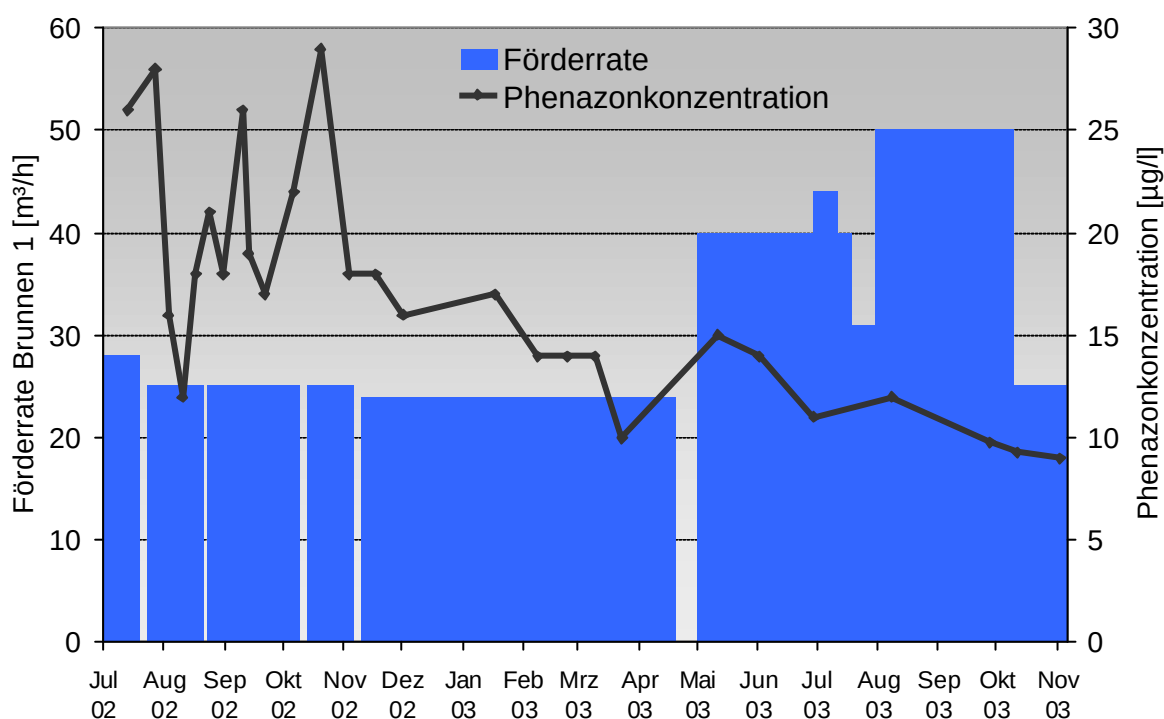


Abb. 78 Förderleistung und Konzentrationsverlauf von Phenazon im Brunnen 1 Stolpe Nord

Bis November 2002 musste das Becken im Abstand von 2 bis 4 Wochen zur Reinigung der Beckensohle außer Betrieb genommen werden, um die durch Algenbildung stark beeinträchtigte Versickerungsleistung zu steigern. Mit dem Einbringen des gewaschenen Sandes im Mai 2003 konnte die Förderleistung des Brunnens erhöht werden und das Becken wurde auch im Sommer kontinuierlich beschickt. Dies ermöglicht stationäre Verhältnisse, die für den biologischen Abbau von Phenazon erforderlich sind. Der kontinuierliche Betrieb der Anlage führt zu einer stetigen Konzentrationsabnahme des Phenazons im Brunnen. Jeder Außerbetriebnahme folgte ein Anstieg der Konzentration, was durch den Einstrom des

belasteten Grundwassers ohne Verdünnung durch gereinigtes re-infiltriertes Wasser begründet ist (siehe Schema im Anhang 5.5.3.1).

Die Phenazonkonzentrationen im Zustrom von Becken und Brunnen sind durch die Messstellen STO 269 OP und STO 269 UP gegeben (Abbildung 79)

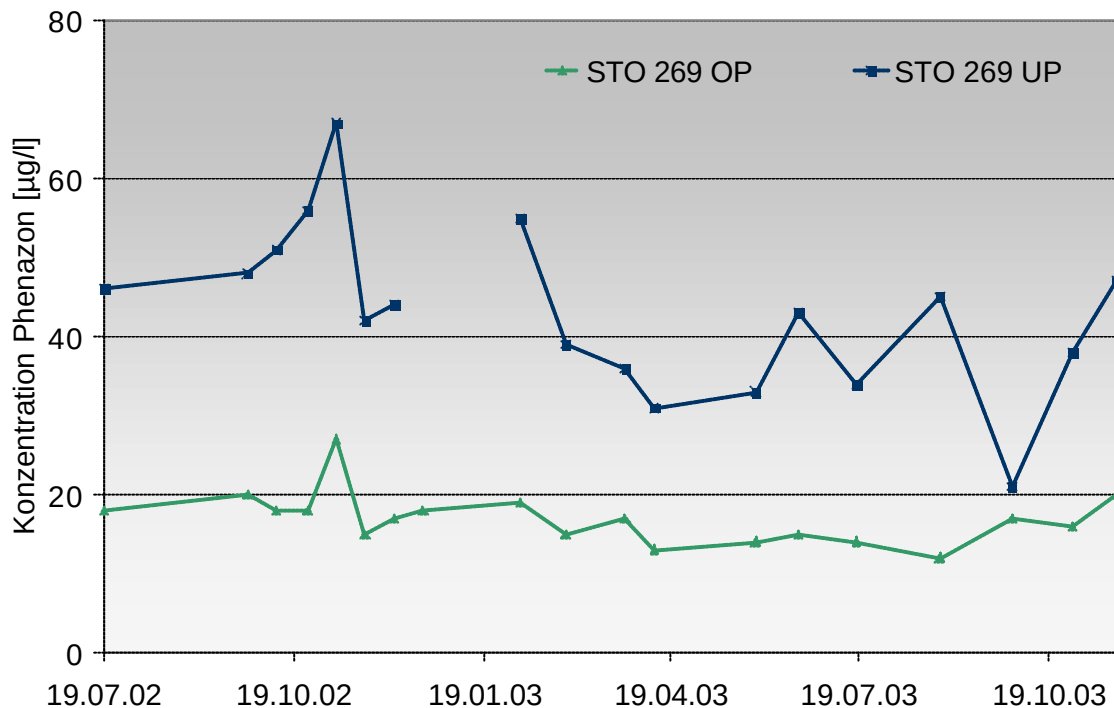


Abb. 79 Anstromkonzentration (Phenazon) in den Messstellen STO 269 OP und STO 269 UP

Im tieferen Grundwasser (STO 269 UP) sind etwa doppelt so hohe Phenazonkonzentrationen feststellbar wie in der flacheren Messstelle STO 269 OP. Während der Gehalt in der tieferen Messstelle stärker schwankt, ist die Anstromkonzentration in der Tiefe von 12,8 bis 14,8 m relativ konstant. Für den Brunnen 1 zeigt sich zu Beginn der Versickerung wie erwartet eine Mischung des Grundwassers aus den Messstellen STO 269 OP und STO 269 UP (Abbildung 80). Die Messstellen in Beckennähe (STO 271 und STO 096) zeigen gleich nach Beginn der Versickerung deutlich geringere Phenazonkonzentrationen als der Brunnen 1. In Abstromrichtung des Grundwassers (STO 270) zeigt sich die Konzentrationsabnahme erst später.

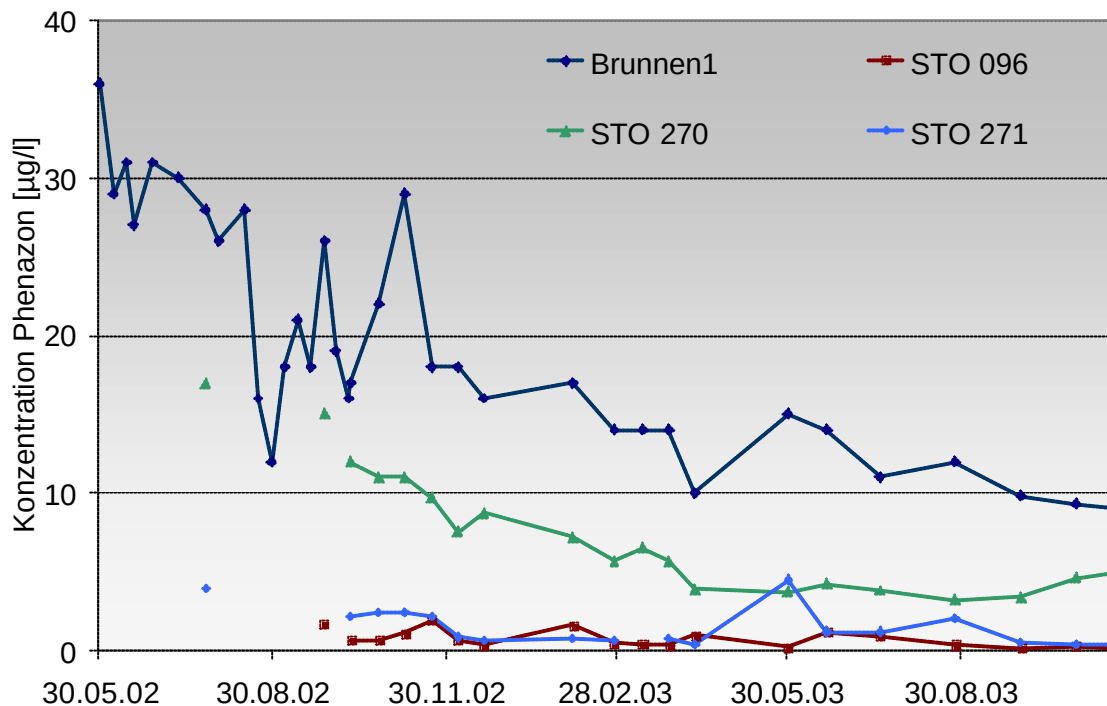


Abb. 80 Phenazonkonzentrationen in den Messtellen STO 096, STO 270 und STO 271 sowie dem Brunnen 1

Im folgenden werden fünf relevante Arzneimittelrückstände des Grundwassers Stolpe näher betrachtet. Die Abbildungen zeigen zum einen den Vergleich der Zulaufkonzentration des Beckens (Brunnen1) und den Gehalt der Messstelle STO 271, welche direkt vom re-infiltrierten Wasser beeinflusst ist. Des weiteren sind die Konzentrationen des Grundwasserzustromes (STO 269 OP) und des Grundwasserabstromes (STO 270) in der Tiefe von 8 bis 14 m gemeinsam aufgetragen. Der Einfluss der Versickerung auf das Grundwasser, welches in Richtung Nordgalerie Stolpe fließt, wird somit in dieser Ansicht deutlich.

5.5.3.1 Phenazon

In Abbildung 81 sind die durch die Langsamfiltration veränderten Konzentrationen direkt ersichtlich. Phenazon wird durch die Versickerung effektiv abgebaut.

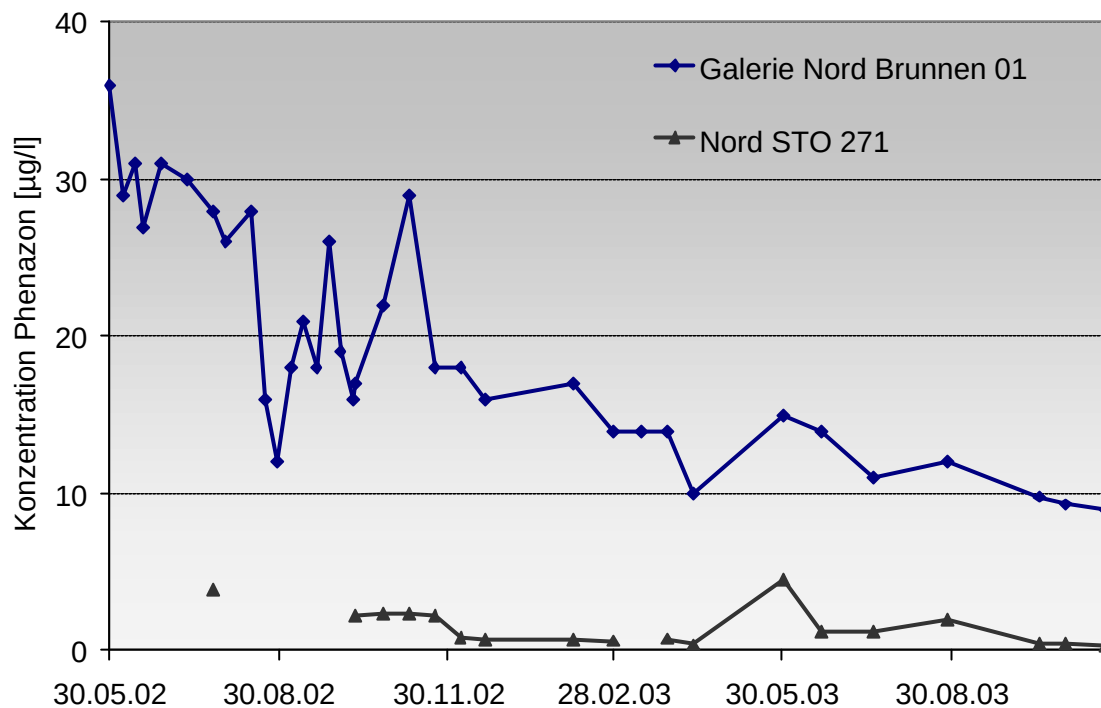


Abb. 81 Phenazonkonzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271

In der Abbildung 82 ist die Konzentration des Phenazons im Anstrom des Beckens (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) gegeben. Mit dieser Darstellung wird der Effekt der Versickerung auf das Grundwasser in Abstromrichtung ersichtlich. Die Phenazonkonzentration der beiden Messstellen ist zum Beginn des Versuches etwa gleich. Durch die Infiltration von belastetem Wasser und den anschließenden Abbau des Phenazons gelangt wenig belastetes Wasser in den Abstrompegel STO 270. Je länger das Versickerungsbecken in Betrieb ist, um so größer wird die Konzentrationsdifferenz zwischen anströmendem und abströmendem Grundwasser.

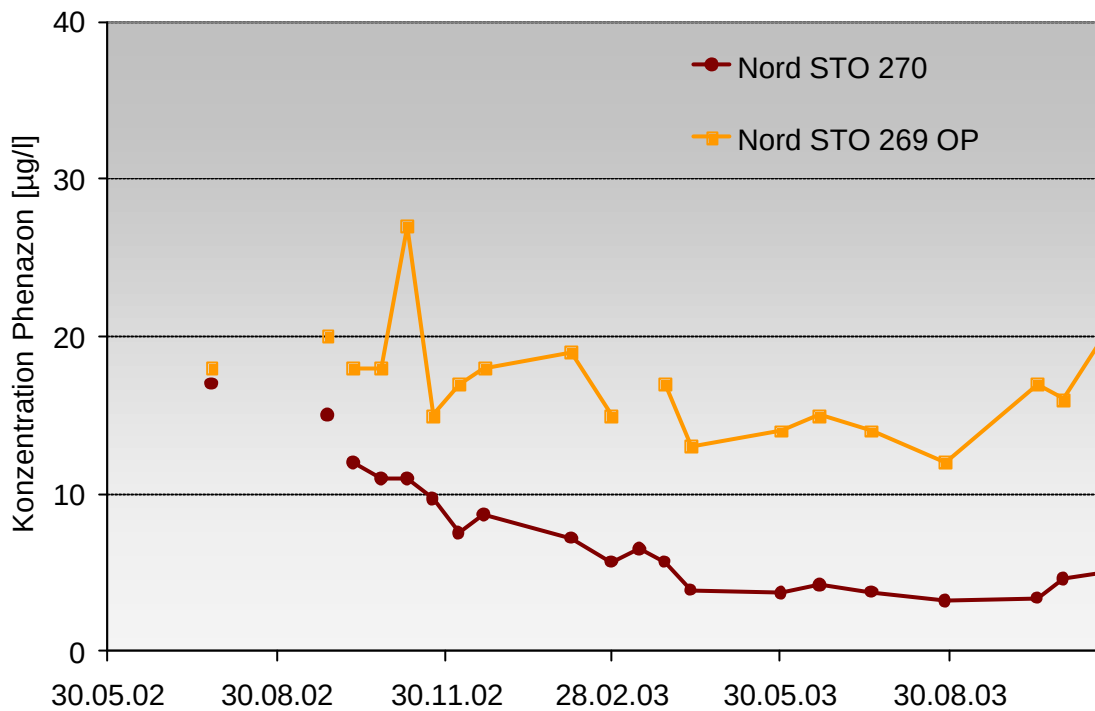


Abb. 82 Phenazonkonzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens

5.5.3.2 AMPH

Abbildung 83 zeigt die Konzentration von AMPH im Brunnen 1 und in der beckennahen Messstelle. Die Konzentration im re-infiltrierten Wasser liegt um etwa 0,3 µg/l unterhalb der Brunnenkonzentration. Auch diese Verbindung scheint durch die Langsamfiltration abgebaut zu werden. Die Messstellen in An- und Abstromrichtung des Beckens zeigen ebenfalls eine Verminderung der AMPH-Konzentration (Abbildung 84).

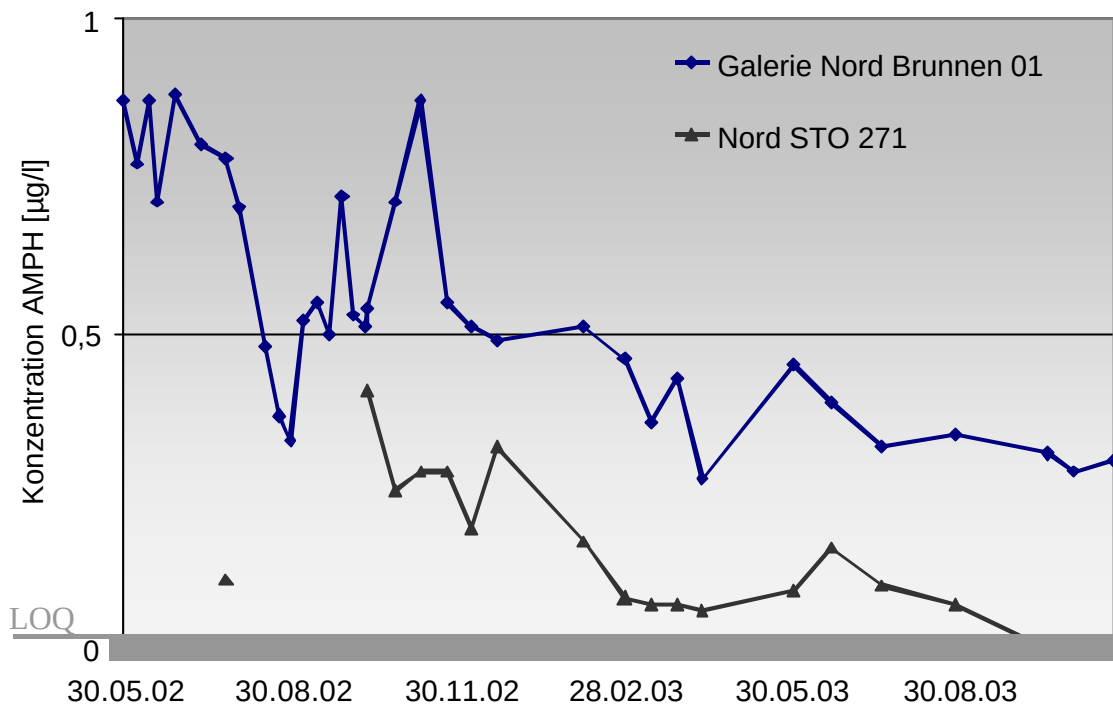


Abb. 83 AMPH-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271

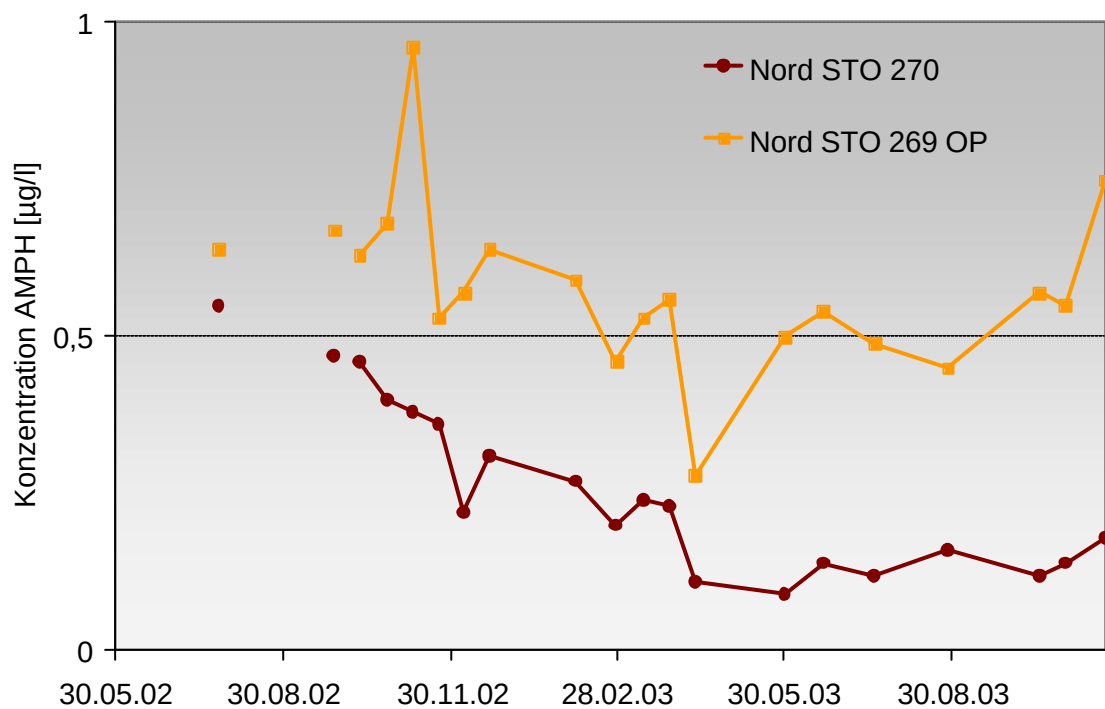


Abb. 84 AMPH-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens

5.5.3.3 DMAA

Abbildung 85 zeigt die Konzentration von DMAA im Brunnen 1 und in der beckennahen Messstelle. Das re-infiltrierte Wasser weist schon nach kurzer Betriebszeit des Versickerungsbeckens keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze mehr auf. Diese Verbindung wird durch den Sauerstoffeintrag und die Langsamfiltration bis unter $0,05 \mu\text{g/l}$ abgebaut. Trotz größerer Schwankungen zeigen auch die Messstellen in An- und Abstromrichtung des Beckens eine Verminderung der DMAA-Konzentration (Abbildung 86). Besonders in der zweiten Jahreshälfte 2003 ist die Konzentration in der Abstromrichtung deutlich geringer als im Anstrom. Inwieweit die DMAA-Metaboliten AAA, FAA, AMPH und AMDOPH gebildet werden, kann hier nicht geklärt werden.

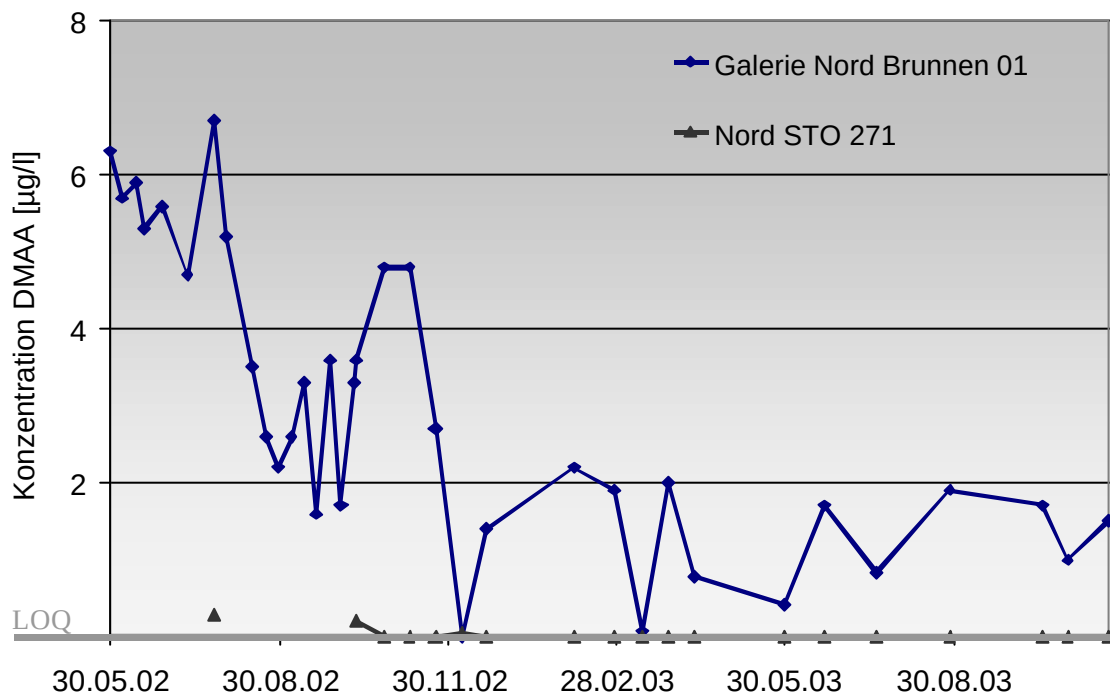


Abb. 85 DMAA-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271

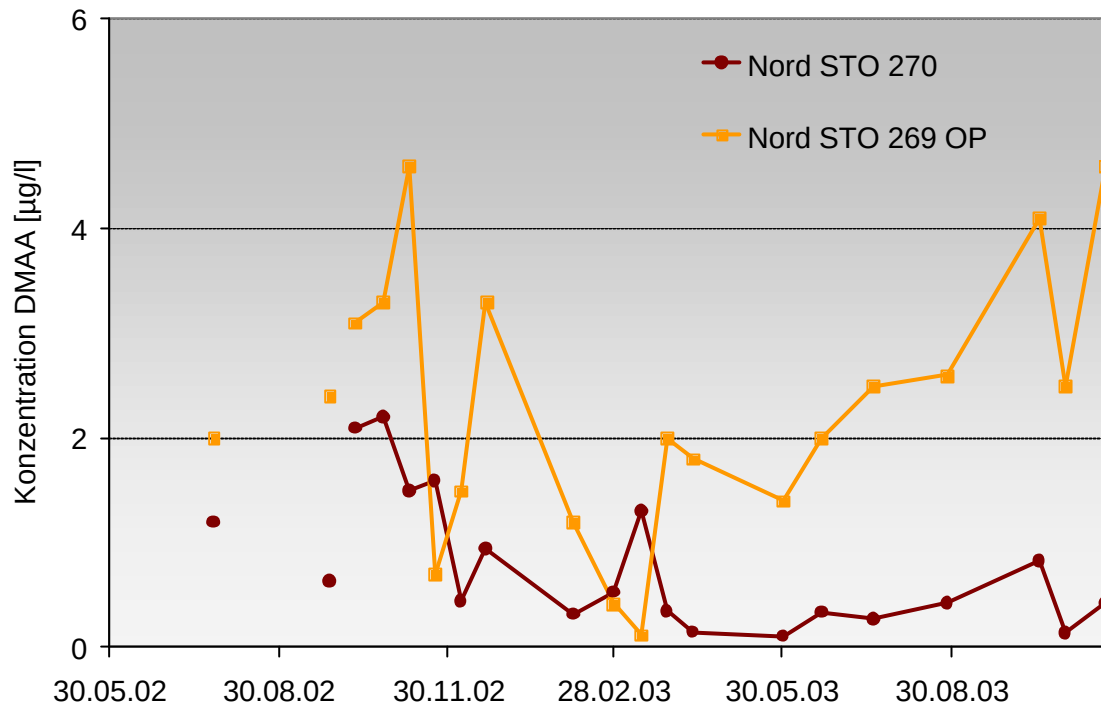


Abb. 86 DMAA-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens

5.5.3.4 DP

Durch den festgestellten Abbau von Phenazon werden vermutlich große Mengen DP gebildet. Während der Langsamfiltration findet jedoch scheinbar, ähnlich wie bei der Schnellfiltration im WW, ein Abbau des DP statt. Deshalb liegen die Konzentrationen des infiltrierten Wassers (STO 271) unter denen des Brunnens 1. Diese Tendenz wird auch im An- und Abstrom (Abbildung 88) deutlich. Die Abstromkonzentration liegt seit Herbst 2003 deutlich unter der des Zustromes.

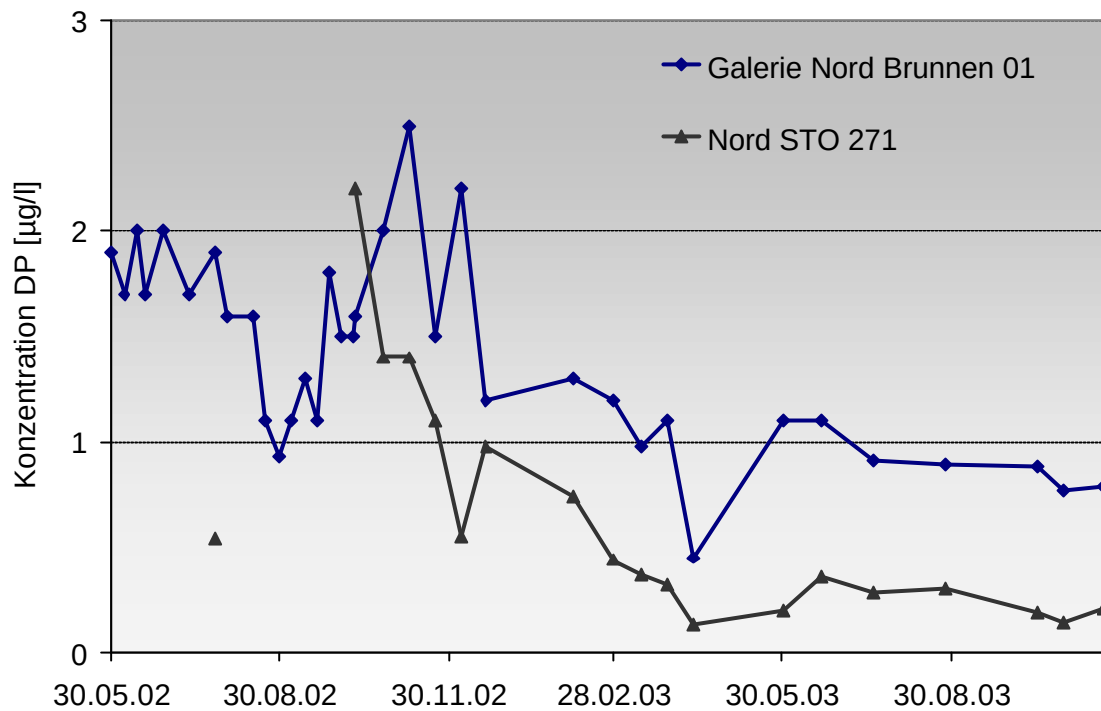


Abb. 87 DP-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271

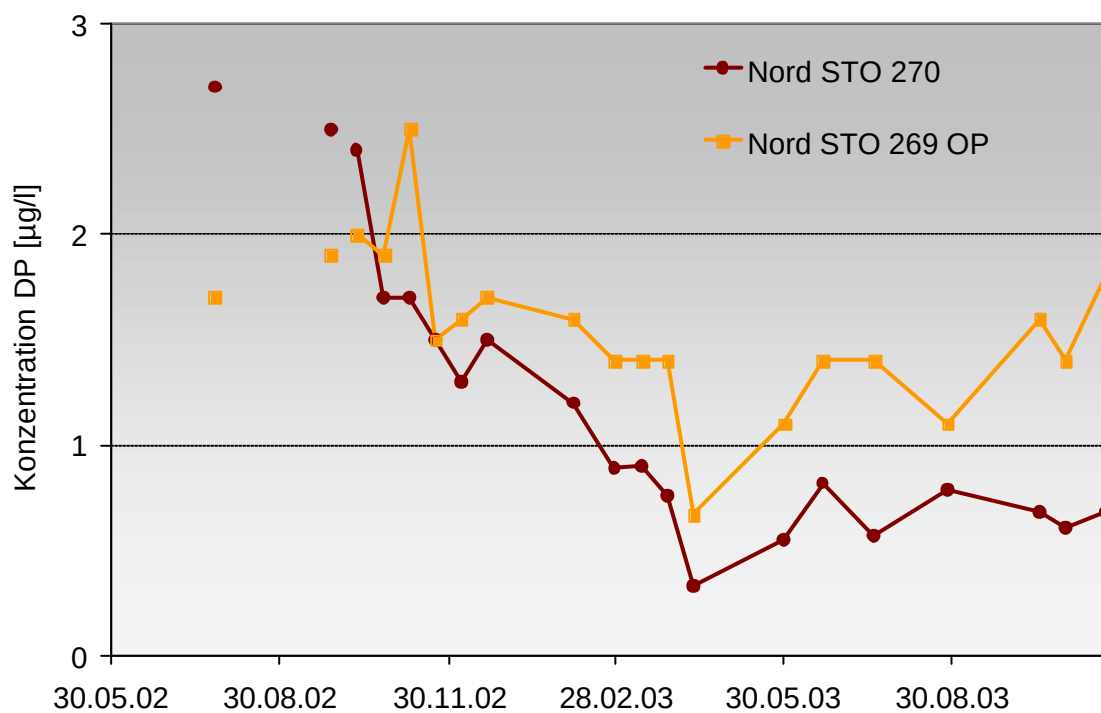


Abb. 88 DP-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens

5.5.3.5 AMDOPH

Eine Verminderung der AMDOPH-Konzentration konnte bei der Rohwasserfiltration in den WW nicht festgestellt werden (Kapitel 5.6.2). Auch die Langsamfiltration führt hier zu keiner signifikanten Abnahme dieser Verbindung (Abbildung 89). Bei kontinuierlichem Betrieb der Anlage (seit November 2002) zeigt sich für den Brunnen 1 und die Messstelle STO 271 ein ähnlicher Kurvenverlauf. Auch die Betrachtung der Zu- und Abstromkonzentration zeigt die Persistenz des AMDOPH (Abbildung 90).

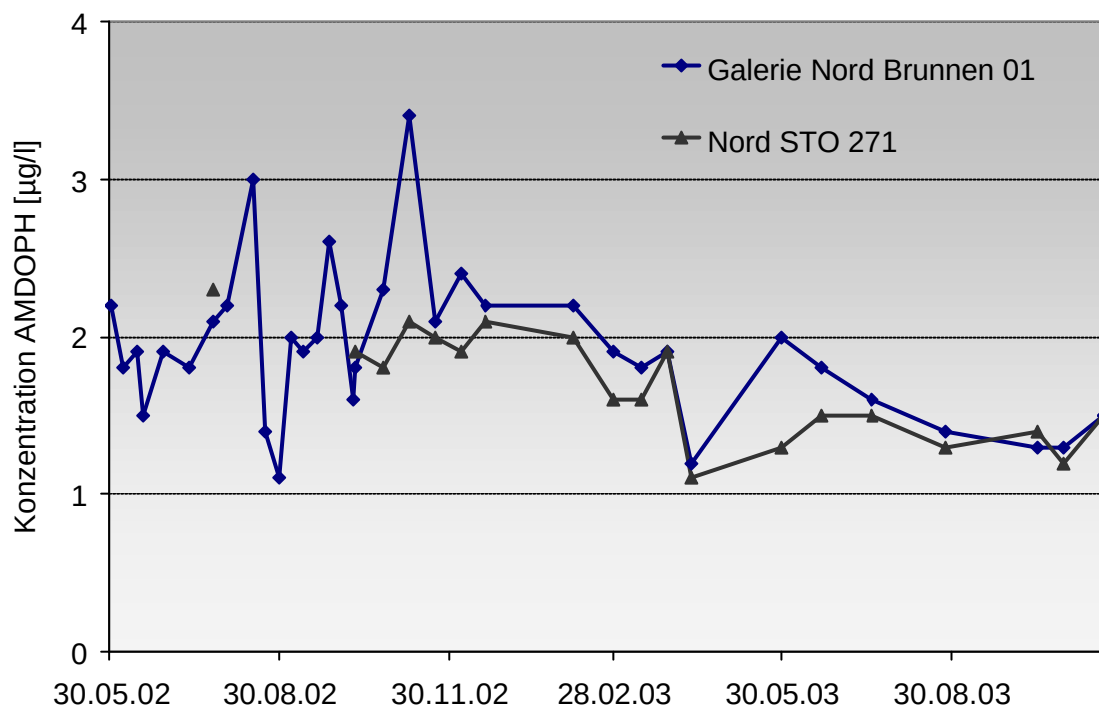


Abb. 89 AMDOPH-Konzentration im Zulauf des Versickerungsbeckens (Brunnen 1) und in der direkt beeinflussten Messstelle STO 271

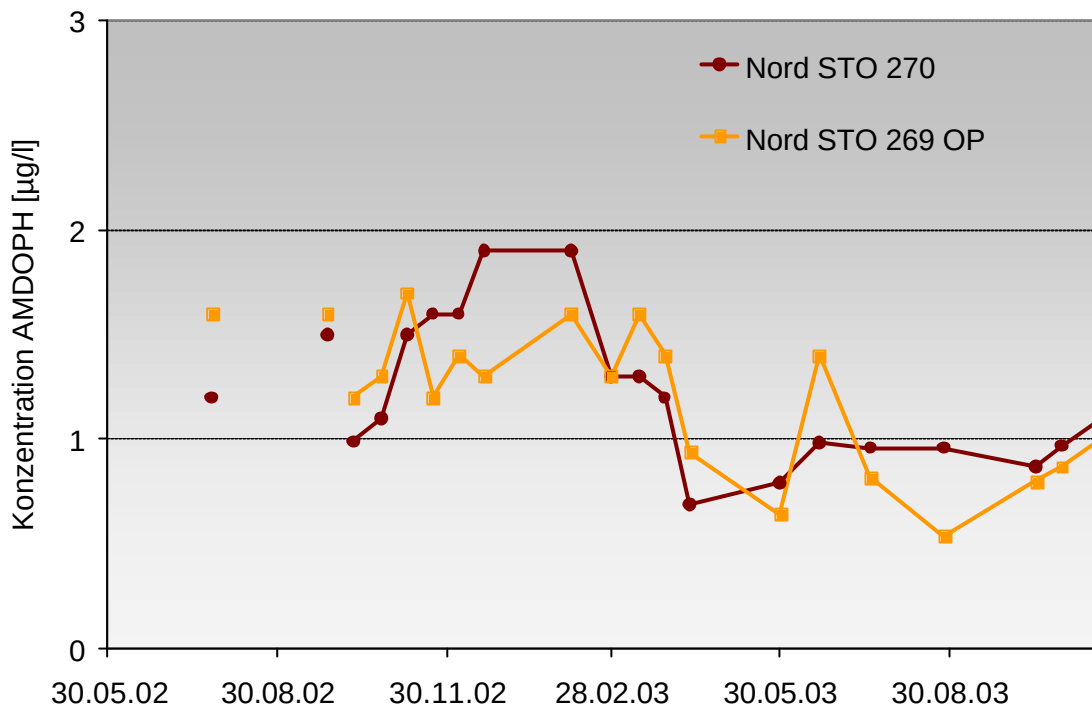


Abb. 90 AMDOPH-Konzentration im Anstrom (STO 269 OP) und im Abstrom (STO 270) des Versickerungsbeckens

5.5.3.6 Ausblick

Das Versickerungsbecken zur Phenazonabwehr am Brunnen 1 der Galerie Stolpe Nord ist ein Pilotprojekt, welches auf Grund seines Erfolges auf andere phenazonbelastete Brunnen erweitert werden könnte. Allein in der Nordgalerie in Stolpe enthalten neun weitere Brunnen Phenazonkonzentrationen oberhalb von 10 µg/l. Deren Sanierung durch den Betrieb von Langsamfiltern würde einen erheblichen Flächenbedarf bedeuten. Es könnten jedoch Versickerungsflächen, welche aus Zeiten verstärkter Grundwasseranreicherung vorhanden sind, genutzt werden.

5.6 Trinkwasseraufbereitung des Wasserwerkes Stolpe

Im Wasserwerk Stolpe erfolgt die Rohwasserbelüftung in Überfallkammern und die Filtration durch mehrschichtige Schnellfilter. Rechteckige Betonbecken dienen als Filterkonstruktion und sind mit einem Düsenboden zur Rückspülung ausgestattet. Das Filtermaterial besteht aus einer Quarzsand- und einer Blähschieferschicht.

5.6.1 Bilanzierung der Arzneimittelf Entfernung im Wasserwerk Stolpe

Mischrohwasser und Reinwasser des Wasserwerkes wurde insgesamt 99 mal beprobt und auf die Arzneimittelrückstände untersucht. Jeweils 99 als Zu- und Ablauf des Wasserwerkes bezeichnete Proben zeichnen sich durch ihre hohe statistische Aussagekraft aus und erlauben Rückschlüsse auf die Abbau/Entfernungsleistung der Grundwasseraufbereitung.

AMDOPH, AMPH, DP, Phenazon, Propyphenazon und AAA wurden in nahezu allen, FAA und PDP in der Mehrheit und DMAA in etwa der Hälfte der Rohwasserproben oberhalb von 0,05 µg/l bestimmt (Tabelle 17). Die höchsten Gehalte wurden für Phenazon (bis 5 µg/l) und Propyphenazon (bis 1,5 µg/l) ermittelt, während alle anderen Rückstände Konzentrationen zum Teil deutlich unterhalb von 1 µg/l aufwiesen.

Tabelle 17 Mediankonzentrationen [µg/l], Häufigkeit der Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze (LOQ) und mittlere prozentuale Entfernung der polaren Arzneimittelrückstände; n=99

Verbindung	Zulauf Wasserwerk Stolpe		Ablauf Wasserwerk Stolpe		Entfernung
	Median	n < LOQ (0,05 µg/l)	Median	n < LOQ (0,05 µg/l)	
AMDOPH	0,56	0	0,55	0	2
AMPH	0,14	1	0,12	0	14
DMAA	< LOQ	56	< LOQ	98	-- ^a
DP	0,28	0	1,00	0	-257 ^b
Phenazon	2,80	0	0,30	0	89
Propyphenazon	0,88	0	0,09	16	> 90
PDP	0,07	16	0,15	1	-114 ^b
AAA	0,12	1	< LOQ	94	> 58
FAA	0,05	26	< LOQ	96	-- ^a

^a nicht berechnet, da Mehrzahl der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze

^b Konzentrationsanstieg der Metaboliten infolge Abbau der Arzneimittel

Im aufgearbeiteten Grundwasser waren DMAA, AAA und FAA nur in wenigen Proben nachweisbar. Propyphenazon wurde in über 80 % der Proben bis unter die analytische Bestimmungsgrenze abgereichert. Während AMPH, Phenazon und PDP nur im unteren ng/l-

Bereich im Reinwasser des WW vorkommen, treten AMDOPH- und DP-Konzentrationen von bis zu 1 µg/l auf.

Die mittlere AMDOPH-Konzentration beträgt im Roh- und Reinwasser etwa 0,6 µg/l. Während der Wasseraufbereitung wird diese Verbindung nicht signifikant abgereichert (Abbildung 91). Konzentrationsschwankungen dieser und aller weiteren Verbindungen sind vornehmlich auf wechselnde Schaltungen unterschiedlich stark belasteter Brunnen zur Grundwasserförderung zurückzuführen. AMDOPH könnte in geringen Mengen aus dem Abbau des DMAA resultieren und eine geringfügige Abreicherung des Hydrazids ist somit denkbar.

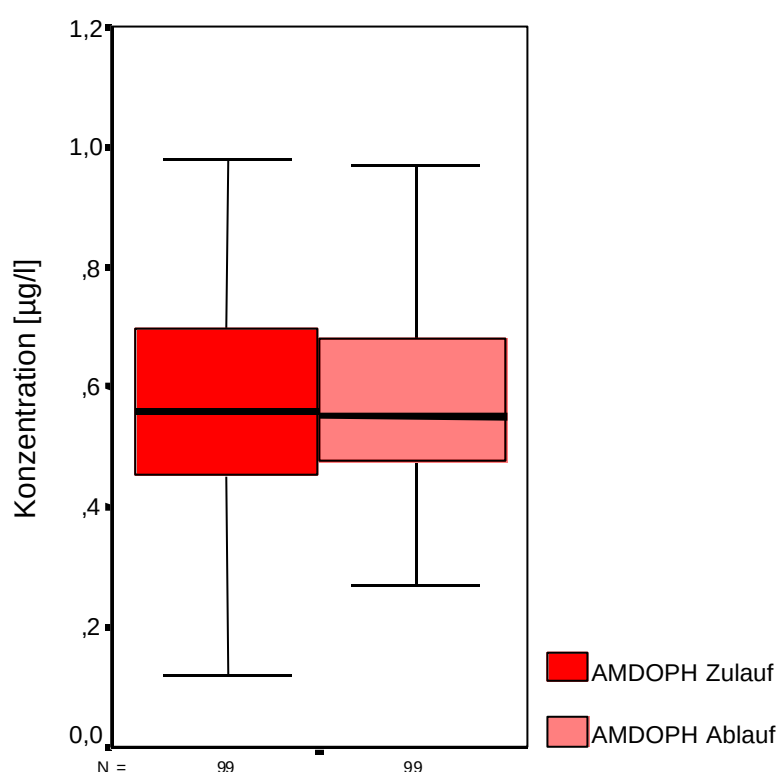


Abb. 91 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AMDOPH im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;

Die Arzneimittelwirkstoffe Phenazon und Propyphenazon werden durch die Belüftung des Rohwassers und anschließender Filtration effektiv entfernt (Abbildungen 92 und 93). Die Konzentrationsabnahme dieser Verbindungen beträgt eine Zehnerpotenz (Tabelle 17). Für die durch den Abbau jeweils resultierenden Metaboliten DP und PDP (Kapitel 5.2.2) ist ein Konzentrationsanstieg zu verzeichnen. Dieser ist mit dem Abbau der ursprünglichen Arzneimittel molar nicht vergleichbar, da auch DP und PDP durch die Trinkwasseraufbereitung entfernt werden (Kapitel 5.2.5; Zühlke, 2001).

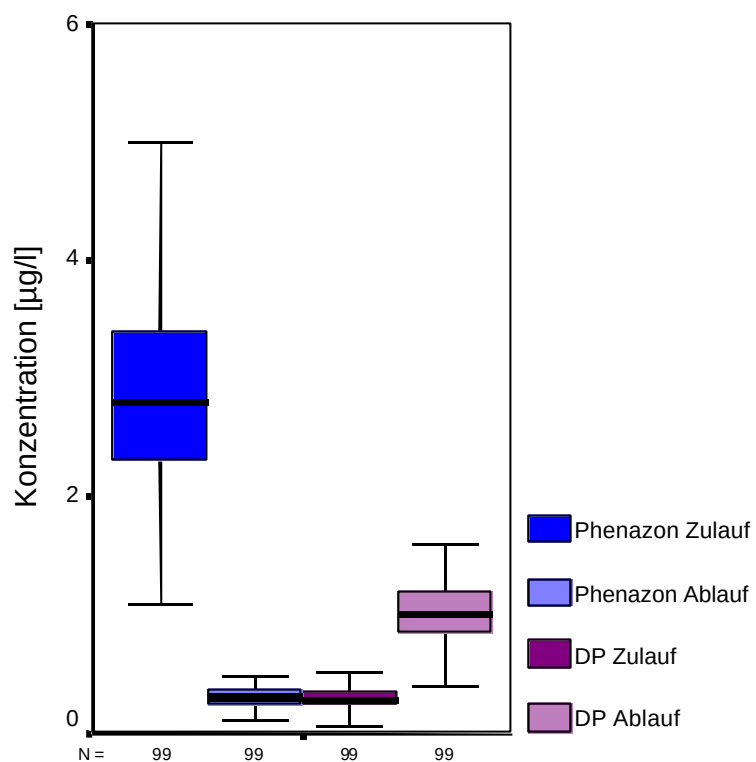


Abb. 92 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von Phenazon und DP im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003

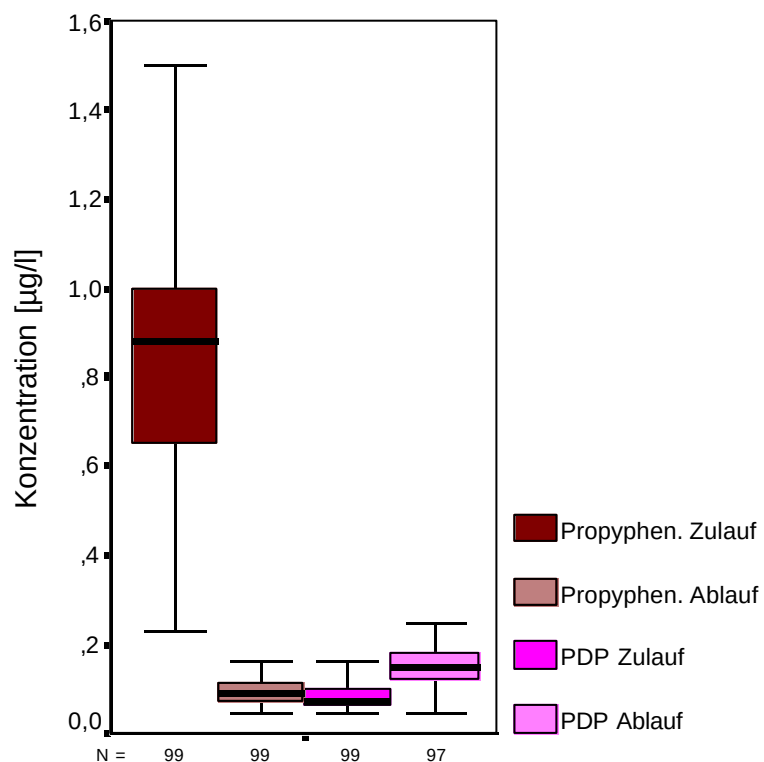


Abb. 93 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von Propyphenazon und PDP im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003

AMPH, AAA und FAA gehen unter anderem aus dem Abbau von DMAA hervor (Kapitel 5.2.1). Alle drei Metaboliten können bei der Aufbereitung des Grundwassers unter den studierten Bedingungen durch biologische Prozesse abgereichert werden (Kapitel 5.2.6). Abbildung 94 zeigt, dass FAA und AAA durch das WW Stolpe in nahezu allen Proben bis unter 0,05 µg/l entfernt werden.

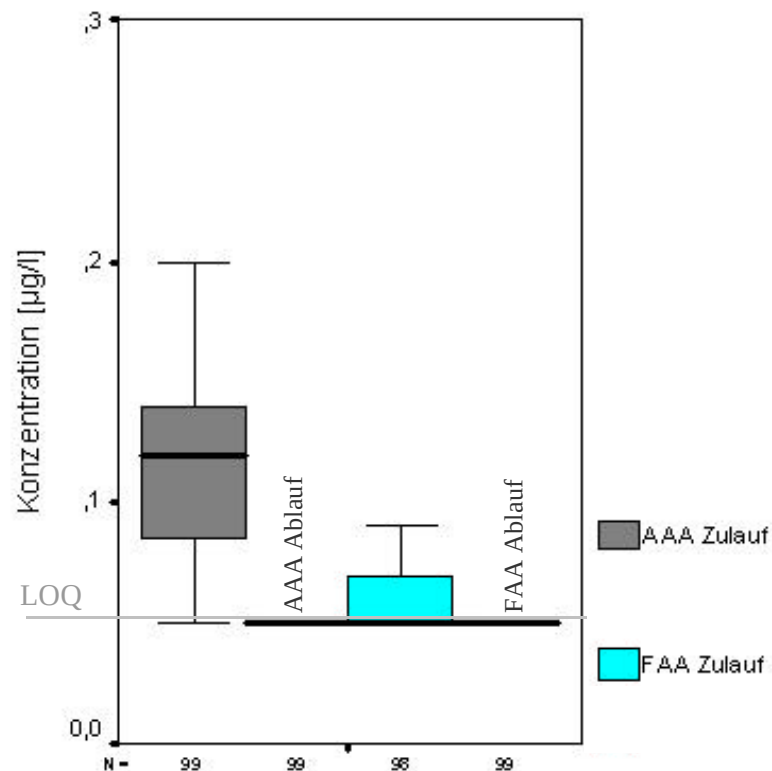


Abb. 94 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AAA und FAA im Trinkwasserwerk Stolpe; n = 99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;

DMAA ist nur in etwa der Hälfte der untersuchten Rohwasserproben in Konzentrationen oberhalb 0,05 µg/l enthalten (Abbildung 95). Belüftung und Filtration des Rohwassers führt zu einer starken Abreicherung von DMAA. Aus den Batchversuchen des Kapitels 5.2.1 schlussfolgernd, könnten hier AMDOPH, AMPH, AAA und FAA resultieren.

Die ermittelten AMPH-Konzentrationen liegen im Roh- und Reinwasser um 0,15 µg/l. Die Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Ablauf ist nur gering. Obwohl durchgeführte Batchansätze den Abbau von AMPH in dotierten Wasserproben mit Filtermaterial des Wasserwerkes aufzeigen (Kapitel 5.2.7), führt die vermeintliche Bildung der Verbindung aus dem Abbau von DMAA, zu ähnlichen Konzentrationen in Roh- und Reinwasser (Abbildung 95).

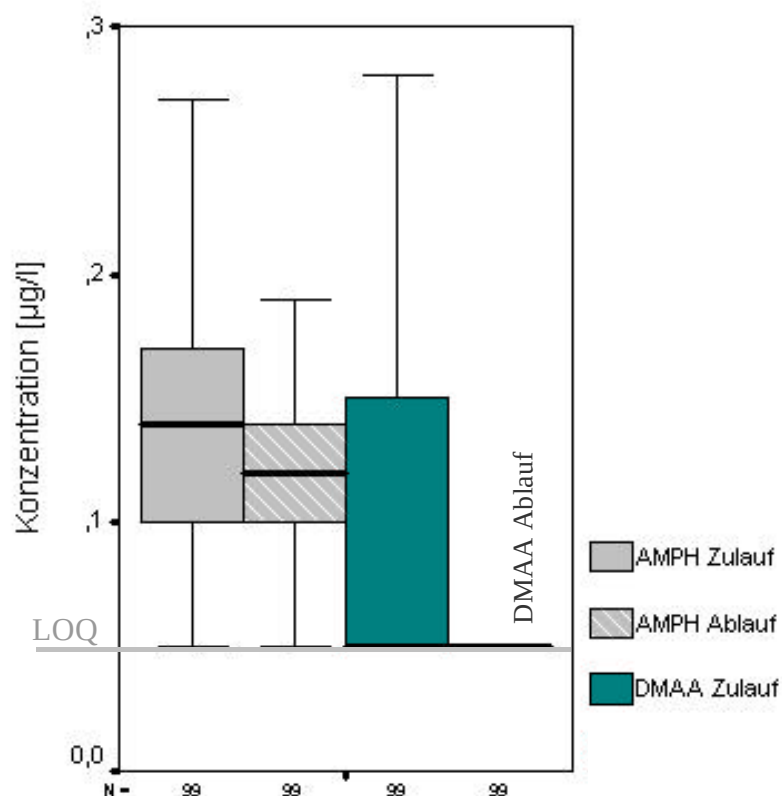


Abb. 95 Boxplots der Zu- und Ablaufkonzentrationen von AMPH und DMAA im Trinkwasserwerk Stolpe; n=99; 02.01.2002 bis 24.11.2003;

Die Präsenz der durch biotische Vorgänge resultierenden Metaboliten DP und PDP im Grundwasser zeigt, dass schon in Zeiten des Arzneimiteleintrages in die Havel im Oberflächenwasser oder nach der Infiltration im Grundwasser der Abbau von Phenazon und Propyphenazon erfolgte. Dies wird zudem durch den Versuch in Kapitel 5.2.2.1 bekräftigt, welcher den Reaktionsweg von Phenazon zu DP in belüftetem Grundwasser des interessierenden Gebietes aufzeigt. Der Metabolit DP wird jedoch erst in Verbindung mit Filterkorn von Wasserwerksfiltern abgereichert (Kapitel 5.2.5).

5.6.2 Variation der Filtrationsgeschwindigkeit des Versuchsfilter

Ziel der Untersuchungen am Versuchsfilter war vornehmlich die Betrachtung von Phenazon und seinem Metaboliten DP, da dieser in Konzentrationen bis über 1 µg/l im Reinwasser enthalten ist. Phenazonabbau, Bildung von DP und dessen Entfernung standen hier also im Vordergrund.

In Tabelle 18 sind die mittleren Phenazonkonzentrationen des Zu- und Ablaufes der Versuchsfilteranlage bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten gegeben. Die Entfernung bei 5 m/h beträgt schon 94 % und kann bei 3 und 2 m/h noch gesteigert werden.

Dieses Ergebnis bestätigt frühere Feststellungen, bei welchen auch mit höherer Filtrationsgeschwindigkeit eine gute Entfernung von Phenazon erzielt wurde (BWB, 1996). Die Entfernung von Propyphenazon erfolgt mit mittleren Raten von über 92 % bei allen Filtrationsgeschwindigkeiten, wobei nur wenige Ablaufwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden (Anhang 5.6.2).

Ausgehend von den Ergebnissen der Batchversuche (Kapitel 5.2.2.1) kann von einem quantitativem Umsatz von Phenazon zu DP ausgegangen werden. Die Umrechnung über die Molmassen ergibt dann die aus dem Phenazonabbau resultierende theoretische DP-Konzentration (Tabelle 18).

Tabelle 18 Mittlere Phenazonkonzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters sowie berechnete DP-Konzentrationen (gebildet aus Phenazonabbau) bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n = 6-11; 20.03.-14.05.2003; Konzentrationen in µg/l

Filtrationsgeschwindigkeit	Phenazon Zulauf	Phenazon Ablauf	Phenazon Abbau [%]	Theoretisch aus Phenazon gebildetes DP
5 m/h	2,50	0,15	94	1,40
4 m/h	2,93	0,15	95	1,65
3 m/h	2,55	< 0,05 ^a	> 98 ^a	1,49 (1,52) ^b
2 m/h	2,05	< 0,05 ^a	> 98 ^a	1,16 (1,19) ^b

^a Einzelwerte unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l enthalten

^b Berechnung für den vollständigen Abbau des Phenazons

Um Aussagen über die DP-Abbauleistung während der Rohwasserfiltration machen zu können, muss also zur ermittelten DP-Konzentration im Zulauf noch die aus dem Phenazonabbau herrührende Menge an DP addiert werden. In Tabelle 19 sind die mittleren DP-Konzentrationen des Zulaufes, des Zulaufes gesamt (inklusive DP aus Phenazonabbau), des Ablaufes sowie der prozentuale Abbau gegeben.

Tabelle 19

Mittlere DP-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters sowie berechnete DP-Gesamtkonzentration (inklusive aus Phenazon gebildetem DP) und Abbau von DP bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n = 6-11; 20.03.-14.05.2003; Konzentrationen in µg/l

Filtrationsgeschwindigkeit	DP Zulauf	DP Zulauf gesamt (inkl. Phenazonabbau)	DP Ablauf	DP Abbau	DP Abbau [%]
5 m/h	0,55	1,95	0,93	1,02	52
4 m/h	0,37	2,03	0,92	1,10	54
3 m/h	0,32	1,81	0,45	1,37	75
2 m/h	0,39	1,58	0,36	1,22	77

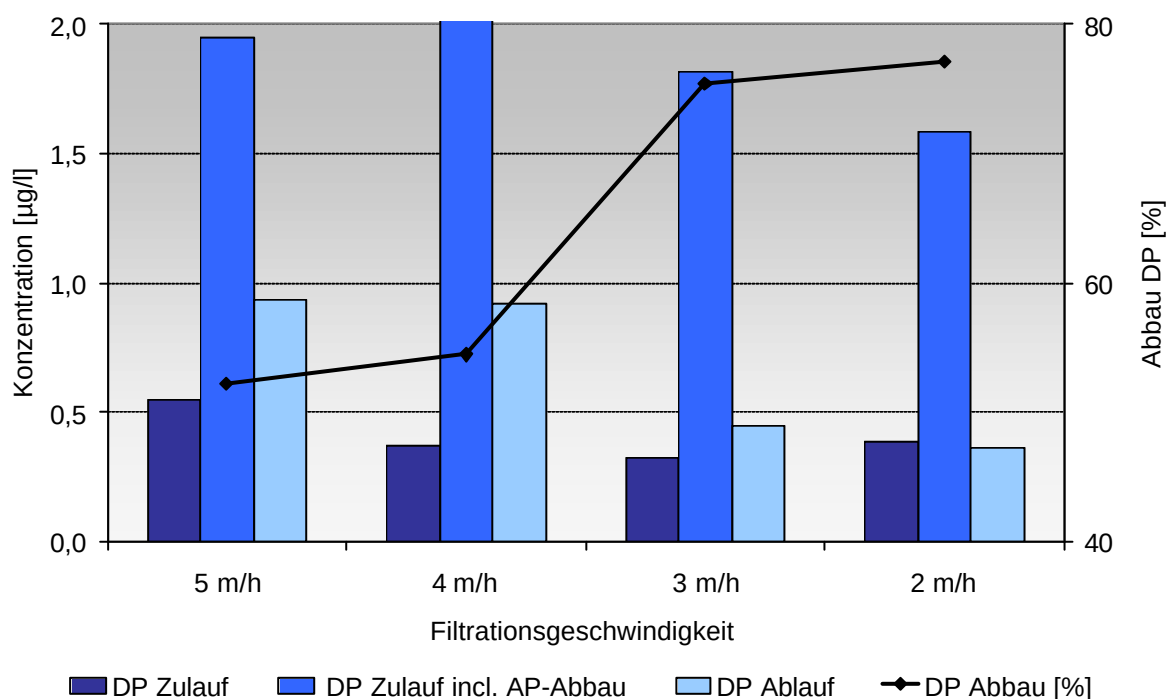


Abb. 96

Mittlere DP-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Versuchsfilters, berechnete DP-Gesamtkonzentration (inklusive aus Phenazon gebildetem DP) sowie prozentualer Abbau von DP bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten; n=6-11

In Abbildung 96 sind die DP-Konzentrationen und die Gesamtentfernung grafisch dargestellt. Der Abbau ist schon bei einer Geschwindigkeit von 5 und 4 m/h größer als 50 % und kann dann bei 3 und 2 m/h noch auf über 75 % gesteigert werden. Durch die differierenden Zulaufkonzentrationen sowohl von DP (0,32-0,55 µg/l) als auch von Phenazon (2,05-2,93 µg/l) herrschen bei unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten leider keine exakt gleichen Ausgangsbedingungen. Dennoch zeigt sich, dass bei geringerer

Filtrationsgeschwindigkeit und somit längerer Aufenthaltszeit des Wassers im Filterbett die DP-Konzentration effektiver verringert wird. Hier sollten jedoch noch weitere Versuche mit konstanten Zulaufkonzentrationen folgen, um diese Annahme zu bekräftigen.

Durch eine Veränderung der Zulaufkonzentrationen des Rohwassers können sich die Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen verändern und eine Verschiebung des Artenspektrums im Biofilm kann resultieren (Czekalla, 1997). Versuche zur hemmenden Wirkung von Diclofenac auf Biofilme ergab, dass diese durch die Zugabe des Arzneimittelwirkstoffes zunächst gehemmt werden, nach konstanter Zudosierung jedoch ein Abbau von Diclofenac erfolgt. Von ähnlichen Auswirkungen der Pyrazolonderivate auf den Biofilm im VersuchsfILTER des Wasserwerks Stolpe kann auf Grund dieser und früherer Arbeiten (Zühlke, 2001; Kindt, 2003; Joeckel, 2003) ausgegangen werden. Das Mikrobiotop in den Wasserwerksfiltern ist in der Lage, neben der Oxidation von Eisen und Mangan auch den Abbau von Arzneimittelrückständen, wie die hier betrachteten Phenazonderivate, zu bewirken. Es konnte gezeigt werden, dass der mikrobielle Abbau von Phenazon und Propyphenazon bei geringer Filtrationsgeschwindigkeit noch gesteigert werden kann. Bei geringer Filtrationsgeschwindigkeit kommt es zu längeren Kontaktzeiten und umso besser ist die mikrobiologische Abbauleistung. Obwohl der Abbau von DP keinem ausschließlich mikrobiellen Mechanismus zu unterliegen scheint (Kapitel 5.2.5), ist gerade hier die Abhängigkeit zur Filtrationsgeschwindigkeit festzustellen. Dies könnte auch aus dem verbesserten Umsatz des Phenazons zu DP schon in den oberen Bereichen des Filters resultieren, wodurch das gebildete DP noch eine lange Filterstrecke zu passieren hat. In jedem Fall stellt die Verringerung der Filtrationsgeschwindigkeit ein geeignetes Mittel zur Reduzierung der DP-Konzentration im Reinwasser dar.

Die Ergebnisse von Phenazon/DP lassen sich auch auf das System Propyphenazon/PDP übertragen. Eine verringerte Filtrationsgeschwindigkeit führt also auch zu verringerten Reinwasserkonzentrationen von PDP und würde sich auch auf die AMPH-Konzentration positiv auswirken (Anhang 5.6.2).

5.7 Diskussion der Ergebnisse der polaren Arzneimittelrückstände

Die bisher ermittelten Spurenkonzentrationen von Arzneimittelrückständen im Wasser liegen weit unterhalb ihrer pharmakologischen Wirkschwelle. Über die Wirkung der Arzneimittelrückstände in der Umwelt ist bisher nur unzureichendes Datenmaterial verfügbar. Testsysteme, die nur einzelne Substanzen oder Substanzgruppen betrachten, zeigten zumeist

keinen Effekt auf die untersuchten Organismen. So wurde z. B. keine Wirkung von Oxytetracyclin und Tylosin in den relevanten Konzentrationen auf die Bodenfauna festgestellt (Baguar et al., 2000). Clofibrinsäure, Propanolol, Fluorouracil und Carbamazepin zeigten in Einzeltests ihre Wirksamkeit erst im mg/l-Bereich (Cleuvers, 2002). Hier wurde jedoch in Kombinationsversuchen mit Gemischen aus Carbamazepin und Clofibrinsäure eine weitaus höhere Toxizität festgestellt als man bei Betrachtung der Toxizitäten der Einzelsubstanzen erwarten würde. Das Prinzip der Konzentrations-Additivität sollte für Arzneimittelrückstände generell in Betracht gezogen werden. Dieses besagt, dass Verbindungen auch in Konzentrationen unterhalb ihrer Wirkungsschwelle zur Gesamtoxizität eines Substanzgemisches beitragen können. Bei der Aufnahme von Arzneimittelrückständen über das Trinkwasser gibt es bisher keine Hinweise auf eine humantoxikologische Gefährdung (Christensen, 1998; UBA, 1999; Schmidt, 2003). Dennoch sind allein aus umwelthygienischer Sicht die gefundenen Verbindungen nicht wünschenswert (Schmidt, 2003). Die Vermeidung bzw. Reduzierung des Eintrages in das Trinkwasser sollte deshalb ein zentraler Punkt der Wasserwirtschaft sein. Viele Untersuchungen beschränken sich auf das Vorkommen von Arzneimittelrückständen und endokrin wirksamen Substanzen in verschiedenen Kompartimenten der aquatischen Umwelt (Heberer et al., 2001b; Ternes, 2001c; Bruchet et al., 2002). Kenntnisse über das Verhalten der Arzneimittelrückstände bei der Abwasser-, Oberflächenwasser und Trinkwasseraufbereitung sind deshalb besonders wichtig.

Gerade wenn der Eintrag der Arzneimittelrückstände über das Abwasser in die aquatische Umwelt erfolgt, kommt der kommunalen Abwasserreinigung und deren Wirksamkeit zur Entfernung der anthropogenen Belastung eine besondere Rolle zu. Verbindungen, welche im unbehandelten Abwasser nachweisbar sind und in ähnlichen Konzentrationen mit dem Klarwasser in das Oberflächenwasser gelangen, müssen besonders kritisch betrachtet werden.

Durch geeignete, neue Verfahren der Abwasserbehandlung könnte die Belastung der Oberflächengewässer verringert werden. Wie in den Untersuchungen gezeigt, kann die Membrantechnik (Mikrofiltration) eine verbesserte Entfernung einiger Arzneimittelrückstände bewirken, stellt jedoch keine alleinige Lösung dieses Problems dar. Die vollständige Entfernung kann mit Mikrofiltrationsmembranen nicht erreicht werden. Der Einsatz von Nano- oder Ultrafiltration in der praktischen Anwendung muss in Zukunft noch intensiv untersucht werden (Wintgens et al., 2002, 2003; Gallenkemper et al., 2002; Schäfer et al., 2003).

Obwohl zur Phosphateliminierung konstruiert, bewirkt die OWA Tegel die Abreicherung von Phenazon, Propyphenazon, AAA und FAA. Für diese und weitere Verbindungen wurde die Fähigkeit zum Abbau der Arzneimittelrückstände durch die OWA in Batchansätzen gezeigt. Veränderungen in der Rückführung des Filterrückspülwassers könnten hier eine deutlich verbesserte Entfernung der genannten Arzneimittelrückstände bewirken. Über die Photooxidation von Arzneimitteln in der Umwelt (Oberflächenwasser) ist bisher nur wenig bekannt. Untersuchungen sind gezielt nur auf Einzelsubstanzen (Carbamazepin, Paracetamol, Diclofenac) vorgenommen worden (Buser et al., 1998, Andreozzi et al., 2003a, 2003b). Die Konzentrationen von AAA und FAA im Ablauf der Klärwerke und in den Oberflächen-gewässern lassen auch hier einen photooxidativen Abbau vermuten. Dies sollte in Zukunft näher untersucht werden.

Die Betrachtung der Uferfiltration ist durch die Altlastensituation im untersuchten Gebiet erschwert. Dennoch zeigen die Ergebnisse der GWA, dass schon wenige Meter Bodenpassage den größten Teil der Arzneimittelrückstände zurückhalten. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die Versuche zur Versickerung von mit Phenazonderivaten belastetem Grundwasser in Stolpe. Bis auf AMDOPH werden hier sämtliche polaren Rückstände durch die Bodenpassage effektiv abgereichert. Dies trifft jedoch nur für die derzeitigen Oberflächenwasser-konzentrationen zu. Die in der Vergangenheit vermutlich deutlich höheren Konzentrationen in der Havel führten dagegen zum vermehrten Eintrag der Verbindungen in das Grundwasser.

Die Aufbereitung des Grundwassers zu Trinkwasser durch Belüftung und Schnellfiltration verringert die Konzentrationen der Arzneimittelrückstände ebenfalls sehr effektiv. So wurde ein prozentueller Abbau von Phenazon und Propyphenazon von über 90 % festgestellt. Auch FAA, AAA und AMPH wurden abgereichert. Dahingegen stiegen die Konzentrationen der Metaboliten DP und PDP infolge des Phenazon- und Propyphenazonabbaus an. Besonderes Augenmerk bei der Betrachtung des Abbaus von Arzneimitteln sollte daher immer auf die Bildung von Metaboliten gelegt werden (Adams et al., 2002). So handelt es sich beim AMDOPH um einen persistenten Metaboliten des leicht abzureichernden DMAA.

Die im Reinwasser einiger Havelwasserwerke enthaltenen Arzneimittelrückstände stellen für den Verbraucher nach dem heutigen Kenntnisstand keine Gefahr dar. Trotz lückenhafter toxikologischer Datenbasis, doch auf Grundlage eines Vorschlages des UBA (Dieter et al., 2002; UBA, 2000) zur toxikologisch-regulatorischen Einstufung toxikologisch nur teilweise bewertbarer Substanzen erscheint eine Konzentration von 3 µg/l AMDOPH und DP in Trinkwasser gesundheitlich lebenslang duldbar (Grummt et al., 2001; Grummt et al., 2004).

Für eine Übergangszeit ist zudem ein Wert von 1,0 µg/l Phenazon und Propyphenazon im Trinkwasser einzuhalten (UBA, 1997). Diese Richt- und Grenzwerte werden von allen Havelwasserwerken zum Teil deutlich unterschritten. Eine Gefährdung für den Verbraucher ist bei diesen geringen Befunden somit nicht anzunehmen.

Carbamazepin und AMDOPH zeigen bei allen untersuchten Verfahren ihre hohe Mobilität und Persistenz. Die Konzentrationsschwankungen vor und nach der Wasserbehandlung liegen für diese zwei Verbindungen durchgehend im Bereich der Messunsicherheiten. Die Entfernung von Arzneimittelrückständen, unter anderem auch Carbamazepin, bis unter die Nachweisgrenzen gelang in Testsystemen mittels Aktivkohlefiltration, Umkehrosmose und Oxidationsschritten mit Hypochlorid oder Ozon (Heberer et al., 2002b; Adams et al., 2002; Drewes et al., 2002). Inwieweit diese kostenintensiven Verfahren zur vollständigen Entfernung der toxikologisch scheinbar unbedenklichen Arzneimittelrückstände aus dem Wasser notwendig sind, wird in Zukunft noch geklärt werden müssen.

6 Ergebnisse der estrogenen Steroide

Neben der intensiven Betrachtung des Verhaltens von Estradiol, Estron und Ethinylestradiol während der Abwasserbehandlung im KW Ruhleben und durch Membranbioreaktoren (Kapitel 6.2) wurden Einzelbeprobungen von insgesamt fünf Berliner Klärwerken vorgenommen, um einen Überblick über die Konzentrationsverhältnisse in den KW Ruhleben, Schönerlinde, Stahnsdorf, Waßmannsdorf und Münchehofe zu erlangen. Es wurden jeweils korrelierende 24 h-Mischproben der Zu- und Abläufe untersucht. In der OWA Tegel wurde eine Entfernung der estrogenen Steroide durch Sorption und biologischen Abbau vermutet, wo durch Fällung/Flockung die Phosphatkonzentration des Klarwassers Schönerlinde verringert wird. Zur Überprüfung einer möglichen Reinigungsleistung der OWA in Bezug auf die Estrogene wurden unfiltrierte Mischproben vom Zu- und Ablauf der Anlage beprobt. Die Wirksamkeit der natürlichen und künstlichen Grundwasseranreicherung zur Entfernung der estrogenen Steroide wurde in Tegel sowohl an der GWA als auch an der Transekte überprüft. Stichprobenartige Einzeluntersuchungen zeigten, dass in den tiefen und weit vom Oberflächengewässer entfernten Messstellen keine estrogenen Steroide nachweisbar sind. Deshalb wurden die flachen Messstellen in unmittelbarer Nähe zum See/Anreicherungsbecken intensiv untersucht.

6.1 Klärwerke in Berlin und Umland

Alle drei endokrin wirksamen Verbindungen wurden im ng/l-Bereich im Rohabwasser gefunden (Abbildungen 97 bis 99). Die Estronkonzentrationen sind mit Werten bis über 200 ng/l am höchsten, Estradiol ist bis zu 45 ng/l enthalten und die Ethinylestradiolkonzentration beträgt bis zu 9 ng/l. Während der Abwasserbehandlung werden die natürlichen Estrogene zu über 90 % aus dem Abwasser entfernt. Die Verminderung der Ethinylestradiolkonzentration unterliegt hier scheinbar anderen Mechanismen und liegt im Bereich von 60 bis 90 %. In Batchversuchen früherer Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Ethinylestradiol nicht oder nur langsam mit Klärschlamm abgebaut wird (Ternes et al., 1999b; Weber et al., 2001; Andersen et al., 2003). Alle Ablaufkonzentrationen von Estradiol und Ethinylestradiol liegen unter 2 ng/l, während die Estronkonzentration im Klarwasser bis zu 12 ng/l beträgt (Waßmannsdorf). Die intensiven Untersuchungen am Standort Ruhleben zeigen, dass die Konzentrationen der Estrogene im kommunalen Abwasser starken Schwankungen unterliegen (Kapitel 6.2). Mit Ausnahme des KW Ruhleben wurde nur je eine Bestimmung der weiteren Klärwerke vorgenommen, genaue

Aussagen zur prozentualen Entfernung der Steroide während der Abwasserklärung sind somit nicht möglich. Die hier durchgeführte Untersuchung sollte lediglich einen groben Überblick über die Konzentrationsverhältnisse ermöglichen.

Die ermittelten Ethinylestradiolkonzentrationen in den Abläufen der Berliner Klärwerke (bis zu 1 ng/l) könnten nach Verdünnung des Klarwassers in den entsprechenden Vorflutern noch eine endokrine Wirkung auf aquatische Organismen im Oberflächenwasser ausüben. Dies wird durch die besonders geringe Wirkschwelle (ab 0,1 ng/l) dieses synthetischen Estrogens möglich (Routledge et al., 1998; Purdom et al., 1994). Obwohl das estrogenes Potential von Estron um einiges geringer ist, kann die um den Faktor 5 bis 10 erhöhte Konzentration dieses natürlichen Estradiolmetaboliten in der aquatischen Umwelt ebenso eine Wirkung auf im Wasser lebende Organismen ausüben. Letztlich ist eine Bewertung der geringen Estrogenkonzentrationen in der Umwelt schwierig, da man sich im Bereich der analytischen Nachweisgrenzen befindet. Zudem ist noch Forschungsbedarf im Bereich der Langzeitwirkung dieser Substanzen auf die aquatische Umwelt notwendig, um das Gefährdungspotential abschließend zu beurteilen. Des weiteren ist es auf Grund der höheren Konzentrationen der natürlichen Estrogene schwierig abzuschätzen, ob die höchste Gefährdung von den synthetischen Estrogenen ausgeht.

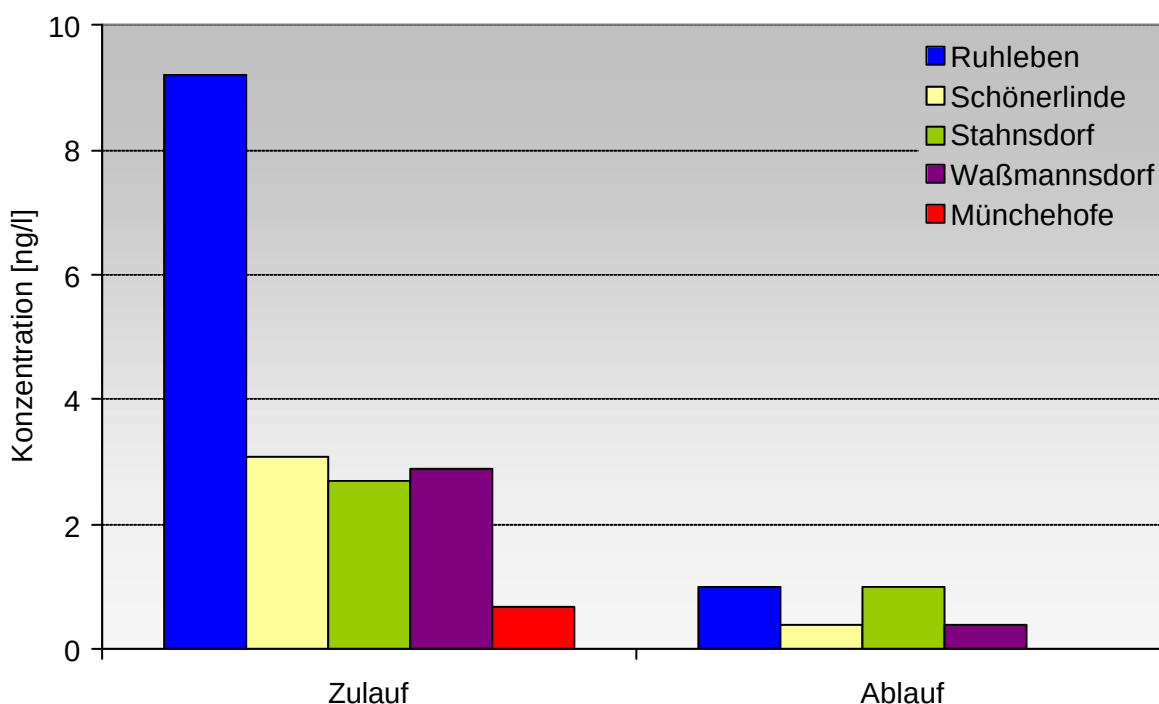


Abb. 97 Ethinylestradiolkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003

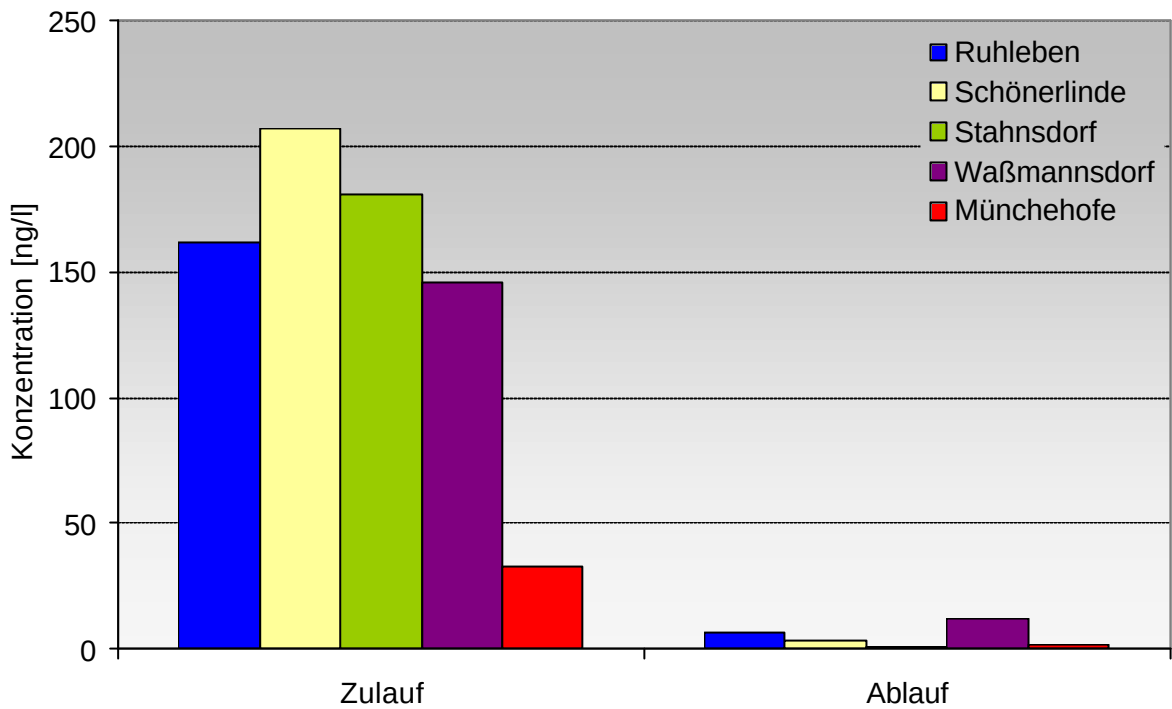


Abb. 98 Estronkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003

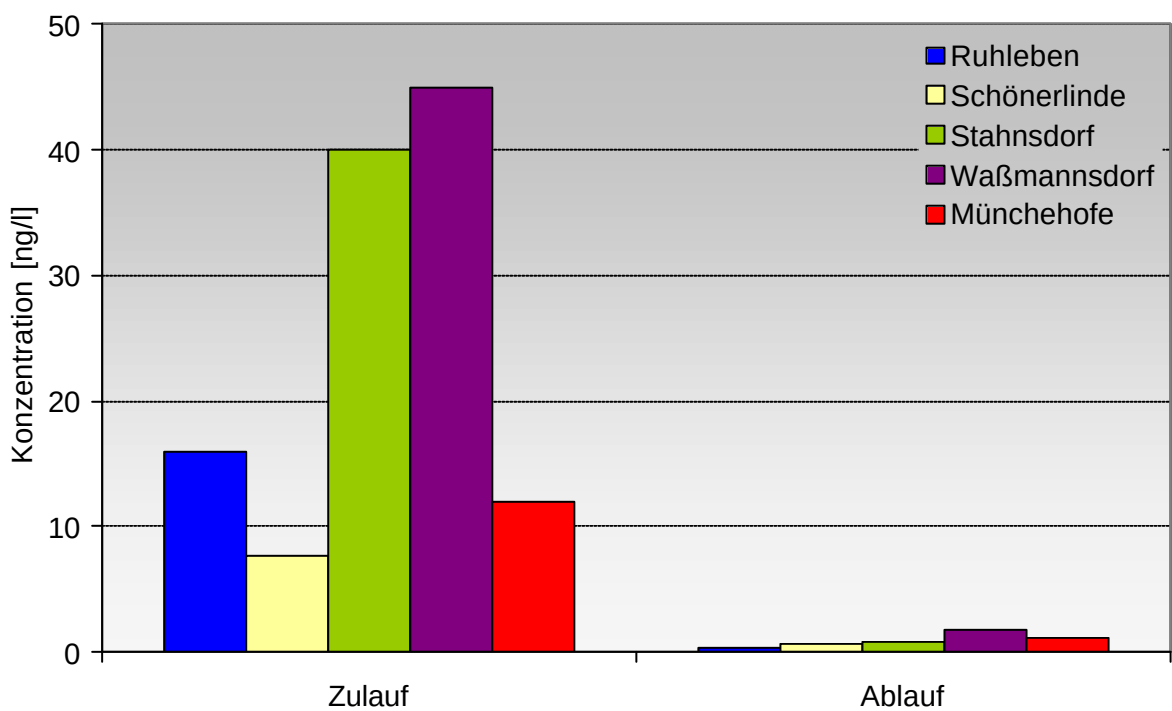


Abb. 99 Estradiolkonzentration von behandeltem und unbehandeltem Abwasser in fünf Berliner Klärwerken; jeweils Einzelbestimmungen von 24 h-Mischproben; 01.06.-28.06.2003

6.2 Membranbelebungsanlage

Die natürlichen Follikelhormone Estradiol und Estron sowie das in oralen Kontrazeptiva eingesetzte synthetische Ethinylestradiol wurden in allen Zulaufproben detektiert. Da die ermittelten Zulaufkonzentrationen zum Teil stark schwankten, empfahl es sich hier besonders, Mittelwerte aus einer Vielzahl von Beprobungen zu bilden. Trotz teilweise erheblicher Differenzen in den Ausgangskonzentrationen (relative Standardabweichungen für alle Estrogene im Zulauf von 50 bis 75 %) wurden nur geringe Schwankungen im prozentualen Rückhalt der Verbindungen festgestellt.

Die Zulaufkonzentration des Estrons war am höchsten und betrug im Mittel 150 ng/l, während Estradiol- und Ethinylestradiolkonzentrationen von 18 ng/l bzw. 9 ng/l ermittelt wurden (n=72; Abbildung 100). Für alle drei Steroide wurde ein großer Rückhalt im Abwasserreinigungsprozess ermittelt. Im Klärwerk wurden Ethinylestradiol zu 78 % und die natürlichen Estrogene bis über 90 % verringert (Tabelle 20).

Die Entfernung des generell in der höchsten Konzentration gefundenen Estrons betrug in beiden Membranbelebungsanlagen bis zu 99% und Estradiol konnte nur in etwa 20 % der untersuchten Permeaten oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,4 ng/L gefunden werden. Das ökotoxikologisch relevanteste Steroid Ethinylestradiol wurde von den Pilotanlagen zu mehr als 88 % entfernt.

Die Verminderung der Steroide in den Membranbelebungsanlagen ist signifikant höher als durch das konventionelle Klärwerk. Deutliche Unterschiede im Rückhalt der estrogenen Steroide zwischen PP1 und PP2 konnten nicht festgestellt werden. Es zeigte sich, dass die Membranbelebungsanlagen den Anstieg der Ethinylestradiolkonzentration (März/April 2003) besser bewältigten als das konventionelle Klärwerk (Abbildung 100). Sämtliche Ergebnisse in Tabellenform sind im Anhang 5.3.2 und die statistische Darstellung als Boxplots im Anhang 6.2 gegeben.

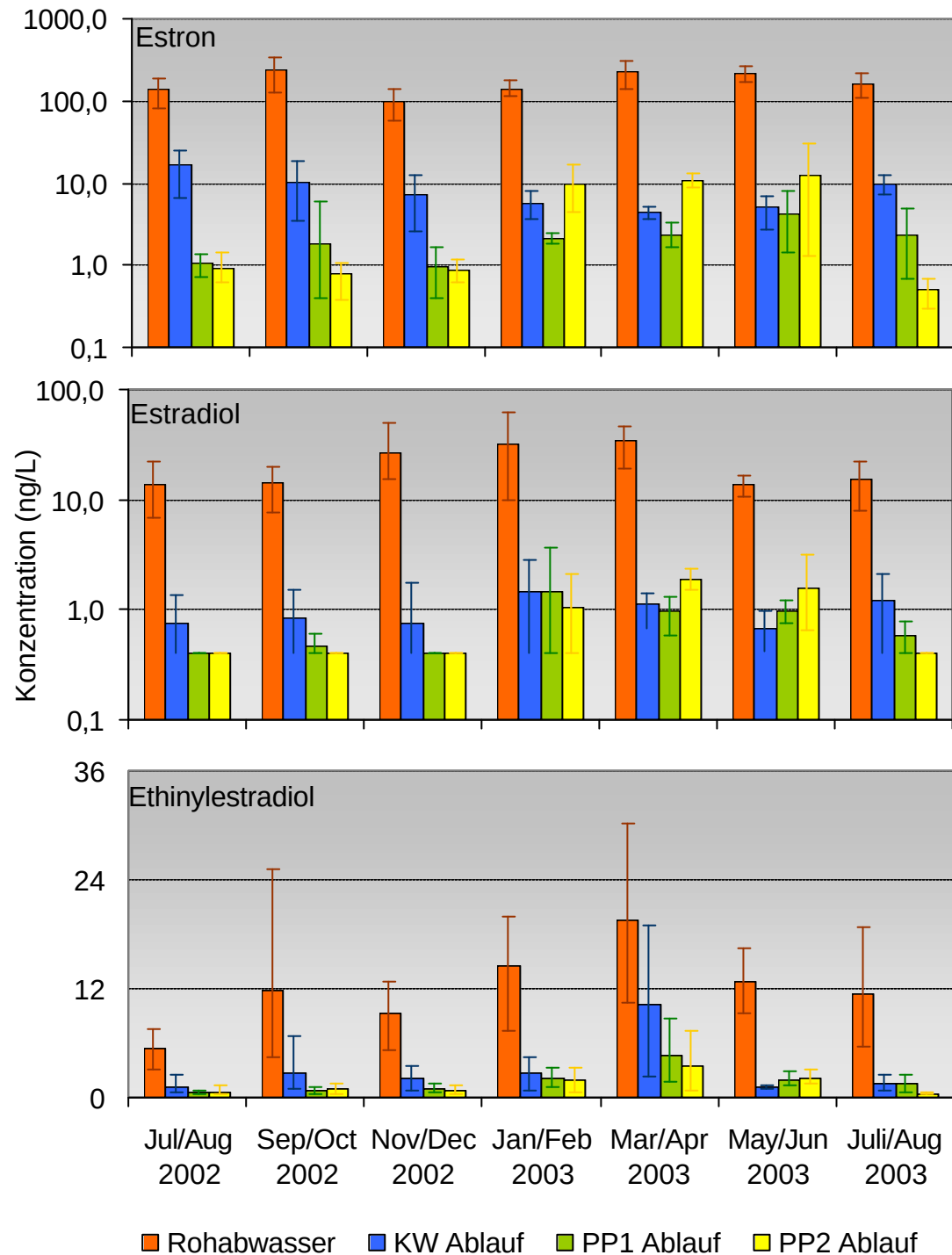


Abb. 100 Mittlere Konzentrationen von Estron (logarithmisch), 17 β -Estradiol (logarithmisch) und 17 α -Ethinylestradiol im Zulauf (Rohzulauf) und Ablauf (KW Ablauf) des Klärwerks sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); n=7-14

Tabelle 20 Entfernung der estrogenen Steroide durch die Abwasserbehandlung in Ruhleben und mittels Membranbelebungsanlagen

Verbindung	Mittlere Entfernung [%]		
	<i>PP2</i>	<i>PP1</i>	<i>KW Ruhleben</i>
Estron	98	99	94
Estradiol^a	> 96 ^a	> 95 ^a	> 94 ^a
Ethinylestradiol	> 89 ^a	> 88 ^a	78

^a Einzelwerte im Ablauf <LOQ wurden zur Berechnung der Entfernung auf die Bestimmungsgrenze bezogen

Die hier untersuchten organischen Spurenstoffe konnten durch die Membranbelebungsanlagen etwas besser entfernt werden als durch die konventionelle Abwasserbehandlung. Der verbesserte Rückhalt der estrogenen Steroide über den gesamten Untersuchungszeitraum führt letztlich jedoch nur zu geringen Unterschieden in den Ablaufkonzentrationen, da schon der konventionelle Prozess die natürlichen Estrogene zu über 90 % und Ethinylestradiol zu etwa 80 % zurückhält. Einen verbesserten Rückhalt unpolarer Kontaminanten durch membrangestützte Verfahren zur Abwasserreinigung stellten auch schon Li et al. (2001) fest.

Auf Grund großer Schwankungen in den Konzentrationen unbehandelten Abwassers, auch in Tagesmischproben, können Einzelbeprobungen von Abwasser lediglich die Abschätzung des Konzentrationsbereiches ermöglichen. So erkannten auch Hegemann et al (2002), dass die Bewertung der Eliminierung von Estrogenen in Kläranlagen mit nur maximal sechs Beprobungen schwierig ist und offene Fragen zurücklässt. Der Einsatz von Nanofiltrationsmembranen führt zu Abreicherungen der estrogenen Steroide zwischen 40 und 99 % (Weber et al., 2003b). Eine zusätzliche Maßnahme zur Entfernung von Estron könnte die Ozonierung des Klarwassers darstellen. Hier kann die Konzentration von 15 auf 3 ng/l gesenkt werden (Ternes et al., 2003). Die Ozonierung von Abwasser muss jedoch in Bezug auf die mögliche Bildung von Metaboliten, wie reaktive Epoxide, intensiv untersucht werden. Zudem wurden die Auswirkungen auf höhermolekulare Wasserinhaltsstoffe (z. B. Huminstoffe) in bisherigen Untersuchungen zu wenig betrachtet.

6.3 Oberflächenwasseraufbereitung Tegel

Estradiol und Ethinylestradiol konnten nur in wenigen der untersuchten Proben nachgewiesen werden, Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze ergaben sich jedoch nicht. Estron wurde in den fünf untersuchten Zu- und Ablaufproben mit mittleren Konzentrationen von 0,86 sowie 0,16 ng/l bestimmt. Es ergibt sich eine Entfernung von etwa 80 % für diese Verbindung. Auf Grund der geringen Konzentrationen im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenzen, der Schwankungen in den Zulaufkonzentrationen und der geringen Probenzahl ist dieser Wert jedoch nur eine grobe Annäherung. Die strukturelle Ähnlichkeit von Estradiol und Ethinylestradiol lassen eine ähnliche Entfernung vermuten, obwohl diese angesichts der äußerst geringen Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen nicht ermittelt werden konnte.

Tabelle 21 Konzentrationen der estrogenen Steroide im Zu- und Ablauf der OWA-Tegel; 12.07.-16.08.02; n=5

Verbindung	LOQ	Zulauf der OWA		Ablauf der OWA		Entfernung
		n >	mittlere	n >	mittlere	
		LOQ	Konzentration	LOQ	Konzentration	
	[ng/l]		[ng/l]		[ng/l]	[%]
Estrone	0,1	5	0,86 ± 0,17 ^a	5	0,16 ± 0,05	~80%
17β-Estradiol	0,2	0	-	0	-	-
17α-Ethinylestradiol	0,2	0	-	0	-	-

^a relative Standardabweichung

6.4 Uferfiltration und Grundwasseranreicherung

Im Wasser des Tegeler Sees wurde nur Estron, in mittleren Konzentrationen von 1,1 ng/l, oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Die Zulaufkonzentration des Sickerbeckens beträgt dementsprechend ebenfalls etwa 1 ng/l Estron. Estradiol und Ethinylestradiol wurden im Oberflächenwasser nur vereinzelt nachgewiesen, jedoch nie oberhalb von 0,2 ng/l. In der Messstelle TEG365 wurde eine mittlere Estronkonzentration im Bereich der analytischen Nachweisgrenze von 0,1 ng/l ermittelt (Tabelle 22). Diese Messstelle in unmittelbarer Nähe zum Sickerbecken 3 der GWA in Tegel (Anhang 6.4) enthielt somit eine um etwa eine Zehnerpotenz verringerte Estronkonzentration im Vergleich zum Oberflächenwasser. Alle anderen Messstellen, sowohl der GWA als auch der Tansekte am Tegeler See enthielten keine nachweisbaren Mengen der Estrogene. Obwohl auf Grund der geringen Konzentrationen nicht messbar, lässt die strukturelle Ähnlichkeit von Estradiol und Ethinylestradiol ein ähnliches Verhalten wie Estron während der Bodenpassage vermuten.

Tabelle 22 Mittlere Estrogenkonzentrationen der Transekte Tegeler See und der GWA in Tegel; n=2-4; alle Werte in [ng/l]

Messstelle	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
<i>GWA Tegel</i>			
Zulauf Becken	0,9	n.n. - < 0,2 ^a	n.n. - < 0,2 ^a
TEG365	0,1	n.n.	n.n.
TEG366	n.n.	n.n.	n.n.
TEG367	n.n.	n.n.	n.n.
TEG247	n.n.	n.n.	n.n.
Wasserwerksbrunnen 20	n.n.	n.n.	n.n.
<i>Transekte am Tegeler See</i>			
Oberflächenwasser	1,1	n.n. - < 0,2 ^a	n.n. – 0,2 ^a
3311	n.n.	n.n.	n.n.
3310	n.n.	n.n.	n.n.
3301	n.n.	n.n.	n.n.

^a Bestimmungsgrenze

n.n. = nicht nachweisbar

7 Zusammenfassung

Der Eintrag von Produktionsabwässern der pharmazeutischen Industrie in die Havel führte nach Infiltration zu einer partiellen Grundwasserkontamination in Bereichen einiger Berliner Wasserwerke. So wurden die Pharmaka Phenazon, Propyphenazon und Dimethylaminophenazon (DMAA) in einigen Wasserwerksbrunnen bis in den µg/l-Bereich detektiert. Das Verhalten dieser Arzneimittel bei verschiedenen Wasseraufbereitungsverfahren und insbesondere das Auftreten möglicher Metaboliten wurde in der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht. Die Identifizierung von Abbauprodukten und die anschließende Entwicklung einer empfindlichen und selektiven analytischen Methode zur Bestimmung der Arzneimittel und deren Metaboliten standen hier im Vordergrund. Es wurden insgesamt sechs für die Trinkwasseraufbereitung relevante Metaboliten der Arzneimittel mit Phenazongrundgerüst identifiziert. Während Dimethylpyrazolon (DP) und iso-Propyldimethylpyrazolon (PDP) ausschließlich auf den mikrobiellen Abbau von Phenazon und Propyphenazon zurückzuführen sind, wurden Formylaminoantipyrin (FAA), Acetylaminoantipyrin (AAA), 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid (AMDOPH) und 1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid (AMPH) als Metaboliten des DMAA identifiziert. Die Analysenmethode basiert auf der Festphasenextraktion der Analyten aus den Wasserproben nach in situ Derivatisierung der äußerst polaren Metaboliten DP und PDP. Der Nachweis erfolgt mittels Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MSMS) über die Aufzeichnung von ausgewählten Massenübergängen.

Der heutige Einsatz der Pyrazolone Phenazon, Propyphenazon und Metamizol in Arzneimittelpräparaten führt zum Auftreten sämtlicher in dieser Methode untersuchten Verbindungen im kommunalen Abwasser Berlins, mit Ausnahme des nicht mehr zugelassenen DMAA. Diese Gruppe von Substanzen eignet sich deshalb besonders zur Untersuchung des Verhaltens von polaren Arzneimittelrückständen bei verschiedensten Wasserbehandlungsschritten und -techniken. Letztlich wurde das Verhalten während der konventionellen biologischen und der membrangestützten Abwasserbehandlung, der Oberflächenwasseraufbereitung, der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung sowie der Trinkwasseraufbereitung untersucht. Die Sorption dieser Verbindungen an Klärschlamm, Boden oder Filtermaterial der Wasserwerksfilter konnte ausgeschlossen werden.

Während Phenazon, Propyphenazon, FAA und AAA durch alle Prozesse abgereichert wurden, zeigte sich die Persistenz von AMDOPH und dem ebenfalls untersuchten

antiepileptischen Wirkstoff Carbamazepin. Das Verhalten von DP und PDP lässt sich auf Grund ihrer Entstehung aus dem Abbau von Phenazon und Propyphenazon nicht losgelöst von diesen betrachten.

Der Vergleich der konventionellen Abwasserbehandlung mit Membranbioreaktoren zeigte, dass beide Techniken eine Abreicherung der meisten Pyrazolone bewirkte, wobei die membrangestützten Bioreaktoren eine geringfügig bessere Entfernung erreichten. Die Oberflächenwasseraufbereitungsanlage (OWA) in Tegel verringert ebenfalls die Konzentrationen der meisten untersuchten Arzneimittelrückstände. Der aus dem Phenazonabbau resultierende Metabolit DP zeichnete sich dabei durch einen Konzentrationsanstieg aus. Die Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung von abwasserbelastetem Oberflächenwasser ist zur effektiven Entfernung von Phenazon, Propyphenazon, FAA und AAA geeignet. Dies trifft zumindest bei den heute auftretenden Konzentrationen von unterhalb 1 µg/l zu. Die partielle Kontamination von Grundwasser in Havelnähe zeigt, dass diese Verbindungen bei höheren Oberflächenwasserkonzentrationen, wie sie in vergangenen Jahrzehnten vermutlich auftraten, eingetragen werden. Die deshalb in einigen Wasserwerksbrunnen aufzufindenden Substanzen Phenazon, Propyphenazon, DMAA, FAA und AAA werden durch die Rohwasserfiltration zur Trinkwasserproduktion bis zu über 90 % abgereichert. Hierbei werden jedoch weitere Metaboliten wie DP und PDP gebildet, welche ihrerseits ebenfalls weiter abgebaut werden.

Es konnte festgestellt werden, dass sämtliche Verfahren zur Wasseraufbereitung einen großen Teil der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände entfernen. Dennoch werden Carbamazepin und AMDOPH von all diesen Anlagen nicht oder nur geringfügig abgereichert. Die Entfernung dieser persistenten und mobilen Verbindungen könnte durch weitergehende Verfahren wie z. B. Umkehrosmose oder Ozonierung erreicht werden. Inwieweit die nach heutigem Kenntnisstand toxikologisch nicht relevanten Konzentrationen solcher Rückstände durch äußerst kostenintensive Anlagen gesenkt werden müssen, ist derzeit Kernpunkt vieler kontroverser Diskussionen. Die vereinzelt im Trinkwasser auftretenden Arzneimittelrückstände liegen laut Gutachten des Umweltbundesamtes unterhalb der im Trinkwasser gesundheitlich lebenslang duldbaren Konzentrationen.

Die Entwicklung einer selektiven und besonders sensitiven analytischen Methode zur Bestimmung der natürlichen estrogenen Steroide 17β-Estradiol und Estron sowie des synthetischen 17α-Ethinylestradiol stellte einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die Bestimmung der toxikologisch besonders relevanten Estrogene ist in Grund-,

Trink-, Oberflächen- und Abwasser bis deutlich unter 1 ng/l möglich. Dies ermöglicht das Erfassen der endokrin wirksamen Verbindungen bis zu ihrer ökotoxikologischen Wirkschwelle von bis zu 0,1 ng/l.

Alle drei Steroidhormone konnten im kommunalen Abwasser nachgewiesen werden. Durch die Abwasserbehandlung werden die natürlichen Estrogene zu über 90 % und Ethinylestradiol zu etwa 80 % entfernt. Die untersuchten Membranbelebungsanlagen zeichneten sich durch einen noch besseren Rückhalt aus. Im Berliner Oberflächenwasser kann nur Estron regelmäßig oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/l detektiert werden. Estradiol und Ethinylestradiol treten hier nur vereinzelt auf. Durch die OWA Tegel wird Estron zu etwa 80 % abgereichert. Die Uferfiltration führt schon nach wenigen Metern Bodenpassage zu einer Entfernung des Estrons bis unter die Nachweisgrenze.

8 Literatur

Abbas, B., Linke, I., Kratz, W., **2000**, *Erhebung von Arzneimittelwirkstoffe in Brandenburg* : in Brandenburgisches Symposium zur bodenschutzbezogenen Forschung, Tagungsbericht vom 22. Juni 2000, Landesumweltamt Brandenburg, 72-78.

Adam C., Kraume M., Gnirss R. and Lesjean B. **2002**, *Membrane bioreactor configurations for enhanced biological phosphorous removal*, IWA 5th “ Membranes in drinking and industrial water production (MDIW) ” Mülheim/Ruhr, Germany, 22-26. September, 2002.

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

Adam C., Kraume M., Gnirss R., Lesjean B. **2003**, *Die Kombination der biologischen P-Elimination mit der Simultanfällung im Membranbelebungsverfahren*. Tagungsband zur 5. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, P 11, 30. September- 1. Oktober, 2003.

Adler, P. Steger-Hartmann, T. Kalbfuss, W. **2001**, Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumes. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29, 227-241.

Al-Ahmed, A., Daschner, F.D., Kümmerer, K., **1999**, Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Bacteria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37, 158-163.

AMG (Arzneimittelgesetz), **2000**, *Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln*, Bundesgesetzblatt I S. 1002, in Kraft getreten am 12.07.2001.

Amtsblatt der EG, **2002**, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 17.08.2002, *Entscheidung der Kommission vom 12.08.2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG es Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen*, Aktenzeichen K(2002) 3044

Andersen, H. Siegrist, H. Halling-Sørensen, B. Ternes, T.A. **2003**, Fate of Estrogens in a Municipal Sewage treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4021-4026.

Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., **2003a**, Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation. *Water Research* 37, 993-1004.

Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., **2003b**, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.

ARGE, **2003**, *Arzneistoffe in Elbe und Saale*, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, März 2003.

Ariese, F., Ernst, W., Sijm, D., **2001**, Natural and synthetic organic compounds in the environment-a symposium report, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 10(3), 65-80.

ATV Regelwerk, **1995**, Merkblatt A203: Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung.

ATV-DVWK Fachausschuss, **2000**, KA-7; KA-Abwasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, Jahrgang 47; Nr. 10; 1547-1553.

Baguar, A., Jensen, J., Krogh, P., **2000**, Effect of the antibiotic oxatetracyclin and tylosin on soil fauna. *Chemosphere* 40, 751-757.

Baronti, C.; Curini, R.; D'Ascenzo, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A.; Saperi, R. **2000**, Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, *Environ. Sci. Technol.* 34(24), 5059-5066.

Barthe L., Sperandio M., Thornton Ch. und Paul E. **2002**, *Enquête et étude sur les traitements de déphosphatation en France: estimation de la surproduction de boues et des coûts associés*, TSM, n°4 – avril **2002** – 97^ey.

Bärthel, H., **1997**, *Wasser für Berlin : Die Geschichte der Wasserversorgung*, [Hrsg.: Berliner Wasserbetriebe], Verlag für Bauwesen Berlin.

Belfroid, A. C. Van der Host, A. Vethaak, A. D. Schäfer, A. J. Rijs, G. B. Wegner, J. Cofino, W. P. **1999**, Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands, *Sci. Total Environ.* 225, 101-108.

Beyer, K.-H., **1981**, Metabolism of pyrazolone derivatives. *DAZ* 121, (35), 1868-1871.

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

BGW (Bundesverband der Deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e.V) **1996**, Entwicklung der öffentlichen Wasserversorgung 1990-1995, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn.

Bolz, U., Kuch, B., Metzger, J., Körner, W., **2002**, Input/output balance of total estrogenic activity of sewage treatment plants with different technical equipment applying a bioassay, *Vom Wasser* 98, 81-90.

Borchert, H., Schuster, S., Pfeifer, S., **1983**, Metabolische Wechselwirkungen von Propyphenazon. *Pharmazie* 38, 48-50.

Böttcher, J., Bässmann, H., Schüppel, R., **1982**, Quantitation and urinary pattern of 4,4'-dihydroxyantipyrine, 4-hydroxyantipyrine and 3-hydroxymethylantipyrine, as the main metabolites of antipyrine in man and rat. *J. Pharm. Pharmacol.* 34, 168-175.

Böttcher, J., Bässmann, H., Schüppel, R., **1984**, Quantitation of norantipyrine sulfate and norantipyrine glucuronide as major metabolites of antipyrine in man and rat. *J. Pharm. Pharmacol.* 36, 391-398.

Bouwer, H., **2000**, Integrated water management: emerging issues and challenges. *Agricultural Water Management* 45, 217-228.

Boxall, A., Fogg, L., Blackwell, P., Kay, P., Pemberton, E., Croxford, A., **2004**, Veterinary medicines in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 180, 1-91.

BPI (Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V.) **1997**, *Fachinformation zu Tegretal[®] 200*, Fachinfo Service, Postfach 1255, 88322 Aulendorf.

BPI (Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V.) **2001**, *Fachinformation zu Novaminsulfon-ratiophamr*, Fachinfo Service, Postfach 1255, 88322 Aulendorf.

Brauch, H.J., Sacher, F., Denecke, E., Tacke, T. **2000**, Wirksamkeit der Uferfiltration für die Entfernung von polaren organischen Spurenstoffen. *Wasser Abwasser* 14, 226-234.

British Standard 5606, **1990**, *Recommendations for citing and referencing published material*. 2nd ed. B.S.I. (Talbot Campus Library & Learning Centre – 028.7 BRI).

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

Budzikiewicz, H., **1980**, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim,

Buser, H., Poiger, T., Müller, M., **1998**, Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3449-3456.

BWB (Berliner Wasserbetriebe), **1996**, internes Papier.

BWB (Berliner Wasserbetriebe), **1999**, persönliche Mitteilung von Otto, M.

BWB (Berliner Wasserbetriebe), **2000**, persönliche Mitteilung, Berliner Wasserbetriebe, Abteilung Laboratorien, Analysenergebnisse 1999/2000.

BWB (Berliner Wasserbetriebe) **2002**, Die Abwasserentsorgung Berlins [online], im Internet unter: www.bwb.de/d/pgs/abwasser/abwasser_berlin.html; letzter Zugriff am 21.12.2003.

BWB (Berliner Wasserbetriebe) **2004**, Die Abwasserentsorgung Berlins [online], im Internet unter: aus http://www.bwb.de/deutsch/abwasser/owa/owa_tegel.html; letzter Zugriff am 18.02.2004.

Carretero, I., Vadillo, M., Laserna, J.J., **1995**, Determination of antipyrine metabolites in human plasma by solid-phase extraction and micellar liquid chromatography. *Analyst* 120, 1729-1732.

Choi, B.K., Hercules, D.M., Gusev, A.I., **2001**, LC-MS/MS signal suppression effects in the analysis of pesticides in complex environmental matrices. *Fresenius J. Anal. Chem.* 369, 370-377.

Christensen, F.M., **1998**, Pharmaceuticals in the Environment-A Human Risk? *Reg. Toxicol. Pharmacol.* 28, 212-221.

Christian, T.; Schneider, R.L., Färber, H.A.; Skutlarek, D.; Meyer, M.T.; Goldbach, H.E. **2003**, Determination of Antibiotic residues in Manure, Soil, and Surface Waters. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 1, 36-44.

Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., **2004**, Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38, 947-954.

Cleuvers, M., **2002**, Aquatische Ökotoxikologie ausgewählter Arzneimittel. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 14 (2), 85-89.

Cohen, O., Zylber-Katz, E., Caraco, Y., Granit, L., Levy, M., **1998**, Cerebrospinal fluid and plasma concentrations of dipyrone metabolites after a single oral dose of dipyrone. *Eur. J. Clin. Pharmacol.* 54, 549-553.

Czekalla, C. **1997**, *Biofilmprozesse in Schnellfilteranlagen der Grundwasseraufbereitung als Beitrag zur Vermeidung von Biofilmproblemen bei der Wasserverteilung*, Skript zur DVGW-Informationsveranstaltung „Biofilme in Trinkwasser-verteilungssystemen“, Berlin, 1997.

Daughton, C.G.; Ternes, T.A. **1999**, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907-938.

Desbrow, C. Routledge, E. J. Brighty, C. G. Sumpter, J. P. Waldock, M. **1998**, Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1549-1558.

Dieter, H., Grohmann, A., **2002**, Gesundheitliche Bewertung von Stoffen im Trinkwasser bei zeitlich begrenzter Grenzwertüberschreitung; in Grohmann, A., Hässelbarth, U., Schwerdtfeger, W., *Die Trinkwasserverordnung*, 4.Auflage, 2003, Erich Schmidt Verlag.

DIN 2000, **2000**, Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen.

Drensla, K. **2003**, Chemische Membranreinigung – Notwendigkeit und Verfahren; ATV-DVWK-Membrantage, Bonn.

Drewes, J., Heberer, T., Reddersen, K, **2002**, Removal of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment, advanced membrane treatment and soil-aquifer treatment. *Water Science and Technology* 46, 73-80.

Drewes, J., Reinhard, M., Fox, P., **2003**, Comparing microfiltration-reverse osmosis and soil-aquifer treatment for indirect potable reuse of water. *Water Research* 37, 3612-3621.

Duchstein, H., Ruch-Zaske, G., Holzmann, G., Wollenberg, E., Weber, H., **1988**, Die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 4-Amino-3-pyrazolin-5-onen; *Arch. Pharm., Weinheim*, 321, 25-27.

DVGW-Arbeitsblatt W 210, **1983**. *Filtration in der Wasseraufbereitung*. Teil 1: Grundlagen.

DVGW-Arbeitsblatt W 211, **1987**. *Filtration in der Wasseraufbereitung*. Teil 2: Planung und Betrieb von Filteranlagen.

DVGW-Arbeitsblatt W 226, **1990**, Sauerstoff in der Wasseraufbereitung.

DVGW-Arbeitsblatt W 213-2, **2000**, *Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung*. Teil 2: Beurteilung und Anwendung von gekörntem Filtermaterial.

Eiceman, G., Hill, H., Gardea-Torresdey, J., **2000**, Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 72, 137R-144R.

Eichelbaum, M., Ochs, H.R., Roberts, G., Somogyi, A., **1982**, Pharmacokinetics and metabolism of antipyrine (phenazone) after intravenous and oral administration. *Arzneim.-Forsch.* 32, 575-578.

Eljarrat, E., Barcelo, D., **2003**, Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 655-665.

Elsenhans, K. (**1996**). *Filtration*. Buchbeitrag für die DVGW-Intensivschulung „Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure“, Bad Kissingen.

Epilepsie-Netz, **2004**, Epilepsie-Netz, [online], im Internet unter : http://www.epilepsie-netz.de/88/Epilepsie_kompakt/Antikonvulsiva/Substanzen/Carbamazepin.htm; letzter Zugriff 22.02.2004.

Faber, K., Kowalski, B. **1997**, Improved estimation of the limit of detection in multivariate calibration. *Fresenius J Anal Chem*, 357; 789-795.

Fatoki, O.S., Awofolu, R.O., **2003**, Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection. *J of Chrom A*, 983, 225-236.

-
- Ferguson, P. L. Iden, C. R. McElroy, E. A. Brownawell, B. J. **2001**, Determination of steroid estrogens in wastewater by immunoaffinity extraction coupled with HPLC-electrospray-MS. *Anal. Chem.* 73, 3890-3895.
- Filipov E., Schwarze Scharfenberg, B., Pakert, M., Kunst, S. **2002**, *Batch-Versuche zum aeroben und anaeroben Abbau- und Adsorptionsverhalten von natürlichen und synthetischen Estrogenen*, Tagungsband: Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm; Dresden, 2002.
- Firk, W. **1992**, *Flockungsfiltration*; Ber. Abwassertechnik; 41; S.487-498.
- Forth, W., Henschler, D., Rummel, W., Starke, K., **1996**, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie* ; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 206.
- Forth, W., Henschler, D., Rummel, W., **2001**, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*. Urban & Fischer Verlag, München, Jena, 8. Auflage.
- Friedrich, H., Ries, T., **2003**, „*Umweltpolitische Bedingungen für den Einsatz der Membrantechnik im Bereich der Abwasserreinigung*“, in Melin, T.; Dohmann, M.: *Membrantechnik*; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.
- Frimmel, F. **1999**, *Wasser und Gewässer*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; Berlin.
- Fröhner, C., Oltmanns, O., Linges, F., **1970**, Isolation and characterization of bacteria, growing on pyrazon. *Arch. Mikrobiol.* 74, 82-89.
- Gallenkemper, M., Wintgens, Th., Melin, Th., **2002**, *Einsatz von Membrantechnik zur Eliminierung endokrin wirksamer Substanzen aus Wasser*, in Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 23, 136-145.
- Gans, O., Sattelberger, R., Scharf, S., **2002**, Analysis of selected pharmaceuticals in in- and effluents of municipal sewage treatment plants in Austria. *Vom Wasser* 98, 165-176.
- Geiß, S., Einax, J.W., **2001**, Comparison of detection limits in environmental analysis - is it possible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification. *Fresenius J Anal Chem*, 370, 673-678.

Gnirss, R. Lesjean, B. Adam, C. Buisson H., **2002**, *Cost effective and advanced phosphorus removal in membrane bioreactors for a decentralized wastewater technology*, IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia, 2002, Apr. 7-12.

Gnirss R., Lesjean B., Buisson H., Adam C., Kraume M. **2003a**, *Enhanced biological phosphorus removal with post-denitrification in membrane bioreactor*. AWWA 2003, Atlanta.

Gnirss R., Lesjean B., Buisson H., **2003b**, IMF-Immersed Membrane Filtration: *Cost-effective biological treatment in membrane bioreactor for decentralised areas*, Wasser Berlin 2003, Berlin, Germany, 7-11 April 2003.

Gnirss, R.; Lesjean, B.; Buisson, H., **2003c**, *Biologische Phosphorentfernung mit einer nachgeschalteten Denitrifikation im Membranbelebungsverfahren*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.

Golet, E., Alder, A., Hartmann, A., Ternes, T., Giger, W., **2001**, Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Anal. Chem.* 73, 3632-3638.

Govaerts, C., Adams, E., Van Schepdael, A., Hoogmartens, J., **2003**, Hyphenation of liquid chromatography to ion trap mass spectrometry to identify minor components in polypeptide antibiotics. *Anal Bioanal Chem*, 377, 909-921.

Grummt, T., Dieter, H., **2001**, Umweltbundesamt; Untersuchungsbericht zur Substanz „AMDOPH“.

Grummt, T., Dieter, H., **2004**, Umweltbundesamt; Untersuchungsbericht zur Substanz „DP“; interne Mitteilung an die BWB.

Günder, B. **1999**, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 153, Herausgegeben vom Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V., Stuttgart.

Haller, M., Müller, S., McArdell, C., Alder, A., Suter, M., **2002**, Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry. *J of Chrom A*, 952, 111-120.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Hansen, L., Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E. **1998**, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere* 36, 357-394.

Hamscher, G., Sczesny, S., Abu-Qare, A., Höper, H., Nau, H., **2000**, Substances with pharmacological effects including hormonally active substances in the environment: identification of tetracyclines in soil fertilized with animal slurry. *Dtsch. Tierärztl. Wschr.* 107, Heft 8, 293-348.

Hamscher, G., Sczesny, S., Höper, H., Nau, H., **2002**, Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Anal Chem* 74, 1509-1518.

Harries, J. E. Sheahan, D. A. Jobling, S. Matthiessen, P. Neall, P. Routledge, E. J. Rycroft, R., **1985**, *International Journal of Systematic Bacteriology*, Vol 35, No. 1, 26-39, Jan 1985.

Hartig, C., Storm, T., Jekel, M., **1999**, Detection and identification of sulfonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J of Chrom A*, 854, 163-173.

Heberer Th. **1995**, *Identifizierung und Quantifizierung von Pestizidrückständen und Umweltkontaminanten in Grund- und Oberflächenwässern mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie*; Wissenschaft & Technik Verlag Berlin.

Heberer, Th.; Duennbier, U.; Reilich, Ch.; Stan, H.J., **1997**, Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius' Environ. Bull.* 6, 438-443.

Heberer, Th., Fuhrmann, B., Schmidt-Bäumler, K., Tsipi, D., Koutsouba, V., Hiskia, A. **2001b**, *Occurrence of pharmaceutical residues in sewage, river, ground and drinking water in Greece and Germany*. In (Daughton, C.G., Jones-Lepp, T., Hrsg.): *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues*. Symposium Series 791, American Chemical Society, Washington, D.C., 2001, 70-83.

Heberer, Th., Reddersen, K., Mechlinski, A. **2002a**, From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Sci. Technol.*, 46, 81-88.

-
- Heberer, Th., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H., Zimmermann, Th. **2002b**, Production of drinking water from highly contaminated surface waters: removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. *Acta Hydrochim.Hydrobiol.*, 30, 24-33.
- Heberer, Th., **2002a**, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J of Hydrology* 266, 175-189.
- Heberer, Th., **2002b**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- Heberer, Th., Stan, H.J. **1996**, Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. *Vom Wasser* 86, 19-31.
- Heberer, Th., Zühlke, S., Fanck, B., **2004**, Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt; *LaborPraxis*, 28(3), 16-21.
- Hegemann, W. Busch, K. Spengler, P. Metzger, J. **2002**, Influence of the wastewater treatment system on the elimination of estrogen and xenoestrogen - a combined research project funded by the Federal Ministry of Research. Results of step sampling on municipal wastewater treatment plants. *Wasser Abwasser* 143, 422-428.
- Hilton, M., Thomas, K., **2003**, Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples. *J of Chrom A*, 1015, 129-141.
- Hiscock, K.M., Grischek, T., **2002**, Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology* 266, 139-144.
- Hofmann, T., Schäfer, T., Schenk, D., Schöttler, U., **1998**, Significance of colloidal and suspended particles at the artificial recharge of groundwater . *Vom Wasser* 91, 29-45.
- Holland, M., **2003**, *Citing references*, Academic Services, Bournemouth University, July 2003.
- Huber, W., **1999**, *Nachweis-; Erfassungs- und Nestimmungsgrenze; Analytiker Taschenbuch*, Band 18; 67-111; Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- Hutchinson, T., **2002**, Reproductive and developmental effects of endocrine disruptors in invertebrates: in vitro and in vivo approaches. *Toxicology Letters* 131, 75-81.

Hylland K, Haux C. **1997**, Effects of environmental estrogens on marine fish species. *Chem Rev* 97: 3247-3272.

Jobling S, Reynolds T, White R, Parker M, Sumpter JP. **1995**, A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environ Health Perspect* 103: 582-587.

Joeckel, J., **2003**, unveröffentlichte Diplomarbeit bei den Berliner Wasserbetrieben

Johnson, A.C. Sumpter, J.P., **2001**, Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4697-4703.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., **2001**, Human pharmaceuticals in the aquatic environment. A review. *Environ. Technol.*, 22, 1383–1394.

Jorgensen SE, Halling-Sorensen B **2000**, Drugs in the environment. *Chemosphere* 40, 691-699.

Joss, A. **2003**, *Permeabilität und chemische Reinigung von Membranen*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.

Jux, U., Baginski, M., Arnold, H., Krönke, M., Seng, P., **2002**, Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 205, 393-398.

Kalsch, W., **1999**, Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *The Science of the Total Environment*, 225, 143-153.

Karlson, P., Doenecke, D., Koolmann, J., **1994**. *Kurzes Lehrbuch der Biochemie*; 14. Auflage; Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York.

Keller, E., Eberspächer, J., Lingens, F., **1979**, Metabolism of chloridazon and antipyrin in plant cell suspension cultures. *Z. Naturforsch.* 34c, 914-922.

Kim, S., Corapcioglu, M., **2002**, Contaminant transport in riverbank filtration in the presence of dissolved organic matter and bacteria: a kinetic approach. *Journal of Hydrology* 266, 269-283.

-
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Heberer, Th., Kim, T., Watanabe, Y., **2003**, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 227, 113-121.
- Kindt, B., **2003**, unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für technischen Umweltschutz Fachgebiet Ökologie der Mikroorganismen der TU-Berlin.
- Kittner, H.; Starke, W.; Wissel D. **1985**, *Wasserversorgung*; VEB Verlag für Bauwesen, Berlin.
- Klopp, R. **1999**, *Kommunales Abwasser und seine Behandlung*; in Frimmel, F. Wasser und Gewässer; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; Berlin.
- Kolb, M. Bahr, A. Hippich, S. Schulz, W. **1993**, Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 mit Hilfe eines Programms; *Acta hydrochim. hydrobiol.* 21; 308-311.
- Kolpin, D. W. Furlong, E. T. Meyer, M.T. Thurmann, E. M.. Zaugg, S. D Barber, L. B. Buxton, H. T. **2002**, Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202-1211.
- Koolmann J, Röhm KH. **1994**, *Taschenatlas der Biochemie*. Thieme, Stuttgart.
- Kratz, W., Abbas, B., Linke, I., **2000**, *Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt* : in Brandenburgisches Symposium zur bodenschutzbezogenen Forschung, Tagungsbericht vom 22. Juni 2000, Landesumweltamt Brandenburg, 65-71.
- Kraume, M.; Bracklow, U. **2003**, *Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserbehandlung*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.
- Kuch, H. Ballschmiter, K. **2001**, Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3201-3206.

Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., **2000**, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 40, 701-710.

Kümmerer, K. **2001**, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, 45, 957-969.

KWB (Kompetenzzentrum Wasser Berlin), **2003**, *Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration* [online], im internet unter : http://www.kompetenz-wasser.de/dt/projekte/Proj_bf.htm; letzter Zugriff am 21.12.2003.

Lagana, A. Bacaloni, A. Fago, G. Marino, A. **2000**, Trace analysis of estrogenic chemicals in sewage effluent using liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14, 401.

Lai, K., Johnson, K, Scrimshaw, M., Lester, J., **2000**, Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3890-3894.

Lai, K., Scrimshaw, M., Lester, J., **2002**, Prediction of the bioaccumulation factors and body burden of natural and synthetic estrogens in aquatic organisms in the river systems. *The Science of the Total Environment* 289, 159-168.

Landesumweltamt Brandenburg, **1999**, *Tierarzneimittel in der Umwelt*, Studien und Tagungsberichte, Band 29.

Latscha, H., Klein, H. **1995**, *Analytische Chemie*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Layton, A., Gregory, B., Seward, J., Schultz, T., Saylor, G., **2000**, Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3925-3931.

Leal, C., Codony, R., Compano, R., Granados, M., Prat, M., **2001**, Determination of macrolide antibiotics by liquid chromatography. *J. of Chrom. A* 910, 285-290.

Legrum, W., Guntermann, H., Runkel, M., **1998**, *Abbauverhalten von Arzneistoffen und Farbstoffen durch Bodenbakterien in natürlicher Matrix*, Poster auf der INCOM '98.

-
- Lehmann, W.D., **1996**, *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum akademischer Verlag
- Lesjean B., Gnirss R., Adam C., **2002a**, *Process configurations adapted to membrane bioreactors for enhanced biological phosphorous and nitrogen removal*, ICOM 2002, Toulouse, France, 7-12 July **2002**, published in *Desalination* 149 (2002) 217-224.
- Lesjean B., Gnirss R., Adam C., Kraume M. and Luck F., **2002b**, *Enhanced biological phosphorous removal process implemented in membrane bioreactors to improve phosphorous recovery and recycling*, Aquatech, Amsterdam 2-4 October 2002, International conference “From nutrient removal to recovery”.
- Levy, M., Zylber-Katz, E., Rosenkranz, B., **1995**, Clinical pharmacokinetics of dipyrone and its metabolites. *Clin Pharmacokinet*, 28 (3), 216-34.
- Li, H., Jiko, F., Schröder, H., **2000**, Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry. Comparison of conventional and membrane-assisted biological wastewater treatment processes. *J. of Chrom. A* 889, 155-176.
- Limberg, A., Thierbach, J., **1997**, *Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge* 2/97, 21-26.
- Lindholm C, Pedersen KL, Pedersen SN. **2000**, Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Aquat Toxicol* 48: 87-94.
- Lindsey, M., Meyer, M., Thurman, E., **2001**, Solid phase extraction of sub-microgram-per-liter concentrations of sulfonamides and tetracyclines from water. *Anal. Chem.* 73, 4640-4646.
- Lingens, F.; Blecher, R.; Blecher, H.; Blobel, F.; Eberspaecher, J., **1985**, *International* *Phenylobacterium immobile* gen. nov., sp. nov., a gram-negative bacterium that degrades the herbicide chloridazon. *Journal of systematic Bacteriology*. 35, 26.
- LMR (Lebensmittelrecht), **2000**, Textsammlung, Stand 1. September 1999, C.H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung München.
- Löffler, D., Meller, M., Römbke, J., Ternes, T., **2001**, *Verhalten ausgewählter Pharmaka in Wasser/Sediment – Testsysteme*, Poster auf der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2001 in Eichstätt.

Löffler, D., Ternes, T., **2003a**, Analytical method for the determination of the aminoglycoside gentamicin in hospital wastewater via liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *J. of Chrom. A* 1000, 583-588.

Löffler, D., Ternes, T., **2003b**, Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. of Chrom. A* 1021, 133-144..

Loke, M., Jespersen, S., Vreeken, R., Halling-Sorensen, B., Tjonelund, J., **2003**, Determination of oxytetracycline and its degradation products by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in manure-containing anaerobic test systems. *J. of Chrom B*. 783, 11-23.

Lopez de Alda, M., Barcelo, D., **2000**, Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry. *J. of Chrom. A* 892, 391-406.

Lopez de Alda, M.; Diaz-Cruz, S.; Petrovic, M.; Barcelo, D. **2003**, Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment. *J. of Chrom. A*, 1000 503-526.

Manz, W., Wagner, M., Amann, R., Schleifer, K., **1994**, In situ characterization of the microbial consortia active in two wastewater treatment plants. *Wat. Res.* 28, No. 8, 1715-1723.

Marciniec, B. **1984**, Photochemical Decomposition of Phenazone Derivates; Part 3 : Kinetics of Photolysis in Aqueous Solution, *Pharmazie* 39, 103-106.

Marciniec, B. **1985a**, Photochemical Decomposition of Phenazone Derivates; Part 5 : Isolation and Identification of Decomposition Products in Aqueous Solution, *Pharmazie* 40, 30-33.

Marciniec, B. **1985b**, Photochemical Decomposition of Phenazone Derivates; Part 7 : Mechanism of Decomposition in Aqueous Solution, *Pharmazie* 40, 180-182.

Massmann, G., **2003**, *persönliche Mitteilung*, FU-Berlin.

Mersmann, P. **2002**, Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone; Dissertation, TU Berlin, 2002.

Miao, X.-S.; Koenig, B.G.; Metcalfe, C.D., **2002**, Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. of Chrom. A*, 952 139-147.

Möhle, E., Horvath, S., Merz, W., Metzger, J.W. **1999**, Bestimmung von organischen Verbindungen im Abwasser – Identifizierung von Arzneimittelrückständen. *Vom Wasser* 92, 207-223.

Möhle, E., Kempter, C., Kern, A., Metzger, J.W., **1999b**, Examination of the degradation of drugs in municipal sewage plants using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 27, 6, 430-436.

MUNLV, **2003**, Ministerium für Umwelt- und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen; (Hrsg) Abwasserreinigung mit Membrantechnik, Düsseldorf.

Mutschler, E., Geisslinger, G., Kroemer, H.K., Schäfer-Korting, M. **2001**, *Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie*. Wissenschaftliche Verlagsges., Stuttgart.

M-WW (medicine-worldwide) **2004a**, Phenazon [online], im Internet unter: <http://www.m-ww.de/pharmakologie/arzneimittel/schmerzmittel/metamizol.html> ; letzter Zugriff am 18.02.2004.

M-WW (medicine-worldwide) **2004b**, Metamizol [online], im Internet unter: <http://www.m-ww.de/pharmakologie/arzneimittel/schmerzmittel/metamizol.html> ; letzter Zugriff am 18.02.2004.

M-WW (medicine-worldwide) **2004c**, Propyphenazon [online], im Internet unter: <http://www.m-ww.de/pharmakologie/arzneimittel/schmerzmittel/propyphenazon.html>; letzter Zugriff am 18.02.2004.

Neitzel, P., Abel, A., Grischek, T., Nestler, W., Walther, W., **1998**, Behavior of aromatic sulfonic acids during bank infiltration and under laboratory conditions. *Vom Wasser* 90, 245-271.

-
- Nelson, M., Dolan, J., **2002**, Ion Suppression in LC-MS-MS. *LC-GC Europe*, February, 2-6.
- OECD, **1997**, *OECD guidelines for testing of chemicals*, proposal for updating guideline 106.
- Patrolecco, L., Capri, S., De Angelis, S., Polesello, S., Valsechi, S., **2004**, Determination of endocrine disrupting chemicals in environmental solid matrices by extraction with a non-ionic surfactant (Tween 80). *J. Of Chrom. A* 1022, 1-7.
- Pawlowski, L., **1999**, Abwasserentsorgung in Berlin zehn Jahre nach dem Fall der Mauer. *Korrespondenz Abwasser* 46, Nr. 11, 1692-1697.
- Peter A., Sarfert F., **1989**, *Betriebserfahrung mit der biologischen Phosphatentfernung in den Klärwerken von Berlin (West)*. *Korrespondenz Abwasser*, H. 3, Seite 242 – 255.
- Pfeifer, S., 1975-**1983**, Biotransformation von Arzneimitteln, Band 1 – 5. VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin.
- Pohloudek-Fabini, R., Gundermann, P., **1980**, Analysis and the stability of aminophenazone. Part 1: Detection and determination of aminophenazone in the presence of its decomposition products. *Pharmazie* 35, H.11, 685.
- Popper, K., 2002, *The Logic of Scientific Discovery*, first published 1933 : “Logik der Forschung”, Routledge Classics London and New York.
- Preuß, G., Willme, U., Zullei-Seibert, N., **2002**, Behavior of some pharmaceuticals during artificial groundwater recharge. Elimination and effects on microbiology. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 29, 269-277.
- Purdom, C.E., Hardimann, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P., **1994**, Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8, 275-285.
- Putschew, A., Wischnak, S., Jekel, M., **2000**, Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 255, 129-134.
- Quanrud, D., Hafer, J., Karpiscak, M., Zhang, J., Lansey, K., Arnold, R., **2003**, Fate of organics during soil-aquifer treatment: sustainability of removals in the field. *Water Research* 37, 3401-3411.

Quentin, K. **1988**, Trinkwasser; Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser; Springer Verlag Berlin etc.

Reddersen, K. **2000**, unveröffentlichte Diplomarbeit an der TU-Berlin.

Reddersen, K. Heberer, Th. Dünnebier, U. **2002**, Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere* 49, 539-544.

Reddersen, K., Heberer, Th., **2003**, Multi-compound methods for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection. *J. Sep. Sci.* 26, 1443-1450.

Reddersen, K. **2004**, Dissertationsschrift an der TU-Berlin; Das Verhalten von Arzneimittelrückständen im Wasserkreislauf Berlins.

Reemtsma, T., Zywicki, B., Stueer, M., Kloepfer, A., Jekel, M., **2002**, Removal of Sulfur-Organic Polar Micropollutants in a Membrane Bioreactor Treating Industrial Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1102-1106.

Renner, R., **2002**, The Kow controversy. *Environ. Sci. Technol.* November, 410A-413A.

Reupert, R., Brausen, G., **2003**, Multiple processes for determining relevant drugs in surface waters by HPLC-MS/MS methods. *GITLabor-Fachzeitschrift* 9, 900-904.

Rosenberger, S.; Lesjean, B.; Bonhomme, A. ; Laabs, C. ; Jekel, M. ; Gnirss, R. **2003**, *Zusammenhang zwischen Membranfouling und gelösten Substanzen in Membranbelebungsreaktoren*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.

Rote Liste **2001**, Arzneimittelverzeichnis des BPI und VFA ECV Aulendorf/Württ.

Rote Liste, **2004**, *Rote Liste* [online], im Internet unter: <http://www.rote-liste.de/Online/index.html> ; letzter Zugriff am 18.02.2004.

Routledge, E. J. Sheahan, D. Desbrow, C. Brighty, C. G. Waldock, M. Sumpter, J. P. **1998**, Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1559-1565.

-
- Sabik, H.; Jeannot, R., Rondeau, B., **2000**, Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J. of Chrom. A* 885, 217-236.
- Sacher, F., Lange, F.Th., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I. **2001**, Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *J. of Chrom. A*, 938, 199–210.
- Sauber, K.; Müller, R.; Keller, E.; Eberspächer, J. ; Lings, F. **1977**, Degradation of Antipyrin by Pyrazon-Degrading Bacteria, *Z. Naturforsch.*, 32c, 557-562.
- Schäfer, A., Khan, S.J., Wintgens, T., Sherman, P., Zarichy, J., **2003**, *Removal of Hormones and Pharmaceuticals in the „Advanced Water Recycling Demonstration Plant“ in Queensland, Australia*, Ecohazard2003 Conference, Aachen, Germany.
- Scheytt, T., Grams, S., Fell, H., **1998**, Occurrence and behavior of the drug clofibric acid in groundwater. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2, 67-77.
- Schlegel, H., **1992**, Allgemeine Mikrobiologie; 7.Auflage; Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Schlüsener, M., Bester, K., Spiteller, M., **2003**, Determination of antibiotics such as macrolides, ionophores and tiamulin in liquid manure by HPLC-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 942-947.
- Schmidt, R., Brockmeyer, R., **2002**, Occurrence and behavior of expectorants, analgesics, xylometazoline and their metabolites in water and during bank filtration. *Vom Wasser* 98, 37-54.
- Schmidt, R., **2003**, *Arzneimittel im Wasser*, in Grohmann, A., Hässelbarth, U., Schwerdtfeger, W., *Die Trinkwasserverordnung*, 4.Auflage, 2003, Erich Schmidt Verlag.
- Schubert, J., **2002**, Hydraulic aspects of riverbank filtration- field studies. *Journal of Hydrology* 266, 145-161.
- Schulte-Ebbert, U., Schöttler, U., **2000**, *Behaviour of particles and PAH during Riverbank filtration and underground passage*, International Riverbank Filtration Conference, Düsseldorf, November 2-4; zitiert in Ziegler, 2001.

Schwedt, G., **1996**, *Taschenatlas der Umweltchemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York.

Schwörbel, J. **1999** Einführung in die Limnologie; Gustav Fischer Verlag Stuttgart.

Sheets, R., Darner, R., Whitteberry, B., **2002**, Lag times of bank filtration at a well field, Cincinnati, Ohio, USA. *Journal of Hydrology* 266, 162-174.

Skoog, D., Leary, J., **1996**, *Instrumentelle Analytik*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Snyder, S., Keith, T., Verbrugge, D., Snyder, E., Gross, T., Kannan, K., Giesy, J., **1999**, Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2814-2820.

Snyder, S.A. Villeneuve, D.L. Snyder, E.M. Giesy, J. P., **2001**, Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3620-3625.

Sole, M. Lopez de Alda, M. Castillo, M. Porte C. Ladegaard-Pedersen, K. Barcelo, D., **2000**, *Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the catalonian Area (NE Spain)*. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5076-5083.

Spengler, P., **2001**, *Identifizierung und Quantifizierung von Verbindungen mit estrogenartiger Wirkung im Abwasser*. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart.

Stan, H.J.; Heberer, Th., **1997**, Pharmaceuticals in the aquatic environment, in Suter, M.J.F., ed., *Dossier Water Analysis*. Analysis 25, M20-23.

Stryer, L. **1978**. Biochemie; Vieweg, Braunschweig.

Stumpf, M. Ternes, T. A. Haberer, K. Baumann, W. **1996**, Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser* 87, 251-261.

Tanghe T, Devriese G, Verstraete W. **1999**. Nonylphenol and estrogenic activity in aquatic environmental samples. *J Environ Qual* 28: 702-709.

Ternes, T.A., **1998**, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32, 3245.

-
- Ternes TA, Kreckel P, Mueller J. **1999a**. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci Total Environ* 225: 91-99.
- Ternes, T.A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R.-D.; Servos, M., **1999b**, Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.* 225, 81-90.
- Ternes, T.; Bonerz, M.; Schmidt, T., **2001a**, Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. of Chrom. A*; 938, 175-185.
- Ternes, T., **2001b**, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 20, 419-434.
- Ternes, T., **2001c**, Pharmaceuticals in surface waters. *Wasser & Boden* 53/4, 9-14.
- Ternes, T., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuß, G., Willme, U., Zullei-Seibert, N., **2002**, Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 36 (17), 3855-3863.
- Ternes, T.A. Andersen, H. Gilberg, D. Bonerz, M., **2002**, Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS. *Anal. Chem.* 74, 3498-3504.
- Ternes, T., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., **2003**, Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37, 1976-1982.
- Thiele B, Günther K, Schwuger M.J., **1997**, Alkylphenol Ethoxylates: Trace Analysis and Environmental Behavior. *Chem. Rev.* 97, 3247-3272.
- Thorpe, K.L. Cummings, R.I. Hutchinson, Th.H. Scholze, M. Brighty, G. Sumpter, J.P. Tyler, Ch.R., **2003**, Relative Potencies and Combination Effects of Steroidal Estrogens in Fish. *Environ. Sci. Technol.* (in press) ASAP Article, Web Release Date: February 12.
- TrinkwV (Trinkwasserverordnung), **2001**, *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschliche Gebrauch*, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001, Teil I Nr. 24, 28.05.2001.

Tufenkji, N., Ryan, J., Elimelech, M., **2002**, The Promise of Bank Filtration. *Environ. Sci. Technol.* November 1, 423A-428A.

UBA, (Umweltbundesamt), **1997**, *Beurteilung der pharmatypischen Stoffe im Trinkwasser*, Mitteilung für die Berliner Wasserbetriebe.

UBA, (Umweltbundesamt), **1999**, Jahresbericht 1999 des Umweltbundesamtes, Teil 2 Projektergebnisse, Daten und Nachrichten: Aus der Arbeit des UBA. Fachbereich II: Umwelt und Gesundheit: Wasser-, Boden-, Lufthygiene, Ökologie, S. 109.

UBA, (Umweltbundesamt), **2000**, Schutz des Verbrauchers vor toxikologisch nicht oder nur teilbewertbaren Stoffen im Trinkwasser, *Entwurf*; Stand Juli 2001.

UBA, (Umweltbundesamt), **2002**, Empfehlung der Trinkwasserkommission zur Einschätzung von nicht oder nur teilbewertbarer Stoffen im Trinkwasser aus regulatorischer Sicht, Bundesgesundheitsblatt.

van Horne K. C., **1993**, Handbuch zur Festphasenextraktion;; ITC; 1.Auflage.

Vanderford, B., Pearson, R., Rexing, D., Snyder, S., **2003**, Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 6265-6274.

Velic, I., Metzler, M., Hege, H., Weymann, J., **1995**, Separation and identification of phase I and phase II [14C]antipyrine metabolites in rat and dog urine. *J. of Chrom. B* 666, 139-147.

Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, **2001**, 21. Mai.

Verstraeten, I., Thurman, E., Lindsey, M., Lee, E., Smith, R, **2002**, Changes in concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation, and chlorination in a public water supply. *Journal of Hydrology* 266, 190-208.

Weber, H., Wollenberg, E., **1988**, Oxidative Ringöffnung von 3(2H)-Pyrazolonen mit Periodat; *Arch. Pharm.*, Weinheim, 321, 551-553.

Weber, S., Leuschner, P., Dott, W., Hollender, J., **2001**, „Untersuchungen zur Eliminierung von Steroiden aus Abwasser und Schlamm“, Poster auf der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft in Eichstätt.

Weber, S., Gallenkemper, M., Dott, W., Hollender, J., **2003a**, „*Untersuchungen zur Eliminierung von Steroiden aus Abwasser und Schlamm*“, Poster auf der Jahrestagung der wasserchemischen Gesellschaft in Stade.

Weber, S., Gallenkemper, M., Melin, T., Dott, W., Hollender, J., **2003b**, „*Untersuchungen zur Eliminierung von Steroiden in Abwasser und Schlamm*“ Poster auf der 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik; Aachen.

Wegener G, Persin J, Karrenbrock F, Rörden O, Hübner I. **1999**. Presence and behaviour of natural and synthetic estrogens and their conjugates in the aquatic environment. *Vom Wasser* 92: 347-360.

Weigel, S., Kallenborn, R., Hühnerfuss, H., **2004**, Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *J. of Chrom.* 1023, 183-195.

Wessel, J., Weber, H., **2003**, Spielt die Ringöffnung des Pyrazolonringes bei der Biotransformation eine Rolle? [online], im internet unter : http://www.uni-duesseldorf.de/WWW/MathNat/PharmBio/Doktorandentagung2003/PDF_Files/022_Wessel.pdf ; letzter Zugriff am 18.02.2004.

Williams, R.J., Jürgens, M.D., Johnson, A.C., **1999**, Initial predictions of the concentrations and distribution of 17 β -estradiol, oestrone and ethinyl estradiol in 3 English rivers. *Wat. Res.* 33 (7) 1663-1671.

Winkler, M., Lawrence, J., Neu, T., **2001**, Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research* 13, 3197-3205.

Winkler, M.; Neu, T. R. **2002**, Inhibition of lotic biofilms by Diclofenac. *Appl Microbiol Biotechnol* 59, 2002.

Wintgens, Th., Gallenkemper, M., Melin, Th., **2002**, Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146, 387-391.

Wintgens, T., Gallenkemper, M., Melin, T., **2003**, *Removal of Endocrine Disrupting Compounds with Membrane Processes in Wastewater Treatment and Reuse*, Ecohazard2003 Conference, Aachen, Germany.

-
- Worch, E., Grischek, Th., Börnick, H., Eppinger, P., **2002**, Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *Journal of Hydrology* 266, 159-168.
- Xiao, X.-Y. McCalley, D. McEvoy, J., **2001**, Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *J. of Chrom.. A* 923, 195-204.
- Ying, G., Kookana, R., Dillon, P., **2003**, Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Water Research*, 3785-3791.
- Zhu, J., Snow, D.D., Cassada, D.A., Monson, S.J., Spalding, R.F., **2001**, Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. of Chrom. A* 928, 177-186.
- Ziegler, M., Lange, M., Dott, W., **1990**, *Wat. Res.* 24 (12), 1437-1451.
- Ziegler, D., **2001**, *Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlins*. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Zietz, E., Eichelbaum, M., Dengler, H.J., Spiteller, G., **1978**, Metabolism of antipyrine (phenazone) in man. *Drug. Research* 28, Heft 2, 315 319.
- Zühlke, S., **2001**, Untersuchung der Eliminierung von Arzneimittelrückständen und Metaboliten bei der Trinkwasseraufbereitung; Unveröffentlichte Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2001.
- Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Gnirss, R.; Lesjean, B.; Buisson, H., **2003**, *Long term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes*, proceedings WEFTEC 2003, Los Angeles, USA, 2003 Oct. 11-15.
- Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. **2004**, Analysis of Endocrine Disrupting Steroids: Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 24(2), 78-85.
- Zuehlke, S.; Duennbier, U.; Heberer, Th. Determination of estrogenic steroids in surface and wastewater applying liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, **submitted** to *Journal of separation science*.

Zühlke, S.; Dünnbier, U.; Gnirss, R.; Lesjean, B.; Buisson, H. **2003**, *Langzeituntersuchungen zur Entfernung organischer Spurenstoffe mit zwei Membranbelebungsanlagen im Vergleich zu einem konventionellen Klärwerk*; in Melin, T.; Dohmann, M.: Membrantechnik; Begleitbuch zur 5.AACHENER TAGUNG Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik.

Zwiener, C., Frimmel, F.H., **2000**, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research* 34, 1881-1885.

Zwiener, C.; Glauner, T.; Frimmel, F.H., **2000**, Biodegradation of pharmaceutical residues investigated by SPE-GC/ITD-MS and on-line derivatization. *J. High Res. Chromatogr.* 23, 474–478.

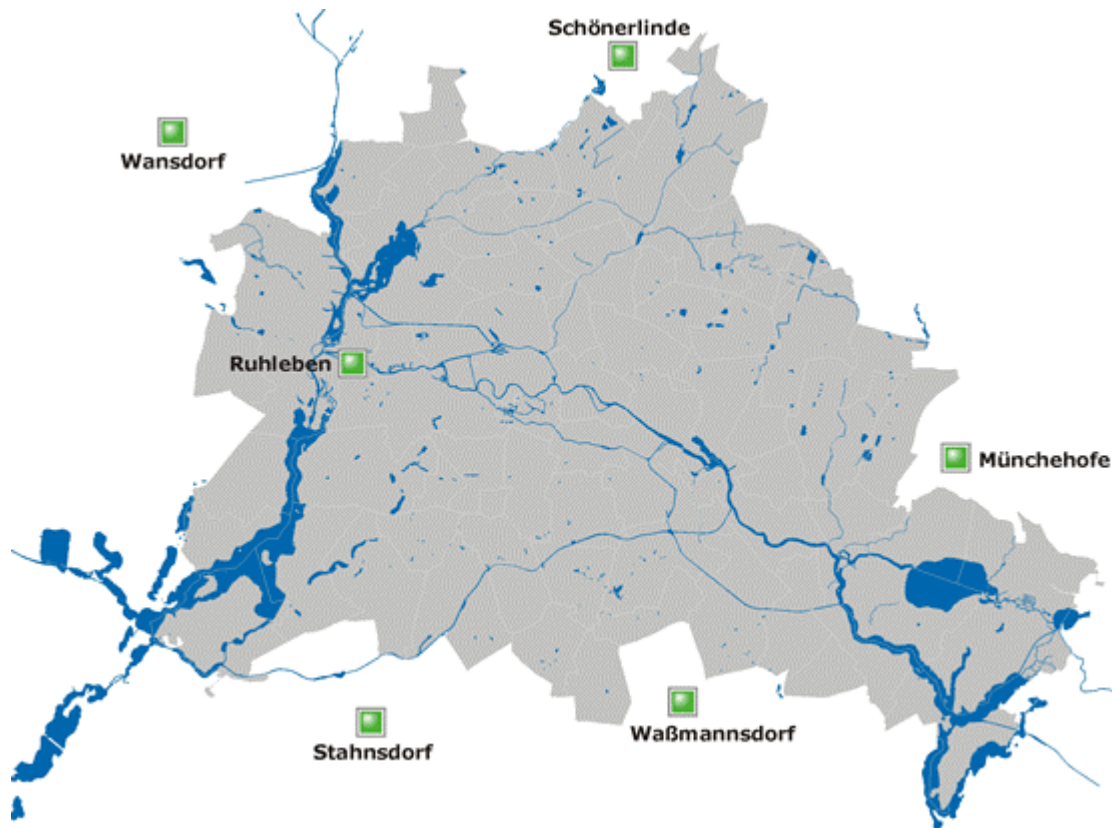
9 Anhang

2.2.1	Klärwerke im Großraum Berlin	188
3.2.4	Tochterionenspektren der polaren Arzneimittelrückstände	189
	Tochterionenspektren von AAA bei Kollisionsenergien von 15 und 28 V;	189
	Tochterionenspektren von AMDOPH bei Kollisionsenergien von 20 und 9 V;	190
	Tochterionenspektren von AMPH bei Kollisionsenergien von 17 und 28 V;	191
	Tochterionenspektren von Phenazon bei Kollisionsenergien von 20 und 30 V;	192
	Tochterionenspektren von Carbamazepin bei Kollisionsenergien von 18 und 40 V;	193
	Tochterionenspektren vom IS Dehydrocarbamazepin bei Kollisionsenergien von 18 und 40 V;	194
	Tochterionenspektren von DP bei Kollisionsenergien von 10 und 30 V;	195
	Tochterionenspektren von FAA bei Kollisionsenergien von 12 und 18 V;	196
	Tochterionenspektren von PDP bei Kollisionsenergien von 12 und 24 V;	197
	Tochterionenspektren von Propyphenazon bei Kollisionsenergien von 22 und 32 V;	198
	Tochterionenspektrum von DMAA bei der Kollisionsenergie von 12V;	199
3.2.5	SRM-Chromatogramme der Analyten und Surrogates einer Grundwasserprobe	200
3.3.4.	Tochterionenspektren der estrogenen Steroide	203
4.4	Aufbereitungsprozess der OWA-Tegel, schematisch	206
4.5.1	Lageplan der Transekten und der GWA Tegel (mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie der FU-Berlin, Massmann).....	207
5.1	Ermittelte Konzentrationen der Arzneimittelrückstände im Klärschlamm Ruhleben, Blähschiefer der Wasserwerkes Stolpe und dem Sediment des Sickerbeckens Stolpe inkl. der im wässrigen Anteil enthaltenen Konzentration (Blindwert); alle Werte in ng/g;.....	209
5.2.1	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von DMAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]	210
5.2.2.1	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Phenazon mit aktivem und deaktivem Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l].....	210
5.2.2.2	Analysenergebnisse des Phenazonabbaus im Roh- und Reinwasser Stolpe [µg/l]	210
5.2.2.3	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Phenazon unter Beimpfung mit Filterrückspülwasser der Wasserwerke Stolpe und Kaulsdorf [µg/l]	211
5.2.3	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Metamizol mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]	211
5.2.4	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AMDOPH mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]	211
5.2.5	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von DP mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]	211
5.2.6.1	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l] 212	
5.2.6.2	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von FAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l] 212	
5.2.6.3	Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AMPH mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l] 212	
5.3.1	Analysenergebnisse der Klärwerke in Großraum Berlins [µg/l]	213

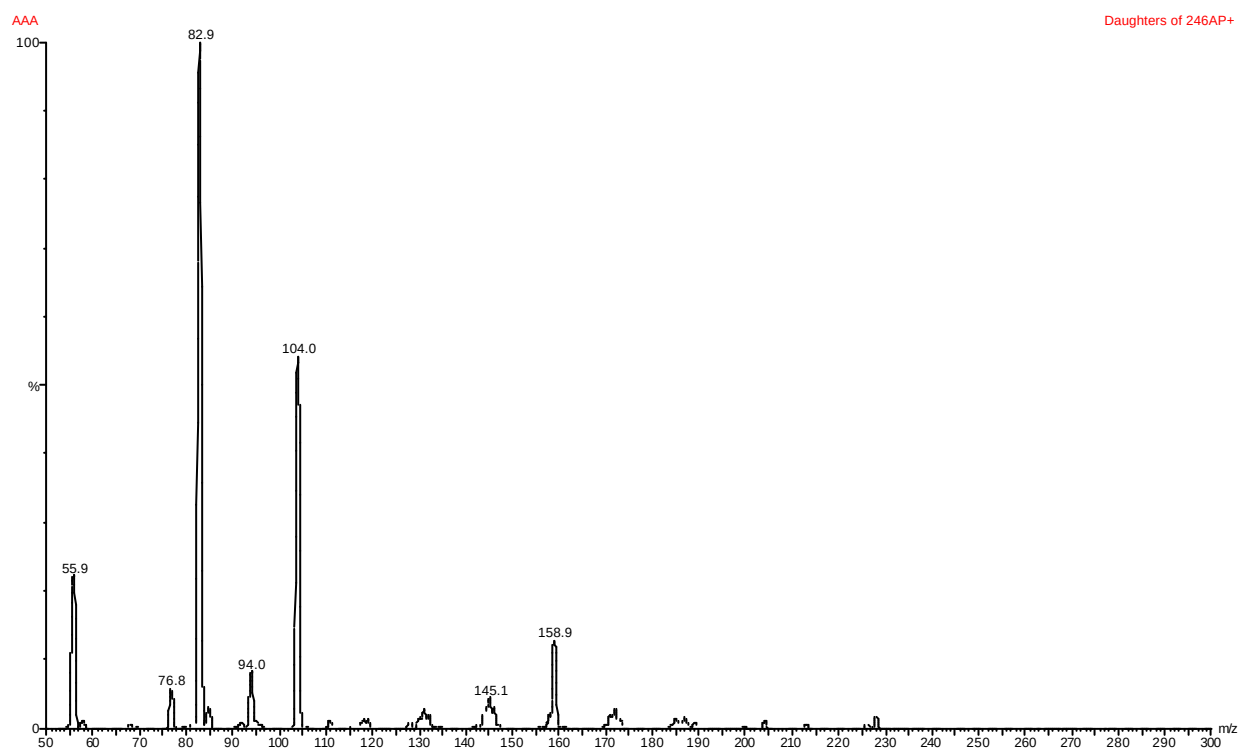
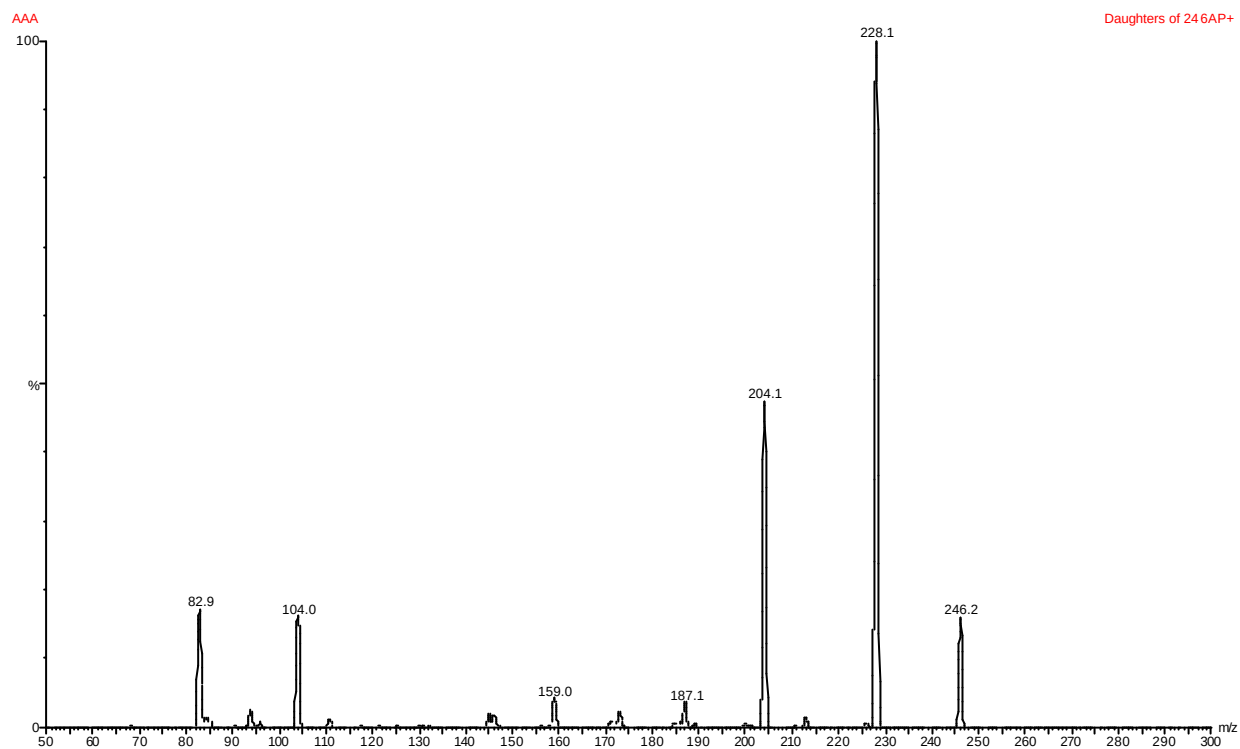
5.3.2	Analysenergebnisse des Zulaufes (Rohzulauf) und Ablaufes des Klärwerks Ruhleben (Klarwasser) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2)	215
5.3.2.1	Carbamazepinkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	231
5.3.2.2	AMDOPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	231
5.3.2.3	AAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	232
5.3.2.4	FAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	232
5.3.2.5	AMPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	233
5.3.2.6	Phenazonkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	233
5.3.2.7	Propyphenazonkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003	234
5.4.1	Analysenergebnisse der OWA Tegel [µg/l].....	235
5.4.2	Analysenergebnisse der Batchversuche - OWA Tegel [µg/l].....	236
5.5.1.1	Lageplan der Galerien Hohenzollernkanal und Saatwinkel sowie der GWA Tegel.....	237
5.5.1.2	Analysenergebnisse der GWA Tegel [µg/l].....	238
5.5.1.3	Analysenergebnisse der Brunnengalerien Hohenzollernkanal und Saatwinkel; [µg/l].....	245
5.5.2.1	Analysenergebnisse der Transekte Beelitzhof [µg/l]	246
5.5.2.2	Analysenergebnisse der Transekte Tegel [µg/l].....	251
5.5.3	Analysenergebnisse des Versickerungsbeckens Stolpe [µg/l].....	259
5.5.3.1	Schematische Darstellung der Messstellen am Sickerbecken Stolpe; nicht maßstäblich;	264
5.6.1	Analysenergebnisse des Wasserwerks Stolpe [µg/l]	265
5.6.2	Analysenergebnisse der Variation der Filtrationsgeschwindigkeit des Versuchsfilters im Wasserwerk Stolpe [µg/l].....	272
6.1	Analysenergebnisse der Klärwerke in Berlin und Umland [ng/l]	275
6.2.2	Estradiolkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003	275
6.2.3	Estronkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003	276
6.2.4	Ethinylestradiolkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003	277
6.3	Analysenergebnisse der estrogenen Steroide im Zu- und Ablauf der OWA-Tegel [ng/l]	277
6.4	Analysenergebnisse der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung [ng/l];	278

2.2.1 Klärwerke im Großraum Berlin

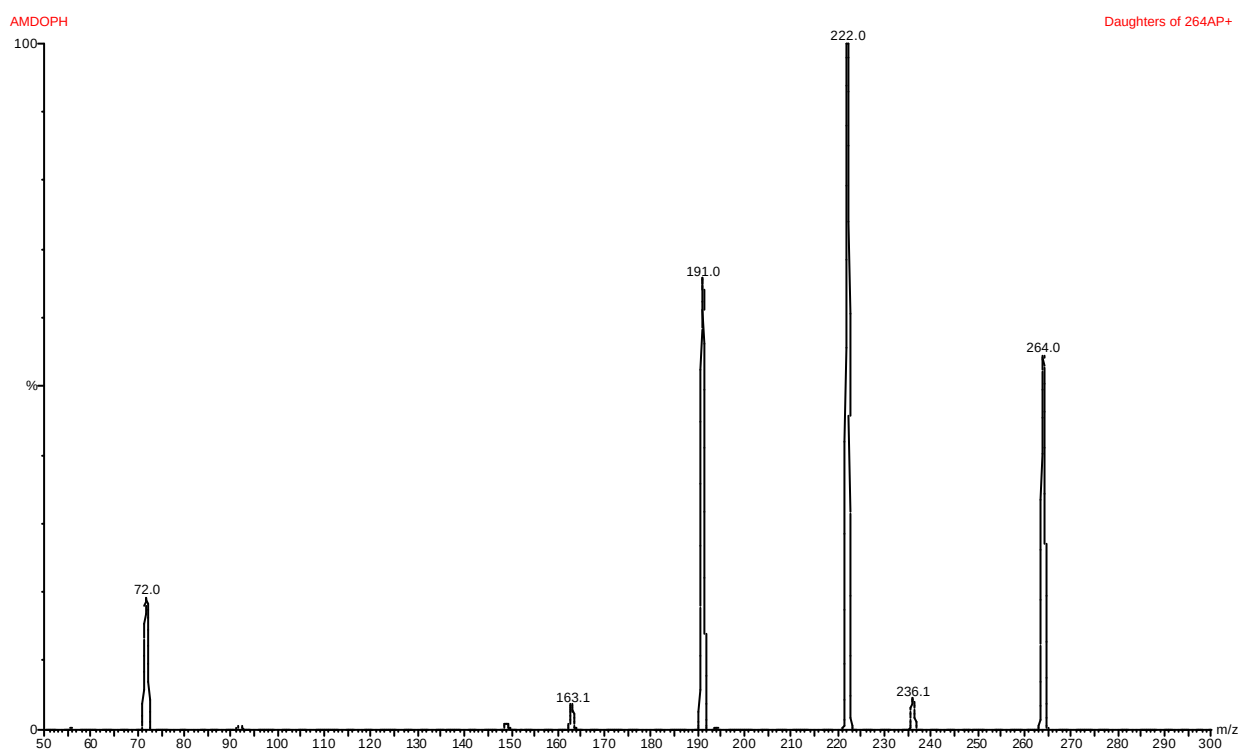
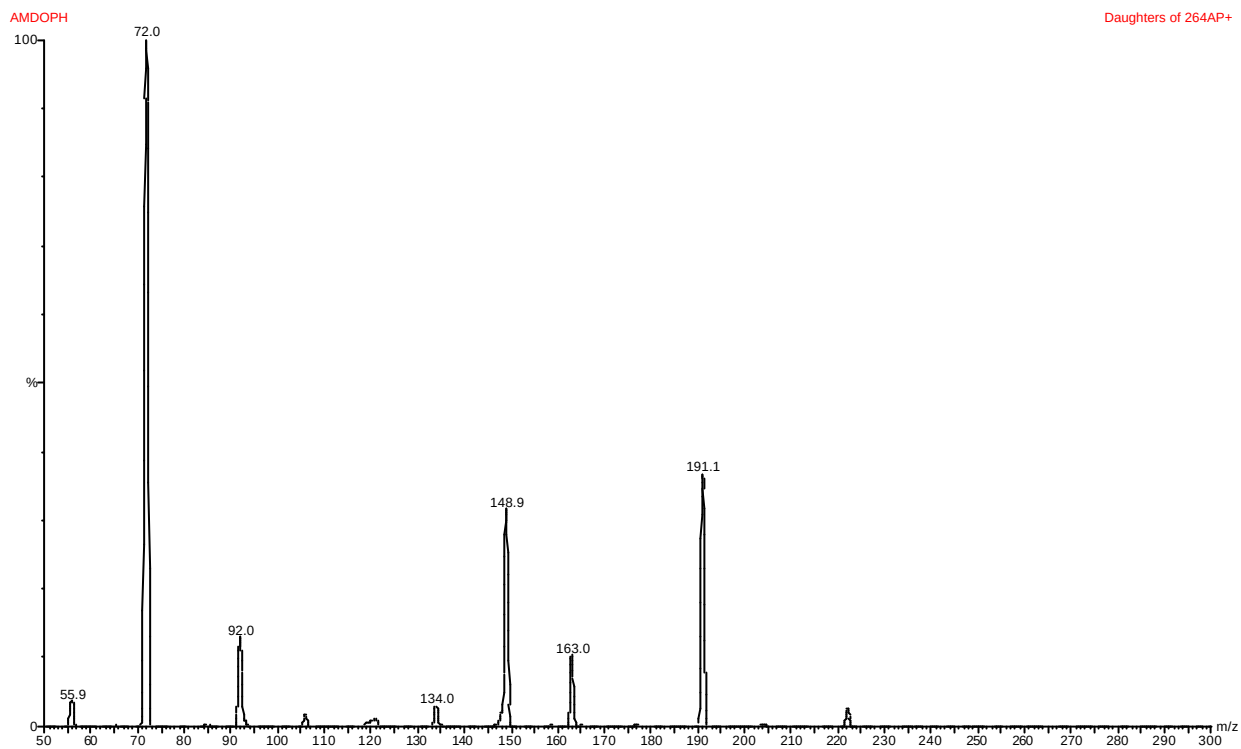
(aus http://www.bwb.de/deutsch/unternehmen/klaerwerke_berlins.html)



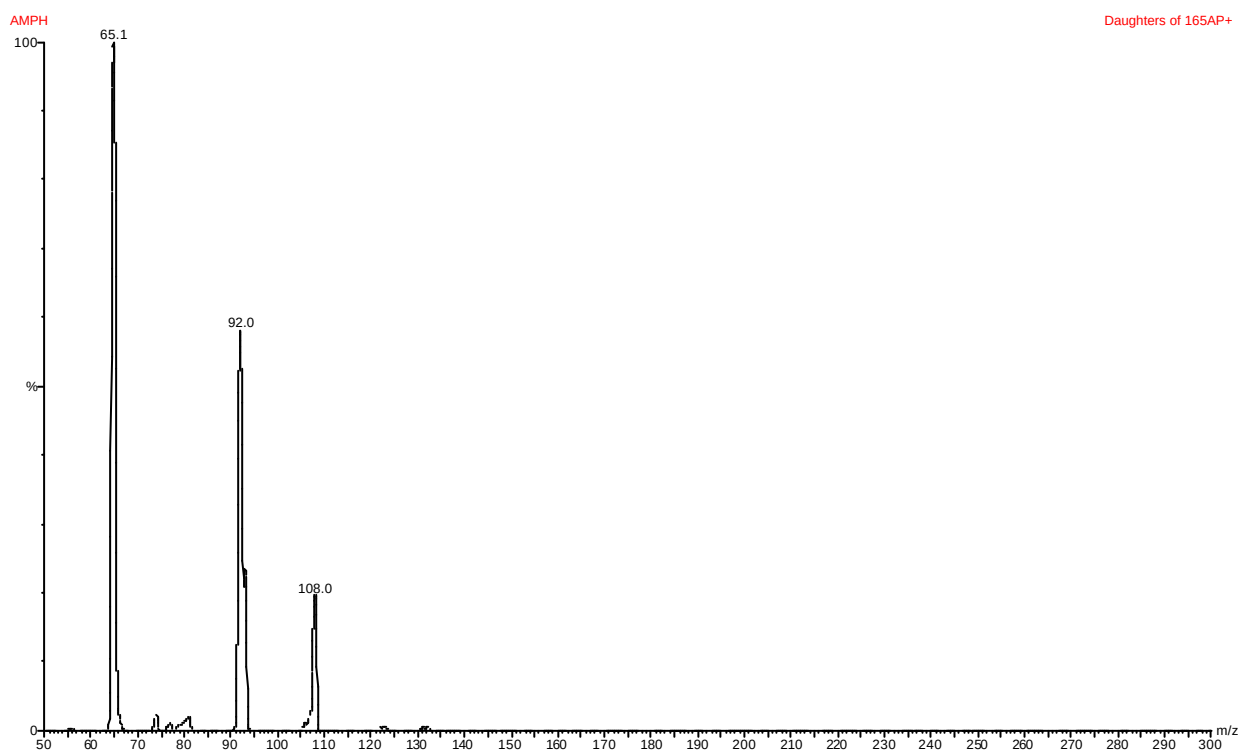
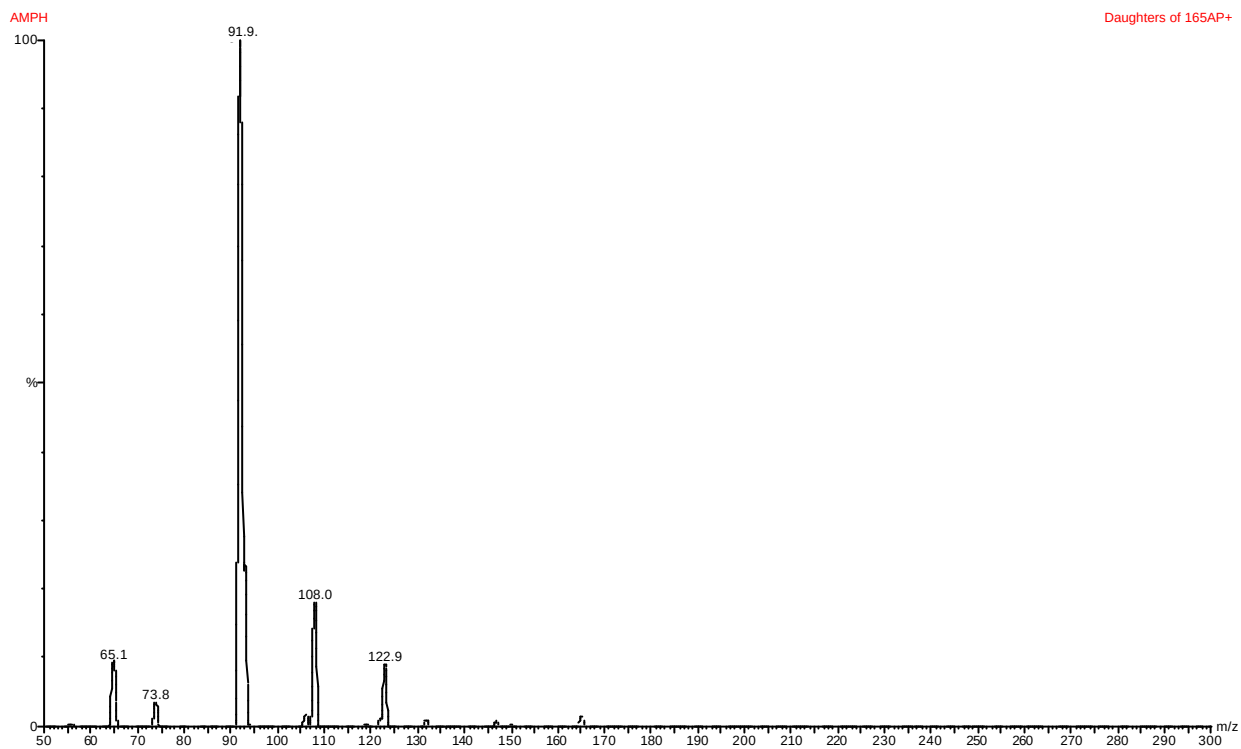
3.2.4 Tochterionenspektren der polaren Arzneimittelrückstände



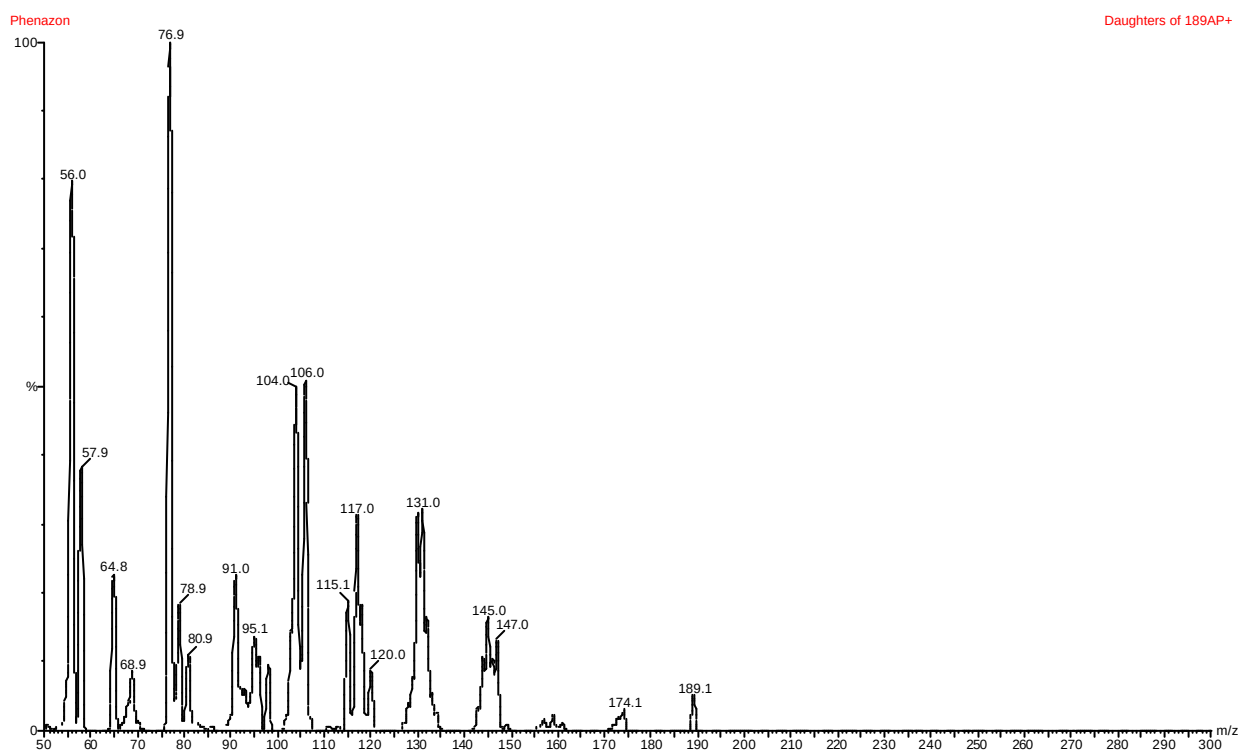
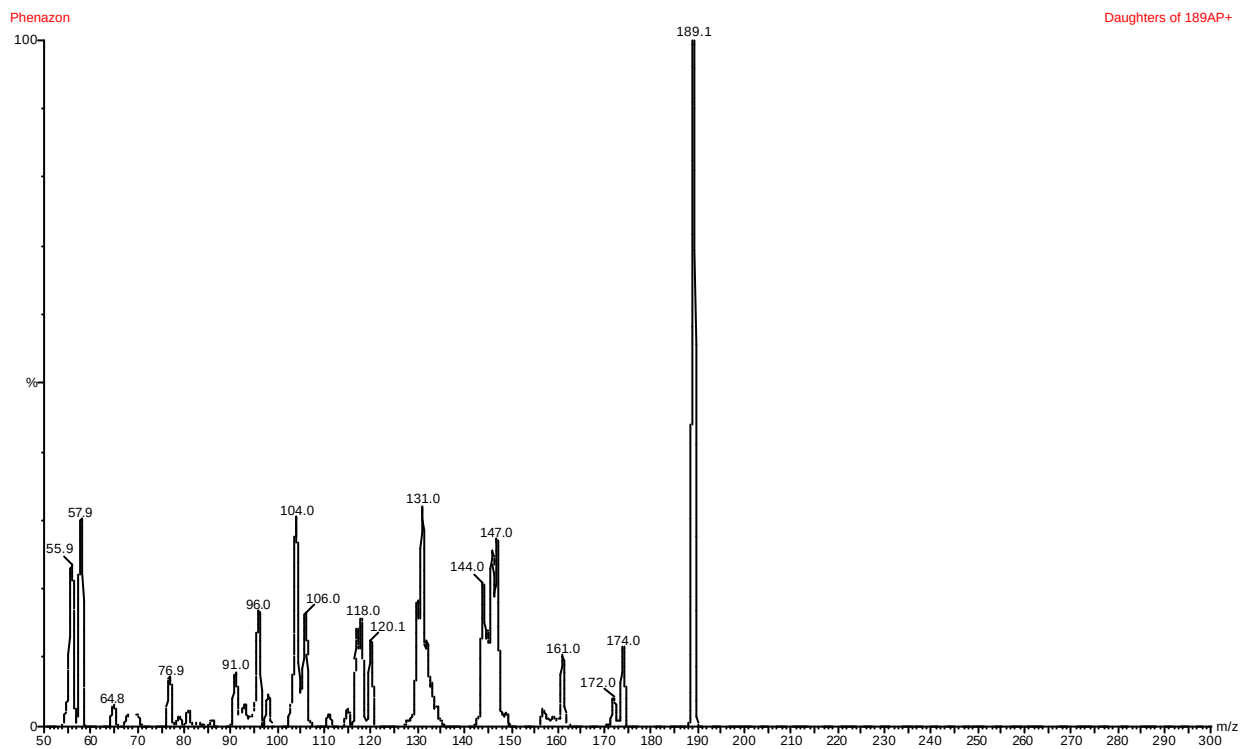
Tochterionenspektren von AAA bei Kollisionsenergien von 15 und 28 V;



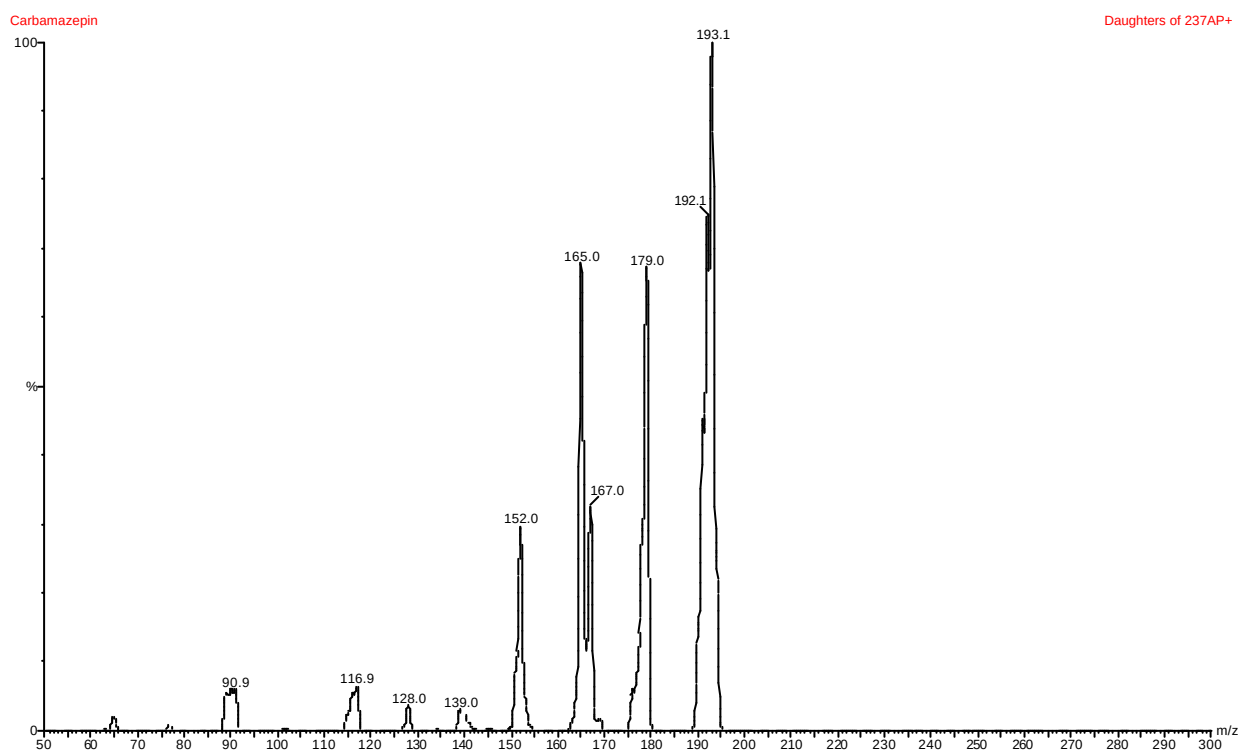
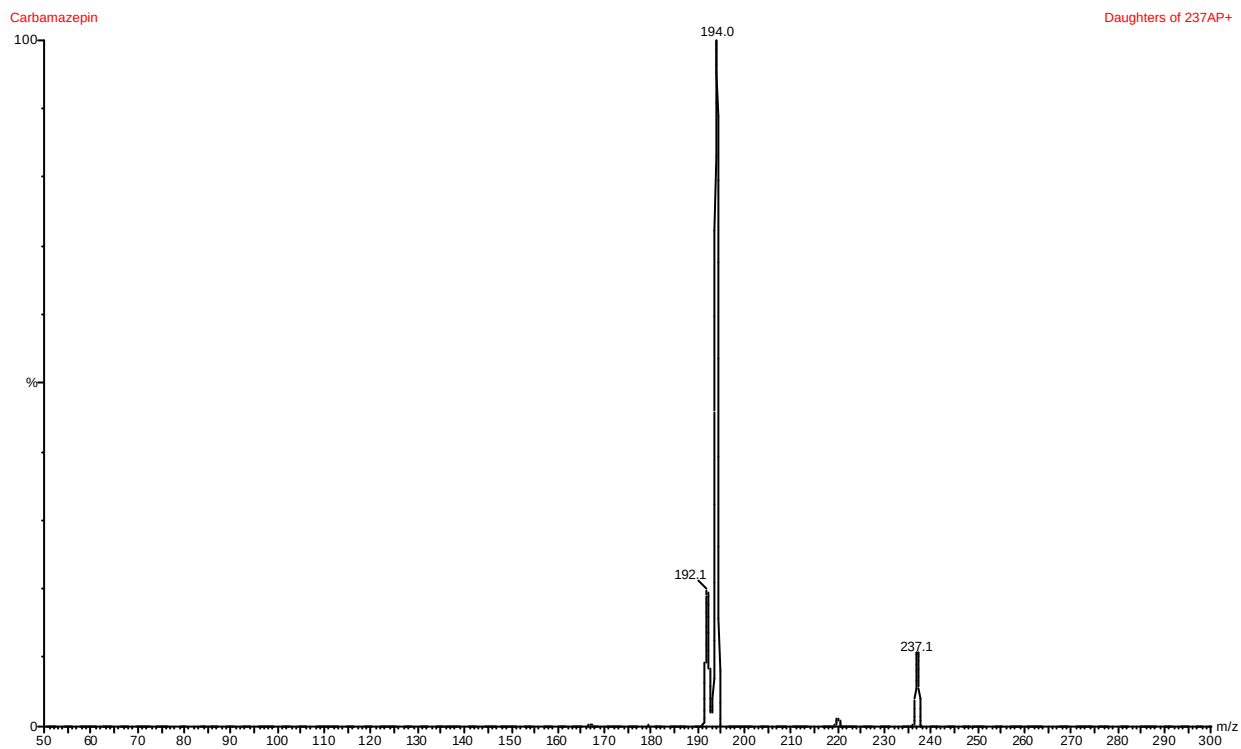
Tochterionenspektren von AMDOPH bei Kollisionsenergien von 20 und 9 V;



Tochterionenspektren von AMPH bei Kollisionsenergien von 17 und 28 V;



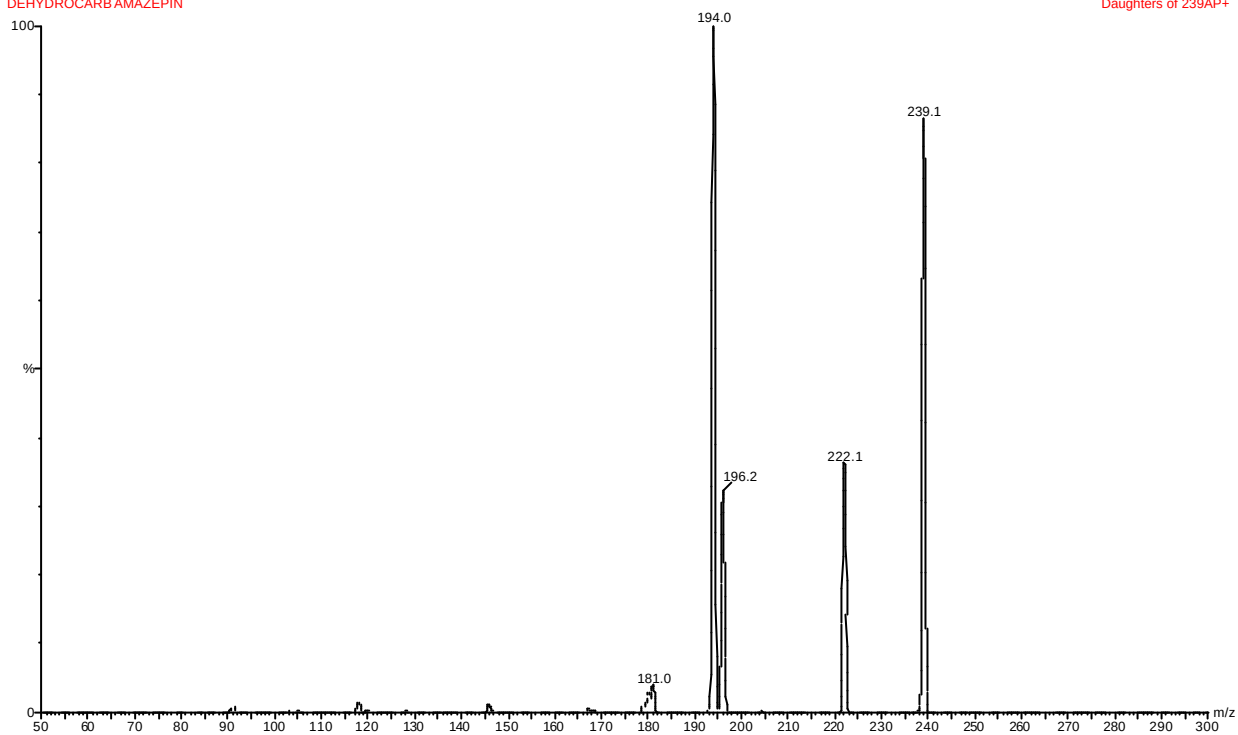
Tochterionenspektren von Phenazon bei Kollisionsenergien von 20 und 30 V;



Tochterionenspektren von Carbamazepin bei Kollisionsenergien von 18 und 40 V;

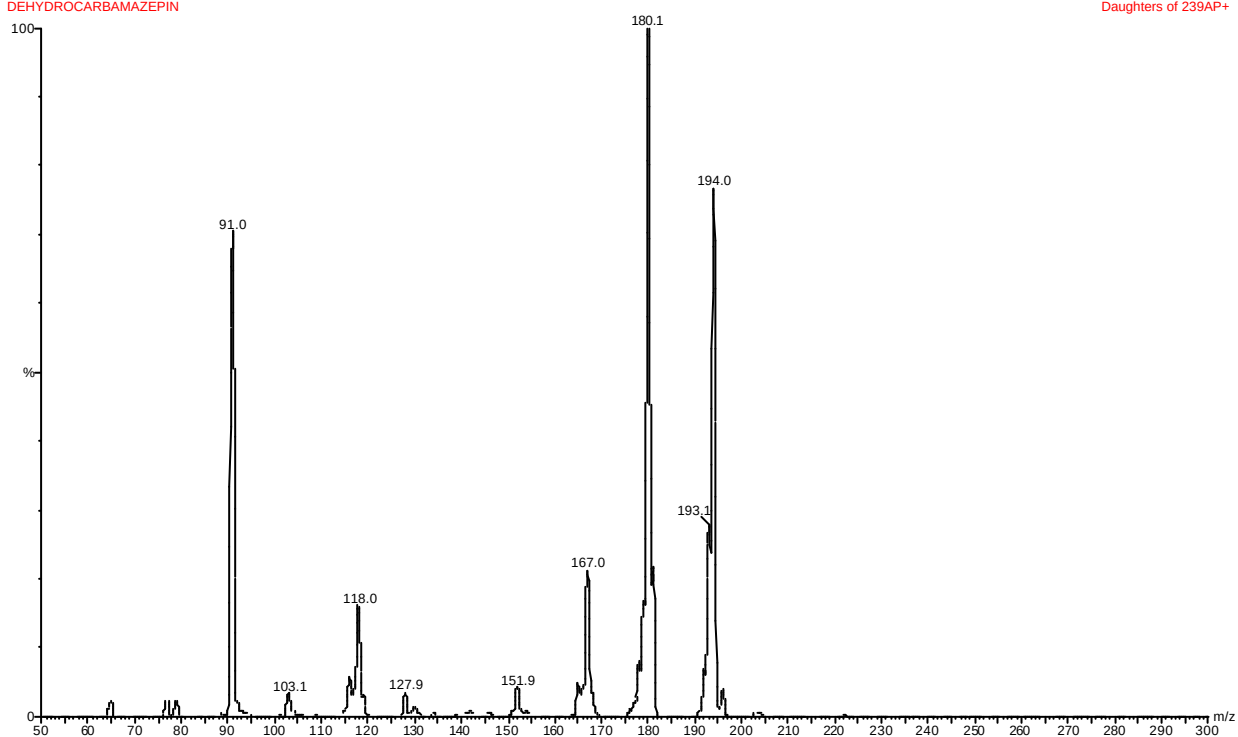
DEHYDROCARBAMAZEPIN

Daughters of 239AP+

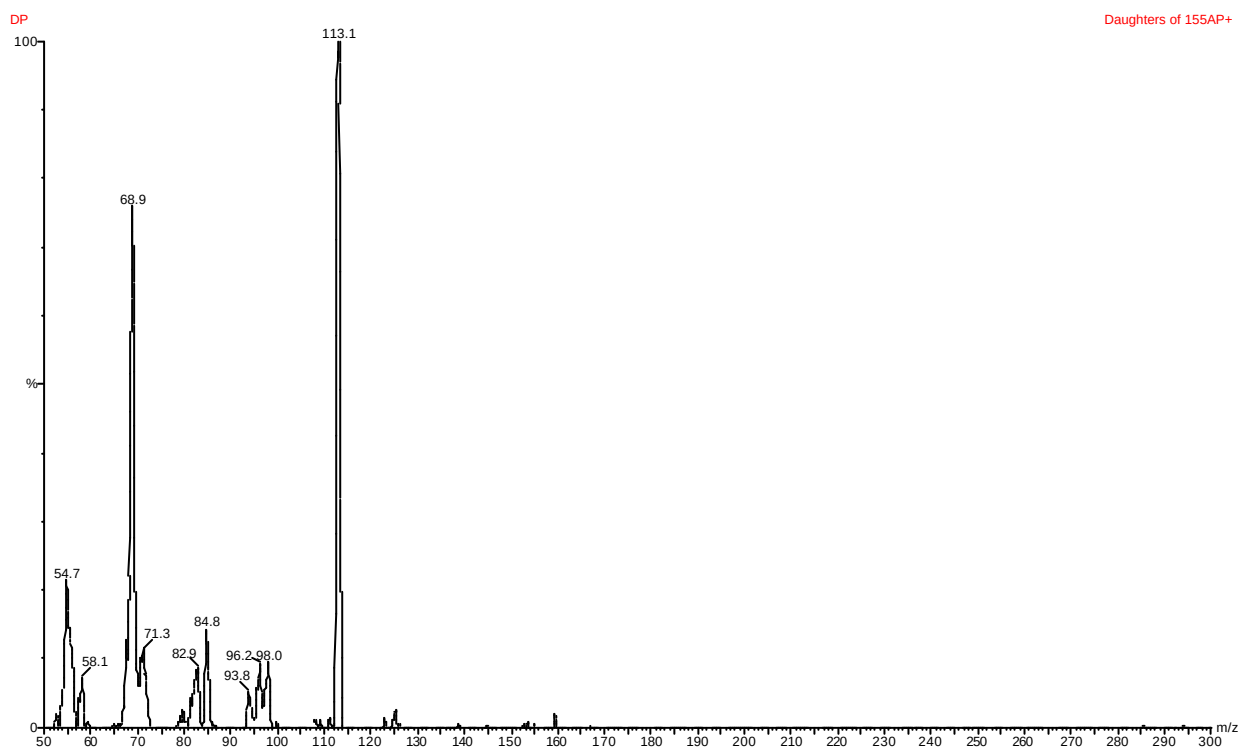
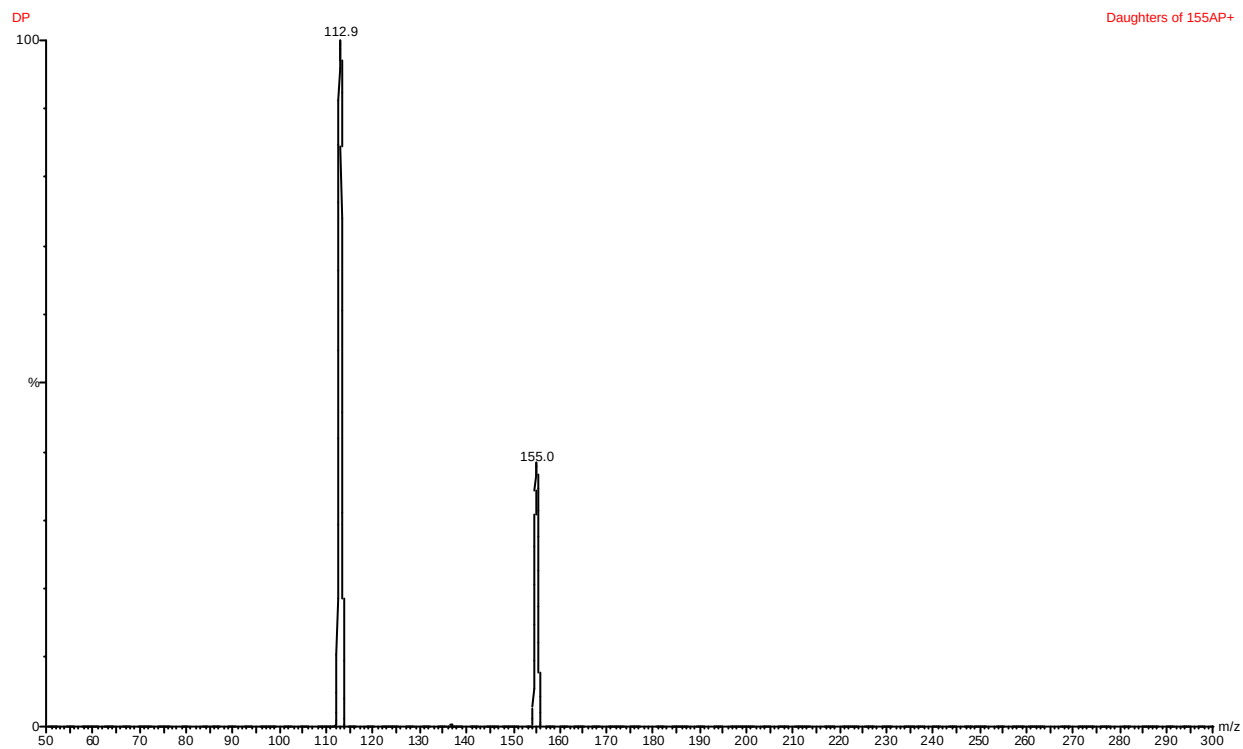


DEHYDROCARBAMAZEPIN

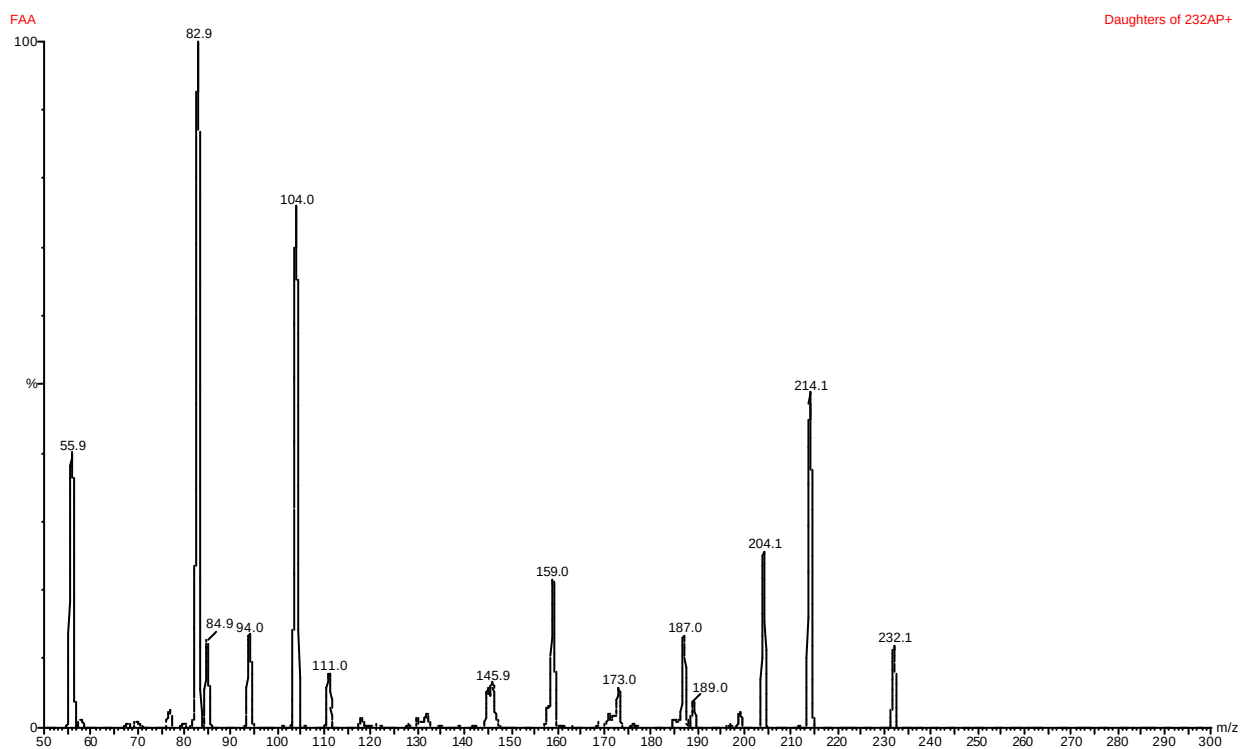
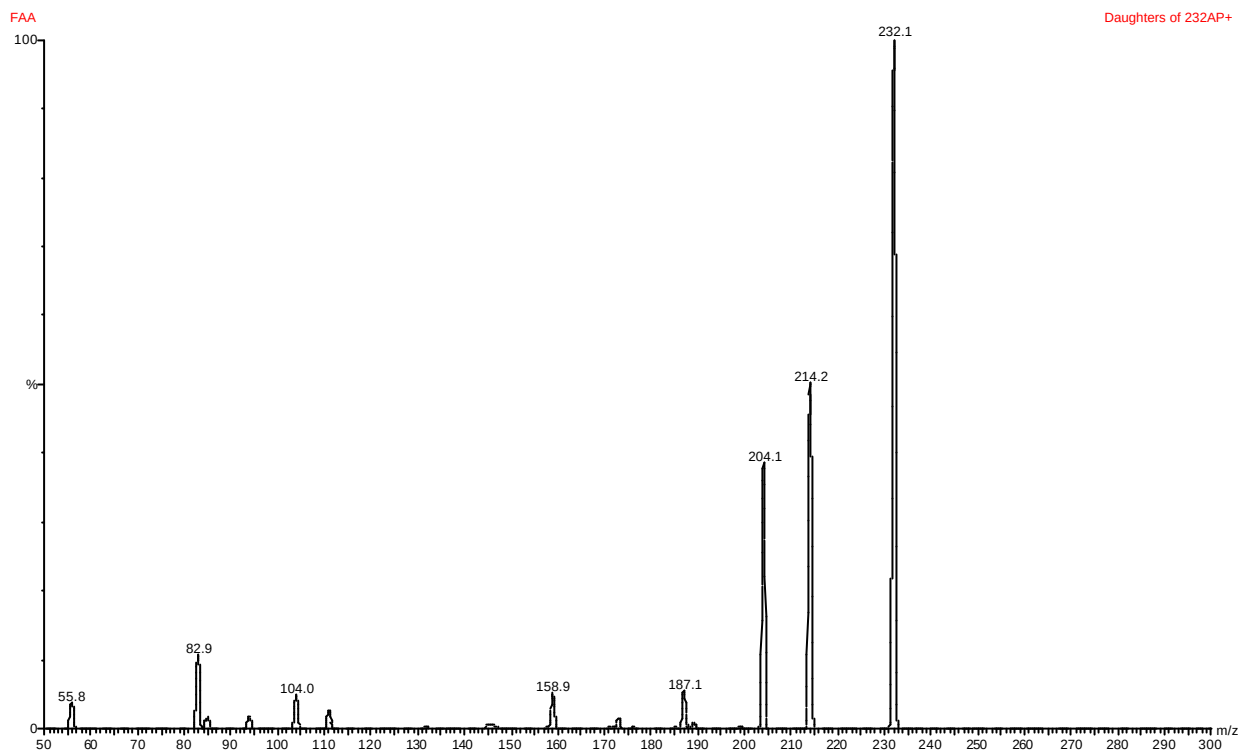
Daughters of 239AP+



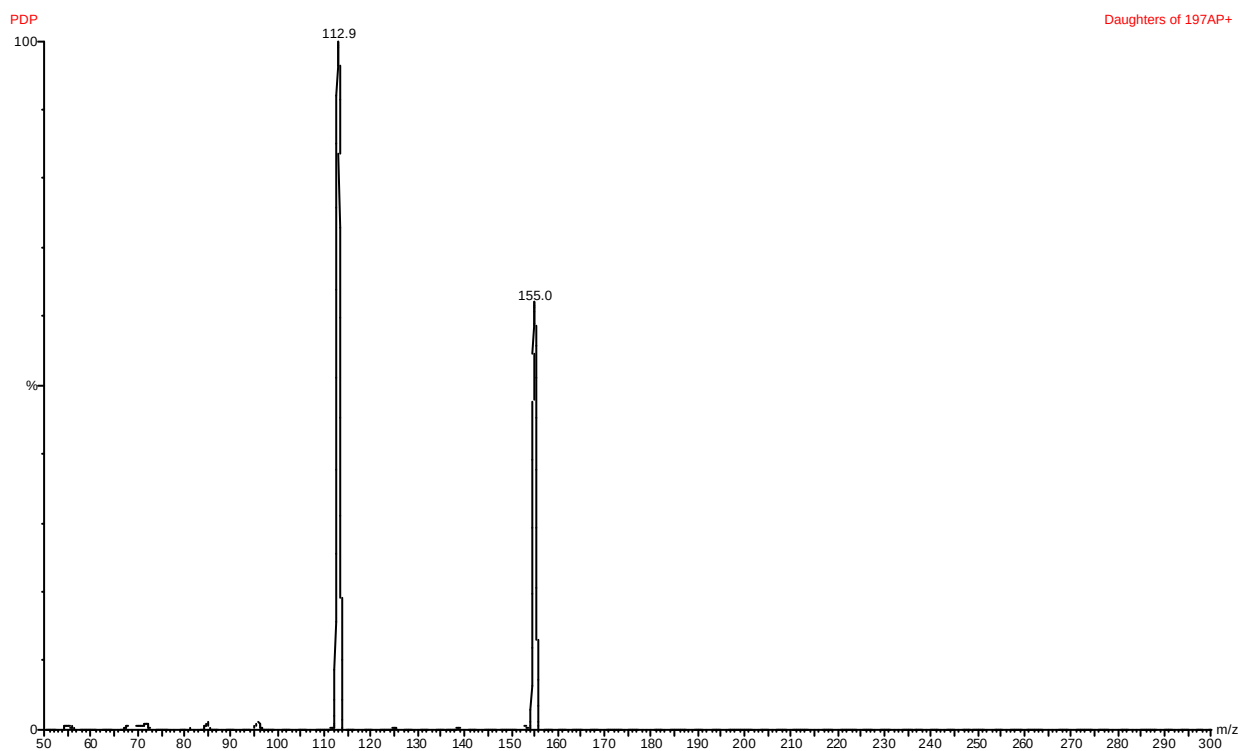
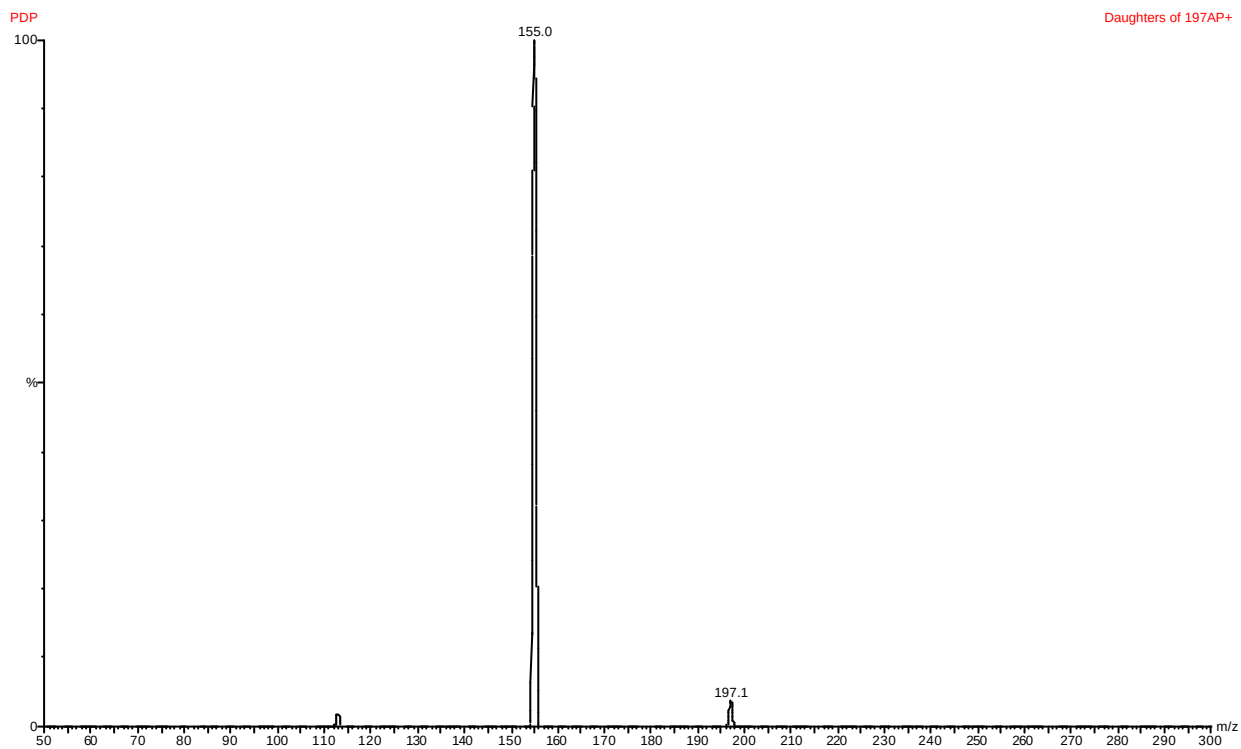
Tochterionenspektren vom IS Dehydrocarbamazepin bei Kollisionsenergien von 18 und 40 V;



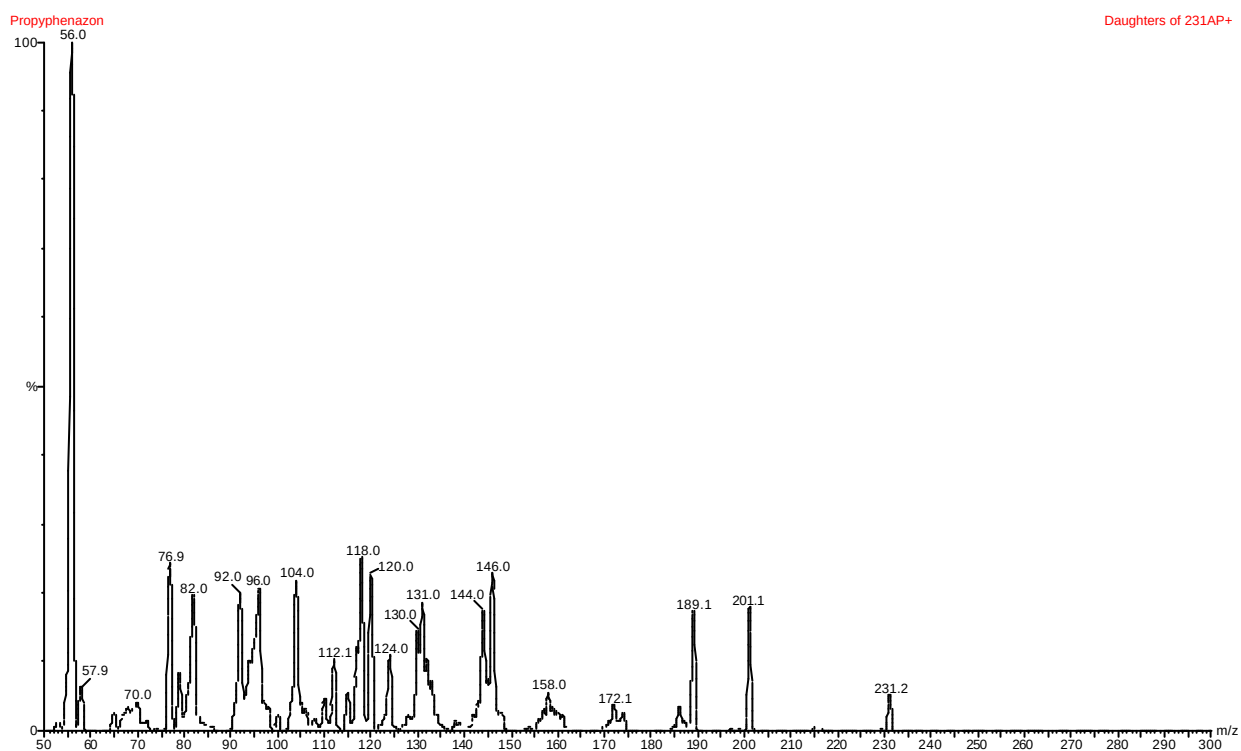
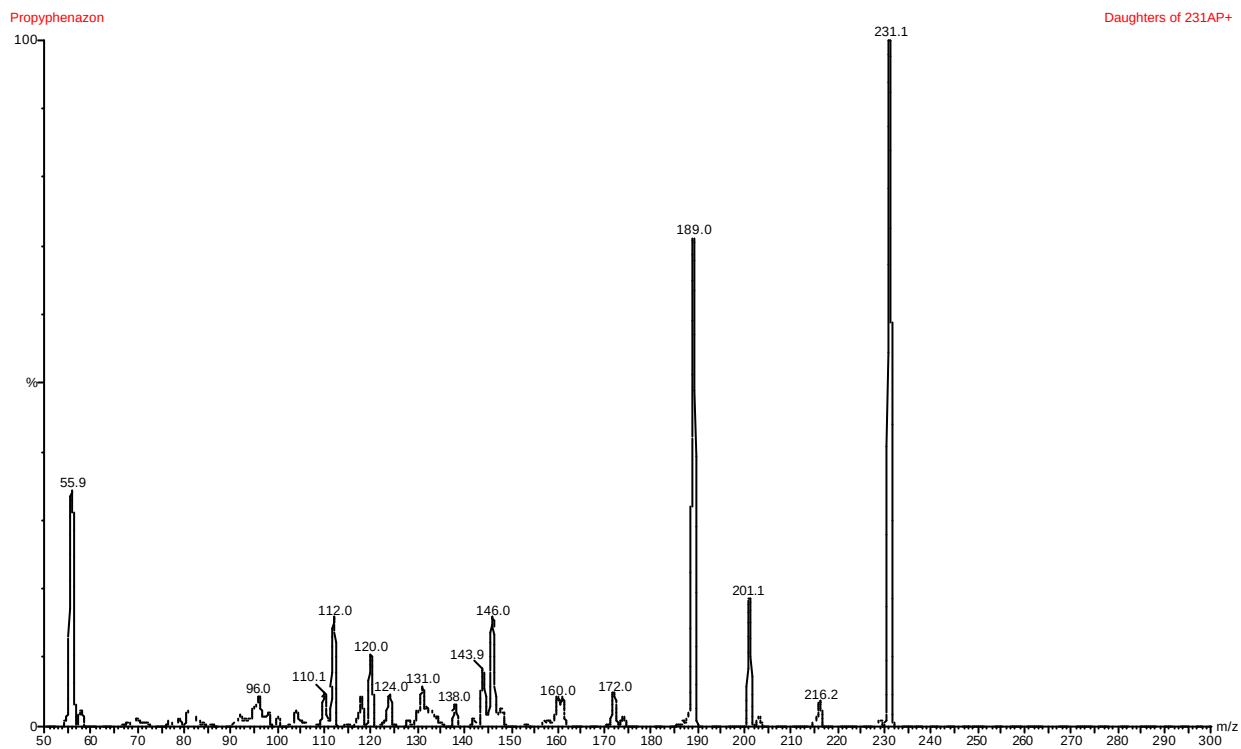
Tochterionenspektren von DP bei Kollisionsenergien von 10 und 30 V;



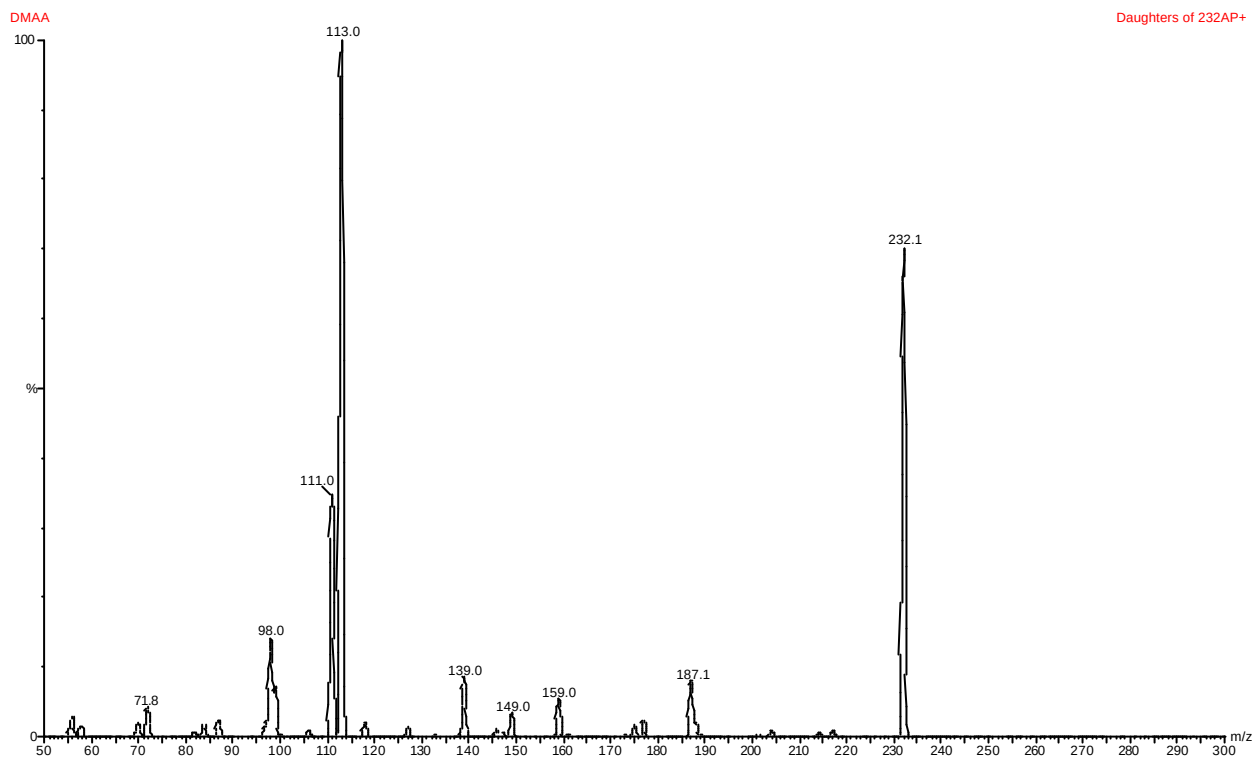
Tochterionenspektren von FAA bei Kollisionsenergien von 12 und 18 V;



Tochterionenspektren von PDP bei Kollisionsenergien von 12 und 24 V;

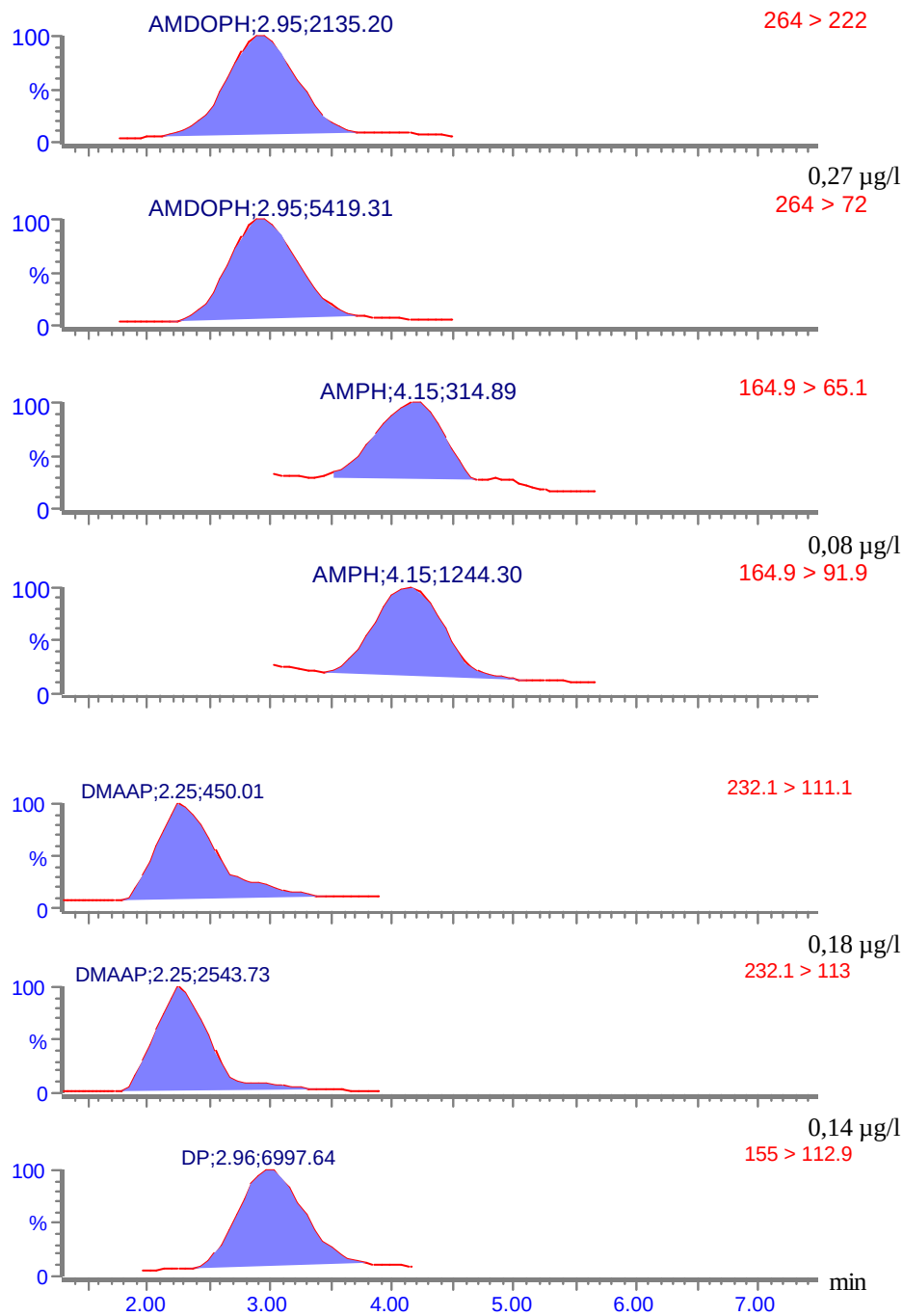


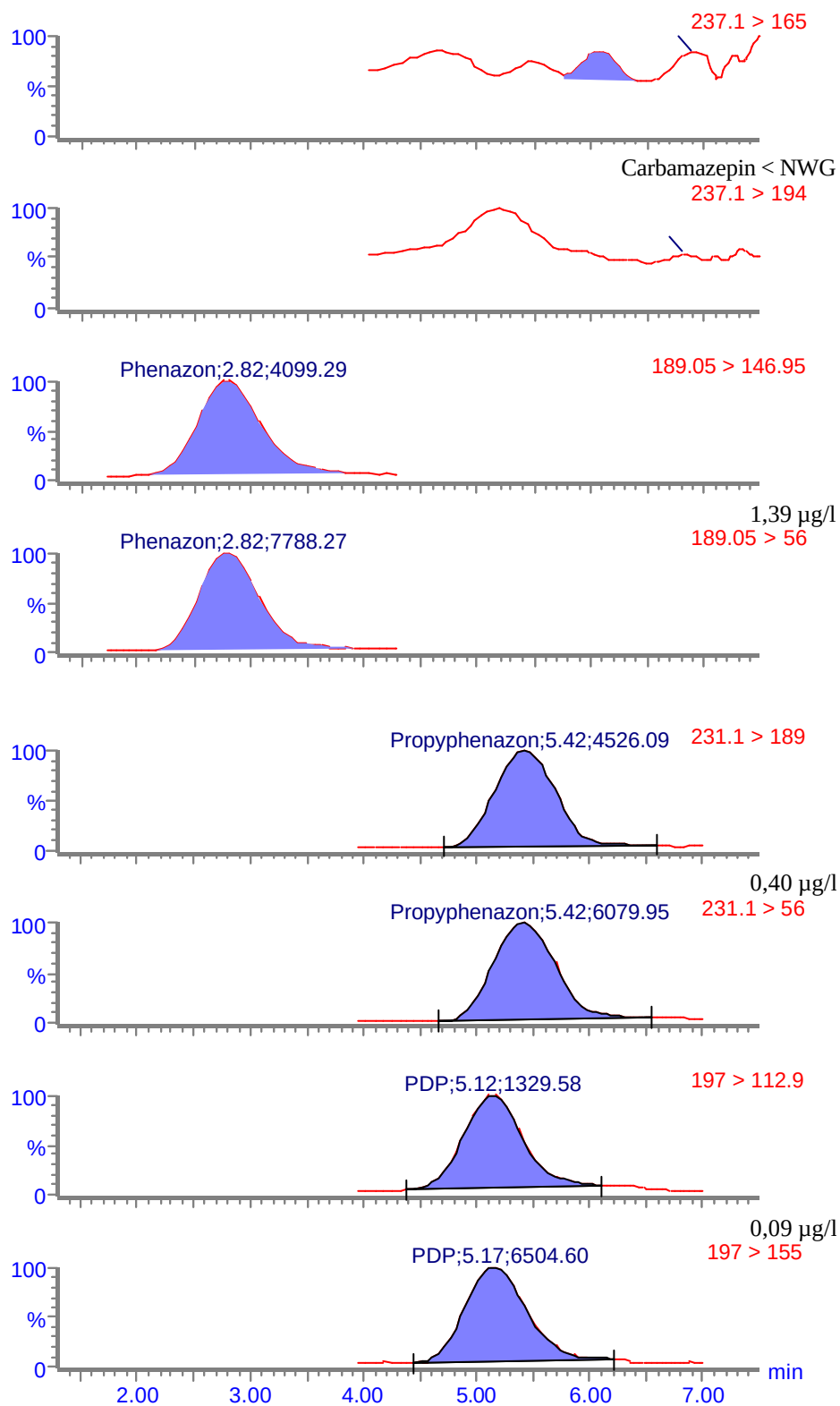
Tochterionenspektren von Propyphenazon bei Kollisionsenergien von 22 und 32 V;

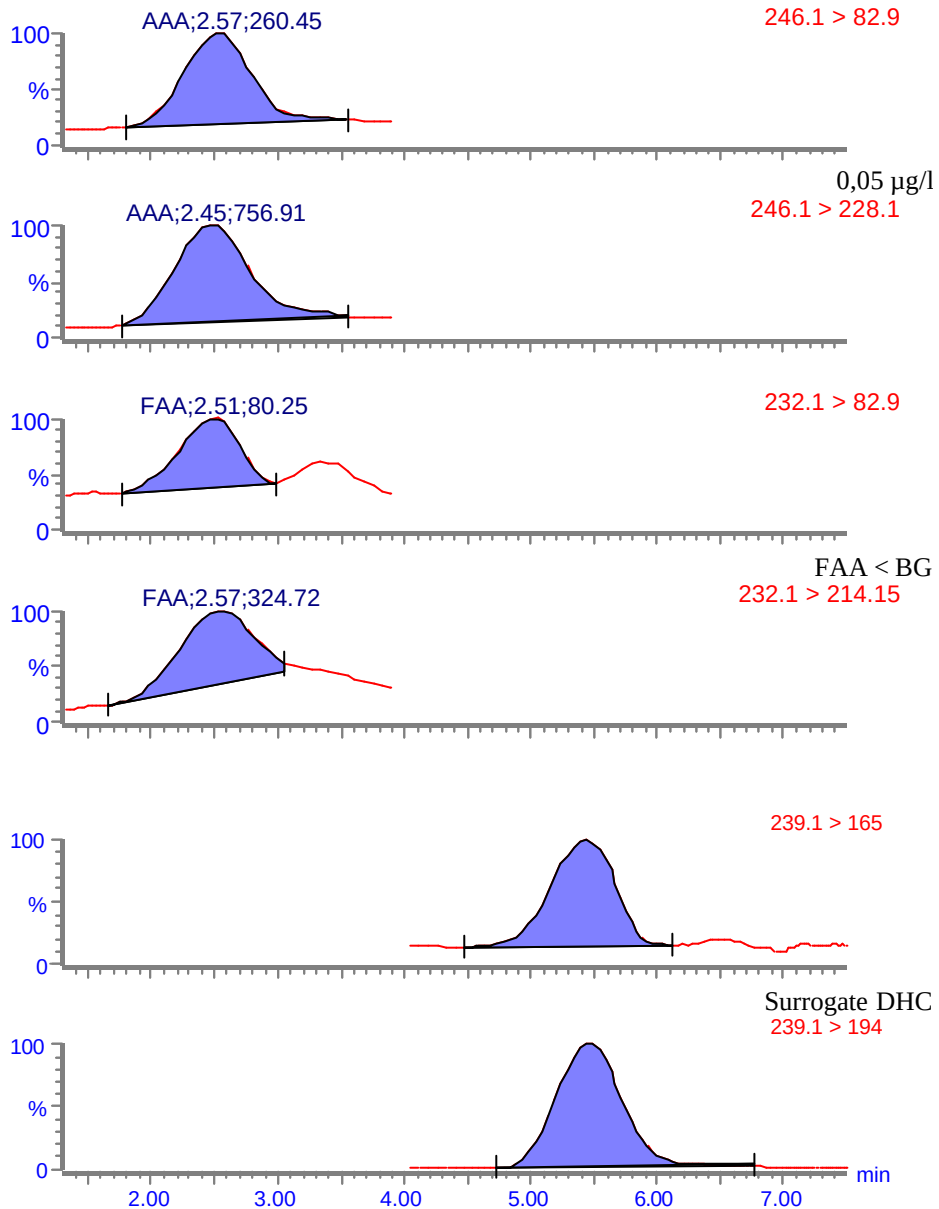


Tochterionenspektrum von DMAA bei der Kollisionsenergie von 12V;

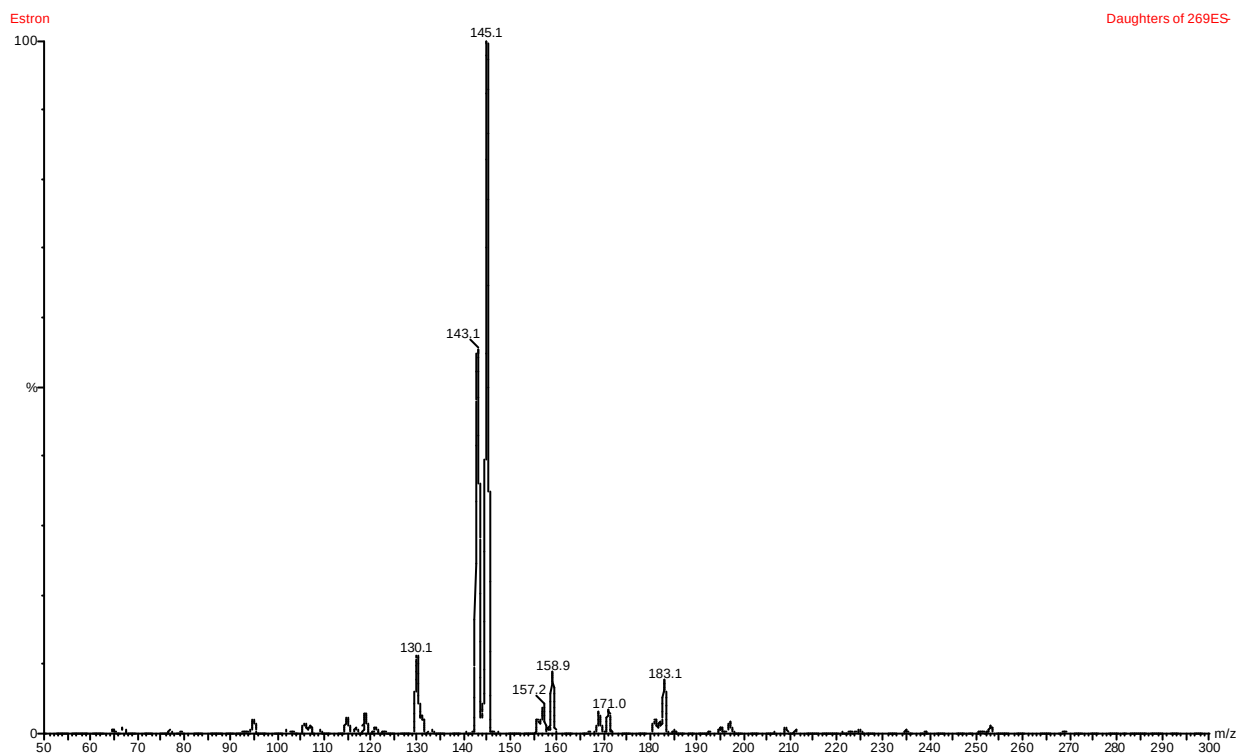
3.2.5 SRM-Chromatogramme der Analyten und Surrogates einer Grundwasserprobe



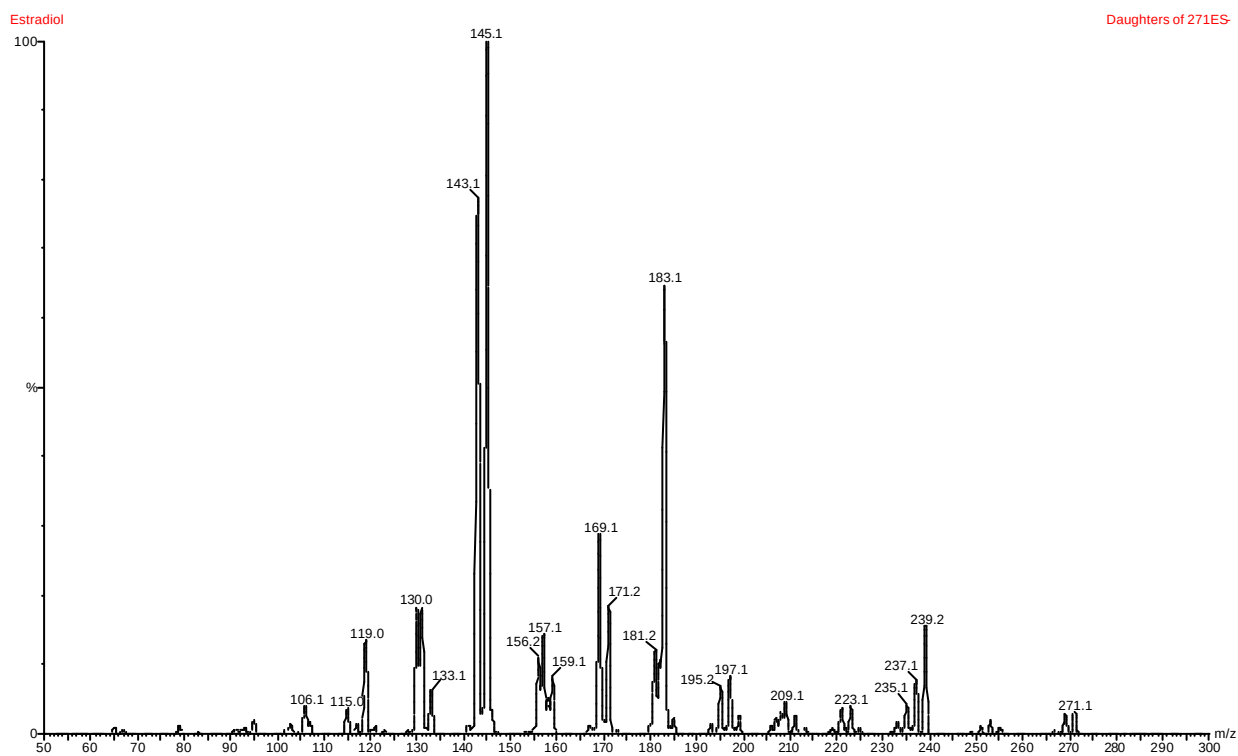




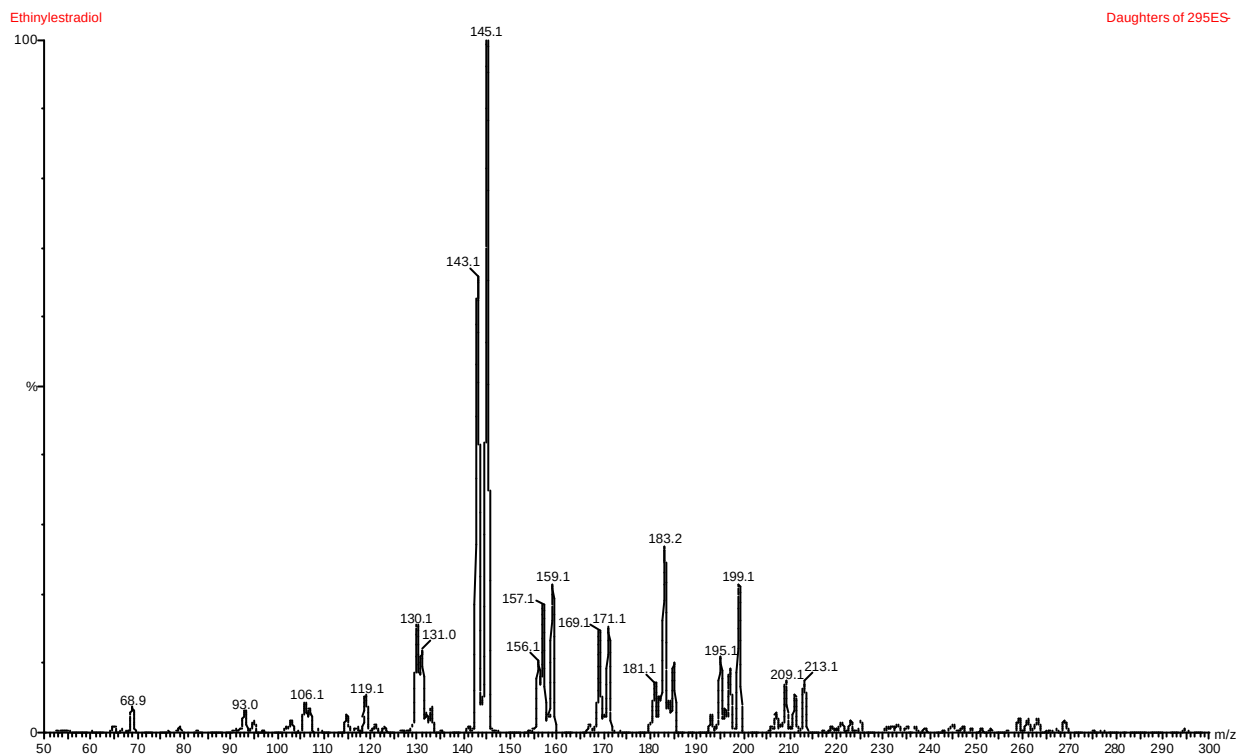
3.3.4. Tochterionenspektren der estrogenen Steroide



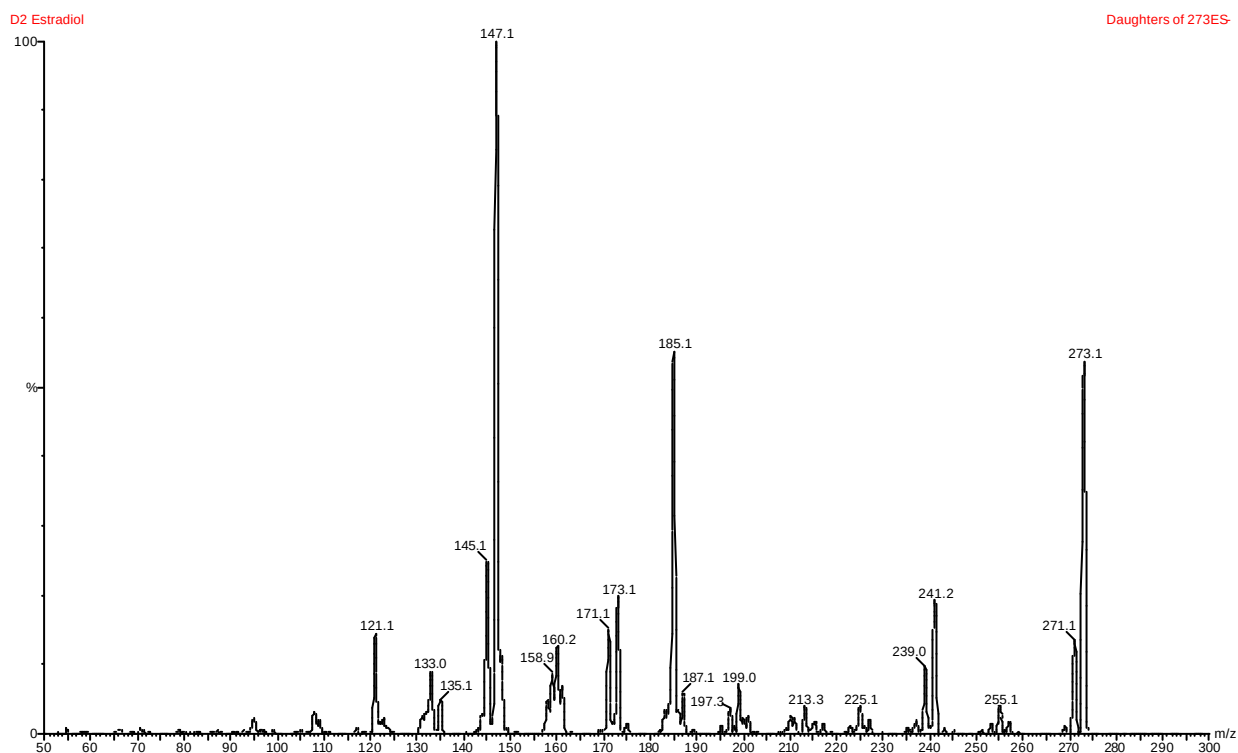
Tochterionenspektrum von Estron; ESI negativ; Kollisionsenergie 50 V



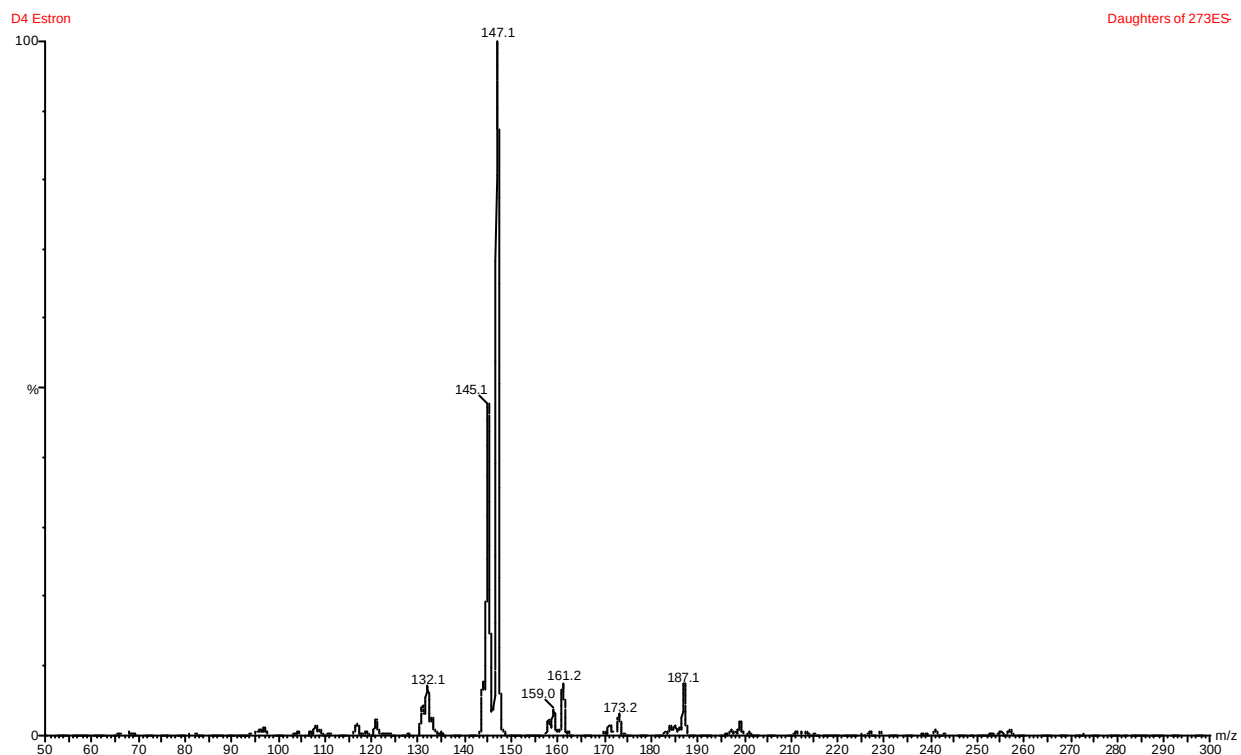
Tochterionenspektrum von Estradiol; ESI negativ; Kollisionsenergie 50 V



Tochterionenspektrum von Ethinylestradiol; ESI negativ; Kollisionsenergie 50 V



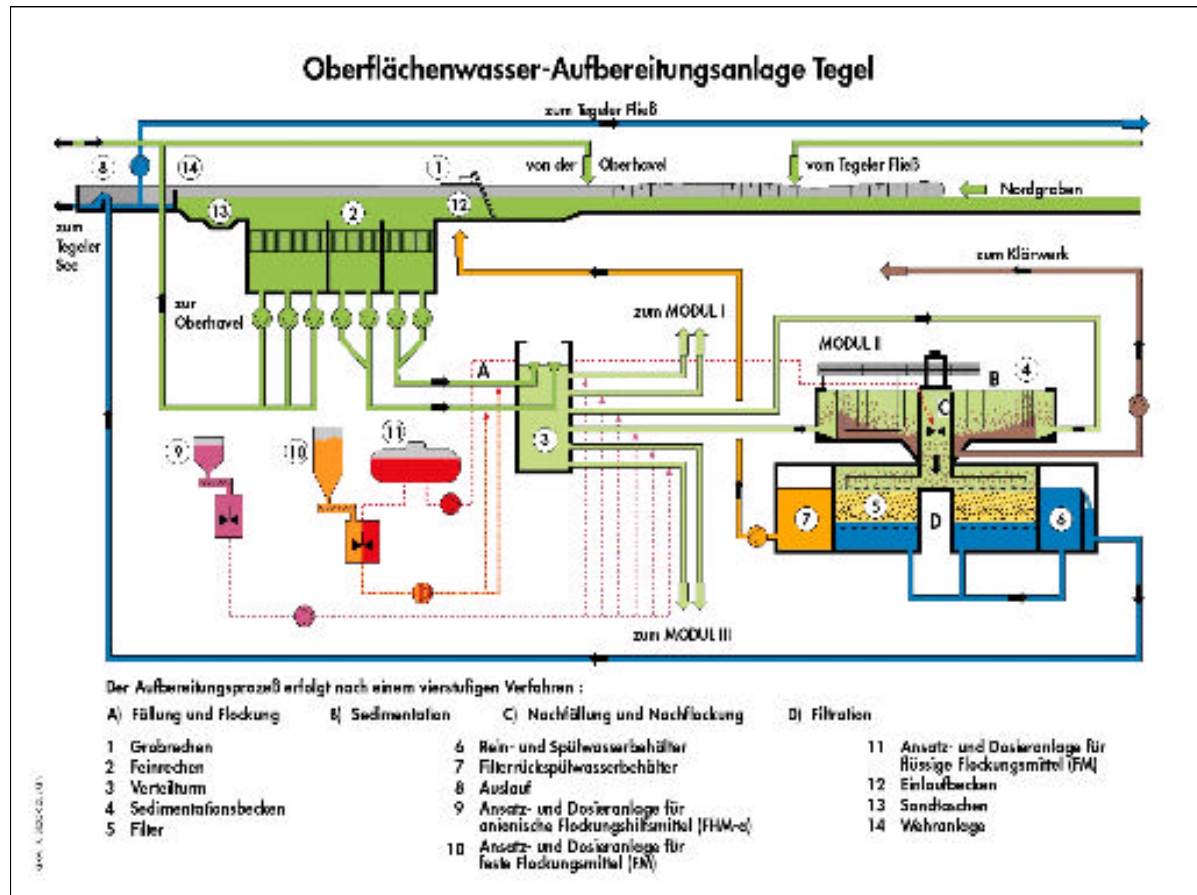
Tochterionenspektrum von d2-Estradiol; ESI negativ; Kollisionsenergie 40 V



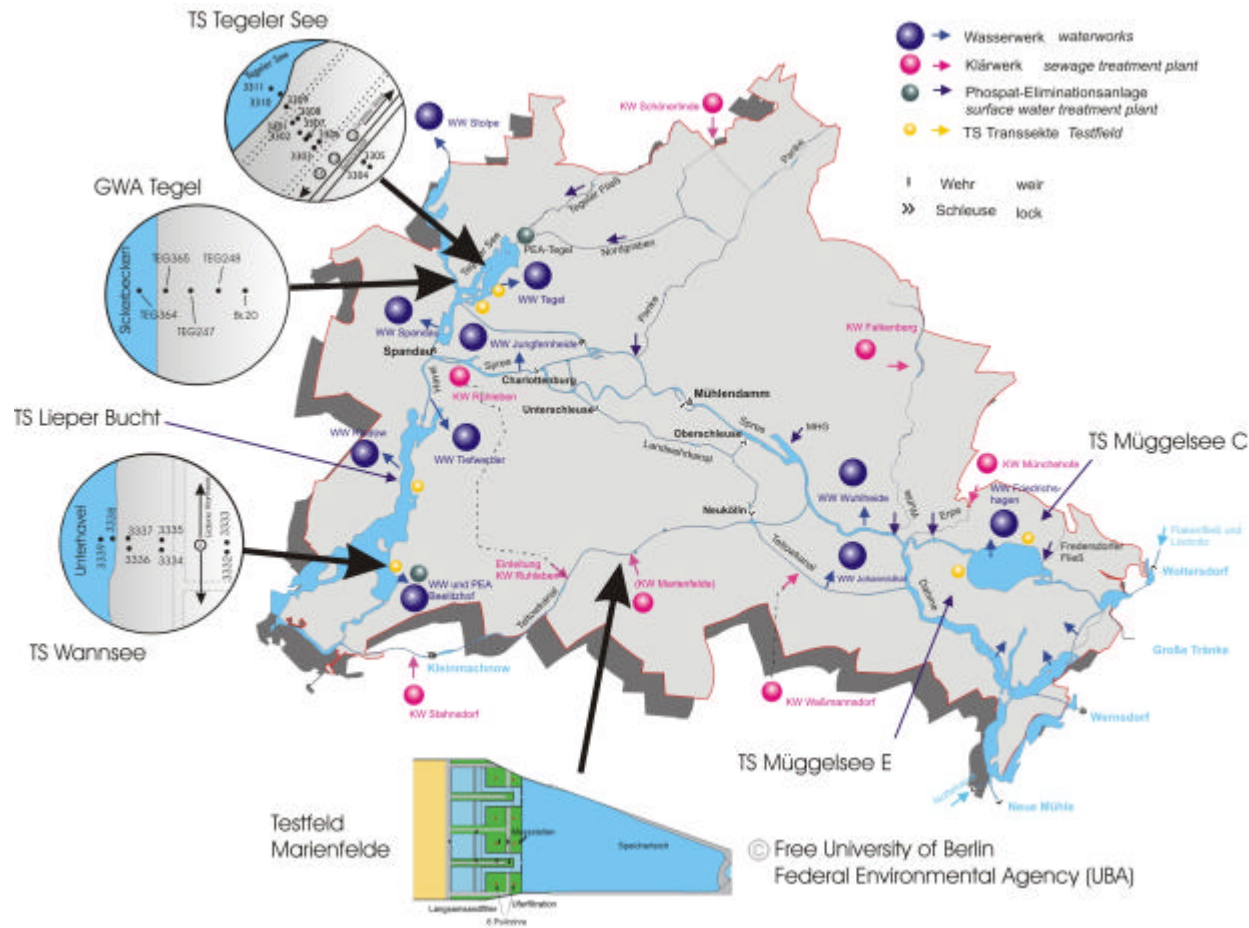
Tochterionenspektrum von d4-Estron; ESI negativ; Kollisionsenergie 50 V

4.4 Aufbereitungsprozess der OWA-Tegel, schematisch

(aus http://www.bwb.de/deutsch/abwasser/owa/owa_tegel.html)



4.5.1 Lageplan der Transekten und der GWA Tegel (mit freundlicher Genehmigung der Arbeitsgruppe Hydrogeologie der FU-Berlin, Massmann)



5.1 Ermittelte Konzentrationen der Arzneimittelrückstände im Klärschlamm Ruhleben, Blähschiefer der Wasserwerkes Stolpe und dem Sediment des Sickerbeckens Stolpe inkl. der im wässrigen Anteil enthaltenen Konzentration (Blindwert); alle Werte in ng/g;

	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	IS rec %
<i>Klärschlamm Ruhleben</i>											
Filtrat/ Blindwert	<6	<6	<6	<6	13,75	<6	<6	<6	25	20	99
Methanol/Aceton	<6	<6	<6	<6	11,88	<6	<6	<6	<6	<6	112
Dichlormethan	<6	<6	<6	<6	13,75	<6	<6	<6	7,5	<6	97
Etylacetat aus Trockenschlamm	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	110
Ethylacetat	<6	<6	<6	<6	13,75	<6	<6	<6	<6	<6	103
<i>Sediment Sickerbecken Stolpe</i>											
Wasser/ Blindwert	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,4	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	98
Methanol	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,4	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	117
Dichlormethan	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,5	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	114
Isopropanol	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	117
Aceton	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,3	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	115
Ethylacetat	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	100
<i>Filtermaterial Stolpe</i>											
Wasser/ Blindwert	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	115
Methanol	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	103
Dichlormethan	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	101
Isopropanol	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	93
Aceton	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	100
Ethylacetat	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	100

5.2.1 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von DMAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

Inkubation	DMAA	AMDOPH	AMPH	AAA	FAA
0 h 1.Ansatz	100	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
0 h 2.Ansatz	100	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
3 h 1.Ansatz	0,4	17,3	0,1	2,8	1,8
3 h 2.Ansatz	2,9	14,7	0,2	2,7	2,6
24 h 1.Ansatz	< 0,2	3,4	0,9	< 0,2	< 0,2
24 h 2.Ansatz	< 0,2	2,8	0,9	< 0,2	< 0,2
168 h 1.Ansatz	< 0,2	4,0	1,2	< 0,2	< 0,2
168 h 2.Ansatz	< 0,2	3,1	1,0	< 0,2	< 0,2

5.2.2.1 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Phenazon mit aktivem und deaktivem Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

Inkubationszeit [h] :	21,5	44	168
<i>aktiv</i>			
Phenazon 1.Ansatz	11,70	10,40	< 0,05
Phenazon 2.Ansatz	12,00	11,10	< 0,05
DP 1.Ansatz	0,06	0,59	0,05
DP 2.Ansatz	0,05	0,55	0,05
<i>deaktiv</i>			
Phenazon 1.Ansatz	14,60	15,03	16,00
Phenazon 2.Ansatz	14,1	14,3	14,9
DP 1.Ansatz	< 0,05	< 0,05	< 0,05
DP 2.Ansatz	< 0,05	< 0,05	< 0,05

5.2.2.2 Analysenergebnisse des Phenazonabbaus im Roh- und Reinwasser Stolpe [µg/l]

Datum	Probe	AMDOPH	AMPH	DMAAP	DP	Phen.	Propyph.	PDP	AAA	FAA
15.01.2003	Rohw. Stolpe	0,58	0,16	0,04	0,29	111,6	1,10	0,07	0,15	0,06
17.01.2003	Rohw. Stolpe	0,57	0,15	<0,02	0,28	106,2	1,07	0,06	0,12	0,05
20.01.2003	Rohw. Stolpe	0,50	0,16	<0,02	63,5	0,7	<0,02	0,27	<0,02	<0,02
14.01.2003	Reinw. Stolpe	0,56	0,10	<0,02	0,98	110,9	0,06	0,14	0,04	0,02
17.01.2003	Reinw. Stolpe	0,59	0,10	<0,02	4,28	111,7	0,06	0,14	0,03	0,02
20.01.2003	Reinw. Stolpe	0,57	0,10	<0,02	64,5	10,3	<0,02	0,15	0,03	<0,02
14.01.2003	dest. Wasser	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	102,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
17.01.2003	dest. Wasser	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	102,4	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
20.01.2003	dest. Wasser	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	101,3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

5.2.2.3 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Phenazon unter Beimpfung mit Filterrückspülwasser der Wasserwerke Stolpe und Kaulsdorf [µg/l]

	destilliertes Wasser	Reinwasser Stolpe	Reinwasser steril	Reinwasser Stolpe	Reinwasser Kaulsdorf	Reinwasser Kaulsdorf
27.05.2003						
Phenazon [µg/L]	9,5	9,4	10,6	9,7	9,5	9,2
DP [µg/L]	< 0,05	1,02	1,1	1,1	< 0,05	< 0,05
30.05.2003						
Phenazon [µg/L]	9,5	9,1	3,4	3,6	9,4	9,7
DP [µg/L]	< 0,05	1,1	5,4	5,1	< 0,05	< 0,05
01.06.2003						
Phenazon [µg/L]	9,6	9,4	1	1,2	9,6	9,2
DP [µg/L]	< 0,05	1,9	6,9	6,9	< 0,05	< 0,05

5.2.3 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von Metamizol mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

	AMPH	AAA	FAA
0,5h 1.Ansatz	0,05	0,55	0,85
0,5h 2.Ansatz	0,25	0,65	0,4
3,5h 1.Ansatz	0,2	0,5	0,5
3,5h 2.Ansatz	0,05	0,25	0,4
48h 1.Ansatz	0,2	0,05	0,15
48h 2.Ansatz	0,3	0,05	0,15

5.2.4 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AMDOPH mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

Inkubationszeit	1.Ansatz AMDOPH	2.Ansatz AMDOPH
0 h	28,8	31,2
0,5 h	29,0	24,2
2 h	30,9	27,9
72 h	30,3	25,0
168 h	29,4	27,5

5.2.5 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von DP mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

Inkubationszeit :	5 min	21,5 h	44 h	7 Tage
deaktiviert 1.Ansatz	17,40	1,80	0,93	0,30
deaktiviert 2.Ansatz	14,50	1,52	1,08	0,30
aktiv 1.Ansatz	15,10	4,77	1,73	0,03
aktiv 2.Ansatz	15,20	3,08	0,78	0,03

5.2.6.1 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

	AAA	FAA	AMPH
0 h 1.Ansatz	100	<0,5	<0,5
0 h 2.Ansatz	100	<0,5	<0,5
1,5h 1.Ansatz	63	<0,5	<0,5
1,5h 2.Ansatz	60	<0,5	<0,5
3 d 1.Ansatz	8,5	<0,5	<0,5
3 d 2.Ansatz	1,3	<0,5	<0,5
8 d 1.Ansatz	<0,5	<0,5	<0,5
8 d 2.Ansatz	<0,5	<0,5	<0,5

5.2.6.2 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von FAA mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

	FAA	AAA	AMPH
0 h 1.Ansatz	100	<0,5	<0,5
0 h 2.Ansatz	100	<0,5	<0,5
1,5h 1.Ansatz	42	2,4	<0,5
1,5h 2.Ansatz	47	2,5	<0,5
3 d 1.Ansatz	<0,5	<0,5	<0,5
3 d 2.Ansatz	0,6	<0,5	<0,5
8 d 1.Ansatz	<0,5	<0,5	<0,5
8 d 2.Ansatz	<0,5	<0,5	<0,5

5.2.6.3 Analysenergebnisse der Batchversuche zum Abbau von AMPH mit Filtermaterial des WW Stolpe [µg/l]

	AMPH
0 h 1.Ansatz	100
0 h 2.Ansatz	100
1,5h 1.Ansatz	92
1,5h 2.Ansatz	64
3 d 1.Ansatz	0,5
3 d 2.Ansatz	<0,5
8 d 1.Ansatz	<0,5
8 d 2.Ansatz	<0,5

5.3.1 Analysergebnisse der Klärwerke im Großraum Berlins [µg/l]

KW	Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
RUH	08.05.2002	Rohwasser DRW	0,63	0,12	<0,050	1,6	0,3	0,12	<0,050	7,1	1,4
RUH	14.05.2002	Rohwasser DRW	0,64	0,09	<0,050	1,5	0,32	0,13	0,05	7	1,3
RUH	17.05.2002	Rohwasser DRW	0,65	0,1	<0,050	1,5	0,37	0,12	<0,050	8,2	1,6
WDF	12.08.2002	Zulauf Steigeleitung 2	0,44	0,14	1,7	3,6	5	0,74	<0,050	15	3,1
SCH	01.06.2003	Sandfang	0,25	0,08	<0,050	3	0,34	0,15	<0,050	7,8	2,4
STA	01.06.2003	Rechenhaus	0,3	0,06	<0,050	2,7	0,31	0,17	<0,050	11	3
WAS	03.06.2003	Vorklärung Zulauf	0,22	0,11	<0,050	2,6	0,4	0,54	n.b.	6,6	2,2
MÜN	11.06.2003	Sandfang	<0,050	0,11	<0,050	4,4	0,43	0,15	<0,050	8,9	3,2
RUH	09.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,73	0,13	<0,050	2,1	0,34	0,15	<0,050	6	1,5
WAS	12.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,29	0,08	<0,050	2,16	0,49	0,22	<0,050	5,75	1,36
SCH	13.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,32	0,12	<0,050	3,29	0,64	0,23	0,06	5,58	1,64
STA	14.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,28	0,1	<0,050	1,9	0,3	0,13	<0,050	6,25	1,36
FAL	14.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,06	0,09	<0,050	3,1	0,48	0,21	<0,050	4,59	1,32
RUH	15.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,66	0,09	<0,050	1,7	0,32	0,14	<0,050	5,6	1,3
RUH	18.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,76	0,12	<0,050	1,8	0,39	0,15	<0,050	6,6	1,6
WDF	26.05.2002	Ablauf Klärwerk	0,29	0,15	1,35	3,27	3,05	0,52	<0,050	2,24	1,59
MÜN	26.05.2002	Ablauf Klärwerk	<0,050	0,18	<0,050	2,69	0,51	0,27	<0,050	1,71	1,44
WDF	09.08.2002	Ablauf Klärwerk	0,36	0,13	0,79	4,1	3,4	0,53	<0,050	3	2,3
SCH	19.08.2002	Ablauf Klärwerk	0,42	0,23	<0,050	3,62	0,9	0,25	0,07	6,49	2,01
SCH	01.06.2003	Ablauf Klärwerk	0,22	0,09	<0,050	3	0,31	0,16	<0,050	5,5	2,3
STA	02.06.2003	Ablauf Klärwerk	0,25	0,17	<0,050	2,7	0,29	0,14	<0,050	5,6	2,5
WAS	03.06.2003	Ablauf Klärwerk	0,21	0,13	<0,050	2,4	0,37	0,36	<0,050	3	1,9
MÜN	10.06.2003	Ablauf Klärwerk	<0,050	0,25	<0,050	3,6	0,35	0,13	0,45	1,8	2,6
WDF	16.12.2002	Zulauf Spandau	0,3	0,41	<0,050	3	0,25	0,18	0,05	30	5,5
WDF	16.12.2002	Zulauf Oranienburg	0,12	0,1	4,6	16	12	1,1	0,12	9	2
WDF	16.12.2002	Zulauf Hennigsdorf	<0,050	<0,050	<0,050	2,9	0,56	0,2	0,08	7,8	1,8
WDF	16.12.2002	Zulauf Glienicke	<0,050	<0,050	<0,050	1,2	0,53	0,52	0,1	4,5	1,1
WDF	16.12.2002	Zulauf Falkensee	<0,050	0,05	<0,050	1,2	0,28	0,12	0,07	7,5	1,8
WDF	16.12.2002	Zulauf Velten	0,08	0,13	<0,050	1,8	0,39	0,19	0,07	11	2,3

5.3.2 Analysergebnisse des Zulaufes (Rohzulauf) und Ablaufes des Klärwerks Ruhleben (Klarwasser) sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2)

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
02.11.2001Ablauf PP1	0,51	0,11	<0,050	1,8	0,31	0,11	<0,050	4,3	1,1			
06.11.2001Ablauf PP1	0,64	0,06	<0,050	1,9	0,28	0,13	<0,050	0,85	1			
12.11.2001Ablauf PP1	0,55	0,1	<0,050	1,4	0,31	0,14	<0,050	5,8	1,5			
20.11.2001Ablauf PP1	0,81	0,1	<0,050	2,6	0,2	0,15	<0,050	6,7	2,5			
05.12.2001Ablauf PP1	0,82	0,12	<0,050	2,3	0,23	0,16	<0,050	1,7	0,53			
09.12.2001Ablauf PP1	0,48	0,07	<0,050	1,4	0,25	0,07	<0,050	3,6	1,2			
16.12.2001Ablauf PP1	0,47	0,07	<0,050	1,6	0,18	0,08	<0,050	4,2	1,3			
19.12.2001Ablauf PP1	0,88	0,16	<0,050	2,9	0,4	0,16	<0,050	6,7	1,9			
14.01.2002Ablauf PP1	0,57	0,12	<0,050	2	0,29	0,13	<0,050	5,1	1,5			
16.01.2002Ablauf PP1	0,49	0,08	<0,050	1,9	0,21	0,09	<0,050	3,7	1,2			
21.01.2002Ablauf PP1	0,49	0,17	<0,050	2,4	0,17	0,15	<0,050	2,9	0,76			
22.01.2002Ablauf PP1	0,68	0,09	<0,050	2,6	0,29	0,12	<0,050	4,8	1,7			
23.01.2002Ablauf PP1	0,72	0,16	<0,050	2,3	0,3	0,12	<0,050	5,6	1,5			
27.01.2002Ablauf PP1	0,57	0,11	<0,050	2,3	0,25	0,12	<0,050	4,6	1,5			
31.01.2002Ablauf PP1	0,67	0,14	<0,050	2,3	0,33	0,17	<0,050	6	1,8			
05.02.2002Ablauf PP1	0,69	0,1	<0,050	2,5	0,31	0,16	<0,050	5,9	1,9			
07.02.2002Ablauf PP1	0,72	0,16	<0,050	2,4	0,34	0,17	<0,050	6	1,7			
13.02.2002Ablauf PP1	0,7	0,19	<0,050	1,9	0,3	0,19	<0,050	5,3	1,6			
16.02.2002Ablauf PP1	0,99	0,21	<0,050	2,4	0,42	0,21	<0,050	7,9	2,3			
20.02.2002Ablauf PP1	0,7	0,15	<0,050	2	0,27	0,15	<0,050	4,7	1,3			
22.02.2002Ablauf PP1	0,75	0,14	<0,050	1,9	0,31	0,17	<0,050	5,9	1,7			
26.02.2002Ablauf PP1	0,48	0,09	<0,050	1,4	0,16	0,1	<0,050	3,5	0,94			
05.03.2002Ablauf PP1	1,5	0,25	<0,050	2,5	0,43	0,2	0,06	7,3	2			
10.03.2002Ablauf PP1	1,2	0,16	<0,050	2,2	0,36	0,16	<0,050	5,9	1,7			
21.03.2002Ablauf PP1	0,54	0,08	<0,050	1,3	0,2	0,08	<0,050	3,1	1,1			
27.03.2002Ablauf PP1	0,55	0,11	<0,050	1,6	0,27	0,12	<0,050	3,4	1,1			
04.04.2002Ablauf PP1	0,55	0,09	<0,050	1,6	0,18	0,1	<0,050	2,7	0,91			
09.04.2002Ablauf PP1	0,63	0,09	<0,050	2	0,19	0,1	<0,050	3,2	1			

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
12.04.2002Ablauf PP1	0,68	0,11	<0,050	1,7	0,19	0,09	<0,050	3	1,1			
16.04.2002Ablauf PP1	0,36	<0,050	<0,050	1,2	0,12	0,07	<0,050	1,4	0,58			
21.04.2002Ablauf PP1	0,54	0,05	0,11	1,5	0,18	0,09	<0,050	2,5	0,98			
25.04.2002Ablauf PP1	0,85	0,16	<0,050	2,1	0,27	0,11	<0,050	4	1,5			
29.04.2002Ablauf PP1	0,79	0,13	<0,050	2,2	0,15	0,06	<0,050	1,8	0,78			
02.05.2002Ablauf PP1	0,57	0,1	<0,050	1,5	0,15	n.b.	<0,050	2,3	0,99			
07.05.2002Ablauf PP1	0,72	0,17	<0,050	1,7	0,22	0,09	<0,050	2,8	1,1			
09.05.2002Ablauf PP1	0,73	0,16	<0,050	2	0,22	0,08	<0,050	2,9	1,3			
15.05.2002Ablauf PP1	0,72	0,07	<0,050	1,7	0,2	0,06	<0,050	2,8	0,99			
18.05.2002Ablauf PP1	0,78	0,1	<0,050	1,9	0,25	0,06	<0,050	3,4	1,2			
23.05.2002Ablauf PP1	0,68	0,15	<0,050	1,9	0,15	0,05	<0,050	1,3	0,59			
28.05.2002Ablauf PP1	0,57	0,14	<0,050	1,8	0,2	0,06	<0,050	3,1	0,95			
30.05.2002Ablauf PP1	0,7	0,15	<0,050	1,8	0,18	0,05	<0,050	3	0,89			
05.06.2002Ablauf PP1	0,73	0,09	<0,050	1,6	0,16	0,05	<0,050	2,9	0,84			
08.06.2002Ablauf PP1	0,61	0,1	<0,050	1,4	0,14	0,05	<0,050	2,7	0,79			
11.06.2002Ablauf PP1	0,59	0,06	<0,050	1,3	0,13	<0,050	<0,050	2,2	0,58			
13.06.2002Ablauf PP1	0,52	0,07	<0,050	1,2	0,09	<0,050	<0,050	1,9	0,56			
18.06.2002Ablauf PP1	0,62	0,12	<0,050	1,4	0,18	<0,050	<0,050	2,3	0,63			
20.06.2002Ablauf PP1	0,59	0,08	<0,050	1,5	0,12	<0,050	<0,050	1,8	0,51			
24.06.2002Ablauf PP1	0,51	0,09	<0,050	1,4	0,06	<0,050	<0,050	1,3	0,35			
27.06.2002Ablauf PP1	0,7	0,15	<0,050	1,8	0,17	<0,050	<0,050	2,1	0,61			
06.07.2002Ablauf PP1	0,62	0,1	<0,050	1,9	0,11	<0,050	<0,050	2,6	0,71	1,1	<0,4	<0,4
09.07.2002Ablauf PP1	0,61	0,08	<0,050	2,1	0,06	<0,050	<0,050	1,6	0,42	0,9	<0,4	<0,4
11.07.2002Ablauf PP1	0,62	0,1	<0,050	1,8	0,09	<0,050	<0,050	1,7	0,46	1,2	<0,4	0,7
15.07.2002Ablauf PP1	0,43	0,06	<0,050	1,7	0,08	<0,050	<0,050	1,8	0,41	1	<0,4	<0,4
18.07.2002Ablauf PP1	0,68	0,12	<0,050	2	0,13	<0,050	0,05	2,4	0,63	1,3	<0,4	<0,4
23.07.2002Ablauf PP1	0,44	0,06	<0,050	1,4	0,12	<0,050	<0,050	2,6	0,53	57	<0,4	<0,4
31.07.2002Ablauf PP1	0,57	0,11	<0,050	1,9	0,17	<0,050	<0,050	3,4	0,81	1,4	<0,4	0,5
06.08.2002Ablauf PP1	0,32	0,05	<0,050	1,6	0,08	<0,050	<0,050	2,6	0,59	0,6	<0,4	<0,4
08.08.2002Ablauf PP1	0,42	0,1	<0,050	1,6	0,22	<0,050	<0,050	2,1	0,51	0,8	<0,4	<0,4

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
14.08.2002Ablauf PP1	0,42	0,06	<0,050	1,3	0,09	<0,050	<0,050	2,5	0,5	0,7	<0,4	0,7
17.08.2002Ablauf PP1	0,54	0,06	<0,050	1,9	0,07	<0,050	<0,050	1,8	0,29	1,7	<0,4	0,8
21.08.2002Ablauf PP1	0,53	0,06	<0,050	1,5	0,05	<0,050	<0,050	1,2	0,2	1,2	<0,4	1,4
27.08.2002Ablauf PP1	0,53	0,08	<0,050	1,9	0,07	<0,050	0,05	1,5	0,24	1	<0,4	0,7
01.09.2002Ablauf PP1	0,71	0,1	<0,050	2,3	0,09	<0,050	0,05	2,7	0,46	1	<0,4	<0,4
04.09.2002Ablauf PP1	0,62	0,13	0,14	1,8	0,19	0,08	0,05	3,9	0,75	6,1	0,9	0,9
09.09.2002Ablauf PP1	0,73	0,12	<0,050	2,3	0,1	<0,050	0,05	2,5	0,44	7,2	0,6	1,1
12.09.2002Ablauf PP1	0,63	0,11	<0,050	2,1	0,1	<0,050	0,05	2,1	0,39	0,3	<0,4	0,7
17.09.2002Ablauf PP1	0,63	0,11	<0,050	2,1	0,08	<0,050	0,05	2	0,39	1	<0,4	1,6
19.09.2002Ablauf PP1	0,77	0,13	<0,050	1,9	0,1	<0,050	0,05	2,4	0,46	1	<0,4	0,8
26.09.2002Ablauf PP1	0,77	0,12	<0,050	2,1	0,14	<0,050	0,06	2,8	0,53	0,7	<0,4	<0,4
10.10.2002Ablauf PP1	0,61	0,11	<0,050	1,5	0,11	<0,050	<0,050	2,3	0,5	0,4	<0,4	0,5
13.10.2002Ablauf PP1	0,58	0,08	<0,050	1,7	0,09	<0,050	<0,050	2,3	0,48	0,6	<0,4	<0,4
26.10.2002Ablauf PP1	0,36	<0,050	<0,050	1,3	0,05	<0,050	<0,050	1,8	0,42	1,2	<0,4	0,7
29.10.2002Ablauf PP1	0,55	0,08	<0,050	1,4	0,12	<0,050	<0,050	3,1	0,71	1	0,5	0,8
03.11.2002Ablauf PP1	0,64	0,12	<0,050	1,8	0,17	0,05	0,05	3,4	0,88	1,9	<0,4	0,7
07.11.2002Ablauf PP1	0,65	0,14	<0,050	2,3	0,2	0,07	<0,050	4	1	1,2	<0,4	0,8
12.11.2002Ablauf PP1	0,57	0,09	<0,050	1,8	0,15	<0,050	<0,050	3,1	0,73	1,1	<0,4	1,5
16.11.2002Ablauf PP1	0,62	0,11	<0,050	1,8	0,17	0,05	<0,050	3,1	0,74	0,6	<0,4	0,8
20.11.2002Ablauf PP1	0,93	0,14	<0,050	1,7	0,2	0,05	0,05	4,1	1,1	0,7	<0,4	1
24.11.2002Ablauf PP1	0,77	0,12	<0,050	1,8	0,17	0,05	<0,050	4,1	0,93	0,7	<0,4	0,6
26.11.2002Ablauf PP1	0,68	0,1	<0,050	1,8	0,16	0,05	0,05	3,6	0,81	1	<0,4	1
28.11.2002Ablauf PP1	0,66	0,1	<0,050	1,7	0,13	<0,050	<0,050	3,3	0,76	1,1	<0,4	2,2
02.12.2002Ablauf PP1	0,65	0,06	<0,050	1,7	0,13	<0,050	<0,050	2,2	0,49	0,3	<0,4	0,5
05.12.2002Ablauf PP1	0,67	0,09	<0,050	1,8	0,16	0,05	<0,050	3,6	0,84	0,7	<0,4	1,1
11.12.2002Ablauf PP1	0,69	0,13	<0,050	1,5	0,22	0,06	<0,050	4,5	0,93	2,4	0,4	1,6
15.12.2002Ablauf PP1	0,7	0,15	<0,050	1,8	0,22	0,06	<0,050	4,3	1,1	1	<0,4	0,5
17.12.2002Ablauf PP1	0,55	0,09	<0,050	1,9	0,18	0,05	<0,050	3,9	0,9	<0,2	<0,4	0,7
19.12.2002Ablauf PP1	0,53	0,12	<0,050	1,6	0,16	0,05	<0,050	4,1	1	0,7	<0,4	0,7
07.01.2003Ablauf PP1	0,73	0,11	<0,050	1,7	0,33	0,1	<0,050	5,5	1,2	2,1	<0,4	1

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
15.01.2003Ablauf PP1	0,51	0,11	<0,050	1,3	0,21	0,08	<0,050	4,7	1	1,9	1,7	2,4
23.01.2003Ablauf PP1	0,74	0,13	<0,050	2	0,29	0,08	<0,050	6,1	1,5	2,3	<0,4	1,4
31.01.2002Ablauf PP1	0,56	0,11	<0,050	1,4	0,28	0,06	<0,050	4,7	1,2	2,4	<0,4	1,2
08.02.2003Ablauf PP1	0,51	0,14	<0,050	1,5	0,21	0,09	<0,050	4,5	1,3	2,7	<0,4	2,6
17.02.2003Ablauf PP1	0,68	0,12	<0,050	1,5	0,29	0,1	<0,050	6	1,5	2	5,5	1,3
25.02.2003Ablauf PP1	0,64	0,15	<0,050	1,6	0,58	0,1	<0,050	4,4	1,4	1,7	<0,4	3,9
06.03.2003Ablauf PP1	0,63	0,19	<0,050	1,6	0,31	0,08	<0,050	5,4	1,5	2,1	1,3	11
14.03.2003Ablauf PP1	0,54	0,32	<0,050	1,4	0,43	0,07	<0,050	4,1	1,3	1,5	1,3	3,6
22.03.2003Ablauf PP1	0,6	0,19	<0,050	1,4	0,26	0,08	<0,050	4,2	1,4	2,2	0,5	2,2
30.03.2003Ablauf PP1	0,62	0,31	<0,050	1,5	0,24	0,07	<0,050	3,6	1,1			
07.04.2003Ablauf PP1	0,8	0,28	<0,050	1,6	0,26	0,09	<0,050	5,1	1,4			
15.04.2003Ablauf PP1	0,61	0,19	<0,050	1,5	0,22	0,08	<0,050	3,8	1,2			
23.04.2003Ablauf PP1	0,52	0,13	<0,050	1,6	0,21	0,09	<0,050	4,2	1,4	3,7	0,8	1,5
01.05.2003Ablauf PP1	0,57	0,12	<0,050	1,6	0,19	0,1	<0,050	3,3	1,2	10	1	1,5
16.05.2003Ablauf PP1	0,52	0,17	<0,050	1,8	0,22	0,1	<0,050	3	1,5	1,9	0,9	1,2
31.05.2003Ablauf PP1	0,56	0,17	<0,050	1,7	0,31	0,07	<0,050	3,3	1,9	1,2	0,7	1,8
15.06.2003Ablauf PP1	0,56	0,16	<0,050	1,9	0,34	0,09	<0,050	3,7	2,2	4	1,3	3,4
29.06.2003Ablauf PP1	0,43	0,11	<0,050	1,5	0,26	0,05	<0,050	2,1	1,8			
07.07.2003Ablauf PP1	0,56	0,14	<0,050	2,3	0,28	0,07	<0,050	1,8	2,4	1,4	<0,4	0,8
15.07.2003Ablauf PP1	0,49	0,12	<0,050	1,8	0,25	0,07	<0,050	1,6	1,9	1,6	<0,4	<0,4
30.07.2003Ablauf PP1	0,56	0,14	<0,050	1,8	0,27	0,08	<0,050	1,9	0,96	0,8	<0,4	1,5
18.08.2003Ablauf PP1	0,44	0,15	<0,050	1,9	0,24	0,06	<0,050	1,5	2,1	0,6	0,7	2
29.08.2003Ablauf PP1	0,38	0,1	<0,050	1,8	0,26	0,1	0,05	3,7	2,3	7,2	0,8	2,7
13.09.2003Ablauf PP1	0,39	0,17	<0,050	1,7	0,16	<0,050	<0,050	1,6	1,8	0,8	0,4	1,9
28.09.2003Ablauf PP1	0,43	0,1	<0,050	1,9	0,18	0,06	<0,050	2,3	2	0,5	0,6	0,6
13.10.2003Ablauf PP1	0,54	0,21	<0,050	1,6	0,15	0,05	<0,050	1,4	0,9	0,4	<0,4	0,8
17.10.2003Ablauf PP1	0,5	0,21	<0,050	1,8	0,22	0,06	<0,050	1,7	2,3	0,6	<0,4	3,9
21.10.2003Ablauf PP1	0,43	0,08	<0,050	1,6	0,16	<0,050	<0,050	2,1	2			
29.09.2003Ablauf PP1	0,55	0,09	<0,050	1,6	0,25	0,06	<0,050	3,6	2,1			
02.11.2003Ablauf PP1	0,5	0,08	<0,050	1,6	0,23	0,15	<0,050	4,3	2,4			

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
06.11.2003Ablauf PP1	0,49	0,1	<0,050	1,8	0,26	0,07	0,05	4,2	2,5			
10.11.2003Ablauf PP1	0,38	0,07	<0,050	1,6	0,23	0,06	<0,050	4	1,6			
20.11.2003Ablauf PP1	0,56	0,28	<0,050	1,8	0,2	0,06	<0,050	1,7	3			
02.11.2001Ablauf PP2	0,49	0,08	<0,050	1,7	0,14	0,11	<0,050	5,3	0,94			
06.11.2001Ablauf PP2	0,59	0,11	<0,050	1,6	0,33	0,13	<0,050	1,2	1,2			
12.11.2001Ablauf PP2	0,53	0,08	<0,050	1,5	0,29	0,14	<0,050	5,3	1,4			
29.11.2001Ablauf PP2	0,65	0,08	<0,050	2	0,23	0,11	<0,050	4,2	0,96			
05.12.2001Ablauf PP2	0,81	0,16	<0,050	2,3	0,32	0,18	<0,050	6,5	1,6			
09.12.2001Ablauf PP2	0,49	0,05	<0,050	1,8	0,23	0,1	<0,050	4,3	1,5			
16.12.2001Ablauf PP2	0,46	0,06	<0,050	1,5	0,2	0,09	<0,050	4,4	1,3			
19.12.2001Ablauf PP2	0,79	0,14	<0,050	2,5	0,35	0,15	<0,050	5,9	1,6			
27.12.2001Ablauf PP2	0,72	0,07	<0,050	2,4	0,3	0,16	<0,050	5,2	1,6			
Ablauf PP2	0,65	0,13	<0,050	1,9	0,31	0,13	<0,050	4,8	1,3			
16.01.2002Ablauf PP2	0,48	0,08	<0,050	1,9	0,2	0,11	<0,050	4,1	1,2			
21.01.2002Ablauf PP2	0,5	0,15	<0,050	2,3	0,16	0,18	<0,050	3	0,84			
22.01.2002Ablauf PP2	0,72	0,08	<0,050	2,6	0,23	0,13	<0,050	4,1	1,6			
23.01.2002Ablauf PP2	0,93	0,16	<0,050	2,5	0,31	0,15	<0,050	7,4	2,2			
27.01.2002Ablauf PP2	0,51	0,09	<0,050	2,7	0,19	0,12	<0,050	4,1	1,3			
31.01.2002Ablauf PP2	0,55	0,1	<0,050	2	0,34	0,14	<0,050	6,2	1,7			
05.02.2002Ablauf PP2	0,68	0,14	<0,050	2,6	0,34	0,17	<0,050	7,7	1,9			
07.02.2002Ablauf PP2	0,74	0,17	<0,050	2,4	0,35	0,18	<0,050	6,7	1,8			
13.02.2002Ablauf PP2	0,75	0,15	<0,050	1,8	0,27	0,19	<0,050	4,8	1,6			
16.02.2002Ablauf PP2	1	0,2	<0,050	2,4	0,36	0,23	<0,050	7,9	2,2			
20.02.2002Ablauf PP2	0,79	0,19	<0,050	2,2	0,29	0,17	<0,050	6,2	1,5			
22.02.2002Ablauf PP2	0,73	0,14	<0,050	1,8	0,31	0,17	<0,050	6,3	1,7			
26.02.2002Ablauf PP2	0,5	0,08	<0,050	1,4	0,17	0,1	<0,050	3,1	0,95			
05.03.2002Ablauf PP2	1,3	0,22	<0,050	2,3	0,37	0,2	0,06	6,8	1,9			
10.03.2002Ablauf PP2	1,3	0,18	<0,050	2,4	0,34	0,18	0,05	6,5	1,9			
21.03.2002Ablauf PP2	0,47	0,09	<0,050	1,1	0,13	0,08	<0,050	2,5	0,8			

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
27.03.2002Ablauf PP2	0,53	0,11	<0,050	1,5	0,27	0,13	<0,050	3,8	1			
04.04.2002Ablauf PP2	0,72	0,13	<0,050	2	0,23	0,15	<0,050	4,4	1,3			
09.04.2002Ablauf PP2	0,63	0,09	<0,050	1,9	0,2	0,11	<0,050	3,6	1			
12.04.2002Ablauf PP2	0,67	0,12	<0,050	1,6	0,21	0,1	<0,050	3,5	1,1			
16.04.2002Ablauf PP2	0,3	<0,050	<0,050	0,86	0,1	0,07	<0,050	1,4	0,49			
21.04.2002Ablauf PP2	0,54	<0,050	0,11	1,5	0,2	0,1	<0,050	3	1,1			
25.04.2002Ablauf PP2	0,82	0,18	<0,050	2	0,29	0,14	<0,050	4,4	1,5			
29.04.2002Ablauf PP2	0,81	0,15	<0,050	2	0,29	0,15	<0,050	4,6	1,5			
02.05.2002Ablauf PP2	0,6	0,13	<0,050	1,5	0,2	n.b.	<0,050	3,2	1,3			
07.05.2002Ablauf PP2	0,69	0,15	<0,050	1,8	0,25	0,28	<0,050	3,1	1,3			
09.05.2002Ablauf PP2	0,79	0,18	<0,050	2	0,3	0,13	<0,050	4	1,6			
15.05.2002Ablauf PP2	0,74	<0,050	<0,050	1,6	0,24	0,23	<0,050	3,2	1,3			
18.05.2002Ablauf PP2	0,72	0,16	<0,050	1,7	0,29	0,13	<0,050	4	1,5			
23.05.2002Ablauf PP2	0,59	0,15	<0,050	1,8	0,19	0,11	<0,050	1,1	0,86			
28.05.2002Ablauf PP2	0,55	0,13	<0,050	1,7	0,26	0,13	<0,050	3,3	1,2			
30.05.2002Ablauf PP2	0,69	0,14	<0,050	1,8	0,24	0,12	<0,050	3,6	1,2			
05.06.2002Ablauf PP2	0,77	0,11	<0,050	1,8	0,25	0,12	<0,050	3,9	2,7			
08.06.2002Ablauf PP2	0,64	0,12	<0,050	1,5	0,21	0,14	<0,050	3,3	1,3			
11.06.2002Ablauf PP2	0,56	0,08	<0,050	1,3	0,17	0,1	<0,050	2,4	0,85			
13.06.2002Ablauf PP2	0,46	0,08	<0,050	1,1	0,15	0,08	<0,050	1,9	0,88			
18.06.2002Ablauf PP2	0,7	0,13	<0,050	1,6	0,24	0,11	<0,050	2,8	1			
20.06.2002Ablauf PP2	0,6	0,1	<0,050	1,5	0,22	0,1	<0,050	1,9	0,95			
24.06.2002Ablauf PP2	0,54	0,11	<0,050	1,5	0,15	0,07	<0,050	1,6	0,84			
27.06.2002Ablauf PP2	0,76	0,16	<0,050	2	0,34	0,15	<0,050	3	1,5			
06.07.2002Ablauf PP2	0,6	0,11	<0,050	1,8	0,25	0,1	<0,050	2,9	1,4	0,8	<0,4	<0,4
09.07.2002Ablauf PP2	0,6	0,12	<0,050	2	0,26	0,08	<0,050	2,5	1,3	0,7	<0,4	<0,4
11.07.2002Ablauf PP2	0,64	0,12	<0,050	1,8	0,21	0,09	<0,050	2,4	1,1	0,9	<0,4	1,1
15.07.2002Ablauf PP2	0,57	0,09	<0,050	1,9	0,15	0,07	<0,050	1,6	0,82	1	<0,4	<0,4
18.07.2002Ablauf PP2	0,61	0,15	<0,050	1,8	0,23	0,1	<0,050	2,9	1,3	0,9	<0,4	<0,4
23.07.2002Ablauf PP2	0,47	0,08	<0,050	1,5	0,19	0,08	<0,050	3,4	0,98	1,6	<0,4	<0,4

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
31.07.2002Ablauf PP2	0,64	0,19	<0,050	2	0,3	0,11	<0,050	3,4	1,4	1,5	<0,4	<0,4
08.08.2002Ablauf PP2	0,45	0,12	<0,050	1,6	0,32	0,07	<0,050	2,4	0,93	0,9	<0,4	<0,4
14.08.2002Ablauf PP2	0,45	0,09	<0,050	1,5	0,16	0,07	<0,050	3,2	0,84	0,6	<0,4	0,4
17.08.2002Ablauf PP2	0,57	0,1	<0,050	1,8	0,27	0,09	<0,050	3,2	1,4	0,5	<0,4	0,8
21.08.2002Ablauf PP2	0,75	0,16	<0,050	2,2	0,34	0,12	<0,050	3,4	1,5	0,7	<0,4	1,7
27.08.2002Ablauf PP2	0,45	0,1	<0,050	1,5	0,21	0,1	<0,050	2,8	0,91	1,1	<0,4	1,3
01.09.2002Ablauf PP2	0,73	0,14	<0,050	2,1	0,29	0,13	<0,050	3,2	1,5	<0,2	<0,4	<0,4
04.09.2002Ablauf PP2	0,79	0,2	0,14	2,3	0,38	0,24	<0,050	4,9	1,5	0,4	<0,4	1,5
10.10.2002Ablauf PP2	0,59	0,12	<0,050	1,5	0,21	0,11	<0,050	3,9	1	0,2	<0,4	0,6
13.10.2002Ablauf PP2	0,72	0,11	<0,050	2	0,37	0,17	<0,050	5,8	1,5	0,7	<0,4	1,3
26.10.2002Ablauf PP2	0,31	0,05	<0,050	1,1	0,07	<0,050	<0,050	2,1	0,63			
29.10.2002Ablauf PP2	0,52	0,08	<0,050	1,4	0,18	0,06	<0,050	3,9	0,96	1	<0,4	0,9
03.11.2002Ablauf PP2	0,65	0,12	<0,050	2	0,28	0,1	<0,050	4,7	1,4	1,6	<0,4	0,5
07.11.2002Ablauf PP2	0,63	0,14	<0,050	2,6	0,28	0,1	<0,050	4,7	1,4	0,9	<0,4	2,1
12.11.2002Ablauf PP2	0,52	0,09	<0,050	1,6	0,21	0,08	<0,050	4	1,1	0,7	<0,4	1,5
16.11.2002Ablauf PP2	0,65	0,14	<0,050	1,7	0,28	0,09	<0,050	4,7	1,3	0,6	<0,4	0,9
24.11.2002Ablauf PP2	0,68	0,13	<0,050	1,5	0,23	0,1	<0,050	5	1,4	0,9	<0,4	<0,4
26.11.2002Ablauf PP2	0,64	0,13	<0,050	1,6	0,23	0,09	<0,050	5	1,3	1,2	<0,4	0,5
28.11.2002Ablauf PP2	0,65	0,14	<0,050	1,7	0,22	0,09	<0,050	4,5	1,3	0,7	<0,4	0,8
02.12.2002Ablauf PP2	0,6	0,12	<0,050	1,5	0,23	0,08	<0,050	4,1	1,1	0,9	<0,4	<0,4
05.12.2002Ablauf PP2	0,66	0,14	<0,050	1,8	0,26	0,08	<0,050	4	1,3	0,5	<0,4	0,5
11.12.2002Ablauf PP2	0,72	0,14	<0,050	1,6	0,23	0,07	<0,050	3,9	1,3	0,8	<0,4	<0,4
15.12.2002Ablauf PP2	0,7	0,12	<0,050	1,8	0,25	0,11	<0,050	4,9	1,6	0,9	<0,4	<0,4
17.12.2002Ablauf PP2	0,51	0,11	<0,050	2	0,2	0,07	<0,050	3,2	1,2	1,1	<0,4	<0,4
19.12.2002Ablauf PP2	0,59	0,17	<0,050	1,8	0,23	0,08	<0,050	3,1	1,5	0,8	<0,4	0,5
07.01.2003Ablauf PP2	0,75	0,14	<0,050	1,8	0,39	0,12	<0,050	5,3	1,5	3,8	<0,4	0,9
15.01.2003Ablauf PP2	0,57	0,11	<0,050	1,4	0,28	0,11	<0,050	5,2	1,4	24	1,3	3
23.01.2003Ablauf PP2	0,71	0,14	<0,050	1,9	0,29	0,1	<0,050	4,9	1,7	6	<0,4	1,3
31.01.2002Ablauf PP2	0,64	0,13	<0,050	1,4	0,33	0,09	<0,050	4,3	1,6	9,5	<0,4	1,2
08.02.2003Ablauf PP2	0,56	0,13	<0,050	1,6	0,25	0,11	<0,050	4,1	1,5	5,1	<0,4	2,3

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
17.02.2003Ablauf PP2	0,68	0,1	<0,050	1,8	0,31	0,08	<0,050	3	1,4	8,3	3	3,6
25.02.2003Ablauf PP2	0,62	0,1	<0,050	1,6	0,4	0,09	<0,050	3	1,4	10	0,8	<0,4
06.03.2003Ablauf PP2	0,69	0,2	<0,050	1,6	0,32	0,11	<0,050	6,4	2	13	2,2	10
14.03.2003Ablauf PP2	0,41	0,18	<0,050	1,4	0,34	0,13	<0,050	6,6	2,1	13	2,4	3,5
22.03.2003Ablauf PP2	0,75	0,14	<0,050	1,7	0,37	0,15	<0,050	5,5	2	8,5	1,4	2,5
30.03.2003Ablauf PP2	0,58	0,1	<0,050	1,4	0,28	0,13	<0,050	4,2	1,3			
07.04.2003Ablauf PP2	0,74	0,19	<0,050	1,6	0,26	0,12	<0,050	4,5	1,5			
15.04.2003Ablauf PP2	0,64	0,15	<0,050	1,6	0,23	0,11	<0,050	3,9	1,3			
23.04.2003Ablauf PP2	0,67	0,13	<0,050	1,7	0,28	0,11	<0,050	4,9	1,8	9,5	1,7	0,7
01.05.2003Ablauf PP2	0,54	0,15	<0,050	1,4	0,2	0,09	<0,050	3,8	1,1	43	4,1	3,7
16.05.2003Ablauf PP2	0,55	0,19	<0,050	1,9	0,29	0,08	<0,050	3,2	1,5	3	0,8	1,8
31.05.2003Ablauf PP2	0,67	0,14	<0,050	1,9	0,3	0,11	<0,050	4,4	2,4	1,1	0,6	1,8
15.06.2003Ablauf PP2	0,61	0,16	<0,050	2	0,33	0,11	<0,050	4,6	2,5	1,7	0,8	1,5
29.06.2003Ablauf PP2	0,56	0,11	<0,050	1,9	0,3	0,1	0,05	3,9	2,2			
07.07.2003Ablauf PP2	0,41	0,1	<0,050	1,8	0,22	0,08	<0,050	3	1,7	0,7	<0,4	<0,4
07.07.2003Ablauf PP2	0,48	0,09	<0,050	1,7	0,24	0,1	0,05	3,6	1,7	0,6	<0,4	<0,4
30.07.2003Ablauf PP2	0,56	0,13	<0,050	1,8	0,28	0,1	<0,050	3,5	2,1	0,5	<0,4	0,6
14.08.2003Ablauf PP2	0,35	0,1	<0,050	1,5	0,19	0,06	<0,050	0,8	1,4	0,2	<0,4	0,5
29.08.2003Ablauf PP2	0,34	0,08	<0,050	1,9	0,17	0,08	<0,050	1,8	1,7	0,4	<0,4	<0,4
13.09.2003Ablauf PP2	0,39	0,21	<0,050	1,5	0,17	0,07	<0,050	1,4	1,7	<0,2	<0,4	1,2
28.09.2003Ablauf PP2	0,39	0,1	<0,050	1,7	0,24	0,08	<0,050	4,1	2,1	0,6	0,5	1,1
13.10.2003Ablauf PP2	0,55	0,16	<0,050	1,7	0,29	0,1	<0,050	2	2,8	0,5	0,5	1,3
17.10.2003Ablauf PP2	0,5	0,13	<0,050	1,8	0,26	0,08	0,06	4,1	2,6	2	0,7	8
21.10.2003Ablauf PP2	0,43	0,07	<0,050	1,6	0,19	0,07	0,05	3,6	2			
25.10.2003Ablauf PP2	0,43	0,07	<0,050	1,4	0,19	0,06	<0,050	5,2	2,2			
29.09.2003Ablauf PP2	0,42	0,06	<0,050	1,1	0,22	0,06	<0,050	3,5	1,7			
02.11.2003Ablauf PP2	0,42	0,08	<0,050	1,4	0,23	0,13	<0,050	5,4	2,3			
06.11.2003Ablauf PP2	0,4	0,09	<0,050	1,5	0,2	0,07	<0,050	5	2			
10.11.2003Ablauf PP2	0,37	<0,050	<0,050	1,6	0,13	0,07	<0,050	2,2	1,6			
16.11.2003Ablauf PP2	0,55	0,11	<0,050	1,9	0,29	0,09	<0,050	5,3	2,9	12	<0,4	2,4

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
20.11.2003Ablauf PP2	0,61	0,18	<0,050	1,8	0,29	0,07	<0,050	2,6	3,1			
02.11.2001Rohzulauf	0,55	0,07	<0,050	1,6	0,35	0,4	<0,050	5,2	1,4			
06.11.2001Rohzulauf	0,57	0,09	<0,050	1,6	0,39	0,11	<0,050	5,1	1,2			
12.11.2001Rohzulauf	0,56	0,09	<0,050	1,8	0,31	0,12	<0,050	7,3	1,6			
20.11.2001Rohzulauf	0,91	0,12	<0,050	2,2	0,48	0,12	<0,050	11	2,5			
29.11.2001Rohzulauf	0,6	0,12	<0,050	2	0,29	0,14	<0,050	6,7	1,5			
05.12.2001Rohzulauf	0,64	0,11	<0,050	1,8	0,29	0,15	<0,050	6,3	1,5			
09.12.2001Rohzulauf	0,62	0,09	<0,050	2	0,35	0,11	<0,050	7,8	2			
16.12.2001Rohzulauf	0,71	0,14	<0,050	2,2	0,33	0,15	<0,050	8,3	1,9			
19.12.2001Rohzulauf	0,7	0,11	<0,050	2,1	0,3	0,13	<0,050	7,2	1,7			
27.12.2001Rohzulauf	0,69	0,11	<0,050	2	0,36	0,14	<0,050	7,4	1,4			
Rohzulauf	0,58	0,11	<0,050	1,6	0,36	0,13	<0,050	6,6	1,6			
14.01.2002Rohzulauf	0,5	0,1	<0,050	1,5	0,33	0,13	<0,050	6,5	1,5			
16.01.2002Rohzulauf	0,38	0,08	<0,050	1,2	0,23	0,08	<0,050	4,8	1,1			
21.01.2002Rohzulauf	0,68	0,14	<0,050	2,1	0,4	0,14	<0,050	8,6	2			
22.01.2002Rohzulauf	0,71	0,15	<0,050	2,2	0,42	0,13	<0,050	8,1	1,8			
04.02.2002Rohzulauf	0,71	0,2	<0,050	2,5	0,46	0,15	<0,050	10	2,2			
06.02.2002Rohzulauf	0,7	0,14	<0,050	2,1	0,39	0,16	<0,050	8,8	2,1			
13.02.2002Rohzulauf	0,73	0,15	<0,050	1,8	0,42	0,14	<0,050	8,3	2			
15.02.2002Rohzulauf	0,93	0,18	<0,050	2	0,51	0,2	<0,050	11	2,5			
19.02.2002Rohzulauf	0,72	0,15	<0,050	1,9	0,38	0,16	<0,050	7,5	1,5			
22.02.2002Rohzulauf	0,75	0,13	<0,050	1,7	0,46	0,18	<0,050	8,7	2,1			
25.02.2002Rohzulauf	0,5	0,09	<0,050	1,3	0,27	0,09	<0,050	5,2	1,1			
04.03.2002Rohzulauf	1,4	0,26	<0,050	2,3	0,6	0,21	0,08	11	2,1			
09.03.2002Rohzulauf	1,1	0,18	<0,050	2	0,52	0,26	0,07	9,1	1,9			
20.03.2002Rohzulauf	0,49	0,08	<0,050	1	0,26	0,08	<0,050	4,9	1,1			
27.03.2002Rohzulauf	0,57	0,09	<0,050	1,4	0,26	0,11	0,05	5,8	1,1			
08.04.2002Rohzulauf	0,53	0,09	<0,050	1,5	0,24	0,09	<0,050	5	0,97			
12.04.2002Rohzulauf	0,66	0,12	<0,050	1,5	0,29	0,1	0,05	6,1	1,2			

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
15.04.2002Rohzulauf	0,33	<0,050	<0,050	1	0,17	0,08	<0,050	3,2	0,65			
20.04.2002Rohzulauf	0,45	<0,050	0,11	1,3	0,24	0,1	<0,050	5	1			
24.04.2002Rohzulauf	0,81	0,14	<0,050	1,8	0,31	0,12	0,05	8,1	1,6			
29.04.2002Rohzulauf	0,73	0,12	<0,050	1,7	0,34	0,16	<0,050	7,3	1,4			
06.05.2002Rohzulauf	0,8	0,15	<0,050	1,6	0,34	0,14	<0,050	7,2	1,6			
08.05.2002Rohzulauf	0,63	0,12	<0,050	1,6	0,3	0,12	<0,050	7,1	1,4			
14.05.2002Rohzulauf	0,64	0,09	<0,050	1,5	0,32	0,13	0,05	7	1,3			
17.05.2002Rohzulauf	0,65	0,1	<0,050	1,5	0,37	0,12	<0,050	8,2	1,6			
22.05.2002Rohzulauf	0,72	0,16	<0,050	1,6	0,36	0,14	<0,050	6,8	1,3			
29.05.2002Rohzulauf	0,58	0,13	<0,050	1,7	0,37	0,14	<0,050	7,5	1,3			
30.05.2002Rohzulauf	0,7	0,13	<0,050	1,7	0,41	0,14	<0,050	8	4,7			
04.06.2002Rohzulauf	0,64	0,11	<0,050	1,3	0,39	0,11	<0,050	7,3	1,4			
07.06.2002Rohzulauf	0,57	0,11	<0,050	1,4	0,34	0,18	<0,050	7,2	1,3			
10.06.2002Rohzulauf	0,46	0,07	<0,050	1,2	0,35	0,1	<0,050	5,4	0,94			
12.06.2002Rohzulauf	0,43	0,07	<0,050	1,2	0,33	0,09	<0,050	6,3	1,1			
17.06.2002Rohzulauf	0,63	0,12	<0,050	1,5	0,36	0,1	<0,050	7,3	1,3			
19.06.2002Rohzulauf	0,64	0,15	<0,050	1,6	0,45	0,14	<0,050	7,1	1,3			
23.06.2002Rohzulauf	0,52	0,1	<0,050	1,4	0,35	0,12	<0,050	6,6	1,2			
26.06.2002Rohzulauf	0,71	0,15	<0,050	2	0,42	0,16	<0,050	8,8	1,7			
05.07.2002Rohzulauf	0,64	0,15	<0,050	1,8	0,44	0,12	<0,050	7,8	1,9	132	18	5,4
08.07.2002Rohzulauf	0,5	0,08	<0,050	1,6	0,3	0,09	<0,050	5,7	1,3	160	12	5,8
10.07.2002Rohzulauf	0,49	0,1	<0,050	1,4	0,29	0,09	<0,050	5	1,2	190	40	7,6
14.07.2002Rohzulauf	0,36	0,08	<0,050	1,7	0,28	0,12	<0,050	4,8	1	175	12,4	3,1
22.07.2002Rohzulauf	0,61	0,13	0,1	2	0,4	0,16	<0,050	8,1	1,7	246	9,9	6,9
30.07.2002Rohzulauf	0,52	0,13	<0,050	1,6	0,37	0,11	<0,050	6,7	1,4	105	7,5	3,3
05.08.2002Rohzulauf	0,25	0,06	<0,050	1,5	0,18	0,07	<0,050	3,7	0,86	105	5,6	3,2
07.08.2002Rohzulauf	0,36	0,06	<0,050	1,2	0,28	0,07	<0,050	5,2	1,1	78	23	3,5
13.08.2002Rohzulauf	0,35	<0,050	<0,050	1,1	0,28	0,08	<0,050	5,1	1,1	71	15	2,1
16.08.2002Rohzulauf	0,58	0,12	<0,050	1,9	0,42	0,11	<0,050	8,4	1,8			
20.08.2002Rohzulauf	0,56	0,12	<0,050	1,5	0,36	0,13	<0,050	6,3	1,4	157	8	14

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
26.08.2002Rohzulauf	0,51	0,13	<0,050	1,7	0,35	0,16	<0,050	5,9	1,2	127	6,7	6,5
31.08.2002Rohzulauf	0,65	0,12	<0,050	2	0,39	0,15	<0,050	7,9	1,6	130	7,7	4,5
03.09.2002Rohzulauf	0,62	0,14	<0,050	1,8	0,38	0,24	<0,050	7,6	1,5	120	6,5	4,7
08.09.2002Rohzulauf	0,73	0,16	<0,050	2,3	0,46	0,17	<0,050	8,9	1,7	136	7,8	2,5
11.09.2002Rohzulauf	0,72	0,17	<0,050	2,3	0,51	0,18	0,06	8,8	1,7	402	10	23
16.09.2002Rohzulauf	0,55	0,13	<0,050	1,8	0,36	0,14	<0,050	6,4	1,2	224	11	27
18.09.2002Rohzulauf	0,69	0,14	<0,050	1,6	0,38	0,13	<0,050	7	1,3	288	17	25
25.09.2002Rohzulauf	0,67	0,14	<0,050	1,9	0,4	0,17	<0,050	8	1,6	332	17	8,4
09.10.2002Rohzulauf	0,65	0,14	<0,050	1,6	0,4	0,15	0,09	7,4	1,4	238	20	6,5
12.10.2002Rohzulauf	0,65	0,12	<0,050	1,7	0,41	0,16	<0,050	7,8	1,5	262	16	5,5
25.10.2002Rohzulauf	0,34	<0,050	<0,050	1	0,16	0,09	<0,050	5,1	1,1	214	20	10
28.10.2002Rohzulauf	0,39	0,07	<0,050	0,97	0,23	0,09	<0,050	5	1	124	15	6
02.11.2002Rohzulauf	0,63	0,15	<0,050	1,7	0,59	0,16	<0,050	7,8	1,8	138	9,4	4,1
06.11.2002Rohzulauf	0,66	0,14	<0,050	2,3	0,45	0,13	0,05	7,7	1,7			
11.11.2002Rohzulauf	0,48	0,1	<0,050	1,5	0,35	0,11	<0,050	5,9	1,2	145	17	11
15.11.2002Rohzulauf	0,45	0,1	<0,050	1,2	0,33	0,1	<0,050	5,5	1,1	140	16	13
19.11.2002Rohzulauf	0,72	0,16	<0,050	1,4	0,41	0,14	0,05	8,1	1,8	127	23	12
23.11.2002Rohzulauf	0,6	0,13	<0,050	1,4	0,36	0,12	<0,050	7,7	1,5	112	17	9,9
25.11.2002Rohzulauf	0,69	0,15	<0,050	1,6	0,38	0,13	0,07	8,4	1,7	108	25	14
27.11.2002Rohzulauf	0,64	0,14	<0,050	1,4	0,35	0,12	0,05	8,1	1,6	86	15	11
01.12.2002Rohzulauf	0,66	0,12	<0,050	1,6	0,45	0,13	<0,050	8,1	1,7	132	19	9,7
05.12.2002Rohzulauf	0,63	0,14	<0,050	1,7	0,35	0,14	<0,050	8,1	1,8	78	24	6,7
11.12.2002Rohzulauf	0,57	0,13	<0,050	1,3	0,29	0,09	0,05	6,9	1,5	72	46	9,9
14.12.2002Rohzulauf	0,57	0,12	<0,050	1,5	0,38	0,13	0,05	8	1,6	44	37	5
16.12.2002Rohzulauf	0,4	0,1	<0,050	1,3	0,27	0,09	0,05	5,8	1,2	56	52	6
18.12.2002Rohzulauf	0,49	0,12	<0,050	1,3	0,28	0,1	<0,050	7,2	1,4	66	51	8,8
06.01.2003Rohzulauf	0,68	0,14	<0,050	1,7	0,82	0,16	<0,050	8,2	1,7	114	16	8
14.01.2003Rohzulauf	0,59	0,11	<0,050	1,5	0,56	0,12	<0,050	7,6	1,5	130	3,9	23
22.01.2003Rohzulauf	0,64	0,13	<0,050	1,7	0,4	0,11	0,05	8,7	1,8	114	60	6,8
30.01.2002Rohzulauf	0,52	0,11	<0,050	1,2	0,35	0,08	<0,050	6,6	1,4	97	47	5,9

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
07.02.2003Rohzulauf	0,52	0,11	<0,050	1,5	0,26	0,11	0,06	7	1,6	190	16	16
16.02.2003Rohzulauf	0,8	0,15	<0,050	1,9	0,41	0,14	<0,050	9,6	1,9	160	30	17
24.02.2003Rohzulauf	0,67	0,2	<0,050	1,6	0,7	0,14	0,08	9	1,8	140	63	16
06.03.2003Rohzulauf	0,7	0,14	<0,050	1,7	0,63	0,1	0,06	10	2,1	106	43	23
13.03.2003Rohzulauf	0,46	0,12	<0,050	1,2	0,46	0,11	0,05	7,7	1,7	194	43	35
21.03.2003Rohzulauf	0,74	0,22	<0,050	1,5	0,72	0,12	<0,050	9,4	2	230	47	18
29.03.2003Rohzulauf	0,78	0,17	<0,050	1,7	0,34	0,15	<0,050	9,8	2			
06.04.2003Rohzulauf	0,78	0,17	<0,050	1,7	0,35	0,13	<0,050	9	1,7			
14.04.2003Rohzulauf	0,56	0,15	<0,050	1,7	0,33	0,12	<0,050	8,8	1,7			
22.04.2003Rohzulauf	0,48	0,08	<0,050	1,4	0,25	0,11	<0,050	6,2	1,3	244	26	8,1
30.04.2003Rohzulauf	0,6	0,16	<0,050	1,5	0,36	0,13	<0,050	7,4	1,7	347	15	14
15.05.2003Rohzulauf	0,56	0,16	<0,050	1,8	0,34	0,11	<0,050	7,3	1,9	220	17	9,7
30.05.2003Rohzulauf	0,63	0,13	<0,050	1,8	0,34	0,13	<0,050	8,4	2,5	190	10	17
14.06.2003Rohzulauf	0,57	0,15	<0,050	1,9	0,41	0,12	<0,050	7,8	2,4	278	12	15
28.06.2003Rohzulauf	0,57	0,14	<0,050	1,8	0,43	0,11	<0,050	9	2,9	162	16	9,2
06.07.2003Rohzulauf	0,51	0,13	<0,050	2,3	0,4	0,1	<0,050	8,5	2,7	152	14	5,3
14.07.2003Rohzulauf	0,55	0,15	<0,050	1,7	0,3	0,1	<0,050	7	1,8	123	20	10
29.07.2003Rohzulauf	0,47	0,15	<0,050	1,6	0,29	0,1	<0,050	7	2,5	242	15	14
13.08.2003Rohzulauf	0,39	0,14	<0,050	1,5	0,29	0,08	0,05	6,2	2,1	187	24	6,1
28.08.2003Rohzulauf	0,35	0,14	<0,050	1,5	0,29	0,08	<0,050	6,1	2,2	96	3,9	22
12.09.2003Rohzulauf	0,39	0,13	<0,050	1,4	0,25	0,07	<0,050	7,2	2,5	265	23	11
28.09.2003Rohzulauf	0,41	0,09	<0,050	1,6	0,25	0,08	<0,050	7	2,4	90	8,6	6
12.10.2003Rohzulauf	0,5	0,14	<0,050	1,6	0,33	0,09	<0,050	8,3	2,8	78	45	13
16.10.2003Rohzulauf	0,48	0,14	<0,050	1,5	0,36	0,08	<0,050	8,5	2,8	94	25	61
20.10.2003Rohzulauf	0,49	0,11	<0,050	1,8	0,36	0,08	0,17	8,3	2,8			
24.10.2003Rohzulauf	0,39	0,12	<0,050	0,93	0,2	0,06	<0,050	5,9	1,7			
28.10.2003Rohzulauf	0,55	0,12	<0,050	1,6	0,3	0,08	0,18	8	2,6			
05.11.2003Rohzulauf	0,42	0,12	<0,050	1,6	0,28	0,07	0,14	7,5	2,5			
09.11.2003Rohzulauf	0,58	0,15	<0,050	2	0,29	0,09	<0,050	11	4,3			
15.11.2003Rohzulauf	0,55	0,12	<0,050	1,8	0,29	0,08	<0,050	8,7	3,2	79	17	5,5

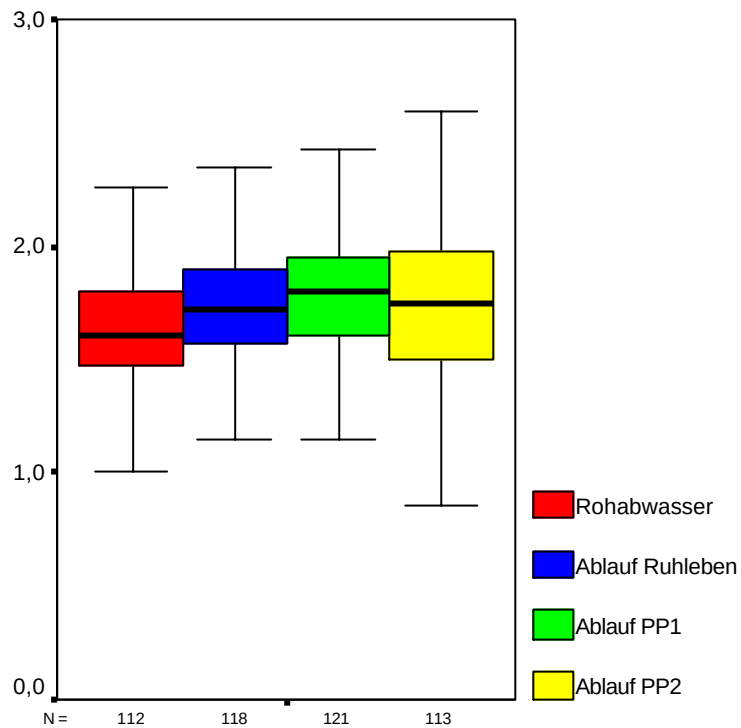
ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
19.11.2003Rohzulauf	0,55	0,18	<0,050	1,6	0,27	0,08	0,06	8,6	3,7			
02.11.2001Klarwasser	0,48	0,07	<0,050	1,8	0,29	0,13	<0,050	4,4	1			
06.11.2001Klarwasser	0,67	0,1	<0,050	1,9	0,4	0,18	<0,050	1,3	1,4			
12.11.2001Klarwasser	0,62	0,08	<0,050	1,6	0,35	0,15	<0,050	6	1,8			
20.11.2001Klarwasser	0,81	0,1	<0,050	2,2	0,43	0,17	<0,050	7,1	2,2			
29.11.2001Klarwasser	0,63	0,1	<0,050	2	0,28	0,14	<0,050	5,4	1,2			
05.12.2001Klarwasser	0,49	0,09	<0,050	1,6	0,24	0,12	<0,050	1,9	0,58			
09.12.2001Klarwasser	0,6	0,09	<0,050	1,9	0,33	0,13	<0,050	5,7	1,6			
09.12.2001Klarwasser	0,47	0,08	<0,050	<0,050	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050			
Klarwasser	0,58	0,11	<0,050	1,8	0,29	0,12	<0,050	4,7	1,3			
14.01.2002Klarwasser	0,6	0,12	<0,050	2	0,4	0,14	<0,050	6,4	1,8			
16.01.2002Klarwasser	0,44	0,08	<0,050	1,5	0,25	0,11	<0,050	4,6	1,2			
21.01.2002Klarwasser	0,73	0,14	<0,050	2,5	0,41	0,19	<0,050	7,8	2,1			
22.01.2002Klarwasser	0,59	0,09	<0,050	2,1	0,32	0,13	<0,050	5,5	1,5			
23.01.2002Klarwasser	0,6	0,11	<0,050	2,3	0,32	0,14	<0,050	6,2	1,6			
27.01.2002Klarwasser	0,54	0,1	<0,050	2,1	0,31	0,13	<0,050	5,7	1,5			
31.01.2002Klarwasser	0,58	0,12	<0,050	2	0,3	0,15	<0,050	5,2	1,6			
05.02.2002Klarwasser	0,67	0,09	<0,050	2,6	0,4	0,18	<0,050	7,9	2			
07.02.2002Klarwasser	0,66	0,13	<0,050	2,5	0,37	0,18	<0,050	7,2	1,9			
13.02.2002Klarwasser	0,45	0,09	<0,050	1,4	0,22	0,11	<0,050	4,2	1			
16.02.2002Klarwasser	1,1	0,17	<0,050	2,9	0,48	0,24	<0,050	9,7	2,6			
17.02.2002Klarwasser	0,89	0,17	<0,050	2,4	0,45	0,21	<0,050	8,2	2,2			
20.02.2002Klarwasser	0,71	0,11	<0,050	2	0,34	0,16	<0,050	6,2	1,5			
22.02.2002Klarwasser	0,65	0,11	<0,050	1,9	0,34	0,16	<0,050	6,1	1,6			
26.02.2002Klarwasser	0,47	0,08	<0,050	1,3	0,22	0,09	<0,050	4	1			
05.03.2002Klarwasser	1,3	0,18	<0,050	2,4	0,51	0,23	<0,050	8,3	2			
10.03.2002Klarwasser	1,1	0,14	<0,050	2,2	0,41	0,16	<0,050	7,3	1,8			
21.03.2002Klarwasser	0,48	0,07	<0,050	1,4	0,23	0,09	<0,050	4,1	1,1			
27.03.2002Klarwasser	0,56	0,07	<0,050	1,6	0,42	0,14	<0,050	5,2	1,2			

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
04.04.2002Klarwasser	0,59	0,1	<0,050	1,9	0,27	0,14	<0,050	4,8	1,1			
09.04.2002Klarwasser	0,59	0,08	<0,050	1,8	0,26	0,11	<0,050	4,8	1,1			
12.04.2002Klarwasser	0,6	0,09	<0,050	1,6	0,25	0,11	<0,050	4,7	1,2			
16.04.2002Klarwasser	0,38	<0,050	<0,050	1,2	0,19	0,09	<0,050	3,1	0,8			
21.04.2002Klarwasser	0,49	0,05	<0,050	1,3	0,22	0,09	<0,050	3,8	1			
25.04.2002Klarwasser	0,9	0,16	<0,050	2,3	0,38	0,18	<0,050	7,2	1,8			
29.04.2002Klarwasser	0,75	0,15	<0,050	2	0,33	0,19	<0,050	6,3	1,5			
07.05.2002Klarwasser	0,64	0,09	<0,050	1,7	0,28	0,13	<0,050	5,3	1,3			
09.05.2002Klarwasser	0,73	0,13	<0,050	2,1	0,34	0,15	<0,050	6	1,5			
15.05.2002Klarwasser	0,66	0,09	<0,050	1,7	0,32	0,14	<0,050	5,6	1,3			
18.05.2002Klarwasser	0,76	0,12	<0,050	1,8	0,39	0,15	<0,050	6,6	1,6			
23.05.2002Klarwasser	0,57	0,14	<0,050	1,6	0,29	0,13	<0,050	4,5	1			
28.05.2002Klarwasser	0,43	0,1	<0,050	1,4	0,26	0,12	<0,050	4,6	1			
30.05.2002Klarwasser	0,57	0,15	<0,050	1,9	0,32	0,15	<0,050	6,3	1,3			
05.06.2002Klarwasser	0,73	0,16	<0,050	1,7	0,34	0,13	<0,050	6,9	1,9			
08.06.2002Klarwasser	0,58	0,1	<0,050	1,6	0,29	0,13	<0,050	5,8	1,4			
11.06.2002Klarwasser	0,62	0,11	<0,050	1,5	0,36	0,14	<0,050	5,9	1,2			
13.06.2002Klarwasser	0,51	0,09	<0,050	1,4	0,27	0,11	<0,050	4,9	2			
18.06.2002Klarwasser	0,66	0,11	<0,050	1,7	0,32	0,13	<0,050	5,8	1,3			
20.06.2002Klarwasser	0,65	0,11	<0,050	1,6	0,35	0,13	<0,050	5,2	1,2			
24.06.2002Klarwasser	0,52	0,14	<0,050	1,5	0,3	0,11	<0,050	5,2	1,2			
27.06.2002Klarwasser	0,71	0,19	<0,050	2,1	0,41	0,17	<0,050	7	1,7			
06.07.2002Klarwasser	0,54	0,17	<0,050	1,8	0,31	0,12	<0,050	5,4	1,6	13	1,5	0,6
09.07.2002Klarwasser	0,54	0,12	<0,050	1,8	0,34	0,12	<0,050	5,2	1,5	16	1,1	0,6
11.07.2002Klarwasser	0,64	0,15	<0,050	1,9	0,34	0,14	<0,050	5,1	1,4	52	1,4	1,1
15.07.2002Klarwasser	0,47	0,12	<0,050	1,7	0,29	0,12	<0,050	4,4	1,2	23	<0,4	0,9
18.07.2002Klarwasser	0,62	0,15	<0,050	2	0,4	0,16	<0,050	5,5	1,5	23	0,9	0,9
23.07.2002Klarwasser	0,38	0,1	<0,050	1,6	0,26	0,14	<0,050	4,5	1,1	25	0,9	0,7
31.07.2002Klarwasser	0,56	0,15	<0,050	1,9	0,36	0,14	<0,050	5,5	1,4	13	0,8	1,1
06.08.2002Klarwasser	0,21	0,1	<0,050	1,3	0,15	0,07	<0,050	2,9	0,77	21	0,7	0,9

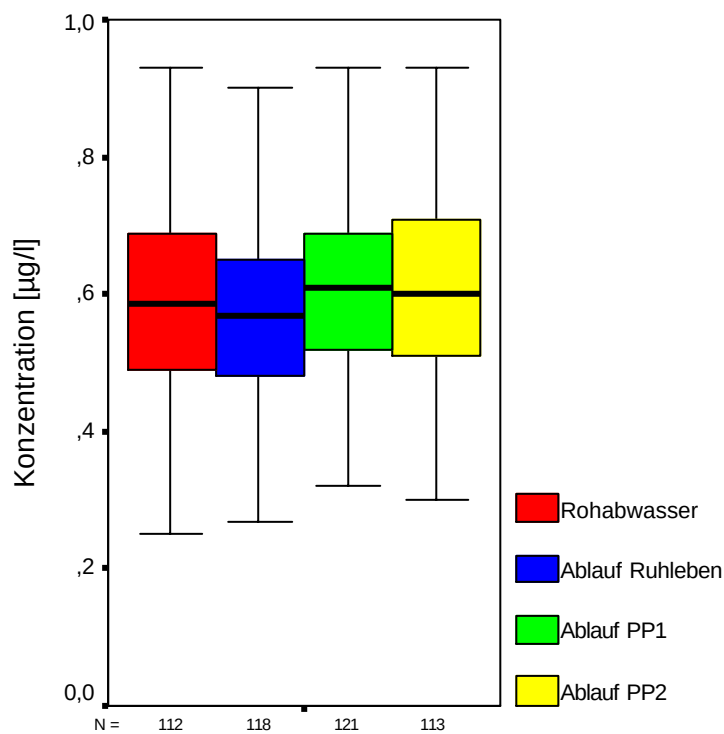
ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
08.08.2002Klarwasser	0,36	0,11	<0,050	1,7	0,26	0,1	<0,050	4,2	1	7,8	<0,4	1,2
14.08.2002Klarwasser	0,21	0,05	<0,050	0,83	0,13	0,05	<0,050	2,7	0,61	4,1	<0,4	0,7
17.08.2002Klarwasser	0,5	0,1	<0,050	1,6	0,33	0,11	<0,050	5	1,4	6,6	<0,4	3,1
21.08.2002Klarwasser	0,61	0,17	<0,050	2	0,36	0,11	<0,050	5,7	1,6	6,6	<0,4	1,7
27.08.2002Klarwasser	0,49	0,08	<0,050	1,6	0,27	0,12	<0,050	4,5	1,2	10	<0,4	2,7
01.09.2002Klarwasser	0,49	0,09	<0,050	1,5	0,26	0,1	<0,050	4,1	1,1	3,8	<0,4	1
04.09.2002Klarwasser	0,53	0,14	<0,050	1,7	0,31	0,12	<0,050	4,6	1,1	4,7	0,4	1,7
09.09.2002Klarwasser	0,78	0,18	<0,050	2,3	0,44	0,17	<0,050	7	1,8	0,2	0,6	0,6
12.09.2002Klarwasser	0,65	0,14	<0,050	2,1	0,36	0,15	<0,050	5,5	1,3	5,4	0,8	1,8
17.09.2002Klarwasser	0,68	0,13	<0,050	2,1	0,4	0,16	<0,050	5,6	1,4	14	<0,4	9,2
19.09.2002Klarwasser	0,68	0,13	<0,050	1,9	0,34	0,15	<0,050	5,1	1,3	10	0,8	6,4
26.09.2002Klarwasser	0,62	0,13	<0,050	1,7	0,35	0,14	<0,050	5	1,3	17	1,4	2
10.10.2002Klarwasser	0,53	0,15	<0,050	1,5	0,33	0,14	<0,050	4,6	1,1	19	1,5	2,1
13.10.2002Klarwasser	0,66	0,1	<0,050	1,8	0,26	0,12	<0,050	5	1,3	12	0,5	1,6
26.10.2002Klarwasser	0,44	0,1	<0,050	1,4	0,25	0,1	<0,050	4,7	1,3			
29.10.2002Klarwasser	0,37	0,07	<0,050	1,2	0,2	0,08	<0,050	3,9	0,98	18	1,6	1,5
03.11.2002Klarwasser	0,48	0,12	<0,050	1,6	0,29	0,13	<0,050	4,9	1,4	34	2,9	1,7
07.11.2002Klarwasser	0,56	0,09	<0,050	2,1	0,33	0,13	<0,050	5,2	1,5	9,1	0,8	2
12.11.2002Klarwasser	0,45	0,08	<0,050	1,8	0,26	0,12	<0,050	4,3	1,2	13	2	1,9
16.11.2002Klarwasser	0,54	0,1	<0,050	1,8	0,5	0,12	<0,050	5	1,4	4,1	<0,4	3,4
20.11.2002Klarwasser	0,62	0,1	<0,050	1,7	0,37	0,13	<0,050	5,1	1,5	4	<0,4	2,3
24.11.2002Klarwasser	0,7	0,12	<0,050	1,7	0,35	0,13	<0,050	6	1,7	5,2	<0,4	5
26.11.2002Klarwasser	0,7	0,11	<0,050	1,8	0,33	0,14	<0,050	6	1,5	6	<0,4	3,5
29.11.2002Klarwasser	0,67	0,12	<0,050	1,8	0,31	0,14	<0,050	5,7	1,4	2,7	<0,4	1,8
02.12.2002Klarwasser	0,54	0,08	<0,050	1,4	0,25	0,11	<0,050	5,1	1,3	4,9	0,5	1,5
05.12.2002Klarwasser	0,62	0,1	<0,050	1,7	0,3	0,12	<0,050	5,2	1,4	2,5	<0,4	1,5
15.12.2002Klarwasser	0,65	0,11	<0,050	1,8	0,37	0,14	<0,050	6,5	1,8	3,1	<0,4	1,1
17.12.2002Klarwasser	0,57	0,09	<0,050	1,8	0,28	0,11	<0,050	5,6	1,5	4,2	<0,4	0,8
19.12.2002Klarwasser	0,54	0,1	<0,050	1,8	0,26	0,12	<0,050	5,5	1,5	0,5	<0,4	0,8
07.01.2003Klarwasser	0,61	0,1	<0,050	1,6	0,39	0,12	<0,050	6	1,5	5,6	<0,4	0,6

ProbenahmeProbe	AMDOPH	AMPH	DMAA	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	ng/l	ng/l	ng/l
15.01.2003Klarwasser	0,41	0,08	<0,050	1,2	0,25	0,11	<0,050	4,7	1	10	<0,4	4,9
23.01.2003Klarwasser	0,6	0,11	<0,050	1,7	0,36	0,14	<0,050	6,5	1,7	2,5	2,2	3
31.01.2002Klarwasser	0,48	0,08	<0,050	1,3	0,26	0,09	<0,050	5	1,3	2,2	0,5	2,3
08.02.2003Klarwasser	0,56	0,1	<0,050	1,7	0,27	0,11	<0,050	5,8	1,6	5,2	<0,4	4
17.02.2003Klarwasser	0,78	0,14	<0,050	2,1	0,42	0,17	<0,050	8,1	2,1	4,8	3,4	0,8
25.02.2003Klarwasser	0,67	0,09	<0,050	1,9	0,39	0,14	<0,050	6,7	1,7	5,9	2	2,8
06.03.2003Klarwasser	0,57	0,1	<0,050	1,6	0,35	0,12	<0,050	6,5	1,6	4,2	1,4	21
14.03.2003Klarwasser	0,44	0,13	<0,050	1,9	0,33	0,15	<0,050	8,1	2,2	3,4	<0,4	14
22.03.2003Klarwasser	0,56	0,07	<0,050	1,5	0,31	0,13	<0,050	6,3	1,7	4,7	1,3	5
07.04.2003Klarwasser	0,54	0,08	<0,050	1,5	0,3	0,12	<0,050	5,4	1,5			
15.04.2003Klarwasser	0,75	0,13	<0,050	1,8	0,3	0,16	<0,050	6,5	1,7			
23.04.2003Klarwasser	0,55	0,08	<0,050	1,8	0,29	0,15	<0,050	6	1,6	5,3	1,4	1,1
01.05.2003Klarwasser	0,56	0,08	<0,050	1,8	0,23	0,12	<0,050	4,7	1,3	7	1,1	1,4
16.05.2003Klarwasser	0,47	0,12	<0,050	1,8	0,25	0,1	<0,050	4	1,4			
31.05.2003Klarwasser	0,59	0,07	<0,050	1,7	0,27	0,13	<0,050	4,7	2	1,7	0,5	0,9
29.06.2003Klarwasser	0,48	0,1	<0,050	1,7	0,29	0,1	<0,050	5	2,2	6,5	<0,4	1
07.07.2003Klarwasser	0,48	0,08	<0,050	2	0,29	0,1	<0,050	5,5	2,4	7	<0,4	0,8
07.07.2003Klarwasser	0,48	0,09	<0,050	1,7	0,28	0,11	<0,050	4,8	2,1	14	2,2	1
30.07.2003Klarwasser	0,44	0,09	<0,050	1,5	0,24	0,11	<0,050	4,4	2,1	9,7	1,9	1,6
14.08.2003Klarwasser	0,27	0,08	<0,050	1,2	0,18	0,06	<0,050	2,6	1,4	8,1	<0,4	2,8
29.08.2003Klarwasser	0,28	0,15	<0,050	1,5	0,14	<0,050	<0,050	0,73	1,3	1	<0,4	3,1
13.09.2003Klarwasser	0,33	0,1	<0,050	1,5	0,23	0,08	<0,050	3,3	2,1	11	0,7	4,5
28.09.2003Klarwasser	0,37	0,09	<0,050	1,7	0,23	0,07	<0,050	3,2	2,3	9,4	1,7	2,3
13.10.2003Klarwasser	0,38	0,08	<0,050	1,3	0,26	0,08	<0,050	3,1	2,2	4,5	1	2,5
17.10.2003Klarwasser	0,47	0,1	<0,050	1,8	0,27	0,09	0,05	3,5	2,5	7,9	1,2	5
21.10.2003Klarwasser	0,37	0,08	<0,050	1,4	0,23	0,07	<0,050	3,1	1,9			
25.10.2003Klarwasser	0,38	0,09	<0,050	1,3	0,26	0,07	<0,050	3,3	2,1			
02.11.2003Klarwasser	0,38	0,07	<0,050	1,4	0,25	0,08	<0,050	3,4	2			
06.11.2003Klarwasser	0,46	0,1	<0,050	1,7	0,29	0,09	<0,050	4	2,4			
10.11.2003Klarwasser	0,4	0,09	<0,050	1,6	0,36	0,08	<0,050	4,2	2,1			

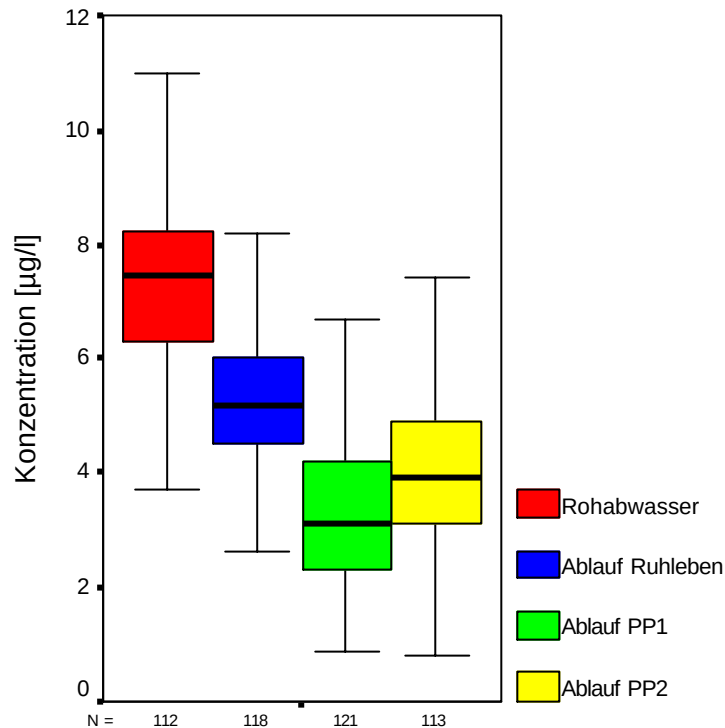
5.3.2.1 Carbamazepinkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



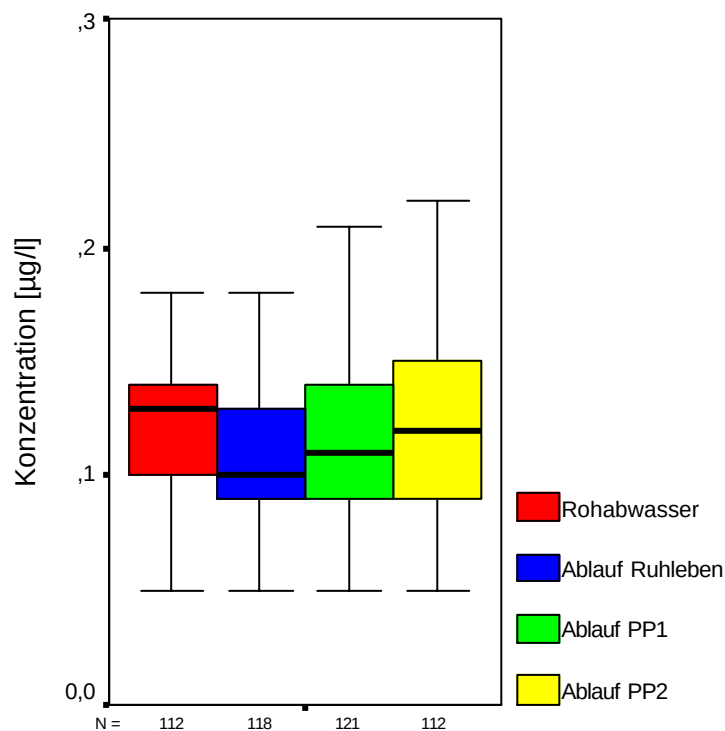
5.3.2.2 AMDOPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



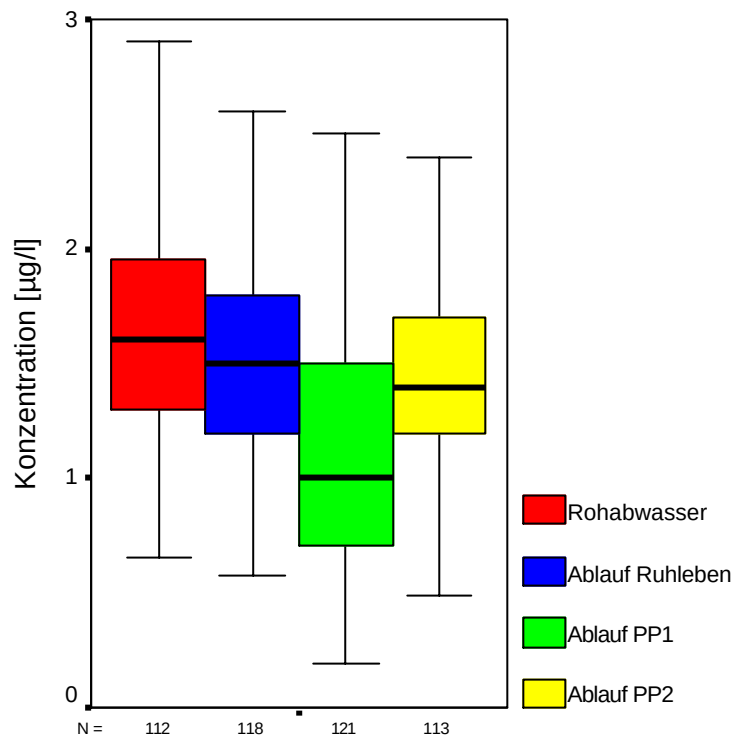
5.3.2.3 AAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



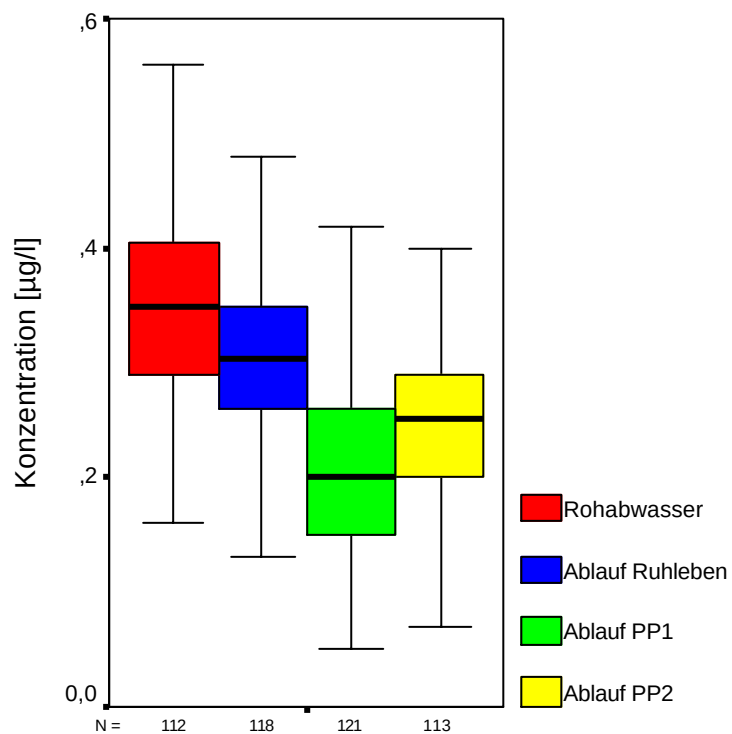
5.3.2.4 FAA-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



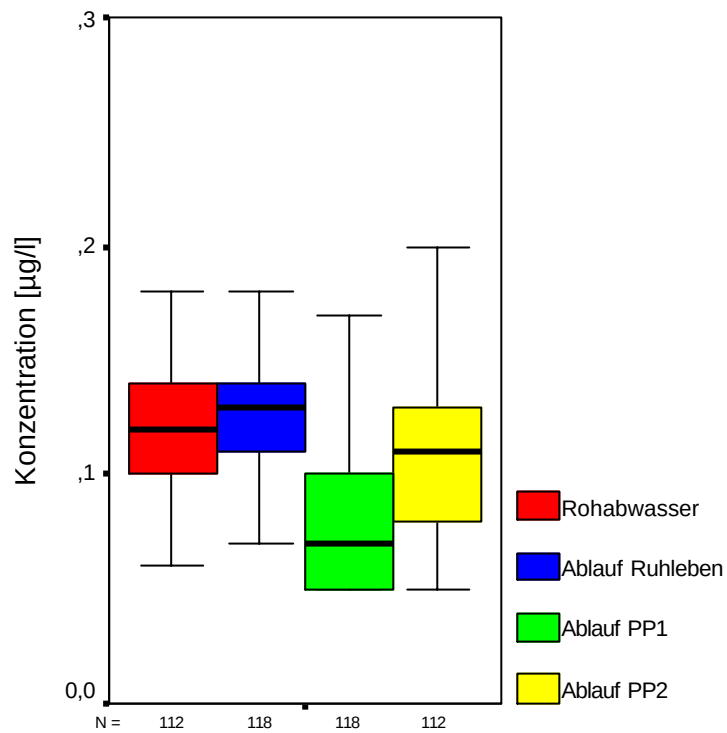
5.3.2.5 AMPH-Konzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



5.3.2.6 Phenazonkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



5.3.2.7 Propyphenazonkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 11.01.2002-29.08.2003



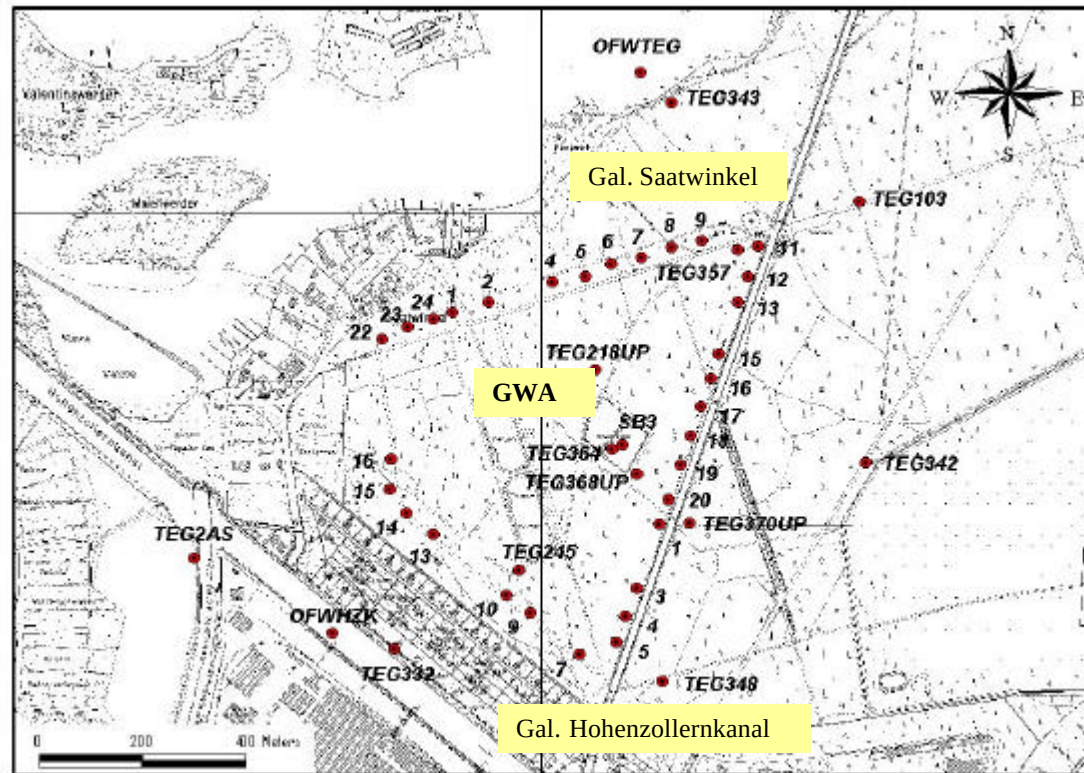
5.4.1 Analysenergebnisse der OWA Tegel [µg/l]

Probenahme	Probenahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
23.09.2001	Zulauf OWA	0,34	< 0,02	< 0,02	0,03	1,17	0,18	0,09	< 0,02	0,83	0,63
30.09.2001	Zulauf OWA	0,29	0,13	< 0,02	0,04	0,95	0,23	0,10	< 0,02	0,81	0,67
07.10.2001	Zulauf OWA	0,27	0,11	< 0,02	0,05	0,82	0,29	0,10	< 0,02	0,75	0,65
14.10.2001	Zulauf OWA	0,31	0,15	< 0,02	0,06	1,25	0,34	0,11	< 0,02	0,64	0,44
21.10.2001	Zulauf OWA	0,32	0,12	< 0,02	0,07	0,93	0,37	0,14	< 0,02	0,43	0,59
05.07.2002	Zulauf OWA	0,32	0,06	< 0,02	0,03	0,36	0,42	0,12	< 0,02	0,49	0,26
12.07.2002	Zulauf OWA	0,39	0,06	< 0,02	0,03	0,45	0,46	0,13	< 0,02	0,56	0,28
13.08.2002	Zulauf OWA	0,12	0,03	< 0,02	0,02	0,57	0,23	0,06	< 0,02	0,74	0,32
14.08.2002	Zulauf OWA	0,13	0,04	< 0,02	0,02	0,54	0,24	0,05	< 0,02	0,79	0,30
15.08.2002	Zulauf OWA	0,12	0,02	< 0,02	< 0,02	0,27	0,26	0,04	< 0,02	0,27	0,12
16.08.2002	Zulauf OWA	0,11	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,20	0,24	0,04	< 0,02	0,20	0,10
17.08.2002	Zulauf OWA	0,12	0,02	< 0,02	< 0,02	0,37	0,23	0,04	< 0,02	0,37	0,19
18.08.2002	Zulauf OWA	0,22	0,04	< 0,02	0,03	0,57	0,50	0,09	< 0,02	0,63	0,34
23.09.2001	Auslaufbauwerk	0,29	0,11	< 0,02	0,07	1,02	0,15	0,06	< 0,02	0,62	0,46
30.09.2001	Auslaufbauwerk	0,31	0,12	< 0,02	0,06	1,01	0,15	0,06	< 0,02	0,65	0,51
07.10.2001	Auslaufbauwerk	0,27	0,09	< 0,02	0,07	0,83	0,21	0,07	< 0,02	0,56	0,45
14.10.2001	Auslaufbauwerk	0,35	0,13	< 0,02	0,09	1,37	0,20	0,05	< 0,02	0,50	0,41
21.10.2001	Auslaufbauwerk	0,32	0,10	< 0,02	0,10	1,00	0,25	0,08	< 0,02	0,36	0,38
05.07.2002	Auslaufbauwerk	0,33	0,05	< 0,02	0,06	0,41	0,29	0,07	< 0,02	0,47	0,21
12.07.2002	Auslaufbauwerk	0,31	0,05	< 0,02	0,11	0,49	0,23	0,07	< 0,02	0,40	0,20
13.08.2002	Auslaufbauwerk	0,12	0,05	< 0,02	0,06	0,73	0,10	0,02	< 0,02	0,71	0,30
14.08.2002	Auslaufbauwerk	0,13	0,05	< 0,02	0,06	0,90	0,14	0,02	< 0,02	1,01	0,33
15.08.2002	Auslaufbauwerk	0,12	< 0,02	< 0,02	0,05	0,39	0,12	< 0,02	< 0,02	0,29	0,11
16.08.2002	Auslaufbauwerk	0,12	< 0,02	< 0,02	0,06	0,31	0,12	< 0,02	< 0,02	0,18	0,08
17.08.2002	Auslaufbauwerk	0,12	< 0,02	< 0,02	0,06	0,40	0,09	< 0,02	< 0,02	0,28	0,12
18.08.2002	Auslaufbauwerk	0,22	0,02	< 0,02	< 0,02	0,40	0,48	0,08	< 0,02	0,40	0,20

5.4.2 Analysenergebnisse der Batchversuche - OWA Tegel [µg/l]

Ansatz :	15	14	13	15 nach 5d	14 nach 5d	13 nach 5d
AMDOPH	4,3	4,7	4,8	5,05	5,05	4,65
AMPH	0,4	< 0,2	1	2,3	< 0,2	< 0,2
DP	4,2	2,8	2,8	0,6	< 0,2	< 0,2
Carbamazepin	4,5	4,2	4,4	4,4	5,25	4,65
Phenazon	4,3	4,1	4,5	2,3	< 0,2	< 0,2
Propyphenazon	3,8	3,3	4,1	1,45	< 0,2	< 0,2
PDP	4,4	3,7	3,8	0,4	< 0,2	< 0,2
AAA	4,4	5	5,7	3,25	< 0,2	< 0,2
FAA	4,4	4,6	5,2	3	< 0,2	< 0,2

5.5.1.1 Lageplan der Galerien Hohenzollernkanal und Saatwinkel sowie der GWA Tegel



5.5.1.2 Analysenergebnisse der GWA Tegel [µg/l]

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
22.11.2001	Brunnen 20	1	<0,050	0,23	0,18	0,26	<0,050	<0,050	0,05
29.11.2001	Brunnen 20	0,94	<0,050	0,18	0,17	0,23	<0,050	<0,050	<0,050
05.12.2001	Brunnen 20	0,95	<0,050	0,29	0,17	0,18	<0,050	<0,050	<0,050
13.12.2001	Brunnen 20	0,8	<0,050	0,2	0,16	0,15	<0,050	<0,050	<0,050
19.12.2001	Brunnen 20	0,87	0,07	0,23	0,22	0,19	<0,050	<0,050	<0,050
17.01.2002	Brunnen 20	0,92	0,08	0,3	0,21	0,24	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2002	Brunnen 20	2,1	0,21	0,73	0,15	0,46	<0,050	<0,050	0,06
21.03.2002	Brunnen 20	1,7	0,07	0,45	0,07	0,35	<0,050	<0,050	<0,050
20.06.2002	Brunnen 20	1,4	0,15	0,69	0,09	0,32	<0,050	<0,050	<0,050
18.07.2002	Brunnen 20	0,58	0,06	0,28	0,18	0,15	<0,050	<0,050	<0,050
15.08.2002	Brunnen 20	0,74	<0,050	0,4	0,27	0,2	<0,050	<0,050	<0,050
17.09.2002	Brunnen 20	1,4	0,18	0,67	0,17	0,34	<0,050	<0,050	<0,050
17.10.2002	Brunnen 20	0,94	0,1	0,48	0,21	0,25	<0,050	<0,050	<0,050
21.11.2002	Brunnen 20	1	0,12	0,49	0,18	0,26	<0,050	<0,050	<0,050
12.12.2002	Brunnen 20	0,77	0,06	0,39	0,15	0,19	<0,050	<0,050	<0,050
16.01.2003	Brunnen 20	0,92	0,1	0,47	0,15	0,22	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Brunnen 20	0,92	0,09	0,43	0,11	0,24	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Brunnen 20	0,99	0,13	0,4	0,08	0,31	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Brunnen 20	0,94	0,07	0,33	0,07	0,29	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Brunnen 20	0,75	0,09	0,39	0,1	0,25	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Brunnen 20	0,56	0,05	0,29	0,18	0,19	<0,050	<0,050	<0,050
17.07.2003	Brunnen 20	0,52	0,06	0,27	0,21	0,17	<0,050	<0,050	0,05
14.08.2003	Brunnen 20	0,27	<0,050	0,16	0,35	0,1	<0,050	<0,050	0,06
18.09.2003	Brunnen 20	0,3	<0,050	0,2	0,37	0,14	<0,050	<0,050	0,1
16.10.2003	Brunnen 20	0,81	0,12	0,42	0,26	0,32	<0,050	<0,050	0,07
13.11.2003	Brunnen 20	1,9	0,24	0,67	0,16	0,87	<0,050	0,06	0,14
29.11.2001	Gütemeßnetz TEG365	0,27	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
05.12.2001	Gütemeßnetz TEG365	0,22	<0,050	<0,050	0,28	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.12.2001	Gütemeßnetz TEG365	0,19	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.12.2001	Gütemeßnetz TEG365	0,25	<0,050	<0,050	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
17.01.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,21	<0,050	<0,050	0,27	0,11	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,18	<0,050	<0,050	0,34	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.03.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,1	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.05.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,12	<0,050	<0,050	0,37	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.06.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,1	<0,050	<0,050	0,26	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.07.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,29	<0,050	<0,050	0,34	0,08	<0,050	<0,050	0,05
15.08.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,32	<0,050	<0,050	0,35	0,11	<0,050	<0,050	0,05
17.09.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,16	<0,050	<0,050	0,28	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.10.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,29	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.11.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,24	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.12.2002	Gütemeßnetz TEG365	0,21	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	0,07	0,05
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,22	<0,050	<0,050	0,26	<0,050	<0,050	0,06	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,17	<0,050	<0,050	0,28	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,12	<0,050	<0,050	0,18	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,13	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,2	<0,050	<0,050	0,57	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,23	<0,050	<0,050	0,67	0,05	<0,050	<0,050	0,06
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,24	<0,050	<0,050	0,54	0,05	<0,050	<0,050	0,05
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,21	<0,050	<0,050	0,73	0,06	<0,050	<0,050	0,09
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG365	0,21	<0,050	<0,050	0,64	<0,050	<0,050	<0,050	0,06
20.06.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,2	<0,050	<0,050	0,33	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.07.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,29	<0,050	<0,050	0,35	0,06	<0,050	<0,050	<0,050
15.08.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,28	<0,050	<0,050	0,31	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
17.09.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,2	<0,050	0,06	0,33	0,09	<0,050	<0,050	<0,050
17.10.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,28	<0,050	<0,050	0,29	0,13	<0,050	<0,050	<0,050
21.11.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,24	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.12.2002	Gütemeßnetz TEG366	0,22	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,22	<0,050	<0,050	0,29	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,18	<0,050	<0,050	0,31	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,18	<0,050	<0,050	0,26	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,18	<0,050	<0,050	0,39	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,25	<0,050	<0,050	0,63	0,08	<0,050	0,06	0,11

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,24	<0,050	0,09	0,67	0,22	<0,050	0,11	0,27
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,26	<0,050	<0,050	0,66	0,05	<0,050	0,05	0,08
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,22	<0,050	0,06	0,75	0,06	<0,050	<0,050	0,11
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,23	<0,050	0,07	0,57	0,08	<0,050	0,05	0,11
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,21	<0,050	<0,050	0,45	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG366	0,21	<0,050	<0,050	0,58	0,07	<0,050	0,2	0,16
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,21	<0,050	<0,050	0,19	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,18	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,17	<0,050	<0,050	0,21	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,16	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,24	<0,050	<0,050	0,5	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,26	<0,050	0,08	0,71	0,13	<0,050	0,05	0,15
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,24	<0,050	0,13	0,49	0,08	<0,050	<0,050	0,07
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,21	<0,050	0,13	0,72	0,1	<0,050	<0,050	0,13
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,25	<0,050	0,12	0,55	0,1	<0,050	<0,050	0,11
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,22	<0,050	0,14	0,47	0,1	<0,050	<0,050	0,09
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG368OP	0,22	<0,050	<0,050	0,46	0,05	<0,050	0,08	0,09
07.05.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,11	<0,050	<0,050	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,25	<0,050	<0,050	0,06	0,33	0,06	<0,050	<0,050
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,25	<0,050	0,28	0,56	0,1	<0,050	<0,050	0,07
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,24	<0,050	0,24	0,54	0,1	<0,050	<0,050	0,08
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,21	<0,050	0,23	0,55	0,12	<0,050	<0,050	0,08
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,23	<0,050	0,23	0,49	0,09	<0,050	<0,050	0,06
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG368UP	0,26	<0,050	0,33	0,59	0,14	<0,050	<0,050	0,09
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,19	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,15	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,14	<0,050	<0,050	0,15	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,13	<0,050	<0,050	0,14	0,09	<0,050	<0,050	0,08
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,16	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,19	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,24	<0,050	<0,050	0,36	0,05	<0,050	0,07	0,08
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,26	<0,050	0,05	0,52	0,07	<0,050	<0,050	0,08
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,26	<0,050	0,05	0,57	0,08	<0,050	<0,050	0,11
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,19	<0,050	<0,050	0,51	0,05	<0,050	<0,050	0,07
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG369OP	0,19	<0,050	<0,050	0,41	0,07	<0,050	0,06	0,1
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,26	<0,050	0,12	0,3	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,18	<0,050	0,06	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,17	<0,050	<0,050	0,13	0,24	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,13	<0,050	<0,050	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,18	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,17	<0,050	<0,050	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,28	<0,050	0,09	0,34	0,08	<0,050	<0,050	0,07
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,25	<0,050	0,14	0,46	0,1	<0,050	<0,050	0,05
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,21	<0,050	0,17	0,5	0,13	<0,050	<0,050	0,08
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,26	<0,050	0,22	0,52	0,16	<0,050	<0,050	0,07
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG369UP	0,31	<0,050	0,18	0,49	0,17	<0,050	<0,050	0,05
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	1,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,63	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,58	<0,050	<0,050	<0,050	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,54	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,26	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG370OP	0,26	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
16.01.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	2,6	0,26	0,85	<0,050	0,71	<0,050	0,05	0,07
13.02.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,7	<0,050	0,66	<0,050	0,59	<0,050	<0,050	0,06
13.03.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,7	0,06	0,44	<0,050	0,61	0,06	<0,050	0,07

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
24.04.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,1	<0,050	0,4	<0,050	0,5	0,05	<0,050	0,05
15.05.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,9	0,12	0,97	<0,050	0,89	<0,050	<0,050	0,12
12.06.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,5	0,1	0,61	<0,050	0,76	<0,050	<0,050	0,08
17.07.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,1	0,05	0,38	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	0,07
14.08.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	0,31	<0,050	0,27	0,13	0,14	<0,050	<0,050	0,09
18.09.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,2	0,19	0,36	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	0,1
16.10.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	1,1	0,17	0,44	<0,050	0,55	0,06	<0,050	0,09
13.11.2003	Gütemeßnetz TEG370UP	0,94	0,1	0,28	<0,050	0,48	0,05	<0,050	0,09
22.11.2001	TEG247	0,3	<0,050	<0,050	0,32	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
29.11.2001	TEG247	0,24	<0,050	<0,050	0,29	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
05.12.2001	TEG247	0,2	<0,050	<0,050	0,28	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.12.2001	TEG247	0,14	<0,050	<0,050	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.12.2001	TEG247	0,21	<0,050	<0,050	0,26	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.01.2002	TEG247	0,2	<0,050	<0,050	0,24	0,1	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2002	TEG247	0,17	<0,050	<0,050	0,3	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.03.2002	TEG247	0,1	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
25.04.2002	TEG247	0,15	<0,050	<0,050	0,26	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.05.2002	TEG247	0,14	<0,050	<0,050	0,35	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.06.2002	TEG247	0,15	<0,050	<0,050	0,35	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.07.2002	TEG247	0,27	<0,050	<0,050	0,33	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
15.08.2002	TEG247	0,3	<0,050	<0,050	0,34	0,09	<0,050	<0,050	<0,050
17.09.2002	TEG247	0,2	<0,050	<0,050	0,3	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
17.10.2002	TEG247	0,25	<0,050	<0,050	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.11.2002	TEG247	0,24	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.12.2002	TEG247	0,21	<0,050	<0,050	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.01.2003	TEG247	0,22	<0,050	<0,050	0,22	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
13.02.2003	TEG247	0,19	<0,050	<0,050	0,26	0,1	<0,050	0,12	0,05
22.11.2001	TEG248	0,24	<0,050	<0,050	0,48	0,06	<0,050	<0,050	<0,050
29.11.2001	TEG248	0,16	<0,050	<0,050	0,43	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
05.12.2001	TEG248	0,15	<0,050	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.12.2001	TEG248	0,18	<0,050	<0,050	0,48	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
19.12.2001	TEG248	0,11	<0,050	<0,050	0,45	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.01.2002	TEG248	0,16	<0,050	<0,050	0,3	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2002	TEG248	0,18	<0,050	<0,050	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.03.2002	TEG248	0,09	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.05.2002	TEG248	0,12	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.06.2002	TEG248	0,13	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.07.2002	TEG248	0,2	<0,050	<0,050	0,33	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.08.2002	TEG248	0,28	<0,050	<0,050	0,45	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
17.09.2002	TEG248	0,26	<0,050	<0,050	0,45	0,08	<0,050	<0,050	<0,050
17.10.2002	TEG248	0,23	<0,050	0,058	0,47	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
21.11.2002	TEG248	0,18	<0,050	<0,050	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
12.12.2002	TEG248	0,15	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.01.2003	TEG248	0,16	<0,050	<0,050	0,18	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
13.02.2003	TEG248	0,15	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.11.2001	Sickerbecken 3 Zulauf	0,33	<0,050	<0,050	0,25	0,4	0,14	0,2	0,15
13.12.2001	Sickerbecken 3 Zulauf	0,32	<0,050	0,06	0,42	0,26	0,1	0,25	0,14
19.12.2001	Sickerbecken 3 Zulauf	0,29	<0,050	0,06	0,38	0,38	0,1	0,26	0,2
17.01.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,19	<0,050	0,05	0,24	0,5	0,06	0,29	0,16
20.02.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,2	<0,050	<0,050	0,28	0,38	0,06	0,25	0,17
21.03.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,1	<0,050	<0,050	0,16	0,18	<0,050	0,13	0,08
25.04.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,23	n.b.	<0,050	0,21	0,3	0,08	0,26	0,13
23.05.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,22	<0,050	<0,050	0,24	0,34	0,08	0,33	0,15
20.06.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,22	<0,050	<0,050	0,22	0,33	0,07	0,33	0,14
18.07.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,28	<0,050	<0,050	0,27	0,31	0,09	0,37	0,19
15.08.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,28	<0,050	<0,050	0,22	0,37	0,1	0,28	0,14
17.09.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,26	<0,050	<0,050	0,28	0,36	0,07	0,27	0,12
17.10.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,3	<0,050	<0,050	0,38	0,39	0,08	0,37	0,18
21.11.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,22	<0,050	<0,050	0,33	0,31	0,06	0,37	0,17
12.12.2002	Sickerbecken 3 Zulauf	0,28	<0,050	0,15	0,19	0,56	0,12	0,23	0,11
16.01.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,23	<0,050	0,08	0,4	0,47	0,07	0,57	0,24
13.02.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,2	<0,050	0,08	0,35	0,5	0,06	0,59	0,25
13.03.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,19	<0,050	<0,050	0,26	0,57	0,08	0,45	0,19

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	AAA	FAA
24.04.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,19	<0,050	<0,050	0,29	0,33	0,08	1	0,36
15.05.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,21	<0,050	<0,050	0,47	0,31	0,07	0,78	0,41
12.06.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,24	<0,050	<0,050	0,5	0,32	0,06	0,72	0,37
17.07.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,25	<0,050	<0,050	0,68	0,25	0,05	0,78	0,39
14.08.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,24	<0,050	<0,050	0,74	0,19	<0,050	0,55	0,29
18.09.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,26	<0,050	<0,050	0,85	0,22	<0,050	0,6	0,32
16.10.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,24	<0,050	<0,050	0,69	0,23	<0,050	0,47	0,26
13.11.2003	Sickerbecken 3 Zulauf	0,25	<0,050	0,05	0,93	0,18	<0,050	0,73	0,4

5.5.1.3 Analysenergebnisse der Brunnengalerien Hohenzollernkanal und Saatwinkel; [µg/l]

Probenahme Probenahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
15.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 01	1,8	0,13	<0,050	0,42	0,09	0,39	<0,050	0,05	0,05	0,06
15.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 03	1,1	0,1	<0,050	0,22	0,12	0,32	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 04	1,2	0,09	<0,050	0,3	0,09	0,26	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 05	0,99	0,13	<0,050	0,27	<0,050	0,31	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
16.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 07	1,5	0,29	<0,050	0,46	<0,050	0,37	<0,050	0,07	0,09	0,05
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 09	2,8	0,24	<0,050	0,87	0,09	0,73	<0,050	0,05	0,05	<0,050
16.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 10	3,1	0,29	<0,050	0,85	0,12	0,55	<0,050	<0,050	0,05	0,08
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 13	3,1	0,27	<0,050	0,81	0,12	0,52	0,05	0,05	<0,050	<0,050
16.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 14	4,3	0,64	<0,050	2,1	0,05	2,1	0,12	0,3	0,14	0,14
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 15	2,5	0,42	<0,050	1,9	<0,050	3,2	0,21	0,35	0,19	0,1
16.04.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 16	0,64	0,13	<0,050	0,86	0,07	1,1	0,34	0,09	0,19	0,05
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 22	1	0,25	<0,050	1,2	<0,050	1,3	0,66	0,13	0,28	0,05
08.05.2003 Hohenzollernkanal Brunnen 24	0,29	<0,050	<0,050	0,43	0,1	0,43	0,33	<0,050	0,11	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 01	0,33	0,09	<0,050	0,3	0,1	0,66	0,35	<0,050	0,11	<0,050
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 02	0,42	0,05	<0,050	0,49	0,1	0,77	0,3	0,06	0,1	<0,050
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 04	1	0,12	<0,050	0,73	0,07	0,85	0,26	0,06	0,1	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 05	0,91	0,11	<0,050	0,35	0,07	0,86	0,24	<0,050	0,13	0,07
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 06	0,52	<0,050	<0,050	0,63	0,07	0,69	0,2	0,06	0,15	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 07	0,55	0,15	<0,050	0,43	<0,050	0,76	0,21	<0,050	0,19	0,07
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 08	0,46	0,12	<0,050	0,73	<0,050	0,61	0,27	<0,050	0,24	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 09	1,9	0,17	<0,050	0,78	<0,050	0,92	0,28	0,06	0,24	0,08
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 11	0,31	0,05	<0,050	0,06	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 12	0,31	<0,050	<0,050	0,11	<0,050	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 13	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 15	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 16	0,21	0,07	<0,050	0,09	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.04.2003 Saatwinkel Brunnen 17	0,88	0,17	<0,050	0,34	0,08	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
06.05.2003 Saatwinkel Brunnen 18	1,2	0,16	<0,050	0,46	0,1	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.04.2003 Saatwinkel Brunnen 19	1,8	0,18	<0,050	0,47	0,11	0,27	<0,050	0,06	<0,050	0,05
16.04.2003 Saatwinkel Brunnen 20	1,5	0,22	<0,050	0,64	0,08	0,37	<0,050	0,14	<0,050	<0,050

5.5.2.1 Analysenergebnisse der Transekte Beelitzhof [µg/l]

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
23.01.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,31	0,11	<0,050	0,18	0,07	0,46	0,11	<0,050	0,14	0,07
20.02.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,32	0,12	<0,050	0,19	0,08	0,46	0,11	<0,050	0,13	0,07
21.03.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,26	0,14	<0,050	0,17	0,06	0,4	0,09	<0,050	0,12	0,06
10.04.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,23	0,09	<0,050	0,1	0,05	0,42	0,1	<0,050	0,08	0,07
22.05.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,22	0,12	<0,050	0,13	0,05	0,37	0,07	<0,050	0,11	0,08
19.06.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,27	0,14	<0,050	0,24	0,06	0,5	0,1	<0,050	0,14	0,1
24.07.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,28	0,15	<0,050	0,18	0,07	0,47	0,1	<0,050	0,13	0,1
21.08.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,24	0,14	<0,050	0,16	0,05	0,46	0,09	<0,050	0,14	0,1
24.09.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,26	0,14	<0,050	0,18	0,05	0,51	0,1	<0,050	0,13	0,11
23.10.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,21	0,11	<0,050	0,16	<0,050	0,42	0,08	<0,050	0,15	0,12
20.11.2003	Gal. Wannsee Brunnen 03	0,27	0,14	<0,050	0,19	0,05	0,43	0,09	<0,050	0,16	0,13
23.01.2003	Uferfiltrat BEE201OP	2,4	0,61	<0,050	0,56	0,17	2,6	0,32	<0,050	0,05	0,27
20.02.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,12	<0,050	<0,050	0,15	0,09	0,2	0,07	<0,050	0,08	0,07
18.03.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,26	0,19	<0,050	0,39	0,1	0,8	0,22	<0,050	<0,050	0,14
08.04.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,14	<0,050	<0,050	0,22	0,09	0,27	0,09	<0,050	<0,050	0,07
20.05.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,8	0,3	<0,050	0,51	0,12	1,5	0,3	<0,050	0,06	0,18
17.06.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,89	0,33	<0,050	0,56	0,09	1,8	0,22	0,06	<0,050	0,31
22.07.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,72	0,3	<0,050	0,46	0,05	1,5	0,16	0,06	0,08	0,24
19.08.2003	Uferfiltrat BEE201OP	1,1	0,61	<0,050	0,56	0,06	2,6	0,18	0,14	0,09	0,39
22.09.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,9	0,5	<0,050	0,48	0,05	2,4	0,17	0,07	0,11	0,35
21.10.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,87	0,58	0,09	0,47	<0,050	2,2	0,15	0,07	0,11	0,28
18.11.2003	Uferfiltrat BEE201OP	0,89	0,55	<0,050	0,43	<0,050	2	0,15	0,05	0,14	0,34
23.01.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,77	0,29	<0,050	0,37	0,06	1,1	0,23	<0,050	0,14	0,16
20.02.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,58	0,26	<0,050	0,3	0,06	0,95	0,21	<0,050	0,11	0,15
18.03.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,96	0,48	<0,050	0,48	<0,050	1,9	0,24	0,05	0,13	0,19
08.04.2003	Uferfiltrat BEE201UP	1	0,32	<0,050	0,48	0,05	1,6	0,24	<0,050	0,1	0,12
20.05.2003	Uferfiltrat BEE201UP	1,1	0,44	<0,050	0,57	0,06	2	0,22	<0,050	0,15	0,22
17.06.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,91	0,39	<0,050	0,65	0,05	1,8	0,21	0,08	0,09	0,29

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
22.07.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,97	0,4	<0,050	0,67	0,07	1,8	0,24	0,1	0,17	0,31
19.08.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,65	0,33	<0,050	0,37	0,06	1,3	0,18	0,09	0,14	0,27
24.09.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,66	0,32	<0,050	0,32	<0,050	1,2	0,16	0,05	0,14	0,21
21.10.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,58	0,3	<0,050	0,45	0,06	1,2	0,18	0,06	0,13	0,23
18.11.2003	Uferfiltrat BEE201UP	0,69	0,29	<0,050	0,38	<0,050	1,2	0,15	<0,050	0,15	0,26
23.01.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,12	<0,050	<0,050	0,06	0,17	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
20.02.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,14	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.03.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,14	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
10.04.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
22.05.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,09
19.06.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,33	0,13	<0,050	0,09	0,19	0,41	0,1	<0,050	<0,050	0,14
24.07.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,53	0,13	<0,050	0,1	0,16	0,63	0,14	<0,050	<0,050	0,15
21.08.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,94	0,32	<0,050	0,21	0,16	2,1	0,3	0,06	<0,050	0,31
22.09.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,64	0,29	<0,050	0,19	0,1	1,8	0,26	<0,050	0,06	0,25
23.10.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	0,58	0,23	<0,050	0,16	0,1	1,6	0,24	<0,050	0,05	0,23
20.11.2003	Uferfiltrat BEE202MP1	1	0,36	<0,050	0,19	0,17	2,1	0,28	<0,050	0,05	0,48
23.01.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,49	<0,050	<0,050	0,49	0,05	0,91	0,24	<0,050	0,3	0,1
20.02.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	1,6	0,31	<0,050	0,38	<0,050	1,5	0,29	<0,050	0,24	0,17
20.03.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	1,2	0,18	<0,050	0,46	<0,050	2	0,4	<0,050	0,31	0,21
10.04.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,68	0,18	<0,050	0,23	<0,050	1,2	0,28	<0,050	0,21	0,13
22.05.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,79	0,21	<0,050	0,37	<0,050	1,8	0,25	<0,050	0,17	0,25
19.06.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	1,5	0,49	<0,050	0,5	<0,050	2,2	0,29	0,09	0,33	0,34
24.07.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,35	0,18	<0,050	0,22	<0,050	0,86	0,11	<0,050	0,13	0,12
21.08.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,48	0,41	0,05	0,44	<0,050	2,1	0,26	0,11	0,32	0,27
24.09.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,42	0,32	<0,050	0,43	<0,050	1,7	0,23	0,07	0,26	0,25
23.10.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,51	0,35	0,05	0,39	<0,050	1,5	0,18	0,06	0,25	0,2
20.11.2003	Uferfiltrat BEE202MP2	0,67	0,58	0,05	0,55	<0,050	2,3	0,27	0,07	0,41	0,45
23.01.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,13	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.03.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
10.04.2003	Uferfiltrat BEE202OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.05.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.06.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
24.07.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.08.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,28	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.09.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,08
23.10.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.11.2003	Uferfiltrat BEE202OP	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,29	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	0,1
22.01.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,74	0,34	<0,050	0,48	<0,050	1,9	0,34	<0,050	0,38	0,17
19.02.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,74	0,34	<0,050	0,47	<0,050	1,8	0,33	<0,050	0,49	0,19
20.03.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,54	0,2	<0,050	0,37	<0,050	1,6	0,31	<0,050	0,4	0,16
10.04.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,56	0,22	<0,050	0,25	<0,050	1,5	0,29	<0,050	0,39	0,2
22.05.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,54	0,28	<0,050	0,4	<0,050	1,7	0,28	<0,050	0,42	0,26
19.06.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,47	0,18	<0,050	0,36	<0,050	1,4	0,23	0,06	0,33	0,22
24.07.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,44	0,3	0,06	0,43	<0,050	1,5	0,24	0,06	0,38	0,21
21.08.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,59	0,33	0,07	0,37	<0,050	1,6	0,2	0,08	0,31	0,21
24.09.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,52	0,32	0,07	0,38	<0,050	1,5	0,23	0,06	0,33	0,21
23.10.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,32	0,22	0,06	0,32	<0,050	1,3	0,17	0,05	0,27	0,18
20.11.2003	Uferfiltrat BEE202UP	0,45	0,28	<0,050	0,43	<0,050	1,5	0,28	0,05	0,46	0,33
22.01.2003	Uferfiltrat BEE203	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.02.2003	Uferfiltrat BEE203	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,06	<0,050
20.03.2003	Uferfiltrat BEE203	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
10.04.2003	Uferfiltrat BEE203	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.05.2003	Uferfiltrat BEE203	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.06.2003	Uferfiltrat BEE203	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
24.07.2003	Uferfiltrat BEE203	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.08.2003	Uferfiltrat BEE203	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.09.2003	Uferfiltrat BEE203	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.10.2003	Uferfiltrat BEE203	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,29	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.11.2003	Uferfiltrat BEE203	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,47	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
22.01.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.02.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.03.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
10.04.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.05.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.06.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.07.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.08.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
24.09.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.10.2003	Uferfiltrat BEE204OP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.11.2003	Uferfiltrat BEE204OP	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.01.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.02.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.03.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
10.04.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.05.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.06.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.07.2003	Uferfiltrat BEE204UP	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.08.2003	Uferfiltrat BEE204UP	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
24.09.2003	Uferfiltrat BEE204UP	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.10.2003	Uferfiltrat BEE204UP	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.11.2003	Uferfiltrat BEE204UP	0,37	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.01.2003	Uferfiltrat BEE205	0,07	<0,050	<0,050	0,05	0,15	0,11	<0,050	<0,050	0,13	0,06
20.02.2003	Uferfiltrat BEE205	0,07	<0,050	<0,050	0,05	0,15	0,11	<0,050	<0,050	0,13	0,06
20.03.2003	Uferfiltrat BEE205	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	0,09	<0,050	<0,050	0,1	0,05
08.04.2003	Uferfiltrat BEE205	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	0,07	<0,050	<0,050	0,07	<0,050
22.05.2003	Uferfiltrat BEE205	0,13	<0,050	<0,050	0,11	0,27	0,13	<0,050	<0,050	0,32	0,19
19.06.2003	Uferfiltrat BEE205	0,11	0,06	<0,050	0,19	0,39	0,17	<0,050	<0,050	0,38	0,25
24.07.2003	Uferfiltrat BEE205	0,12	0,08	<0,050	0,3	0,4	0,19	<0,050	<0,050	0,39	0,24
21.08.2003	Uferfiltrat BEE205	0,11	0,1	<0,050	0,31	0,43	0,23	<0,050	<0,050	0,35	0,28
22.09.2003	Uferfiltrat BEE205	0,11	0,1	<0,050	0,26	0,36	0,24	<0,050	<0,050	0,4	0,27

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
23.10.2003	Uferfiltrat BEE205	0,1	0,09	<0,050	0,24	0,3	0,2	<0,050	<0,050	0,38	0,3
20.11.2003	Uferfiltrat BEE205	0,1	0,08	<0,050	0,16	0,24	0,13	<0,050	<0,050	0,35	0,34
23.01.2003	Uferfiltrat BEE206	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.02.2003	Uferfiltrat BEE206	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,16	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.03.2003	Uferfiltrat BEE206	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
08.04.2003	Uferfiltrat BEE206	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.05.2003	Uferfiltrat BEE206	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,36	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,08
19.06.2003	Uferfiltrat BEE206	0,14	<0,050	<0,050	0,11	0,59	0,15	<0,050	<0,050	0,13	0,22
24.07.2003	Uferfiltrat BEE206	0,14	<0,050	<0,050	0,1	0,43	0,08	<0,050	<0,050	0,07	0,13
21.08.2003	Uferfiltrat BEE206	0,1	<0,050	<0,050	0,12	0,43	0,14	<0,050	<0,050	0,12	0,18
22.09.2003	Uferfiltrat BEE206	0,12	<0,050	<0,050	0,1	0,32	0,1	<0,050	<0,050	0,1	0,14
23.10.2003	Uferfiltrat BEE206	0,07	<0,050	<0,050	0,05	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	0,09
20.11.2003	Uferfiltrat BEE206	0,11	<0,050	<0,050	0,06	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	0,12
23.01.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,12	0,11	<0,050	<0,050	0,22	0,1
20.02.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,16	0,22	<0,050	<0,050	0,35	0,14
18.03.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	0,18	<0,050	<0,050	0,51	0,19
08.04.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	0,16	<0,050	<0,050	0,52	0,15
20.05.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	0,3	0,16	<0,050	<0,050	0,47	0,23
17.06.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,24	0,11	<0,050	<0,050	0,39	0,23
22.07.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,37	0,14	<0,050	<0,050	0,53	0,34
19.08.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,42	0,14	<0,050	<0,050	0,59	0,42
22.09.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,37	0,11	<0,050	<0,050	0,5	0,33
21.10.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,4	0,15	<0,050	<0,050	0,57	0,44
18.11.2003	Wannsee bei Werk Beelitzhof	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,39	0,1	<0,050	<0,050	0,58	0,48

5.5.2.2 Analysenergebnisse der Transekte Tegel [µg/l]

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
23.11.2001	AOI - Programm GWM 3301	0,65	0,25	<0,050	0,97	0,37	0,68	0,22	0,07	0,07	<0,050
16.05.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,71	0,24	<0,050	1	0,09	1,3	0,48	0,08	0,24	0,13
11.06.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,68	0,31	<0,050	0,99	0,13	1,3	0,5	0,14	0,33	0,13
09.07.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,86	0,31	<0,050	0,92	0,14	1,3	0,48	0,1	0,32	0,15
22.08.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,73	0,15	<0,050	0,99	0,15	0,94	0,35	0,07	0,27	0,14
26.09.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,64	0,14	<0,050	1,3	0,3	0,89	0,3	0,07	0,31	0,17
24.10.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,5	0,09	<0,050	1,2	0,35	0,63	0,23	0,06	0,28	0,14
28.11.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,36	0,16	<0,050	0,71	0,32	0,43	0,15	<0,050	0,18	0,09
19.12.2002	AOI - Programm GWM 3301	0,57	<0,050	<0,050	0,67	0,34	0,62	0,21	<0,050	0,08	0,14
22.01.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,55	0,18	<0,050	0,99	0,31	0,72	0,18	<0,050	0,22	0,12
19.02.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,5	0,15	<0,050	0,74	0,22	0,58	0,22	<0,050	0,22	0,12
19.03.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,54	<0,050	<0,050	0,68	0,22	1,4	0,27	<0,050	0,14	0,08
09.04.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,32	<0,050	<0,050	0,45	0,19	0,4	0,17	<0,050	0,18	0,08
21.05.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,33	<0,050	<0,050	0,46	0,17	0,49	0,16	<0,050	0,12	<0,050
18.06.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,22	<0,050	<0,050	0,35	0,16	0,28	0,11	<0,050	0,15	0,08
23.07.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,38	0,2	<0,050	0,75	0,19	0,58	0,21	0,08	0,21	0,14
20.08.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,38	0,26	<0,050	0,74	0,15	0,83	0,3	0,18	0,25	0,17
25.09.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,41	0,3	<0,050	0,82	0,17	0,75	0,25	0,1	0,21	0,19
22.10.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,25	0,16	<0,050	0,68	0,26	0,36	0,14	0,06	0,24	0,11
19.11.2003	AOI - Programm GWM 3301	0,25	0,12	<0,050	0,49	0,29	0,28	0,09	<0,050	0,36	0,2
23.11.2001	AOI - Programm GWM 3302	0,36	0,09	<0,050	0,29	0,53	0,26	0,06	<0,050	<0,050	0,05
16.05.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,29	<0,050	<0,050	0,09	0,17	0,22	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
11.06.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,36	<0,050	<0,050	0,14	0,19	0,28	0,08	<0,050	<0,050	0,05
09.07.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,7	0,17	<0,050	0,21	0,22	0,65	0,2	0,05	0,07	0,12
22.08.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,47	0,07	<0,050	0,2	0,18	0,42	0,14	<0,050	0,05	0,1
26.09.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,44	<0,050	<0,050	0,3	0,3	0,38	0,13	<0,050	0,06	0,08
24.10.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,36	<0,050	<0,050	0,31	0,43	0,27	0,08	<0,050	0,06	0,08

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
28.11.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,26	<0,050	<0,050	0,25	0,45	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
19.12.2002	AOI - Programm GWM 3302	0,28	<0,050	<0,050	0,23	0,45	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	0,06
22.01.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,29	<0,050	<0,050	0,26	0,36	0,26	0,05	<0,050	0,06	0,08
19.02.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,19	<0,050	<0,050	0,16	0,26	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
19.03.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,24	<0,050	<0,050	0,23	0,29	0,23	0,07	<0,050	<0,050	0,06
09.04.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,17	<0,050	<0,050	0,15	0,25	0,15	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
21.05.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,17	<0,050	<0,050	0,14	0,24	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.06.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,19	<0,050	<0,050	0,09	0,22	0,12	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
23.07.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,2	<0,050	<0,050	0,12	0,2	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,06
20.08.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,24	0,05	<0,050	0,13	0,31	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,07
25.09.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,24	0,07	<0,050	0,24	0,32	0,27	0,08	<0,050	0,06	0,09
22.10.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,17	<0,050	<0,050	0,27	0,23	0,21	0,05	<0,050	<0,050	0,06
19.11.2003	AOI - Programm GWM 3302	0,22	<0,050	<0,050	0,21	0,39	0,15	<0,050	<0,050	0,07	0,12
23.11.2001	AOI - Programm GWM 3303	0,4	0,05	<0,050	0,14	0,33	0,24	0,06	<0,050	<0,050	<0,050
16.05.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,23	<0,050	<0,050	0,1	0,23	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
11.06.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,22	<0,050	<0,050	0,12	0,24	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
09.07.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,23	<0,050	<0,050	0,12	0,24	0,14	<0,050	<0,050	0,06	0,05
22.08.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,16	<0,050	<0,050	0,07	0,15	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
26.09.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,32	<0,050	<0,050	0,15	0,24	0,23	0,08	<0,050	<0,050	0,05
24.10.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,23	<0,050	<0,050	0,1	0,2	0,14	0,05	<0,050	<0,050	0,05
28.11.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,34	0,07	<0,050	0,11	0,24	0,21	0,06	<0,050	<0,050	0,05
19.12.2002	AOI - Programm GWM 3303	0,3	0,08	<0,050	0,16	0,33	0,19	0,06	<0,050	<0,050	0,05
22.01.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,38	<0,050	<0,050	0,2	0,32	0,28	0,08	<0,050	0,05	0,09
19.02.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,35	0,12	<0,050	0,28	0,38	0,31	0,09	<0,050	0,06	0,11
19.03.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,33	<0,050	<0,050	0,2	0,33	0,3	0,07	<0,050	<0,050	0,07
09.04.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,22	<0,050	<0,050	0,16	0,29	0,19	0,07	<0,050	0,05	0,07
21.05.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,22	<0,050	<0,050	0,16	0,3	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.06.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,15	<0,050	<0,050	0,1	0,24	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.07.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,18	0,05	<0,050	0,11	0,2	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,07
20.08.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,18	0,06	<0,050	0,11	0,18	0,14	<0,050	<0,050	0,05	0,08

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
25.09.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,18	0,08	<0,050	0,15	0,22	0,18	<0,050	<0,050	0,07	0,12
22.10.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,23	0,07	<0,050	0,16	0,24	0,24	<0,050	<0,050	0,07	0,1
19.11.2003	AOI - Programm GWM 3303	0,27	0,05	<0,050	0,15	0,39	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,14
23.11.2001	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.05.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
11.06.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
09.07.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.08.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
26.09.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
24.10.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.11.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.12.2002	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.01.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.02.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.03.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
09.04.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.05.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.06.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.07.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.08.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
25.09.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.11.2003	AOI - Programm GWM 3304	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3305	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3305	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3305	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3305	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3306	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3306	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3306	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
27.11.2002	AOI - Programm GWM 3306	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,29	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.12.2002	AOI - Programm GWM 3306	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3306	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3306	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3307	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,47	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3307	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,54	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3307	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,5	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
27.11.2002	AOI - Programm GWM 3307	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,48	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.12.2002	AOI - Programm GWM 3307	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	0,49	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3307	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3307	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,34	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3308	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	0,54	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3308	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,53	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3308	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,5	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
27.11.2002	AOI - Programm GWM 3308	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,31	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.12.2002	AOI - Programm GWM 3308	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,27	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,24	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,19	0,22	<0,050	<0,050	0,17	0,08
17.03.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
07.04.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,31	0,07	<0,050	<0,050	0,1	<0,050
19.05.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,34	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.10.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.11.2003	AOI - Programm GWM 3308	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	0,77	<0,050	<0,050	<0,050	0,32	0,15
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3309	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3309	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	0,51	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3309	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,47	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
27.11.2002	AOI - Programm GWM 3309	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,32	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.12.2002	AOI - Programm GWM 3309	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	0,27	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3309	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,16	0,31	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3309	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,17	0,23	<0,050	<0,050	0,11	0,06
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3310	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	0,41	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3310	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,54	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3310	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3310	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,18	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3310	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.03.2003	AOI - Programm GWM 3310	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	0,14	0,26	<0,050	<0,050	0,08	<0,050
20.10.2003	AOI - Programm GWM 3310	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	0,66	0,09	<0,050	<0,050	0,3	0,16
17.11.2003	AOI - Programm GWM 3310	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	0,91	0,12	<0,050	<0,050	0,63	0,32
20.08.2002	AOI - Programm GWM 3311	0,28	<0,050	<0,050	0,09	0,5	0,24	<0,050	<0,050	0,13	0,09
23.09.2002	AOI - Programm GWM 3311	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	0,36	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.10.2002	AOI - Programm GWM 3311	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	0,31	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
27.11.2002	AOI - Programm GWM 3311	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.12.2002	AOI - Programm GWM 3311	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
28.01.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	0,18	0,23	<0,050	<0,050	0,07	0,05
18.02.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,18	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	0,05	<0,050	<0,050	0,06	<0,050
17.03.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	0,16	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
07.04.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	0,21	0,12	<0,050	<0,050	0,05	<0,050
19.05.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.10.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	0,59	0,11	<0,050	<0,050	0,24	0,15
17.11.2003	AOI - Programm GWM 3311	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	0,8	<0,050	<0,050	<0,050	0,11	0,08
16.05.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	0,98	0,1	<0,050	0,34	<0,050	0,51	0,09	<0,050	0,1	0,05
14.06.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1	<0,050	<0,050	0,41	<0,050	0,55	0,11	0,05	0,12	0,05
09.07.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1,3	0,26	<0,050	0,93	0,05	1,1	0,2	0,08	0,13	0,07
22.08.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1,1	0,12	<0,050	0,49	<0,050	0,61	0,11	<0,050	0,16	0,07

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
26.09.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1,3	0,15	<0,050	0,55	<0,050	0,74	0,18	0,05	0,19	0,07
24.10.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1,3	<0,050	<0,050	0,63	<0,050	0,72	0,18	0,06	0,2	0,08
28.11.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	0,72	0,09	<0,050	0,31	0,08	0,44	0,07	<0,050	0,09	0,05
19.12.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 12	0,71	0,12	<0,050	0,38	0,07	0,48	0,07	<0,050	0,1	0,06
22.01.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 12	0,85	0,09	<0,050	0,44	0,08	0,63	0,09	<0,050	0,13	0,06
19.02.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 12	1	0,13	<0,050	0,49	0,05	0,62	0,15	<0,050	0,17	0,08
10.09.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 12	0,78	0,12	<0,050	0,38	<0,050	0,56	0,09	0,08	0,15	0,11
23.11.2001	Gal. Tegel-West Brunnen 13	1,1	0,17	<0,050	0,5	0,08	0,58	0,11	0,05	0,09	0,06
28.11.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,78	0,13	<0,050	0,33	0,07	0,4	0,1	<0,050	0,1	0,05
19.12.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,74	0,13	<0,050	0,36	0,08	0,37	0,08	<0,050	0,08	0,05
22.01.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,89	0,05	<0,050	0,44	0,08	0,53	0,11	<0,050	0,12	0,05
19.02.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,87	0,13	<0,050	0,4	0,09	0,55	0,1	<0,050	0,12	0,07
19.03.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,85	0,11	<0,050	0,41	0,08	0,58	0,12	<0,050	0,12	0,05
09.04.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	1,3	0,23	<0,050	0,83	0,07	1	0,25	0,07	0,19	0,09
21.05.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,8	0,06	<0,050	0,38	0,07	0,51	0,08	<0,050	0,09	<0,050
18.06.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,67	0,1	<0,050	0,32	0,05	0,42	0,07	0,06	0,11	0,08
23.07.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,82	0,12	<0,050	0,38	0,06	0,47	0,08	0,06	0,13	0,08
20.08.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,69	0,14	<0,050	0,33	0,06	0,42	0,07	0,09	0,12	0,08
25.09.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,63	0,13	<0,050	0,36	0,06	0,44	0,07	0,05	0,12	0,11
22.10.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,82	0,17	<0,050	0,49	0,06	0,66	0,09	0,08	0,11	0,11
19.11.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 13	0,85	0,17	<0,050	0,54	0,09	0,56	0,09	0,07	0,17	0,16
16.05.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,83	0,1	<0,050	0,36	<0,050	0,61	0,07	<0,050	0,09	0,05
14.06.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,76	<0,050	<0,050	0,36	0,06	0,53	0,08	0,05	0,11	0,05
09.07.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	1,3	0,26	<0,050	0,9	0,05	1,1	0,18	0,09	0,12	0,08
22.08.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,71	0,1	<0,050	0,36	<0,050	0,48	0,06	<0,050	0,09	0,05
26.09.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,98	0,12	<0,050	0,41	0,07	0,62	0,09	0,05	0,12	0,07
24.10.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,85	0,12	<0,050	0,4	0,08	0,53	0,08	<0,050	0,11	0,07
28.11.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,97	0,13	<0,050	0,42	<0,050	0,49	0,13	<0,050	0,15	0,06
19.12.2002	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,96	0,16	<0,050	0,46	<0,050	0,46	0,13	<0,050	0,14	0,06

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
22.01.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 14	1,2	0,15	<0,050	0,61	0,05	0,7	0,18	0,05	0,21	0,09
19.02.2003	Gal. Tegel-West Brunnen 14	0,66	0,08	<0,050	0,33	0,06	0,52	<0,050	<0,050	0,1	0,06
22.01.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,23	<0,050	<0,050	0,3	0,33	0,2	<0,050	<0,050	0,08	0,06
19.02.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,21	<0,050	<0,050	0,19	0,26	0,11	<0,050	<0,050	0,07	0,05
17.03.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,14	<0,050	<0,050	0,11	0,19	0,18	<0,050	<0,050	0,07	0,05
07.04.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,17	<0,050	<0,050	0,1	0,18	0,15	<0,050	<0,050	0,09	<0,050
19.05.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,15	<0,050	<0,050	0,08	0,18	0,08	<0,050	<0,050	0,05	0,05
16.06.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,21	<0,050	<0,050	0,14	0,25	0,1	<0,050	<0,050	0,06	0,07
21.07.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,3	<0,050	<0,050	0,41	0,38	0,16	<0,050	<0,050	0,12	0,14
18.08.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,25	<0,050	<0,050	0,37	0,63	0,09	<0,050	<0,050	0,07	0,06
23.09.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,19	<0,050	<0,050	0,28	0,44	0,13	<0,050	<0,050	0,07	0,07
20.10.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,18	<0,050	<0,050	0,28	0,41	0,14	<0,050	<0,050	0,15	0,14
17.11.2003	Gütemeßnetz TEG371OP	0,19	<0,050	<0,050	0,06	0,36	0,06	<0,050	<0,050	0,12	0,09
22.01.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,61	0,29	<0,050	1,2	0,24	0,66	0,22	0,05	0,24	0,12
19.02.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,59	0,29	<0,050	1,1	0,21	0,63	0,23	0,05	0,24	0,11
17.03.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,39	0,19	<0,050	0,82	0,15	0,75	0,34	0,05	0,29	0,13
07.04.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,67	0,11	<0,050	0,75	0,14	0,61	0,22	0,05	0,13	0,07
19.05.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,22	0,07	<0,050	0,37	0,1	0,37	0,16	<0,050	0,21	0,09
16.06.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,29	0,12	<0,050	0,52	0,1	0,43	0,17	0,06	0,21	0,12
21.07.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,28	0,16	<0,050	0,62	0,12	0,48	0,19	0,07	0,24	0,14
18.08.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,41	0,22	<0,050	1,2	0,17	0,88	0,42	0,11	0,49	0,21
23.09.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,28	0,21	<0,050	0,79	0,18	0,66	0,29	0,08	0,33	0,14
20.10.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,26	0,2	<0,050	1,2	0,2	0,46	0,17	0,07	0,32	0,18
17.11.2003	Gütemeßnetz TEG371UP	0,75	0,34	<0,050	0,92	0,25	0,74	0,15	0,05	0,37	0,23
22.01.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,23	<0,050	<0,050	0,05	0,43	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
19.02.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,2	<0,050	<0,050	0,05	0,43	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.03.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,14	<0,050	<0,050	<0,050	0,33	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
07.04.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	0,32	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
19.05.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,29	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
16.06.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,11	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
21.07.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
18.08.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,22	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
23.09.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	0,26	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
20.10.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,21	<0,050	<0,050	<0,050	0,37	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
17.11.2003	Gütemeßnetz TEG372	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,41	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
23.11.2001	AOI - Programm Tegeler See	0,28	<0,050	<0,050	<0,050	0,4	0,3	0,1	<0,050	0,29	0,12
16.05.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,17	<0,050	<0,050	<0,050	0,18	0,29	<0,050	<0,050	0,26	0,12
11.06.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	0,27	0,31	0,08	<0,050	0,43	0,16
11.07.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	0,28	0,31	0,06	<0,050	0,35	0,17
20.08.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	0,3	0,3	0,07	<0,050	0,36	0,16
23.09.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,27	<0,050	<0,050	<0,050	0,3	0,44	0,08	<0,050	0,28	0,13
22.10.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,29	<0,050	<0,050	<0,050	0,37	0,34	0,07	<0,050	0,38	0,18
27.11.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	0,35	0,29	0,06	<0,050	0,4	0,16
17.12.2002	AOI - Programm Tegeler See	0,26	<0,050	<0,050	0,14	0,17	0,53	0,12	<0,050	0,2	0,09
28.01.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,17	<0,050	<0,050	0,07	0,22	0,56	0,05	<0,050	0,32	0,13
18.02.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,22	<0,050	<0,050	0,13	0,14	0,79	0,07	<0,050	0,25	0,14
17.03.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,2	<0,050	<0,050	0,05	0,29	0,55	0,07	<0,050	0,62	0,26
07.04.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,24	0,05	<0,050	0,05	0,62	0,48	0,07	<0,050	1,3	0,45
19.05.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,25	<0,050	<0,050	<0,050	0,62	0,33	0,06	<0,050	1	0,58
16.06.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	0,7	0,31	0,06	<0,050	1	0,49
21.07.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,23	<0,050	<0,050	<0,050	0,64	0,19	<0,050	<0,050	0,7	0,33
18.08.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	0,78	0,19	<0,050	<0,050	0,61	0,31
23.09.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	0,65	0,16	<0,050	<0,050	0,5	0,24
20.10.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,15	<0,050	<0,050	<0,050	0,56	0,15	<0,050	<0,050	0,35	0,18
17.11.2003	AOI - Programm Tegeler See	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	0,86	0,15	<0,050	<0,050	0,7	0,45

5.5.3 Analysenergebnisse des Versickerungsbeckens Stolpe [µg/l]

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
30.05.2002	Galerie Nord Br. 01	2,2	0,87	6,3	1,9	<0,050	36	7,4	0,65	1,2	0,36
06.06.2002	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,77	5,7	1,7	<0,050	29	7,2	0,62	1,1	0,98
13.06.2002	Galerie Nord Br. 01	1,9	0,87	5,9	2	<0,050	31	7,8	0,65	1,1	0,26
17.06.2002	Galerie Nord Br. 01	1,5	0,71	5,3	1,7	<0,050	27	6,7	0,55	0,93	0,24
27.06.2002	Galerie Nord Br. 01	1,9	0,88	5,6	2	<0,050	31	8,4	0,64	1,2	0,31
11.07.2002	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,8	4,7	1,7	<0,050	30	8,5	0,63	0,98	0,31
25.07.2002	Galerie Nord Br. 01	2,1	0,78	6,7	1,9	<0,050	28	7,7	0,74	1,2	0,33
01.08.2002	Galerie Nord Br. 01	2,2	0,7	5,2	1,6	<0,050	26	7,3	0,51	1	0,26
15.08.2002	Galerie Nord Br. 01	3	0,48	3,5	1,6	<0,050	28	6,6	0,44	1	0,25
22.08.2002	Galerie Nord Br. 01	1,4	0,37	2,6	1,1	<0,050	16	4,4	0,34	0,69	0,18
29.08.2002	Galerie Nord Br. 01	1,1	0,33	2,2	0,93	<0,050	12	3,7	0,3	0,51	0,13
05.09.2002	Galerie Nord Br. 01	2	0,52	2,6	1,1	<0,050	18	5,3	0,4	0,7	0,18
12.09.2002	Galerie Nord Br. 01	1,9	0,55	3,3	1,3	<0,050	21	6	0,44	0,85	0,21
19.09.2002	Galerie Nord Br. 01	2	0,5	1,6	1,1	<0,050	18	5,7	0,4	0,75	0,19
26.09.2002	Galerie Nord Br. 01	2,6	0,72	3,6	1,8	<0,050	26	7,8	0,58	0,94	0,25
02.10.2002	Galerie Nord Br. 01	2,2	0,53	1,7	1,5	<0,050	19	5,9	0,48	0,63	0,19
09.10.2002	Galerie Nord Br. 01	1,6	0,51	3,3	1,5	<0,050	16	4,9	0,45	0,65	0,15
10.10.2002	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,54	3,6	1,6	<0,050	17	5,3	0,46	0,71	0,19
25.10.2002	Galerie Nord Br. 01	2,3	0,71	4,8	2	<0,050	22	6,9	0,6	0,94	0,27
08.11.2002	Galerie Nord Br. 01	3,4	0,87	4,8	2,5	<0,050	29	8,6	0,8	1,3	0,33
22.11.2002	Galerie Nord Br. 01	2,1	0,55	2,7	1,5	<0,050	18	5,6	0,5	0,82	0,21
06.12.2002	Galerie Nord Br. 01	2,4	0,51	<0,050	2,2	<0,050	18	5,6	0,61	0,54	0,21
20.12.2002	Galerie Nord Br. 01	2,2	0,49	1,4	1,2	<0,050	16	5,1	0,4	0,72	0,2
05.02.2003	Galerie Nord Br. 01	2,2	0,51	2,2	1,3	<0,050	17	5,1	0,45	0,72	0,19
27.02.2003	Galerie Nord Br. 01	1,9	0,46	1,9	1,2	<0,050	14	4,3	0,42	0,63	0,17
14.03.2003	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,36	0,07	0,98	<0,050	14	3,7	0,41	0,46	0,15
28.03.2003	Galerie Nord Br. 01	1,9	0,43	2	1,1	<0,050	14	4,8	0,38	0,63	0,15
11.04.2003	Galerie Nord Br. 01	1,2	0,27	0,77	0,45	<0,050	10	3,5	0,18	0,51	0,15

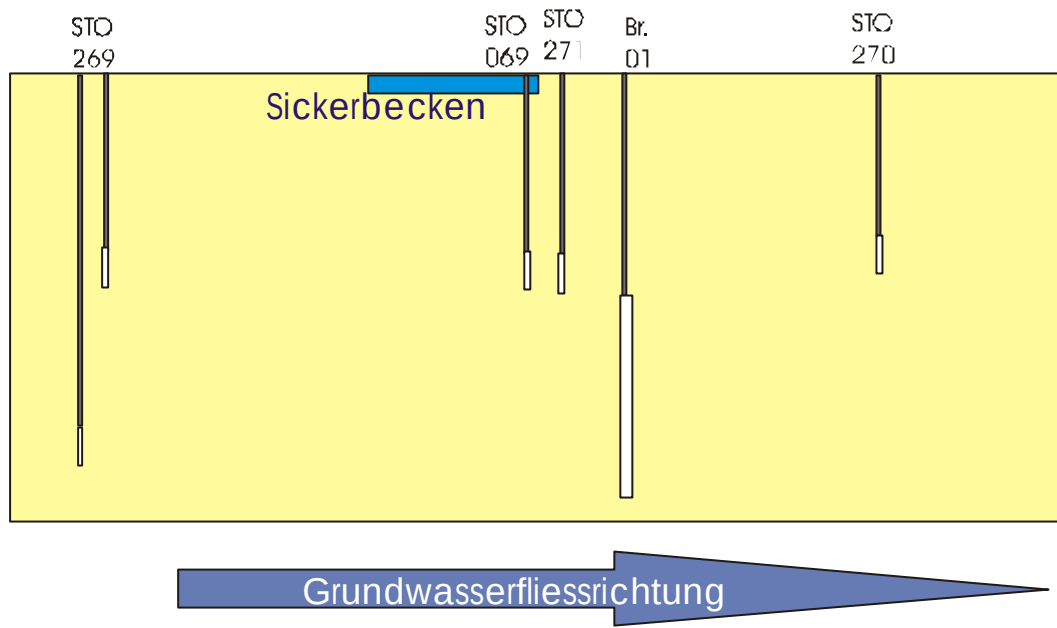
Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
30.05.2003	Galerie Nord Br. 01	2	0,45	0,41	1,1	<0,050	15	3,4	0,08	0,76	0,3
20.06.2003	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,39	1,7	1,1	<0,050	14	3,5	0,95	0,7	0,24
20.06.2003	Galerie Nord Br. 01	1,8	0,39	1,7	1,1	<0,050	14		0,95	0,7	0,24
18.07.2003	Galerie Nord Br. 01	1,6	0,32	0,83	0,91	<0,050	11	2,9	0,76	0,52	0,21
27.08.2003	Galerie Nord Br. 01	1,4	0,34	1,9	0,89	<0,050	12	2,8	0,84	0,45	0,24
16.10.2003	Galerie Nord Br. 01	1,3	0,31	1,7	0,88	<0,050	9,8	2,4	0,72	0,48	0,24
30.10.2003	Galerie Nord Br. 01	1,3	0,28	1	0,77	<0,050	9,3	2,4	0,52	0,48	0,19
21.11.2003	Galerie Nord Br. 01	1,5	0,3	1,5	0,79	<0,050	9	2,5	0,48	0,55	0,28
26.09.2002	Nord STO 096A	2,8	0,21	<0,050	0,63	<0,050	1,7	0,68	0,26	0,19	0,07
10.10.2002	Nord STO 096A	2	0,13	0,17	0,63	<0,050	0,66	0,39	0,27	0,14	<0,050
25.10.2002	Nord STO 096A	2,4	0,07	0,38	0,45	<0,050	0,66	0,38	0,21	0,12	<0,050
08.11.2002	Nord STO 096A	2,9	0,09	<0,050	0,48	<0,050	1,1	0,44	0,28	0,15	<0,050
22.11.2002	Nord STO 096A	1,9	0,1	<0,050	0,32	<0,050	1,9	0,52	0,2	0,1	0,08
03.12.2002	Nord STO 096A	1,9	0,12	0,11	0,32	<0,050	0,87	0,34	0,22	0,09	0,05
06.12.2002	Nord STO 096A	2	0,11	0,05	0,33	<0,050	0,69	0,32	0,22	0,09	<0,050
20.12.2002	Nord STO 096A	1,7	0,09	<0,050	0,25	<0,050	0,35	0,18	0,19	<0,050	<0,050
05.02.2003	Nord STO 096A	1,7	0,08	<0,050	0,27	<0,050	1,6	0,47	0,18	0,07	0,07
28.02.2003	Nord STO 096A	1,8	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	0,43	0,12	0,18	0,06	<0,050
14.03.2003	Nord STO 096A	1,5	0,06	<0,050	0,14	<0,050	0,42	0,14	0,16	0,06	<0,050
28.03.2003	Nord STO 096A	1,8	<0,050	<0,050	0,17	<0,050	0,31	0,14	0,15	0,06	<0,050
11.04.2003	Nord STO 096A	1,1	0,07	<0,050	0,15	<0,050	0,97	0,25	0,08	0,07	0,07
20.05.2003	Nord STO 096A	1,5	<0,050	<0,050	0,24	<0,050	0,32	0,16	0,07	0,05	<0,050
30.05.2003	Nord STO 096A	1,1	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	0,19	0,12	<0,050	0,09	<0,050
20.06.2003	Nord STO 096A	1,7	0,09	<0,050	0,27	<0,050	1,2	0,27	0,35	0,07	0,07
18.07.2003	Nord STO 096A	0,99	0,06	<0,050	0,19	<0,050	0,87	0,16	0,34	0,07	0,09
27.08.2003	Nord STO 096A	1	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	0,36	0,11	0,25	0,05	<0,050
01.10.2003	Nord STO 096A	0,68	<0,050	<0,050	0,18	<0,050	0,14	0,06	0,27	<0,050	<0,050
30.10.2003	Nord STO 096A	0,76	<0,050	<0,050	0,14	<0,050	0,3	0,05	0,16	<0,050	<0,050
21.11.2003	Nord STO 096A	0,53	<0,050	<0,050	0,15	<0,050	0,11	0,05	0,18	<0,050	<0,050

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
19.07.2002	Nord STO 269 OP	1,6	0,64	2	1,7	<0,050	18	10	0,47	1,3	0,19
26.09.2002	Nord STO 269 OP	1,6	0,67	2,4	1,9	<0,050	20	12	0,48	1,4	0,19
10.10.2002	Nord STO 269 OP	1,2	0,63	3,1	2	<0,050	18	11	0,42	1,1	0,16
25.10.2002	Nord STO 269 OP	1,3	0,68	3,3	1,9	<0,050	18	11	0,46	0,98	0,14
08.11.2002	Nord STO 269 OP	1,7	0,96	4,6	2,5	<0,050	27	16	0,59	1,7	0,24
22.11.2002	Nord STO 269 OP	1,2	0,53	0,7	1,5	<0,050	15	9,6	0,39	1,2	0,16
06.12.2002	Nord STO 269 OP	1,4	0,57	1,5	1,6	<0,050	17	10	0,4	1,1	0,16
20.12.2002	Nord STO 269 OP	1,3	0,64	3,3	1,7	<0,050	18	10	0,45	1,3	0,22
05.02.2003	Nord STO 269 OP	1,6	0,59	1,2	1,6	<0,050	19	11	0,41	1,2	0,18
28.02.2003	Nord STO 269 OP	1,3	0,46	0,42	1,4	<0,050	15	7,6	0,28	0,85	0,15
14.03.2003	Nord STO 269 OP	1,6	0,53	0,12	1,4	<0,050		9,2	0,36	0,98	0,21
28.03.2003	Nord STO 269 OP	1,4	0,56	2	1,4	<0,050	17	9,4	0,33	0,99	0,16
11.04.2003	Nord STO 269 OP	0,94	0,28	1,8	0,67	<0,050	13	6,7	0,14	0,97	0,2
30.05.2003	Nord STO 269 OP	0,64	0,5	1,4	1,1	<0,050	14	7	0,07	1	0,2
20.06.2003	Nord STO 269 OP	1,4	0,54	2	1,4	<0,050	15	7,9	0,78	1,3	0,2
20.06.2003	Nord STO 269 OP	1,4	0,54	2	1,4	<0,050	15	7,9	0,78	1,3	0,2
18.07.2003	Nord STO 269 OP	0,82	0,49	2,5	1,4	<0,050	14	7,6	0,8	1	0,18
27.08.2003	Nord STO 269 OP	0,54	0,45	2,6	1,1	<0,050	12	6,9	0,71	0,98	0,24
01.10.2003	Nord STO 269 OP	0,8	0,57	4,1	1,6	<0,050	17	7,6	0,82	1	0,27
30.10.2003	Nord STO 269 OP	0,87	0,55	2,5	1,4	<0,050	16	7,3	0,73	1,1	0,23
21.11.2003	Nord STO 269 OP	1	0,75	4,6	1,8	<0,050	20	9	0,89	1,5	0,41
19.07.2002	Nord STO 269 UP	6,2	1,2	6,6	2,2	<0,050	46	2,3	0,6	0,82	0,7
26.09.2002	Nord STO 269 UP	6,2	1,1	2,5	2,3	<0,050	48	2,5	0,64	0,8	0,64
10.10.2002	Nord STO 269 UP	5	1,3	8,4	2,8	<0,050	51	2,6	0,68	0,81	0,78
25.10.2002	Nord STO 269 UP	6	1,4	9	2,5	<0,050	56	2,7	0,61	0,89	0,88
08.11.2002	Nord STO 269 UP	11	1,5	1,8	3	<0,050	67	3,1	0,81	1,1	0,95
22.11.2002	Nord STO 269 UP	5,2	1	5,7	1,8	<0,050	42	2,1	0,5	0,75	0,66
06.12.2002	Nord STO 269 UP	5,2	1	5,5	1,8	<0,050	44	2	0,55	0,75	0,63
20.12.2002	Nord STO 269 UP										
05.02.2003	Nord STO 269 UP	5,8	1,3	11	2,3	<0,050	55	2,5	0,63	0,86	0,78

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
28.02.2003	Nord STO 269 UP	4,9	0,86	6,2	1,6	<0,050	39	1,7	0,39	0,64	0,61
14.03.2003	Nord STO 269 UP	4,8	0,82	3	1,3	<0,050		1,6	0,42	0,64	0,63
28.03.2003	Nord STO 269 UP	4,3	0,86	6,6	1,3	<0,050	36	1,6	0,37	0,63	0,52
11.04.2003	Nord STO 269 UP	2,9	0,56	5,6	0,64	<0,050	31	1,4	0,19	0,56	0,5
30.05.2003	Nord STO 269 UP	2,7	0,81	5,8	1,1	<0,050	33	1,1	0,08	0,62	0,79
20.06.2003	Nord STO 269 UP	6,8	1	4,6	1,7	<0,050	43	1,4	1,1	0,79	1,1
20.06.2003	Nord STO 269 UP	6,8	1	4,6	1,7	<0,050	43	1,4	1,1	0,79	1,1
18.07.2003	Nord STO 269 UP	3,3	0,85	5,6	3,1	<0,050	34	1,3	0,99	0,57	0,8
27.08.2003	Nord STO 269 UP	3,5	0,97	7,6	1,6	<0,050	45	1,4	n. b.	0,69	1
01.10.2003	Nord STO 269 UP	2,6	0,86	8,1	8	<0,050	21	1,1	1,4	0,33	0,71
30.10.2003	Nord STO 269 UP	4	0,96	4,1	1,6	<0,050	38	1,2	0,62	0,7	1,1
21.11.2003	Nord STO 269 UP	5,2	1,1	7,2	1,9	<0,050	47	1,3	0,77	0,89	1,7
19.07.2002	Nord STO 270	1,2	0,55	1,2	2,7	<0,050	17	4,8	0,34	0,55	0,15
26.09.2002	Nord STO 270	1,5	0,47	0,63	2,5	<0,050	15	4,6	0,27	0,55	0,14
10.10.2002	Nord STO 270	0,99	0,46	2,1	2,4	<0,050	12	4	0,26	0,45	0,12
25.10.2002	Nord STO 270	1,1	0,4	2,2	1,7	<0,050	11	3,5	0,2	0,46	0,13
08.11.2002	Nord STO 270	1,5	0,38	1,5	1,7	<0,050	11	3,6	0,22	0,47	0,14
22.11.2002	Nord STO 270	1,6	0,36	1,6	1,5	<0,050	9,7	3,3	0,19	0,47	0,12
06.12.2002	Nord STO 270	1,6	0,22	0,44	1,3	<0,050	7,5	2,8	0,2	0,33	0,08
20.12.2002	Nord STO 270	1,9	0,31	0,95	1,5	<0,050	8,7	2,9	0,22	0,43	0,12
05.02.2003	Nord STO 270	1,9	0,27	0,32	1,2	<0,050	7,2	2,7	0,19	0,44	0,08
28.02.2003	Nord STO 270	1,3	0,2	0,53	0,89	<0,050	5,7	2,4	0,15	0,33	0,06
14.03.2003	Nord STO 270	1,3	0,24	1,3	0,9	<0,050	6,5	2,4	0,19	0,4	0,09
28.03.2003	Nord STO 270	1,2	0,23	0,35	0,76	<0,050	5,7	2,6	0,16	0,38	0,06
11.04.2003	Nord STO 270	0,69	0,11	0,15	0,33	<0,050	3,9	1,8	0,09	0,31	0,06
30.05.2003	Nord STO 270	0,79	0,09	0,11	0,55	<0,050	3,7	1,3	<0,050	0,35	0,07
20.06.2003	Nord STO 270	0,98	0,14	0,34	0,82	<0,050	4,2	1,4	0,35	0,36	0,09
20.06.2003	Nord STO 270	0,98	0,14	0,34	0,82	<0,050	4,2	1,4	0,35	0,36	0,09
18.07.2003	Nord STO 270	0,96	0,12	0,27	0,57	<0,050	3,8	1,1	0,39	0,31	0,09
27.08.2003	Nord STO 270	0,96	0,16	0,42	0,79	<0,050	3,2	0,95	0,62	0,23	0,1

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
01.10.2003	Nord STO 270	0,87	0,12	0,83	0,68	<0,050	3,4	1	0,41	0,25	0,09
30.10.2003	Nord STO 270	0,97	0,14	0,14	0,61	<0,050	4,6	1,1	0,34	0,29	0,14
21.11.2003	Nord STO 270	1,1	0,18	0,42	0,68	<0,050	5	1,2	0,35	0,31	0,21
19.07.2002	Nord STO 271	2,3	0,11	0,28	0,54	<0,050	3,9	1,8	0,24	0,37	0,07
10.10.2002	Nord STO 271	1,9	0,41	0,21	2,2	<0,050	2,2	0,95	0,73	0,18	0,08
25.10.2002	Nord STO 271	1,8	0,25	<0,050	1,4	<0,050	2,4	1,1	0,52	0,2	0,09
08.11.2002	Nord STO 271	2,1	0,28	<0,050	1,4	<0,050	2,4	0,97	0,58	0,2	0,11
22.11.2002	Nord STO 271	2	0,28	<0,050	1,1	<0,050	2,2	0,91	0,51	0,14	0,1
06.12.2002	Nord STO 271	1,9	0,19	0,05	0,55	<0,050	0,84	0,4	0,38	0,09	<0,050
20.12.2002	Nord STO 271	2,1	0,32	<0,050	0,98	<0,050	0,67	0,31	0,6	0,07	0,05
05.02.2003	Nord STO 271	2	0,17	<0,050	0,74	<0,050	0,72	0,41	0,41	0,09	<0,050
28.02.2003	Nord STO 271	1,6	0,08	<0,050	0,44	<0,050	0,63	0,33	0,27	0,07	<0,050
14.03.2003	Nord STO 271	1,6	0,07	<0,050	0,37	<0,050		0,43	0,31	0,07	<0,050
28.03.2003	Nord STO 271	1,9	0,07	<0,050	0,32	<0,050	0,75	0,45	0,16	0,09	<0,050
11.04.2003	Nord STO 271	1,1	0,06	<0,050	0,13	<0,050	0,38	0,28	0,06	0,08	<0,050
30.05.2003	Nord STO 271	1,3	0,09	<0,050	0,2	<0,050	4,5	0,6	<0,050	0,08	0,16
20.06.2003	Nord STO 271	1,5	0,16	<0,050	0,36	<0,050	1,2	0,31	0,47	0,06	0,1
18.07.2003	Nord STO 271	1,5	0,1	<0,050	0,28	<0,050	1,2	0,3	0,42	0,11	0,09
27.08.2003	Nord STO 271	1,3	0,07	<0,050	0,3	<0,050	2	0,32	0,35	0,06	0,11
01.10.2003	Nord STO 271	1,4	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	0,48	0,17	0,3	<0,050	<0,050
30.10.2003	Nord STO 271	1,2	<0,050	<0,050	0,14	<0,050	0,4	0,09	0,23	<0,050	<0,050
21.11.2003	Nord STO 271	1,5	<0,050	<0,050	0,21	<0,050	0,34	0,13	0,27	<0,050	<0,050

5.5.3.1 Schematische Darstellung der Messstellen am Sickerbecken Stolpe; nicht maßstäblich;



5.6.1 Analysergebnisse des Wasserwerks Stolpe [µg/l]

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
02.01.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,2	0,23	<0,050	0,54	<0,050	3,6	0,74	0,12	0,06	0,05
07.01.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,3	0,27	0,06	0,52	<0,050	4,3	1,2	0,11	0,17	0,09
14.01.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,1	0,22	<0,050	0,43	<0,050	3,6	0,94	0,09	0,14	0,08
21.01.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,74	0,18	<0,050	0,46	<0,050	2,3	1,1	0,15	0,08	<0,050
28.01.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,5	0,31	0,05	0,67	<0,050	4,6	1,1	0,13	0,17	0,09
04.02.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,3	0,22	<0,050	0,47	<0,050	4,3	1,3	0,13	0,14	0,09
11.02.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,3	0,27	<0,050	0,6	<0,050	4,8	1,5	0,16	0,16	0,09
18.02.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,1	0,21	<0,050	0,44	<0,050	4,1	1,2	0,13	0,14	0,07
25.02.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	1,4	0,27	0,09	0,77	<0,050	4,2	1,2	0,16	0,19	0,07
04.03.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,98	<0,050	<0,050	0,34	<0,050	3,5	0,92	0,1	0,19	0,11
11.03.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,92	0,19	<0,050	0,43	<0,050	3,4	1	0,12	0,16	0,06
18.03.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,5	0,15	0,05	0,26	<0,050	2,9	1	0,09	0,11	0,05
25.03.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,9	0,17	<0,050	0,4	<0,050	3,4	1,1	0,08	0,12	0,06
02.04.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,83	0,15	<0,050	0,29	<0,050	2,4	0,66	0,06	0,08	0,06
08.04.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,76	0,16	<0,050	0,27	<0,050	2,5	0,63	0,06	0,09	0,05
15.04.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,59	0,11	<0,050	0,28	<0,050	2	0,6	0,07	0,07	<0,050
22.04.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,87	0,16	<0,050	0,39	<0,050	3,3	0,91	0,08	0,1	0,06
29.04.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,96	0,22	<0,050	0,35	<0,050	3,5	0,94	0,06	0,13	0,07
06.05.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,74	0,13	<0,050	0,29	<0,050	2,7	0,78	0,06	0,08	0,05
13.05.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,62	0,12	<0,050	0,3	<0,050	2,4	0,81	0,07	0,09	0,05
21.05.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,62	0,1	<0,050	0,26	<0,050	2,9	0,92	<0,050	0,06	<0,050
23.05.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,56	0,14	<0,050	0,24	<0,050	2,6	0,64	<0,050	0,06	0,05
27.05.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,68	0,2	<0,050	0,23	<0,050	3,6	1,1	0,06	0,1	0,06
03.06.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,7	0,18	0,06	0,27	<0,050	3,2	1	0,07	0,11	0,05
10.06.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,47	0,13	0,11	0,29	<0,050	2,9	0,94	0,08	0,13	0,05
17.06.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,55	0,1	<0,050	0,27	<0,050	2,4	0,74	0,07	0,1	0,06
24.06.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,58	0,13	<0,050	0,28	<0,050	3,2	1	0,07	0,14	0,05
01.07.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,51	0,12	<0,050	0,22	<0,050	2,8	0,93	0,08	0,1	0,05

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
08.07.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,56	0,12	<0,050	0,26	<0,050	3,6	1,1	0,06	0,13	0,05
15.07.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,47	0,08	<0,050	0,22	<0,050	2,3	0,85	0,06	0,09	0,05
22.07.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,85	0,22	0,16	0,35	<0,050	4,3	1,2	0,09	0,16	0,08
29.07.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,7	0,16	<0,050	0,29	<0,050	3	1	0,09	0,14	0,07
05.08.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,59	0,2	0,38	0,21	<0,050	3,4	0,96	0,06	0,1	<0,050
12.08.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,54	0,15	<0,050	0,24	<0,050	2,3	0,81	0,05	0,12	0,05
19.08.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,73	0,13	<0,050	0,31	<0,050	3,2	0,95	0,07	0,11	<0,050
26.08.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,38	0,09	<0,050	0,19	<0,050	2,1	0,62	<0,050	0,08	<0,050
02.09.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,76	0,12	<0,050	0,38	<0,050	2,5	0,78	0,07	0,17	0,06
09.09.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,52	0,19	0,15	0,23	<0,050	3	0,96	0,06	0,13	0,05
16.09.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,69	0,18	<0,050	0,33	<0,050	3,4	1,1	0,09	0,13	0,06
23.09.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,52	0,14	<0,050	0,25	<0,050	3	1,1	0,07	0,13	0,05
02.10.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,39	0,1	<0,050	0,27	<0,050	2,4	0,88	0,07	0,06	<0,050
17.10.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,65	0,14	<0,050	0,38	<0,050	3,8	1,2	0,1	0,12	0,06
23.10.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,7	0,17	0,08	0,28	<0,050	3,2	0,74	0,07	0,12	0,06
30.10.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,56	0,16	<0,050	1	<0,050	2,2	0,53	0,14	0,08	<0,050
06.11.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,89	0,14	<0,050	0,26	<0,050	3,7	1	0,07	0,1	0,08
12.11.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,55	0,12	<0,050	0,19	<0,050	2,7	0,9	0,05	0,1	0,05
18.11.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,48	0,12	<0,050	0,22	<0,050	2,5	0,89	<0,050	0,15	0,06
25.11.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,62	0,14	<0,050	0,29	<0,050	2,8	0,95	0,06	0,13	0,06
05.12.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,57	0,12	<0,050	0,25	<0,050	2,8	1	0,07	0,12	0,05
09.12.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,48	0,11	<0,050	0,31	<0,050	2,2	0,85	0,07	0,09	<0,050
16.12.2002	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,64	0,18	0,06	0,34	<0,050	3	1,2	0,08	0,15	0,07
02.01.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,65	0,13	<0,050	3,3	<0,050	4,8	0,96	0,09	0,13	0,05
06.01.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,54	0,1	<0,050	0,25	<0,050	2,2	0,73	0,05	0,09	<0,050
13.01.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,58	0,18	<0,050	0,33	<0,050	2,8	0,9	0,11	0,12	0,06
20.01.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,62	0,16	0,32	0,31	<0,050	3,1	0,99	0,07	0,11	0,06
27.01.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,51	0,06	<0,050	0,13	<0,050	1,1	0,39	<0,050	0,05	<0,050
03.02.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,52	0,1	<0,050	0,29	<0,050	2,8	1,1	0,07	0,11	0,05
10.02.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,55	0,14	<0,050	0,32	<0,050	2,7	1	0,07	0,11	0,05
12.02.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,55	0,12	<0,050	0,68	<0,050	7,3	0,71	<0,050	0,08	0,05

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
17.02.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,43	0,09	0,14	0,28	<0,050	2,4	0,86	0,05	0,12	<0,050
24.02.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,79	0,15	0,12	0,43	<0,050	3,9	1,3	0,07	0,19	0,06
03.03.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,44	0,08	0,06	0,2	<0,050	2,5	0,86	<0,050	0,11	<0,050
10.03.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,54	0,14	0,22	0,31	<0,050	3	1	0,07	0,15	<0,050
19.03.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,6	0,15	0,08	0,35	<0,050	3,3	1	0,07	0,16	0,05
24.03.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,45	0,13	<0,050	0,25	<0,050	2,1	0,76	0,05	0,1	0,05
31.03.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,45	0,13	<0,050	0,26	<0,050	2,5	0,94	0,06	0,13	<0,050
07.04.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,53	0,13	0,06	0,27	<0,050	2,5	0,79	0,06	0,11	<0,050
14.04.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,4	0,09	<0,050	0,1	<0,050	2,1	0,64	<0,050	0,11	0,05
22.04.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,46	0,11	<0,050	0,24	<0,050	2,8	1,1	0,05	0,15	0,05
28.04.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,4	0,1	<0,050	0,19	<0,050	2,1	0,79	<0,050	0,13	0,06
05.05.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,23	0,09	<0,050	0,16	<0,050	1,3	0,42	<0,050	0,06	<0,050
12.05.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,7	0,22	0,56	0,41	<0,050	4	1,1	0,09	0,2	0,07
19.05.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,62	0,15	<0,050	0,3	<0,050	3,5	0,88	<0,050	0,15	0,07
26.05.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,73	0,23	0,15	0,41	<0,050	4,4	1	<0,050	0,2	0,1
02.06.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,47	0,12	0,07	0,24	<0,050	2	0,57	<0,050	0,06	<0,050
10.06.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,56	0,17	0,12	0,27	<0,050	3,4	0,75	0,13	0,17	0,09
16.06.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,44	0,15	0,18	0,29	<0,050	3,4	0,87	0,15	0,12	0,06
23.06.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,63	0,18	0,1	0,36	<0,050	3	0,69	0,15	0,16	0,08
30.06.2003	bel. Rohwasser	Filterhalle Filterzulauf	0,58	0,17	0,25	0,34	<0,050	3,1	0,7	0,13	0,13	0,07
19.05.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,14	0,08	0,31	0,09	<0,050	1,9	0,53	<0,050	0,07	<0,050
26.05.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,12	0,07	0,19	0,1	<0,050	1,7	0,58	<0,050	0,07	<0,050
02.06.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,12	0,08	0,23	0,1	<0,050	1,6	0,62	<0,050	0,07	<0,050
10.06.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,13	0,05	0,11	0,06	<0,050	1,4	0,49	0,06	0,05	<0,050
16.06.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,17	0,07	<0,050	0,14	<0,050	2	0,68	0,1	0,08	<0,050
07.07.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,24	0,08	<0,050	0,44	<0,050	1,4	0,48	0,24	0,06	0,07
21.07.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,18	0,06	0,28	0,16	<0,050	1,9	0,62	0,08	0,07	<0,050
25.08.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,14	0,06	0,17	0,1	<0,050	1,4	0,51	0,1	0,06	<0,050
01.09.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,16	0,05	0,3	0,08	<0,050	1,7	0,49	0,07	0,08	0,06
08.09.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,14	0,06	0,36	0,11	<0,050	1,7	0,53	0,08	0,06	<0,050
15.09.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,41	0,12	0,36	0,22	<0,050	2,6	0,64	0,15	0,12	0,07

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
22.09.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,48	0,15	0,55	0,25	<0,050	3,1	0,64	0,15	0,11	0,08
29.09.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,16	0,06	0,19	0,1	<0,050	1,2	0,31	0,05	0,05	<0,050
06.10.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,57	0,18	0,32	0,21	<0,050	3,3	0,66	0,08	0,16	0,09
13.10.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,49	0,17	0,54	0,31	<0,050	3	0,77	0,13	0,14	0,08
20.10.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,42	0,14	0,58	0,27	<0,050	2,9	0,66	0,14	0,12	0,07
27.10.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,27	0,1	0,3	0,21	<0,050	2,1	0,62	0,09	0,11	0,07
03.11.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,42	0,12	0,44	0,24	<0,050	2,6	0,58	0,1	0,13	0,08
10.11.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,33	0,1	0,47	0,23	<0,050	2,3	0,64	0,09	0,12	0,06
17.11.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	0,86	0,23	0,05	1,9	<0,050	1,1	0,23	0,43	<0,050	0,11
24.11.2003	unbel. Rohwasser	Zulauf Belüftung	1,2	0,31	0,54	0,6	<0,050	5	0,99	0,16	0,36	0,18
08.10.2001	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,74	0,17	<0,050	1,1	<0,050	0,32	0,12	0,15	0,06	0,07
25.10.2001	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,89	0,18	<0,050	1,1	<0,050	0,27	0,09	0,14	0,07	<0,050
05.11.2001	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,66	0,14	<0,050	1,3	<0,050	0,18	0,1	0,17	<0,050	<0,050
10.12.2001	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,65	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,19	0,07	0,13	<0,050	<0,050
02.01.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	1	0,17	<0,050	1,6	<0,050	0,22	0,07	0,15	<0,050	<0,050
07.01.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,93	0,17	<0,050	1,3	<0,050	0,32	0,13	0,17	<0,050	<0,050
14.01.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,72	0,13	<0,050	1,2	<0,050	0,29	0,09	0,16	<0,050	<0,050
21.01.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,89	0,18	<0,050	1,3	<0,050	0,39	0,09	0,14	<0,050	<0,050
28.01.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	1,1	0,19	<0,050	1,6	<0,050	0,38	0,12	0,18	<0,050	<0,050
04.02.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	1,1	0,2	<0,050	1,4	<0,050	0,59	0,21	0,21	<0,050	0,05
11.02.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,86	0,17	<0,050	1,3	<0,050	0,32	0,13	0,21	0,05	<0,050
18.02.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,91	0,19	<0,050	1,3	<0,050	0,41	0,11	0,17	<0,050	<0,050
25.02.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,99	0,19	<0,050	1,5	<0,050	0,36	0,13	0,16	<0,050	<0,050
04.03.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	1,1	0,21	<0,050	1,5	<0,050	0,49	0,16	0,2	<0,050	<0,050
11.03.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,86	0,17	<0,050	1,3	<0,050	0,34	0,11	0,19	<0,050	<0,050
18.03.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,55	0,13	<0,050	0,88	<0,050	0,37	0,15	0,14	<0,050	<0,050
25.03.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,69	0,13	<0,050	0,94	<0,050	0,26	0,08	0,11	<0,050	<0,050
02.04.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,61	0,11	<0,050	0,89	<0,050	0,28	0,1	0,12	<0,050	<0,050
08.04.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,63	0,12	<0,050	0,92	<0,050	0,24	0,08	0,11	<0,050	<0,050
15.04.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,53	0,09	<0,050	0,84	<0,050	0,23	0,07	0,1	<0,050	<0,050
22.04.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,67	0,1	<0,050	1,1	<0,050	0,3	0,09	0,14	<0,050	<0,050

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
29.04.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,76	0,15	<0,050	1,1	<0,050	0,39	0,13	0,15	<0,050	<0,050
06.05.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,73	0,14	<0,050	1,3	<0,050	0,38	0,08	0,15	<0,050	<0,050
13.05.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,69	0,14	<0,050	1,1	<0,050	0,25	0,09	0,16	<0,050	<0,050
21.05.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,6	0,12	<0,050	1,1	<0,050	0,28	0,08	0,14	<0,050	<0,050
23.05.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,65	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,35	0,11	0,17	0,05	<0,050
27.05.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,42	0,11	<0,050	0,74	<0,050	0,22	0,08	0,12	<0,050	<0,050
03.06.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,61	0,14	<0,050	1	<0,050	0,36	0,11	0,15	<0,050	<0,050
10.06.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,45	0,11	0,05	0,99	<0,050	0,29	0,1	0,14	<0,050	<0,050
17.06.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,09	0,05	0,88	<0,050	0,32	0,12	0,13	<0,050	<0,050
24.06.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,56	0,13	<0,050	1,1	<0,050	0,32	0,1	0,15	<0,050	<0,050
01.07.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,42	0,1	<0,050	1	<0,050	0,25	0,08	0,14	<0,050	<0,050
08.07.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,63	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,44	0,12	0,15	<0,050	<0,050
15.07.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,97	0,1	<0,050	0,18	0,1	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
22.07.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,8	0,2	<0,050	1,6	<0,050	0,46	0,16	0,19	<0,050	<0,050
29.07.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,67	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,31	0,11	0,18	<0,050	<0,050
05.08.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,44	0,08	<0,050	0,84	<0,050	0,18	0,06	0,11	<0,050	<0,050
06.08.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,69	0,13	<0,050	1,1	<0,050	0,27	0,07	0,13	<0,050	<0,050
12.08.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,63	0,13	<0,050	1,3	<0,050	0,29	0,09	0,14	<0,050	<0,050
19.08.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,57	0,1	<0,050	1,3	<0,050	0,39	0,11	0,17	<0,050	<0,050
26.08.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,1	<0,050	0,97	<0,050	0,25	0,06	0,11	<0,050	<0,050
02.09.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,7	0,12	<0,050	1,3	<0,050	0,26	0,1	0,16	<0,050	<0,050
09.09.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,43	0,13	<0,050	0,8	<0,050	0,25	0,08	0,12	<0,050	<0,050
16.09.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,45	0,12	<0,050	1,1	<0,050	0,3	0,1	0,14	<0,050	<0,050
23.09.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,4	0,09	<0,050	0,95	<0,050	0,23	0,1	0,15	<0,050	<0,050
30.09.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,59	0,15	<0,050	1,4	<0,050	0,38	0,13	0,18	<0,050	<0,050
07.10.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,13	<0,050	1,5	<0,050	0,38	0,14	0,22	<0,050	<0,050
14.10.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,57	0,13	<0,050	1,4	<0,050	0,24	0,09	0,17	<0,050	<0,050
21.10.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,6	0,14	<0,050	1,4	<0,050	0,38	0,13	0,21	<0,050	<0,050
28.10.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,56	0,13	<0,050	1,2	<0,050	0,32	0,11	0,17	<0,050	<0,050
04.11.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,58	0,11	<0,050	1,2	<0,050	0,31	0,1	0,15	<0,050	<0,050
11.11.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,72	0,14	<0,050	1,5	<0,050	0,42	0,14	0,22	<0,050	<0,050

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
18.11.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,55	0,1	<0,050	0,91	<0,050	0,27	0,09	0,12	<0,050	<0,050
25.11.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,54	0,12	<0,050	0,92	<0,050	0,38	0,12	0,13	<0,050	<0,050
02.12.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,55	0,12	<0,050	0,92	<0,050	0,35	0,11	0,11	<0,050	<0,050
09.12.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,11	<0,050	0,92	<0,050	0,29	0,11	0,14	<0,050	<0,050
16.12.2002	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,53	0,12	<0,050	1	<0,050	0,31	0,13	0,17	<0,050	<0,050
06.01.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,54	0,1	<0,050	0,85	<0,050	0,25	0,09	0,12	<0,050	<0,050
15.01.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,59	0,12	<0,050	1,1	<0,050	0,47	0,16	0,18	<0,050	<0,050
20.01.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,56	0,12	<0,050	1,2	<0,050	0,39	0,13	0,15	<0,050	<0,050
27.01.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,55	0,12	<0,050	1	<0,050	0,37	0,12	0,13	<0,050	<0,050
03.02.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,53	0,11	<0,050	1,1	<0,050	0,27	0,07	0,12	<0,050	<0,050
10.02.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,49	0,11	<0,050	1,1	<0,050	0,27	0,11	0,15	0,05	<0,050
17.02.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,52	0,11	<0,050	1,3	<0,050	0,38	0,13	0,17	<0,050	<0,050
24.02.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,65	0,13	<0,050	1,3	<0,050	0,45	0,13	0,13	<0,050	<0,050
03.03.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,41	0,09	<0,050	0,62	<0,050	0,42	0,16	0,08	<0,050	<0,050
10.03.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,37	0,1	<0,050	0,65	<0,050	0,24	0,08	0,09	<0,050	<0,050
17.03.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,11	<0,050	1	<0,050	0,36	0,11	0,16	<0,050	<0,050
24.03.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,11	<0,050	0,98	<0,050	0,37	0,09	0,12	<0,050	<0,050
31.03.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,57	0,12	<0,050	1	<0,050	0,4	0,13	0,11	<0,050	<0,050
28.04.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,3	0,06	<0,050	0,56	<0,050	0,26	0,08	0,05	<0,050	<0,050
28.04.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,44	0,1	<0,050	0,93	<0,050	0,26	0,09	0,14	<0,050	<0,050
14.05.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,52	0,19	<0,050	1,2	<0,050	0,32	0,09	0,11	<0,050	<0,050
19.05.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,12	<0,050	1	<0,050	0,38	0,09	0,06	<0,050	<0,050
26.05.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,14	<0,050	1	<0,050	0,36	0,1	<0,050	<0,050	<0,050
02.06.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,36	0,09	<0,050	0,76	<0,050	0,34	0,09	<0,050	<0,050	<0,050
10.06.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,39	0,11	<0,050	0,96	<0,050	0,2	<0,050	0,28	<0,050	<0,050
16.06.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,45	0,11	<0,050	1	<0,050	0,42	0,1	0,27	<0,050	<0,050
23.06.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,09	<0,050	1,1	<0,050	0,46	0,11	0,31	<0,050	<0,050
07.07.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,64	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,36	0,08	0,34	<0,050	0,05
14.07.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,52	0,11	<0,050	1	<0,050	0,38	0,07	0,24	<0,050	<0,050
21.07.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,41	0,07	<0,050	0,78	<0,050	0,32	0,07	0,19	<0,050	<0,050
05.08.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,52	0,11	<0,050	1	<0,050	0,19	0,05	0,28	<0,050	<0,050

Probenahme	Prüfgegenstand	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carbam.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
18.08.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,44	0,09	<0,050	0,73	<0,050	0,18	<0,050	0,2	<0,050	<0,050
25.08.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,45	0,1	<0,050	0,74	<0,050	0,19	<0,050	0,29	<0,050	<0,050
01.09.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,36	0,07	<0,050	0,51	<0,050	0,13	<0,050	0,17	<0,050	<0,050
08.09.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,44	0,1	<0,050	0,76	<0,050	0,23	0,05	0,22	<0,050	<0,050
15.09.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,45	0,07	<0,050	0,63	<0,050	0,15	<0,050	0,25	<0,050	<0,050
22.09.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,47	0,09	<0,050	0,66	<0,050	0,17	<0,050	0,21	<0,050	<0,050
29.09.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,5	0,1	<0,050	0,83	<0,050	0,19	<0,050	0,19	<0,050	<0,050
06.10.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,1	<0,050	0,75	<0,050	0,13	<0,050	0,14	<0,050	<0,050
13.10.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,48	0,08	<0,050	0,64	<0,050	0,17	<0,050	0,11	<0,050	<0,050
20.10.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,27	0,05	<0,050	0,39	<0,050	0,12	<0,050	0,12	<0,050	<0,050
27.10.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,69	0,15	<0,050	1,4	<0,050	0,36	0,08	0,37	0,07	<0,050
03.11.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,34	0,06	<0,050	0,49	<0,050	0,14	<0,050	0,12	<0,050	<0,050
10.11.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,41	0,07	<0,050	0,55	<0,050	0,16	<0,050	0,1	<0,050	0,05
17.11.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,43	0,08	<0,050	0,5	<0,050	0,24	<0,050	0,1	<0,050	<0,050
20.11.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	1	0,14	<0,050	0,83	<0,050	0,13	<0,050	0,16	<0,050	<0,050
24.11.2003	Reinwasser	Reinwassermaschine	0,8	0,12	<0,050	0,77	<0,050	0,1	<0,050	0,15	<0,050	<0,050

5.6.2 Analysergebnisse der Variation der Filtrationsgeschwindigkeit des Versuchsfilters im Wasserwerk Stolpe [$\mu\text{g/l}$]

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
	5 m/h										
19.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,57	0,13	<0,050	2,3	<0,050	0,09	<0,050	0,14	<0,050	<0,050
20.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,47	0,08	<0,050	1	<0,050	0,12	<0,050	0,12	<0,050	<0,050
24.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,56	0,14	<0,050	1	<0,050	0,19	0,06	0,14	<0,050	<0,050
25.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,54	0,15	<0,050	1	<0,050	0,18	0,05	0,15	<0,050	<0,050
26.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,67	0,14	<0,050	1,2	<0,050	0,18	0,05	0,12	<0,050	<0,050
27.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,67	0,17	<0,050	1,2	<0,050	0,15	0,05	0,12	<0,050	<0,050
31.03.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,47	0,05	<0,050	0,2	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
	4 m/h										
01.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,65	0,18	<0,050	1,1	<0,050	0,28	0,07	0,1	<0,050	<0,050
02.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,56	0,12	<0,050	0,83	<0,050	0,1	<0,050	0,12	<0,050	<0,050
03.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,54	0,11	<0,050	0,72	<0,050	0,08	<0,050	0,09	<0,050	<0,050
07.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,73	0,13	<0,050	0,95	<0,050	0,12	<0,050	0,1	<0,050	<0,050
08.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,56	0,13	<0,050	1	<0,050	0,21	0,06	0,13	<0,050	<0,050
09.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,58	0,11	<0,050	1	<0,050	0,16	0,05	0,14	<0,050	<0,050
10.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,61	0,12	<0,050	0,86	<0,050	0,13	<0,050	0,09	<0,050	<0,050
	3 m/h										
14.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,36	<0,050	<0,050	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
15.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,57	0,08	<0,050	0,41	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
16.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,55	0,06	<0,050	0,49	<0,050	0,06	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
17.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,56	0,1	<0,050	0,78	<0,050	0,06	<0,050	0,11	<0,050	<0,050
22.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,43	0,09	<0,050	0,37	<0,050	0,05	<0,050	0,05	0,06	<0,050
23.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,48	0,09	<0,050	0,35	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
24.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,62	0,13	<0,050	0,55	<0,050	0,05	<0,050	0,07	<0,050	<0,050
	2 m/h										
28.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,45	0,05	<0,050	0,32	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
29.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,58	0,1	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
30.04.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,59	0,06	<0,050	0,42	<0,050	<0,050	<0,050	0,06	<0,050	<0,050
02.05.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,22	<0,050	<0,050	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
05.05.2003	Versuchsfilter Stutzen 8	0,2	<0,050	<0,050	0,16	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

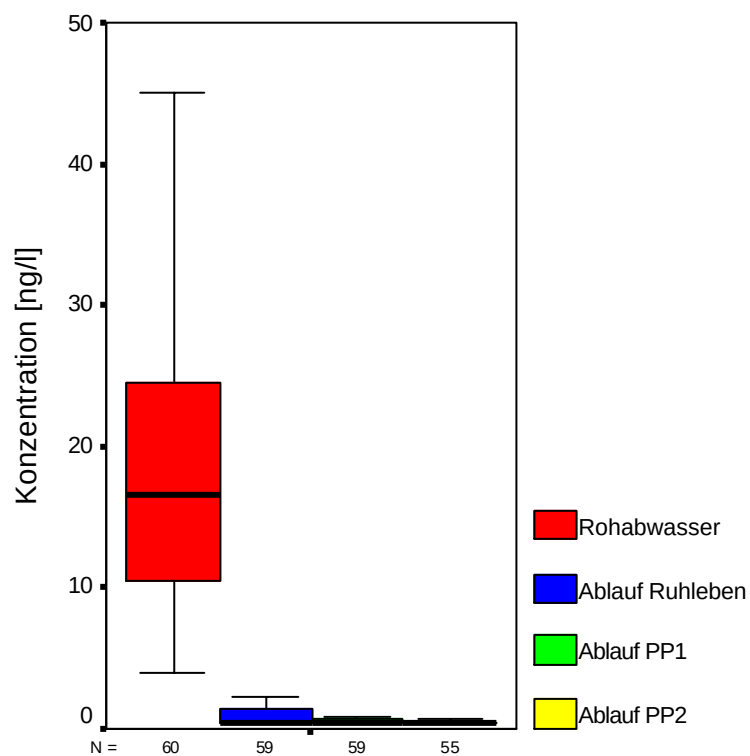
Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
06.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,5	0,07	<0,050	0,32	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
07.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,55	0,07	<0,050	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
08.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,52	0,09	<0,050	0,38	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050
12.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,59	<0,050	<0,050	0,36	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
13.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,4	0,08	<0,050	0,34	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
14.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8	0,48	0,1	<0,050	0,71	<0,050	0,28	0,06	0,08	<0,050	<0,050
15.05.2003	VersuchsfILTER Stutzen 8 5 m/h	0,27	0,1	<0,050	0,74	<0,050	0,26	0,07	0,1	<0,050	<0,050
19.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,59	0,17	0,07	0,48	<0,050	6,6	0,97	0,08	0,14	0,06
20.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,53	0,11	<0,050	0,71	<0,050	1,9	0,7	0,1	0,08	0,05
24.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,58	0,16	<0,050	0,73	<0,050	2,1	0,62	0,09	0,11	0,05
25.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,48	0,2	0,07	0,4	<0,050	2,1	0,75	0,09	0,1	<0,050
26.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,73	0,18	<0,050	0,38	<0,050	3,5	1	0,06	0,13	0,05
27.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,86	0,17	<0,050	0,47	<0,050	3,8	1,2	0,06	0,19	0,05
31.03.2003	VersuchsfILTER Zulauf 4 m/h	0,41	0,08	<0,050	0,6	<0,050	1,6	0,56	0,1	0,08	<0,050
01.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,65	0,18	0,07	0,36	<0,050	3,1	0,86	0,06	0,19	0,08
02.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,69	0,15	<0,050	0,36	<0,050	2,7	0,85	0,06	0,15	<0,050
03.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,67	0,22	0,32	0,37	<0,050	2,7	0,88	0,07	0,1	<0,050
07.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,67	0,12	<0,050	0,49	<0,050	2,5	0,79	0,09	0,08	<0,050
08.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,54	0,11	<0,050	0,36	<0,050	2,9	0,91	0,08	0,11	<0,050
09.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,6	0,12	<0,050	0,37	<0,050	2,9	0,96	0,08	0,11	<0,050
10.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf 3 m/h	0,69	0,11	<0,050	0,31	<0,050	3,7	0,9	0,07	0,16	0,07
14.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,34	0,07	0,06	0,13	<0,050	1,8	0,53	<0,050	0,09	0,05
15.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,54	0,15	<0,050	0,21	<0,050	2,6	0,85	<0,050	0,12	0,05
16.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,57	0,15	<0,050	1,7	<0,050	0,27	0,09	0,25	<0,050	<0,050
17.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,67	0,17	<0,050	0,78	<0,050	2,5	0,87	0,11	0,09	0,05
22.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,45	0,1	<0,050	0,23	<0,050	2,5	0,98	0,05	0,14	0,05
23.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,48	0,12	0,14	0,26	<0,050	2,8	1,1	0,05	0,17	0,06
24.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf 2 m/h	0,65	0,15	0,19	0,33	<0,050	3,1	0,78	0,08	0,13	0,07
28.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,41	0,09	<0,050	0,22	<0,050	2	0,73	<0,050	0,11	0,05

Probenahme	Probeentnahmestelle	AMDOPH	AMPH	DMAA	DP	Carb.	Phenazon	Propyph.	PDP	AAA	FAA
29.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,76	0,17	<0,050	1,1	<0,050	1,9	0,42	0,13	0,07	0,05
30.04.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,67	0,17	<0,050	0,47	<0,050	2,6	0,85	0,11	0,11	0,07
02.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,29	0,11	<0,050	0,2	<0,050	1,5	0,47	<0,050	<0,050	<0,050
05.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,28	0,1	0,05	0,21	<0,050	1,4	0,43	<0,050	0,06	<0,050
06.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,48	0,17	0,1	0,34	<0,050	1,8	0,59	0,06	0,08	<0,050
07.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,53	0,17	0,05	0,35	<0,050	2,2	0,67	0,08	0,11	<0,050
08.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,59	0,13	0,14	0,39	<0,050	2,3	0,72	0,09	0,11	<0,050
12.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,49	0,09	0,16	0,28	<0,050	2,2	0,58	0,08	0,09	<0,050
13.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,42	0,13	0,22	0,32	<0,050	2,5	0,62	0,06	0,1	<0,050
14.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,43	0,15	0,07	0,38	<0,050	2,2	0,57	0,06	0,09	<0,050
15.05.2003	VersuchsfILTER Zulauf	0,33	0,13	<0,050	0,34	<0,050	3	0,87	0,06	0,11	<0,050

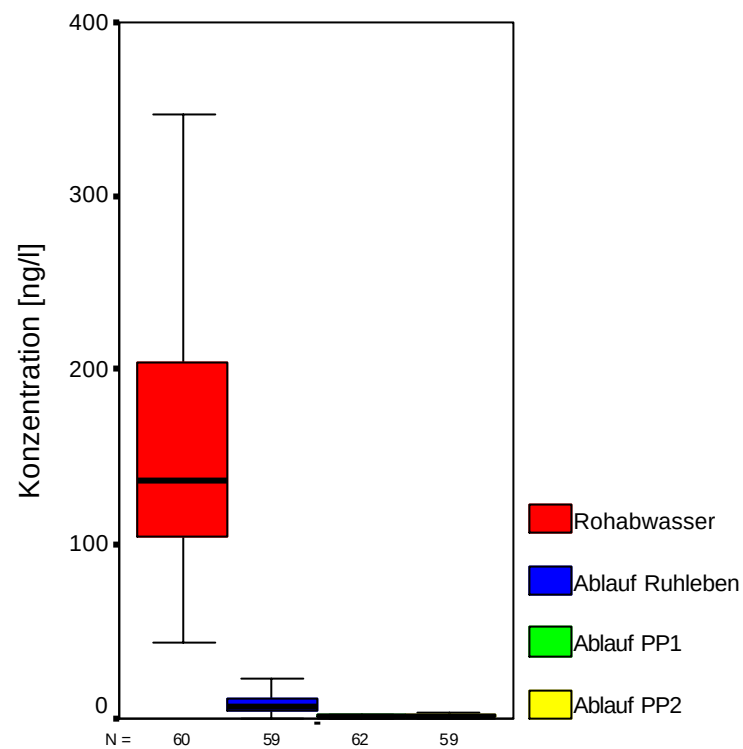
6.1 Analysenergebnisse der Klärwerke in Berlin und Umland [ng/l]

Datum	Typ	Klärwerk	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
28.06.2003	Zulauf	Ruhleben	162	16	9,2
01.06.2003	Zulauf	Schönerlinde	207	7,7	3,1
01.06.2003	Zulauf	Stahnsdorf	181	40	2,7
03.06.2003	Zulauf	Waßmannsdorf	146	45	2,9
11.06.2003	Zulauf	Münchehofe	33	12	< 2
29.06.2003	Ablauf	Ruhleben	6,5	0,4	1
01.06.2003	Ablauf	Schönerlinde	3,5	0,6	0,4
02.06.2003	Ablauf	Stahnsdorf	0,9	0,8	1
03.06.2003	Ablauf	Waßmannsdorf	12	1,8	0,4
10.06.2003	Ablauf	Münchehofe	1,4	1,1	<0,4

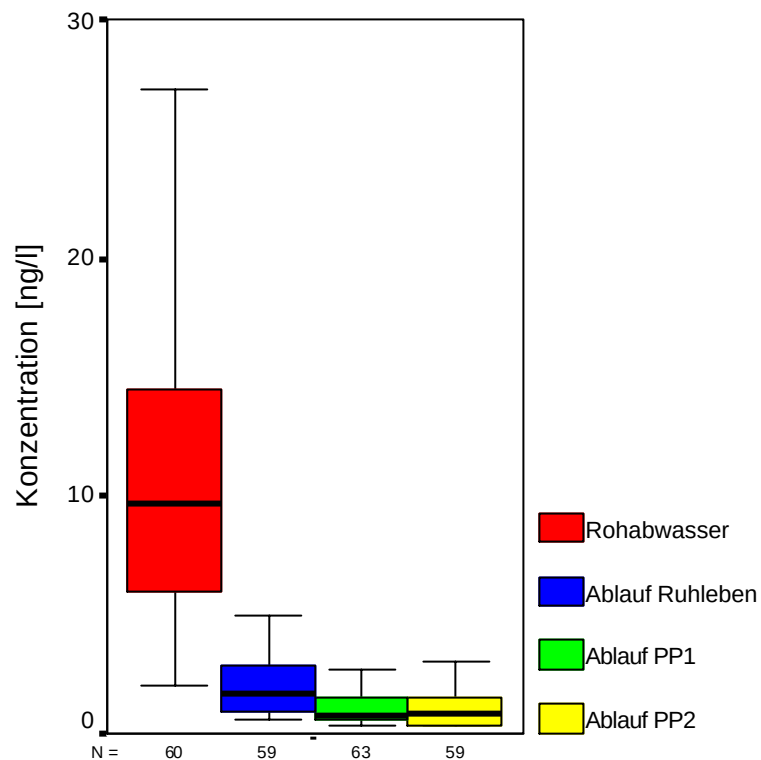
6.2.2 Estradiolkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003



6.2.3 Estronkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003



6.2.4 Ethinylestradiolkonzentrationen im Zulauf (Rohabwasser) und Ablauf des Klärwerks Ruhleben sowie den Permeaten der Membranbelebungsanlagen (PP1 und PP2); 06.07.2002-29.08.2003



6.3 Analysenergebnisse der estrogenen Steroide im Zu- und Ablauf der OWA-Tegel [ng/l]

Datum	Estron Zulauf	Estron Ablauf	Estradiol Zulauf	Estradiol Ablauf	Ethinylestradiol Zulauf	Ethinylestradiol Ablauf
12.07.2002	0,8	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
13.08.2002	0,8	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
14.08.2002	1,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
15.08.2002	0,6	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
16.08.2002	1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

6.4 Analysergebnisse der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung [ng/l];

Datum	Probenahmestelle	Estron	Estradiol	Ethinylestradiol
Aug 02	Einlauf GWA	1	< 0,2	< 0,2
Aug 02	TEG3301	n.n.	n.n.	n.n.
Aug 02	TEG3310	n.n.	n.n.	n.n.
Aug 02	TEG3311	n.n.	n.n.	n.n.
Aug 02	TEG365	0,1	n.n.	n.n.
Aug 02	Tegeler See	0,5	< 0,2	< 0,2
Sep 02	Tegeler See	1,5	< 0,2	0,2
Jan 03	Einlauf GWA	0,5	n.n.	n.n.
Jan 03	Gal. Saatwinkel Brunnen 20	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG247	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG3310	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG3311	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG365	0,1	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG366	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	TEG367	n.n.	n.n.	n.n.
Jan 03	Tegeler See	0,9	n.n.	n.n.
Feb 03	Einlauf GWA	1,1	n.n.	< 0,2
Feb 03	Gal. Saatwinkel Brunnen 20	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG247	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG3301	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG3310	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG3311	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG365	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG366	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	TEG367	n.n.	n.n.	n.n.
Feb 03	Tegeler See	1,3	< 0,2	< 0,2

n.n.= nicht nachweisbar