

Endbericht

Konzentrationen, Quellen und Senken ausgewählter Mikro- verunreinigungen im Oberflächengewässer der Wietze

Dr. Wolf-Ulrich Palm^a, Dr. Mario Schaffer^b, Prof. Dr. Klaus Kümmerer^a

^a Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie
Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

^b NLWKN – Betriebsstelle Hannover-Hildesheim, Aufgabenbereich: Oberirdische Gewässer
An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim

Korrigierte Version vom 19. März 2019

Antragsteller: Leuphana Universität Lüneburg,
Fakultät Nachhaltigkeitswissenschaften
Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie

Anschrift: Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

Tel.: 04131-677 2874 / 2893
Fax: 04131-677 2822 / 2848
E-Mail: palm@uni.leuphana.de
klaus.kuemmerer@leuphana.de

Laufzeit: 1.7.2017 - 31.12.2018

Zusammenfassung	4
Abstract	4
1 Einleitung	5
2 Experimentelles	8
2.1 Substanzen, Aufbauten	8
2.2 Analytik	8
2.3 Probestellen im Einzugsgebiet der Wietze	10
2.4 Probenahmen und Probestellen für Regenwasserproben	12
2.5 Grundwasserprobe	12
2.6 Adsorptionsuntersuchungen auf dem Schwebstoff	12
2.6.1 Adsorptionskoeffizienten auf Schwebstoff aus der Aller	13
2.6.2 Adsorptionskoeffizienten auf Schwebstoffen aus Wietzeproben	13
2.6.3 Anteil Kohlenstoff im Schwebstoff	13
2.7 Hydrolysestabilität	14
2.8 Photochemischer Abbau im Realwasser der Wietze	14
3 Ergebnisse und Diskussion	15
3.1 Adsorption auf Schwebstoffen	15
3.2 Photochemischer Abbau	20
3.2.1 Lebensdauern des photochemischen Abbaus aller Verbindungen	20
3.3 Gefundene Konzentrationen	23
3.3.1 Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen	23
3.3.2 Tagesgang der Konzentrationen	27
3.3.3 Homogene Durchmischung an den Messstellen	29
3.3.4 Konzentrationen im Oberflächengewässer	31
3.3.4.1 Konzentrationen der Pharmazeutika	31
3.3.4.2 Konzentrationen von Koffein	34
3.3.5 Konzentrationen der Pharmazeutika und von Koffein im Regen	35
3.3.6 Abschätzung der Genauigkeit der Konzentrationen	37
3.4 Frachten	37
3.5 Modellierte Konzentrationen und Gesamtbeurteilung	38
3.6 Begleitende biologische Untersuchungen und Makrozoobenthos	41
Danksagung	41
4 Literatur	42
5 Anhang	50
5.1 Materialien und Chemikalien	50
5.2 Analytik	51
5.3 Adressen, Längengrade und Breitengrade der Messstellen	54

5.4	Theorie zu den Adsorptionsmessungen	55
5.4.1	Wieviel Substanz liegt adsorbiert vor?.....	58
5.5	Massenbilanzen, Verdünnungen und Volumenströme.....	59
5.5.1	Volumenströme und Verdünnungen	59
5.5.2	Volumenströme aus konsekutiven Verdünnungsrechnungen	60
5.5.3	Berechnete Volumenströme in der Wietze von der Quelle bis zur Mündung	62
5.5.4	Einfaches Modell zur Massenbilanz	64
5.6	Photolyse der pharmazeutischen Verbindungen	67
5.6.1	Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol.....	67
5.6.2	Literaturübersicht Photolyse-Quantenausbeuten und $k(\text{OH})$	70
5.6.3	Tiefenabhängigkeit der Photoreaktion	81
5.6.4	Zum photochemischen Verlust der Pharmazeutika in der Wietze	82
5.6.5	Schätzung des Abbaus mit Konzentrationen an einem Messpunkt.....	82
5.6.6	Schätzung des Abbaus mit Konzentrationen an zwei Punkten	86
5.6.7	UV-Spektren.....	88
5.7	Berechnete Konzentrationen	91
5.8	Übersicht und Zusammenfassung aller Ergebnisse.....	94
5.8.1	Mikroverunreinigungen in der Wietze (Leuphana).....	94
5.8.2	Begleitende Daten zum Kläranlagenprojekt (NLWKN, Nowak)	99
5.8.3	Tabellen mit den Ergebnissen	100

Zusammenfassung

Die Pharmazeutika Carbamazepin (CBZ), Diclofenac (DCF), Phenazon (PNZ), Sulfamethoxazol (SMX) und Trimethoprim (TMP) sowie das Alkaloid Koffein (KOF) wurden vom Juni 2017 bis zum Mai 2018 im Gewässer der Wietze in 5 Kampagnen an jeweils 14 Stellen von der Quelle bis zur Mündung sowie in den Hauptzuflüssen in die Wietze und im Ablauf der größten Kläranlage analysiert. Neben weiteren Messungen zum Tagesgang, zur Homogenität der Proben und in Regenwasserproben sowie der anorganischen Analytik wurden zur Beurteilung der Senken im Labor Adsorptionsmessungen, Photolysen und Hydrolysen durchgeführt. Für Koffein wird ein im Vergleich mit den Pharmazeutika anderes Konzentrationsniveau und abweichende Konzentrationsmuster gefunden.

Kläranlagen wurden als alleinige Quelle der Pharmazeutika identifiziert. Im Gegensatz dazu liegen für Koffein überwiegend diffuse Quellen vor, z.B. spielt die nasse Deposition eine mindestens nicht zu vernachlässigende Rolle. Die Konzentrationen der Pharmazeutika nehmen von der größten Kläranlage im Oberlauf bis zum Zulauf in die Aller ab. Die über alle Kampagnen gefunden mittleren Konzentrationen am Zulauf in die Aller sind (in ng/L): 308 (DCF), 164 (CBZ), 61 (SMX), 22 (PNZ), 15 (TMP), 64 (KOF). Konzentrationen in den Wintermonaten sind einen Faktor 2-3 geringer als im Sommer. Im Gegensatz dazu wird die Summe der Frachten der Pharmazeutika im Zufluss in die Aller in den Herbst/Wintermonaten von grob 100 g/Tag in den Frühlings/Sommermonaten um ca. einen Faktor 2 geringer gefunden.

Im Sommer wird Diclofenac photochemisch abgebaut mit Lebensdauern im Bereich von weniger als 2 Tage. Andere Senken konnten nicht identifiziert werden, in den Wintermonaten werden alle Verbindungen stabil gefunden. Die durch die Kläranlagen erzeugte Fracht wird demnach (bis auf Diclofenac im Sommer) praktisch vollständig von der Wietze in die Aller weitergegeben.

Abstract

The pharmaceuticals carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCF), phenazone (PNZ), sulfamethoxazole (SMX) and trimethoprim (TMP) as well as the alkaloid caffeine (CAF) were analyzed from June 2017 to May 2018 in the surface water of the River Wietze in 5 campaigns at 14 sampling points. Sampling was performed from the source to the mouth as well as in the main tributaries into the River Wietze and in the effluent of the largest waste-water treatment plant (WWTP). In addition, diurnal variations, homogeneity of the samples and concentrations in rain-water samples were investigated. Further measurements to assess the sinks include inorganic analysis, adsorption measurements, photolysis and hydrolysis were carried out in the laboratory. For caffeine a different concentration level and different concentration patterns were found compared to the pharmaceuticals.

WWTPs were identified as the sole source of pharmaceuticals. In contrast, for caffeine, diffuse sources are predominant, e.g. wet deposition cannot be neglected. The concentrations of pharmaceuticals decrease from the largest WWTP in the upper course of the river to the inflow into the River Aller. Mean concentrations found across all campaigns at the inflow into the River Aller are (in ng/L): 308 (DCF), 164 (CBZ), 61 (SMX), 22 (PNZ), 15 (TMP), 64 (CAF). Concentrations in the winter months are a factor 2-3 lower compared to summer months. In contrast, the sum of the loads of pharmaceuticals at the inflow into the River Aller in the autumn/winter months of roughly 100 g/day is found to be about a factor of 2 lower in the spring/summer months.

In summer, diclofenac is photochemically degraded with lifetimes in the range of less than 2 days. Other sinks could not be identified, in the winter months all compounds are found to be stable. The load generated by the WWTPs is therefore (with the exception of diclofenac in summer) practically completely transferred from the River Wietze to the River Aller.

1 Einleitung

Das Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie an der Leuphana Universität beschäftigt sich u.a. mit dem Umweltverhalten heterocyclischer Verbindungen und damit auch der Klasse der Stickstoffheterocyclen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine große Wasserlöslichkeit aus, oftmals viel größer als die entsprechenden analogen monocyclischen Kohlenstoffverbindungen. Im Jahr 2015 bis Anfang 2016 wurden von uns in der Wietze [1] in Erweiterung bestehender Messungen an der Fuhse [2] die Konzentrationen und im Besonderen die Quellen und Senken vasodilatierender Verbindungen (Sildenafil, Tadalafil und Vardenafil) untersucht. Im Rahmen der Messungen an der Wietze wurden auch schon Konzentrationen des Antiepileptikums Carbamazepin in prospektiven Messungen als anthropogener, persistenter Marker für den Kläranlagenablauf in die Wietze erhalten.

Zur Beurteilung des Umweltverhaltens organischer Verbindungen sind Messungen im realen System notwendig. In Erweiterung der bisherigen Untersuchungen wurden im vorliegenden Projekt Messungen und Modellierungen zu Konzentrationen, Quellen und Senken einer Auswahl an Humanarzneimitteln im gesamten Flussverlauf der Wietze untersucht.

Im Rahmen des Projektes wurden demnach Konzentrationen, Quellen und Senken der Humanarzneimitteln Carbamazepin, Diclofenac, Phenazon, Sulfamethoxazol, Trimethoprim und des Alkaloids Koffein im Flussverlauf der Wietze von der Quelle bis zur Mündung untersucht. Strukturen und Eigenschaften der verwendeten Verbindungen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst, das Untersuchungsgebiet der Wietze in der Abbildung 1 dargestellt.

Im Kapitel 2 werden die experimentellen Aufbauten und im Kapitel 3 die Ergebnisse diskutiert. Im Kapitel 3.1 werden Ergebnisse zur Adsorption aller Verbindungen auf Schwebstoffen in der Wietze dargestellt. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um die (tatsächlich jedoch nicht vorhandene) Senke der Adsorption im Oberflächengewässer der Wietze zu beurteilen. Als eine weitere potentielle Senke werden im Kapitel 3.2 die photochemischen Reaktionen dargestellt und diskutiert.

Im Kapitel 3.3 werden die gefundenen Konzentrationen in Kläranlagenabläufen und in der Wietze dargestellt und in Erweiterung des Projektantrags Messungen in Regenproben. Im Vergleich zu den Konzentrationen werden im Kapitel 3.4 die Frachten betrachtet und im Kapitel 3.5 Modellergebnisse und eine zusammenfassende Diskussion dargestellt.

Die im Hauptteil präsentierten Ergebnisse werden durch einen umfangreichen Anhang begleitet, in dem auch alle Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt sind.

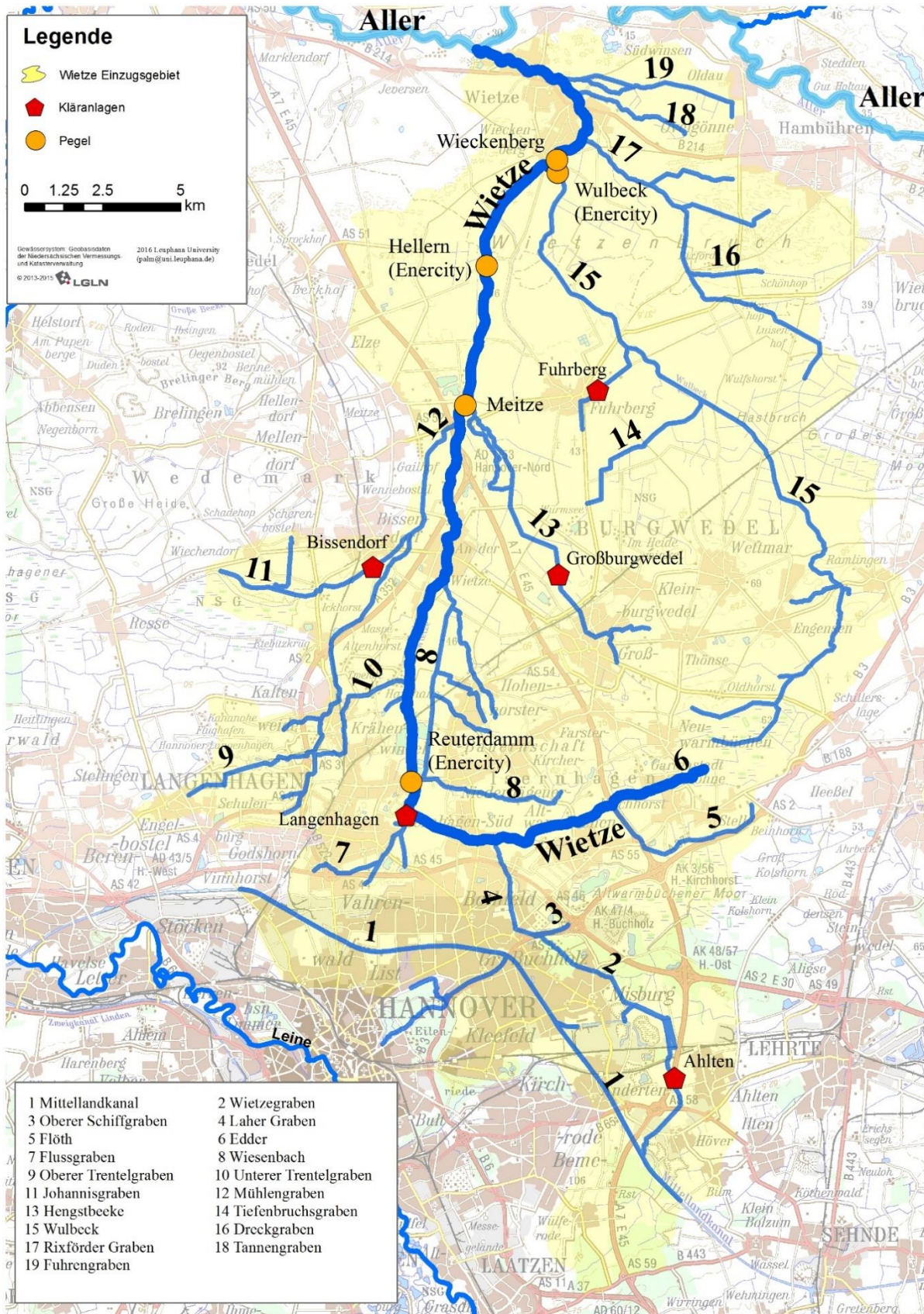
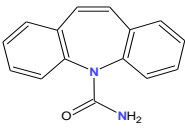
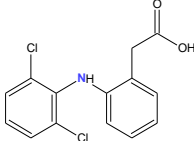
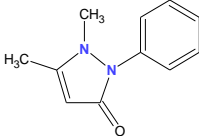
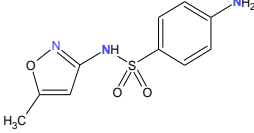
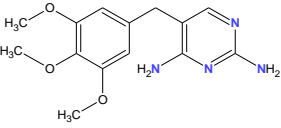
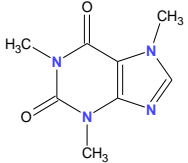


Abbildung 1: Einzugsgebiet der Wietze mit den wichtigsten Zuflüssen, Pegeln und Kläranlagen.

Tabelle 1: Strukturen und Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindungen. Geschätzte Eigenschaften in Klammern aus [3], die $\log(K_{ow})$ gelten für die undissoziierten Verbindungen und die Löslichkeiten $L(H_2O)$ gelten für den $pH=7$.

	Carbamazepin	Diclofenac	Phenazon	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Koffein
Wirkstoffklasse	Antiepileptikum	Analgetikum	Analgetikum	Antibiotikum	Antibiotikum	Alkaloid
CAS-Nr.	298-46-4	15307-86-5	60-80-0	723-46-6	738-70-5	58-08-2
Summenformel	$C_{15} H_{12} N_2 O$	$C_{14} H_{11} Cl_2 N O_2$	$C_{11} H_{12} N_2 O$	$C_{10} H_{11} N_3 O_3 S$	$C_{14} H_{18} N_4 O_3$	$C_8 H_{10} N_4 O_2$
M / $g\ mol^{-1}$	236.27	296.15	188.23	253.28	290.32	194.19
Struktur						
$L(H_2O) / g\ L^{-1}$	0.0177 [4] (0.22)	2.37 [4] (2.3)	51.9 [4] (15)	0.37 [5] (2.8)	0.5 [5] (1.0)	21.6 [6] [7] (58)
$\log(K_{ow})$	2.45 [4] (1.89)	4.51 [4] (4.55)	0.38 [4] (0.44)	0.791 [8] (0.66)	0.91 [5] (0.59)	-0.07 [6] (-0.53)
$\log(D), pH=7$	--- (1.89)	--- (1.77)	--- (0.44)	--- (-0.22)	--- (0.27)	--- (-0.63)
pK_s	--- (13.94)	4.15 [4] (4.2)	1.4 (Base) [4] (0.65, Base)	5.7 [5] (5.81)	6.6 [5] (7.04, Base)	Base: < 1 [9] (0.53)

2 Experimentelles

2.1 Substanzen, Aufbauten

Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden in der höchsten Reinheit verwendet. Die Herkunft und Reinheit der verwendeten Verbindungen (siehe auch [10] [11] [12] [13]) sowie die für alle Verbindungen vorhandenen isotoopenmarkierten Substanzen als interne Standards (IS) sind im Anhang auf der Seite 50 in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Neben dem üblichen Verbrauchsmaterial im Labor sind die verwendeten Geräte im Anhang auf Seite 50 in der Tabelle 14 zusammengestellt. Weiterhin sind Apparaturen, die Probenahme und die im Projekt konkret angewendeten Methoden im Detail in [10] [11] angegeben.

2.2 Analytik

Die hier untersuchten organischen Verbindungen wurden nach Anreicherung über Solid Phase Extraction (SPE) über LC-MSMS analysiert. Die prinzipiellen Methoden sind in der Literatur [14] [15] [16] [17] [18] auch für die hier verwendeten Substanzen beschrieben worden. Die Analytik wurde von der Arbeitsgruppe mehrfach und im Detail dargestellt [1] [2] [10] [11] [12] [13] [19] [20]. Von allen Proben existieren neben den Vorort-Parametern (Zeitpunkt, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Leitfähigkeit) die Schwebstoffkonzentration, DOC, DIC und die Konzentration der Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat. Für 3 Kampagnen wurden auch die Kationen der Elemente Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium sowie vom Ammonium analysiert. Die verwendeten Methoden und Materialien sind in [10] und [20] beschrieben. Das prinzipielle Vorgehen in der Analytik der organischen Verbindungen (siehe Tabelle 1) ist in [12] [13] beschrieben. Die Probenahme, Probenaufbereitung und der Ablauf bezüglich der analytischen Methoden nach der Probenahme ist in der Abbildung 2 zusammengestellt. Alle berichteten Konzentrationen wurden über LC-MSMS relativ zu internen Standards (IS) erhalten. Dabei wurde für jede Substanz ein separater, isotoopenmarkierter Standard verwendet (siehe Tabelle 15 auf der Seite 50). Die Analytik erfolgte in 1,5 ml Braunglasvials mit 100 μ L oder 200 μ L Inserts. Ein Volumen von 5 μ L oder 10 μ L einer Stammlösung der IS mit $c = 1$ mg/L wurde in den 100 μ L bzw. 200 μ L Inserts mit 45 μ L bzw. 90 μ L der Probelösung gemischt und direkt gemessen (Parameter siehe im Anhang Tabelle 16). Die verwendeten Geräte und die LC-Parameter sind im Anhang ab Seite 51 in der Tabelle 16 zusammengefasst.

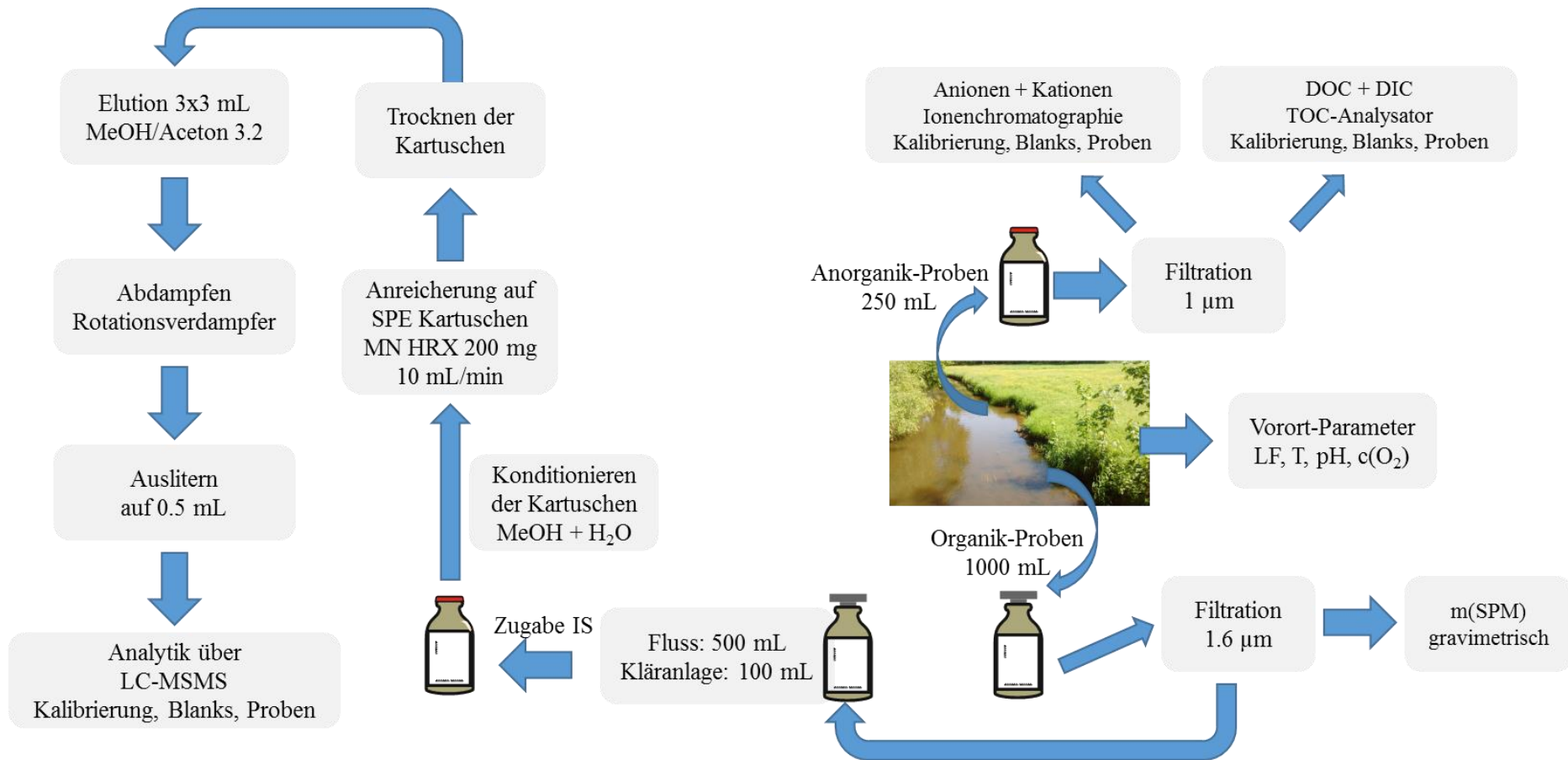


Abbildung 2: Schema der analytischen Messungen für eine Probe im Oberflächengewässer. Eine analoge Vorgehensweise erfolgt für die Proben aus den Abläufen der Kläranlage.

Daten zu Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungen sind in [10] nachzulesen bzw. wurden mit neuen Proben aus der Wietze bzw. aus dem Ablaufwasser der Kläranlage KA wiederholt [11]. Die entsprechenden MSMS-Parameter aus dem hier dargestellten Projekt sind in Tabelle 17, Wiederfindungen in der Tabelle 18, Bestimmungsgrenzen in der Tabelle 19 und beispielhafte Chromatogramme in der Abbildung 17 dargestellt.

2.3 Probestellen im Einzugsgebiet der Wietze

Insgesamt wurden 20 Messstellen ausgewählt, wobei zu jeder Kampagne mindestens 14 Messstellen beprobt wurden. Die verwendeten Messstellen sind in der Abbildung 3 schematisch dargestellt, die genaue Lage im Anhang ab Seite 50 in der Tabelle 20 wiedergegeben.

Insgesamt wurden Wasserproben an 8 Messstellen in der Wietze analysiert (W0 – W7), 1 Messstelle in der größten Kläranlage im Wietzegebiet (im Folgenden als KA¹ bezeichnet) und 6 Messstellen in den Zuflüssen (B = Blind, L = Laher Graben, F = Flußgraben, M = Mühlengraben, H = Hengstbeeke, W = Wulbeck). Die Beprobungen der Hintergrundmessstelle B und der Messstellen W3 und W7 (siehe Abbildung 3) wurden in allen Kampagnen durchgeführt.

Verdünnungsmessungen wurden für alle Kampagnen an 4 Kreuzungspunkten (W1/KA/F/W2; W3/M/W4; W4/H/W5; W5/W/W6) durchgeführt. Weiterhin wurden zwei weitere Messstellen W0 (Quelle der Wietze) und L (Laher Graben) eingefügt. Im Speziellen wurden zur Berechnung der Verdünnung durch den Flußgraben mindestens anorganische Parameter gemessen.

Der Flußgraben selbst ist jedoch, im Gegensatz zur Annahme im Antrag, in keinem Fall als unbelastet anzusehen, und die Ergebnisse aus dem Flußgraben können demnach nicht als Hintergrundwerte angesehen werden. Als eine weitere Messstelle für Blindwerte wurde deshalb im Projekt die zusätzliche Messstelle W0 wenige 100 m hinter der Quelle der Wietze (d.h. in der Edder) verwendet.

Neben den Pegeln Meitze und Wieckenberg sind keine weiteren Pegelwerte vorhanden. Von enercity, d.h. den Stadtwerken Hannover, werden einige Hilfspegel auch in der Wietze betrieben, für die 2018 jedoch keine Daten zur Verfügung gestellt wurden [21]. Verdünnungsmessungen waren demnach unumgänglich, um einen Volumenstrom im Oberlauf der Wietze im Bereich der KA angeben zu können. Die Volumenströme für den Ablauf der KA aus den Jahren 2017 und 2018 liegen vollständig vor [22]. Die Volumenströme der Kläranlagen Fuhrberg und Groß-Burgwedel [23] sowie Ahlten wurden in Teilen weitergegeben (wenn auch nicht immer als Tagesmittelwerte), Daten der KA Bissendorf werden dagegen vom Betreiber prinzipiell in keiner zeitlichen Auflösung erhalten [24]. Tagesmittelwerte zu den Volumenströmen am Pegel Wieckenberg [25] und zum Pegel Meitze [26] liegen für alle Messkampagnen vor.

¹ Dem Betreiber der Kläranlage KA wurde zugesichert, dass der Name der Kläranlage anonymisiert wird.

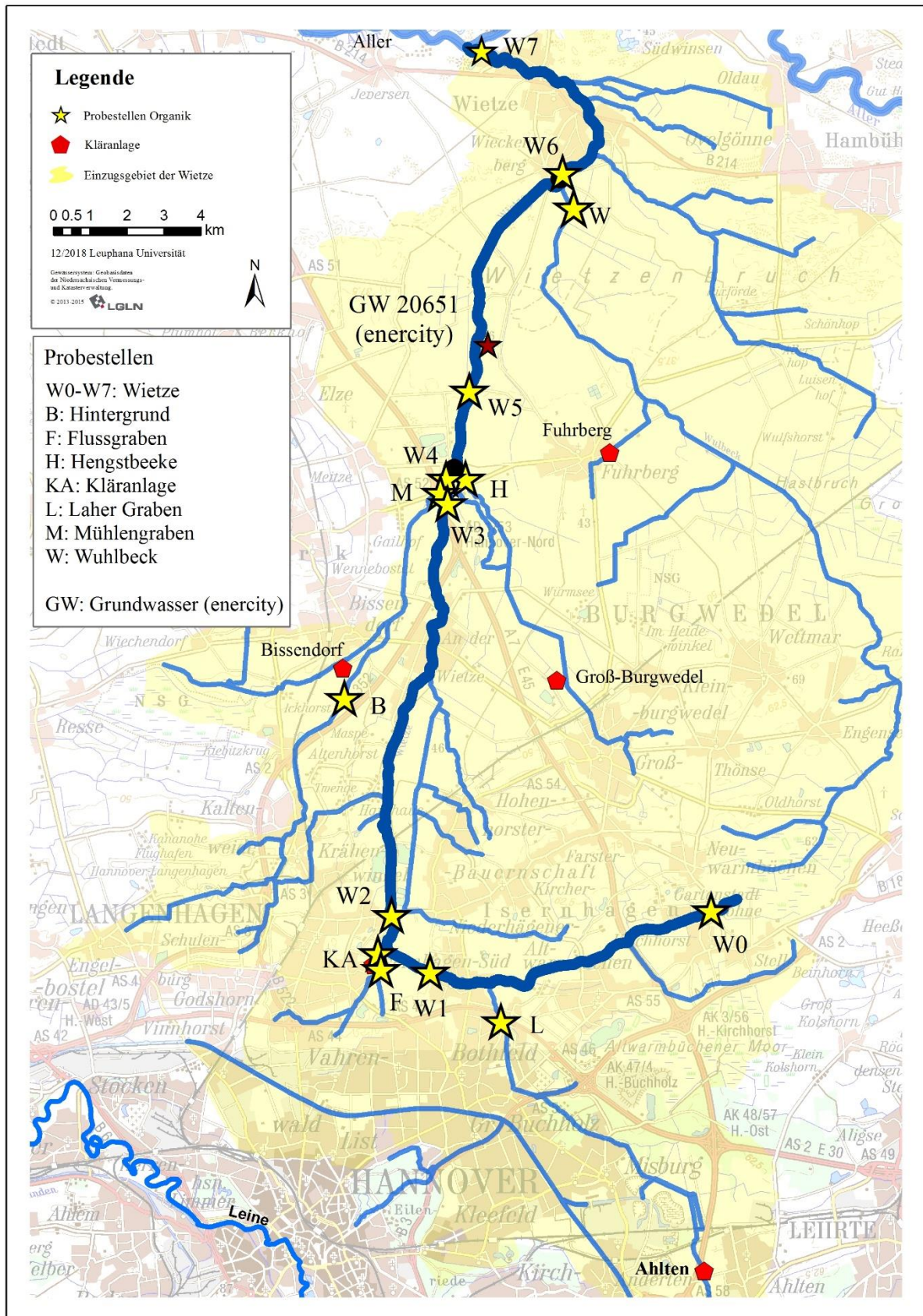


Abbildung 3: Im Projekt verwendete Messstellen an der Wietze und den Zuflüssen.

2.4 Probenahmen und Probestellen für Regenwasserproben

Überraschenderweise lagen für Koffein andere Konzentrationsmuster vor verglichen mit den Pharmazeutika. Eine zu Anfang des Projektes angedachte Nutzung von Koffein als Referenzverbindung zum Einfluss von Kläranlagen auf das Oberflächengewässer musste demnach verworfen werden. Im Besonderen war die Quelle für Koffein unklar und wurde daher näher untersucht. Dafür wurden Regenproben analysiert, die einerseits aus dem Lüneburger Umland (zum Teil von der NLWKN Betriebsstelle Lüneburg freundlicherweise bereitgestellt) und aus dem Wietzegebiet (Langenhagen) genommen wurden. Insgesamt wurden 13 Proben an 8 Messstellen genommen (Daten in der Tabelle 38). Die Messstellen sind im Anhang in der Abbildung 48 schematisch dargestellt, die genaue Lage im Anhang ab Seite 55 in der Tabelle 21 wiedergegeben.

Fünf Monatsmischproben (Stuvenwald, Scharnebeck, Stütensen, Siemen und Lüder) der regulären Nass-Depositionsbeprobungen für den Monat Januar wurden vom NLWKN (Betriebsstelle Lüneburg) zur Verfügung gestellt. Weitere vier Proben für den Zeitraum vom 15. bis zum 18. Januar 2018 wurden als Dachablaufwasser in Barnstedt (nahe Lüneburg), eine Dreitagesprobe (Ende 5.2.2018) wurde auf dem Campus der Leuphana Universität Lüneburg und drei weitere Proben zwischen dem 11.6.2017 – 22.6.2017 wurden auf dem Gelände der Kläranlage KA genommen.

Die Probennahme erfolgte über einen selbstgebauten, quadratischen 50x50 cm großen Trichter aus nichtrostendem Stahl. Unter dem Trichter wurde eine 1 L Braunglasflasche positioniert. Sowohl Trichter als auch Flaschen wurden vor den Probenahmen mit Aceton gereinigt.

2.5 Grundwasserprobe

Am 11. Dezember 2017 wurden durch ein externes Unternehmen Grundwasserproben im Auftrag von enercity (Stadtwerke Hannover) im Bereich der Wietze genommen. Von dieser Beprobung wurde eine Probe der Grundwassermessstelle 20651 durch Enercity zur Verfügung gestellt (Position: 52,59113° N, 9,81210° O [27], die Stelle ist in Abbildung 3 eingetragen) und am selben Tag vom Wasserwerk Elze-Berkhof gekühlt nach Lüneburg transportiert.

Da an Grundwassermessstelle 20651 das Grundwasser potentiell mit der Wietze wechselwirken kann, war eine Untersuchung von Interesse, um etwaige weitere Eintragungspfade der Pharmazeutika und des Koffeins beurteilen zu können [11].

2.6 Adsorptionsuntersuchungen auf dem Schwebstoff

Alle Experimente sind in der Bachelorarbeit von Herrn Alexander Beier [28] beschrieben. Im Folgenden werden nur einige grundlegende Randbedingungen angegeben.

2.6.1 Adsorptionskoeffizienten auf Schwebstoff aus der Aller

Eine Gemischtadsorption mit den Verbindungen Koffein, Trimethoprim, Phenazon, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac wurde in Headspace-Vials ($V=22$ mL) bei Raumtemperatur ($T = 18 - 22$ °C) durchgeführt. Dafür wurden 10 mL einer wässrigen Lösung aller 6 Verbindungen mit jeweils $c_0 = 100$ µg/L mit 11 unterschiedlichen Massen im Bereich von $m_A = 0 - 100$ mg eines Schwebstoff aus der Aller (bei $T = -18$ °C gekühlt gelagerter und getrockneter Schwebstoff aus Verden aus dem Jahr 2009) versetzt, die Vials vercrimpt und 5 Tage lang rotierend im Dunkeln geschüttelt. Nach 5 Tagen wurde ein Aliquot der überstehenden wässrigen Phase 2 x zentrifugiert und danach direkt in der LC-MSM analysiert. Die Auswertung der Daten erfolgte über Gleichung (11) im Anhang, d.h. es wurde der Kehrwert der gemessenen Konzentration in der wässrigen Phase gegen die Schwebstoffmasse aufgetragen. Es muss betont werden, dass zur Verringerung der Fehler z.T. sehr hohe Gehalte an Schwebstoff verwendet wurden; der höchste Gehalt betrug dabei $c_A = 10$ g/L. Diese in den artifiziellen Lösungen verwendeten Feststoffgehalte sind wesentlich höher (grob einen Faktor 1000) als in der Wietze gefunden und liefern damit jedoch auch wesentlich genauere Ergebnisse bezüglich des adsorbierten Anteils.

2.6.2 Adsorptionskoeffizienten auf Schwebstoffen aus Wietzeproben

An den ausgezeichneten Stellen der Wietze W1, W2, B, H, W6, W7 und der Kläranlage KA wurde in der Kampagne am 26.6.2017 sowohl die wässrige Phase als auch die adsorbierte Phase auf die Verbindungen Koffein, Trimethoprim, Phenazon, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac analysiert.

Dafür wurde wie üblich 1 L Probewasser filtriert und neben der Analytik der wässrigen Phase (Bachelorarbeit Daniel Lipan [10]) der Schwebstoff auf den Filtern extrahiert und analysiert (Bachelorarbeit Alexander Beier [28]); experimentelle Details sind in den angegebenen Bachelorarbeiten nachzulesen.

2.6.3 Anteil Kohlenstoff im Schwebstoff

Weiterhin wurde der Kohlenstoffanteil (Massenanteil) f_{OC} des (a) Schwebstoffs aus der Aller (Rückstellprobe von 2009) und exemplarisch (b) aus der Hengstbeeke, einem Zufluss der Wietze kurz vor dem Pegel Meitze und (c) der Wietze an der Messstelle Wieckenberg gemessen (Wietzeproben vom 26.6.2017). Die Analytik erfolgte über einen C/N-Analyser (vario cube von Elementar) am Institut für Ökologie der Leuphana Universität. Der Kohlenstoffanteil im Schwebstoff der Aller konnte aufgrund der verfügbaren hohen Schwebstoffmasse direkt gemessen werden. Alle anderen Proben (und zum Vergleich Leerfilter und auch der Allerschwebstoff) wurden aus Filterproben ermittelt. Dafür wurden wie üblich Filter mit Schwebstoff aus 1 L Wasserphase beladen. Aus dem mit Schwebstoff jeweils beladenen Glasfaserfilter

(Porendurchmesser 1.6 μm , Massen pro Filter im Bereich von 10 mg) wurden nach dem Trocknen über Nacht bei $T = 105\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Korkbohrer Rundstücke ausgestanzt (Schwebstoffmasse pro Teilstück im Bereich von 1 mg) und über den C/N Analysator der Kohlenstoffanteil bestimmt. Die auf den Rundstücken vorhandenen Schwebstoffmassen wurden durch Vergleich mit entsprechenden Rundstücken aus Leerfiltern ermittelt.

2.7 Hydrolysestabilität

In einem einfachen Experiment wurde die Stabilität der Verbindungen im Gemisch bei Raumtemperatur ($T = 18 - 22\text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Dafür wurde eine Stammlösung mit allen Verbindungen ($c_0 = 160\text{-}200\text{ }\mu\text{g/L}$) in Reinstwasser verwendet. Im Autosampler der verwendeten LC-MSMS wurden 3 HPLC-Braunglasvials mit 1000 μL der Lösung (bzw. 900 μL der Lösung plus 100 μL eines internen Standards mit je 1 mg/L pro Komponente) bereitgestellt. In Zeitabständen von $\Delta t = 3.5\text{ h}$ wurden in einem Zeitraum von 61 h automatisch Proben (5 μL) entnommen und direkt in der LC-MSMS analysiert. Es wurden Proben sowohl mit als auch ohne internen Standard gemessen. Eine eventuelle Hydrolyse würde sich natürlich auch auf die internen Standards auswirken. Aus diesem Grunde wurde neben der absoluten Konzentration, erhalten durch die übliche Analytik bezogen auf die internen, isotope markierten Standards aller Verbindungen, eine relative Konzentration durch Bezug aller Verbindungen auf das im Messzeitraum als persistent angesehene Carbamazepin-D10 berechnet. Beide Auswertungen lieferten für alle Verbindungen keinen Abbau. Da Carbamazepin als hydrolysestabil in neutralem Milieu und Raumtemperatur bekannt ist [29], kann von einer vernachlässigbar geringen Hydrolyse mindestens für einem Zeitraum von grob einer Woche aller Verbindungen ausgegangen werden.

2.8 Photochemischer Abbau im Realwasser der Wietze

Experimente erfolgten auf einer optischen Bank, die konkret im Projekt verwendeten Aufbauten sind in [30] beschrieben. Alle Messungen erfolgten mit einer polychromatischen Xenonlampe bei einer elektrischen Leistung von $P = 500\text{ W}$ in Quarz-Küvetten mit einer Schichtdicke von $d = 1\text{ cm}$ bei Wellenlängen oberhalb von $\lambda > 280\text{ nm}$.

Photonenflüsse wurden über das Eisenoxalat-Aktinometer bestimmt. Theoretische Grundlagen und Auswertungen der Messungen können im Detail in [31] [32] nachgelesen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Adsorption auf Schwebstoffen

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit dem Allerschwebstoff sind in der Abbildung 4 dargestellt. Aus den Startkonzentrationen bzw. Startmassen wurde K_D aus der Auftragung nach Gleichung (11) erhalten (siehe Anhang ab Seite 55 im Abschnitt 5.4) und in der Tabelle 2 dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturwerten ist im Anhang in der Tabelle 22 zusammengestellt.

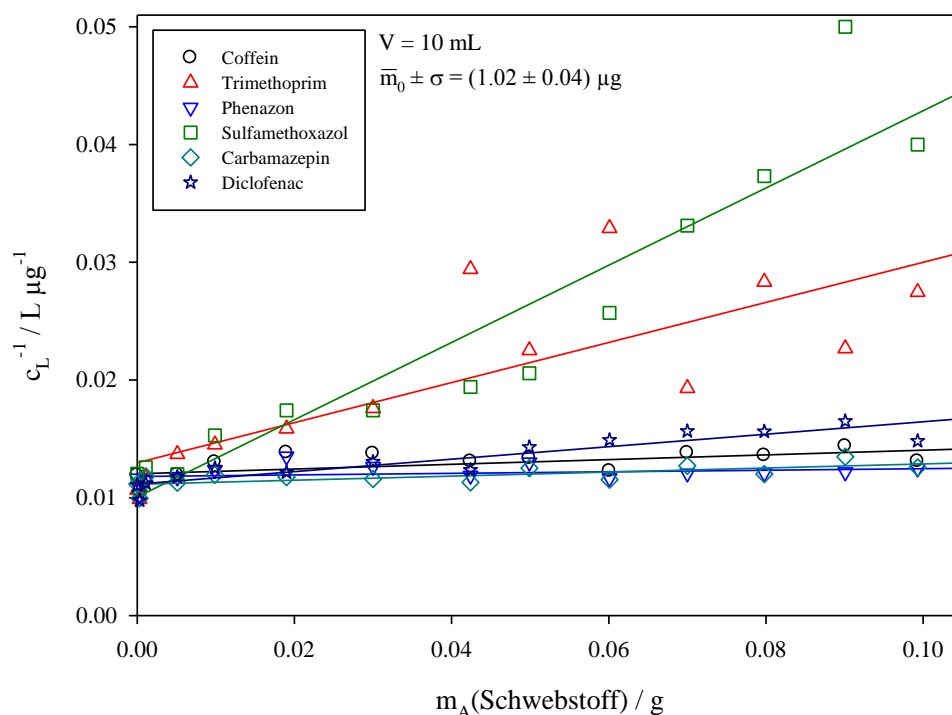


Abbildung 4: Ergebnisse der Adsorptionsversuche auf Allerschwebstoff (Verden, getrocknete und eingefrorene Probe aus dem Jahr 2009) der Verbindungen Koffein, Trimethoprim, Phenazon, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac. Startkonzentrationen für alle Verbindungen $c_0 = 100 \mu\text{g/L}$ in einem Volumen $V = 0.01 \text{ L}$ mit Schwebstoffmassen zwischen $m_A = 0 - 100 \text{ mg}$. Aufgetragen ist der Kehrwert der Konzentration in der gelösten wässrigen Phase c_L^{-1} gegen die Schwebstoffmasse m_A .

Die erhaltenen Adsorptionskoeffizienten K_D in der Gemischtadsorption auf dem Allerschwebstoff für die untersuchten 6 Verbindungen werden als vertrauenswürdig angesehen. Diese Einschätzung ergibt sich aufgrund der verwendeten hohen Massen an Schwebstoff und der z.T. erstaunlich guten Übereinstimmung mit Literaturwerten auf Klärschlammproben. Aus diesen Daten ergibt sich für alle Verbindungen ein vernachlässigbarer adsorbierter Anteil ($< 1 \%$) für Proben mit typischen Massenkonzentrationen der Schwebstoffe in der Wietze.

Tabelle 2: K_D mit Standardabweichung σ bestimmt für Aller-Schwebstoff und Adsorptionsparameter in Proben aus der Wietze an den Stellen W1, W2, B, H, W6, W7, KA vom 26.6.2017. BG=Bestimmungsgrenze, c_A = Schwebstoffkonzentration, c_s = Konzentration adsorbiert auf dem Schwebstoff, c_L = Konzentration in der gelösten wässrigen Phase, $f_A \cdot 100$ = Anteil adsorbiert in %, q = Beladung, K_D = Adsorptionskoeffizient berechnet für die Realprobe. COF=Koffein, TMP=Trimethoprim, PNZ=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac.

Sample ($c_A / g L^{-1}$)	Parameter	COF	TMP	PNZ	SMX	CBZ	DCF
Aller Schwebstoff	$K_D / L g^{-1}$	0.02	0.17	0.01	0.40	0.02	0.06
	$\pm \sigma$	0.008	0.04	0.007	0.04	0.005	0.007
W1 (0.0127)	$c_s / ng L^{-1}$	1.0	<BG	<BG	0.4	<BG	<BG
	$c_L / ng L^{-1}$	329	<BG	<BG	6	19	17
	$f_A \cdot 100$	0.3			6.3		
	$q / ng g^{-1}$	82			32		
	$K_D / L g^{-1}$	0.25			5.33		
KA (0.0043)	$c_s / ng L^{-1}$	2.6	2.2	1.3	1.4	0.6	2.2
	$c_L / ng L^{-1}$	<BG	163	189	528	1154	3923
	$f_A \cdot 100$		1.3	0.7	0.3	0.1	0.1
	$q / ng g^{-1}$	610	501	310	335	140	501
	$K_D / L g^{-1}$		3.07	1.64	0.63	0.12	0.13
W2 (0.0019)	$c_s / ng L^{-1}$	2.2	0.2	0.1	0.7	0.1	0.3
	$c_L / ng L^{-1}$	228	31	40	127	318	690
	$f_A \cdot 100$	1.0	0.6	0.4	0.5	0.0	0.0
	$q / ng g^{-1}$	1177	101	74	365	34	142
	$K_D / L g^{-1}$	5.16	3.27	1.86	2.88	0.11	0.21
B (0.0015)	$c_s / ng L^{-1}$	1.4	<BG	<BG	5.2	<BG	<BG
	$c_L / ng L^{-1}$	164	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	$f_A \cdot 100$	0.8					
	$q / ng g^{-1}$	919			3490		
	$K_D / L g^{-1}$	5.60					
H (0.0111)	$c_s / ng L^{-1}$	1.1	0.4	<BG	2.8	0.6	0.5
	$c_L / ng L^{-1}$	134	49	67	189	1109	732
	$f_A \cdot 100$	0.8	0.8	---	1.5	0.1	0.1
	$q / ng g^{-1}$	101	37		251	53	43
	$K_D / L g^{-1}$	0.76	0.75		1.33	0.05	0.06
W6 (0.0034)	$c_s / ng L^{-1}$	0.9	<BG	<BG	2.7	0.1	<BG
	$c_L / ng L^{-1}$	75	17	49	174	484	479
	$f_A \cdot 100$	1.2			1.5	0.0	
	$q / ng g^{-1}$	279			793	27	
	$K_D / L g^{-1}$	3.72			4.56	0.05	
W7 (0.0086)	$c_s / ng L^{-1}$	1.3	<BG	<BG	1.9	<BG	<BG
	$c_L / ng L^{-1}$	81	9	28	97	310	289
	$f_A \cdot 100$	1.6			1.9		
	$q / ng g^{-1}$	153			215		
	$K_D / L g^{-1}$	1.89			2.22		

Um die Ergebnisse mit dem Schwebstoff aus der Aller und Proben aus der Wietze zu überprüfen, wurden reale Proben aus der Wietze an den Stellen W1, W2, B, H, W6, W7 und der Kläranlage KA vom 26.6.2017 analysiert. Große Massen an Schwebstoff lagen an keiner Messstelle vor. Aus diesem Grund wurden nur filtrierte Wasserproben ($V = 1 \text{ L}$) mit entsprechend sehr geringen Schwebstoffmassen im Bereich von $c_A = 4 - 13 \text{ mg/L}$ verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Der adsorbierte Anteil f_A , wurde direkt aus den Konzentrationen im adsorbierten Zustand c_A und in der gelösten wässrigen Phase c_L in allen Proben aus der Wietze bzw. den Zuflüssen, berechnet. Übereinstimmend mit den Messungen auf dem Schwebstoff der Aller wurde der adsorbierte Anteil als vernachlässigbar gering gefunden, maximal im Bereich weniger Prozent.

Die Ergebnisse in der Berechnung von K_D selbst sind höchst ungenau und es müssen zum Teil gegeneinander wirkende Effekte diskutiert bzw. berücksichtigt werden. Einerseits sind die gefundenen Adsorptionskoeffizienten höher als für den Aller-Schwebstoff und in der Literatur berichtet (siehe K_D in der Tabelle 2 für den Aller-Schwebstoff und für die Proben W1 – W7 aus der Wietze). Zu hohe Adsorptionskoeffizienten liefern einen entsprechend zu hohen adsorbierten Anteil. Andererseits ergeben Verluste während der Adsorptionsphase (Verlust durch chemische oder biologische Abbaureaktionen) und des Extraktionsprozesses (geringere Wiederfindungen, Verlust durch das Trocknen der Filter) einen zu geringen adsorbierten Anteil. Die Wiederfindungen aus der Extraktion des Aller-Schwebstoffs *ohne Filter* lag für alle Verbindungen oberhalb von 90%, für Sulfamethoxazol jedoch nur bei grob 40%. Wiederfindungen der Substanzen für Aller-Schwebstoff *vom Filter* lagen oberhalb von 80%, für Koffein bei nur 57 %. Der Trocknungsprozess jedoch verringert die Wiederfindung generell auf 60-70 %, für Diclofenac lag die Wiederfindung nach dem Trocknen bei sogar nur 28%. Aufgrund der geringen Schwebstoffmassen wird der Fehler in diesen Messungen generell als sehr hoch eingeschätzt. Gründe für die im Vergleich zu den Messungen mit dem Aller-Schwebstoff zu hohen Adsorptionskoeffizienten in den Wietzeproben sind nicht bekannt, könnten jedoch über geringere Feststoffgehalte, andere Zusammensetzungen des Sorbens und einer unterschiedlichen Konkurrenzsituation und damit geänderten Isothermen für die Gemischtadsorptionen erklärt werden. Die Messungen in der gelösten wässrigen Phase werden als sehr vertrauenswürdig angesehen, eine systematische Abweichung ist demnach in den Messungen des Schwebstoffs begründet, vermutet werden Probleme durch die sehr geringen Schwebstoffmassen. Unabhängig der wahrscheinlich zu hohen Adsorptionskoeffizienten würde sogar nur die Berücksichtigung eines Verlustes im Bereich von 50 % an der generellen Aussage eines geringen adsorbierten Anteils für alle untersuchten Verbindungen nichts ändern.

Der Anteil des Kohlenstoffs (Massenanteil) im Schwebstoff aus der Aller und aus zwei Schwebstoffen aus dem Einzugsgebiet der Wietze ist in der Tabelle 23 zusammengestellt. Der

Kohlenstoffanteil im Bereich von $f_{OC} = 18\%$ des Schwebstoffs aus der Aller und der Wietze ist identisch, im Zufluss der Hengstbeeke in die Wietze jedoch mit $f_{OC} = 28\%$ höher. Der hohe Kohlenstoffanteil des Schwebstoffs aus der Hengstbeeke könnte dadurch erklärt werden, dass die Hengstbeeke vor dem Zufluss in die Wietze auf ca. 6 km ein ausgedehntes Waldstück durchfließt. Die gefundenen Adsorptionskoeffizienten K_D auf dem Aller-Schwebstoff sind bezüglich des Kohlenstoffanteils den Proben in der Wietze vergleichbar und können demnach als repräsentativ für die Wietze angesehen werden. Analog ist ein Vergleich der Adsorptionskoeffizienten K_D im Schwebstoff und im Klärschlamm (siehe Tabelle 22) aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils im Schwebstoff vertretbar (der Kohlenstoffanteil in Klärschlämmen ist generell hoch, beispielhafte Werte liegen z.B. bei 35% [33] oder bis zu 80% [34]).

Wie ausführlich schon in [33] diskutiert, ist der adsorbierte Anteil der auch hier untersuchten Verbindungen als Verlustpfad in einer Kläranlage im Klärschlamm zu vernachlässigen. Aufgrund der geringeren Konzentrationen der Schwebstoffe gilt dies demnach umso mehr für die wässrigen Proben aus dem Flusswasser. Diese Beurteilung konnte für alle 6 untersuchten Verbindungen für einen Aller-Schwebstoff über die im Labor aus aufgestockten wässrigen Lösungen erhaltenen Adsorptionskoeffizienten K_D bestätigt werden. Aus Gleichung (16) wird für eine typische Schwebstoffkonzentration von $c_A = 0.01$ g/L, d.h. für ein Volumen von $V = 1$ L und einer Schwebstoffmasse $m_A = 0.01$ g und für die gefundenen $K_D \leq 0.5$ L/g ein prozentualer adsorbierter Anteil $f_A \leq 0.5$ % erhalten.

Die Messungen mit dem Aller-Schwebstoff wurden durch direkte Messungen in der adsorbierten Phase und in der gelösten wässrigen Phase konsistent an allen untersuchten 6 Stellen in der Wietze und einer Kläranlagenprobe bestätigt. Aufgrund der verwendeten sehr geringen Schwebstoffmassen sind die erhaltenen Ergebnisse jedoch mit hohen Fehlern behaftet.

In einem weiteren einfachen Experiment wurde die Hydrolyse aller Verbindungen untersucht (siehe Abbildung 5). Für einen Zeitraum von 2.5 Tagen ($t = 61$ h) wurde für keine der Verbindungen ein Verlust aus dem Autosampler der verwendeten LC-MSMS gemessen. Eine eventuelle Hydrolyse spielt demnach sowohl in den Adsorptionsversuchen wie auch generell in den wässrigen Proben keine Rolle und kann als Verlustpfad in einem natürlichen System für einen angenommenen Zeitraum von grob einer Woche vernachlässigt werden. Die in die Wietze eingetragenen Massen werden durch keinen der hier angegebenen Prozesse reduziert und die Massen werden demnach weiter vollständig in die Aller bzw. Weser transportiert.

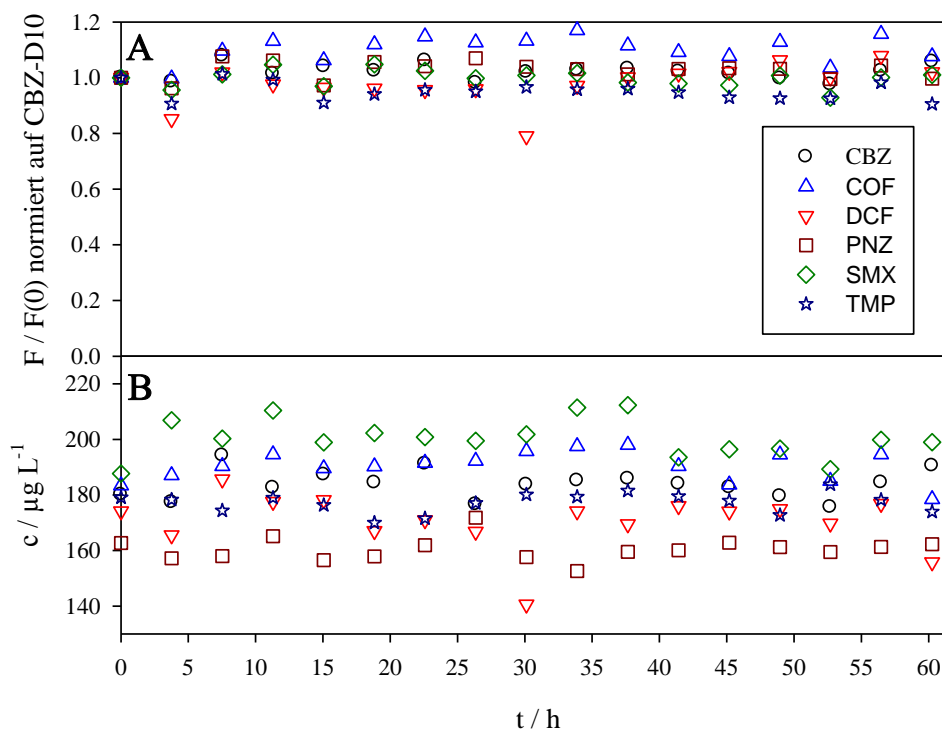


Abbildung 5: A) Auf CBZ-D10 als internen Standard normierte relative Flächenwerte (die Hydrolyse von Carbamazepin wird für einen Zeitraum von 61 h demnach als vernachlässigbar angesehen) der untersuchten 6 Verbindungen und B) die absoluten Konzentrationen bezogen auf den jeweiligen internen, isotoopenmarkierten Standard der untersuchten Verbindung in einem Dunkelversuch über 61 h in wässrigen Lösungen, analysiert direkt aus Vials im Autosampler in der LC-MSMS.

Die vier Verbindungen Koffein, Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac wurden auch im Trinkwasser gefunden [35] und aus Literaturstudien wurde für Koffein und Sulfamethoxazol ein hohes Risiko eines möglichen Eintrags in das Trinkwasser angegeben [35]. Eng verbunden mit dieser Thematik ist der Begriff der Langlebigkeit bzw. Persistenz, auch in diesem Projekt eine zentrale Fragestellung. Persistenz in der wässrigen Phase nach der POP-Konvention wird über eine Halbwertszeit größer 60 Tage definiert [36]. Diese Definition der Persistenz wurde in der Reach-Verordnung für die wässrige Phase übernommen („Ein Stoff erfüllt das Kriterium ‚sehr persistent‘ (vP), wenn mindestens eine der folgenden Situationen gegeben ist: a) Die Abbau-Halbwertszeit in Meeres- oder Süßwasser oder Flussmündungswasser beträgt mehr als 60 Tage“ [37]). Nach 10 Tagen würde eine persistente Verbindung mit diesem Kriterium zu 10 % abgebaut. Dieser Zeitraum von 10 Tagen ergibt sich als grober Richtwert aus der Laufstrecke von ca. 250 km von der Quelle der Wietze über den Zufluss in die Aller bis zur Nordsee und einer konservativ angenommen geringen Fließgeschwindigkeit von $v = 0.3$ m/s.

Bezüglich der biologischen Abbaubarkeit werden in [35] aus der Literatur abgeleitete Halbwertszeiten angegeben für Carbamazepin $t_{1/2} = 100$ Tage, Diclofenac $t_{1/2} = 30$ Tage, Koffein $t_{1/2} = 15$ Tage und Sulfamethoxazol $t_{1/2} = 400$ Tage.

3.2 Photochemischer Abbau

3.2.1 Lebensdauern des photochemischen Abbaus aller Verbindungen

Die Berechnung des photochemischen Abbaus und die dafür benötigten Parameter ist z.B. in [38] [39] [31] detailliert beschrieben.

Tabelle 3: Quantenausbeuten der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten der 6 untersuchten Verbindungen. Daten im Anhang in Tabelle 26 bis Tabelle 31. , CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein

	CBZ	DCF	PNZ	SMX	TMP	COF
pK _s	13.94	4.15	0.44	5.6	6.6	<1
$\Phi \pm \sigma$ für pH \gg pK _s Daten aus → mit Eintrag Nr		0.19±0.15 Tabelle 29 1,2,3,5,6	0.03±0.04 Tabelle 31 1,2	0.05±0.02 Tabelle 26 5,10,11,23, 27,28,30	(1.12±0.01)10 ⁻³ Tabelle 27 3,6	0.01±0.01 Tabelle 30 2,3
$\Phi \pm \sigma$ für pH \ll pK _s Daten aus → mit Eintrag Nr	(1.2±2.1)10 ⁻⁴ Tabelle 28 1,2,3,4,5, 10,11	0.27 Tabelle 29 4		0.25±0.17 Tabelle 26 4, 9, 25,29	(6.0±0.3)10 ⁻⁴ Tabelle 27 1,5	
k(OH) ± σ aus N Einträgen	8.0±1.9 3	7.5 1	4.9 1	5.6±1.8 6	6.3±0.8 2	6.4±0.7 2

Aus den Quantenausbeuten (siehe Tabelle 3) und den UV-Spektren (dargestellt im Anhang in Abbildung 6 - Abbildung 32), gültig für Bedingungen in der Wietze (d.h. pH > 7), geeigneten Modellen zur Bestrahlungsstärke der Sonne [40] [41] und den meteorologischen Daten und Globalstrahlungen der verwendeten DWD-Station in Braunschweig [42] wurden Geschwindigkeitskonstanten und entsprechende Lebensdauern für das Jahr 2016 für alle Verbindungen unter unterschiedlichen Bedingungen berechnet. Die Lebensdauer τ ergibt sich mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten k (s. Abschnitt 5.6.3 im Anhang ab S. 81) nach $\tau = 1/k$.

Die Lichtabsorption der gelösten organischen Verbindungen im Gewässer wird im Folgenden wie ein innerer Filter angesehen. Daraus folgt eine ausgeprägte Tiefenabhängigkeit der verfügbaren Bestrahlungsstärke des Sonnenlichts an der Oberfläche des Gewässers. So ist im Greifensee (Schweiz) eine Abnahme von 95% der photochemisch aktiven Bestrahlungsstärke für Triclosan für eine Tiefe von 50 cm verwendet worden [39]. Die UV-Spektren an den Messstellen in der Wietze aus der Kampagne vom 1.11.2017 sind in der Abbildung 6 dargestellt und der

Mittelwert der Extinktionen an allen Stellen in der Wietze wurde in der Berechnung des Photoabbaus verwendet. Die Abhängigkeit des Photoabbaus von der Tiefe des Gewässers ist im Anhang im Abschnitt 5.6.3 und dort in der Abbildung 24 beschrieben.

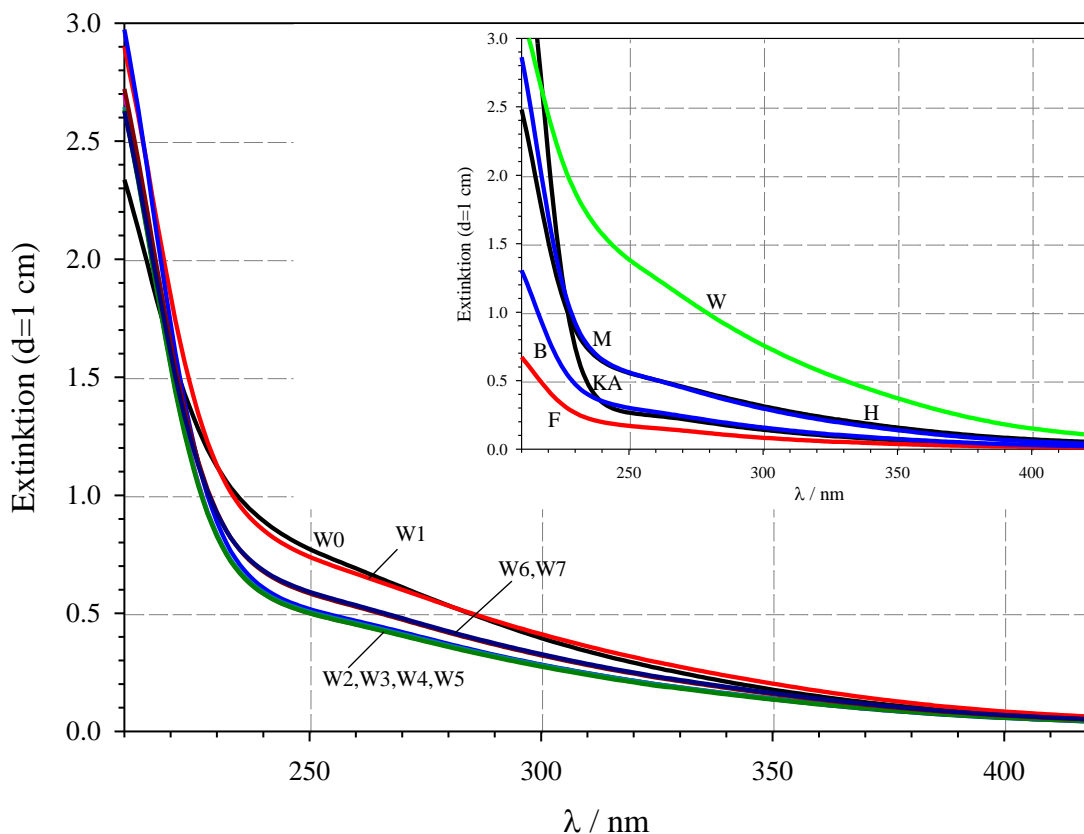


Abbildung 6: UV-Spektren an allen Messstellen in der Wietze aus der Kampagne vom 1.11.2017. Proben wurden filtriert ($1 \mu\text{m}$), die Schichtdicke war in allen Fällen $d=1 \text{ cm}$, Referenz in allen Fällen dest. Wasser. Die Abkürzungen und Lage der Messstellen sind in der Abbildung 3 dargestellt.

In der Tabelle 4 sind für alle Verbindungen die verwendeten Quantenausbeuten sowie Lebensdauern unter verschiedenen Bedingungen im Labor und dem Oberflächengewässer der Wietze zusammengefasst. Die große Dynamik in den Lebensdauern zeigt sich schon für eine typische Xenon-Lampe im Labor [31] mit Lebensdauern im Bereich von 0.08 – 64 h. Die berechneten minimalen Lebensdauern (d.h. für Sommermonate) in der Oberfläche des Gewässers unter Berücksichtigung von Wolken liefern für Phenazon und Koffein Werte von $\tau > 1$ Monat und für Carbamazepin und Trimethoprim Werte für τ im Bereich von Tagen. Für die Berechnung der Lebensdauer in der Tiefe wurde eine (für Sommermonate berechtigt geringe) mittlere Tiefe in der Wietze von $T = 0.3 \text{ m}$ angenommen. Die mittlere Tiefe in der Wietze am Pegel Wieckenberg, d.h. im Unterlauf kurz vor dem Zulauf in die Aller, beträgt nach monatlich gemessenen

Daten für die Jahre 2016 und 2017 [25] eine Tiefe = 0.56 ± 0.22 m. Eine Annahme von Tiefe = 0.3 m als generischer Wert über den gesamten Flussverlauf wird demnach als vernünftig angesehen.

Wird die Absorption des Sonnenlichts in der Tiefe durch die gelösten organischen Verbindungen berücksichtigt, wird nur für Diclofenac eine geringe *minimale* Lebensdauer im Bereich einiger Stunden gefunden (vergleiche auch [39] [43] und für die Wietze berechnete Daten im Anhang im Abschnitt 5.6.4 auf der Seite 82). In [39] wird für Diclofenac eine Gesamtlebensdauer von $\tau = 8$ Tagen im Oberflächengewässer im Greifensee (Schweiz) für den Zeitraum August – Oktober angegeben. In der Rechnung für die Wietze mit den oben angegebenen Parametern wird als Jahresmittelwert für Diclofenac ein Wert von $\tau = 5.5$ Tagen gefunden, im Zeitraum August – Oktober liegt die Lebensdauer im Bereich von $\tau = 1.5$ Tagen.

Tabelle 4: Berechnete Lebensdauern der direkten Photolyse der 6 untersuchten Verbindungen. Lebensdauern $\tau(\text{Xe})$ (in Stunden) für eine typische Xenonlichtquelle im Labor [31] und berechnete Tagesmittelwerte (für das Jahr 2016) der *minimalen* Lebensdauern im Sonnenlicht (in Tagen) (a) ohne Wolken, (b) mit Wolken und (c) mit Wolken unter Berücksichtigung einer angenommenen mittleren Tiefe der Wietze von $T = 0.3$ m. Die *minimalen* Lebensdauern wurden alle um den 21.6. gefunden. Die verwendeten Quantenausbeuten Φ der direkten Photolyse sind ebenfalls angegeben (Daten Tabelle 3). , CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein

	CBZ	DCF	PNZ	SMX	TMP	COF
Φ	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.19	0.03	0.05	0.00112	0.01
$\tau(\text{Xe}) / \text{h}$	64	0.08	18	2	18	10
$\tau(\text{min, ohne Wolken}) / \text{Tage}$	3.7	0.006	174	0.7	1.9	22
$\tau(\text{min, mit Wolken}) / \text{Tage}$	6.6	0.01	377	1.3	3.5	43
$\tau(\text{min, mit Wolken und mittlerer Tiefe}) / \text{Tage}$	116	0.18	>>365	27	66	>365

Zusammenfassend ist demnach die photochemische Reaktion der direkten Photolyse für Carbamazepin, Phenazon, Trimethoprim und Koffein im Oberflächengewässer der Wietze zu vernachlässigen, für Sulfamethoxazol gering (und unsicher) und nur für Diclofenac ist die direkte Photolyse *in den Sommermonaten eine effektive Senke*. Aufgrund der Unsicherheiten in den Quantenausbeuten und den hier angenommenen generischen Verhältnissen sind die Daten in der Tabelle 4 jedoch mit hohen Variabilitäten behaftet.

3.3 Gefundene Konzentrationen

3.3.1 Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen

Die im Ablauf der Kläranlage KA (siehe Abbildung 3) in 5 Kampagnen im Zeitraum eines Jahres vom Juni 2017 – Mai 2018 gemessenen Konzentrationen der untersuchten Verbindungen sind in der Abbildung 7 dargestellt. Offensichtlich werden vom Messzeitpunkt unabhängig ähnliche Konzentrationsniveaus gefunden. Die Konzentrationen in der Kläranlage KA verhalten sich dabei wie

$$c(\text{DCF}) > c(\text{CBZ}) > c(\text{SMX}) > c(\text{TMP}) \geq c(\text{PZN}) > c(\text{KOF}).$$

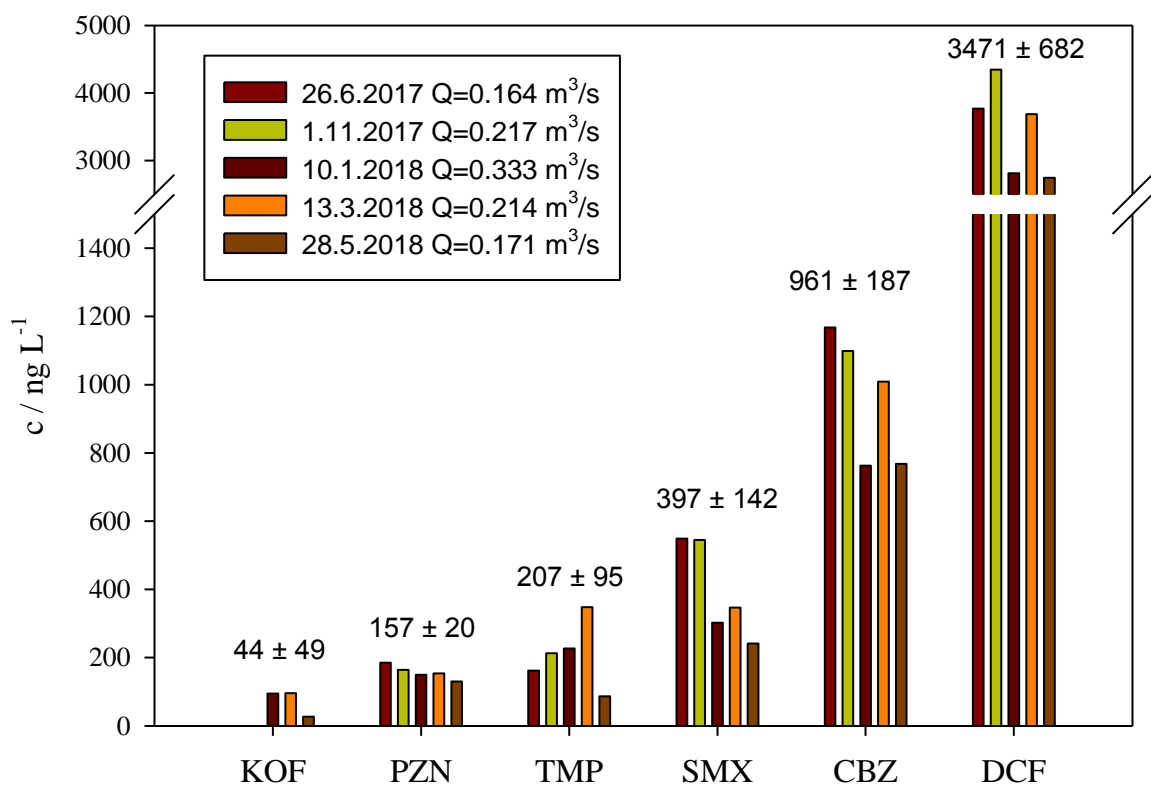


Abbildung 7: Konzentrationen der organischen Komponenten im Ablauf der größten Kläranlage KA im Einzugsgebiet der Wietze.

Tabelle 5: Vergleich der relativen Konzentrationen $c(\text{Diclofenac}) / c(\text{Verbindung})$ aus den Mittelwerten der Konzentrationen im Ablauf der KA (siehe Abbildung 7) und den berechneten relativen Konzentration aus dem deutschlandweiten Verbrauch, der Ausscheidung und einer allgemeinen Eliminierung der Verbindungen in Kläranlagen. (A) Daten aus [44]. (B) Daten aus [45]. (C) Daten für CBZ und SMX aus [46], für DCF aus [47]. Das Massenverhältnis von SMX/TMP für 2001 und 2009 ist 4,7/1 und deckt sich mit dem Verhältnis 5/1 in Medikamenten [48]. Für 2013 wurde der Verbrauch an Trimethoprim aus diesem Verhältnis und dem bekannten Verbrauchswert für Sulfamethoxazol berechnet. Für Koffein wurde zur Berechnung des Verbrauchs (A)-(C) der mittlere Verbrauch in Deutschland von 313 mg Koffein pro Tag und Person (d.h. Einwohner) nach [49] zugrunde gelegt. (D) Daten aus [44], Daten zur Ausscheidung des Koffeins aus [50]. (E) Daten nach [51]. (F) Experimentelle Daten Ablauf Kläranlage (Mittelwerte, N=5) aus diesem Projekt. (G) $c(\text{relativ})$ wurde für das Jahr 2013 aus dem Verbrauch \times Ausscheidung / $100 \times (1 - \text{Eliminierung}/100)$ berechnet und auf den Wert für Diclofenac bezogen. Verwendete Werte in den Kolonnen (A)-(E) sind fett und in blau dargestellt (für Phenazon wurde demnach der Wert aus dem Jahr 2001 verwendet). Eliminierungen der Pharmazeutika wurden in grober Näherung und in Übereinstimmung mit [51] zu 0 % für alle Verbindungen angesetzt.

Substanz	Abk.	Verbrauch in Tonnen / Jahr			unveränderte Ausscheidung in % (D)	Eliminierung Kläranlage in % (E)	c (ng/L) gemessen Kläranlage Wietze (F)	c(relativ) im Ablauf (G)	
		2001 (A)	2009 (B)	2013 (C)				aus Verbrauch	aus gemessener Konzentration
Diclofenac	DCF	85.8	85.1	83.0	70	Nach [51] praktisch keine Eliminierung. Tatsächlich wurde für 11 KA im Median $c(\text{Ablauf}) > c(\text{Zulauf})$ gefunden.	3600	1.0	1.0
Carbamazepin	CBZ	87.6	65.8	48.9	30		1010	4.0	3.6
Sulfamethoxazol	SMX	53.6	35.2	25.2	33		436	7.0	8.3
Trimethoprim	TMP	11.4	7.6	(5.36)	80		238	14	15
Phenazon	PZN	24.9			5		163	47	22
Koffein	COF	9418	9345	9231	0.5 – 7	98	48	63	75

Die relativen Konzentrationen $c(\text{DCF}) / c(\text{Verbindung})$, berechnet aus den Mittelwerten der Konzentrationen im Ablauf der KA (siehe Abbildung 7), sind in der Tabelle 5 zusammen mit den berechneten relativen Konzentration aus dem (I) deutschlandweiten Verbrauch, (II) Daten zu typischen Ausscheidungen und (III) einer allgemeinen Eliminierung der Verbindungen in Kläranlagen dargestellt. Aus der berechneten Masse pro Zeit $\dot{m} = \text{Verbrauch} \times \text{Ausscheidung} / 100 \times (1 - \text{Eliminierung}/100)$ wurde wiederum der relative Wert $\dot{m}(\text{Verbindung})/\dot{m}(\text{DCF})$ erhalten und mit den im Ablauf der KA gemessenen rel. Konzentrationen verglichen. Offensichtlich wird nicht nur die Reihenfolge der gemessenen rel. Konzentrationen reproduziert, sondern auch die rel. Konzentrationen selbst in erstaunlich guter Übereinstimmung wiedergegeben. Aus diesem Ergebnis könnte demnach auch geschlossen werden, dass für die verwendeten Verbindungen ein von den Kläranlagen eher unabhängiges bzw. ähnliches Verhältnis im Ablauf vorliegt. Diese Interpretation gilt jedoch natürlich und in erster Linie nur für die untersuchte KA.

Neben den direkten Messungen der Konzentrationen in der größten KA im Einzugsgebiet der Wietze wurden keine weiteren Konzentrationen der anderen Kläranlagen direkt analysiert. Dennoch können aus den Messergebnissen an den Messstellen W1 (Einfluss KA Ahlten), M (Einfluss KA Bissendorf), H (Einfluss KA Groß-Burgwedel) und W (Einfluss KA Fuhrberg) die relativen Konzentrationen in allen Kläranlagen abgeleitet werden. Für die Messungen in den Herbst- und Wintermonaten wird unterstellt, dass in den Zeiträumen von wenigen Stunden von den Zuläufen der jeweiligen Kläranlagen in die Vorfluter zu den Messorten ein nur geringer Abbau aller Verbindungen vorliegt.

Mit den gemessenen Konzentrationen (Daten im Anhang im Kapitel 5.8) werden die Verhältnisse der Konzentrationen $c(\text{DCF}) / c(\text{Pharmazeutikum})$ aus den Messkampagnen in den Herbst-Wintermonaten am 01.11.2017, 10.01.2018 und 13.03.2018 gebildet. Die jeweiligen Mittelwerte mit den Standardabweichungen aus den drei Kampagnen sind in der Tabelle 6 zusammengefasst und mit den gemessenen relativen Konzentrationen im Ablauf der KA (siehe auch Abbildung 7) verglichen.

Tatsächlich werden für alle Pharmazeutika verglichen mit der direkten Messung im Ablauf der KA sehr ähnliche relative Konzentrationen gefunden. Ebenfalls zum Vergleich wurden die entsprechenden Werte für Koffein angegeben. Wie erwartet und im Gegensatz zu den Pharmazeutika wird ein völlig abweichender Mittelwert mit einem Fehler $> 100\%$ gefunden.

Aus diesen Werten ergibt sich demnach als Schlussfolgerung, dass sich für die Pharmazeutika die Verhältnisse der Konzentrationen in allen Kläranlagen den im Ablauf der KA gemessenen Konzentrations-Verhältnissen mindestens ähneln. Da Kläranlagen nur zu einem geringen Anteil die Quelle des Koffeins im Oberflächengewässer darstellen, besteht nicht überraschend keine Übereinstimmung der gefundenen Verhältnisse für Koffein (Abweichung um mehr als einen Faktor 40) mit darüber hinaus einem Fehler $> 100\%$.

Tabelle 6: Mittlere relative Konzentrationen $c(\text{DCF}) / c(\text{Verbindung})$ für die drei Messkampagnen in den Herbst- und Wintermonaten am 01.11.2017, 10.01.2018 und 13.03.2018. Weiterhin angegeben ist die Standardabweichung σ aus diesen drei Messungen. Der Wert s / m ist die Entfernung vom Zulauf der KA in den Vorfluter bis zur Messstelle (W1, M, H, W). Die Zeit t / h wurde mit einer angenommenen mittleren Fließgeschwindigkeit von $v=0.5 \text{ m / s}$ berechnet.

Name KA	KA	Ahlten	Bissendorf	Groß-Burgwedel	Fuhrberg		
s / m	0	12000	6000	6200	10000		
t / h	0	6.7	3.3	3.4	5.6		
Messstelle	Ablauf	W1	M	H	W		
Verbindung	$c(\text{relativ}) = c(\text{DCF}) / c(\text{Verbindung})$					Mittel	$\pm \sigma$
DCF	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
CBZ	3.6	2.8	4.1	1.4	4.1	3.1	1.3
SMX	8.7	4.8	8.0	8.1	---	7.0	1.9
TMP	16.7	9.0	10.2	10.5	---	9.9	0.8
PNZ	22.2	18.0	17.0	12.0	---	15.7	3.2
COF	79.7	0.3	2.0	4.5	0.6	1.8	1.9

In der Abbildung 8 ist der mittlere Volumenstrom im Ablauf der Kläranlage KA (oben) im Zeitraum 2011-2017 in den Vorfluter Flußgraben (und damit in die Wietze) zusammengestellt. Der Volumenstrom im Ablauf der KA im Sommer (minimaler Wert $\bar{Q}=0.15 \text{ m}^3/\text{s}$) ist im Mittel geringer als im Winter (maximaler Wert $\bar{Q}=0.24 \text{ m}^3/\text{s}$). Unter der groben Annahme einer konstanten, jahreszeit-unabhängigen Konzentration im Ablauf der KA (Abbildung 7) ergibt sich demnach eine Zunahme der Masse und damit eine Zunahme der Fracht im Winter verglichen mit Sommerwerten in der Wietze um grob einen Faktor 1.5.

Genau entgegengesetzt zu den Frachten verhalten sich die jahreszeitabhängigen Konzentrationen der Pharmazeutika in der Wietze. Für die Pegel Meitze und Wieckenberg ist das Verhältnis $Q(\text{Pegel})/Q(\text{KA})$ im Sommer (minimaler Wert Meitze = 3.2, Wieckenberg = 2.9) im Mittel wesentlich geringer als im Winter (maximaler Wert Meitze = 14.6, Wieckenberg = 16.3). Der erhöhte Masseneintrag im Winter wird in den Wintermonaten aufgrund des wesentlich höheren Volumenstroms und der damit hohen Verdünnung (siehe Abbildung 8) demnach überkompensiert und liefert damit geringere Konzentrationen (im Bereich eines Faktors 3-4) in der Wietze an den Pegeln Meitze und Wieckenberg verglichen mit den Sommermonaten.

Wesentlich ausgeprägter zeigt sich dieses Verhalten der Frachten und Konzentrationen in den analysierten Anionen. Die Konzentrationen sind über das Jahr ähnlich und natürlich völlig unabhängig von einer Variation der Ablaufwerte der Kläranlagen. Die Frachten (im Bereich von Tonnen/Tag, siehe Diskussion der Frachten im Abschnitt 3.4 und dort Daten in der Tabelle 12) sind deshalb im Winter wesentlich höher als im Sommer.

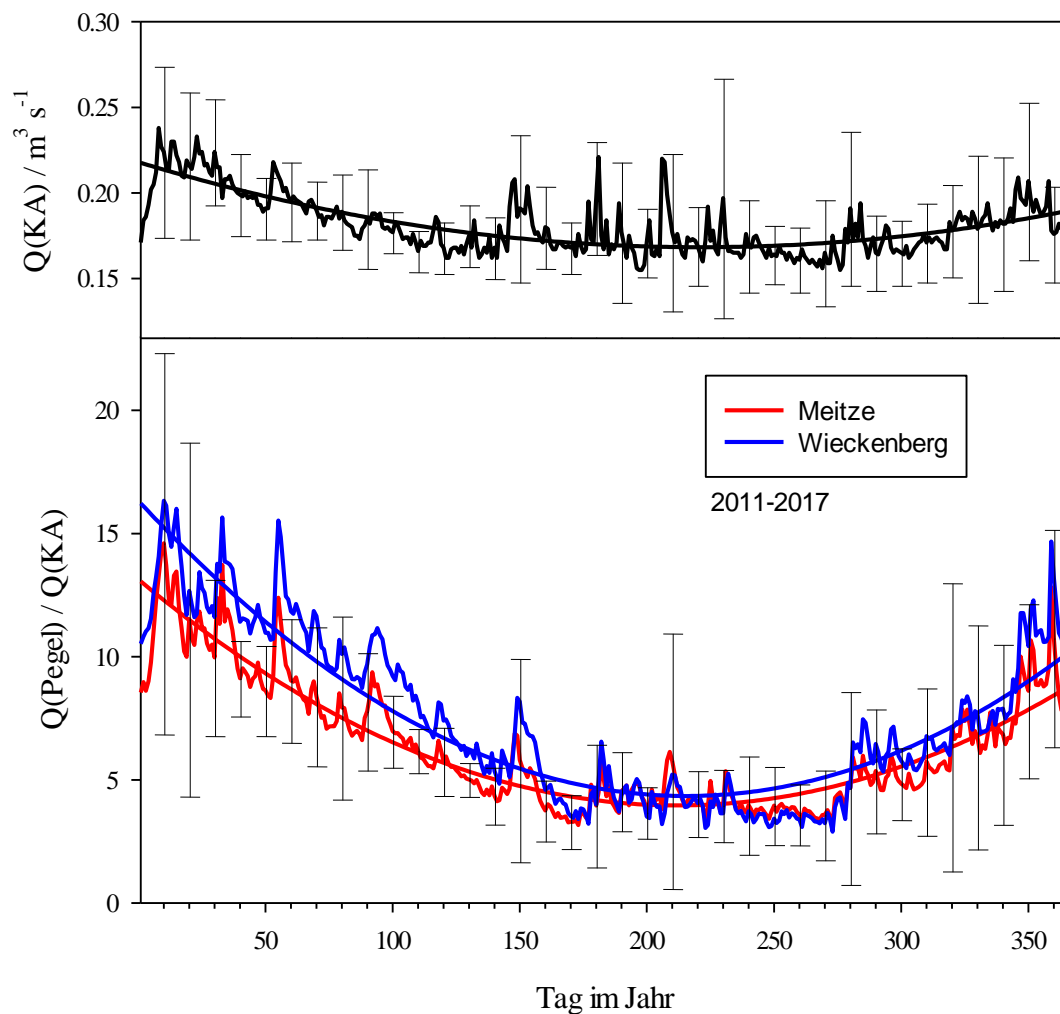


Abbildung 8: Mittlerer Volumenstrom (Tagesmittel) im Ablauf der Kläranlage KA (oben) im Zeitraum 2011-2017 in den Vorfluter Flußgraben. In der unteren Graphik ist das entsprechende Verhältnis der Volumenströme (Tagesmittel) an den Pegeln Meitze und Wieckenberg und den oben angegebenen Werten der KA dargestellt. Angegeben ist für jeden 10. Wert für die Kläranlage und am Pegel Meitze die Standardabweichung σ . Der Wert $Q(Pegel)/Q(KA)$ ist die Verdünnung des Ablaufwassers in der Wietze an den beiden Pegeln.

3.3.2 Tagesgang der Konzentrationen

Alle angegebenen Konzentrationen sind über Stichproben aus den Oberflächengewässern bzw. aus dem Ablauf der KA ermittelt worden. Die Stichproben wurden darüber hinaus in einer Zeitspanne einiger Stunden durchgeführt, normalerweise beginnend am Oberlauf. Weiterhin liegen zur Interpretation Tagesmittelwerte der Volumenströme an den Pegeln und an der KA vor. Aus diesen Randbedingungen ergab sich die Notwendigkeit begleitender Messungen, um die notwendige Konstanz der ermittelten Konzentrationen über einen Tagesverlauf zu untersuchen.

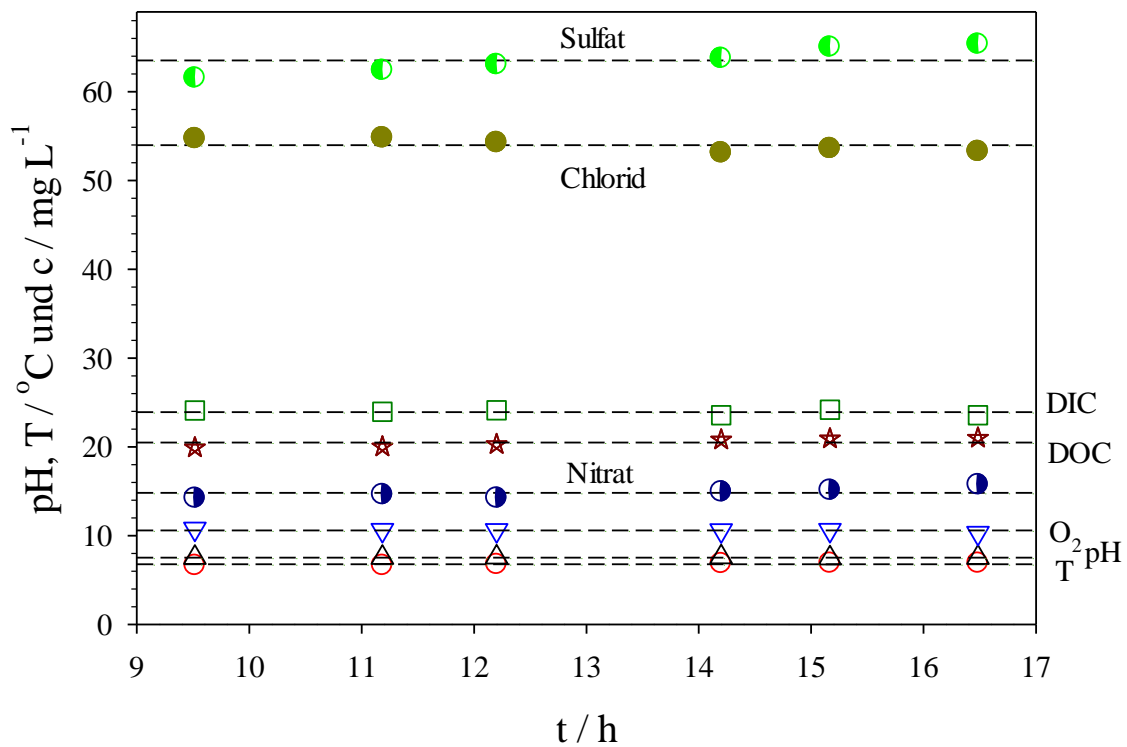


Abbildung 9: Tagesgang der anorganischen Komponenten, gemessen am 5.12.2017 an der Messstelle W6 (Pegel Wieckenberg). Zur Variation der Daten und Standardabweichungen siehe Tabelle 35.

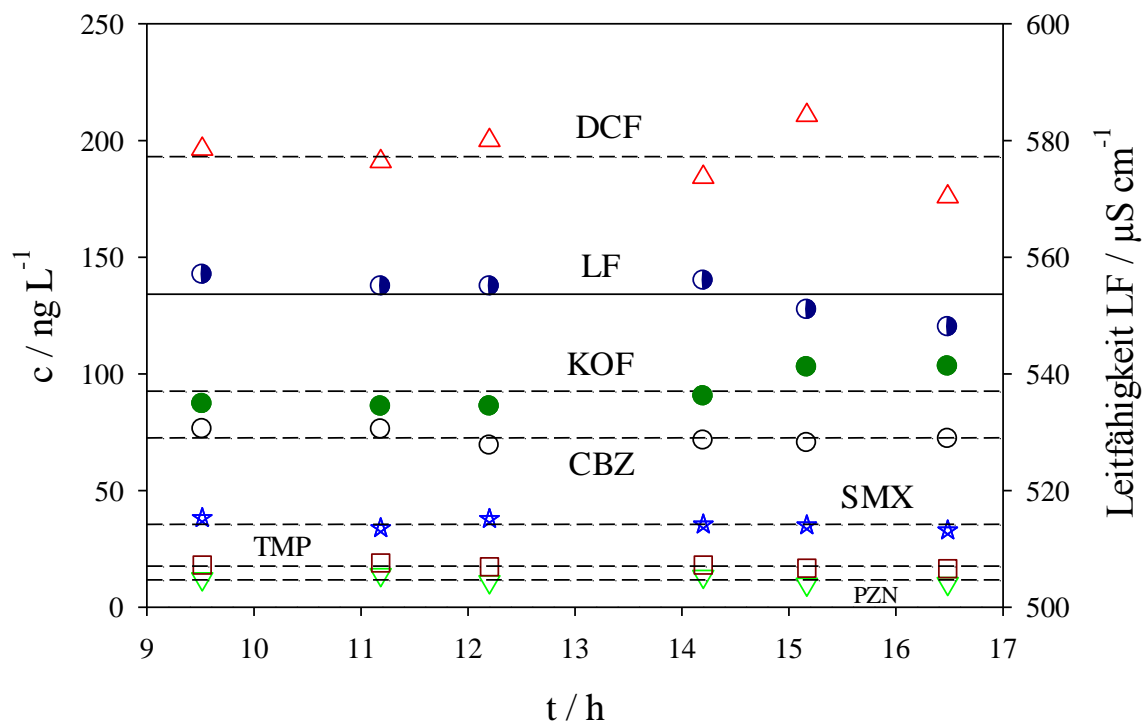


Abbildung 10: Tagesgang der Leitfähigkeit (LF) und der organischen Komponenten, gemessen am 5.12.2017 an der Messstelle W6 (Pegel Wieckenberg). Zur Variation der Daten und Standardabweichungen siehe Tabelle 35.

In einer separaten Kampagne am 5.12.2017 wurden an der Stelle W6 (Pegel Wieckenberg) sechs individuelle Proben zwischen 9:30 Uhr und 16:30 Uhr in einem jeweilig zeitlichen Abstand von grob einer Stunde genommen und wie üblich auf alle Parameter analysiert. Die Daten sind im Anhang im Abschnitt 5.7 in der Tabelle 35 ab Seite 102 zusammengestellt und in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt bzw. die Variabilitäten in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Mittelwerte und Standardabweichungen $\pm\sigma$ der Parameter am Pegel Wieckenberg am 5.12.2017 zwischen 9:30 Uhr und 16:30 Uhr (N=6) sowie die daraus berechneten Variationen in %.

Parameter	Einheit	Mittelwert $\pm\sigma$		Variation in %
		in der Einheit		
T	oC	6.8	0.1	2
pH		7.5	0.0	1
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	553	3	1
c(O ₂)	mg/L	11	0.2	1
DOC	mg/L	21	0.5	2
DIC	mg/L	24	0.3	1
c(Chlorid)	mg/L	54	1	1
c(Nitrat)	mg/L	15	1	4
c(Sulfat)	mg/L	64	2	2
c(Carbamazepin)	ng/L	73	3	4
c(Diclofenac)	ng/L	193	12	6
c(Phenazon)	ng/L	12	2	14
c(Sulfamethoxazol)	ng/L	36	2	6
c(Trimethoprim)	ng/L	18	1	5
c(Koffein)	ng/L	93	8	9

Sowohl die anorganischen als auch die organischen Parameter sind innerhalb der Fehler der analytischen Messungen über den Tagesverlauf konstant. Aus diesen Ergebnissen folgt als Schlussfolgerung, dass es gerechtfertigt ist, Tagesmittelwerte zu verwenden und damit auch Konzentrationen für einen gegebenen Ort zu verschiedenen Zeiten an einem Tag als konstant anzusehen.

3.3.3 Homogene Durchmischung an den Messstellen

Für alle Konzentrationen muss eine homogene Durchmischung an den Probemessstellen des Hauptfließgewässers und der entsprechenden Zuflüsse gegeben sein. Um diese Voraussetzung zu überprüfen wurde in einer weiteren Kampagne am 11.6.2018 die homogene Durchmischung am Punkt W2 nach dem Zufluss des Flußgrabens und damit des Ablaufwassers der KA in die Wietze und dem Wietzewasser von der Messstelle W1 untersucht. Dabei wurde direkt nach

dem Zusammenfließen in der Wietze an der Messstelle W1F und an der Stelle W2 Proben sowohl rechts- als auch linksseitig genommen (siehe Abbildung 46 und Daten in der Tabelle 42). Eine Zusammenstellung der gefundenen Konzentrationen an den Stellen W1 und F1 (im Flußgraben) und den rechts- und linksseitigen Stellen in W1F und W2 ist in der Abbildung 11 dargestellt.

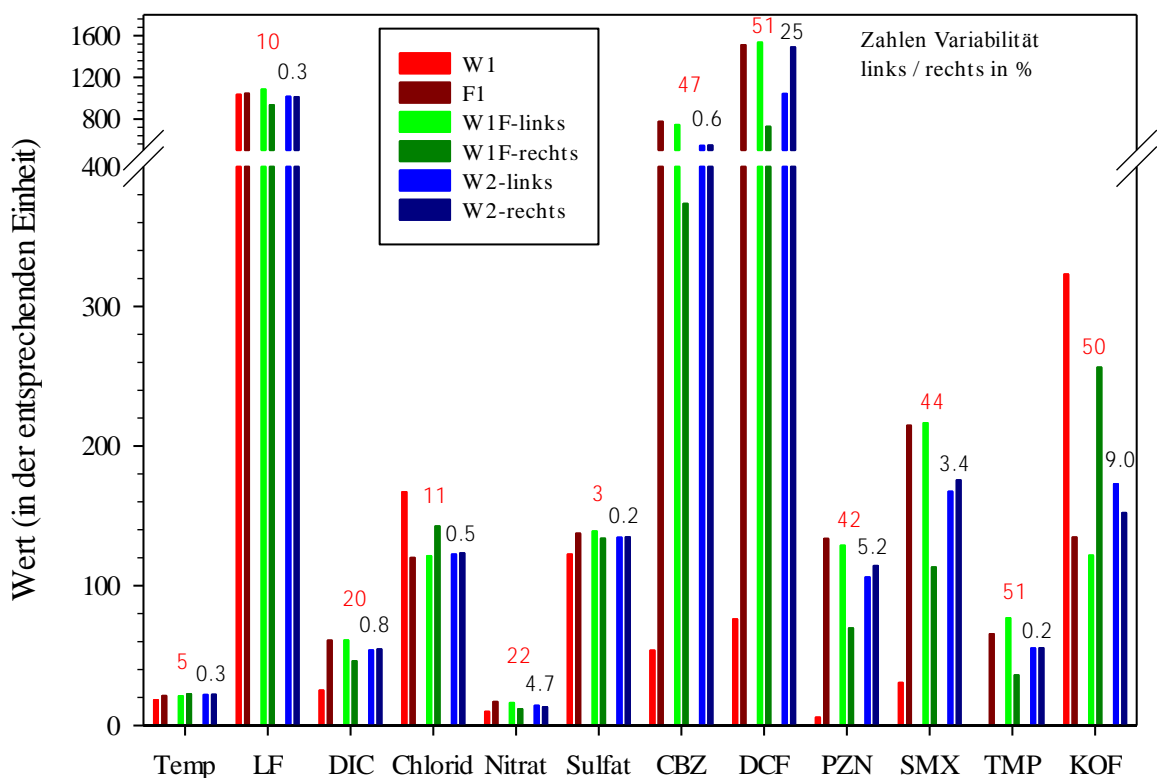


Abbildung 11: Gemessene Temperaturen, Leitfähigkeiten und Konzentrationen der an der Abzisse dargestellten Größen (Einheiten siehe Tabelle 42 im Anhang) an den Messstellen W1, F1, W1F und W2 am 11.6.2018 gemessen mittig oder am linken bzw. rechten Ufer der Oberflächengewässer (genaue Lage der Messstellen sind in der Abbildung 46, die Daten in Tabelle 42 im Anhang zusammengestellt). Die Werte in W1 und F1 wurden in der Mitte, die Werte in der Wietze bei W1F und bei W2 wurden links- und rechtsseitig gemessen. Die roten Zahlen über den Zweiergruppen sind die Standardabweichungen in % der Messungen links / rechts für W1F, die schwarzen Zahlen für die entsprechenden Zweiergruppen für W2.

Als Maß der Variabilität der Konzentrationsdaten (Δc) wird die prozentuale Standardabweichung σ bezogen auf den Mittelwert \bar{c} verwendet, d.h. $\Delta c_i = 100\sigma_i/\bar{c}_i$, berechnet als Mittelwert Δc über alle gemessenen Konzentrationswerte ($N=12$). So ist $\Delta c(W1/F1) = 69\%$, d.h. die Konzentrationen an W1 und F1 unterscheiden sich nach der obigen Definition um 69%. Die Konzentrationen an den beiden Messstellen W1 und F1 führen über die Messstelle W1F zur mittleren Konzentration an W2. Die Variabilität der Konzentrationen links und rechts an der Messstelle W1F ist $\Delta c(W1F \text{ links/rechts}) = 30\%$, an der Stelle W2 ist $\Delta c(W2 \text{ links/rechts}) = 4\%$

(ohne Diclofenac 2 %). Offensichtlich und wie erwartet werden große Differenzen der Konzentrationen links- und rechtsseitig direkt nach dem Zufluss des Flußgrabens in die Wietze an der Position W1F gefunden. Da der Flußgraben auf der linken Seite in die Wietze einfließt, werden an W1F auch geringere (höhere) Konzentrationen entsprechend den geringeren (höheren) Konzentrationen des Flußgrabens relativ zur Stelle W1 gefunden. Diese Konzentrationsdifferenzen sind an der Position W2 weitgehend aufgehoben, es liegt demnach eine praktisch homogene Durchmischung vor. Bemerkenswert ist als Ausnahme die große Abweichung (24 %) für Diclofenac. Die Gründe dieser Abweichung sind jedoch nicht bekannt.

3.3.4 Konzentrationen im Oberflächengewässer

3.3.4.1 Konzentrationen der Pharmazeutika

Konzentrationen in der Wietze und zufließender Gewässer sind in Kampagnen am 26.6.2017, 1.11.2017, 10.1.2018, 13.3.2018 und 28.5.2018 systematisch für die Messstellen von der Quelle W0 über W1, KA, F, W2, B, W3, M, W4, H, W5, W, W6 bis zum Zufluss in die Aller W7 analysiert worden. Alle Daten und eine Beschreibung der Kampagnen sind im Anhang ab dem Abschnitt 5.7 zusammengestellt.

Die pharmazeutischen Verbindungen werden nicht in den quellnahen Proben (W0) und in der als Blindprobe definierten Hintergrundmessstelle (B) gefunden. Geringe Konzentrationen liegen an der Messstelle W1 und W (Einfluss der kleinen Kläranlage Ahlten und Fuhrberg) und im Flußgraben F vor. Völlig unklar und damit bisher ohne Erklärung ist die Quelle der Pharmazeutika im Flußgraben, auffallend sind relativ hohe Konzentrationen an Phenazon.

Die absoluten Konzentrationen für DCF und CBZ liegen im Bereich von 100 - 500 ng/L, in einigen Proben wurden auch Konzentrationen oberhalb von 1000 ng/L gemessen. Die Konzentrationen von SMX liegen im Bereich um 100 ng/L, für Phenazon und Trimethoprim werden grob 20-50 ng/L gemessen.

Allgemein und übereinstimmend wurde entlang des gesamten Flussverlaufs **in der Wietze** (dargestellt in der Abbildung 12) in allen Kampagnen und an allen Messstellen sowohl im Sommer als auch in den Wintermonaten die folgende Reihenfolge der Konzentrationen gefunden:

$$c(\text{Diclofenac}) > c(\text{Carbamazepin}) > c(\text{Sulfamethoxazol}) > c(\text{Phenazon}) \geq c(\text{Trimethoprim})$$

Diese Reihenfolge wird in den Herbst/Wintermonaten ebenfalls im Mühlengraben (Vorfluter Kläranlage Bissendorf) und in der Hengstbeeke (Vorfluter Kläranlage Groß-Burgwedel) wiedergefunden. In den Sommermonaten jedoch liegen aufgrund der photochemischen Reaktion geringe Konzentrationen an Diclofenac vor, z.T. werden höhere Konzentrationen an Carbamazepin gefunden.

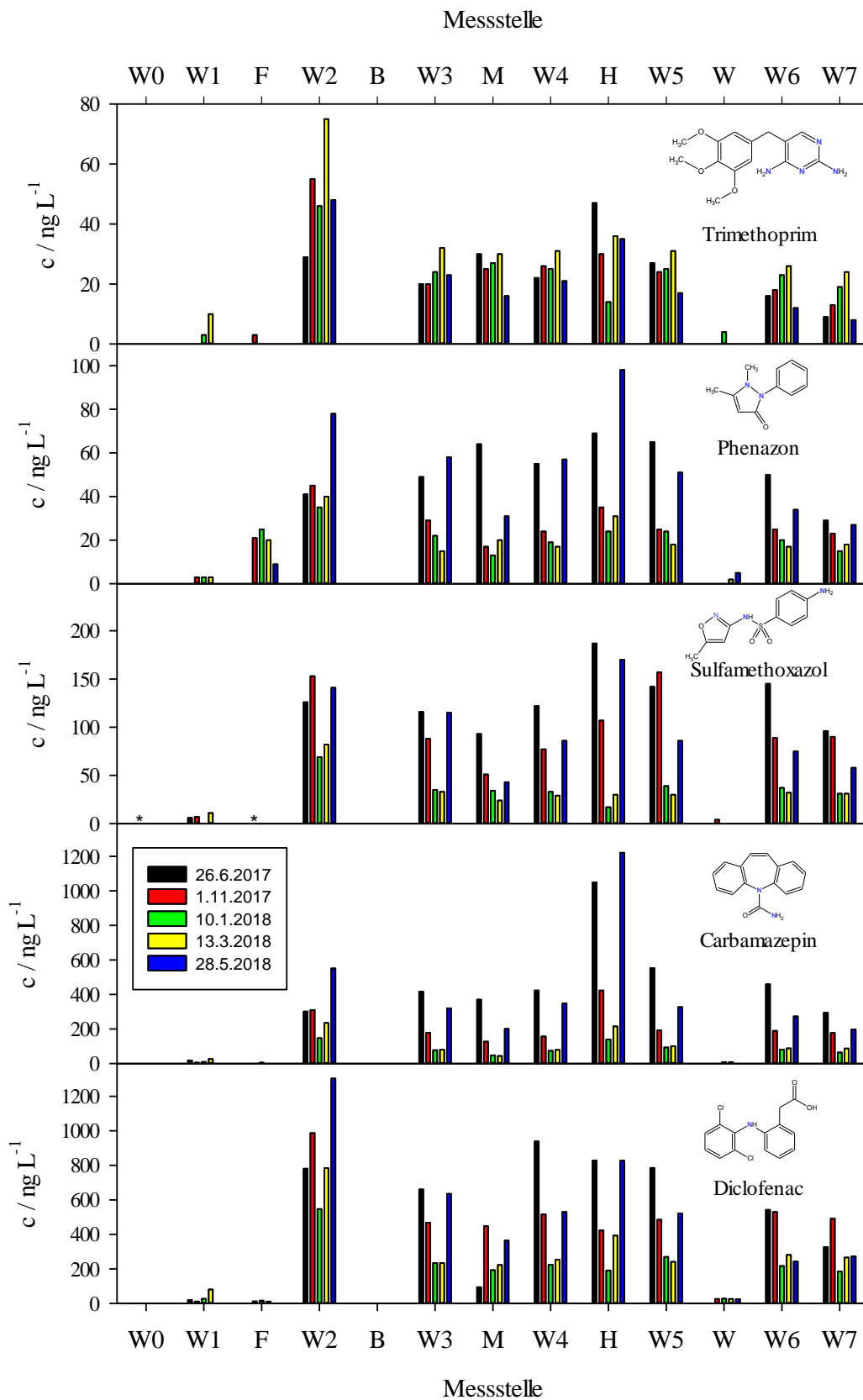


Abbildung 12: Vergleich der Konzentrationen der 5 untersuchten Pharmazeutika in den 5 Hauptkampagnen in allen Oberflächenwasserproben. Die Konzentrationen in der Kläranlage KA wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt, siehe dazu auch Abbildung 7.

Die Quelle der Pharmazeutika ist eindeutig und ausnahmslos dem Ablauf der Kläranlagen zuzuordnen. Diese generelle Aussage kann getroffen werden, auch wenn nicht alle Abläufe der Kläranlagen direkt gemessen wurden. Es sind jedoch in allen Fällen Konzentrationen in den Vorflutern hinter allen Kläranlagen im Einzugsgebiet der Wietze verfügbar. Die minimalen und maximalen Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen aus allen Kampagnen sind in der Tabelle 8, die mittleren Konzentrationen in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 8: Minimale und maximale Konzentrationen der Einzelwerte aus den 5 Kampagnen 2017 und 2018 an den entsprechenden Messstellen. Angegeben sind immer zwei Werte an zwei Messstellen. Der 2. Wert (in Klammern) erfüllt als nächster Wert die entsprechenden Kriterien und dient als Vergleich zum ersten Wert.

Substanz	minimale Konz.				maximale Konz.			
	c / ng L ⁻¹		Stelle		c / ng L ⁻¹		Stelle	
DCF	0	(0)	W0	(B)	1303	(830)	W2	(W4)
CBZ	0	(0)	W0	(B)	1221	(585)	H	(W5)
SMX	0	(0)	W0	(B)	187	(159)	H	(W5)
PZN	0	(0)	W0	(B)	98	(78)	H	(W2)
TMP	0	(0)	W0	(B)	75	(49)	W2	(H)
COF	11	(22)	W0	(W1)	329	(266)	W1	(F1)

Tabelle 9: Mittlere Konzentrationen aus den fünf Kampagnen zwischen dem 26.6.2017 – 28.5.2018. < BG = alle Einzelwerte waren unterhalb der Bestimmungsgrenzen. * = Diese Mittelwerte liegen zwar im Bereich der Nachweisgrenzen, aber unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Messstelle	Mittlere Konzentrationen (N=5) in ng/L zwischen dem 26.6.2017 – 28.5.2018					
	DCF	CBZ	SMX	PNZ	TMP	COF
W0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	20
W1	28	12	5	2*	3*	147
F	8	3*	< BG	15	1*	199
KA	3471	961	397	157	207	44
W2	880	309	114	48	51	128
B	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	123
W3	446	214	77	35	24	97
M	264	158	49	29	26	167
W4	492	216	69	34	25	115
H	532	610	102	51	32	56
W5	460	253	91	37	25	116
W	21	4*	1*	1*	1*	28
W6	363	218	76	29	19	87
W7	308	164	61	22	15	64

3.3.4.2 Konzentrationen von Koffein

Koffein wurde (bis auf geringere Konzentrationen an der quellnahen Stelle W0 in der Edder) in allen Proben im Oberflächengewässer der Wietze auf einem erstaunlich konstanten Konzentrationsniveau im Bereich um 100 ng/L gefunden. Das gefundene Konzentrationsmuster ist unterschiedlich verglichen mit den 5 untersuchten Pharmazeutika.

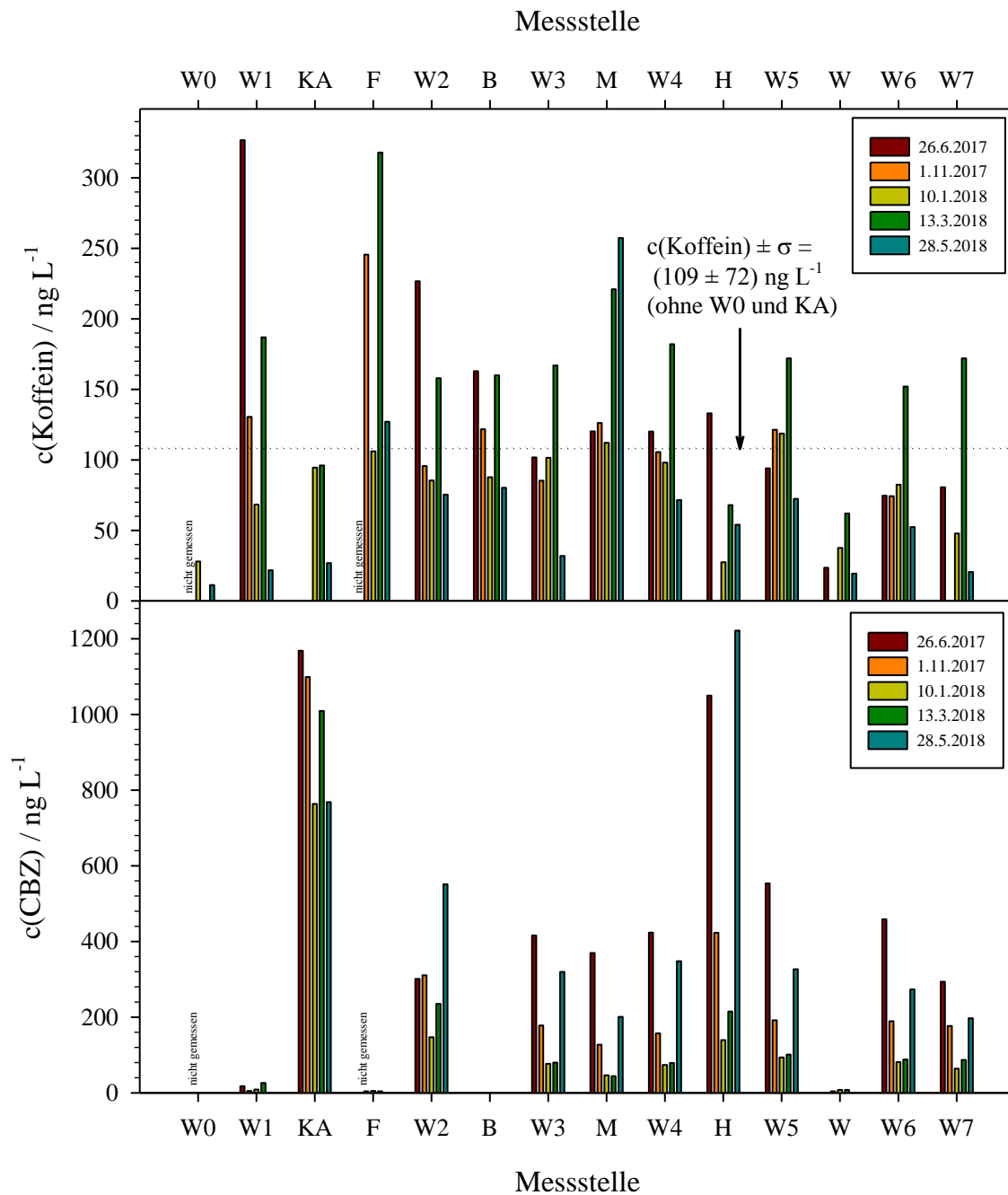


Abbildung 13: Vergleich der Konzentrationen von Koffein (oben) und von Carbamazepin (unten) in allen Oberflächenwasserproben. Am 26.6.2017 wurden sowohl Koffein als auch Carbamazepin an der Stelle W0 und F nicht analysiert.

Die 5 Pharmazeutika werden in hohen Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage KA gefunden, nicht jedoch an Stellen ohne Einfluss der Kläranlagen, d.h. nicht an der quellnahen Stelle W0, nicht (wie erwartet) an der als Blindwert zu Beginn des Projektes definierten Stelle B im Mühlengraben vor der Kläranlage Bissendorf und nur in geringen Konzentrationen an den Messstellen Flußgraben (F), W1 und Wulbeck (W). Im Gegensatz dazu wird Koffein mit geringen Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage KA gefunden (siehe auch Abbildung 7), jedoch mit vergleichbar hohen Konzentrationen wie in der Wietze an der Blindstelle B, im Flußgraben F und in jedoch geringeren Konzentrationen in der Wulbeck W. Koffein wird demnach häufiger detektiert als die Pharmazeutika.

Der Vergleich der Konzentrationen von Koffein mit Carbamazepin als typischen Vertreter der Pharmazeutika in allen Oberflächenwasserproben ist in der Abbildung 13 dargestellt.

Als eine weitere, mögliche Quelle des Koffeins wurde eine Grundwasserprobe untersucht (siehe Abschnitt 2.5). In dieser Probe wurden jedoch keine der pharmazeutischen Verbindungen oberhalb der Bestimmungsgrenzen und auch kein Koffein gefunden.

Aus diesen Ergebnissen musste geschlossen werden, dass Koffein nicht nur *nicht* als Referenzverbindung für einen Eintrag der Pharmazeutika in das Oberflächengewässer Wietze geeignet ist, sondern dass für Koffein eine mindestens in Teilen andere und zusätzliche Quelle vorliegt. Aufgrund der recht homogenen Verteilung im gesamten Untersuchungsgebiet erschien eine bedeutsame Quelle die nasse Deposition, die in diversen Regenproben untersucht wurde.

3.3.5 Konzentrationen der Pharmazeutika und von Koffein im Regen

Im Anhang in der Tabelle 38 sind die Ergebnisse der Analysen aller untersuchten Regenproben zusammengefasst und in der Abbildung 14 dargestellt. In allen Regenproben wurden alle pharmazeutischen Verbindungen mit $c < BG$ gefunden. Dagegen wurde in allen Regenproben Koffein in Konzentrationen im Bereich von 50 ng/L analysiert (siehe Abbildung 14).

Es scheinen höhere Konzentrationen an Koffein im städtischen Bereich vorzuliegen, dies müsste jedoch über mehr Proben näher untersucht werden. Die gemessenen Konzentrationen liegen eindeutig weit oberhalb der Blindwerte im Labor (siehe Daten im Anhang in der Tabelle 19). Eine Messung in Langenhagen zwischen dem 11.6.2019 – 26.6.2018 mit drei konsekutiven Proben zeigt die Charakteristik einer typischen Auswaschung aus der Gasphase bei langanhaltendem Regen (Abbildung 15, siehe auch [52]). Details der Messungen sind in [11] dargestellt. Der Eintragspfad des Koffeins und in welcher Phase das Koffein vorliegt (Gasphase oder adsorbiert auf Partikeln) ist jedoch nicht bekannt und wurde bisher auch nicht weiter untersucht.

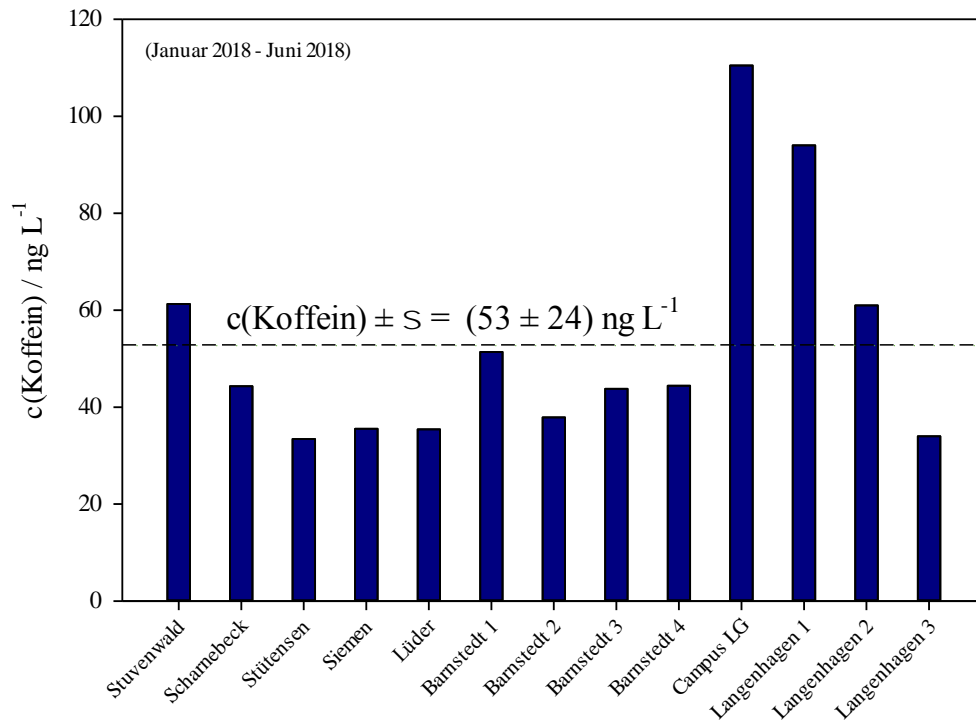


Abbildung 14: Konzentrationen des Koffeins in den Regenproben im Januar – Juni 2018. Messorte sind in der Abbildung 48, Daten in der Tabelle 38 zusammengestellt.

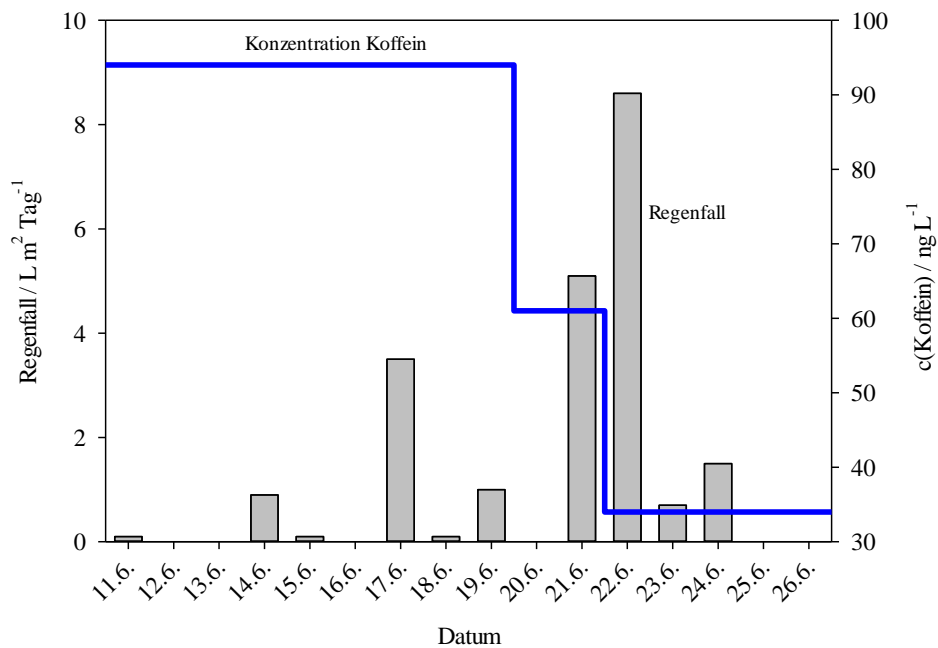


Abbildung 15: Konzentrationen des Koffeins in den Regenproben im Juni 2018 in Langenhagen.

3.3.6 Abschätzung der Genauigkeit der Konzentrationen

Fehler der Konzentrationen aller Verbindungen in Proben aus dem Oberflächengewässer der Wietze, berechnet aus Mehrfachproben über das gesamte Verfahren, liegen im Bereich von 10-30 % (Daten vom 26.6.2017), entsprechende Fehler der Konzentrationen im Ablauf der KA liegen in einer vergleichbaren Größenordnung (Daten vom 1.11.2017, Tabelle 34). Fehler in den Regenproben für Koffein waren erstaunlich gering und kleiner 10% (siehe Tabelle 38 im Anhang). Die abgeschätzten Fehler liegen damit in ähnlichen Größenordnungen wie z.B. berichtet in der DIN zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln aus wässrigen Proben über LC-MSMS [53] (dort 20-30 %).

3.4 Frachten

Die Frachten für alle Probestellen an der Wietze und der KA sind für die Summe der pharmazeutischen Verbindungen in Tabelle 10, für das Koffein in Tabelle 11 und (zum Vergleich) für die Anionen in Tabelle 12 zusammengefasst. Wie schon im Abschnitt 3.3.1 im Detail diskutiert sind zwar die Konzentrationen im Sommer höher, die Frachten für die Pharmazeutika im Sommer jedoch grob einen Faktor zwei geringer verglichen mit den Wintermonaten. Diese Differenzen sind für Koffein und für die Anionen sogar noch wesentlich ausgeprägter.

Tabelle 10: Aus den Konzentrationen (Daten im Anhang im Abschnitt 5.7) und den Volumenströmen (gemessene Werte an den Pegeln und aus dem Modell berechnet, siehe Tabelle 25) berechnete Frachten der Summe Konzentrationen von CBZ, DCF, PNZ, SMX und TMP in der Wietze an den Messstellen W1 – W7. Die Fracht wird zu grob 80% durch Carbamazepin (CBZ) und Diclofenac (DCF) bestimmt.

Datum \ Messstelle	26.06. 2017	01.11. 2017	10.01. 2018	13.03. 2018	28.05. 2018
	Fracht g/Tag				
W1 (vor der KA)	1	1	4	9	0
KA	84	136	139	95	58
W2 (nach der KA)	52	100	114	108	53
W3 (vor Mühlengraben)	63	83	80	61	30
W4 (vor Hengstbeeke)	89	110	92	82	36
W5 (Pegel Meitze)	94	144	127	103	35
W6 (Pegel Wieckenberg)	50	168	130	119	28
W7 (Zufluss Aller)	51	174	136	118	29

Tabelle 11: Aus den Konzentrationen (Daten im Anhang im Abschnitt 5.7) und den Volumenströmen (gemessene Werte an den Pegeln und aus dem Modell berechnet, siehe Tabelle 25) berechnete Frachten vom Koffein in der Wietze an den Messstellen W1 – W7.

Datum \ Messstelle	26.06. 2017	01.11. 2017	10.01. 2018	13.03. 2018	28.05. 2018
	Fracht g/Tag				
W1 (vor der KA)	11	7	8	11	0
KA	1	0	3	1	0
W2 (nach der KA)	10	7	13	12	2
W3 (vor Mühlengraben)	5	10	22	22	1
W4 (vor Hengstbeeke)	7	16	30	30	2
W5 (Pegel Meitze)	6	21	36	35	2
W6 (Pegel Wieckenberg)	3	16	31	34	2
W7 (Zufluss Aller)	6	13	22	40	1

Tabelle 12: Aus den Konzentrationen (Daten im Anhang im Abschnitt 5.7) und den Volumenströmen (gemessene Werte an den Pegeln und aus dem Modell berechnet, siehe Tabelle 25) berechnete Frachten der Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat in der Wietze am Pegel Wieckenberg in kg/Tag.

Datum \ Anion	26.06. 2017	01.11. 2017	10.01. 2018	13.03. 2018	28.05. 2018
	Fracht kg/Tag am Pegel Wieckenberg				
Chlorid	3501	14151	21307	18642	3662
Nitrat	381	2939	4313	3321	445
Sulfat	4445	18371	28799	17838	4935

3.5 Modellierte Konzentrationen und Gesamtbeurteilung

Mit dem im Anhang im Kapitel 5.5.4 dargestellten einfachen Modell zur Massenbilanz in einzelnen Abschnitten in der Wietze wurden die Konzentrationen in der Wietze von der Quelle bis zur Mündung berechnet. Ein Vergleich der erhaltenen Daten für Trimethoprim ist in der Abbildung 16 dargestellt, für alle anderen Verbindungen sind die Ergebnisse im Anhang im Kapitel 5.7 in der Abbildung 33 - Abbildung 37 zusammengefasst.

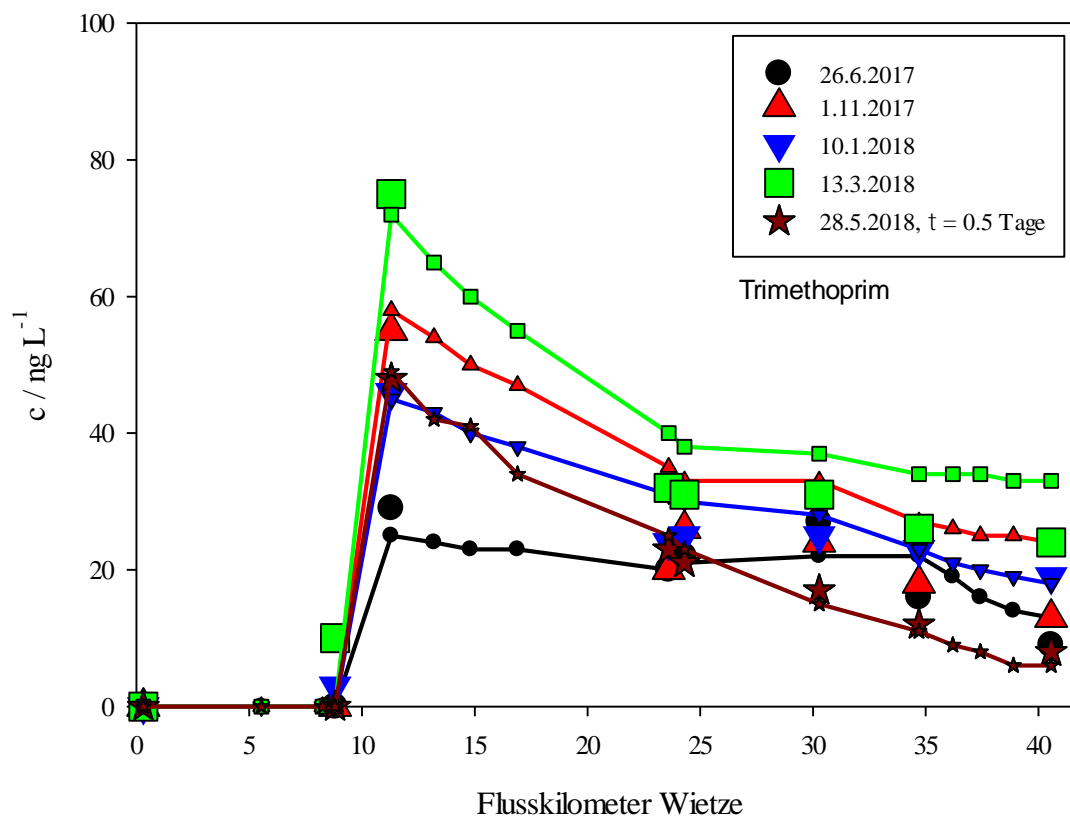


Abbildung 16: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Trimethoprim im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen. Für den 28.5.2018 musste ein zusätzlicher Verlustpfad im Bereich einer Lebensdauer von 0.5 Tagen verwendet werden. Der beträchtliche Verlust an diesem Tag könnte z.B. auf Versickerungsverluste oder Wasserentnahmen beruhen und wurde auch für andere Parameter gefunden. Der tatsächliche Grund des Verlustes ist jedoch nicht bekannt.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Konzentrationen ist, nicht überraschend, vergleichbar mit den Fehlern der Konzentrationen selbst (siehe Kapitel 3.3.6), d.h. im Bereich um 10-30%. Wie im Anhang näher diskutiert (Kapitel 5.6.5 und Kapitel 5.6.6) musste für Trimethoprim (wie für Diclofenac, siehe Abbildung 34) für die Messung am 28.5.2018 ein zusätzlicher Abbau mit einer Lebensdauer von 0.5 Tagen eingesetzt werden. Der Grund für einen Abbau von Trimethoprim ist unbekannt, nach den Ergebnissen zur Adsorption bzw. zum Photoabbau sollte Trimethoprim auch im Sommer in der Wietze stabil sein.

Ein Vergleich beispielhafter in der Literatur berichteter maximaler Konzentrationen mit den in diesem Projekt gefundenen maximalen Konzentrationen ist in der Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Vergleich der in diesem Projekt ermittelten *maximalen* Konzentrationen mit beispielhaften, berichteten *maximalen* Konzentrationen aus Deutschland, Österreich und der Schweiz. CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. - = keine Angabe bzw. nicht gemessen.

Herkunft	CBZ	DCF	SMX	PNZ	TMP	COF
Wietze c_{\max} in ng/L (dieses Projekt, 2017 - 2018)						
Fließgewässer	1221	1303	187	98	75	329
KA Ablauf	1168	4345	549	185	348	96
Niedersachsen c_{\max} in ng/L (2010 – 2011) [54]						
Fließgewässer	460	1400	350	-	-	-
Schleswig-Holstein c_{\max} in ng/L (2010 – 2016) [55]						
Fließgewässer	1500	590	110	47	200	730
Mecklenburg-Vorpommern c_{\max} in ng/L (2010 – 2013) [56]						
Fließgewässer	866	< BG	39	116	-	-
Hessen c_{\max} in ng/L (2015) [57]						
Fließgewässer	920	3000	730	3300	200	-
Sachsen c_{\max} in ng/L (ohne Elbe, 2004) [58]						
Fließgewässer	970	570	-	-	-	170
Elbe c_{\max} in ng/L (Sachsen, 2004) [58]						
Fließgewässer	560	100	-	-	-	150
Rhein c_{\max} in ng/L (2006) [59]						
Fließgewässer	510	360	110	-	-	-
Österreich c_{\max} in ng/L (2010 - 2013) [60]						
Fließgewässer	231	200	8,7	< BG	< BG	96
KA Ablauf	1619	2300	109	80	330	518
Schweiz c in ng/L (Stand 2010, 90% Perzentil) [61]						
Fließgewässer	43	150	59	-	36	-
KA Ablauf	790	1170	427	-	163	-

Qualitätsziele sind in der ETOX Datenbank (Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele) vom Umweltbundesamt zusammengestellt [62]. Für Humanarzneimittel gibt es bisher jedoch keine rechtsverbindlichen Umweltqualitätsnomen (UQN, JD-UQN = Jahresdurchschnitt) in der Oberflächengewässerverordnung und bestehende Werte sowohl auf europäischer als auch auf nationaler Ebene sind Vorschläge. In [63] sind Vorschläge für Carbamazepin (JD-UQN = 500 ng/L), für Diclofenac (JD-UQN = 50 ng/L) und für Sulfamethoxazol (JD-UQN = 600 ng/L) diskutiert, dort und in [62] auch Vergleich mit weiteren Grenzwerten. Mit den Werten in der Tabelle 9 wird für Carbamazepin der JD-UQN an einigen Stellen, für Diclofenac an allen Stellen und für Sulfamethoxazol an keiner Stelle in der Wietze hinter der KA überschritten.

3.6 Begleitende biologische Untersuchungen und Makrozoobenthos

Parallel zu den hier vorgestellten Messungen wurden vom NLWKN biologische Untersuchungen zum Einfluss des Ablaufs von Kläranlagen auf das Oberflächengewässer der Wietze in Auftrag gegeben und begleitet. Die Arbeiten wurden vom Institut Dr. Nowak (Ottersberg) auch im Untersuchungs-jahr 2018 an der Wietze durchgeführt [125]. Die Allgemeinen Chemisch-Physikalischen Parametern (ACP), die Makrozoobenthosbesiedlung und die allgemeine biologische Beurteilung wurden für die Wietze (nahe Pegel Meitze und im Unterlauf vor der Mündung), im Johannisgraben und im Flussgraben aufgenommen. Daten zu den ACP sind in der Tabelle 46 – Tabelle 49 dargestellt, die biologischen Beurteilungen zur Makrozoobenthosbesiedlung sind in der Tabelle 50 und die Taxaliste des Makrozoobenthos in der Tabelle 51 zusammengestellt. Im Johannisgraben zeigen die Indexwerte des Saprobienindex einen deutlichen Unterschied zwischen den Messstellen vor und nach dem Zufluss der Kläranlage, der sich am ehesten mit Belastungen aus der Kläranlage begründen lässt. An der Messstelle nahe dem Pegel Meitze wurde eine geringe Artendiversität gefunden, an Messstellen in der Wietze ober- und unterhalb des Zuflusses des Flussgrabens (Einfluss der größten Kläranlage im Wietzegebiet) wird im Frühjahr ein mäßiges ökologisches Potenzial, während des Herbstaspektes dagegen ein schlechtes ökologisches Potenzial beider Messstellen gefunden.

Diese biologischen Beurteilungen decken sich mindestens qualitativ mit den gefundenen z. T. hohen Konzentrationen der Pharmazeutika in der Wietze und den Zuflüssen.

Danksagung

Das Projekt wurde vom NLWKN begleitet und wir danken Herrn Dr. Mario Schaffer (Betriebsstelle Hildesheim) für die Betreuung und Diskussion. Untersuchungen zu den Konzentrationen in der wässrigen Phase und der Schwebstoffphase erfolgten von Daniel Lipan und Alexander Beier in Ihren Bachelorarbeiten. Der photochemische Abbau von Sulfamethoxazol wurde von Isla Hodgkinson, Quellen und Senken unter besonderer Beachtung des Koffeins von Jann Gerrit Müller und Zusatzexperimente zur Homogenität der Proben und zu den Verdünnungen in der Wietze von Vincent Koonert in weiteren Bachelorarbeiten durchgeführt. Die Hydrolyeexperimente erfolgten von Frau Ekua Semuah Odoom im Rahmen eines IAESTE-Stipendiums (DE-2017-1243-1). Für die Möglichkeit der Elementaranalysen am Institut für Ökologie durch Frau Susanne Wedi-Pumpe sei gedankt, ebenso wie die Bereitstellung von Regenproben durch Frau Dr. Anne-Kathrin Siemers vom NLWKN, Betriebsstelle Lüneburg. Daten zum Pegel Wieckenberg wurden freundlicherweise von Herrn Ulrich Neubauer (NLWKN, Betriebsstelle Verden), Daten zum Pegel Meitze von Frau Susanne Aurich (NLWKN, Betriebsstelle Hildesheim), Daten zur Kläranlage KA von Herrn Christoph Kormann (Leitung Kläranlage) und zur Kläranlage Großburgwedel von Herrn Jens Kalmbach (Stadt Burgwedel) erhalten. Von Frau Maria-Theresia Schepers (enercity, Stadtwerke Hannover AG) wurde eine Grundwasserprobe nahe der Wietze zur Verfügung gestellt.

4 Literatur

- [1] **W.-U. Palm, J. Schneider, R. Chudaska, D. Steffen.** *Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern unter besonderer Betrachtung der Wietze.* Leuphana Universität Lüneburg und Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Lüneburg und Hildesheim, Oktober 2016.
- [2] **B. Hensen, W.-U. Palm, C. Hillebrecht, D. Steffen.** *Konzentration von vasodilatierenden Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern.* Leuphana Universität Lüneburg und Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Lüneburg und Hildesheim, Februar 2015.
- [3] SciFinder, version 2016, Chemical Abstracts Service: Columbus, OH. *Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (1994-2016 ACD/Labs) (Letzter Zugriff 12.11.2016).*
- [4] **A. Paschke, J. Brümmer, G. Schüürmann.** Silicone rod extraction of pharmaceuticals from water. *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1417–1421.
- [5] **S. Perez, P. Eichhorn, D. S. Aga.** Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environ. Tox. Chem.* 24 (2005) 1361–1367.
- [6] **EPA. EPI-SUITE, Version 4.11 (November 2012).** Environmental Protection Agency, Washington, 2012.
- [7] **M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, F. Ventura.** Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol.* 42 (2008) 6809–6816.
- [8] **T. Hanai, R. Miyazaki, A. Koseki, T. Kinoshita.** Computational Chemical Analysis of the Retention of Acidic Drugs on a Pentyl-Bonded Silica Gel in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Chrom. Sci.* 42 (2004) 354 – 360.
- [9] **H. Stamm.** Notiz über die Protonierung von Coffein. *Liebigs Ann. Chem.* 731, 174-175 (1970) 731 (1970) 174 – 175.
- [10] **D. Lipan.** *Methode zur Simultanbestimmung ausgewählter Arzneimittelrückstände in Oberflächengewässern via LC-MS/MS.* Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 2017.
- [11] **J. G. Müller.** *Die Relevanz von Koffein als Tracer in der Untersuchung pharmazeutischer Verbindungen in natürlichen Gewässern, speziell im Einzugsgebiet der Wietze.* Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 2018.
- [12] **A. K. Siemers, J. S. Mänz, W.-U. Palm, W. K. L. Ruck.** Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere* 122 (2015) 105–114.
- [13] **A. K. Siemers, W.-U. Palm, C. Faubel, J. S. Mänz, D. Steffen, W. K. L. Ruck.** Sources of nitrogen heterocyclic PAHs (N-HETs) along a riverine course. *Sci. Total Environ.* 590-591 (2016) 69–79.
- [14] **M. J. Gomez, M. Petrovic, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo.** Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *J. Chrom. A* 1114 (2006) 224 – 233.

- [15] **M. J. Hilton, K. V. Thomas.** Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1015 (2003) 129 – 141.
- [16] **Z. Zhang, J. Zhou.** Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1154 (2007) 205 – 213.
- [17] **M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo.** Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70 (2006) 678 – 690.
- [18] **S. Matongo, G. Birungi, B. Moodley, P. Ndungu.** Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environ. Sci. Poll. Res. Int.* 22 (2015) 10298–10308.
- [19] **B. Hensen, C. Faubel, W.-U. Palm, D. Steffen.** Vasodilatierende Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern. In M. Porth, H. Schüttrumpf (Eds.), *Wasser, Energie und Umwelt: Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I*, S. 208–215. Springer, Wiesbaden, 2017.
- [20] **A.-K. Amsel.** *Zum Konzentrationsverlauf des Herbizids Metamitron und seines Metaboliten Desaminometamitron im Flusssystem der Fuhse analysiert über LC-MS-MS.* Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 2016.
- [21] **M.-T. Schepers.** *Persönliche Mitteilung. Treffen AG Gewässermonitoring Wietze, Wasserwerk Elze-Berkhof.* enercity, Stadtwerke Hannover AG, Abteilung Wassergewinnung, Wasserwerkstrasse 33, 30900 Wedemark, 9.6.2017.
- [22] **C. Kormann.** *Persönliche Mitteilung per E-Mail zu Volumenströmen im Ablauf der Kläranlage und zum Niederschlag in Langenhagen.* Stadt Langenhagen, Eigenbetrieb Stadtentwässerung, An der Neuen Bult 90, 30853 Langenhagen, 29.11.2017.
- [23] **J. Kalmbach.** *Persönliche Mitteilung per E-Mail zu Volumenströmen im Ablauf der Kläranlagen Fuhrberg und Großburgwedel.* Stadt Burgwedel, Klärwerk Großburgwedel, 18.7.2017.
- [24] **A. Fella.** *Persönliche Mitteilung per E-Mail. Daten zur Kläranlage Bissendorf werden von der Gemeinde Wedemark nicht weitergegeben.* Gemeinde Wedemark, Team Abwasser, Fritz-Sennheiser-Platz 1, 30900 Wedemark, 28.9.2017.
- [25] **U. Neubauer.** *Persönliche Mitteilungen zu Daten (Geschwindigkeiten, Volumenströme, Breiten, Tiefen) des Pegels Wieckenberg (Wietze).* NLWKN - Betriebsstelle Verden, 06.12.2017.
- [26] **Datenbank Cadenza.** *Niedersächsische Landesdatenbank für wasserwirtschaftliche Daten, <http://www.wasserdaten.niedersachsen.de/cadanza/> (Letzter Zugriff 4. 12. 2017).* Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim, 2017.
- [27] **M.-T. Schepers.** *Persönliche Mitteilung per Mail.* enercity, Stadtwerke Hannover AG, Abteilung Wassergewinnung, 9.7.2018.
- [28] **A. Beier.** *Adsorption ausgewählter Pharmazeutika an Schwebstoff aus Oberflächengewässer.* Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 2017.
- [29] **R. Andreozzi, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio.** Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.* 36 (2002) 2869 – 2877.

- [30] **I. M. Hodgkinson.** *Research of the photochemical degradation of sulfamethoxazole under acidic and alkaline conditions as well as in river water.* Bachelor Thesis, Leuphana University, Lüneburg, 2017.
- [31] **W.-U. Palm.** Oxygen dependence in the photoreaction of the pesticide metamitron. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 347 (2017) 138–145.
- [32] **W.-U. Palm, A.-K. Siemers, K. Kümmerer.** *Abschlussbericht zum Projekt: "Quellen und photochemische Senken von Metamitron im Oberflächengewässer der Fuhse".* Leuphana Universität, Lüneburg, 8.8.2017, in der Revision vom 29.10.2017.
- [33] **T. A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerza, T. Knacker, H. Siegrist, A. Joss.** A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* 38 (2004) 4075–4084.
- [34] **M.-F. Morissette, S. V. Duy, H. P. H. Arp, S. Sauve.** Sorption and desorption of diverse contaminants of varying polarity in wastewater sludge with and without alum. *Environ. Sci. Proc. Impacts* 17 (2015) 674–682.
- [35] **B. Kuhlmann, C. Skark, N. Zullei-Seibert.** *Definition und Bewertung von trinkwasserrelevanten Chemikalien im Rahmen der REACH Verordnung und Empfehlungen zum Screening nach potentiell kritischen Substanzen (Im Auftrag des Umweltbundesamtes).* Institut für Wasserforschung GmbH (Zum Kellerbach 46, D-58239 Schwerte), Juli 2010.
- [36] **Stockholm Convention.** *Annex D (Information requirements and screening criteria) of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009 (Text and Annexes).* <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2009.En.pdf>, Abgerufen am 12.11.2017.
- [37] **Amtsblatt der Europäischen Union.** *Kriterien für die Identifizierung persistenter, bioakkumulierbarer und toxischer Stoffe und sehr persistenter und sehr bioakkumulierbarer Stoffe (Anhang XIII).* L 69/9, VERORDNUNG (EU) Nr. 253/2011 DER KOMMISSION vom 15. März 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XIII., 16.3.2011.
- [38] **R. G. Zepp, D. M. Cline.** Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 11 (1977) 359–366.
- [39] **C. Tixier, H. P. Singer, S. Canonica, S. R. Müller.** Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3482–3489.
- [40] **H. Schwander, P. Koepke, A. Ruggaber, T. Nakajima, A. Kaifel, A. Oppenrieder.** System for Transfer of Atmospheric Radiation (STARsci Version 2.1), August 2003.
- [41] **C. A. Gueymard.** SMARTS (Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine). <http://www.nrel.gov/rredc/smarts/SMARTS> code version 2.9.5 for Windows, August 2006.
- [42] **Deutscher Wetterdienst.** *CDC FTP-Server Messwerte. Stündliche Mittelwerte in den Unterverzeichnissen: air_temperature, cloudiness, precipitation, pressure, solar, wind.* Deutscher Wetterdienst, ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/observations_germany/climate/hourly Link zum FTP-Server (letzter Zugriff 5. August 2018), Offenbach, August 2018.
- [43] **M. Radke, H. Ulrich, C. Wurm, U. Kunkel.** Dynamics and attenuation of acidic pharmaceuticals along a river stretch. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2968–2974.

- [44] **Sachverständigenrat für Umweltfragen, SRU.** *Arzneimittel in der Umwelt, Stellungnahme Nr. 12.* Veröffentlichung über das Internet, Berlin, 2007.
- [45] **A. Bergmann, R. Fohrmann, F.-A. Weber.** *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Texte 66/2011 (Forschungskennzahl 360 14 013, UBA-FB 001525).* Umweltbundesamt, Berlin, 2011.
- [46] **M. Baumann, K. Weiß, W. Schüssler, W. Kopf, D. Maletzki, C. Polleichtner, D. Schudoma.** Zur Sonderstellung von Antibiotika bei der Gewässerbelastung durch Arzneimittel. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 22 (2016) 97–101.
- [47] **Anonym.** *EQS Datasheet, Environmental Quality Standard Diclofenac (Draft, Version 2).* Umweltbundesamt, Berlin, 2014.
- [48] **P. A. Masters, T. A. O’Byryan, J. Zurlo, D. Q. Miller, N. Joshi.** Trimethoprim-Sulfamethoxazole Revisited. *Arch. Int. Med.* 163 (2003) 402–410.
- [49] **B. B. Fredholm, K. Bättig, J. Holmen, A. Nehlig, E. E. Zwartau.** Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. *Pharmacol. Rev.* 51 (1999) 83 – 133.
- [50] **M. Arnaud.** Metabolism of caffeine and other components of coffee. In S. Garattini (Ed.), *Caffeine, Coffee, and Health*, chapter 3, S. 43–95. Raven Press, Ltd., New York, 1993.
- [51] **S. Scharf, O. Gans, R. Sattelberger, G. Lorbeer.** *Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (BE-201).* Umweltbundesamt Österreich, Wien, 2002.
- [52] **W.-U. Palm, J.-G. Müller, V. Koonert, D. Lipan, O. Olsson.** *Caffeine revisited - an overrated tracer for pharmaceuticals in surface water.* Posterpräsentation auf der Tagung "Umwelt 2018", 09. - 12. September 2018 in Münster.
- [53] **R. Reupert, J. Kurz (Obmänner).** *Validierungsdokument zu DIN 38407-36 "Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und von anderen organischen Stoffen in Wasser durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Direktinjektion (F 36)".* DIN, NA 119-01-03-02-16 AK "LC-MS/MS-Verfahren", 12. März 2014.
- [54] **A.-K. Girbig, D. Steffen.** *Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf bestimmte Humanarzneimittel (Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol).* Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim, September 2013.
- [55] **M. Jarosch, M. Brunke, (Ansprechpartner).** *Bericht zur chemischen Situation der Fließgewässer und Seen in Schleswig-Holstein.* Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein, Abteilung Gewässer, Flintbek, 2018.
- [56] **A. Bachor, M. Junge, G. Lemke, B. Schwerdtfeger, S. Prange, J. Evert, E. Kohlhas.** *Das Landesmessnetz zur Güteüberwachung des Grundwassers in Mecklenburg-Vorpommern - Untersuchungsergebnisse 2007-2013 und Bewertung des chemischen Zustandes.* Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Güstrow, 2015.
- [57] **Anonym.** *Arzneimittel (AM) in hessischen Oberflächengewässern 2015.* Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden, 2015.
- [58] **Engelmann, Rohde, Ziegler.** *Arzneimittelwirkstoffe in Abwassereinleitungen und Gewässern in Sachsen.* Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden, Dezember 2005.
- [59] **Anonym.** *Auswertungsbericht Humanarzneimittel (IKSR Bericht Nr. 182).* Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), Koblenz, 2010.

- [60] **C. Hartmann.** *Arzneimittelrückstände in der Umwelt, REPORT REP-0573.* Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich, Wien, 2016.
- [61] **C. W. Götz, R. Kase, J. Hollender.** *Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU.* Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung & Gewässerschutz (Eawag), Dübendorf, Juli 2011.
- [62] **D. Schudoma (Bearbeitung).** *ETOX: Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele - Informationen zu ETOX. (letzter Zugriff auf die Datenbank <https://webetox.uba.de/webETOX/index.do> am 27.2. 2019).* Umweltbundesamt, Berlin, 25.4.2008.
- [63] **F. Vietoris (Leitung).** *Mikroschadstoffe in Gewässern.* Ständiger Ausschuss "Oberirdische Gewässer und Küstengewässer" (LAWA-AO), Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Stuttgart, Januar 2016.
- [64] **G. Schmitt, M. Herbold.** *DIN Test. Auswertung der Kalibrationsgraden nach DIN 32645. Excel Version 2003DE.* Institut für Rechtsmedizin und Verkehrsmedizin, Heidelberg, 21.4.2003.
- [65] **A.-K. Siemers.** *Polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen in niedersächsischen Fließgewässern und Sedimenten.* Diplomarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 2010.
- [66] **A. Karnjanapiboonwong, A. N. Morse, J. D. Maul, T. A. Anderson.** Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil. *J. Soils Sedi.* 10 (2010) 1300–1307.
- [67] **A. Göbel, A. Thomsen, C. S. Mc Ardell, A. Joss, W. Giger.** Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3981–3989.
- [68] **J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barcelo.** Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43 (2009) 831–841.
- [69] **V. Burke, S. Treumann, U. Duennbier, J. Greskowiak, G. Massmann.** Sorption behavior of 20 wastewater originated micropollutants in groundwater - Column experiments with pharmaceutical residues and industrial agents. *J. Contam. Hydrol.* 154 (2013) 29–41.
- [70] **S. W. Karickhoff.** Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10 (1981) 833–846.
- [71] **C. Ort.** *Assessing wastewater dilution in small rivers with high resolution conductivity probes.* 11th International Conference on Urban Drainage, 31 August - 5 September, Edinburgh, Scotland, UK, 2008.
- [72] **V. D. Keller, R. J. Williams, C. Lofthouse, A. C. Johnson.** Worldwide estimation of river concentrations of any chemical originating from sewage-treatment plants using dilution factors. *Environ. Tox. Chem.* 33 (2014) 447–452.
- [73] **P. H. Sherrod.** *Nonlinear Regression and Curve Fitting Program NLREG, Version 6.5 (advanced).* 6430 Annandale Cove, Brentwood, TN 37027-6313, USA, 2013.
- [74] **M. C. Ricci, R. F. Cross.** Capillary electrophoresis separation of sulphonamides and dihydrofolate reductase inhibitors. *J. Microcolumn Sep.* 5 (1993) 207–215.
- [75] **J. C. Carlson, M. I. Stefan, J. M. Parnis, C. D. Metcalfe.** Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Res.* 84 (2015) 350 – 361.

- [76] **A. L. Boreen, W. A. Arnold, K. McNeill.** Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3933–3940.
- [77] **S. Sanli, Y. Altun, N. Sanli, G. Alsancak, J. L. Beltran.** Solvent effects on pKa values of some substituted sulfonamides in acetonitrile/water binary mixtures by the uv-spectroscopy method. *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 3014–3021.
- [78] **Z. Qiang, C. Adams.** Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water Res.* 38 (2004) 2874 – 2890.
- [79] **C.-E. Lin, W.-C. Lin, Y.-C. Chen, S.-W. Wang.** Migration behavior and selectivity of sulfonamides in capillary electrophoresis. *J. Chrom. A* 792 (1997) 37 – 47.
- [80] **A. Momberg, M. E. Carrera, D. von Baer, C. Bruhn, M. R. Smyth.** The oxidative voltammetric behaviour of some sulphonamides at the glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta* 159 (1984) 119 – 127.
- [81] **B. C. Rudi, B. Z. Senkowski.** Sulfamethoxazole. In K. Florey (Ed.), *Analytical Profiles of Drug Substances (Vol. 2)*, S. 467 – 486. Academic Press, New York, 1973.
- [82] **F. Bonvin, J. Omlin, R. Rutler, W. B. Schweizer, P. J. Alaimo, T. J. Strathmann, K. McNeill, T. Kohn.** Direct Photolysis of Human Metabolites of the Antibiotic Sulfamethoxazole: Evidence for Abiotic Back-Transformation. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 6746–6755.
- [83] **W. Szczepaniak, A. Szymanski.** Relationship between hydrophobic properties of amphoteric sulfonamides and their retention in micellar reversed phase liquid chromatography. *J. Liq. Chrom. Technol.* 23 (2000) 1217–1231.
- [84] **W. Zhou, D. E. Moore.** Photochemical decomposition of sulfamethoxazole. *Int. J. Pharma.* 110 (1994) 55–63.
- [85] **M. W. Lam, S. A. Mabury.** Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aqua. Sci* 67 (2005) 177–188.
- [86] **A. G. Trovo, R. F. P. Nogueira, A. Agueera, C. Sirtori, A. R. Fernandez-Alba.** Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 77 (2009) 77 (2009) 1292–1298.
- [87] **M. W. Lam, C. J. Young, R. A. Brain, D. J. Johnson, M. A. Hanson, C. J. Wilson, S. M. Richards, K. R. Solomon, S. A. Mabury.** Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environ Toxicol. Chem.* 23 (2004) 1431–1440.
- [88] **S. Poirier-Larabie, P. Segura, C. Gagnona.** Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. *Sci. Total Environ.* 557-558 (2016) 257–267.
- [89] **A. G. Trovóa, R. F. P. Nogueira, A. Agüera, C. Sirtorib, A. R. Fernandez-Albab.** Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 77 (2009) 1292 – 1298.
- [90] **M. Periša, S. Babic, I. Škoric, T. Frömel, T. P. Knepper.** Photodegradation of sulfonamides and their 4-acetylated metabolites in water by simulated sunlight irradiation: kinetics and identification of photoproducts. *Environ. Sci. Poll. Res.* 20 (2013) 8934–8946.
- [91] **D. E. Moore, W. Zhou.** Photodegradation of sulfamethoxazole: a chemical system capable of monitoring seasonal changes in UVB intensity. *Photochem. Photobiol.* 59 (1994) 497–502.

- [92] **S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten.** Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42 (2008) 121 – 128.
- [93] **Y. Lee, D. Gerrity, M. Lee, S. Gamage, A. Pisarenko, R. A. Trenholm, S. Canonica, S. A. Snyder, U. von Gunten.** Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H_2O_2 and a combined process consisting of O_3/H_2O_2 followed by UV/H_2O_2 : prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation. *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 3809–3819.
- [94] **S. Yan, W. Song.** Photo-transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: a review. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16 (2014) 697–720.
- [95] **B. Wols, C. Hofman-Caris.** Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.* 46 (2012) 2815 – 2827.
- [96] **X.-H. Wang, A. Y.-C. Lin.** Is the phototransformation of pharmaceuticals a natural purification process that decreases ecological and human health risks?. *Environ. Poll.* 186 (2014) 203 – 215.
- [97] **J. K. Challis, M. L. Hanson, K. J. Friesen, C. S. Wong.** A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16 (2014) 672–696.
- [98] **M. C. Dodd, M.-O. Buffle, U. von Gunten.** Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1969–1977.
- [99] **M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, U. von Gunten.** Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1016–1024.
- [100] **B. Bayarri, M. Abellan, J. Gimenez, S. Esplugas.** Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today* 129 (2007) 231 – 239.
- [101] **D. E. Moore.** Principles and practice of drug photodegradation studies. *J. Pharma. Biomed. Anal.* 5 (1987) 441 – 453.
- [102] **R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas.** Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50 (2003) 1319 – 1330.
- [103] **F. J. Beltran, A. Aguinaco, J. F. Garcia-Araya.** Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Res.* 43 (2009) 1359 – 1369.
- [104] **S. R. Batchu, V. R. Panditi, K. E. O’Shea, P. R. Gardinali.** Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. *Sci. Total Environ.* 470-471 (2014) 299 – 310.
- [105] **E. Borowska, E. Felis, K. Miksch.** Degradation of Sulfamethoxazole using UV and UV/H_2O_2 processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 18 (2015) 69–77.
- [106] **C. Baeza, D. R. Knappe.** Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H_2O_2 advanced oxidation processes. *Water Res.* 45 (2011) 4531 – 4543.
- [107] **S. P. Mezyk, T. J. Neubauer, W. J. Cooper, J. R. Peller.** Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 9019–9024.
- [108] **C. C. Ryan, D. T. Tan, W. A. Arnold.** Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* 45 (2011) 1280 – 1286.

- [109] **V. Calisto, M. R. M. Domingues, G. L. Erny, V. I. Esteves.** Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Res.* 45 (2011) 1095 – 1104.
- [110] **S. Chiron, C. Minero, D. Vione.** Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5977–5983.
- [111] **V. J. Pereira, H. S. Weinberg, K. G. Linden, P. C. Singer.** UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1682–1688.
- [112] **L. Meite, R. Szabo, P. Mazellier, J. D. Laat.** Cinitique de phototransformation de peolluants organiques emergents en solution aqueuse diluee (Kinetics of phototransformation of emerging contaminants in aqueous solution). *Revue des Sciences de l'eau (Journal of Water Science)* 23 (2010) 31–39.
- [113] **J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, J. Sagasti.** UV-C and UV-C/peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents. *Desalination* 279 (2011) 115 – 120.
- [114] **I. J. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller, H.-R. Buser.** Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 691–700.
- [115] **P. Kesavan, E. Powers.** Differential modification of oxic and anoxic components of radiation damage in bacillus megaterium spores by caffeine. *Int. J. Rad. Biol. Phys., Chem. Med.* 48 (1985) 223–233.
- [116] **X. Shi, N. Dalal, A. Jain.** Antioxidant behaviour of caffeine: Efficient scavenging of hydroxyl radicals. *Food and Chemical Toxicology* 29 (1991) 1 – 6.
- [117] **F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang.** Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Res.* 43 (2009) 1766 – 1774.
- [118] **G. Gauglitz.** *Praktische Spektroskopie (Werkheft der Universität Tübingen, Reihe A: Naturwissenschaften, Heft Nr. 8).* Attempto Verlag, Tübingen, 1983.
- [119] **J. Polster.** *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Messdaten.* Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [120] **H. Mauser, G. Gauglitz.** *Photokinetics: Theoretical Fundamentals and Applications (Chemical Kinetics, vol. 36, ed. R. G. Compton and G. Hancock).* Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [121] **J. L. Tambosi, L. Y. Yamanaka, H. J. Jose, R. d. F. Moreira, H. F. Schröder.** Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Quimica Nova* 33 (2010) 411 – 420.
- [122] **Q. Sui, X. Cao, S. Lu, W. Zhao, Z. Qiu, G. Yu.** Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerg. Contam.* 1 (2015) 14 – 24.
- [123] **A. J. Ebele, M. A.-E. Abdallah, S. Harrad.** Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 3 (2017) 1 – 16.
- [124] **M. Clara, B. Strenn, N. Kreuzinger.** Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38 (2004) 947 – 954.
- [125] **J. Brückmann, J. Theurer, S. Baumgartner.** *Untersuchungen in Oberflächengewässern zur Prüfung der Signifikanz von Belastungen durch Kläranlagen (Punktquellen): Allgemeine chemisch-physikalische Parameter und Makrozoobenthos (Untersuchungsjahr 2018).* Auftraggeber: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Betriebsstelle Stade. Institut Dr. Nowak GmbH & Co. KG, 28870 Ottersberg, 6.2.2019.

5 Anhang

5.1 Materialien und Chemikalien

Tabelle 14: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller	Einsatz
Multimeter	Multi 350 i	WTW	Probenahme
Leitfähigkeitselektrode	Tetra Con®	WTW	Probenahme
pH-Elektrode	325Sen Tix 51	WTW	Probenahme
Sauerstoffelektrode	CellOx 325	WTW	Probenahme
Anreicherungsapparatur	LiChrolut®	Merck	Probeaufbereitung
Anreicherungskapillaren	Edelstahl		Probeaufbereitung
Filtrationseinheit		Sartorius	Probeaufbereitung
Rotationsverdampfer	Laborata 4003	Heidolph	Probeaufbereitung
Waage	XA205 Dual Range	Mettler Toledo	Probeaufbereitung
Waage	PG5002-S Delta Range	Mettler Toledo	Probeaufbereitung
TOC Analyzer	Typ V _{CPN}	Shimadzu	Analytik
Ionenchromatograph	DX120	Dionex	Analytik
HPLC	Series 1200	Agilent	Analytik
Massenspektrometer	Triple Quad 6430	Agilent	Analytik
UV-Spektrometer	Lambda 45	Perkin Elmer	Photochemie
Photolyse Apparatur mit XBO 1000 W (Osram)	Optische Bank LTI	AMKO	Photochemie
Zentrifugen	4K15 5415C	Sigma Eppendorf	Adsorption
Überkopfschüttler	Reax 2	Heidolph	Adsorption

Tabelle 15: Herkunft und Reinheit der verwendeten Analyten

Substanz	CAS Nr.	Reinheit	Hersteller
Koffein	58-08-2	98,5-101 %	Merck
Koffein-[15N]2	161770-54-3	certified, 500 mg/L	Ultra Scientific
Trimethoprim	738-70-5	99,1 %	Dr. Ehrenstorfer
Trimethoprim-D3	1189923-38-3	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
Phenazon	60-80-0	99,9 %	Dr. Ehrenstorfer
Phenazon-D3	65566-62-3	> 99 %	HPC Standards GmbH
Sulfamethoxazol	723-46-6	99 %	Dr. Ehrenstorfer
Sulfamethoxazol-D4	1020719-86-1	99,5 %	Dr. Ehrenstorfer
Carbamazepin	298-46-4	98 %	Sigma
Carbamazepin-D10	132183-78-9	99 %	HPC Standards GmbH
Diclofenac	15307-86-5	99 %	Dr. Ehrenstorfer
Diclofenac-D4	153466-65-0	99 %	HPC Standards GmbH

5.2 Analytik

Tabelle 16: Geräteparameter zur Analytik über LC-MSMS

LC: Agilent Technologies Series 1200, MSMS: Agilent Technologies 6430 Triple Quad. Elektrospray-Ionisation (ESI), Modus positive, dynamic MRM.			
LC-Säule Poroshell 120,SB-C18, 4,6x30mm,2.7 µm (Agilent), Injektionsvolumen 5 µL (1 µL), Laufzeit 12 min, Fluss 0,4 mL/min, Säulentemperatur 25°C			
Laufmittel (A) Acetonitril, (B) Ameisensäure (0,01%)			
Gradient	0,0 - 6,0 min	A 15%, B 85%	0,4 ml/min
	6,0 - 9,1 min	A 50%, B 50%	0,8 ml/min.
	9,1 - 11,1 min	A 15%, B 85%	0,8 ml/min.
	11,1 - 12,0 min	A 15%, B 85%	0,4 ml/min.

Tabelle 17: Retentionszeiten der Substanzen und interner Standards sowie Massenübergänge bei entsprechenden Fragmentierungsbedingungen [10]. Für das isopenmarkierte Koffein-[15N]2 wurde über den Optimiser kein Qualifier-Ion gefunden.

Substanz	RT min	Precursor Ion m/z	Product Ion m/z (U(Collision) in V)		U(Fragmentor) V
			Quan	Qual	
Koffein	2,2	195,1	138,0 (16)	110,0 (24)	112
Koffein-[15N]2	2,2	197,1	139,1 (16)	- (-)	122
Trimethoprim	2,7	291,2	123,0 (24)	110,0 (32)	172
Trimethoprim-D3	2,7	294,2	230,1 (24)	123,1 (24)	166
Phenazon	4,3	189,1	56,1 (40)	77,1 (40)	112
Phenazon-D3	4,3	192,1	59,0 (36)	77,0 (48)	117
Sulfamethoxazol	5,9	254,1	156,0 (12)	92,1 (24)	103
Sulfamethoxazol-D4	5,9	258,1	160,1 (12)	96,1 (28)	117
Carbamazepin	7,0	237,1	194,2 (20)	179,2 (20)	140
Carbamazepin-D10	7,0	247,2	204,2 (20)	202,2 (36)	132
Diclofenac	9,0	296,0	214,0 (36)	250,0 (8)	78
Diclofenac-D4	9,0	300,0	219,2 (16)	218,2 (32)	103

Tabelle 18: Wiederfindungen aller untersuchten Verbindungen in Reinstwasser, Flusswasser (Wietze, Stelle W1) und Ablaufwasser der KA. WF = Wiederfindung in % mit Standardabweichung σ ; Faktor = $100/\text{WF}$, Konzentrationen werden mit diesem Faktor multipliziert; N = Anzahl verwendeter Proben. Alle Wiederfindungen beziehen sich auf die relativen Flächen bezüglich der verwendeten internen Standards.

Mittlere Wiederfindungen über alle Proben								
Typ		CBZ	DCF	PNZ	SMX	TMP	COF	Mittelwert
Reinstwasser Juli 2018	WF/%	99	100	99	99	99	98	99
	σ	0	0	0	0	0	0	0
	Faktor	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01
	N	4	4	4	4	4	4	4
Fluss Juli 2017 Januar 2018	WF/%	95	105	88	87	93	84	92
	σ	4	4	3	5	3	7	8
	Faktor	1.05	0.95	1.14	1.15	1.07	1.20	1.09
	N	5	5	5	5	5	5	5
Ablaufwasser Kläranlage Juli 2017 Januar 2018	WF/%	99	94	88	90	96	85	92
	σ	5	13	2	5	2	3	5
	Faktor	1.01	1.07	1.14	1.12	1.05	1.17	1.09
	N	5	5	5	5	5	5	5

Tabelle 19: Instrumentelle Bestimmungsgrenzen (in $\mu\text{g/L}$, Auswertung nach [64]) in der LC-MSMS für die untersuchten Verbindungen in den individuellen Kampagnen, mittlere Nachweisgrenzen liegen im Bereich um $1 \mu\text{g/L}$. CBZ = Carbamazepin, DCF = Diclofenac, PZN = Phenazon, SMX = Sulfamethoxazol, TMP = Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze, σ = Standard-abweichung. In den Kampagnen wurden diverse Blindwerte des Koffeins gemessen über das Gesamtverfahren aus jeweils 500 mL Reinstwasser (Ergebnisse in der letzten Spalte). Der in Klammern angegebene Blindwert von $45 \mu\text{g/L}$ vom 28.5.2018 wurde nicht im Mittelwert berücksichtigt. Die Filtration hat keinen messbaren Einfluss auf die Blindwerte von COF, dargestellt für die Messungen am 11.6.2018. Da die Flussproben um den mittleren Faktor 1000 angereichert wurden, entsprechen die Mittelwerte der angegebenen instrumentellen Bestimmungsgrenzen annähernd den Bestimmungsgrenzen im Oberflächengewässer in ng/L .

Datum	instrumentelle Bestimmungsgrenze HPLC-MSMS in $\mu\text{g/L}$						COF Blindwerte in $\mu\text{g/L}$
	CBZ	DCF	PNZ	SMX	TMP	COF	
26.06.2017	1.3	2.2	3.8	3.3	2.6	9.8	<BG, <BG
01.11.2017	1.0	8.0	2.7	2.9	2.4	9.7	18.1, 27.0
05.12.2017	0.7	1.5	1.1	1.6	0.9	3.0	13.1, 7.1, 13.0
10.01.2018	3.0	6.3	2.2	1.4	2.8	3.2	5.8, 3.4, 1.5, 7.7
13.03.2018	2.0	4.3	2.1	5.7	5.0	1.8	2.3, 1.8, 7.2, 3.6
28.05.2018	2.9	6.0	2.4	2.4	1.9	2.2	(45), 2.1
11.06.2018 nicht filtriert	2.4	7.6	2.3	6.7	6.7	1.9	1.9, 2.9
11.06.2018 filtriert							3.3, 2.2
24.08.2018	3.5	7.2	6.2	4.9	4.1	3.8	<BG, 9.3
Mittelwert $\pm \sigma$	2 ± 1	5 ± 3	3 ± 2	4 ± 2	3 ± 2	4 ± 3	6 ± 7

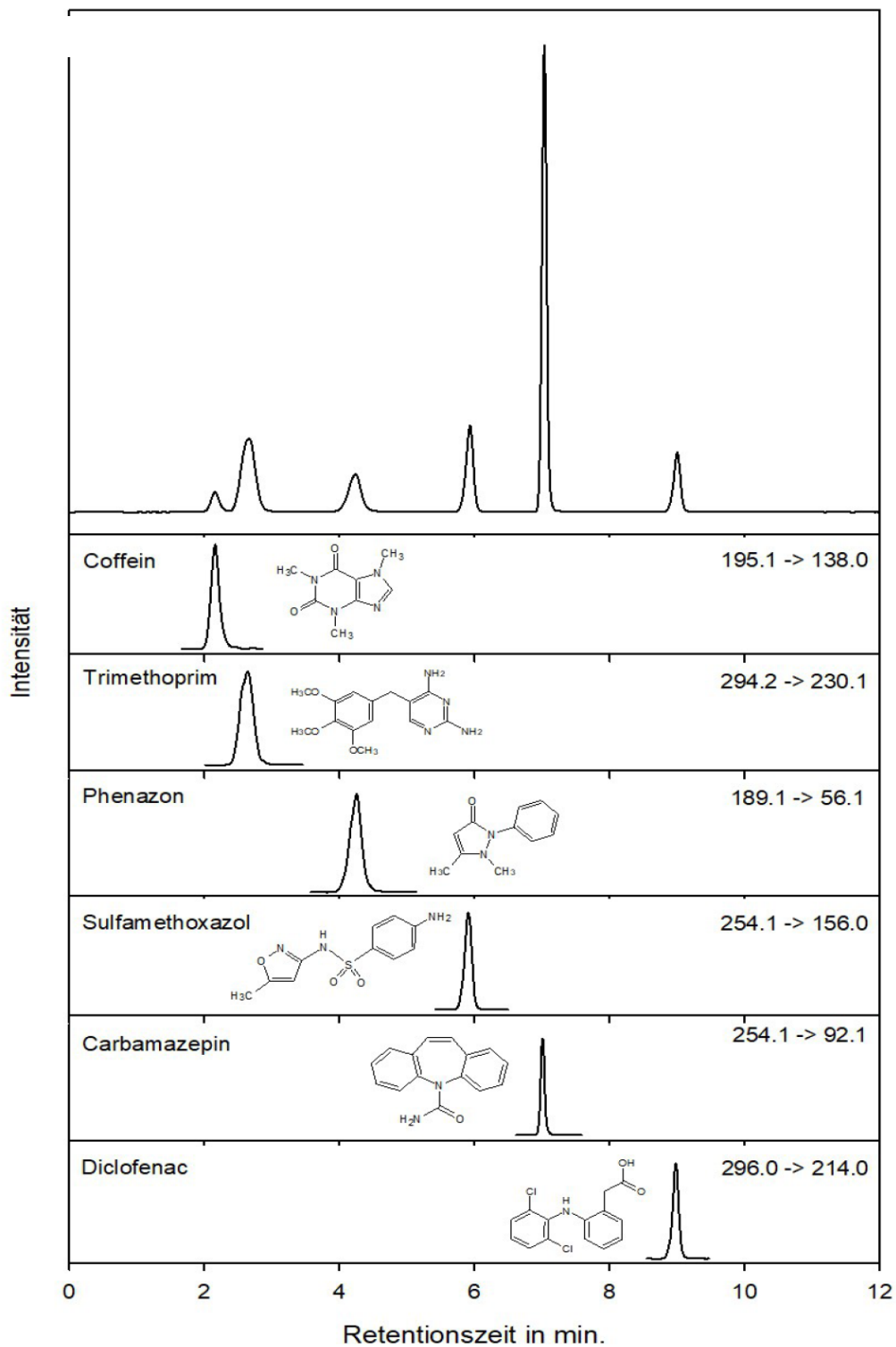


Abbildung 17: TIC und typische MRM Chromatogramme der untersuchten Verbindungen. (c=200 µg/L) [10]. Die dargestellten MRM-Übergänge sind normiert und stellen nicht die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse dar.

5.3 Adressen, Längengrade und Breitengrade der Messstellen

Tabelle 20: Abkürzungen der Messstellen, Adressen, Breiten- bzw. Längengrade und Fluss-km für die Wietze-Messstellen. Die Messstellen W0, W1, KA, F, W2, B, W3, M, W4, H, W5, W, W6, W7 sind in den 5 Hauptkampagnen beprobt worden.

Stelle	Adresse	Fluss km	Breitengrad Längengrad
W0	Wietze (Edder) Höfestr. 30916 Isernhagen	0.9	52.453943 9.899041
L	Laher Graben Varrelheide, 30659 Hannover		52.430489 9.813250
W1	Wietze Fuhrbleek, 30853 Langenhagen	8.8	52.439717 9.787619
KA	KA An der Neuen Bult 90, 30853 Langenhagen		52.44594 9.767245
F	Flußgraben Vor Zulauf KA An der Neuen Bult 90, 30853 Langenhagen, Probe an der Brücke		52.443558 9.768586°
F1	Flußgraben Hinter Zulauf KA An der Neuen Bult 90, 30853 Langenhagen, Probe vor Zulauf in die Wietze		52.44580 9.769043
FW1	Wietze, direkt hinter Zufluss Flußgraben An der Neuen Bult 90, 30853 Langenhagen		52.446635 9.769786
W2	Wietze Am Ortfelde, 30916 Isernhagen	11.8	52.454208 9.771207
W2a	Wietze , Am Schafsteg, 30900 Wedemark (Wietze)	17.7	52.505034 9.779569
WI	Wiesenbach , Am Wietzestr. 30900 Wedemark		52.509769 9.788363
W2b	Wietze , Am Wietzestr. 30900 Wedemark rechts zu Fuß (ca. 50 m) bis Brücke über die Wietze	19.5	52.518232 9.788855
B	Mühlengraben Isernhagener Damm, 30900 Wedemark		52.517253 9.763084
W3	Wietze Fuhrberger Weg, 30900 Wedemark	23	52.556174 9.795753
M	Mühlengraben Fuhrberger Weg, 30900 Wedemark		52.557027 9.795138
W4	Wietze Mohmühle, 30900 Wedemark	24.5	52.562105 9.797002
H	Hengstbeeke Am Fuhrberger Weg, 30900 Wedemark Anfahrt hinter Pegel Meitze 2 x rechts, im Wald		52.560670 9.802672
W5	Wietze Meitzer Busch, 30900 Wedemark (Brücke)	26	52.581200 9.805385
W	Wulbeck Am Oberfeld, 29323 Wietze		52.629534 9.843564
W6	Wietze Stechinellstraße, 29323 Wieckenberg	35.3	52.634199 9.843634
W7	Wietze Schachtstraße, 29323 Wietze (Brücke)	41	52.664457 9.806667

Tabelle 21: Messstellen der Regenproben. Die Koordinaten der Probestellen vom NLWKN wurden aus einer Karte entnommen und sind nur auf eine Minute genau.

Stelle	Adresse	Breitengrad Längengrad
Barnstedt	21406 Barnstedt	53°8'32" N 10°22'19" O
Campus Lüneburg	21335 Lüneburg	53°13'48" N 10°24'18" O
Scharnebeck (NLWKN)	21379 Scharnebeck	53°17' N 10°30' O
Stuvenwald (NLWKN)	21224 Rosengarten	53°23' N 9°49' O
Lüder (NLWKN)	29394 Lüder	52°48' N 10°39' O
Stütensen (NLWKN)	29571 Rosche	52°59' N 10°47' O
Siemen (NLWKN)	29476 Gusborn	53° 0' N 11°10' O
Langenhagen	30853 Langenhagen	52°26'36" N 9°45'57" O

5.4 Theorie zu den Adsorptionsmessungen

Angenommen wird im Folgenden eine lineare Isotherme mit dem Sorptions-Koeffizienten K_D , berechnet aus der Beladung q einer Substanz und der Konzentration in der Lösung c_L

$$q = K_D \cdot c_L \quad (1)$$

Die lineare Isotherme entspricht dabei der Freundlich-Isotherme für den Freundlich Exponenten $n = 1$

$$q = K_F \cdot c_L^n \quad (2)$$

Analog kann die lineare Isotherme aus dem Langmuir-Modell

$$q = \frac{q_{max} \cdot A \cdot c_L}{1 + A \cdot c_L} \quad (3)$$

interpretiert werden für den Fall, dass $A \cdot c_L \ll 1$, dann ist $q_{max} \cdot A = K_D$ (q_{max} ist die maximale Beladung, die erhalten wird für den Fall $A \cdot c_L \gg 1$).

Wird q in der Einheit ng/g und c_L in der Einheit ng/L angegeben, ist die Einheit von $K_D / L \text{ g}^{-1}$. In der Literatur ist K_D häufig auch in $L \text{ kg}^{-1}$ oder $mL \text{ g}^{-1} = L \text{ kg}^{-1}$ angegeben. Für den Umrechnungsfaktor gilt offensichtlich $K_D / L \text{ g}^{-1} = 10^{-3} K_D / L \text{ kg}^{-1}$.

Aus der Massenbilanz der eingesetzten Masse m_0 , d.h.

- der Masse m_s nach erfolgter Adsorption auf dem Adsorbens (Schwebstoff),

- der verbleibenden Masse in der Lösung m_L und
- allen anderen Massen m_i , die nicht in diesen beiden Kompartimenten vorhanden sind (z.B. Abbau in Produkte oder Adsorption an weiteren Oberflächen)

ergibt sich

$$m_0 = m_S + m_L + \sum_i m_i \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung, dass $\sum_i m_i = 0$, folgt

$$m_0 = m_S + m_L \quad (5)$$

Mit der Massenkonzentration $c = m/V$:

$$\frac{m_0}{V} = c_0 = \frac{m_S}{V} + \frac{m_L}{V} = \frac{m_S}{V} + c_L \quad (6)$$

folgt

$$m_S = V \cdot (c_0 - c_L) \quad (7)$$

Wird die Masse m_S der Substanz auf die vorliegende Masse des Adsorbens m_A (hier Schwebstoff) bezogen, so folgt

$$\frac{m_S}{m_A} = q = \frac{V}{m_A} \cdot (c_0 - c_L) \quad (8)$$

mit der Beladung q . Wird q aus dieser Massenbilanz mit q aus der linearen Isotherme verknüpft, so folgt

$$K_D \cdot c_L = \frac{V}{m_A} \cdot (c_0 - c_L) \quad (9)$$

und damit

$$\frac{K_D \cdot m_A}{V} = \frac{c_0 - c_L}{c_L} = \frac{c_0}{c_L} - 1 \quad (10)$$

$$\frac{1}{c_L} = \frac{K_D}{V \cdot c_0} \cdot m_A + \frac{1}{c_0} = \frac{K_D}{m_0} \cdot m_A + \frac{1}{c_0} \quad (11)$$

wobei in der letzten Beziehung $c_0 = m_0/V$ verwendet wurde.

Eine Auftragung von $1/c_L$ gegen die Masse des Adsorbens (Schwebstoffs) m_A liefert demnach eine Gerade mit der Steigung $= K_D/m_0$ und dem Achsenabschnitt $1/c_0$. Ist m_0 bekannt, kann K_D aus der Steigung berechnet werden. Vorteilhaft an dieser Auftragung ist, dass (a) die beiden Messgrößen c_L und m_A verwendet werden, (b) der Fall $K_D = 0$ L/g sofort in der Graphik als eine

Waagerechte mit dem Achsenabschnitt $1/c_0$ erkannt, (c) die Abhängigkeit von der Adsorbensmasse dargestellt wird und (d) größere Steigungen direkt ein größeres K_D anzeigen. Ein Vergleich der in diesem Projekt bestimmten Adsorptionskoeffizienten für Aller-Schwebstoff mit Literaturwerten ist in der Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Vergleich der Adsorptionskoeffizienten K_D von Koffein, Trimethoprim, Phenazon, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac bestimmt auf dem Schwebstoff aus der Aller (Verden, eingefrorener und getrockneter Schwebstoff aus dem Jahr 2009 [65]) mit Literaturwerten.

Substanz	$K_D / L g^{-1}$			Adsorbens	Lit
	Mittelwert	Streuung	N		
Koffein	0.08	0.03 – 0.2	11	Klärschlamm	[34]
Koffein	0.0001			Sand	[66]
Koffein	0.0185			sandiger Lehm	[66]
Koffein	0.102			Lehmschluff	[66]
Koffein	0.02 ± 0.008		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit
Trimethoprim	0.208	0.157 – 0.375	7	Klärschlamm	[67]
Trimethoprim		0.225 – 0.427		Klärschlämme	[68]
Trimethoprim	0.17 ± 0.04		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit
Phenazon	0			Aquifer Sediment	[69]
Phenazon	< 0.02			primary sludge	[33]
Phenazon	< 0.001			secondary sludge	[33]
Phenazon	0.01 ± 0.007		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit
Sulfamethoxazol	0.1	0.02 – 0.5	28	Klärschlamm	[34]
Sulfamethoxazol	0.256	0.114 – 0.400		Klärschlamm	[67]
Sulfamethoxazol		0.0032 – 0.077	7	Klärschlämme	[68]
Sulfamethoxazol	0.4 ± 0.04		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit
Carbamazepin	0.03	0.004 – 0.25	20	Klärschlamm	[34]
Carbamazepin		0.135 – 0.314	7	Klärschlämme	[68]
Carbamazepin	< 0.02		4-6	primary sludge	[33]
Carbamazepin	0.0012 ± 0.0005		4-6	secondary sludge	[33]
Carbamazepin	0.02 ± 0.005		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit
Diclofenac	0.1	0.04 – 0.25	17	Klärschlamm	[34]
Diclofenac		0.118 – 0.321	7	Klärschlämme	[68]
Diclofenac	0.459 ± 0.032		4-6	primary sludge	[33]
Diclofenac	0.047 ± 0.032		4-6	secondary sludge	[33]
Diclofenac	0.06 ± 0.007		10	Schwebstoff Aller (Verden)	diese Arbeit

Häufig wird in der Literatur der Sorptions-Koeffizient K_D mit dem Kohlenstoff-Anteil f_{OC} ($0 \leq f_{OC} \leq 1$) im Adsorbens verknüpft unter Bildung von K_{OC} :

$$K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} \quad (12)$$

Der Koeffizient K_{OC} liefert also eine auf den Kohlenstoffanteil normierten Sorptions-Koeffizienten und wird verwendet, um unterschiedliche Adsorbentien zu vergleichen. Der Kohlenstoffanteil f_{OC} für Proben in diesem Projekt ist in der Tabelle 23 dargestellt. Der K_{OC} wird häufig über Korrelationen mit dem K_{OW} geschätzt [70], eine Beziehung, die für die hier angewendeten polaren Verbindungen zu völlig falschen Ergebnissen führen kann und demnach nicht verwendet werden sollte [33].

Tabelle 23: Massenanteil Kohlenstoff (f_{OC}) der Schwebstoffe aus der Aller, der Hengstbeeke und der Wietze (Wieckenberg). Typ: direkt = f_{OC} durch direkte Einwaage des Schwebstoffs erhalten, Filter = f_{OC} erhalten durch Proben ausgestanzt auf beladenen Glasfaserfiltern. N = Anzahl Messungen. Der angegebene Fehler in f_{OC} entspricht einer Standardabweichung.

Schwebstoff	Typ	N	f_{OC} Massenanteil C	Anmerkung, Lit
Aller (Verden, 2009)	direkt		0.183	Messung 2010 [65]
Aller (Verden, 2009)	direkt	3	0.18 ± 0.01	Messung 2017 [28]
Filterleerwert	Filter	3	0.0017 ± 0.0004	[28]
Aller (Verden, 2009)	Filter	4	0.17 ± 0.01	Messung 2017 [28]
Hengstbeeke	Filter	5	0.28 ± 0.02	Probe 26.6.2017 [28]
Wietze (Wieckenberg)	Filter	7	0.17 ± 0.02	Probe 26.6.2017 [28]

5.4.1 Wieviel Substanz liegt adsorbiert vor?

Betrachten wir ein Volumen von 1 L und z.B. eine gefundene Konzentration von $c_L = 100$ ng/L in der gelösten Phase (also im Wasser), dann liegt gerade $m_L = 100$ ng Substanz in dieser Phase vor. Aus der linearen Isotherme ergibt sich mit einem beispielhaft angenommenen Adsorptionskoeffizienten $K_D = 0.1$ L/g die Beladung $q = K_D \cdot c_L = 10$ ng/g. Mit einer Schwebstoffmasse von $m_A = 0.01$ g (10 mg), die in diesem betrachteten Liter Wasser vorliegen soll, ist dann $m_S = q \cdot m_A = 0.1$ ng. In diesem Fall liegt also grob 1 Promille der Substanz adsorbiert vor. Dieser

Anteil ist geringer als die Fehler in der Analytik sowohl in der wässrigen Phase als auch in der adsorbierten Phase. Allgemein gilt für den Anteil f_A , der adsorbiert vorliegt:

$$f_A = \frac{m_S}{m_S + m_L} \quad (13)$$

$$f_A = \frac{m_A \cdot K_D \cdot c_L}{m_A \cdot K_D \cdot c_L + c_L \cdot V} \quad (14)$$

$$f_A = \frac{m_A \cdot K_D}{m_A \cdot K_D + V} \quad (15)$$

bzw.

$$f_A = \frac{1}{1 + \frac{V}{m_A \cdot K_D}} \quad (16)$$

V wird in L angegeben, m_A in g und K_D in $L \cdot g^{-1}$. So folgt für das obige Beispiel mit $V = 1 \text{ L}$, $m_A = 0.01 \text{ g}$ und $K_D = 0.1 \text{ L} \cdot g^{-1}$: $f_A = 1/(1 + 1000) = 0.00099 \approx 0.001$ wie oben angegeben.

5.5 Massenbilanzen, Verdünnungen und Volumenströme

5.5.1 Volumenströme und Verdünnungen

Vereinigen sich zwei Volumenströme $Q_1 = \frac{dV_1}{dt}$ und Q_2 (Einheit m^3/s) zum Volumenstrom Q_3 so soll gelten:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 \quad (17)$$

Für den Zeitraum der Verdünnungsrechnung (d.h. im Bereich von ca. 1-2 Stunden) soll dabei Q_1 , Q_2 und damit Q_3 zeitlich konstant sein.

Weiterhin gilt die Massenbilanz [13] [19] [71] der Massenströme $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \quad (18)$$

Unter Annahme einer ebenfalls im Zeitbereich der Verdünnungsrechnung zeitlich konstanten Massenkonzentration \dot{m} und der Definition $c = \frac{\dot{m}}{Q}$ gilt demnach:

$$c_1 \cdot Q_1 + c_2 \cdot Q_2 = c_3 \cdot Q_3 \quad (19)$$

und damit

$$c_3 = \frac{c_1 \cdot Q_1 + c_2 \cdot Q_2}{Q_3} \quad (20)$$

Sind die Konzentrationen und eine der beiden Volumenströme Q_1 und Q_2 bekannt, kann der jeweils andere Volumenstrom berechnet werden. Sind die Volumenströme nicht bekannt, wird mit dem relativen Wert $Q_1 = 1 \text{ m}^3/\text{s}$ der relative Volumenstrom $Q'_2 = Q_2/Q_1$ berechnet:

$$c_3 = \frac{c_1 + c_2 \cdot Q'_2}{Q_3/Q_1} = \frac{c_1 + c_2 \cdot Q'_2}{1 + Q'_2} \quad (21)$$

oder analog mit dem relativen Wert $Q_2 = 1 \text{ m}^3/\text{s}$ der relative Volumenstrom $Q'_1 = 1/Q'_2 = Q_1/Q_2$.

Ist Q_3 der unterstromige, Q_1 der entsprechende oberstromige Volumenstrom und Q_2 der Volumenstrom des Zuflusses, so ist der Verdünnungsfaktor VF definiert zu [72]

$$VF = \frac{Q_3}{Q_2} = 1 + Q'_1 \quad (22)$$

Zur Berechnung des Verdünnungsfaktors sind demnach absolute Volumenströme nicht notwendig. Volumenströme wurden immer über nichtlineare Regressionen (NLREG [73]) aus mindestens 5 Parametersätzen als Mittelwerte mit Fehlern berechnet (Leitfähigkeit, DIC, Konzentrationen der Anionen, Kationen und der organischen Komponenten). In keinem Fall wurde die Sauerstoffkonzentration, der pH-Wert oder der DOC verwendet.

5.5.2 Volumenströme aus konsekutiven Verdünnungsrechnungen

Die Modellergebnisse (siehe Abschnitt 5.5.4) wurden mit den Verdünnungsmessungen verglichen. Dafür wurden in einem 1. Schritt die beiden Volumenströme Q_1 und Q_F angepasst:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot Q_1 + c_F \cdot Q_F + c_{KA} \cdot Q_{KA}}{Q_1 + Q_F + Q_{KA}} = \frac{c_1 \cdot Q_1 + c_F \cdot Q_F + c_{KA} \cdot Q_{KA}}{Q_2} \quad (23)$$

Der Volumenstrom Q_2 wird zur Stelle W3 weiter transportiert, für die eine Verdünnung durch die Blindwerte mit dem Parameter Q_B berechnet wird:

$$c_3 = \frac{c_2 \cdot Q_2 + c_B \cdot Q_B}{Q_2 + Q_B} = \frac{c_2 \cdot Q_2 + c_B \cdot Q_B}{Q_3} \quad (24)$$

Diese Vorgehensweise wird bis zur Stelle W7 durchgeführt. Aus den Verdünnungsrechnungen werden demnach unter Nutzung aller Werte konsekutiv die Parameter Q_1 , Q_F , Q_M (Zufluss Mühlengraben), Q_H (Zufluss Hengstbeeke), Q_W (Zufluss Wulbeck) sowie Q_B und Q_{B1} (Zuflüsse Blindwerte zwischen W2 und W3 bzw. W8 und W7) unter Nutzung aller verfügbaren Konzentrationswerte (je nach Datum N = 54 - 94 Konzentrationsquadrupel bzw. Konzentrationstripel) berechnet und in der Tabelle 25 als „Kette“ bezeichnet. Im Gegensatz zum Modell über die Massenbilanzen (siehe Abschnitt 5.5.4) wird nur ein experimenteller Volumenstrom (aus der KA) verwendet. Fehler pflanzen sich demnach von W1 zu W7 immer stärker fort und die entsprechenden stromabwärts gelegenen Volumenströme werden immer unsicherer.

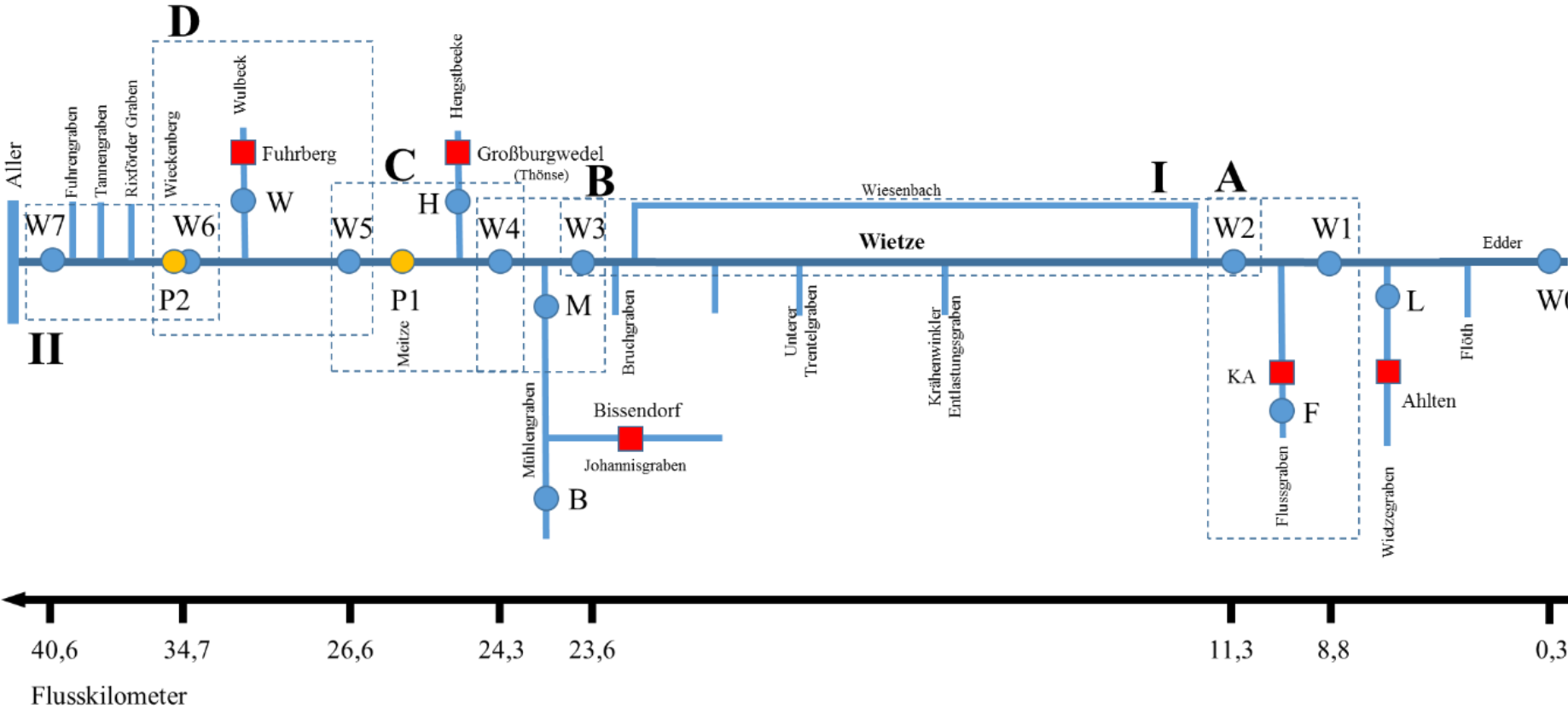


Abbildung 18: Messstellen und Zuflüsse in die Wietze. P1 und P2 symbolisieren die Positionen der Pegel Meitze und Wieckenberg. Aus dem Quadrupel A (W1,F,KA,W2) wird ein absoluter Volumenstrom in W2 (und W1) aus dem bekannten Volumenstrom der KA erhalten, weitere verwendete Tripel zur Beurteilung der Verdünnungen in der Wietze sind die Abschnitte B, C und D. In den Abschnitten I und II liegen Verdünnungen ohne Einfluss einer Kläranlage vor.

5.5.3 Berechnete Volumenströme in der Wietze von der Quelle bis zur Mündung

Die Volumenströme Q von W_1 bis W_7 können aus einem konsekutiven Modell berechnet werden. Dafür wurde das Programm NLREG verwendet [73], ein Programm zum allgemeinen Anpassen experimenteller Daten (auch) an ein System gekoppelter Gleichungen. Die prinzipielle Vorgehensweise ist im folgenden Ablaufschema dargestellt und wurde für jeden der 5 Kampagnentage durchgeführt. Aufgrund der großen Dynamik in den Daten wurden logarithmische Konzentrationen verwendet. Jeder der insgesamt verwendeten 336 Datensätze bestand aus 3 bis 4 Konzentrationswerten mit demnach mehr als 1000 Einzeldaten, für die spezielle Verdünnung durch die Volumenströme Q_B und Q_{B1} zwischen W_2 - W_3 und W_6 - W_7 wurden die jeweiligen Blindwerte verwendet.

1. Definition der Daten:
{ Datensätze, Markierung mit I, II, A-D ... }
2. Definition der Anpassungsgleichungen
 { wenn A, dann: $Q_{W2} = Q_{W1} + Q_{KA} + Q_F$
 $c(\text{rech}) = (c_{W1} \cdot Q_{W1} + c_F \cdot Q_F + c_{KA} \cdot Q_{KA}) / Q_{W2}$
 $c(\text{exp}) = c_{W2}$
 { wenn I, dann: $Q_{W3} = Q_{W2} + Q_B$
 $c(\text{rech}) = (c_{W2} \cdot Q_{W2} + c_B \cdot Q_B) / Q_{W3}$
 $c(\text{exp}) = c_{W3}$
 { wenn B, dann: $Q_{W4} = Q_{W3} + Q_M$
 $c(\text{rech}) = (c_{W3} \cdot Q_{W3} + c_M \cdot Q_M) / Q_{W4}$
 $c(\text{exp}) = c_{W4}$
 { wenn C, dann: $Q_{W5} = Q_{W4} + Q_H$
 $c(\text{rech}) = (c_{W4} \cdot Q_{W4} + c_H \cdot Q_H) / Q_{W5}$
 $c(\text{exp}) = c_{W5}$
 { wenn D, dann: $Q_{W6} = Q_{W5} + Q_W$
 $c(\text{rech}) = (c_{W5} \cdot Q_{W5} + c_W \cdot Q_W) / Q_{W6}$
 $c(\text{exp}) = c_{W6}$
 { wenn II, dann: $Q_{W7} = Q_{W6} + Q_{B1}$
 $c(\text{rech}) = (c_{W6} \cdot Q_{W6} + c_{B1} \cdot Q_{B1}) / Q_{W7}$
 $c(\text{exp}) = c_{W7}$
3. { Anpassung der Funktion $\log[c(\text{rech})] = \log[c(\text{exp})]$ }
4. { Ausgabe der Ergebnisse und der Graphik }

In der Tabelle 24 und der Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Anpassungen dargestellt. Die gefundenen Volumenströme der Zuflüsse ($Q_{W1} - Q_{B1}$) wurden für die Berechnung der Volumenströme W_1 - W_7 in der Wietze verwendet. Die berechneten Q -Werte beruhen nur auf den absolut bekannten Zuflüssen der Kläranlage Q_{KA} . Mit fortschreitendem Weg werden die Fehler naturgemäß größer, ein Fehler im Bereich von 25-30 % wird im Vergleich mit den bekannten

Volumenströmen der Pegel Meitze und Wieckenberg gefunden (siehe Tabelle 24). Bemerkenswert ist, dass die berechneten Volumenströme ausnahmslos größer sind als die gemessenen Werte, die Gründe dafür sind jedoch nicht näher untersucht worden.

Tabelle 24: Berechnete Volumenströme Q und deren Standardabweichungen σ der Zuflüsse QW1 – QB1 an den 5 Kampagnentagen und daraus berechnete Volumenströme in der Wietze an den Stellen W1 – W7. Weiterhin angegeben sind die zum Vergleich gemessenen Volumenströme an der Stelle W5 (Pegel Meitze) und W6 (Wietzenberg).

26.6.2017						1.11.2017					
Zufluss	$Q \pm \sigma$		Stelle	$Q / \text{m}^3/\text{s}$		Zufluss	$Q \pm \sigma$		Stelle	$Q / \text{m}^3/\text{s}$	
	m^3/s			Rech	Exp		$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$			Rech	Exp
QW1	0.25	0.23	W1	0.25		QW1	0.58	0.07	W1	0.58	
QF	0.11	0.26	W2	0.53		QF	0.02	0.06	W2	0.81	
KA	0.16	0.00	W3	0.55		KA	0.22	0.00	W3	1.49	
QM	0.20	0.37	W4	0.75		QM	0.92	0.58	W4	2.41	
QH	0.18	0.22	W5	0.93	0.72	QH	0.69	0.45	W5	3.10	1.99
QW	0.23	0.29	W6	1.16	0.52	QW	0.88	0.36	W6	3.98	2.43
QB	0.03	0.07	W7	1.84		QB	0.67	0.12	W7	4.18	
QB1	0.68	0.51				QB1	0.20	0.29			
10.1.2018						13.3.2018					
Zufluss	$Q \pm \sigma$		Stelle	$Q / \text{m}^3/\text{s}$		Zufluss	$Q \pm \sigma$		Stelle	$Q / \text{m}^3/\text{s}$	
	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$			Rech	Exp		$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$			Rech	Exp
QW1	1.07	0.15	W1	1.07		QW1	0.70	0.07	W1	0.70	
QF	0.23	0.15	W2	1.63		QF	0.07	0.06	W2	0.99	
KA	0.33	0.00	W3	3.00		KA	0.21	0.00	W3	2.44	
QM	0.86	0.63	W4	3.85		QM	0.65	0.39	W4	3.09	
QH	0.59	0.43	W5	4.44	3.50	QH	0.46	0.20	W5	3.55	2.83
QW	0.83	0.31	W6	5.27	4.23	QW	0.44	0.17	W6	3.99	3.10
QB	1.37	0.18	W7	6.58		QB	1.45	0.12	W7	4.11	
QB1	1.31	0.45				QB1	0.12	0.16			
28.5.2018											
Zufluss	$Q \pm \sigma$		Stelle	$Q / \text{m}^3/\text{s}$							
	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$			Rech	Exp						
QW1	0.00	0.05	W1	0.00							
QF	0.12	0.06	W2	0.29							
KA	0.17	0.00	W3	0.45							
QM	0.10	0.04	W4	0.55							
QH	0.00	0.03	W5	0.55	0.40						
QW	0.13	0.05	W6	0.68	0.51						
QB	0.16	0.04	W7	0.80							
QB1	0.13	0.07									

Die konsekutive Berechnung der Volumenströme aus den Verdünnungsdaten besitzt den großen Fehler einer Nichtberücksichtigung eventueller Verlustprozesse. So sind die berechneten

Volumenströme vom 26.6.2017 ab dem Pegel Meitze grob falsch. Die gemessenen Volumenströme am Pegel Wieckenberg sind geringer als am Pegel Meitze. Die Gründe könnten z.B. Wasserentnahmen oder Versickerungsprozesse sein, sind jedoch tatsächlich unbekannt.

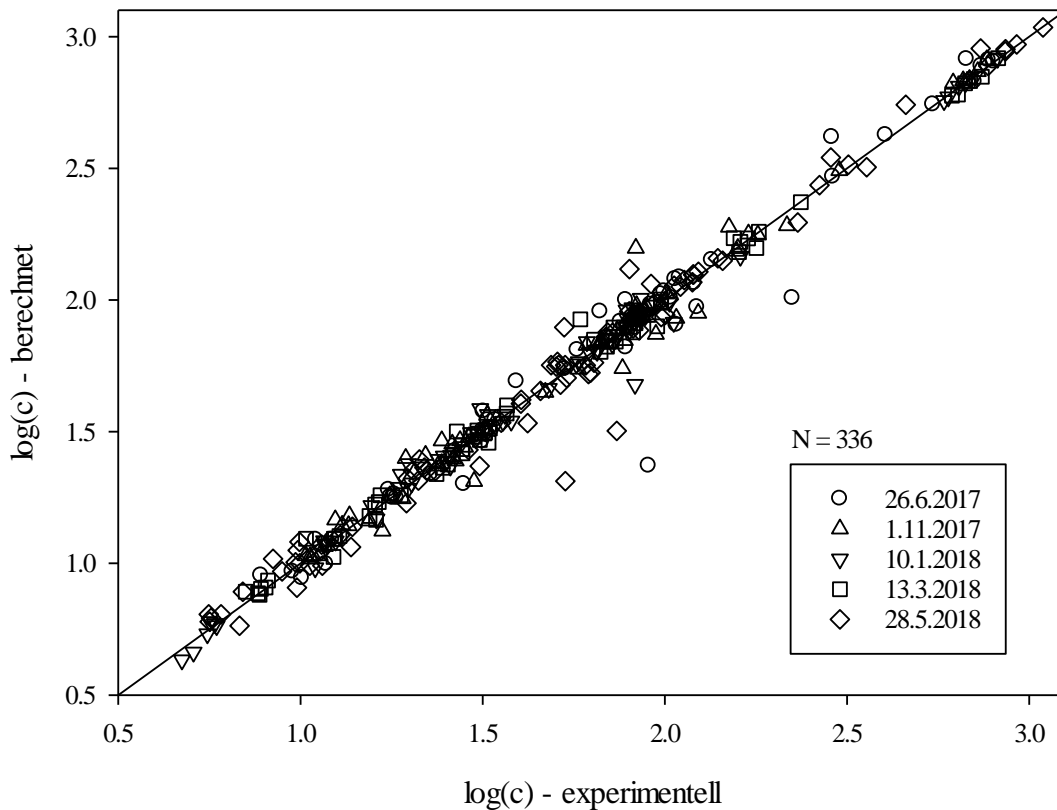


Abbildung 19: Güte der über konsequente Verdünnungsrechnungen berechneten logarithmierten Konzentrationen verglichen mit den entsprechend logarithmierten experimentellen Konzentrationen. Die Rechnungen erfolgten über NLREG. Ergebnisse sind in der Tabelle 24 zusammengestellt.

5.5.4 Einfaches Modell zur Massenbilanz

Für die Massenbilanzberechnungen werden alle experimentellen Volumenströme und alle experimentellen Konzentrationen verwendet und Ergebnisse sind in der Tabelle 25 als „Modell“ bezeichnet. Die Wietze wird in die offiziell durch bekannte Zuflüsse definierten Abschnitte unterteilt. Volumenströme werden zwischen (A) W2, berechnet aus KA, und dem Pegel Meitze, (B) dem Pegel Meitze und dem Pegel Wieckenberg und (C) aus den Verdünnungsmessungen zwischen W6 und W7 berechnet. Volumenströme zwischen bekannten Volumenströmen werden linear interpoliert mit geschätzten relativen Zuflüssen. Damit sind alle Volumenströme in der Wietze und aus den Differenzen die Volumenströme der Zuflüsse bekannt. Nun wird mit den gemessenen Konzentrationen (aus der KA und den Zuflüssen und den Blankmessungen)

und den Volumenströmen in einem Abschnitt der jeweilige Massenstrom berechnet (siehe Abbildung 20). Alle addierten Massenströme im Abschnitt können mit einem Faktor $\exp(-k \cdot t)$ multipliziert werden unter Annahme einer für alle Abschnitte identischen Geschwindigkeitskonstanten k (in s^{-1}) und der Zeit t ($=L_N / v_N$).

Die Vergleiche der experimentellen und berechneten Konzentrationen sind in der Abbildung 16 (Trimethoprim) sowie von Abbildung 33 bis zur Abbildung 37 (Carbamazepin bis Koffein) dargestellt.

Ein Vergleich der im Modell berechneten Volumenströme, die auch zur Berechnung der Frachten verwendet wurden und ein Vergleich mit den aus den konsekutiven Verdünnungen berechneten Volumenströmen (siehe Abschnitt 5.5.2) ist in der Tabelle 25 dargestellt.

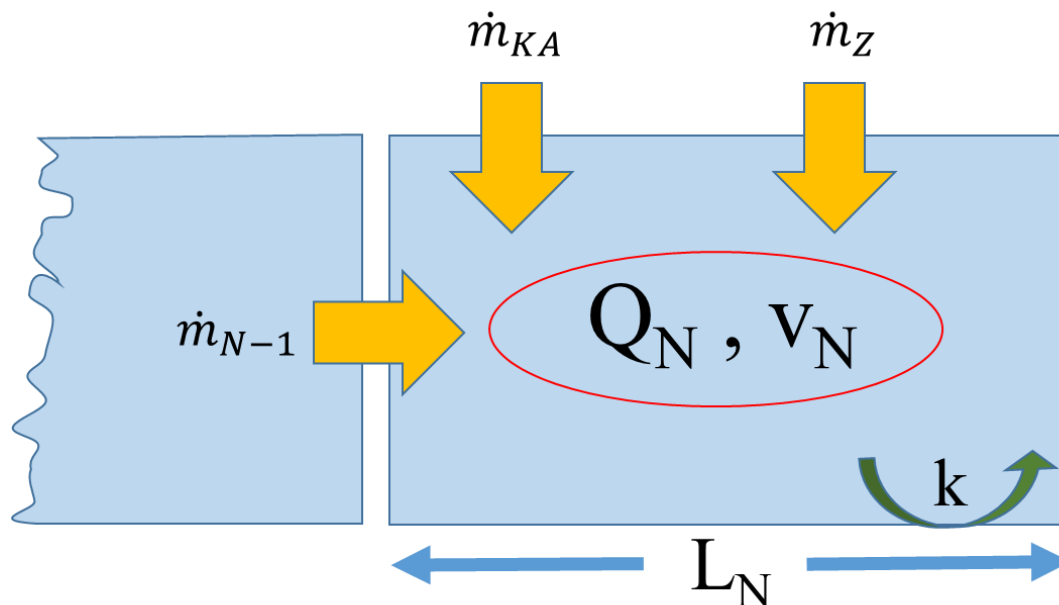


Abbildung 20: Einfaches Massenbilanzmodell in einem Abschnitt N der Wietze; L_N = Länge des Abschnitts (in m), v_N = Geschwindigkeit (in m/s), Q_N = Volumenstrom (in m^3/s), \dot{m}_{N-1} = Massenstrom aus dem vorherigen Abschnitt (in kg/s), \dot{m}_{KA} = Massenstrom aus der KA (in kg/s), \dot{m}_Z = Massenstrom aus dem Zufluss (in kg/s). Das Symbol k stellt den Abbau des Massenstroms im Abschnitt nach einer Reaktion 1. Ordnung dar.

Tabelle 25: Tagesmittelwerte der Volumenströme an den Messstellen W1 - W7. In blau unterlegte experimentelle Werte sind für W5 und W6 am Pegel Meitze und Wieckenberg, für KA im Ablauf gemessen worden. Der Wert an W2 beruht auf dem experimentellen Volumenströmen der KA und wird aus den Konzentrationen über Verdünnungen berechnet. Die Werte „Kette“ wurden aus konsekutiven Verdünnungen von W1-W7 beginnend mit dem Ablaufwert an der KA erhalten (siehe Abschnitt 5.5.3). Die Werte „Modell“ wurden über die Massenbilanz und allen verfügbaren experimentellen Werten erhalten (dieser Abschnitt).

Herkunft der Daten	Tagesmittelwerte Volumenströme in m ³ /s							
	Q(W1)	Q(W2)	Q(W3)	Q(W4)	Q(W5)	Q(W6)	Q(W7)	KA
26.06.2017								
Kette	0.3	0.5	0.6	0.8	0.9	1.2	1.8	
Modell	0.4	0.5	0.6	0.7	0.72	0.49	0.8	0.164
M / K (in %)	133	100	100	117	103	70	67	
01.11.2017								
Kette	0.6	0.8	1.5	2.4	3.1	4.0	4.2	
Modell	0.6	0.80	1.3	1.7	1.99	2.43	2.7	0.22
M / K (in %)	100	89	81	65	60	61	61	
05.12.2017								
					4.13	4.99		0.27
10.01.2018								
Kette	1.1	1.6	3.0	3.9	4.4	5.3	6.6	
Modell	1.3	1.67	2.5	3.0	3.47	4.23	5.3	0.33
M / K (in %)	118	98	78	73	75	76	77	
13.03.2018								
Kette	0.7	1.0	2.4	3.1	3.6	4.0	4.1	
Modell	0.8	1.02	1.8	2.3	2.83	3.10	3.2	0.21
M / K (in %)	114	102	69	70	76	78	76	
09.05.2018								
					0.95	1.00		0.19
28.05.2018								
Kette	0.0	0.3	0.5	0.6	0.6	0.7	0.8	
Modell	0.2	0.29	0.3	0.4	0.40	0.51	0.6	0.17
M / K (in %)	> 200	97	60	67	67	73	75	
11.6.2018								
						0.41		0.15
24.8.2018								
						0.12		0.16

5.6 Photolyse der pharmazeutischen Verbindungen

5.6.1 Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol

Der Abbau von Sulfamethoxazol (SMX) wurde im Projekt näher untersucht [30] und einige Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst. Der photochemische Abbau von SMX ist stark abhängig vom pH-Wert (pH-abhängige UV-Spektren von SMX sind im Anhang in der Abbildung 27 dargestellt).

Das Kation von SMX^+ liegt nur für sehr niedrige pH-Werte ($\text{pH} < \text{pK}_{\text{S1}}$) vor und die entsprechende Quantenausbeute Φ_{K} spielt in der Diskussion natürlicher Systeme keine Rolle.

Die Quantenausbeute einer organischen Verbindung mit einem gegebenen pK_{S} -Wert (für SMX am pK_{S2}) sei Φ_{N} für die Spezies gültig am $\text{pH} \ll \text{pK}_{\text{S}}$ und Φ_{A} für die Spezies gültig am $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{S}}$.

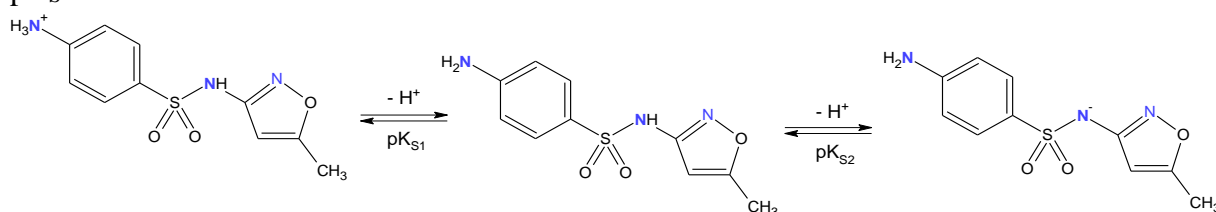


Abbildung 21: Dissoziationsstufen von Sulfamethoxazol [74].

Die pK_{S} -Werte von Sulfamethoxazol (s. Abbildung 21) sind sehr häufig bestimmt worden mit den folgenden Einzelwerten für die

1. Dissoziationsstufe pK_{S1} : 1.4 ± 0.1 [75], 1.7 [74], 1.6 ± 0.2 [76], 1.49 ± 0.01 [77], 1.85 ± 0.3 [78], 1.83 [79], 1.65 [80] und für die
2. Dissoziationsstufe pK_{S2} : 5.55 ± 0.05 [81], 5.63 ± 0.03 [81], 5.89 ± 0.07 [82], 5.9 ± 0.2 [75], 5.65 [79], 5.6 [74], 5.6 ± 0.2 [76], 5.41 ± 0.01 [77], 5.60 ± 0.04 [78], 5.57 [79].

Aus den 7 Literaturwerten wird als Mittelwert der 1. Dissoziationsstufe erhalten: $\text{pK}_{\text{S1}} = 1.6 \pm 0.2$ und analog aus den 10 Literaturwerten als Mittelwert für die 2. Dissoziationsstufe: $\text{pK}_{\text{S2}} = 5.6 \pm 0.1$. An einem gegebenen pH-Wert setzt sich für SMX die Quantenausbeute demnach aus den Anteilen der Quantenausbeute für $\text{pH} < \text{pK}_{\text{S2}}$ (Φ_{N} , für neutrales SMX) und $\text{pH} > \text{pK}_{\text{S2}}$ (Φ_{A} , für das Anion SMX^-) zusammen. Die an einem pH gegebene Quantenausbeute Φ_{pH} ist dann $\Phi_{\text{pH}} = \alpha \cdot \Phi_{\text{A}} + (1 - \alpha) \cdot \Phi_{\text{N}}$ mit α als dissoziiertem Anteil von SMX. Damit ist $\alpha = (\Phi_{\text{pH}} - \Phi_{\text{N}}) / (\Phi_{\text{A}} - \Phi_{\text{N}})$. Allgemein gilt für die Dissoziation der neutralen Spezies $\text{SMX} = \text{SMX}^- + \text{H}^+$ die Henderson-Hasselbalche Gleichung $\text{pK} = \text{pH} - \log(\alpha / (1 - \alpha))$ und damit daraus für α :

$$\alpha = \frac{1}{10^{(pK-pH)} + 1}$$

Wird α aus der Beziehung der Quantenausbeute in die Henderson-Hasselbalche Gleichung eingesetzt, folgt:

$$\Phi_{pH} = \Phi_N + \frac{\Phi_A - \Phi_N}{10^{(pK-pH)} + 1}$$

In [83] liegen weiterhin pH-abhängige experimentelle Werte für den K_{OW} von SMX vor.

Interessant in der Photochemie des Sulfamethoxazol (SMX) ist die photochemische Bildung eines Isomers von SMX [84], [85], [82], [86], [87], [88], [89], [90] (s. Abbildung 22).

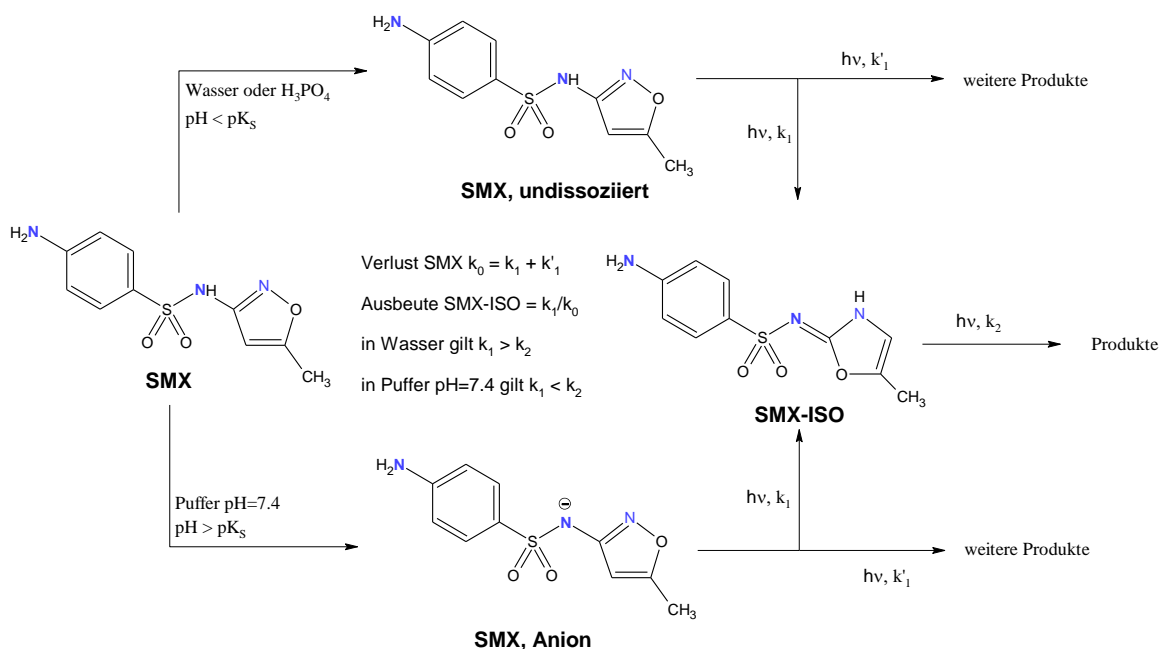


Abbildung 22: Photochemische Bildung des Produktes SMX-ISO aus SMX. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten werden in [30] angesprochen.

Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen SMX und dem gebildeten Isomer werden im Detail in [84] und [91] diskutiert. In [91] wird auch der Vorschlag diskutiert, SMX als Aktinometer zu verwenden. Bezüglich der Messungen der Quantenausbeuten von SMX sind weiterhin die Artikel von Boreen et al. [76] und Canonica et al. zu empfehlen [92]. Sulfamethoxazol ist ein klassisches Beispiel einer Verbindung, die bezüglich des photochemischen Abbaus sehr ausführlich und unter großer Variation der Bedingungen gemessen wurde (siehe Daten in der Tabelle 26), wobei die erhaltenen Ergebnisse jedoch mit außerordentlich großen Fehlern behaftet sind. Die in Tabelle 26 zusammengestellten und in der Literatur verfügbaren pH-abhängigen Quantenausbeuten sind in der Abbildung 23 zusammengestellt.

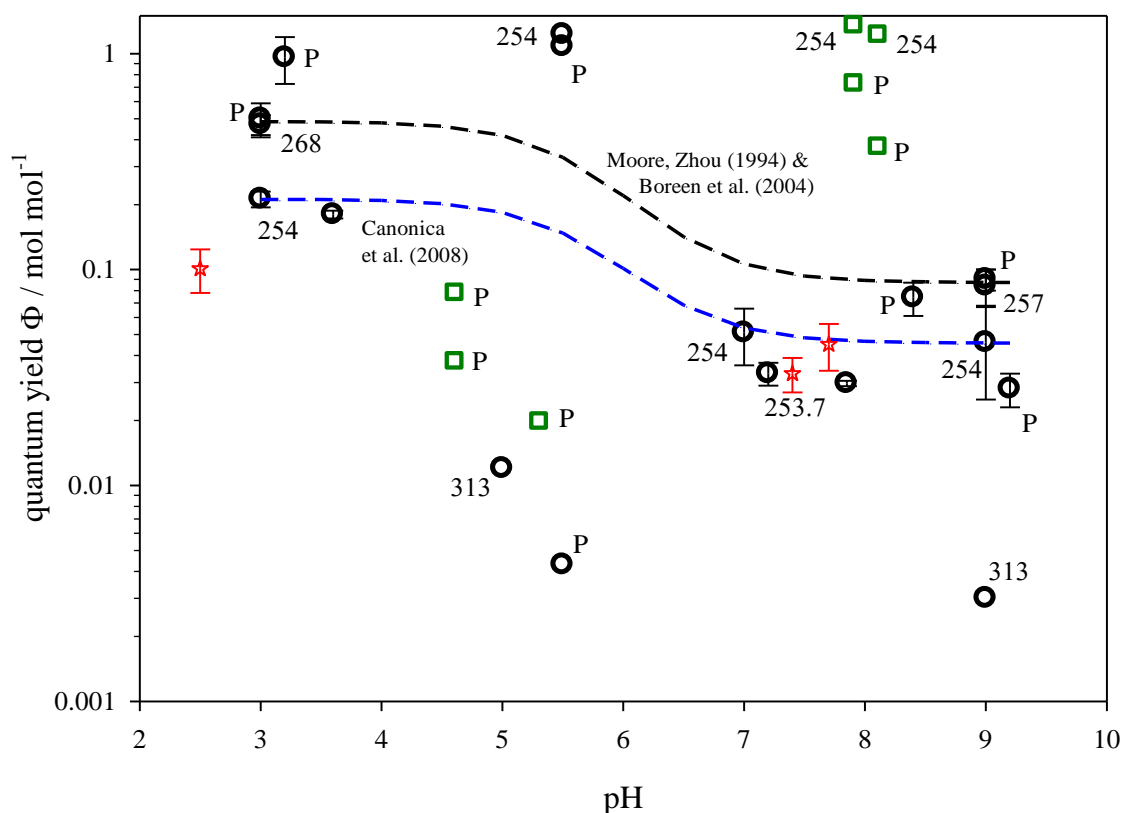


Abbildung 23: Quantenausbeuten von Sulfamethoxazol in Reinstwasser (schwarze Kreise) in Abhängigkeit vom pH-Wert mit den Standardabweichungen (wenn vorhanden). Die grünen Quadrate werden als nicht vertrauenswürdig angesehen bzw. sind in nicht vergleichbaren Medien aufgenommen. Die Daten mit den roten Dreiecken sind im Projekt gemessen worden [30]. Die eingezeichneten Kurven ergeben sich aus den berechneten, pH-abhängigen Quantenausbeuten und werden als ein ungefährer Bereich der Unsicherheit der Quantenausbeute in Abhängigkeit vom pH-Wert angesehen.

Für SMX liegen drei Messungen der pH-abhängigen Quantenausbeuten vor [76] [84] [92], die als vertrauenswürdig angesehen werden (s. Kurven in Abbildung 23), die sich aber konsistent um ca. einen Faktor 2-3 unterscheiden. In diesen drei Messungen wurden die Quantenausbeuten von SMX (Φ_N) und SMX⁻ (Φ_A) bestimmt und auch z.B. die Quantenausbeute am pH=7 [92] explizit aus diesen Messungen angegeben. Die in Abbildung 23 dargestellten Kurven sind die wie oben beschrieben mit $pK_{S2} = 5.6$ berechneten pH-abhängigen Quantenausbeuten aus Φ_N und Φ_A . Daneben liegen an speziellen pH-Werten einige ebenfalls als recht vertrauenswürdig angesehene Quantenausbeuten im Bereich der in Abbildung 23 dargestellten Kurven vor (darunter auch die in diesem Projekt ermittelten Werte). Die Quantenausbeuten $\Phi_{pH < 0.03}$ und $\Phi_{pH > 0.5}$ sind alle nach dieser Beurteilung jedoch generell als nicht korrekt anzusehen. Darüber hinaus werden 7 Quantenausbeuten aus der Zusammenstellung in der obigen Tabelle nicht weiter beachtet (in Abbildung 23 als grüne Quadrate dargestellt). Für diese Daten wurde entweder

kein pH-Wert explizit angegeben (und für die Zusammenstellung hier geschätzt) oder aber eine Matrix verwendet, deren Einfluss auf die Quantenausbeute nicht bekannt und auch nicht angegeben wurde.

Die Probleme in der Messung der Quantenausbeuten von SMX lassen sich generell auf die Bestimmung der Quantenausbeuten organischer Verbindungen übertragen. Probleme ergeben sich im Besonderen dann, wenn:

- Φ vom pH-Wert abhängig ist,
- ein UV-Spektrum mit geringen Extinktionen oberhalb von $\lambda = 300$ nm vorliegt,
- das UV-Spektrum vom pH-Wert abhängig ist (darauf beruhen auch die für SMX über die klassische UV-Methode neben der Titration durchgeführten Messungen der pK_s -Werte),
- nur spektral schlecht charakterisierte Lampenspektren bzw. nicht gut charakterisierte Aufbauten verwendet werden und
- prinzipiell nicht geeignete Lichtquellen verwendet werden.

5.6.2 Literaturübersicht Photolyse-Quantenausbeuten und $k(OH)$

Zusammenfassende Übersichten zu Quantenausbeuten und zu OH-Geschwindigkeitskonstanten der behandelten Verbindungen sind in folgenden Literaturstellen zu finden:

- Φ und k_{OH} von Sulfamethoxazol (SMX), Trimethoprim (TMP), Carbamazepin und Diclofenac [93]
- Φ , k_{OH} und k^1_O von Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Carbamazepin, Diclofenac [94]
- $\Phi(254 \text{ nm})$, ϵ_{254} und k_{OH} von Caffeine, Phenazone, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Carbamazepin, Diclofenac [95]
- $\Phi(254 \text{ nm})$ von Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Diclofenac [96]
- Φ von Sulfamethoxazol, Diclofenac, Carbamazepin [97]

Tabellenkopf in den folgenden Tabellen (Tabelle 26 - Tabelle 31):

Φ = Quantenausbeute in mol mol^{-1} . Fehler = Standardabweichung (normalerweise 1σ) der Quantenausbeute wie in der Literatur gegeben. M/P: M = monochromatisch, P = polychromatisch. λ / nm = verwendete Wellenlänge bzw. Wellenlängenbereich. T = Temperatur in $^\circ\text{C}$ (n.a. = nicht angegeben). pH = pH-Wert. Lichtquelle = Typ der verwendeten Lichtquelle. Lit = Literaturstelle. Jahr = Publikationsjahr. Anm. = Kommentare und Anmerkungen A – I (siehe unten).

Anmerkungen in den folgenden Tabellen (Tabelle 26 - Tabelle 31):

A = Wert wird in [98] auch aus [99] angegeben. In [98] auch $k(\text{Ozon})$ für SMX und TMP, B: in [100] wird kein pH-Wert angegeben. Messungen erfolgten mit $c = 100 \text{ mg/L} = 0.00039 \text{ M}$ in Reinstwasser. Aus dem Gleichgewicht mit $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{H}^+)^2}{c(\text{HA})}$ folgt

$c(\text{H}^+) = \{ K \times c(\text{HA}) \}^{1/2}$ und $c(\text{HA}) \approx c_0$, da geringe Dissoziation einer schwachen Säure. Damit wird mit $\text{pK}_{\text{S}2} = 5.7$ der $\text{pH} = 4.6$ berechnet. Diese Literaturwerte sind höchst zweifelhaft, pH nicht angegeben, T nicht angegeben, sehr hohe Konzentration.

C: In [99] auch experimentelle $\text{pK}_{\text{S}2}$ Bestimmung ($\text{pK}_{\text{S}2} = 5.7$) und $k(\text{Ozon})$.

D: in [82] auch exp. Bestimmung $\text{pK}_{\text{S}2}$ von SMX

E: für $\text{pH} \ll \text{pK}_{\text{S}2}$ wird der $\text{pH} = 3$ gesetzt und für $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{S}2}$ der $\text{pH} = 9$ gesetzt.

F: Wird auch in [96] zitiert.

G: in [75] auch exp. Bestimmung $\text{pK}_{\text{S}1}$ und $\text{pK}_{\text{S}2}$ von SMX und ε (protoniert) und ε (nicht protoniert) und am $\text{pH}=7.2$.

H: Auch $k(\text{Ozon})$ für unterschiedliche pH -Werte.

I: in [85] wird kein pH -Wert angegeben. Messungen erfolgten mit $c = 10 \mu\text{M}$ in Reinstwasser. Aus dem Gleichgewicht wird dann mit $\text{pK}_{\text{S}2}=5.6$ der $\text{pH} = 5.3$ berechnet.

Tabelle 26: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Sulfamethoxazol.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	0.47	0.05	M	268 nm	30	3	ILC PSIOOSW-1 xenon lamp,+ Applied Photophysics 7300 f13.4 monochromator with slits set at 10 nm.	[91]	1994	siehe auch [84] [101]
2	0.084	0.016	M	257 nm	30	9	ILC PSIOOSW-1 xenon lamp,+ Applied Photophysics 7300 f13.4 monochromator with slits set at 10 nm.	[91]	1994	siehe auch [84] [101]
3	0.00429	---	P	305 nm / 313 nm / 366 nm	25	5.5	Hg lamp (UV 12F Helios Italquartz) nominal power 125 W	[102]	2003	
4	0.5	0.09	P	> 290 nm	n.a.	pH << pK _{S2}	sunlight in Minneapolis, MN (45° latitude) on September 1, 2003	[76]	2004	E,F, Fehler 2 σ
5	0.09	0.01	P	> 290 nm	n.a.	pH >> pK _{S2}	sunlight in Minneapolis, MN (45° latitude) on September 1, 2003	[76]	2004	E,F, Fehler 2 σ
6	0.02	---	P	> 290 nm	27	5.3 (Annahme!)	Suntest CPS Photosimulator (Atlas, Chicago, IL)	[85]	2005	F, I, dest. water
7	0.079	---	P	> 235 nm	n.a.	4.6 (Annahme!)	Xenon lamp (PHILIPS XOP-15- OF, 1000 W)	[100]	2007	B
8	0.038	---	P	> 300 nm	n.a.	4.6 (Annahme!)	Xenon lamp (PHILIPS XOP-15- OF, 1000 W)	[100]	2007	B
9	0.212	0.018	M	254 nm	25	pH << pK _{S2}	low-pressure mercury (LP Hg) lamp Heraeus Noblelight model TNN 15/32	[92]	2008	E, Fehler 2 σ
10	0.046	0.021	M	254 nm	25	pH >> pK _{S2}	low-pressure mercury (LP Hg) lamp Heraeus Noblelight model TNN 15/32	[92]	2008	E, Fehler 2 σ
11	0.051	0.015	M	254 nm	25	7	low-pressure mercury (LP Hg) lamp Heraeus Noblelight model TNN 15/32	[92]	2008	error 2 σ

12	0.012	---	P	313 nm	n.a.	5	high pressure mercury lamp (Heraeus, TQ 718 700 W)	[103]	2009	H
13	0.003	---	P	313 nm	n.a.	7 and 9	high pressure mercury lamp (Heraeus, TQ 718 700 W)	[103]	2009	H
14	0.959	0.235	P	> 280 nm	~ 19	3.2	Sun 2000 Solar Simulator (ABET Technologies, Milford, Connecticut)	[82]	2013	D, Fehler 2 σ
15	0.074	0.013	P	> 280 nm	~ 19	8.4	Sun 2000 Solar Simulator (ABET Technologies, Milford, Connecticut)	[82]	2013	D, Fehler 2 σ
16	0.028	0.005	P	> 250 nm	n.a.	9.2	Rayonet. six 300 nm bulbs (Southern New England Ultraviolet Co. RPR-3500 Å)	[82]	2013	D, Fehler 2 σ
17	1.23	---	M	254 nm	25	5.5	up to 16 mercury vapor lamps	[104]	2014	dest. Wasser
18	1.37	---	M	254 nm	25	7.9	up to 16 mercury vapor lamps	[104]	2014	Salzwasser
19	1.24	---	M	254	25	8.1	up to 16 mercury vapor lamps	[104]	2014	Kanal Wasser
20	1.08	---	P	> 300 nm	25	5.5	up to 16 black light phosphor bulbs	[104]	2014	dest. Wasser
21	0.737	---	P	> 300 nm	25	7.9	up to 16 black light phosphor bulbs	[104]	2014	Salzwasser
22	0.375	---	P	> 300 nm	25	8.1	up to 16 black light phosphor bulbs	[104]	2014	Kanal Wasser
23	0.033	0.004 (2 σ)	M	253.7 nm	21	7.2	low-pressure mercury vapor arc lamp	[75]	2015	G
24	0.09		P	> 255 nm	20	4.8	medium-pressure mercury lamp, 255 to 579 nm (UVI LabP400, Vita Tech, Germany).	[105]	2015	dest. Wasser
25	0.101	0.023	P	> 280 nm	20	2.5	Xe Light source Osram type XBO 1000, operated at 500 W with a 280 nm Filter	[30]	2017	dest. Wasser, H ₃ PO ₄

26	0.066	0.033	P	> 280 nm	20	5.1	Xe Light source Osram type XBO 1000, operated at 500 W with a 280 nm Filter	[30]	2017	dest. Wasser
27	0.033	0.006	P	> 280 nm	20	7.4	Xe Light source Osram type XBO 1000, operated at 500 W with a 280 nm Filter	[30]	2017	dest. Wasser, Phosphat-Puffer
28	0.045	0.011	P	> 280 nm	20	7.4-8-0	Xe Light source Osram type XBO 1000, operated at 500 W with a 280 nm Filter	[30]	2017	Wietze Wasser, korrigiert um indirekte Reaktion
29	0.180	0.0073	M	254 nm	n.a.	3.6	4 low-pressure (LP) UV lamps	[106]	2011	Puffer
30	0.0297	0.00086	M	254 nm	n.a.	7.85	4 low-pressure (LP) UV lamps	[106]	2011	Puffer

$k_{OH} / M^{-1} s^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$(5.5 \pm 0.7) 10^9$	7	[99]	A, C
$(6.5 \pm 0.7) 10^9$	6.9-7.6	[93]	Waste water
$(3.7 \pm 0.1) 10^9$	n.a.	[85]	Wasser
$3.7 10^9$	4.8	[105]	Wasser
$(8.5 \pm 0.3) 10^9$	n.a.	[107]	Wasser
$(5.56 \pm 0.04) 10^9$	7.85	[106]	Wasser / Puffer

Tabelle 27: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Trimethoprim.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	0.00062		P	> 290 nm	n.a.	5, Luftsättigung	Suntest CPS solar simulator with a UV-Suprax optical filter	[108]	2011	
2	0.0079		P	> 290 nm	n.a.	5, ohne O ₂	Suntest CPS solar simulator with a UV-Suprax optical filter	[108]	2011	
3	0.0012		P	> 290 nm	n.a.	8, Luftsättigung	Suntest CPS solar simulator with a UV-Suprax optical filter	[108]	2011	
4	0.07		P	> 290 nm	n.a.	8, ohne O ₂	Suntest CPS solar simulator with a UV-Suprax optical filter	[108]	2011	
5	0.00059	0.00029	M	254 nm	n.a.	3.6	4 low-pressure (LP) UV lamps	[106]	2011	
6	0.00118	0.00011	M	254 nm	n.a.	7.85	4 low-pressure (LP) UV lamps	[106]	2011	

$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$6.9 (\pm 0.2) 10^9$	7	[98]	A
$5.70 (\pm 0.03) 10^9$	7.85	[106]	

Tabelle 28: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Carbamazepin.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	$4.77 \cdot 10^{-5}$		P	> 290	25	5.5	Sonne, spring and summer in Naples (40 oN – 14 oE), glass disk-reactors	[102]	2003	dest. Wasser
2	$6.4 \cdot 10^{-5}$		P	290 - 400	n.a.	2.9	Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra, Italy) equipped with a 1500 W arc xenon lamp	[109]	2011	dest. Wasserr + NaOH or formic acid
3	$2.9 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	4.0		[109]	2011	
4	$1.1 \cdot 10^{-5}$		P	290 - 400	n.a.	5.8		[109]	2011	
5	$2.0 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	9.0		[109]	2011	nicht begast
6	$2.1 \cdot 10^{-5}$		P	290 - 400	n.a.	2.9	Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra, Italy) equipped with a 1500 W arc xenon lamp	[109]	2011	dest. Wasserr + NaOH or formic acid
7	$3.2 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	4.0		[109]	2011	
8	$5.1 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	5.8		[109]	2011	
9	$2.7 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	9.0		[109]	2011	begast mit O ₂
6	$3.5 \cdot 10^{-4}$		P	290 - 400	n.a.	2.9	Solarbox 1500 (Co.fo.me.gra, Italy) equipped with a 1500 W arc xenon lamp	[109]	2011	dest. Wasserr + NaOH or formic acid
7	$1.6 \cdot 10^{-5}$		P	290 - 400	n.a.	4.0		[109]	2011	
8	$2.9 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	5.8		[109]	2011	
9	$2.9 \cdot 10^{-6}$		P	290 - 400	n.a.	9.0		[109]	2011	begast mit N ₂
10	$1.4 \cdot 10^{-4}$		P	> 300 nm	n.a.	n.a.	Heraeus TQ 150 Model, medium-pressure mercury lamp with maximum emission wavelengths at 313, 366, 406, 436, 546, and 578 nm	[110]	2006	dest. Wasser
11	$6 \cdot 10^{-4}$	$0.89 \cdot 10^{-4}$	M	254 nm	n.a.	n.a.	4 15WLP germicidal lamps (ozone-free, General Electric no. G15T8)	[111]	2007	dest. water

$k_{OH} / M^{-1} s^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$(8.8 \pm 1.2) 10^9$	7	[99]	
$(5.85 \pm 0.09) 10^9$	n.a.(dist. water)	[111]	
$(9.4 \pm 0.4) 10^9$	n.a. (dist. water)	[85]	Wasser

Tabelle 29: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Diclofenac.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	0.0375		P	> 290	25	5.5	modelle, spring and summer in Naples (40 °N – 14 °E), glass disk-reactors	[102]	2003	dest. Wasser
2	0.0313	---	P	305 nm / 313 nm / 366 nm	25	5.5	Hg lamp (UV 12F Helios Italquartz) nominal power 125 W	[102]	2003	dest. Wasser
3	0.213	0.0047	M	254 nm	n.a.	7.85	4 low-pressure (LP) UV lamps	[106]	2011	Puffer
4	0.272	0.046	M	254 nm	25	pH << pK _s (pH=2)	low-pressure mercury (LP Hg) lamp Heraeus Noblelight model TNN 15/32	[92]	2008	E, Fehler 2 σ
5	0.384	0.075	M	254 nm	25	pH >> pK _s (pH=8)	low-pressure mercury (LP Hg) lamp Heraeus Noblelight model TNN 15/32	[92]	2008	E, Fehler 2 σ
6	0.28	0.02	M	254 nm	25	5.5 – 6	rayonnement monochromatique à 254 nm (lampe Vilbert et Lourmat, T6C)	[112]	2010	dest. Wasser

$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$(7.5 \pm 1.5) 10^9$	7	[99]	

Tabelle 30: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Koffein.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	0.0018	0.0003	M	254 nm	20	5.5-6.0	15W HERAEUS low pressure mercury vapor lamp	[113]	2011	Begast mit Luft
2	0.0135	0.0002	M	254 nm	20	5.5-6.0	15W HERAEUS low pressure mercury vapor lamp	[113]	2011	Begast mit Sauerstoff
3	≈ 0.017		P	300 nm – 460 nm	20	n.a.	4 tubular low pressure mercury-vapor fluorescent lamps type TL 40W/05, Philips	[114]	2003	dest. Wasser

$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$6.9 \cdot 10^9$	n.a.	[115]	
$\approx 5.9 \cdot 10^9$	n.a.	[116]	

Tabelle 31: Quantenausbeute der Photolyse und OH-Geschwindigkeitskonstanten von Phenazon.

Nr	Φ	$\pm \sigma$	M/P	λ / nm	T / °C	pH	Lichtquelle	Lit	Jahr	Anmerkung
1	0.0632		M	254 nm	n.a.	7.0	11W low-pressure (LP) Hg vapor lamp (Institution of Light Source, Beijing)	[117]	2009	
2	0.0041	0.0006	M	254 nm	20	5.5-6.0	15W HERAEUS low pressure mercury vapor lamp	[113]	2011	Begast mit Luft
3	0.0351	0.0001	M	254 nm	20	5.5-6.0	15W HERAEUS low pressure mercury vapor lamp	[113]	2011	Begast mit Sauerstoff

$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH	Lit	Anmerkung
$4.86 \cdot 10^9$	7.0	[117]	

5.6.3 Tiefenabhängigkeit der Photoreaktion

Die Geschwindigkeitskonstante k (Einheit: s^{-1}) des photochemischen Abbaus in der Gleichung (25) setzt sich zusammen aus der (angenommen wellenlängenunabhängigen) Quantenausbeute Φ , der Bestrahlungsstärke an der Wasseroberfläche J_λ (Einheit: Photonen $cm^{-2} nm^{-1} s^{-1}$), dem Extinktionskoeffizienten ε_λ (Einheit: $L mol^{-1} cm^{-1}$), der Tiefe T (Einheit: cm) und dem Absorptionskoeffizienten α_λ . (Einheit: cm^{-1}). Der Faktor 1000 (Einheit: $cm^3 L^{-1}$) und die Avogadrokonstante N_A (Einheit: mol^{-1}) in Gleichung (25) dienen als Umrechnungsfaktoren zwischen mol und Anzahl Photonen bzw. L und cm^3 . Zur eingehenden Diskussion der Theorie sei auf die Literatur [118] [119] [120] verwiesen.

$$k = \Phi \cdot \frac{1000}{N_A} \sum_{\lambda_{start}}^{\lambda_{end}} J_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \frac{1 - 10^{-\alpha_\lambda T}}{\alpha_\lambda T} \quad (25)$$

Für die Oberfläche ergibt sich aus der Gleichung (25) nach Reihenentwicklung der Potenzfunktion in eine McLaurin-Reihe für die Tiefe $T = 0$ m die Geschwindigkeitskonstante in der Oberfläche über Gleichung (26).

$$k_{Oberfläche} = \Phi \cdot \frac{2303}{N_A} \sum_{\lambda_{start}}^{\lambda_{end}} J_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \quad (26)$$

Das Verhältnis $k / k_{Oberfläche}$ in der Gleichung (27) beschreibt demnach die zur Oberflächenreaktion relative Geschwindigkeitskonstante in einer gegebenen Tiefe T .

$$\frac{k}{k_{Oberfläche}} = \frac{\sum_{\lambda_{start}}^{\lambda_{end}} J_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \frac{1 - 10^{-\alpha_\lambda T}}{\alpha_\lambda T}}{2.303 \sum_{\lambda_{start}}^{\lambda_{end}} J_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda} \quad (27)$$

Für eine gegebene Wellenlänge λ ergibt sich für eine Tiefe T und dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten α_λ das in Gleichung (28) dargestellte Verhältnis.

$$\left(\frac{k}{k_{Oberfläche}} \right)_\lambda = \frac{1 - 10^{-\alpha T}}{2.303 \alpha T} \quad (28)$$

So wurde z.B. für $\lambda = 300$ nm als Mittelwert $\alpha_{300} = 0.322$ cm^{-1} verwendet (s. Abbildung 6 im Haupttext). Die Tiefenabhängigkeit für diese beispielhafte Wellenlänge mit α_{300} ist in der Abbildung 24 dargestellt.

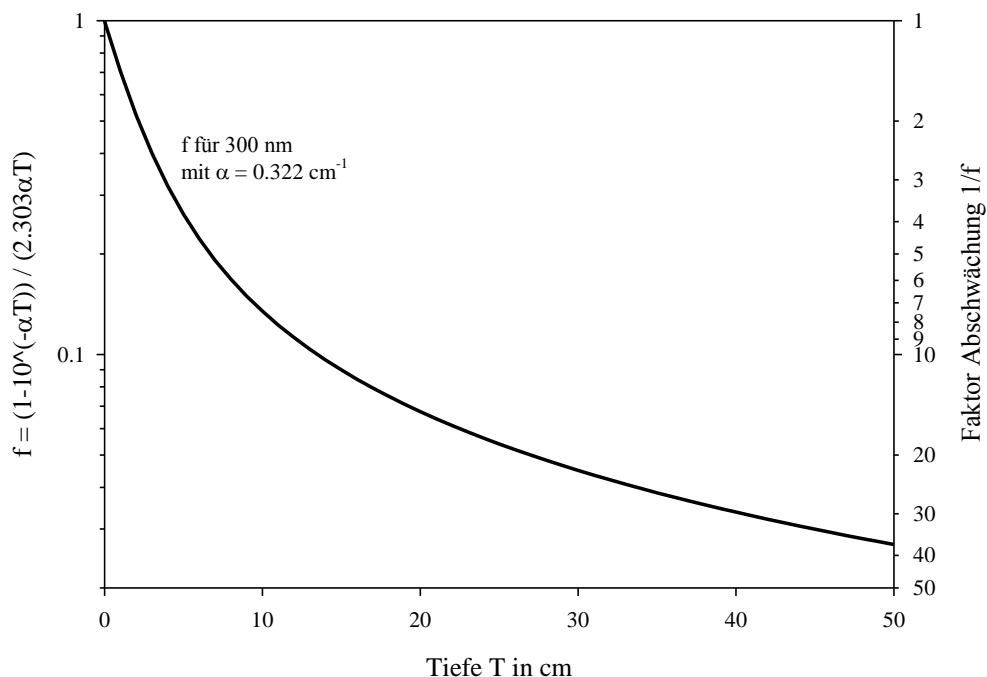


Abbildung 24: Tiefenabhängigkeit des photochemischen Abbaus, beispielhaft für die Wellenlänge $\lambda = 300$ nm und bezogen auf den photochemischen Abbau in der Oberfläche. Auf der rechten y-Achse ist die Abschwächung der Bestrahlungsstärke der Sonne relativ zum Wert an der Wasseroberfläche dargestellt.

5.6.4 Zum photochemischen Verlust der Pharmazeutika in der Wietze

Im Abschnitt 3.2 ab Seite 20 wurde neben Sulfamethoxazol auch der photochemische Abbau von Diclofenac diskutiert. Diclofenac ist die einzige der 6 untersuchten Verbindungen, die nach der generischen Berechnung des Abbaus im Oberflächengewässer der Wietze mit Lebensdauern im Bereich von Stunden bis Tagen gefunden wird. Die Tagesmittelwerte der Lebensdauern im Jahresverlauf (hier berechnet für das Jahr 2016) für den photochemischen Abbau von Diclofenac in der Wietze sind in der Abbildung 25 dargestellt.

Die in Abbildung 25 dargestellten Lebensdauern sind schon als Teilergebnis im Abschnitt 3.2 behandelt worden (siehe dort auch Tabelle 3 und Tabelle 4). Der mögliche photochemische Abbau von Diclofenac in der Wietze wurde nicht in einer expliziten Kampagne untersucht. Es liegen jedoch experimentelle Daten aus den andern Kampagnen vor, die zur Berechnung der Lebensdauer bezüglich des Verlustes und damit unter Umständen auch der Photolyse verwendet werden können.

5.6.5 Schätzung des Abbaus mit Konzentrationen an einem Messpunkt

Im Folgenden soll angenommen werden, dass der Verlust von Diclofenac als photochemischer Verlust vorliegt. Bezüglich der Photolyse reagiert Diclofenac schneller als Sulfamethoxazol

und wesentlich schneller alle anderen untersuchten Verbindungen (siehe Tabelle 4). Carbamazepin als eine Verbindung mit sehr schlechter Elimination aus Kläranlagen [121], verbunden mit einer bekannt hohen Persistenz im Grundwasser [122] und im Flusswasser [123] wurde als Referenzverbindung verwendet (Diskussion siehe unten).

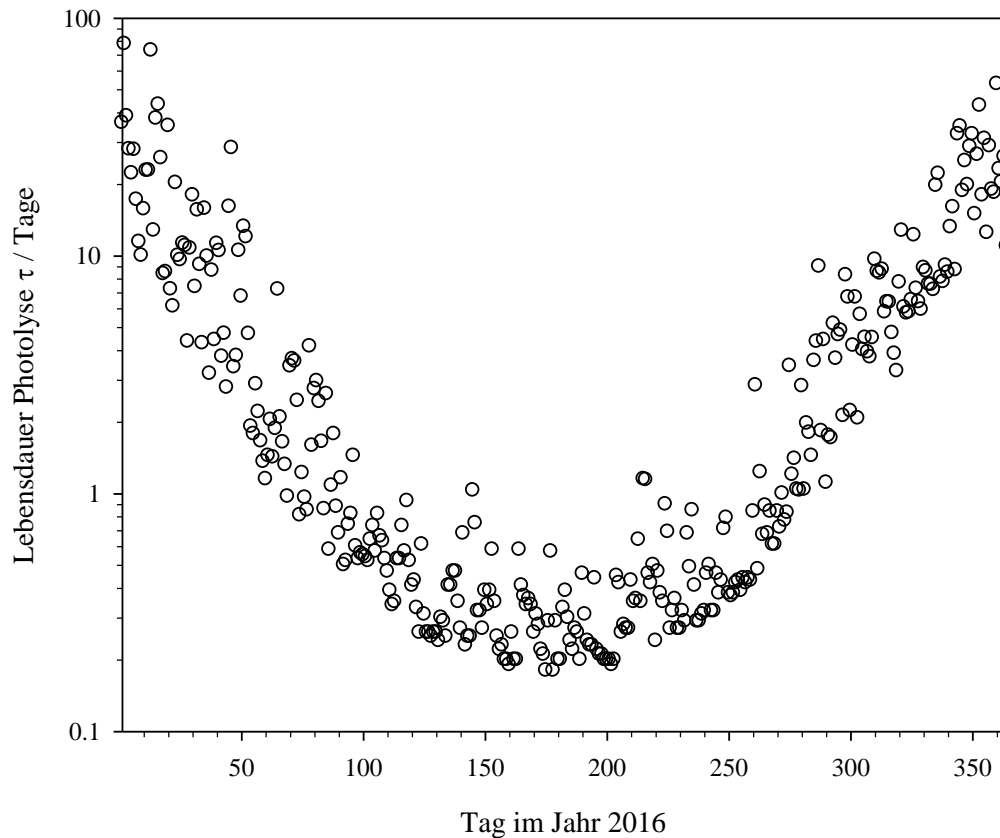


Abbildung 25: Lebensdauer von Diclofenac (Tagesmittelwerte) berechnet für die Wietze mit generischen Daten zur Tiefe und dem Absorptionsverhalten der gelösten organischen Verbindungen sowie den meteorologischen Parametern für 2016 (das gewählte Jahr bzw. damit die gegebenen meteorologischen Daten liefern Lebensdauern in sehr ähnlicher Größenordnung).

An der Stelle W1 liegen zwar geringe, aber in fast allen Fällen gut messbare Konzentrationen (Ausnahme ist der 28.5.2018) an Diclofenac (DCF) und Carbamazepin (CBZ) vor. In der Abbildung 26 sind die für 6 Kampagnen gemessenen Konzentrationen $c(\text{DCF})$ und $c(\text{CBZ})$ und das Verhältnis $c(\text{DCF})/c(\text{CBZ})$ zusammengefasst. Weiterhin ist die Summe der Globalstrahlung zwischen 0 – 12 Uhr des jeweiligen Tages (Proben wurden immer gegen 12 Uhr genommen) für die DWD-Station Braunschweig [42] dargestellt.

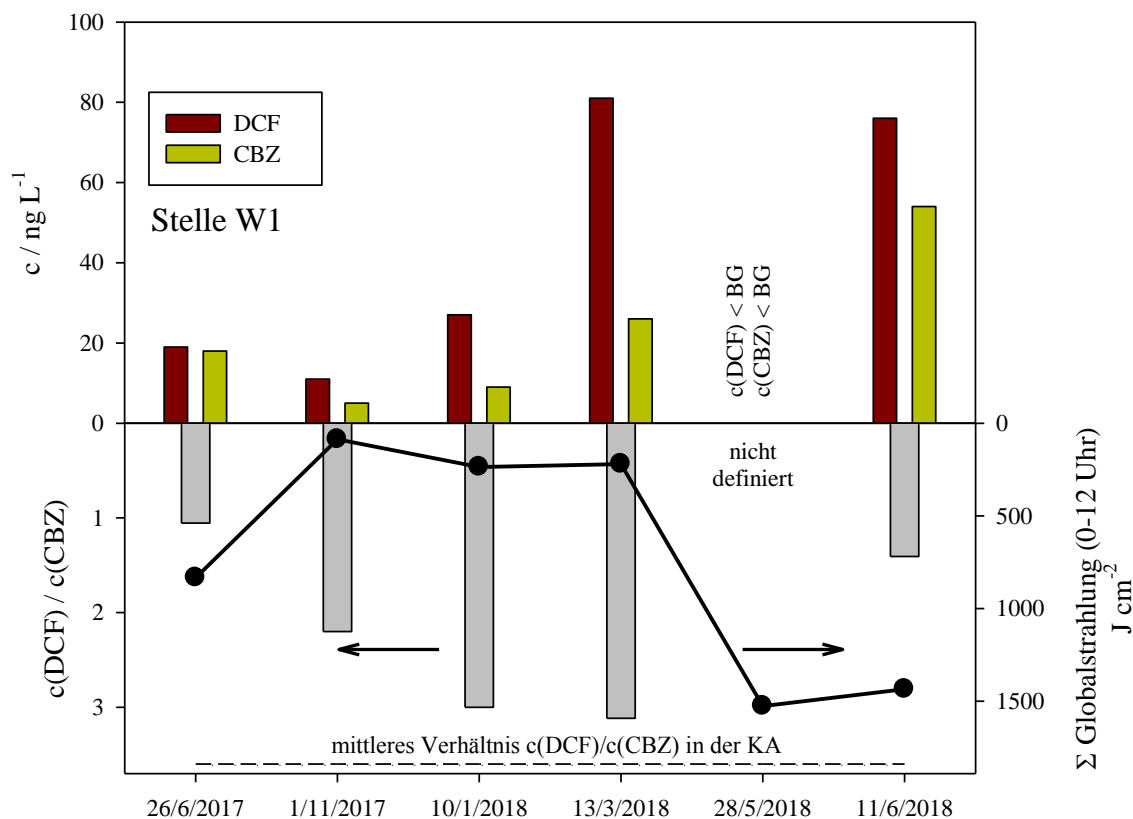


Abbildung 26: Vergleich der Konzentrationen von Diclofenac(DCF) und Carbamazepin (CBZ) an der Stelle W1 und das Verhältnis $c(\text{DCF}) / c(\text{CBZ})$ sowie die Summe der Globalstrahlungen für die DWD-Station Braunschweig (Stundenwerte in J/cm^2 für den Zeitraum 0-12 Uhr am entsprechenden Tag [42]). Die gestrichelte Linie stellt das Verhältnis $c(\text{DCF}) / c(\text{CBZ})$ in der KA dar.

Die Messstelle W1 besitzt mit $s = 12000$ die größte Entfernung zu einer Kläranlage (Ahltten) verglichen mit den Stellen M (Kläranlage Bissendorf) und H (Kläranlage Groß-Burgwedel). Aufgrund der geringen Entfernungen an den Stellen M und H und den häufig $< \text{BG}$ gefundenen Konzentrationen an der Stelle W (Kläranlage Fuhrberg) wird im Folgenden nur die Messstelle W1 betrachtet (zu den Entfernungen siehe auch Tabelle 6). Die geringen Konzentrationen an der Stelle W1 werden durch die kleine Kläranlage Ahltten hervorgerufen, wobei für die gemessenen Konzentrationen keine Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probenahme gefunden wurde. Mit einer angenommenen Fließgeschwindigkeit von $v = 0.5 \text{ m/s}$ und der Entfernung $s = 12000 \text{ m}$ benötigt demnach die Probe von der KA Ahltten bis zur Stelle W1 eine Zeit im Bereich von $t = 7 \text{ h}$.

Das Verhältnis der Start-Konzentrationen $c_0(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ})$ wird aus den Wintermessungen vom 01.11.2017, 10.01.2018 und vom 13.03.2018 als Mittelwert berechnet zu $c_0(\text{DCF}) /$

$c_0(\text{CBZ}) = 2.8 \pm 0.5$, das Verhältnis der Konzentrationen $c(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ})$ wird aus den Sommermessungen vom 28.05.2017, 11.06.2018 und vom 26.06. 2018 als Mittelwert berechnet zu $c(\text{DCF}) / c_0(\text{CBZ}) = 1.3 \pm 0.2$. In diesen Berechnungen wird also davon ausgegangen, dass

- Carbamazepin im Oberflächengewässer persistent ist. Diese Annahme ist aufgrund der Eigenschaften des Carbamazepins [124], die zu einer hohen Persistenz führen [121] [122] [123] und den geringen Zeiten von der Kläranlage zur Messstelle unterhalb von 10 Stunden (siehe auch Tabelle 4 und Tabelle 6) gerechtfertigt.
- Der Abbau im Winter ist auch für Diclofenac gering und kann vernachlässigt werden.
- Das relative Verhältnis von Diclofenac und Carbamazepin im Ablauf einer entsprechenden Kläranlage wird als zeitlich unabhängig angesehen (die jeweiligen Verhältnisse können jedoch von Kläranlage zu Kläranlage unterschiedlich sein). Für die größte Kläranlage KA (siehe Abbildung 7) im Wietzegebiet ist diese Voraussetzung im Bereich einer Variation von 20 % erfüllt.

Das gefundene mittlere Verhältnis $c_0(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ}) = 2.8$ in den Wintermonaten an der Stelle W1 ist für die KA Ahlten in diesem Fall vergleichbar mit dem mittleren Verhältnis in der größten Kläranlage im Einzugsgebiet der Wietze ($c(\text{DCF})/c(\text{CBZ}) = 3.6$, siehe Abbildung 7, dieser Wert ist zum Vergleich auch in der Abbildung 26 eingetragen). In den Sommermonaten sinkt dieses Verhältnis auf den Wert $c(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ}) = 1.3$. Mit dem offensichtlichen Zusammenhang

$$\frac{c(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ})}{c_0(\text{DCF})/c_0(\text{CBZ})} = \frac{c(\text{DCF})}{c_0(\text{DCF})}$$

ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante des Verlustes von Diclofenac zu

$$k = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c(\text{DCF})}{c_0(\text{DCF})} = -\frac{1}{6.7} \cdot \ln \frac{1.3}{2.8} = 0.11 \text{ h}^{-1}$$

und die entsprechende Lebensdauer zu

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{0.11} = 8.7 \text{ h} = 0.36 \text{ Tage}$$

Unabhängig der überraschend guten Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (siehe Tabelle 4) ist das Einhalten der oben skizzierten, notwendigen Randbedingungen unbekannt und die erhaltenen Werte sind mit großen Fehlern behaftet. Eine weitere Möglichkeit der Berechnung zwischen 2 Punkten in der Wietze mit jedoch ebenfalls außerordentlich hohen Fehlern wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

5.6.6 Schätzung des Abbaus mit Konzentrationen an zwei Punkten

Zwischen den Messstellen W2 → W3 und W6 → W7 liegen keine Kläranlagenzuflüsse vor und die gemessenen Konzentrationen können potentiell zur Berechnung einer Abbaugeschwindigkeitskonstante (k_A) verwendet werden. Zwischen den zwei Stellen findet eine Verdünnung statt, die phänomenologisch als Geschwindigkeitskonstante (k_V) interpretiert werden kann. Aus allen vorliegenden Ergebnissen kann geschlossen werden, dass diese Verdünnung für die 5 Pharmazeutika vergleichbar ist. Der Verlust über eine Verdünnung ist demnach für alle Verbindungen identisch und wird über die persistente Verbindung Carbamazepin berechnet. Liegt kein weiterer Eintrag der betrachteten Verbindungen vor, kann die Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Punkten in der Wietze demnach in guter Näherung für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k verwendet werden:

$$k = k_V + k_A$$

Tabelle 32: Geschwindigkeitskonstanten k für die pharmazeutischen Verbindungen an den Messstellen W2 → W3 und W6 → W7 für den 1.11.2017, 10.01.2018 und 13.03.2018 („Winterwerte“) und für den 28.05.2017, 11.06.2018 und 26.06.2018 („Sommerwerte“). σ = Standardabweichung. Lebensdauer $\tau = 1/k$. stabil: $k = 0 \text{ h}^{-1}$ gesetzt oder berechnet. n.b.: nicht bestimmbar, da $k < 0 \text{ h}^{-1}$.

Verbindung	Sommer W2 → W3			Sommer W6 → W7		
	$(k \pm \sigma)$ h^{-1}	$k - k(\text{CBZ})$ h^{-1}	τ h	$(k \pm \sigma)$ h^{-1}	$k - k(\text{CBZ})$ h^{-1}	τ h
CBZ	0.04 ± 0.06	0.00	stabil	0.11 ± 0.02	0.00	stabil
DCF	0.07 ± 0.06	0.03	33	0.07 ± 0.10	< 0	n.b.
PZN	0.02 ± 0.03	< 0	n.b.	0.11 ± 0.06	0.00	stabil
SMX	0.02 ± 0.01	< 0	n.b.	0.09 ± 0.03	< 0	n.b.
TMP	0.08 ± 0.04	0.04	25	0.14 ± 0.04	0.04	25
Verbindung	Winter W2 → W3			Winter W6 → W7		
	$(k \pm \sigma)$ h^{-1}	$k - k(\text{CBZ})$ h^{-1}	τ h	$(k \pm \sigma)$ h^{-1}	$k - k(\text{CBZ})$ h^{-1}	τ h
CBZ	0.11 ± 0.04	0.00	stabil	0.03 ± 0.03	0.00	stabil
DCF	0.14 ± 0.04	0.03	33	0.03 ± 0.02	0.00	stabil
PZN	0.09 ± 0.05	< 0	n.b.	0.02 ± 0.05	< 0	n.b.
SMX	0.11 ± 0.03	< 0	n.b.	0.01 ± 0.02	< 0	n.b.
TMP	0.12 ± 0.03	0.01	100	0.05 ± 0.02	0.02	50

Für Carbamazepin wird für alle Messungen angenommen, dass $k_{A,CBZ} = 0$ ist. Demnach ist die Differenz $k - k(\text{CBZ}) = k - k_V = k_A$. Wird die Konzentration stromaufwärts mit c_1 und stromabwärts mit c_2 bezeichnet, so ist wie schon oben dargestellt die Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Die Entfernung für $W2 \rightarrow W3$ ist $s = 12000$ m und mit $v = 0.5$ m/s folgt $t = 6.7$ h und für $W6 \rightarrow W7$ ist $s = 6600$ m und mit $v = 0.5$ m/s folgt $t = 3.7$ h.

Die berechneten Daten (Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern) an den Messstellen $W2 \rightarrow W3$ und $W6 \rightarrow W7$ für den 01.11.2017, 10.01.2018 und 13.03.2018 („Winterwerte“) und für den 28.05.2017, 11.06.2018 und 26.06.2018 („Sommerwerte“) sind in der Tabelle 32 zusammen gestellt. Die gefundenen mittleren und durch die Verdünnung korrigierten Lebensdauern für Diclofenac und Trimethoprim liegen im Bereich von $\tau = 1 - 4$ Tagen. Aufgrund der hohen Fehler (da $k_V \approx k_A$) und aufgrund der Streuung der Daten ist jedoch aus dem Vergleich zwischen Sommer – und Winterwerten kein Abbau für eines der 4 Pharmazeutika anzugeben. Weiterhin sind die Reaktionszeiten aus den Fließgeschwindigkeiten schlicht zu gering, um zwischen den Punkten $W2, W3$ bzw. $W6$ und $W7$ einen möglichen Abbau mit einer konkreten Angabe einer Lebensdauer innerhalb der analytischen Fehler zu erkennen.

Dennoch liegen mindestens aus den Daten Hinweise vor, dass für Diclofenac und überraschend und nicht erklärlich auch für Trimethoprim relativ zu den anderen Pharmazeutika in der Wietze ein Verlust vorliegt. Chemische Verlustreaktionen könnten wesentlich besser über Abbauprodukte interpretiert werden; die Analytik möglicher Abbauprodukte der Pharmazeutika ist demnach unumgänglich und sollte in einem Folgeprojekt untersucht werden.

5.6.7 UV-Spektren

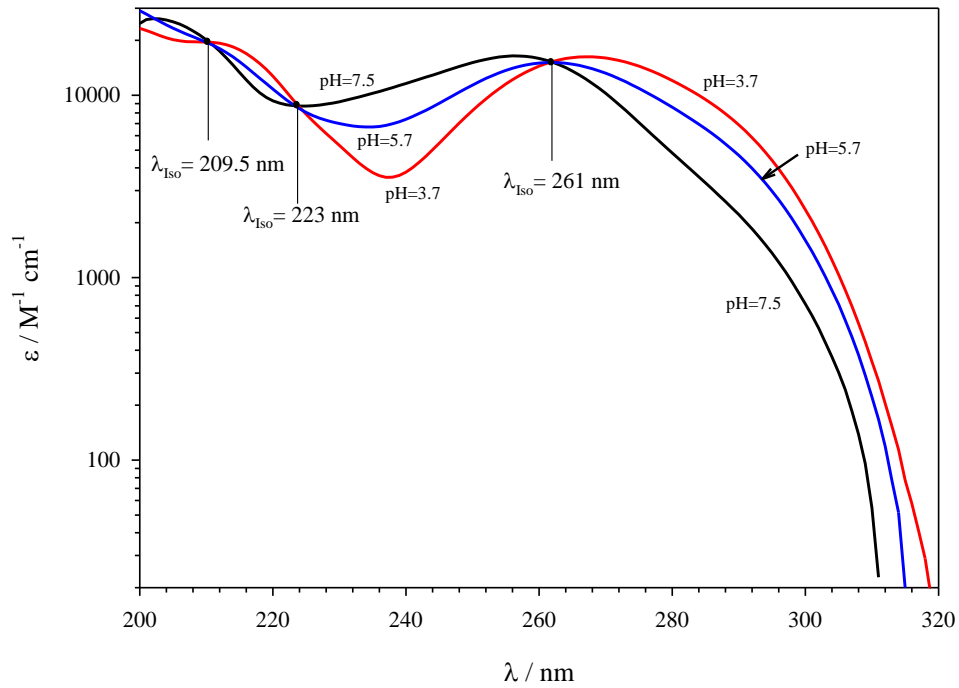


Abbildung 27: UV-Spektren von Sulfamethoxazol zwischen pH=3.7 und pH=7.5.

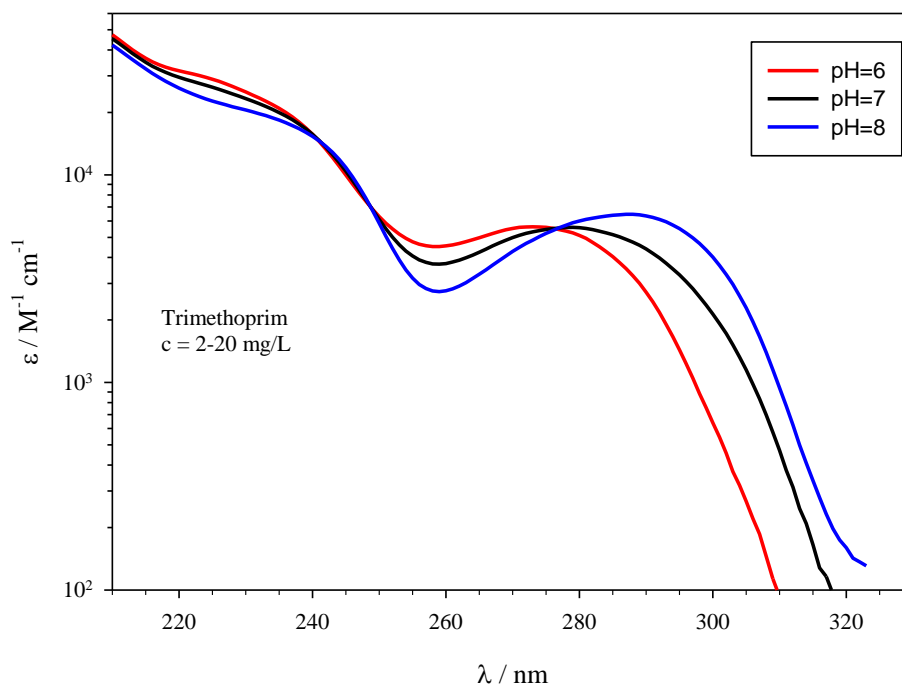


Abbildung 28: UV-Spektren von Trimethoprim zwischen pH=6 und pH=8.

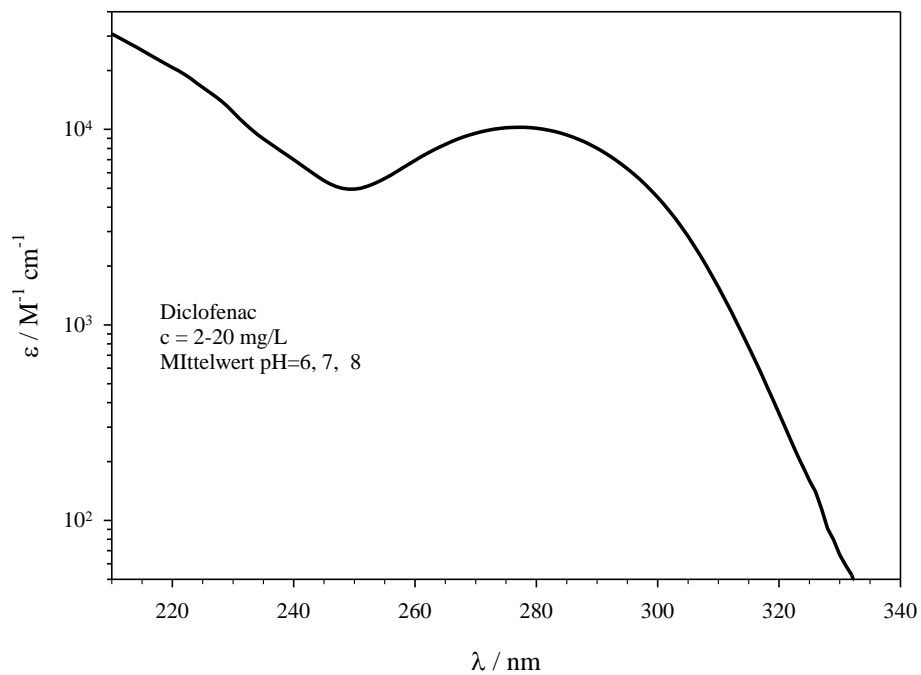


Abbildung 29: UV-Spektrum von Diclofenac. Die UV-Spektren am pH=6, 7 und 8 sind identisch und dargestellt ist der Mittelwert der drei Spektren.

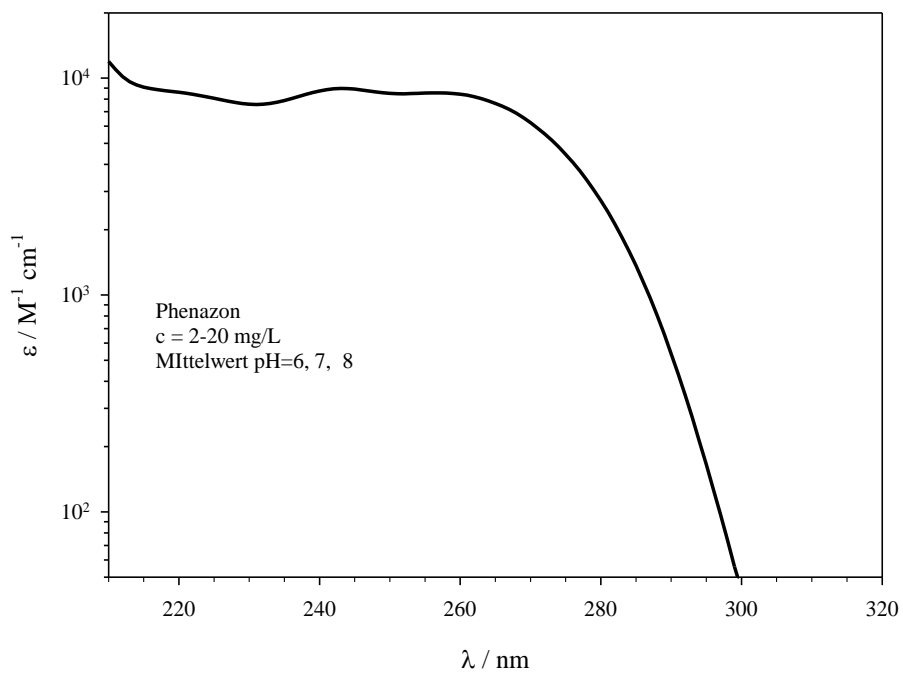


Abbildung 30: UV-Spektrum von Phenazon. Die UV-Spektren am pH=6, 7 und 8 sind identisch und dargestellt ist der Mittelwert der drei Spektren.

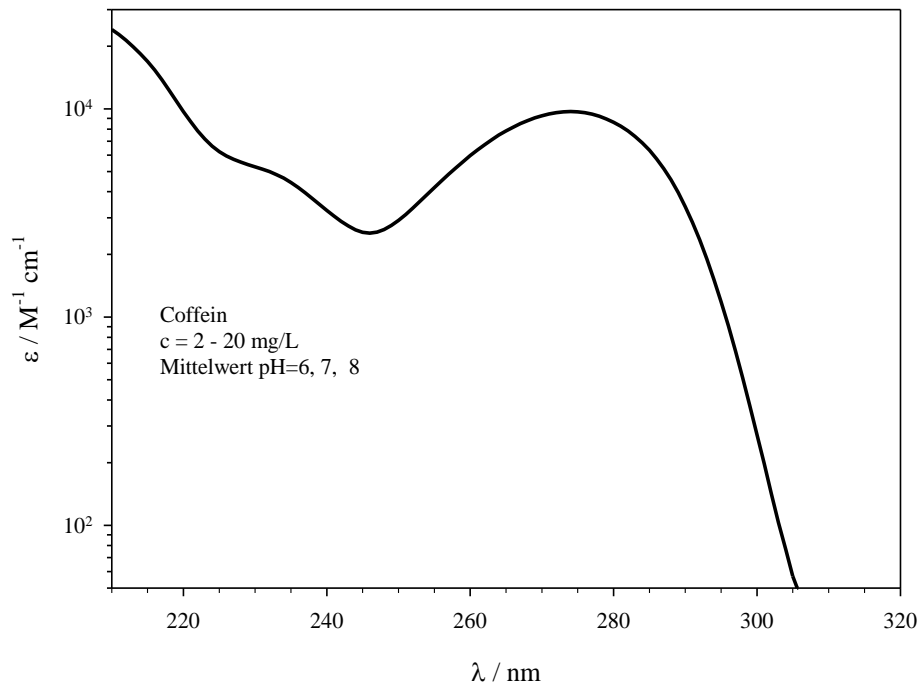


Abbildung 31: UV-Spektrum von Koffein. Die UV-Spektren am pH=6, 7 und 8 sind identisch und dargestellt ist der Mittelwert der drei Spektren.

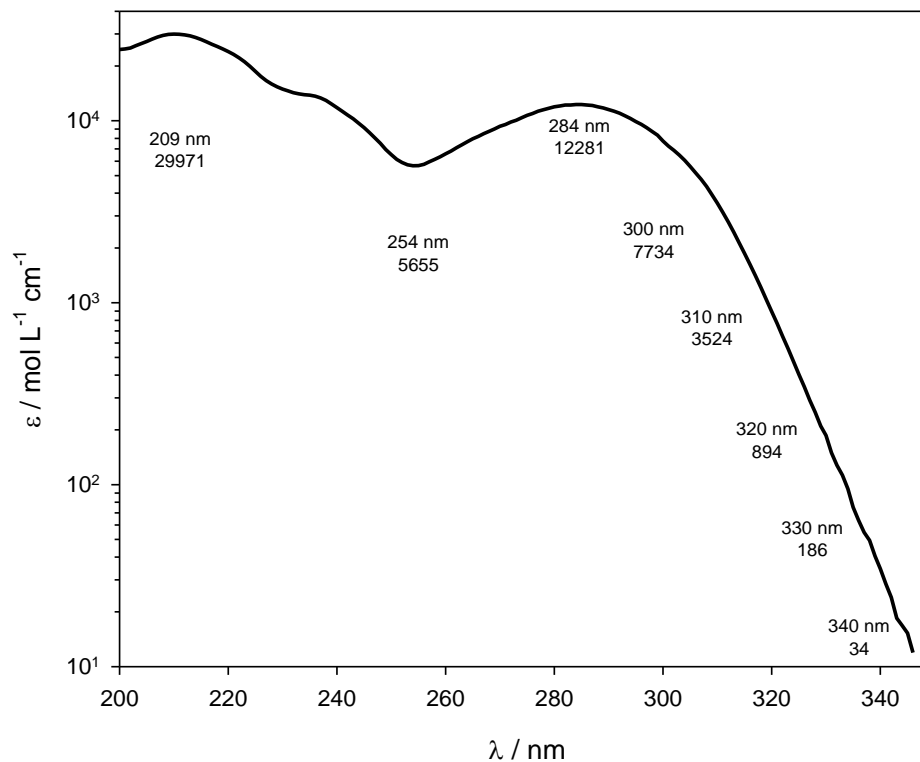


Abbildung 32: UV-Spektrum von Carbamazepin. Dargestellt ist der Mittelwert aus 4 UV-Spektren (2xWasser, 10 % ACN, 0.2% ACN) im Bereich $6.34 \cdot 10^{-6} - 3.92 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Acetonitril hat auf das UV-Spektrum im Fehler der Messung keinen Einfluss. Mittlerer Fehler in $\epsilon = 2\%$.

5.7 Berechnete Konzentrationen

Mit den gemessenen Konzentrationen in der KA und in den Vorflutern (siehe Kapitel 5.8 ab Seite 94 hier im Anhang) sowie dem Modell zur Massenbilanz (siehe Kapitel 5.5.4) und den aus Verdünnungsrechnungen erhaltenen Volumenströmen (siehe Tabelle 25 auf der Seite 66) wurden die für Trimethoprim in der Abbildung 16 auf Seite 39 schon im Haupttext dargestellten Ergebnisse (siehe dort auch die Diskussion) und im Folgenden für Carbamazepin (Abbildung 33), Diclofenac (Abbildung 34), Phenazon (Abbildung 35), Sulfamethoxazol (Abbildung 36) und für Koffein (Abbildung 37) berechneten Verläufe dargestellt. Auf zwei Besonderheiten sei im Rahmen der Modellrechnungen hingewiesen:

- Nur für Diclofenac war für die Sommermonate aufgrund des photochemischen Abbaus ein zusätzlicher Abbauweg im Bereich einer Lebensdauer von $\tau = 1$ Tag notwendig, nicht erklärlich auch für Trimethoprim für den 28.5.2018. Für alle anderen Verbindungen konnte kein weiterer Abbau erkannt werden und wurde demnach im Modell nicht eingefügt.
- Im Gegensatz zu den Pharmazeutika musste für Koffein für alle Kampagnen ein vom Kampagnentag abhängiger Hintergrundwert verwendet werden.

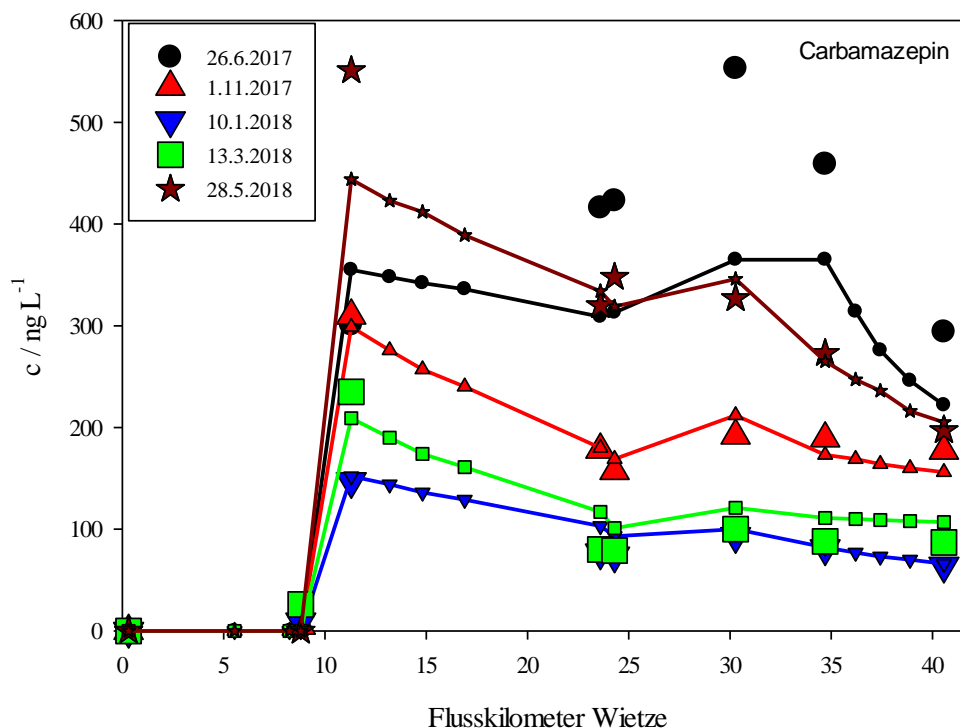


Abbildung 33: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Carbamazepin im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen.

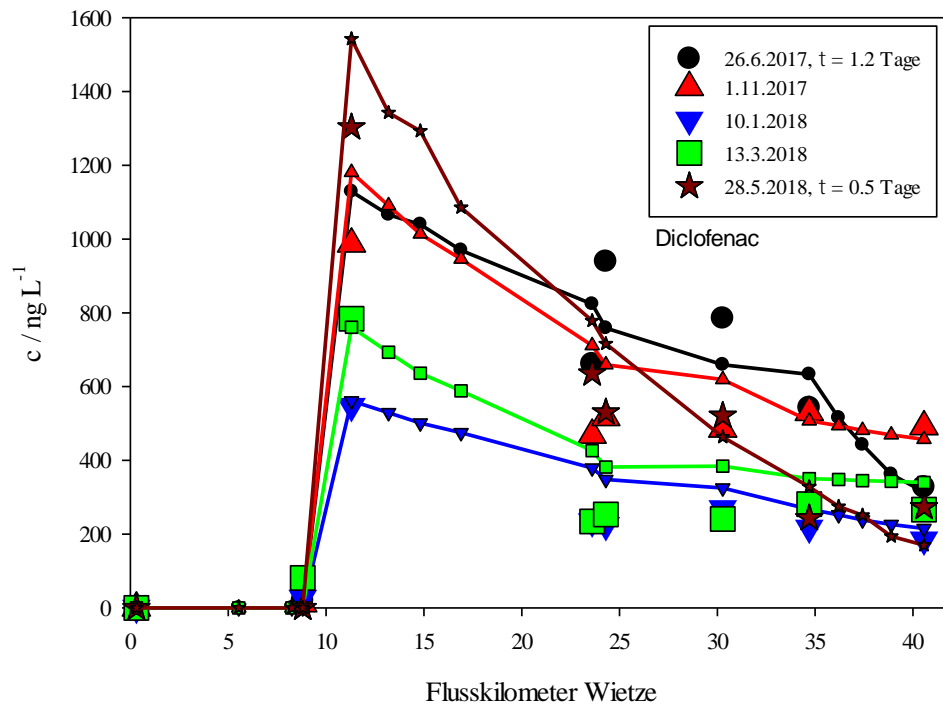


Abbildung 34: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Diclofenac im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen. Für die Sommermonate musste ein Verlustpfad im Bereich einer Lebensdauer von 1 Tag verwendet werden.

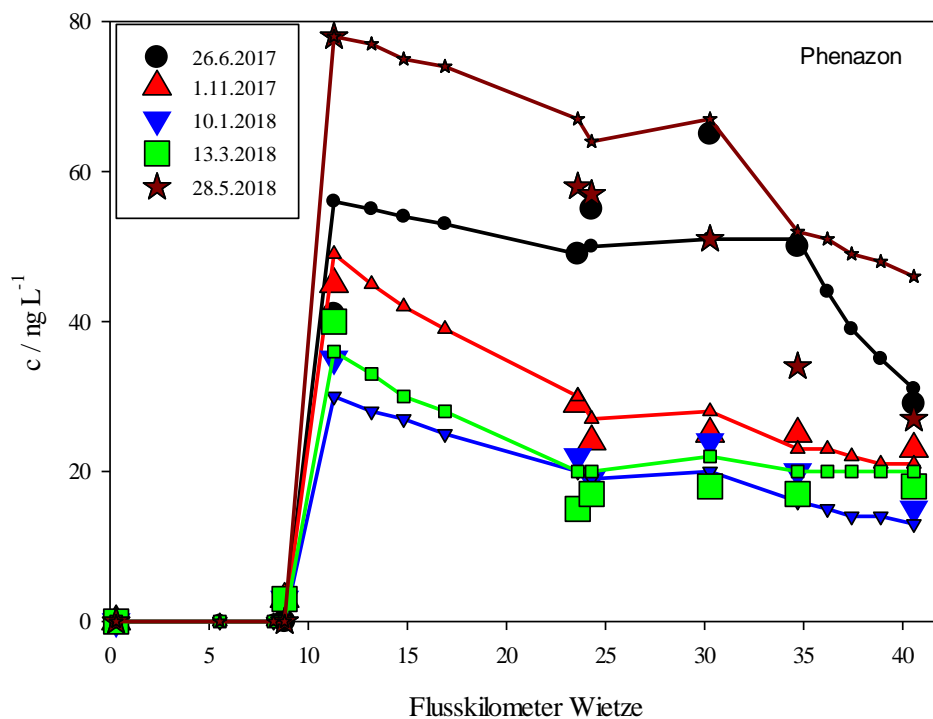


Abbildung 35: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Phenazon im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen.

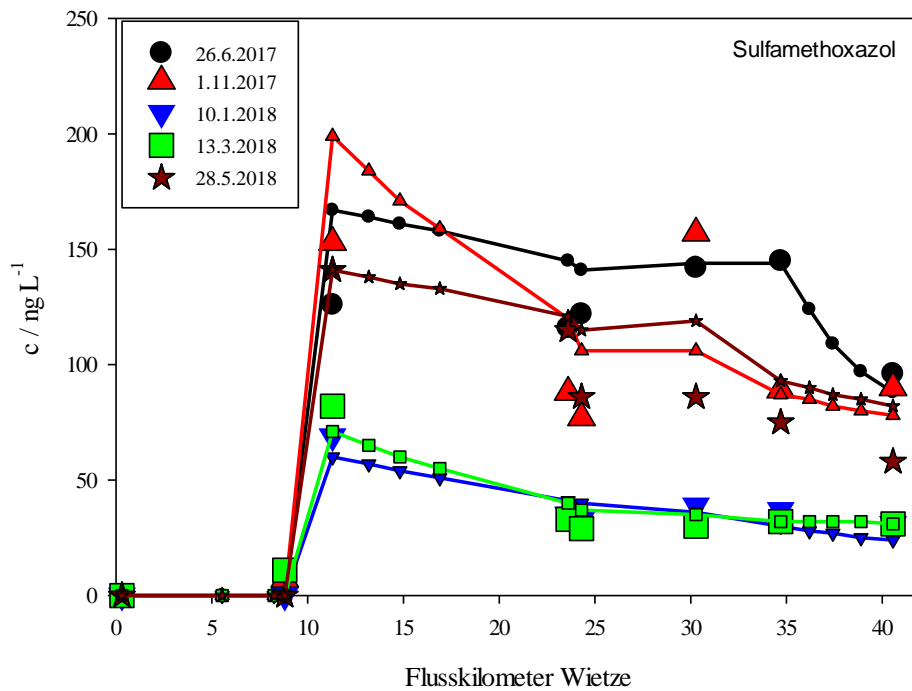


Abbildung 36: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Sulfamethoxazol im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen.

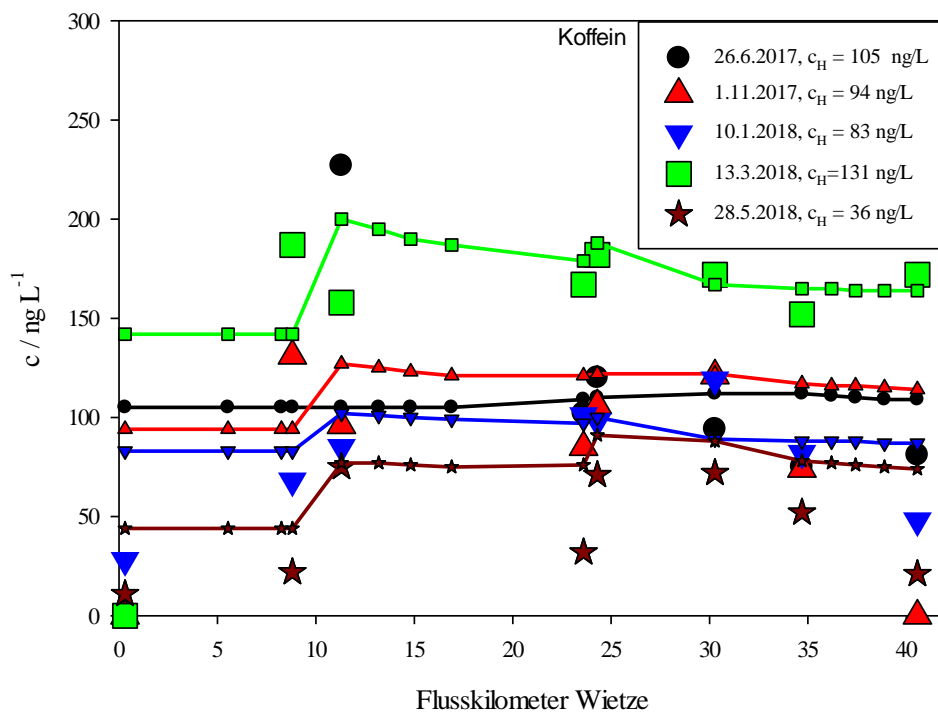


Abbildung 37: Gemessene (große Symbole) und berechnete (kleine Symbole) Konzentrationen von Koffein im gesamten Flussverlauf der Wietze für die durchgeführten 5 Kampagnen. Für alle Kampagnen mussten unterschiedliche Hintergrundkonzentrationen c_H (für einen gegebenen Termin identisch für alle Zuflüsse, die berechnete Startkonzentration ist deshalb falsch.) verwendet werden.

5.8 Übersicht und Zusammenfassung aller Ergebnisse

5.8.1 Mikroverunreinigungen in der Wietze (Leuphana)

In der folgenden Tabelle 33 bis Tabelle 43 sind alle Ergebnisse der gefundenen Konzentrationen der durchgeführten Kampagnen zusammengestellt. Weiterhin sind in der Tabelle 44 und der Tabelle 45 beispielhafte Ionenbilanzen dargestellt.

Ausnahmslos alle Proben aus dem Oberflächengewässer wurden während und nach dem Transport bei $T = 4 - 8 \text{ }^\circ\text{C}$ für maximal 24 h gelagert und am nächsten Tag für die organische Analytik filtriert und angereichert. Die Elution der Proben nach der SPE-Anreicherung, die Analytik der anorganischen Parameter und die Rückwägung der getrockneten Filterproben zur Bestimmung des Schwebstoffgehalts erfolgten am darauffolgenden Tag. Für die Probenahme, Aufbereitung und Auswertung aller Proben einer Kampagne liegen die Ergebnisse eines wie hier dargestellten vollständigen Datensatzes nach grob einer Woche vor. Weitere Randbedingungen zu den Ergebnissen: (A) Vorort-Parameter wurden immer mit vorher kalibrierten Elektroden erhalten (B) Es wurde für jede Kampagne immer für Anionen und Kationen eine neue Kalibrierung verwendet (C) Es wurde für jede Kampagne für beide Analysemethoden DOC und DIC über den TOC-Analysator immer eine neue Kalibrierung verwendet (D) Völlig analog wurde für die Analytik der organischen Verbindungen für jede Kampagne und für alle Verbindungen immer eine neue Kalibrierung verwendet.

Alle Konzentrationen der organischen Verbindungen sind mit den Mittelwerten aus zwei unabhängigen Wiederfindungen vom Juni 2017 und Januar 2018 aus fünf unabhängigen Proben sowohl für Ablaufproben aus der Kläranlage als auch aus der Wietze (Stelle W1). angegeben.

Die verwendeten Messstellen sind in der Abbildung 3 dargestellt, weiterhin sind alle Messstellen und deren Abkürzungen in der Tabelle 20 zusammengefasst.

Kampagne am 26.6.2017

Nicht beprobt wurde W0 (d.h. im Prinzip die Quelle der Wietze) und anorganische Parameter wurden nicht an der Stelle W7 (Zufluss in die Aller) ermittelt. Zur Beurteilung der Fehler wurden für die organischen Komponenten an der Stelle W7 zwei Proben genommen und analysiert.



Abbildung 38: Zulauf der Wietze in die Aller, kurz hinter W7 (Kampagne am 26.6.2017).

Kampagne am 1.11.2017

Zur Beurteilung der Fehler wurden für die organischen Komponenten an der Stelle Kläranlage (KA) zwei Proben genommen und analysiert. Die Konzentration für SMX an der Stelle W0 ist wahrscheinlich falsch und $c < BG$ – die gemessene Konzentration wird als Kontamination angesehen. Analog wird die extrem hohe Konzentration an Koffein an der Stelle Hengstbeeke (H) als Kontamination angesehen. Die tatsächliche Konzentration liegt wahrscheinlich im Bereich einiger 100 ng/L. Dieses Konzentrationsniveau ergibt sich aus Verdünnungsmessungen. Schon aus dem qualitativen Vergleich der Messstellen W4 / H / W5 ist ersichtlich, dass eine extrem hohe Konzentration in der Hengstbeeke nicht zu einer praktisch identischen Konzentration in W5 relativ zu W4 führen kann.



Abbildung 39: Messstelle W5 in der Wietze (Kampagne am 1.11.2017).

Kampagne am 5.12.2017

In dieser Kampagne wurden Proben für Wiederfindungsmessungen an den Stellen W1 und KA genommen und ein Tagesgang an der Stelle W6 gemessen. Weiterhin wurde als spezielle Probe zur Beurteilung der Koffein-Konzentration eine Probe im Laher Graben (L) zwischen der KA Ahlten und dem Zufluss des Laher Grabens in die Wietze genommen.



Abbildung 40: Messstelle W6 (Kampagne am 5.12.2017).

Kampagne am 10.1.2018

Die Kampagne entsprach im Umfang den Kampagnen am 26.6.2017 und 1.11.2017.



Abbildung 41: Zulauf der KA in den Flußgraben, hinter der Messstelle F (Kampagne am 10.1.2018).

Kampagne am 13.3.2018

Die Kampagne entsprach im Umfang den Kampagnen am 26.6. und 1.11.2017 sowie der Kampagne am 10.1.2018. Am Tag dieser Kampagne wurden ebenfalls Proben (mindestens am Probeort W7) vom Limnologischen Institut Dr. Nowak GmbH & Co. (Ottersberg) genommen.



Abbildung 42: Messstelle an der Hengstbeeke (Kampagne am 13.3.2018).

Kampagne am 9.5.2018

In dieser Kampagne wurden keine organischen Komponenten, jedoch erstmalig Kationen (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) analysiert und an der Stelle W1 zwei Sets der Vorortparameter (T, $\text{c}(\text{O}_2)$, pH und LF) verglichen und überprüft. Weiterhin wurden spezielle Messungen zu Verdünnungen für den Wiesenbach durchgeführt.



Abbildung 43: Messstelle W4 an der Wietze (Kampagne am 9.5.2018).

Kampagne am 28.5.2018

Die Kampagne entsprach im Umfang den Kampagnen am 26.6. und 1.11.2017 sowie den Kampagnen am 10.1. und 13.3.2018. Für diese Kampagne wurden darüber hinaus auch Kationen analysiert.



Abbildung 44: Messstelle W3 an der Wietze (Kampagne am 28.5.2018).

Kampagne am 11.6.2018

An diesem Datum wurde eine spezielle Kampagne zur Überprüfung der Vermischungen und den damit verbundenen Verdünnungen bzw. Konzentrationen durchgeführt. Dafür wurden an den Probestellen W1 und FKA (im Flußgraben, aber hinter der KA) und links- und rechtsseitige Proben an der Stelle FW1 (direkt nach Zufluss des Flußgrabens in die Wietze) und W2 analysiert. Für diese Kampagne wurden auch Kationen analysiert.



Abbildung 45: Messstelle W2 an der Wietze (Kampagne am 11.6.2018).



Abbildung 46: Messstellen W1, F1, W1F und W2 in der Untersuchung, ob homogene Konzentrationen an den Messstellen vorliegen in der Kampagne am 11.6.2018.

Kampagne am 24.8.2018

An diesem Datum sollte (A) die Wulbeck nicht weit entfernt hinter der KA Fuhrberg, (B) an der üblichen Messstelle Wulbeck W und (C) nach dem Zufluss in die Wietze an der Messstelle W6 (Pegel Wieckenberg) analysiert werden. Die Stelle (A) war jedoch völlig ausgetrocknet. Das Wasser an (B), d.h. der Stelle W (siehe auch Abbildung 47) stammt danach sicher nicht aus der KA Fuhrberg!



Abbildung 47: Messstelle Wulbeck W (Kampagne am 24.8.2018).

Regenproben im Jahr 2018

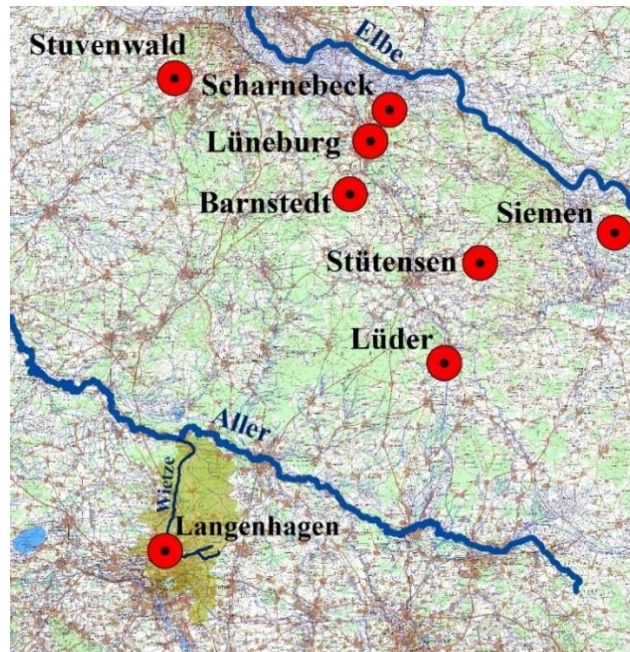


Abbildung 48: Messstellen der Regenproben in Niedersachsen. Daten siehe Tabelle 38 für die Messungen zwischen Januar – Juni 2018

5.8.2 Begleitende Daten zum Kläranlagenprojekt (NLWKN, Nowak)

Parallel zu den hier vorgestellten Messungen wurden vom NLWKN in einem Projekt zum Einfluss des Ablaufs von Kläranlagen auf das Oberflächengewässer der Wietze Allgemeine Chemisch-Physikalischen Parameter (ACP) und biologische Daten in Auftrag gegeben. Die ACP und die biologischen Daten wurden vom Institut Dr. Nowak im Untersuchungsjahr 2018 an der Wietze aufgenommen [125].

Die erhaltenen Ergebnisse zu den Allgemeinen Chemisch-Physikalischen Parametern (ACP) werden als Ergänzung in der Tabelle 46 – Tabelle 49 dargestellt. Die biologische Beurteilung zur Makrozoobenthosbesiedlung für die Wietze (nahe Pegel Meitze und im Unterlauf vor der Mündung), im Johannigraben und im Flussgraben sind in der Tabelle 50, die Taxaliste des Makrozoobenthos in der Tabelle 51 zusammengestellt.

5.8.3 Tabellen mit den Ergebnissen

Tabelle 33: Ergebnisse der Kampagne vom 26.6.2017. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. $\bar{x} \pm y$ = Mittelwert \pm Standardabweichung. n.a. = nicht analysiert, BG = Bestimmungsgrenze.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 26.6.2017, Tagesmittelwert Q(KA) = 0.164 m ³ /s													
		W0	W1	F1	KA	W2	B	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		n.a.	09:14	10:02	09:47	10:16	10:50	11:17	11:20	11:48	12:10	12:26	14:27	14:35	n.a.
T	°C	n.a.	17.1	17.8	19.6	18.3	18.8	17.7	18.3	17.8	17.5	17.9	15.5	19.0	n.a.
pH		n.a.	7.6	6.2	7.3	7.4	7.7	7.7	7.7	7.7	7.6	7.8	6.9	8.0	n.a.
LF	µS/cm	n.a.	450	542	1233	674	664	822	729	804	644	815	421	774	n.a.
c(O ₂)	mg/L	n.a.	9.4	11.8	10.8	8.1	8.5	7.4	8.0	6.7	10.8	4.7	5.8	6.1	n.a.
DOC	mg/L	n.a.	10.3	8.2	12.5	9.7	8.0	10.7	9.1	10.4	10.1	10.7	19.0	10.2	n.a.
DIC	mg/L	n.a.	14.8	29.7	59.5	32.0	26.3	37.7	24.8	35.0	22.5	34.9	25.4	32.4	n.a.
c(Cl ⁻)	mg/L	n.a.	56.6	44.9	13	66.2	71.6	90.5	78.5	86.9	69.2	87.2	27.2	82.7	n.a.
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	n.a.	4.8	2.7	26.7	12.3	9.9	12.3	10.2	9.9	7.8	9.3	1.5	9.0	n.a.
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	n.a.	41.6	67.1	146	77.9	83.9	100	114	102	89.9	108	54.8	105	n.a.
c(SPM)	mg/L	n.a.	12.7	n.a.	4.3	1.9	1.5	4.7	7.8	4.2	11.1±3.1	4.4	38.4±3.6	3.6±0.2	8.6
c(CBZ)	ng/L	n.a.	19	n.a.	1154	318	<BG	439	390	447	1109	585	<BG	484	310±61
c(DCF)	ng/L	n.a.	17	n.a.	3923	690	<BG	585	83	830	732	694	<BG	479	289±18
c(PZN)	ng/L	n.a.	<BG	n.a.	189	40	<BG	48	62	53	67	63	<BG	49	28±2
c(SMX)	ng/L	n.a.	6	n.a.	528	127	<BG	117	94	123	189	143	<BG	147	97±13
c(TMP)	ng/L	n.a.	<BG	n.a.	163	31	<BG	21	32	23	49	28	<BG	17	9±1
c(COF)	ng/L	n.a.	329	n.a.	51.9	228	164	102	121	121	134	95	24	75	81±3

Tabelle 34: Ergebnisse der Kampagne vom 1.11.2017. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. $x \pm y$ = Mittelwert \pm Standardabweichung. ~~1234~~* = 2 Werte für SMX und 1 Wert für KOF sind vermutlich falsch und werden als Kontaminationen angesehen. BG = Bestimmungsgrenze.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 1.11.2017, Tagesmittelwert Q(KA) = 0.217 m ³ /s													
		W0	W1	F1	KA	W2	B	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		09:39	10:10	11:08	10:53	10:33	11:38	11:58	12:05	12:16	12:31	12:45	14:04	14:17	14:40
T	°C	10.6	10.4	10.9	15.1	11.6	10.9	10.8	11.0	10.8	10.3	10.7	9.5	10.7	10.5
pH		7.50	7.27	7.62	7.28	7.35	7.330	7.55	7.440	7.610	7.460	7.62	7.61	7.66	7.59
LF	µS/cm	422	622	740	1142	817	608	738	601	688	555	680	401	668	666
c(O ₂)	mg/L	7.8	7.3	8.8	7.7	7.3	6.6	8.2	7.6	8.2	8.2	9.0	7.6	8.9	9.4
DOC	mg/L	22.7	19.0	7.1	12.1	15.3	9.3	13.4	14.2	13.8	16.7	13.7	31.4	15.5	15.4
DIC	mg/L	25.6	23.1	37.0	57.0	36.5	26.6	32.3	23.6	30.2	17.6	29.3	15.0	28.4	27.6
c(Cl ⁻)	mg/L	27.4	77.4	72.9	120.8	94.1	57.8	70.3	60.2	69.1	58.7	68.2	35.7	67.4	69.7
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	7.9	13.2	2.4	30.2	18.1	5.7	14.6	12.0	15.2	16.2	14.5	7.8	14.0	13.9
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	42.1	64.6	90.9	133	95.2	78.5	91.0	79.4	88.0	74.0	87.5	60.5	87.5	86.2
c(SPM)	mg/L	11.2	9.6	7.4	0.5	8.4	3.8	8.3	5.9	7.6	7.0	7.6	5.2	6.9	6.9
c(CBZ)	ng/L	<BG	5	4	1141±105	321	<BG	184	132	162	437	198	4	196	183
c(DCF)	ng/L	<BG	9	11	5177±308	874	<BG	415	397	457	375	430	23	470	435
c(PZN)	ng/L	<BG	<BG	21	172±25	45	<BG	30	17	24	35	25	<BG	25	24
c(SMX)	ng/L	20 *	7	237 *	542±19	155	<BG	89	51	77	108	159	4	90	90
c(TMP)	ng/L	<BG	<BG	3	221±14	56	<BG	21	25	26	30	25	<BG	18	14
c(COF)	ng/L	<BG	133	250	0±0	98	124	87	129	108	34512 *	124	<BG	76	56

Tabelle 35: Ergebnisse der Kampagne vom 5.12.2017. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. Mittel = Mittelwert, σ = Standardabweichung. n.a. = nicht analysiert. BG = Bestimmungsgrenze

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 5.12.2017									Mittel und σ und % Variation Messstelle W6		
		L	W1	KA	W6-1	W6-2	W6-3	W6-4	W6-5	W6-6	$\overline{W6}$	$\pm \sigma$	% Variation
Zeit		09:35	13:26	12:16	09:31	11:11	12:12	14:12	15:10	16:29			
T	°C	6.9	6.7	12.2	6.7	6.7	6.8	6.9	6.9	6.9	6.8	0.1	1.7
pH		7.53	7.33	7.30	7.52	7.52	7.56	7.57	7.45	7.52	7.5	0.0	0.6
LF	$\mu\text{S/cm}$	852	604	1039	557	555	555	556	551	548	553.7	3.4	0.6
c(O ₂)	mg/L	9.5	9.6	8.2	10.8	10.6	10.6	10.6	10.6	10.3	10.6	0.2	1.5
DOC	mg/L	21.4	25.1	12.9	19.8	19.9	20.1	20.7	20.8	20.9	20.4	0.5	2.4
DIC	mg/L	40.1	25.9	55.1	23.6	23.4	23.6	23.0	23.6	23.0	23.4	0.3	1.2
c(Cl ⁻)	mg/L	104	63.7	104	54.7	54.8	54.3	53.1	53.6	53.3	54.0	0.7	1.4
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	11.5	17.4	25.0	14.2	14.6	14.2	14.9	15.1	15.7	14.8	0.6	4.0
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	74.4	60.4	117	61.5	62.4	63.1	63.8	65.0	65.4	63.5	1.5	2.3
c(SPM)	mg/L	10.1	n.a.	n.a.	10.2	9.4	8.9	8.7	9.8	8.4	9.2	0.7	7
c(CBZ)	ng/L	12	n.a.	n.a.	79	79	72	74	73	75	75	3.1	4
c(DCF)	ng/L	24	n.a.	n.a.	174	169	177	163	187	156	171	10.8	6
c(PZN)	ng/L	4	n.a.	n.a.	12	14	11	13	10	10	12	1.7	14
c(SMX)	ng/L	< BG	n.a.	n.a.	39	34	38	36	35	33	36	2.1	6
c(TMP)	ng/L	< BG	n.a.	n.a.	19	19	18	19	17	17	18	1.0	5
c(COF)	ng/L	93	n.a.	n.a.	89	88	88	92	105	105	94	8.4	9

Tabelle 36: Ergebnisse der Grundwasserprobe vom 11. Dezember 2017 an der Grundwassermessstelle 20651 (Position: 52,59113o N, 9,81210o O) genommen durch Enercity. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. n.a. = nicht analysiert. BG = Bestimmungsgrenze.

Größe	Einheit	Grundwasserprobe
Zeit		09:35
T	°C	11.3
pH		6.3
LF	µS/cm	579
c(O ₂)	mg/L	0.1
DOC	mg/L	4.5
DIC	mg/L	9.2
c(Cl ⁻)	mg/L	42.6
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	<BG
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	192.9
c(SPM)	mg/L	44.7
c(CBZ)	ng/L	<BG
c(DCF)	ng/L	<BG
c(PNZ)	ng/L	<BG
c(SMX)	ng/L	<BG
c(TMP)	ng/L	<BG
c(COF)	ng/L	<BG

Tabelle 37: Ergebnisse der Kampagne vom 10.01.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 10.01.2018, Tagesmittelwert Q(KA) = 0.333 m ³ /s													
		W0	W1	F1	KA	W2	B	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		09:50	10:12	11:05	10:57	10:30	11:35	11:45	11:55	11:15	12:08	10:55	10:15	10:00	09:30
T	°C	5.7	4.04	6.7	10.85	5.85	5.35	6.0	5.6	5.75	4.05	5.35	3.45	4.55	4.25
pH		6.46	7.47	7.97	7.26	7.36	7.58	7.2	7.5	7.0	7.3	7.0	6.5	7.7	8.1
LF	µS/cm	543	746	844	1059	827	575	705	542	667	495	648	351	590	571
c(O ₂)	mg/L	9.0	13.7	13.3	10.5	12.6	11.1	9.0	8.9	10.1	14.0	11.8	11.6	12.0	14.0
DOC	mg/L	13.4	26.5	7.5	13.6	20.0	13.9	16.6	17.8	16.0	25.0	16.8	40.7	20.9	22.2
DIC	mg/L	12.6	29.6	43.9	53.4	36.7	27.2	32.5	22.7	29.6	15.1	28.7	10.9	25.6	23.4
c(Cl ⁻)	mg/L	42.8	83.5	84.6	109	87.3	53.9	68.3	53.6	64.5	49.4	63.2	30.8	58.3	57.2
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	28.8	13.0	1.7	34.7	16.6	7.7	12.1	11.1	11.8	11.0	12.2	8.9	11.8	9.6
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	99.8	81.7	107	121	98.6	59.0	91.7	64.0	85.1	65.7	83.1	54.8	78.8	74.0
c(SPM)	mg/L	12.3	19.8	13.7	2.1	12.0	4.7	14.0	7.6	14.8	8.5	13.5	19.2	14.5	11.9
c(CBZ)	ng/L	<BG	9	5	793	152	<BG	79	48	76	144	97	8	84	66
c(DCF)	ng/L	<BG	24	14	3350	485	<BG	208	171	198	169	239	25	192	164
c(PZN)	ng/L	<BG	3	25	157	35	<BG	22	13	20	20	24	<BG	20	15
c(SMX)	ng/L	<BG	<BG	<BG	300	70	<BG	35	34	34	34	39	<BG	37	32
c(TMP)	ng/L	<BG	<BG	<BG	235	47	<BG	25	27	27	26	25	<BG	24	20
c(COF)	ng/L	28	70	108	96	87	89	103	114	114	100	121	38	84	49

Tabelle 38: Ergebnisse der Regenproben zwischen Januar – Juni 2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. n.a. = nicht analysiert. BG = Bestimmungsgrenze. a = Monatsmischprobe, b = Summe der Niederschlagsmenge am Ort der KA Lüneburg, c = Dachablaufproben, d = Summe der Niederschlagsmenge am Ort der KA Langenhagen, e = Analytik mit Standardabweichungen aus 2 Proben

Größe	Einheit	Stuvenvald Januar 2018	Scharnebeck Januar 2018	Stützensen Januar 2018	Siemen Januar 2018	Lüder Januar 2018	Barnstedt1 15.01. 2018	Barnstedt2 16.01. 2018	Barnstedt3 17.01. 2018	Barnstedt4 18.01. 2018	Campus 30.1. - 7.02.2018	Langenhagen 11.6 – 19.6.2018	Langenhagen 20.6. - 21.6.2018	Langenhagen 22.6. – 26.6.2018
Regenfall	L / m ²	84,9 ^{a,b}	84,9 ^{a,b}	84,9 ^{a,b}	84,9 ^{a,b}	84,9 ^{a,b}	5,4 ^{b,c}	4,6 ^{b,c}	3,8 ^{b,c}	13,8 ^{b,c}	9,8 ^b	5,6 ^{d,e}	5,1 ^{d,e}	10,8 ^{d,e}
T	°C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
pH		5,6	5,7	5,5	5,6	5,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
LF	µS/cm	13,8	10,3	12,2	11,5	14,9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(O ₂)	mg/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
TOC	mg/L	1,3	1,2	1,1	1,5	1,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(Cl ⁻)	mg/L	1,8	0,9	1,2	1,1	2,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	1,8	1,4	1,6	1,5	1,8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(SPM)	mg/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(CBZ)	ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
c(DCF)	ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
c(PNZ)	ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
c(SMX)	ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
c(TMP)	ng/L	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
c(COF)	ng/L	61	44	33	36	35	51	38	44	44	111	94±0	61±1	34±3

Tabelle 39: Ergebnisse der Kampagne vom 13.03.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 13.03.2018, Tagesmittelwert Q(KA) = 0.21 m ³ /s													
		W0	W1	F1	KA	W2	B	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		09:50	10:16	11:05	10:52	10:36	11:34	11:56	12:00	12:14	12:26	12:40	13:25	13:35	14:50
T	°C	8.6	7	9.3	11.2	8.6	5.9	7.8	7	7.6	7.2	7.7	7.6	8	8.1
pH		6.46	7.45	7.51	7.25	7.40	7.83	7.55	7.66	7.68	7.79	7.60	7.59	7.73	7.54
LF	µS/cm	537	708	836	1157	828	668	704	596	679	520	665	380	603	597
c(O ₂)	mg/L	11.2	13.5	13.8	11.0	12.8	12.5	13.2	13.6	13.4	13.2	13.8	12.8	13.7	13.6
DOC	mg/L	13.9	19.8	6.9	13.8	16.4	10.6	15.1	13.6	14.5	20.4	15.2	24.9	16.5	15.9
DIC	mg/L	15.4	27.6	46.4	62.8	37.0	29.3	28.7	22.9	27.1	17.1	25.8	13.0	23.0	21.8
c(Cl ⁻)	mg/L	43.9	88.7	85.4	126.8	98.4	30.9	84.4	61.7	79.3	54.8	78.7	28.8	69.6	69.6
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	27.2	13.3	2.1	26.0	15.1	7.0	12.4	11.5	12.4	14.2	12.7	9.4	12.4	10.6
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	95.2	69.0	101.0	121.8	85.3	48.2	70.8	69.6	70.2	63.6	69.6	60.6	66.6	63.6
c(SPM)	mg/L	10.2	26.0	12.0	3.6	22.5	9.7	22.5	14.0	23.2	15.1	23.4	27.3	25.5	25.0
c(CBZ)	ng/L	<BG	24	4	996	224	<BG	76	41	75	204	96	8	84	82
c(DCF)	ng/L	<BG	85	12	3454	824	<BG	246	235	266	413	254	27	295	280
c(PZN)	ng/L	<BG	3	17	136	35	<BG	13	17	15	27	16	2	15	16
c(SMX)	ng/L	<BG	10	<BG	311	71	<BG	28	21	26	26	26	<BG	27	27
c(TMP)	ng/L	<BG	9	<BG	332	70	<BG	30	28	29	33	29	<BG	24	22
c(COF)	ng/L	<BG	156	266	82	132	134	139	185	152	57	143	52	127	144

Tabelle 40: Ergebnisse der Kampagne vom 09.05.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. W1-A und W1-B: 2 Sätze der Vorortparameter. Für die KA wurden 2 Proben analysiert und angegeben sind die Mittelwerte und Standardabweichungen. Für Ammonium gilt für alle Stellen $c(\text{NH}_4^+) < \text{BG}$. n.a. = nicht analysiert.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 09.05.2018, Tagesmittelwert $Q(\text{KA}) = 0.19 \text{ m}^3/\text{s}$																	
		W0	L	W1-A	W1-B	F	KA	W2	W2a	WI	W2b	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		09:57	10:11	10:27	10:27	11:20	11:12	10:51	11:55	12:10	12:25	14:08	13:59	14:23	14:35	14:51	15:56	16:06	16:34
T	°C	15.1	14.5	15.1	15.1	15.1	17.3	16.9	16.4	14.9	16.7	17.7	18.9	17.9	17.4	18.1	16.7	19.8	18.7
pH		7.43	7.32	7.48	7.25	7.46	7.20	7.39	7.560	7.420	7.520	7.53	7.53	7.55	7.6	7.6	7.3	7.7	7.5
LF	µS/cm	1107	1470	1096	1107	855	1221	1111	983	611	918	891	664	837	764	831	391	776	846
c(O ₂)	mg/L	10.5	8.3	7.7	7.7	8.1	7.3	8.4	8.1	10.2	8.6	8.6	8.5	8.6	8.0	8.6	7.3	9.2	8.5
DOC	mg/L	18.8	17.6	18.3	n.a.	8.9	13.6 ± 0.3	14.3	12.7	9.6	12.0	11.8	9.7	11.1	14.6	11.3	20.1	13.8	13.2
DIC	mg/L	30.1	41.5	30.2	n.a.	50.3	63.7 ± 0.7	49.9	43.4	32.8	42.7	42.3	27.4	39.0	23.2	38.8	15.1	34.1	30.7
c(Cl ⁻)	mg/L	172	242	168	n.a.	81.4	134 ± 0	134	134	111	37.8	99.0	95.9	68.1	88.2	90.1	87.0	31.3	82.9
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	8.4	7.5	8.4	n.a.	0.9	30.2 ± 0.0	30.2	20.3	13.1	2.2	12.5	10.6	11.8	10.9	11.2	9.7	5.6	10.6
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	145	194	143	n.a.	116	146 ± 0	146	140	133	112	130	124	97.3	118	123	116	64.9	111
c(Na ⁺)	mg/L	117	166	114	n.a.	40.9	110 ± 3	108	99.4	82.6	27.8	74.0	69.2	48.8	63.0	70.2	66.1	18.6	62.5
c(K ⁺)	mg/L	31.2	49.9	30.0	n.a.	4.9	25.2 ± 0.8	24.6	22.8	18.0	6.4	15.9	13.4	12.4	13.0	18.1	13.2	5.1	13.5
c(Mg ²⁺)	mg/L	9.6	11.0	9.4	n.a.	7.9	8.2 ± 0.2	8.0	8.4	8.0	6.8	7.7	7.2	6.2	6.9	9.7	7.3	4.3	6.9
c(Ca ²⁺)	mg/L	78.5	97.3	79.7	n.a.	120	135 ± 3	133	113	108	92.0	105	111	76.3	97.5	69.4	99.2	50.5	90.0
c(SPM)	mg/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(CBZ)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(DCF)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(PZN)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(SMX)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(TMP)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
c(COF)	ng/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 41: Ergebnisse der Kampagne vom 28.05.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. n.a. = nicht analysiert.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 28.05.2018, Tagesmittelwert Q(KA) = 0.17 m ³ /s													
		W0	W1	F1	KA	W2	B	W3	M	W4	H	W5	W	W6	W7
Zeit		11:44	12:14	13:13	12:52	12:33	13:54	15:03	15:14	15:26	15:37	15:50	16:41	16:52	17:14
T	°C	19.1	19.6	21.1	20	21	21.6	22.5	24.2	23.1	22	22.5	19.8	24.8	22.4
pH		7.12	7.55	7.70	7.33	7.56	7.76	7.64	7.80	7.69	7.92	7.72	7.06	7.68	7.62
LF	µS/cm	556	692	912	1251	1084	711	935	733	896	876	879	390	775	901
c(O ₂)	mg/L	8.7	9.3	9.4	9.0	10.0	11.4	7.6	8.8	7.9	7.4	8.0	5.7	7.8	8.0
DOC	mg/L	15.8	6.0	8.4	12.5	10.7	8.8	11.1	8.8	10.6	12.8	10.6	18.5	11.8	11.1
DIC	mg/L	18.7	9.2	50.8	66.0	56.6	28.5	45.2	28.1	41.8	29.2	40.4	18.3	34.2	31.6
c(Cl ⁻)	mg/L	101	51.9	88.6	142	117	85.8	101	82.2	96.6	113	95.5	31.3	83.1	131
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	8.3	1.9	0.4	23.1	13.8	3.2	12.1	11.2	11.8	9.1	11.1	4.5	10.1	9.3
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	90.1	140	128	158	144	96.9	128	110	125	125	125	59.9	112	113
c(Na ⁺)	mg/L	22.6	50.2	55.8	85.8	75.0	44.4	53.0	50.2	56.0	85.6	56.6	18.2	56.6	78.8
c(K ⁺)	mg/L	3.6	7.0	4.6	19.0	12.8	10.2	9.8	12.2	11.2	19.8	9.8	3.0	10.4	10.0
c(Mg ²⁺)	mg/L	7.6	7.2	8.4	6.4	7.8	5.6	5.8	6.2	6.0	10.6	6.2	3.8	6.4	6.4
c(Ca ²⁺)	mg/L	57.4	54.4	125	106	119	73.8	87.8	76.0	89.2	71.0	89.0	51.6	90.6	76.8
c(NH ₄ ⁺)	mg/L	0.6	< BG	0.1	< BG	< BG	< BG	< BG	0.2	< BG	< BG	< BG	0.1	< BG	< BG
c(SPM)	mg/L	8.5	n.a.	7.6	1.7	3.4	1.0	3.6	5.3	4.2	12.4	5.5	10.8	8.1	9.7
c(CBZ)	ng/L	<BG	<BG	<BG	768	551	<BG	320	201	348	1221	327	<BG	273	197
c(DCF)	ng/L	<BG	<BG	<BG	2745	1303	<BG	635	364	530	827	521	24	243	273
c(PZN)	ng/L	<BG	<BG	9	130	78	<BG	58	31	57	98	51	5	34	27
c(SMX)	ng/L	<BG	<BG	<BG	242	141	<BG	115	43	86	170	86	<BG	75	58
c(TMP)	ng/L	<BG	<BG	<BG	87	48	<BG	23	16	21	35	17	<BG	12	8
c(COF)	ng/L	11	22	127	27	75	80	32	257	71	54	72	19	52	21

Tabelle 42: Ergebnisse der Kampagne vom 11.06.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. BG = Bestimmungsgrenze. n.a. = nicht analysiert. Für Ammonium gilt für alle Stellen $c(\text{NH}_4^+) < \text{BG}$.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 11.06.2018, Tagesmittelwert $Q(\text{KA}) = 0.15 \text{ m}^3/\text{s}$									
		W1	F1L	F1M	F1R	FW1L	FW1M	FW1R	W2L	W2M	W2R
Zeit		12:39	13:44	13:46	13:48	14:01	14:06	14:08	15:32	15:35	15:38
T	°C	18.3	21.3	21.2	21.3	21	21.6	22.5	21.9	22	22
pH		7.54	7.49	7.50	7.51	7.56	7.76	7.64	7.56	7.57	7.56
LF	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1034	1077	1045	1030	1084	711	935	1016	1015	1012
$c(\text{O}_2)$	mg/L	7.2	7.5	7.4	7.4	10.0	11.4	7.6	8.4	8.1	8.0
DOC	mg/L	14.1	n.a.	8.6	n.a.	7.6	8.5	10.4	8.8	n.a.	7.4
DIC	mg/L	25.1	n.a.	60.8	n.a.	60.9	60.9	46.0	53.8	n.a.	54.4
$c(\text{Cl}^-)$	mg/L	167	n.a.	120	n.a.	121	120	143	122	n.a.	123
$c(\text{NO}_3^-)$	mg/L	9.9	n.a.	16.8	n.a.	16.2	16.2	11.7	14.1	n.a.	13
$c(\text{SO}_4^{2-})$	mg/L	122	n.a.	137	n.a.	139	138	134	134	n.a.	135
$c(\text{Na}^+)$	mg/L	123	n.a.	78.0	n.a.	85.4	93.8	85.2	87.2	n.a.	91.3
$c(\text{K}^+)$	mg/L	25.7	n.a.	14.8	n.a.	16.4	17.5	16.3	15.5	n.a.	16.2
$c(\text{Mg}^{2+})$	mg/L	10.8	n.a.	7.2	n.a.	7.8	8.5	7.7	8.2	n.a.	8.5
$c(\text{Ca}^{2+})$	mg/L	73.7	n.a.	118	n.a.	126	139	93.5	121	n.a.	127
$c(\text{SPM})$	mg/L	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$c(\text{CBZ})$	ng/L	54	n.a.	774	n.a.	743	n.a.	373	543	n.a.	548
$c(\text{DCF})$	ng/L	76	n.a.	1510	n.a.	1536	n.a.	726	1043	n.a.	1489
$c(\text{PZN})$	ng/L	6	n.a.	134	n.a.	129	n.a.	70	106	n.a.	114
$c(\text{SMX})$	ng/L	30	n.a.	215	n.a.	216	n.a.	113	167	n.a.	176
$c(\text{TMP})$	ng/L	< BG	n.a.	65	n.a.	77	n.a.	36	55	n.a.	55
$c(\text{COF})$	ng/L	323	n.a.	135	n.a.	122	n.a.	256	173	n.a.	152

Tabelle 43: Ergebnisse der Kampagne vom 24.08.2018. SPM=Schwebstoff, CBZ=Carbamazepin, DCF=Diclofenac, PZN=Phenazon, SMX=Sulfamethoxazol, TMP=Trimethoprim, COF=Koffein. n.a. = nicht analysiert. Fehlerangaben entsprechen einer Standardabweichung.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 24.08.2018		
		W	Wulbeck, nach KA Fuhrberg	W6
Zeit		09:39	10:50	11:25
T	°C	14.3	keine Wasserprobe verfügbar, da trocken gefallen genauer Standort: 52.582016° N 9.871695° O	18.0
pH		7.04		7.75
LF	µS/cm	417		914
c(O ₂)	mg/L	2.8		8.8
DOC	mg/L	18.9		11.8
DIC	mg/L	29.2		45.9
c(Cl ⁻)	mg/L	27.6 ± 0.0		85.2 ± 1.6
c(NO ₃ ⁻)	mg/L	2.5 ± 0.6		10.3 ± 1.0
c(SO ₄ ²⁻)	mg/L	47.2 ± 0.2		105.9 ± 0.0
c(Na ⁺)	mg/L	19.3 ± 0.2		74.5 ± 0.2
c(K ⁺)	mg/L	3.9 ± 0.1		15.3 ± 0.3
c(Mg ²⁺)	mg/L	3.3 ± 0.0		6.8 ± 0.1
c(Ca ²⁺)	mg/L	66.6 ± 0.5		112.3 ± 1.8
c(NH ₄ ⁺)	mg/L	0.7 ± 0.1		0.0 ± 0.0
c(SPM)	mg/L	n.a.		n.a.
c(CBZ)	ng/L	1 ± 1		657 ± 3
c(DCF)	ng/L	0 ± 0	400 ± 32	
c(PZN)	ng/L	0 ± 0	62 ± 6	
c(SMX)	ng/L	0 ± 0	287 ± 13	
c(TMP)	ng/L	0 ± 0	0 ± 0	
c(COF)	ng/L	0 ± 0	17 ± 0	

Tabelle 44: Für die Kampagne vom 09.05.2018 berechnete Ionenbilanzen für alle analysierten 17 Messstellen. $c_{eq}(\text{Ani})$ = Äquivalentkonzentration der Anionen, $c_{eq}(\text{Kat})$ = Äquivalentkonzentration der Kationen. Für $c_{eq}(\text{Ani}) > c_{eq}(\text{Kat})$ und $\mu = (c_{eq}(\text{Ani}) + c_{eq}(\text{Kat})) / 2$ ist Abweichung = $100 \cdot (\mu - c_{eq}(\text{Kat})) / \mu$, im umgekehrten Fall ist Abweichung = $100 \cdot (\mu - c_{eq}(\text{Ani})) / \mu$. Gesamthärte = $\beta(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}^{2+}) + \beta(\text{Mg}^{2+}) / M(\text{Mg}^{2+})$.

Messstelle		$c_{eq}(\text{Ani})$ mmol / L	$c_{eq}(\text{Kat})$ mmol / L	Abweichung %	$\beta(\text{Ca}^{2+})$ mg / L	$\beta(\text{Mg}^{2+})$ mg / L	$\beta(\text{Ca}^{2+}) / \beta(\text{Mg}^{2+})$	Gesamthärte mmol / L
W0	Wietze, Quelle	10.5	10.6	0.5	78.5	9.6	8.2	2.4
L	Laher Graben	14.4	14.2	0.7	97.3	11.0	8.8	2.9
W1	Wietze	10.4	10.5	0.6	79.7	9.4	8.5	2.4
F	Flußgraben	8.9	8.5	2.2	119.6	7.9	15.1	3.3
KA	Kläranlage	12.6	12.8	0.9	135.05	8.2	16.6	3.3
W2	Wietze	11.2	11.3	0.4	113.4	8.4	13.5	3.2
W2a	Wietze	9.7	10.1	1.9	108	8.0	13.5	3.0
Wi	Wiesenbach	6.2	6.5	2.9	92	6.8	13.5	2.6
W2b	Wietze	9.3	9.5	1.4	105.3	7.7	13.7	2.9
W3	Wietze	9.0	9.5	2.5	111	7.0	15.9	3.1
M	Mühlengraben	6.4	6.7	2.4	76	6.0	12.7	2.1
W4	Wietze	8.4	8.5	0.6	97	6.9	14.1	2.7
H	Hengstbeeke	7.2	7.8	3.9	69.4	9.7	7.2	2.1
W5	Wietze	8.3	8.7	2.7	99	7.0	14.1	2.8
W	Wulbeck	3.6	3.7	2.1	50	4.0	12.5	1.4
W6	Wietze	7.7	8.0	2.3	90.0	6	15.0	2.5
W7	Wietze	8.2	8.5	1.4	81.7	6.9	11.8	2.3

Tabelle 45: Für die Kampagne vom 28.05.2018 berechnete Ionenbilanzen für alle analysierten 14 Messstellen. $c_{eq}(\text{Ani})$ = Äquivalentkonzentration der Anionen, $c_{eq}(\text{Kat})$ = Äquivalentkonzentration der Kationen. Für $c_{eq}(\text{Ani}) > c_{eq}(\text{Kat})$ und $\mu = (c_{eq}(\text{Ani}) + c_{eq}(\text{Kat})) / 2$ ist Abweichung = $100 \cdot (\mu - c_{eq}(\text{Kat})) / \mu$, im umgekehrten Fall ist Abweichung = $100 \cdot (\mu - c_{eq}(\text{Ani})) / \mu$. Gesamthärte = $\beta(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}^{2+}) + \beta(\text{Mg}^{2+}) / M(\text{Mg}^{2+})$. Der Grund für die z.T. hohen prozentualen Abweichungen ist wahrscheinlich durch Probleme in der Analytik der Kationen im Zeitbereich der durchgeführten Kampagne zu erklären.

Messstelle		$c_{eq}(\text{Ani})$ mmol / L	$c_{eq}(\text{Kat})$ mmol / L	Abweichung %	$\beta(\text{Ca}^{2+})$ mg / L	$\beta(\text{Mg}^{2+})$ mg / L	$\beta(\text{Ca}^{2+}) / \beta(\text{Mg}^{2+})$	Gesamthärte mmol / L
W0	Wietze, Quelle	6.4	4.6	-39.6	57.4	7.6	7.6	1.7
W1	Wietze	5.2	5.7	8.9	54.4	7.2	7.6	1.7
KA	Kläranlage	13.2	10.0	-31.3	105.6	6.4	16.5	2.9
F	Flußgraben	9.4	9.5	1.1	125.2	8.4	14.9	3.5
W2	Wietze	11.2	10.2	-10.3	119.2	7.8	15.3	3.3
B	Blind	6.9	6.3	-8.3	73.8	5.6	13.2	2.1
W3	Wietze	9.5	7.4	-27.6	87.8	5.8	15.1	2.4
M	Mühlengraben	7.1	6.8	-4.6	76.0	6.2	12.3	2.2
W4	Wietze	9.0	7.7	-17.2	89.2	6.0	14.9	2.5
H	Hengstbeeke	8.4	8.7	3.4	71.0	10.6	6.7	2.2
W5	Wietze	8.8	7.7	-15.3	89.0	6.2	14.4	2.5
W	Wulbeck	3.7	3.8	1.1	51.6	3.8	13.6	1.4
W6	Wietze	7.7	7.8	1.1	90.6	6.4	14.2	2.5
W7	Wietze	8.8	8.0	-9.8	76.8	6.4	12.0	2.2

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Tabelle 46: ACP-Ergebnisse zur Wietze aus dem NLWKN-Kläranlagenprojekt; Daten vom 13.3.2018. Die Analytik wurde vom NLWKN, Betriebsstelle Stade, in Auftrag gegeben.

		Proben-Nr	18-04217	18-04220	18-04211	18-04215
		Probenahmebeginn	13.03.2018	13.03.2018	13.03.2018	13.03.2018
		Probenahme-Uhrzeit	13:30	14:10	12:45	13:05
		Probenahmeort	Wietze	Wietze	Bissendorf	Bissendorf
		Meßstelle	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	Johannisgraben oberhalb	Johannisgraben unterhalb
Parameter	Methode	Einheit				
Wasserprobenahme: Schöpfprobe	DIN 38402-A11:1995-12					
pH-Wert (Vorortmessung)	ISO 10523-C5:2012-04		7,42	7,37	6,65	6,93
Sauerstoff, gelöst (Vorort)	ISO 5814:2013-02	mg/l	9,25	9,29	7,85	8,49
Sauerstoffsättigung (Vorort)	EN 25814-G22:1992-10	%	71,8	79,1	65,1	72,4
Wassertemperatur (Vorort)	DIN 38404-C4:1976-12	°C	7,8	8,2	7,2	8,3
elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (Vorort)	EN 27888-C8:1993-11	µS/cm	663	602	342	619
DOC	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	18	17	22	17
TOC (Ausblasmethode; NPOC)	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	18	20	25	19
BSB5 [Sauerstoffzehrung]	EN 1899-2-H52:1998-03	mg/l	3,8	4,1	2,3	3,9
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	ISO 11732-E23:2005-05	mg/l	0,34	0,37	0,25	0,72
Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	0,046	0,049	0,03	0,081
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	2,6	2,4	4,1	3,1
Stickstoff (Gesamt-N; TNb)	EN 12260-H34:2003-12	mg/l	4	3,7	5,8	5,1
ortho-Phosphat-Phosphor (PO ₄ -P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,054	0,064	0,074	0,11
Phosphor (Gesamt-P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,23	0,26	0,12	0,17
Chlorid	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	87	81	34	75
Sulfat	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	79	71	56	93

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Tabelle 47: ACP-Ergebnisse zur Wietze aus dem NLWKN-Kläranlagenprojekt. Daten zum Standort Langenhagen oberhalb und unterhalb der Kläranlage vom 13.2.2018, 14.3.2018 und 27.4.2018. Die Analytik wurde vom NLWKN, Betriebsstelle Stade, durchgeführt.

Proben-Nr		18-02366	18-02367	18-04135	18-04136	18-07011	18-07010	
Probenahmebeginn		13.02.2018	13.02.2018	14.03.2018	14.03.2018	27.04.2018	27.04.2018	
Probenahme-Uhrzeit		14:30	14:45	12:35	13:00	06:00	06:15	
Probenahmeort		Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	
Meßstelle		Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	
Parameter	Methode	Einheit						
Wasserprobenahme: Schöpfprobe	DIN 38402-A11:1995-12							
pH-Wert (Vorortmessung)	ISO 10523-C5:2012-04		7,58	7,45	7,44	7,34	7,08	7,03
Sauerstoff, gelöst (Vorort)	ISO 5814:2013-02	mg/l	11,37	9,65	10,18	9,42	8,11	7,27
Sauerstoffsättigung (Vorort)	EN 25814-G22:1992-10	%	83,6	77,3	82,1	78,4	70,2	65,2
Wassertemperatur (Vorort)	DIN 38404-C4:1976-12	°C	2,6	5,8	6,1	7,3	8,9	10,6
elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (Vorort)	EN 27888-C8:1993-11	µS/cm	949	974	705	829	667	747
DOC	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	20	13	22	19	9,6	12
TOC (Ausblasmethode; NPOC)	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	23	16	22	19	11	14
BSB5 [Sauerstoffzehrung]	EN 1899-2-H52:1998-03	mg/l	1,9	2	4,7	4,1	2,3	2,2
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	ISO 11732-E23:2005-05	mg/l	0,51	0,46	0,43	0,44	0,21	0,2
Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	0,04	0,079	0,033	0,071	0,12	0,074
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	2,4	2,8	2,8	3,4	5,8	2,9
Stickstoff (Gesamt-N; TNb)	EN 12260-H34:2003-12	mg/l	3,6	3,7	4,3	4,9	6,1	3,3
ortho-Phosphat-Phosphor (PO ₄ -P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,14	0,011	0,059	0,047	0,12	0,034
Phosphor (Gesamt-P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,16	0,15	0,12	0,14	0,23	0,12
Chlorid	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	140	120	100	110	140	110
Sulfat	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	110	120	81	95	150	120

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Tabelle 48: ACP-Ergebnisse zur Wietze aus dem NLWKN-Kläranlagenprojekt. Daten zum Standort Langenhagen oberhalb und unterhalb der Kläranlage vom 13.2.2018, 14.3.2018 und 27.4.2018. Die Analytik wurde vom NLWKN, Betriebsstelle Stade, durchgeführt.

Proben-Nr		18-08496	18-08495	18-10815	18-10816	18-13146	18-13147	
Probenahmebeginn		18.05.2018	18.05.2018	13.06.2018	13.06.2018	19.07.2018	19.07.2018	
Probenahme-Uhrzeit				07:35	07:00	07:05	06:45	
Probenahmeort		Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	
Meßstelle		Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	
Parameter	Methode	Einheit						
Wasserprobenahme: Schöpfprobe	DIN 38402-A11:1995-12							
pH-Wert (Vorortmessung)	ISO 10523-C5:2012-04		7,27	7,35	7,68	7,49	7,43	7,41
Sauerstoff, gelöst (Vorort)	ISO 5814:2013-02	mg/l	7,68	7,19	7,76	5,33	7,53	n.b.
Sauerstoffsättigung (Vorort)	EN 25814-G22:1992-10	%	68,8	65,5	77,7	54,7	69,3	n.b.
Wassertemperatur (Vorort)	DIN 38404-C4:1976-12	°C	10,5	11,2	15,0	16,5	15,9	17,8
elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (Vorort)	EN 27888-C8:1993-11	µS/cm	702	971	1106	1094	841	1048
DOC	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	17	12	17	11	15	11
TOC (Ausblasmethode; NPOC)	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	18	12	18	14	15	12
BSB5 [Sauerstoffzehrung]	EN 1899-2-H52:1998-03	mg/l	2,2	3,5	1,3	1,5	0,92	1,7
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	ISO 11732-E23:2005-05	mg/l	0,14	0,3	0,6	0,2	0,046	0,075
Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	0,046	0,098	0,18	0,18	0,029	0,084
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	1,3	3,1	2,4	4,9	1,1	2,8
Stickstoff (Gesamt-N; TNb)	EN 12260-H34:2003-12	mg/l	1,9	3,8	3,8	5,9	2,1	4,2
ortho-Phosphat-Phosphor (PO ₄ -P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,047	0,061	0,052	0,28	0,033	0,14
Phosphor (Gesamt-P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,14	0,33	0,097	0,3	0,065	0,14
Chlorid	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	64	130	220	140	140	130
Sulfat	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	64	140	130	140	100	130

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Tabelle 49: ACP-Ergebnisse zur Wietze aus dem NLWKN-Kläranlagenprojekt. Daten zum Standort Langenhagen oberhalb und unterhalb der Kläranlage vom 15.8.2018, 12.9.2018, 17.10.2018 und 16.11.2018. Die Analytik wurde vom NLWKN, Betriebsstelle Stade, durchgeführt.

Proben-Nr			18-15331	18-15330	18-17873	18-17874	18-20923	18-20922	18-23028
Probenahmebeginn			15.08.2018	15.08.2018	12.09.2018	12.09.2018	17.10.2018	17.10.2018	16.11.2018
Probenahme-Uhrzeit			12:30	12:45	12:30	12:45	13:05	13:20	
Probenahmeort			Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen	Langenhagen
Meßstelle			Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze oberhalb	Wietze unterhalb	Wietze unterhalb
Parameter	Methode	Einheit							
Wasserprobenahme: Schöpfprobe	DIN 38402-A11:1995-12								
pH-Wert (Vorortmessung)	ISO 10523-C5:2012-04		7,38	7,38	7,40	7,39	7,79	7,36	7,51
Sauerstoff, gelöst (Vorort)	ISO 5814:2013-02	mg/l	7,20	5,46	6,87	5,66	13,56	8,17	6,49
Sauerstoffsättigung (Vorort)	EN 25814-G22:1992-10	%	80,1	61,1	76	62,3	129,4	87,2	56
Wassertemperatur (Vorort)	DIN 38404-C4:1976-12	°C	20,7	20,9	19,9	19,9	13,1	18,4	9,6
elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (Vorort)	EN 27888-C8:1993-11	µS/cm	994	1061	1240	1227	1046	1174	1038
DOC	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	9,7	9,5	9,9	11	9,8	10	18
TOC (Ausblasmethode; NPOC)	EN 1484-H3:1997-08	mg/l	11	11	10	12	9,9	10	18
BSB5 [Sauerstoffzehrung]	EN 1899-2-H52:1998-03	mg/l	1,5	2,5	1,3	2,6	2,6	3,3	1,3
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	ISO 11732-E23:2005-05	mg/l	0,15	<0,04	0,22	0,077	0,094	0,19	0,18
Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	0,096	0,092	0,076	0,073	0,04	0,098	0,096
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	ISO 13395-D28:1996-12	mg/l	4,7	5,6	6,3	6,4	3	6,4	4,8
Stickstoff (Gesamt-N; TNb)	EN 12260-H34:2003-12	mg/l	6,4	7,3	7,7	7,9	3,9	7,7	5,8
ortho-Phosphat-Phosphor (PO ₄ -P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,18	0,19	0,16	0,18	0,019	0,097	1,2
Phosphor (Gesamt-P)	ISO 6878-D11:2004-09	mg/l	0,3	0,34	0,23	0,54	0,086	0,22	0,26
Chlorid	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	130	130	130	120	120	140	120
Sulfat	ISO 10304-1-D20:2009-07	mg/l	130	130	140	120	130	150	120

Tabelle 50: Ergebnisse zu der biologischen Beurteilung Allgemeinen chemisch-physikalischen Parametern und Makrozoobenthos im Untersuchungsjahr 2018. Institut Dr. Nowak [125]

Wietze

Messstelle:	Wietze
MST-Nr. nahe Pegel Meitze:	48722235
MST-Nr. Unterlauf vor Mündung	48722990
Probenahme Frühjahr:	13.03.2018

Lage und Kurzbeschreibung

Die Wietze zeigt im Bereich der Messstellen eine gestreckte bis gewundene Verlaufsform und eine geringe bis mäßige Breitenvarianz. Im Umfeld des sand- und lehmgeprägten Tieflandflusses befinden sich vorrangig Grünland- und Gehölzflächen. An den Ufern sind vereinzelt Gehölze anzutreffen, ansonsten ist die Böschung mit einer Grasvegetation bewachsen. Die Sohle des Gewässers besteht vorwiegend aus Sand mit geringen Anteilen an Lehm.



MST nahe Pegel Meitze



MST Unterlauf vor Mündung



Makrozoobenthosbesiedlung

Die Wietze weist an der Messstelle „Unterlauf vor Mündung“ mit 22 Taxa deutlich mehr Arten auf als die Messstelle „nahe Pegel Meitze“, die mit insgesamt 13 Taxa als artenarm zu bezeichnen ist. An beiden Standorten zeigen die Trichoptera die größte Artendiversität auf, die stärkste Verbreitung hingegen hat der Flohkreb *Gammarus pulex* mit 52 Ind./m² je Messstelle. Aus den Roten Listen für Deutschland oder Niedersachsen wurden die 5 Arten *Hep-tagenia flava* (RL D: 3, RL Nds: 3), *Calopteryx virgo* (RL Nds: 3), *Brachycentrus subnubilus* (RL Nds: 3) *Potamophylax rotundipennis* (RL Nds: V) und *Kageronia fuscogrisea* (RL D: 3, RL Nds: 3) nachgewiesen.

Biologische Bewertung

Das ökologische Potenzial der Wietze wird nach dem Bewertungssystem PERLODES an beiden Messstellen als „gut“ eingestuft. Als Grund ist die insgesamt gute Einstufung des Moduls „Allgemeine Degradation“ beider Messstellen sowie die gute saprobiologische Qualität an der Messstelle „Unterlauf vor Mündung“ zu nennen. Nach Ansicht des Verfassers liegt an der Messstelle „nahe Pegel Meitze“ jedoch eine Fehlbewertung vor. Aufgrund der geringen Artendiversität ist diese Messstelle umzustufen und entspricht am ehesten einem mäßigen ökologischen Potenzial. Anhand der Untersuchungsergebnisse ist keine durch Abwassereinleitungen verursachte Verschlechterung des Gewässers erkennbar.

Bewertungsergebnisse

























Frühjahr:	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung
Ökologisches Potenzial:	gut* ¹ /mäßig* ²	gut* ¹
Potenzialklasse:	2* ¹	2* ¹
Modul Saprobie:	gut* ¹	gut
Saprobienindex (MHS):	2,01* ¹	2,18
Modul Allgemeine Degradation:	sehr gut* ¹ /mäßig* ²	gut* ¹
Multimetrischer Index:	0,96* ¹	0,79* ¹
Modul Versauerung:	nicht relevant	nicht relevant
Säureklasse:	nicht relevant	nicht relevant
Saprobienindex (MHS+DIN):	2,00*¹	2,16
Abundanzsumme:	14	22

Herbst:	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung
Ökologisches Potenzial:	n. b.	n. b.
Potenzialklasse:	n. b.	n. b.
Modul Saprobie:	n. b.	n. b.
Saprobienindex (MHS):	n. b.	n. b.
Modul Allgemeine Degradation:	n. b.	n. b.
Multimetrischer Index:	n. b.	n. b.
Modul Versauerung:	n. b.	n. b.
Säureklasse:	n. b.	n. b.
Saprobienindex (MHS+DIN):	n. b.	n. b.
Abundanzsumme:	n. b.	n. b.

Physikalisch-chemische Bewertung

Die Messwerte des physikalisch-chemischen Monitorings der Wietze überschreiten hinsichtlich mehrerer Parameter die Orientierungswerte der Oberflächengewässerverordnung. Dies betrifft den TOC, den BSB₅ sowie die Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Gesamt-Phosphor. Alle weiteren physikalisch-chemischen Parameter halten die Orientierungswerte ein. Eine durch Abwassereinleitungen bedingte Verschlechterung der Wasserbeschaffenheit ist anhand der Werte nicht zu erkennen. Da die Einstufungen der physikalisch-chemischen Parameter jedoch nur auf einer Messung im März 2018 beruhen, sind diese als nicht gesichert anzusehen.

Analysenergebnisse

Parameter	Einheit	Wert	nahe Pegel Meitze		Unterlauf vor Mündung	
pH-Wert	-	MW	7,19		7,27	
Sauerstoff, gelöst	mg/l	MIN	8,76		9,29	
Sauerstoffsättigung	%	MW	71,8		79,1	
Wassertemperatur	°C	MAX	9,9		8,6	
El. Leitfähigkeit	µS/cm	MW	659		608	
DOC	mg/l	MW	18,0		17,0	
TOC	mg/l	MW	18,0		20,0	
BSB ₅	mg/l	MW	3,80		4,10	
Ammonium-Stickstoff	mg/l	MW	0,340		0,370	
Nitrit-Stickstoff	mg/l	MW	0,046		0,049	
Nitrat-Stickstoff	mg/l	90.Perzentil	2,60		2,40	
Gesamt-Stickstoff	mg/l	90.Perzentil	4,00		3,70	
Ortho-Phosphat-P	mg/l	MW	0,054		0,064	
Gesamt-Phosphor	mg/l	MW	0,230		0,260	
Chlorid	mg/l	MW	87		81	
Sulfat	mg/l	MW	79		71	

Gesamtbeurteilung

Die biologischen Untersuchungen an der Wietze ergeben für beide Messstellen gemäß dem Bewertungssystem PERLODES ein gutes ökologisches Potenzial. Nach Ansicht des Verfassers entspricht jedoch die Messstelle „nahe Pegel Meitze“ insbesondere aufgrund der geringen Artendiversität eher einem mäßigen ökologischen Potenzial. Was die chemischen Messwerte betrifft, so überschreiten einige Parameter die Orientierungswerte der Oberflächengewässerverordnung. Dies betrifft den TOC, den BSB₅ sowie die Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Gesamt-Phosphor. Allerdings sind hier fast ausnahmslos beide Messstellen betroffen. Insgesamt betrachtet ist an der Wietze keine durch Abwassereinleitungen verursachte Verschlechterung der Gewässerqualität nachzuweisen.

Johannisgraben, Bissendorf

Messstelle:

Johannisgraben, Bissendorf

MST-Nr. oberhalb KA:

48722208

MST-Nr. unterhalb KA:

48722209

Probenahme Frühjahr:

13.03.2018

Lage und Kurzbeschreibung

Der Johannisgraben weist im Bereich des Untersuchungsbereiches bei Bissendorf eine gestreckte Verlaufsform und eine vorwiegend mäßige Fließgeschwindigkeit auf. Der sandgeprägte Tieflandbach verläuft oberhalb der Einleitungsstelle durch ein Mischwaldgebiet, unterhalb durch einen landwirtschaftlich genutzten Bereich. Die Sohle des Baches ist sandig bis kiesig ausgeprägt, wobei insbesondere oberhalb der Einleitung besondere Sohlstrukturen die Strukturdiversität erhöhen.



MST oberhalb Einleitung



MST unterhalb Einleitung









Makrozoobenthosbesiedlung

Der Johannisgraben weist oberhalb der Einleitung der Kläranlage eine deutlich geringere Artendiversität auf als unterhalb. Unabhängig davon kommen an beiden Probestellen die Trichoptera mit den meisten Arten vor. Was die Individuenhäufigkeiten betrifft, so dominiert der Flohkrebs *Gammarus pulex* sowohl oberhalb also auch unterhalb der Kläranlage. Die taxonomischen Gruppen der Hirudinea, Gastropoda und Odonata wurden fast ausschließlich unterhalb der Einleitung nachgewiesen. Aus den Roten Listen kommen die Arten *Anisus vortex* (RL D: V), *Ironoquia dubia* (RL D: V, RL Nds: 2), *Oligostomis reticulata* (RL D: G, RL Nds: 0) und *Potamophylax rotundipennis* (RL Nds: 2) vor.

Biologische Bewertung

Gemäß der PERLODES-Bewertung wird das ökologische Potenzial des Johannisgrabens oberhalb der Einleitung der Kläranlage als „gut“ eingestuft, unterhalb dagegen als „mäßig“. Zurückzuführen ist die Beurteilung der oberhalb der Einleitung gelegenen Messstelle auf die Einstufung des Moduls „Saprobie“, unterhalb der Kläranlage hingegen auf die Bewertungsmodule „Saprobie“ und „Allgemeine Degradation“. Zu erwähnen ist, dass der oberhalb der Einleitungsstelle gelegene Untersuchungsabschnitt über eine relativ geringe Taxazahl verfügt und aus diesem Grund die Bewertungsergebnisse als unsicher einzuordnen sind. Nach Ansicht des Verfassers sollte das Modul „Allgemeine Degradation“ hier um zwei Stufen ab-gewertet werden, so dass sich oberhalb ebenfalls ein mäßiges ökologisches Potenzial ergibt. Unabhängig davon zeigt eine nähere Betrachtung der Saprobienindizes einen deutlichen Unterschied zwischen den Messstellen, welcher vermutlich durch organische Belastungen infolge der Kläranlageneinleitung verursacht wird.

Bewertungsergebnisse

























Frühjahr:	oberhalb Einleitung	unterhalb Einleitung
Ökologisches Potenzial:	gut* ¹ /mäßig* ² 	mäßig 
Potenzialklasse:	2* ¹	3
Modul Saprobie:	gut* ¹ 	mäßig 
Saprobienindex (MHS):	1,97* ¹	2,47
Modul Allgemeine Degradation:	sehr gut* ¹ /mäßig* ² 	mäßig 
Multimetrischer Index:	0,88* ¹	0,48
Modul Versauerung:	nicht relevant	nicht relevant
Säureklasse:	nicht relevant	nicht relevant
Saprobienindex (MHS+DIN):	2,06*¹	2,45
Abundanzsumme:	17	40

Herbst:	oberhalb Einleitung	unterhalb Einleitung
Ökologisches Potenzial:	n. b.	n. b.
Potenzialklasse:	n. b.	n. b.
Modul Saprobie:	n. b.	n. b.
Saprobienindex (MHS):	n. b.	n. b.
Modul Allgemeine Degradation:	n. b.	n. b.
Multimetrischer Index:	n. b.	n. b.
Modul Versauerung:	n. b.	n. b.
Säureklasse:	n. b.	n. b.
Saprobienindex (MHS+DIN):	n. b.	n. b.
Abundanzsumme:	n. b.	n. b.

Physikalisch-chemische Bewertung

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsergebnisse des Johannisgrabens zeigen sowohl oberhalb als auch unterhalb der Einleitungsstelle der Kläranlage Auffälligkeiten. Dies betrifft an beiden Messstellen die Parameter pH-Wert, TOC, Ammonium-Stickstoff, Ortho-Phosphat-Phosphor und Gesamt-Phosphor. Zudem liegt unterhalb der Einleitungsstelle der Nitrit-Stickstoff-Gehalt etwas oberhalb des nach der Oberflächengewässerverordnung geltenden Orientierungswertes. Da die Messwerte unterhalb der Einleitungsstelle tendenziell etwas höher ausfallen, ist eine Beeinflussung der Wassergüte des deutlich vorbelasteten Gewässers durch die Einleitung der Kläranlage wahrscheinlich. Jedoch ist anzumerken, dass die Einstufungen der chemischen Parameter auf lediglich einer Messung im März 2018 beruhen und demzufolge als nicht gesichert anzusehen sind.

Analysenergebnisse

Parameter	Einheit	Wert	oberhalb Einleitung	unterhalb Einleitung
pH-Wert	-	MW	6,33 	6,69 
Sauerstoff, gelöst	mg/l	MIN	7,56 	7,91 
Sauerstoffsättigung	%	MW	64,3	70,6
Wassertemperatur	°C	MAX	7,9	9,5
El. Leitfähigkeit	µS/cm	MW	358	608
DOC	mg/l	MW	22,0	17,0
TOC	mg/l	MW	25,0 	19,0 
BSB ₅	mg/l	MW	2,30 	3,90 
Ammonium-Stickstoff	mg/l	MW	0,250 	0,720 
Nitrit-Stickstoff	mg/l	MW	0,030 	0,081 
Nitrat-Stickstoff	mg/l	90.Perzentil	4,10 	3,10 
Gesamt-Stickstoff	mg/l	90.Perzentil	5,80 	5,10 
Ortho-Phosphat-P	mg/l	MW	0,074 	0,110 
Gesamt-Phosphor	mg/l	MW	0,120 	0,170 
Chlorid	mg/l	MW	34 	75 
Sulfat	mg/l	MW	56 	93 

Gesamtbeurteilung

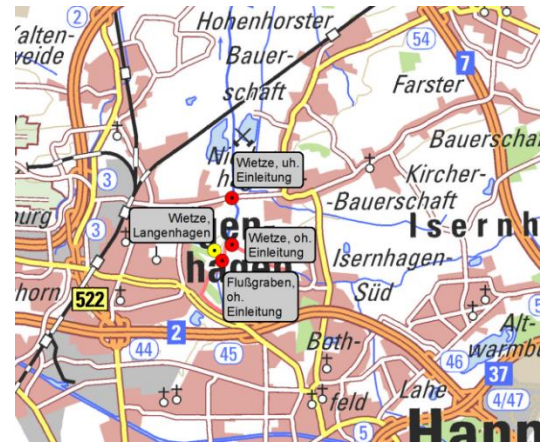
Das ökologische Potenzial des Johannisgrabens wird gemäß PERLODES oberhalb der Einleitung der Kläranlage als „gut“ eingestuft, unterhalb dagegen als „mäßig“. Nach Ansicht des Verfassers entspricht jedoch auch die oberhalb der Einleitung befindliche Probestelle eher einem mäßigen ökologischen Potenzial. Dennoch zeigen insbesondere die Indexwerte des Saprobienindex einen deutlichen Unterschied zwischen den Messstellen, der sich am ehesten mit Belastungen aus der Kläranlage begründen lässt. Was die Gewässerchemie angeht, so sind sowohl oberhalb als auch unterhalb der Einleitungsstelle der Kläranlage Auffälligkeiten festzustellen. Da einige Messwerte unterhalb der Einleitungsstelle etwas höher ausfallen, ist eine zusätzliche Beeinträchtigung des deutlich vorbelasteten Gewässers durch die Einleitung der Kläranlage wahrscheinlich, aufgrund der Datenlage jedoch nicht sicher interpretierbar.

Wietze/Flußgraben, Langenhagen

Messstelle:	Wietze/Flußgraben, Langenhagen
MST-Nr. Flußgraben oberhalb KA:	48722070
MST-Nr. Wietze oberhalb KA:	48722057
MST-Nr. Wietze unterhalb KA:	48722081
Probenahme Frühjahr:	09.04.2018
Probenahme Herbst:	24.09.2018

Lage und Kurzbeschreibung

Die Wietze in Langenhagen ist ein gestreckt bis leicht gewunden verlaufender sand- und lehmgeprägter Tieflandfluss mit einer relativ geringen Breitenvarianz. Oberhalb der Einleitungsstelle mündet der Flußgraben in das Gewässer. Die Wietze bewegt sich überwiegend durch Acker-, Gehölz- und Grünlandflächen. Die Uferböschungen des oberhalb der Einleitungsstelle schneller strömenden Gewässers sind als Regelprofil ausgebaut. Als Sohlmaterial dominiert Sand.



MST Wietze oberhalb Einleitung



MST Wietze unterhalb Einleitung









Makrozoobenthosbesiedlung







Die Wirbellosenfauna dieses Tieflandflusses besteht im Bereich der Probestellen in erster Linie aus Vertretern der Gastropoda, Odonata und Trichoptera. Auffällig ist, dass die Gastropoda vor allem im Herbst oberhalb der Kläranlage mit größeren Artenzahlen auftreten. Kriebelmücken der Gattung *Simulium* konnten nur im Frühjahr oberhalb der Kläranlage nachgewiesen werden, hier kommen die Individuen dieser Gattung allerdings in Massen vor. Der Flohkrebs *Gammarus pulex* hat an beiden Standorten eine starke Verbreitung. Aus den Roten Listen für Deutschland oder Niedersachsen wurden die 4 Arten *Anisus vortex* (RL D: V), *Physa fontinalis* (RL D: 3), *Radix auricularia* (RL D: G, RL Nds: 3) und *Isonychia dubia* (RL D: V, RL Nds: 3) festgestellt.

Biologische Bewertung

Das ökologische Potenzial der Wietze am Kläranlagenstandort Langenhagen ist an beiden Probenahmestellen im Frühjahr als „mäßig“, während des Herbstaspektes hingegen als „schlecht“ zu beurteilen. Als Grund ist die unterschiedliche Einstufung des Moduls „Allgemeine Degradation“ aufgrund der Unterrepräsentanz sensitiver Insektenlarven sowie infolge des vermehrten Auftretens von Litoral-Arten im Herbst zu nennen. Gegenüber dem Bewertungsmodul „Allgemeine Degradation“ verdeutlicht das Modul „Saprobie“ mit Saprobien-indizes von 2,25 bis 2,38 eine gute bis mäßige ökologische Qualität der Messstellen. Eine durch die Abwasser-einleitung der Kläranlage verursachte Verschlechterung ist anhand der Untersuchungsergebnisse nicht zu erkennen.

Bewertungsergebnisse

Frühjahr:	Wietze oh Einleitung	Wietze uh Einleitung
Ökologisches Potenzial:	mäßig* ¹ 	mäßig 
Potenzialklasse:	3* ¹	3
Modul Saprobie:	gut 	mäßig 
Saprobienindex (MHS):	2,26	2,38
Modul Allgemeine Degradation:	mäßig* ¹ 	mäßig 
Multimetrischer Index:	0,53* ¹	0,46
Modul Versauerung:	nicht relevant	nicht relevant
Säureklasse:	nicht relevant	nicht relevant
Saprobienindex (MHS+DIN):	2,27	2,38
Abundanzsumme:	28	34

Herbst:	Wietze oh Einleitung	Wietze uh Einleitung
Ökologisches Potenzial:	schlecht 	schlecht 
Potenzialklasse:	5	5
Modul Saprobie:	gut 	gut 
Saprobienindex (MHS):	2,33	2,25
Modul Allgemeine Degradation:	schlecht 	schlecht 
Multimetrischer Index:	0,14	0,12
Modul Versauerung:	nicht relevant	nicht relevant
Säureklasse:	nicht relevant	nicht relevant
Saprobienindex (MHS+DIN):	2,28	2,27
Abundanzsumme:	56	39

Physikalisch-chemische Bewertung

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsergebnisse der Messstellen am Kläranlagenstandort Langenhagen befinden sich größtenteils nicht innerhalb der Orientierungswerte der Oberflächengewässerverordnung. Insbesondere an der Wietze wurden an beiden Probe-stellen erhöhte Messwerte beim Sauerstoffgehalt, beim TOC sowie bei allen Nährstoffpara-metern (Stickstoff und Phosphor) festgestellt. Am Flußgraben wurden zumeist etwas geringere Konzentrationen gemessen. Hinweise auf eine durch die Einleitung der Kläranlage verursachte Verschlechterung der Wasserqualität ergeben sich bei den Parametern Ortho-Phosphat-Phosphor und Gesamt-Phosphor. Bei allen anderen Parametern sind keine gravierenden Unter-schiede der Werte zwischen den beiden Messstellen der Wietze festzustellen.

Analysenergebnisse

Parameter	Einheit	Wert	Flußgraben oberh.	Wietze oberh.	Wietze un-terh.
pH-Wert	-	MW	7,44	7,39	7,34
Sauerstoff, gelöst	mg/l	MIN	6,52	6,87	5,33
Sauerstoffsättigung	%	MW	64,0	68,8	54,7
Wassertemperatur	°C	MAX	19,7	20,7	20,9
El. Leitfähigkeit	µS/cm	MW	810	843	975
DOC	mg/l	MW	8,4	14,4	12,7
TOC	mg/l	MW	9,5	15,3	13,8
BSB ₅	mg/l	MW	3,01	2,08	2,47
Ammonium-Stickstoff	mg/l	MW	0,321	0,267	0,214
Nitrit-Stickstoff	mg/l	MW	0,034	0,073	0,095
Nitrat-Stickstoff	mg/l	90.Perz.	0,42	5,90	6,40
Gesamt-Stickstoff	mg/l	90.Perz.	1,35	6,66	7,72
Ortho-Phosphat-P	mg/l	MW	0,040	0,090	0,224
Gesamt-Phosphor	mg/l	MW	0,130	0,159	0,254
Chlorid	mg/l	MW	85	132	125
Sulfat	mg/l	MW	113	115	127

Gesamtbeurteilung

Die Wietze repräsentiert am Kläranlagenstandort Langenhagen im Frühjahr ein mäßiges ökologisches Potenzial, während des Herbstaspektes dagegen ein schlechtes ökologisches Potenzial beider Messstellen. Zu begründen ist dieses Ergebnis in erster Linie mit einer jahreszeitlich bedingten Unterrepräsentanz sensibler Insektenlarven. In Bezug auf die chemischen Parameter ergeben sich jedoch bei den Parametern Ortho-Phosphat-Phosphor und Gesamt-Phosphor Hinweise auf eine möglicherweise durch die Einleitung der Kläranlage verursachte Verschlechterung der Wasserqualität.

*¹ = Ergebnis nicht gesichert, *² = Experteneinschätzung

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

 Tabelle 51: Taxaliste des Makrozoobenthos – Kläranlagenprojekt 2018, Frühjahr und Herbst, Messstellen der NLWKN Betriebsstellen Hannover-Hildesheim und Verden, Teil 4 (schwarze Zahlen: Individuenzahlen pro m², rote Zahlen: Häufigkeitsklassen nach DIN, oh = oberhalb, uh = unterhalb)

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
Bivalvia	<i>Anodonta sp.</i>								
	<i>Pisidium sp.</i>						2	1	2
	<i>Pisidium henslowanum</i>								
	Sphaeriidae								2
	<i>Sphaerium sp.</i>			101	2				
	<i>Sphaerium corneum</i>	5	160	59	1			1	11
Coleoptera	<i>Agabus bipustulatus Ad.</i>			1					
	<i>Agabus didymus Ad.</i>								
	<i>Agabus paludosus Ad.</i>								
	<i>Brychius elevatus Ad.</i>								
	<i>Colymbetes fuscus Ad.</i>								
	Dytiscidae Lv.								
	<i>Dytiscus marginalis Ad.</i>			1					
	<i>Elmis sp. Ad.</i>								
	<i>Elmis sp. Lv.</i>								
	<i>Elmis aenea Ad.</i>								
	<i>Enochrus quadripunctatus Ad.</i>								
	<i>Gyrinus sp. Ad.</i>			1					
	<i>Haliplus sp. Ad.</i>			1	1				
	<i>Haliplus laminatus Ad.</i>								
<i>Haliplus lineatocollis Ad.</i>									
<i>Helophorus sp. Ad.</i>									

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
Coleoptera	<i>Helophorus aequalis / aquaticus Ad.</i>								
	Hydroporinae Lv.								
	<i>Hydroporus palustris Ad.</i>								
	<i>Ilybius sp. Lv.</i>								
	<i>Laccobius sp. Ad.</i>								
	<i>Laccophilus hyalinus Ad.</i>			1					
	<i>Limnius sp. Ad.</i>								
	<i>Limnius sp. Lv.</i>								
	<i>Limnius volckmari Ad.</i>								
	<i>Nebrioporus elegans Ad.</i>								
	<i>Ochthebius sp. Ad.</i>								
	<i>Orectochilus villosus Lv.</i>						1		
	<i>Oulimnius sp. Ad.</i>								
	<i>Oulimnius sp. Lv.</i>								
	<i>Oulimnius tuberculatus Ad.</i>								
	<i>Platambus maculatus Ad.</i>								
<i>Platambus maculatus Lv.</i>									
Crustacea	<i>Asellus aquaticus</i>	16	16	52	1		1		3
	Gammaridae								
	<i>Gammarus pulex</i>	520	520	160	52	52	52	520	520
	<i>Gammarus roeselii</i>								
	<i>Gammarus tigrinus</i>								
	<i>Obesogammarus crassus</i>								
	<i>Pontogammarus robustoides</i>								
	<i>Proasellus coxalis</i>						2		5

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
Diptera	<i>Anopheles sp.</i>								
Diptera	<i>Apsectrotanypus trifascipennis</i>								
	<i>Atherix ibis</i>								
	Ceratopogoninae								
	Chironomidae	1	1						16
	Chironomini			2	1				
	<i>Chironomus sp.</i>								
	<i>Corynoneura sp.</i>								
	<i>Dicranota sp.</i>							1	15
	<i>Dixa nebulosa</i>								
	<i>Eloeophila sp.</i>								
	<i>Hemerodromia sp.</i>								
	<i>Pilaria sp.</i>								
	<i>Prodiamesa olivacea</i>						2		
	<i>Setacera sp.</i>								
	<i>Simulium sp.</i>	1600			2	2	2	1	1
	<i>Simulium (Nevermannia) lundstromi</i>								
	<i>Simulium ornatum - Gruppe</i>								
	Tabanidae							1	
	Tanypodinae			1			2		
	Tanytarsini		4	1	2				
<i>Tipula (Acutipula) maxima - Gruppe</i>									
<i>Tipula (Yamatotipula) sp.</i>									
<i>Tipula lateralis</i>									
<i>Tipula sp.</i>									

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
Ephemeroptera	Baetidae								
	<i>Baetis sp.</i>								
Ephemeroptera	<i>Baetis rhodani</i>								
	<i>Baetis vernus</i>								
	<i>Caenis macrura - Gruppe</i>								
	<i>Cloeon dipterum</i>			160	52				
	<i>Ephemera danica</i>	1							
	<i>Heptagenia flava</i>					2	1		
	<i>Kageronia fuscogrisea</i>						1		
	Leptophlebiidae								
Gastropoda	<i>Acroloxus lacustris</i>	2							
	<i>Ancylus fluviatilis</i>								
	<i>Anisus vortex</i>	1		229	3				2
	<i>Bathyomphalus contortus</i>								
	<i>Bithynia leachii</i>				1				
	<i>Bithynia tentaculata</i>	2	16	320	2				
	<i>Ferrissia wautieri</i>				7				
	<i>Gyraulus albus</i>			340	154				
	<i>Lymnaea stagnalis</i>			4	2				1
	Lymnaeidae			16	1				
	<i>Physa sp.</i>								
	<i>Physa fontinalis</i>	1		520	52				
	<i>Planorbarius corneus</i>			2	6				
	<i>Planorbis sp.</i>			2					
<i>Planorbis carinatus</i>									

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
Gastropoda	<i>Planorbis planorbis</i>								
	<i>Potamopyrgus antipodarum</i>			1	2				7
	<i>Radix sp.</i>				1				
	<i>Radix auricularia</i>				1				
	<i>Radix balthica</i>			2					1
	<i>Stagnicola sp.</i>								
Heteroptera	<i>Valvata cristata</i>								
	<i>Aquarius paludum</i>								
	<i>Callicorixa praeusta</i>								
	<i>Corixa punctata</i>								
	Gerridae			1					
	<i>Gerris lacustris</i>	1	2	1					
	<i>Hesperocorixa linnaei</i>								
	<i>Hesperocorixa sahlbergi</i>								
	<i>Hydrometra stagnorum</i>								
	<i>Ilyocoris cimicoides</i>		1						
	<i>Limnoporus rufoscutellaris</i>								
	<i>Nepa cinerea</i>								
	<i>Notonecta glauca</i>		1						
	<i>Sigara sp.</i>								
	<i>Sigara lateralis</i>								
<i>Sigara striata</i>									
<i>Velia caprai</i>									
Hirudinea	<i>Alboglossiphonia heteroclita</i>								
	<i>Alboglossiphonia hyalina</i>				1				

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
	<i>Dina lineata</i>								
	<i>Erpobdella nigricollis</i>	1	3	2			1		
	<i>Erpobdella octoculata</i>	1	13	4	12				25
	<i>Erpobdella vilnensis</i>								4
Hirudinea	Erpobdellidae	1		2					23
	<i>Glossiphonia complanata</i>								
	<i>Glossiphonia nebulosa</i>								
	<i>Haemopsis sanguisuga</i>								
	<i>Helobdella stagnalis</i>			1	2			1	16
	<i>Hemiclepsis marginata</i>								
	<i>Piscicola sp.</i>								
	<i>Piscicola geometra</i>								
	<i>Theromyzon tessulatum</i>				2				
Hydrachnidia	Hydrachnidia			1					
Megaloptera	<i>Sialis fuliginosa</i>								
	<i>Sialis lutaria</i>			2					
Odonata	<i>Aeshna cyanea</i>	1							
	<i>Anax imperator</i>			2	2				
	<i>Calopteryx sp.</i>	1	5	4	14	2	1		4
	<i>Calopteryx splendens</i>	6	8	8	19		2		2
	<i>Calopteryx virgo</i>					1			
	<i>Coenagrion sp.</i>			3	11				1
	<i>Coenagrion puella / pulchellum</i>			1	3				
	Coenagrionidae			2	3				
	<i>Ischnura elegans</i>								

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
	<i>Libellula sp.</i>								
	<i>Libellula quadrimaculata</i>								
	<i>Platycnemis pennipes</i>								
	<i>Pyrrhosoma nymphula</i>	1							
Oligochaeta	<i>Eiseniella tetraedra</i>							1	
Oligochaeta	Enchytraeidae								
	<i>Limnodrilus sp.</i>								5
	<i>Limnodrilus claparedeianus</i>								
	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>		2						7
	<i>Limnodrilus udekemianus</i>								
	<i>Lophochaeta ignota</i>								
	Lumbriculidae								2
	<i>Lumbriculus variegatus</i>							1	
	<i>Potamothrix bavaricus</i>								
	<i>Psammoryctides barbatus</i>								
	<i>Stylodrilus sp.</i>								
	<i>Stylodrilus heringianus</i>								
	<i>Tubifex tubifex</i>								
	Tubificidae							1	2
Plecoptera	<i>Nemoura sp.</i>							16	
Porifera	Porifera								
Trichoptera	<i>Anabolia nervosa</i>		1			1	2		1
	<i>Athripsodes aterrimus</i>								
	<i>Athripsodes cinereus</i>			1					
	<i>Brachycentrus subnubilus</i>					1			

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
	<i>Chaetopteryx villosa</i>								
	<i>Cyrnus trimaculatus</i>								
	<i>Drusus annulatus</i>								
	<i>Glyphotaelius pellucidus</i>						7	24	
	<i>Goera pilosa</i>								
	<i>Halesus sp.</i>						11		
Trichoptera	<i>Halesus radiatus</i>					1	2	4	3
	<i>Hydropsyche sp.</i>	19	14	1	2	2			9
	<i>Hydropsyche angustipennis</i>	141	38		2	1			7
	<i>Hydropsyche fulvipes</i>								
	<i>Hydropsyche instabilis</i>								
	<i>Hydropsyche pellucidula</i>					1			
	<i>Hydropsyche siltalai</i>								
	<i>Hydroptila sp.</i>								
	<i>Ironoquia dubia</i>		1						2
	<i>Lepidostoma basale</i>								
	<i>Lepidostoma hirtum</i>								
	Leptoceridae								
	Limnephilidae		1			1		2	1
	<i>Limnephilus flavicornis</i>		1				5		
	<i>Limnephilus lunatus</i>	1	1						1
	<i>Limnephilus rhombicus</i>					6	25	2	
	<i>Lype sp.</i>						1		
	<i>Lype reducta</i>								
	<i>Micropterna nycterobia</i>								

Endbericht Wietze und Pharmazeutika – ACP-Ergebnisse

Messstelle		Wietze (Langenhagen)				Wietze		Johannisgraben	
		Frühjahr		Herbst		Frühjahr		Frühjahr	
		oh	uh	oh	uh	nahe Pegel Meitze	Unterlauf vor Mündung	oh	uh
	<i>Molanna angustata</i>			1					
	<i>Mystacides sp.</i>								
	<i>Mystacides azurea</i>								
	<i>Mystacides nigra</i>			2					
	<i>Notidobia ciliaris</i>								
	<i>Oligostomis reticulata</i>							21	
	<i>Phryganea bipunctata</i>			1					
Trichoptera	Polycentropodidae								
	<i>Polycentropus flavomaculatus</i>								
	<i>Potamophylax sp.</i>								
	<i>Potamophylax latipennis / luctuosus</i>								
	<i>Potamophylax rotundipennis</i>						1	1	
	<i>Rhyacophila sp.</i>								
	<i>Sericostoma personatum / flavicorne</i>								
	Trichoptera (Puppe)								
Turbellaria	<i>Dendrocoelum lacteum</i>				1			2	
	<i>Dugesia gonocephala</i>								
	<i>Dugesia lugubris / polychroa</i>				1				
	<i>Dugesia tigrina</i>								
	<i>Polycelis nigra / tenuis</i>								
	Turbellaria								