



# Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg

 Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013



Baden-Württemberg



# Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg

 Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013

- HERAUSGEBER**                    Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg  
Postfach 103439, 70029 Stuttgart  
[www.um.baden-wuerttemberg.de](http://www.um.baden-wuerttemberg.de)
- LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg  
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe  
[www.lubw.baden-wuerttemberg.de](http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de)
- BEARBEITUNG**                    DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)  
Dr. Frank Sacher, Astrid Thoma
- LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg  
Referat 41 – Gewässerschutz  
Markus Lehmann, Isabel Scherer, Katrin Stier
- REDAKTION**                        LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg  
Referat 41 – Gewässerschutz  
Markus Lehmann, Isabel Scherer, Katrin Stier
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg  
Dr. Ursula Maier
- BEZUG**                                Die Broschüre ist kostenlos als Download in pdf-Format erhältlich bei der  
LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg  
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de>
- ISBN**                                 978-3-88251-379-0
- STAND**                                August 2014

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

# Vorwort



Liebe Leserinnen, liebe Leser,

Die Belastung unserer Gewässer ist durch die in den letzten Jahrzehnten vielfältig ergriffenen Maßnahmen wie Stoffverbote, Ausbau von Kläranlagen oder Umstellungen in industriellen Prozessen erheblich zurückgegangen.

Wir dürfen uns aber nicht auf Erreichtem ausruhen! Eine neue Herausforderung stellen die in Gewässern nachweisbaren Rückstände von Arzneimitteln, Röntgenkontrastmitteln, Bioziden, synthetischen Süß- und Duftstoffen, Weichmachern und Flammschutzmitteln dar. Diese Spurenstoffe gelangen zumeist nach ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch aus Haushalten über kommunale Kläranlagen in die Gewässer.

Die LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz legt nun ein umfangreiches Spurenstoffinventar für Baden-Württemberg vor. Siebzehn Fließgewässer und sechs repräsentativ ausgewählte Kläranlagen wurden auf über 80 Spurenstoffe untersucht. Zwei Befunde sind besonders hervorzuheben:

Die als ubiquitär eingestufte perfluorierte Verbindung PFOS belastet sowohl Fließgewässer als auch Kläranlagen flächendeckend. Für solche in der Umwelt sehr stabilen, bioakkumulierenden und toxischen synthetischen Verbindungen ist die Vermeidung des Eintrags in die Gewässer, z.B. durch Stoffverbote oder Anwendungsbeschränkungen der wirksamste und effizienteste Umweltschutz. Allerdings ist gerade PFOS auch ein Beispiel für das hohe Schutzniveau, an dem wir die Oberflächengewässer messen.

Arzneimittelwirkstoffe stellen die zweite auffällige Stoffgruppe dar. Rückstände von Medikamenten, die in Mengen von mehreren hundert Tonnen pro Jahr verschrieben werden, finden wir in vielen Fließgewässern, selbst dann, wenn sie in der kommunalen Kläranlage zu einem relativ hohen Prozentsatz abgebaut werden.

Die EU-Kommission hat sich inzwischen dieses Themas angenommen und will bis zum Herbst 2015 einen Vorschlag für eine Strategie gegen die Verschmutzung der Gewässer durch pharmazeutische Stoffe erarbeiten. Dieses Vorgehen wird von Baden-Württemberg begrüßt und unterstützt.

Gleichzeitig sehen wir die Spurenstoffstrategie des Landes Baden-Württemberg bestätigt, neben dem Vorrang für quellenbezogene Maßnahmen aus Vorsorgegründen den Ausbau von Kläranlagen an besonders empfindlichen Gewässern oder besonderen Belastungsschwerpunkten zu fördern.

Der vorliegende Bericht ist eine solide Grundlage für unser Handeln. Gleichzeitig sind diese Umweltdaten ein wichtiger Beitrag, um den Menschen in unserem Land transparent die Folgen ihres Produktions- und Konsumverhaltens aufzuzeigen.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'F. Untersteller'.

Franz Untersteller MdL

Minister für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg



# Vorwort



Liebe Leserinnen, liebe Leser,

das Thema Spurenstoffe wird derzeit international und national intensiv diskutiert. Unter Spurenstoffen versteht man im Allgemeinen Stoffe, die nur in sehr geringen Konzentrationen – üblicherweise weniger als ein Millionstel Gramm pro Liter - im Wasser vorkommen. Nicht nur die Fachwelt, sondern auch die breite Öffentlichkeit fragt sich, wie stark unsere Fließgewässer durch organische Spurenstoffe wie z.B. Arzneimittelrückstände belastet sind und

wie die Befunde zu bewerten sind.

Die Umweltbeobachtung ist eine unserer Kernaufgaben in der LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. So betreibt die LUBW das Landesmessnetz zur Beschaffenheit der Fließgewässer Baden-Württembergs. Sie führt regelmäßige Gewässeruntersuchungen durch und bewertet auf dieser Grundlage den ökologischen und chemischen Zustand der Flüsse und Bäche des Landes. Im Fokus stehen hierbei die gesetzlich vorgegebenen Schadstoffe. Diese decken jedoch nur einen Teil der in den Gewässern insgesamt eingetragenen organischen Spurenstoffe ab. Im Sinne des vorbeugenden Gewässerschutzes sind auch diese weiteren Spurenstoffe näher zu untersuchen und deren Relevanz für die Gewässer einzuschätzen.

Ziel des Projektes war es, eine möglichst umfassende Übersicht über die in den Fließgewässern Baden-Württembergs vorzufindenden Spurenstoffe zu gewinnen. Im Fokus standen hierbei Spurenstoffe, welche über die Siedlungsentwässerung in die Fließgewässer eingetragen werden, sowie deren Verhalten bei der Abwasserreinigung. Die untersuchten Spurenstoffe umfassen Vertreter aus den Stoffgruppen der Arzneistoffe, hormonell wirksamen Verbindungen, Röntgenkontrastmittel, synthetischen Süß- und Moschusduftstoffe, Biozide sowie Flammschutzmittel und Weichmacher.

Mit den durchgeführten Messungen an repräsentativ ausgewählten Fließgewässermessstellen und Kläranlagenzu- und abläufen wird nunmehr ein umfangreiches Inventar zum Vorkommen dieser Stoffe in Baden-Württemberg vorgelegt. Die Untersuchungen stellen hinsichtlich Qualität und Umfang eine bundesweit herausragende Datengrundlage zu Spurenstoffen dar. Erstmals konnte ein derart umfassender Überblick zum Vorkommen organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen und Fließgewässern in Baden-Württemberg sowie dem Verhalten dieser Stoffe bei der Abwasserreinigung gewonnen werden. Die Bewertung der in den Gewässern vorgefundenen Konzentrationen ist nicht einfach. Lediglich für einzelne Spurenstoffe wurden bereits in der Oberflächengewässerverordnung oder auf europäischer Ebene durch die neue EU-Richtlinie 2013/39/EU Umweltqualitätsnormen vorgegeben. Bei einigen Stoffen werden derzeit national oder international Vorschläge für Qualitätsnormen diskutiert, die bei der Bewertung herangezogen worden sind. Für eine Reihe weiterer Stoffe konnten wenigstens andere Vergleichswerte (z.B. Trinkwasser-Zielwerte) verwendet werden. Hierdurch war es zumindest für 16 der untersuchten 86 Spurenstoffe möglich, die Relevanz für die aquatische Lebensgemeinschaft einzuschätzen.

Für viele der untersuchten Verbindungen fehlen allerdings bislang belastbare Bewertungsgrundlagen. Diese müssen zukünftig erarbeitet werden.

Das Spurenstoffinventar bietet zudem eine hervorragende Datengrundlage für die bei der LUBW in Bearbeitung befindlichen Stoffflussmodellierungen. Durch diese werden sich lokale Belastungsschwerpunkte näher identifizieren lassen. Zusammen mit den Ergebnissen des vorliegenden Projektes sind dies wichtige Beiträge für die Spurenstoffstrategie des Landes.

Wir bedanken uns beim Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Projektbearbeitung.



Margareta Barth

Präsidentin der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz  
Baden-Württemberg



<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>UNTERSUCHUNGSUMFANG</b>	<b>10</b>
2.1	Messstellen	10
2.1.1	Abwasser	10
2.1.2	Fließgewässer	13
2.2	Parameterumfang	16
2.2.1	Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel	16
2.2.2	Hormonell wirksame Verbindungen	16
2.2.3	Pestizid- und Biozidrückstände	18
2.2.4	Synthetische Süßstoffe	18
2.2.5	Perfluorierte Verbindungen	18
2.2.6	Synthetische Komplexbildner	19
2.2.7	Benzotriazole	19
2.2.8	Trialkylphosphate	19
2.2.9	Synthetische Moschusduftstoffe	19
2.2.10	Weitere Spurenstoffe	19
2.3	Analytische Bestimmung der Spurenstoffe	19
<b>3</b>	<b>VORKOMMEN UND ENTFERNUNG VON SPURENSTOFFEN IN KLÄRANLAGEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>23</b>
3.1	Statistische Gesamtauswertung aller Daten	23
3.1.1	Konzentrationen	23
3.1.2	Eliminationsleistung	28
3.2	Diskussion und Vergleich der einzelnen Kläranlagen	31
3.3	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben	46
<b>4</b>	<b>SPURENSTOFFE DER FLIESSGEWÄSSERN IN BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>48</b>
4.1	Statistische Gesamtauswertung aller Daten	48
4.2	Vergleichende Diskussion der untersuchten Fließgewässer	58
4.3	Vergleich mit Daten aus anderen Messprogrammen	64
<b>5</b>	<b>ABGLEICH DER MESSERGEBNISSE MIT STOFFFLUSSMODELLIERUNGEN</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>BEWERTUNG DER ERGEBNISSE FÜR EINZELNE SPURENSTOFFE</b>	<b>72</b>
6.1	Bewertung durch rechtlich festgelegte UQN nach OGewV und RL2013/39/EU	74
6.2	Ökotoxikologische Bewertung anhand der UBA Stoffdatenblätter	80
6.3	Bewertung nach Zielvorgaben des Donau-, Maas- und Rhein-Memorandums und Weiteren	88
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	<b>97</b>

<b>LITERATUR</b>	<b>100</b>
<b>ANHANG 1 PROBENAHMETERMINE</b>	<b>102</b>
<b>ANHANG 2 ANALYSEVERFAHREN</b>	<b>104</b>

# 1 Einleitung

Das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in verschiedenen Bereichen des Wasserkreislaufs wurde in den letzten Jahren nicht nur von Fachleuten aus verschiedenen Blickwinkeln untersucht und diskutiert, sondern ist auch bei der breiten Öffentlichkeit auf großes Interesse gestoßen. Besonderes Augenmerk wurde zunächst auf Rückstände von Arzneimitteln gelegt, aber inzwischen haben auch Spurenstoffe aus anderen Anwendungsgebieten, wie Biozid-Wirkstoffe, künstliche Süßstoffe, synthetische Moschusduftstoffe oder Weichmacher und Flammschutzmittel in der öffentlichen Diskussion an Bedeutung gewonnen. Verbindungen aus diesen Anwendungsgebieten ist gemeinsam, dass sie in der Regel nicht oder nur zu einem geringen Teil über industrielle Kläranlagen als Folge von Produktionsprozessen in die Gewässer eingetragen werden, wie dies in der Vergangenheit häufig bei Industriechemikalien, die zu einer Gewässerverschmutzung geführt haben, der Fall war. Vielmehr erfolgt der Eintrag dieser „neuen“ Spurenstoffe zumeist über kommunale Kläranlagen als Folge des bestimmungsgemäßen Gebrauchs, indem die Stoffe beispielsweise nach der Einnahme wieder ausgeschieden oder bei Reinigungsvorgängen ausgewaschen werden und so über das häusliche Abwasser in die kommunalen Kläranlagen gelangen. Da Kläranlagen in vielen Fällen nicht für die Entfernung dieser Spurenstoffe konzipiert sind, erfolgt dort häufig kein vollständiger Rückhalt, so dass die Stoffe über den Kläranlagenauslauf in die Vorfluter eingetragen werden.

In Deutschland wurden in der Vergangenheit schon in verschiedenen Bundesländern Messprogramme zum Vorkommen von Spurenstoffen in Oberflächengewässern initiiert. In Baden-Württemberg werden durch die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) seit vielen Jahren Messprogramme durchgeführt, in denen das Auftreten von Spurenstoffen in wenigen ausgewählten Fließgewässern in Baden-Württemberg untersucht wird. So werden bereits langjährig die großen Fließgewässer des Landes Rhein, Neckar, Donau, einzelne Bodenseezuflüsse sowie die Korsch, ein Zufluss des Neckars mit besonders hohem Abwasseranteil untersucht. Systematische Untersuchungsdaten in der Fläche liegen dagegen bislang nicht vor.

Um einen ersten Überblick über die vorhandenen Spurenstoffuntersuchungen in Baden-Württemberg zu bekom-

men hat das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg mit Vorarbeit der LUBW einen Bericht mit dem Titel „Anthropogene Spurenstoffe in Gewässern – Spurenstoffbericht Baden-Württemberg 2012“ erstellt (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2012). Auf dieser Grundlage wurde im Jahr 2012 ein Messprogramm zusammengestellt, bei dem das Vorkommen von Spurenstoffen aus verschiedenen Anwendungsgebieten in Fließgewässern in Baden-Württemberg systematisch untersucht werden sollte. Durch Messungen über einen Zeitraum von einem Jahr sollte sichergestellt werden, dass mögliche saisonale Schwankungen und kurzfristige zeitliche Veränderungen erfasst werden können. Um ein umfassendes Bild zu erhalten, wurden insgesamt 20 Messstellen an Fließgewässern verschiedener Größe, mit unterschiedlichen Einzugsgebieten und unterschiedlichem Abwasseranteil ausgewählt. Die Messungen an den Fließgewässern wurden ergänzt durch die Untersuchung von Proben aus dem Zu- und Ablauf von sechs kommunalen Kläranlagen, um zusätzliche Informationen über den Eintrag und das Verhalten der Spurenstoffe bei der Abwasserreinigung zu erhalten. Insgesamt wurden in den Proben bis zu 86 Spurenstoffe aus den Stoffgruppen Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel, hormonell wirksame Verbindungen, Pestizid- und Biozidrückstände, synthetische Süßstoffe, perfluorierte Verbindungen, synthetische Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Flammschutzmittel und Weichmacher, synthetische Moschusduftstoffe sowie einige weitere Stoffe analysiert.

Durch das Untersuchungsprogramm wurde eine vergleichsweise große Datenbasis geschaffen, durch deren systematische Auswertung ein guter Überblick über das Vorkommen organischer Spurenstoffe in kommunalen Abwässern und in Fließgewässern in Baden-Württemberg und ihr Verhalten bei der Abwasserreinigung erhalten werden kann. Die große Anzahl an Einzelergebnissen ermöglicht es, lokale Belastungsschwerpunkte zu erkennen und besonders relevante Spurenstoffe zu identifizieren. Diese Erkenntnisse tragen dann wiederum als Eingangsdaten zur Stoffflussmodellierung bei. In dem vorliegenden Bericht werden die wesentlichen Ergebnisse des Untersuchungsprogramms vorgestellt.

# 2 Untersuchungsumfang

## 2.1 Messstellen

### 2.1.1 Abwasser

Im Rahmen des Messprogramms wurden insgesamt sechs kommunale Kläranlagen in Baden-Württemberg innerhalb eines Jahres (Juni 2012 – April 2013) über 12 Messtermine auf das Vorkommen von Spurenstoffen untersucht. Eine Zusammenstellung der Kläranlagen und ihrer geographischen Lage findet sich in Tabelle 2.1 und Abbildung 2.1. Die untersuchten Kläranlagen repräsentieren unterschiedliche Ausbaugrößen und unterschiedliche Einzugsgebiete. Alle Kläranlagen betreiben eine konventionelle mechanisch-biologische Abwasserreinigung, unterscheiden sich aber in technischen Einzelheiten. So setzen fünf Kläranlagen das Belebungsverfahren mit Denitrifikation und Nitrifikation zur biologischen Abwasserreinigung ein, während eine Kläranlage über Tropfkörper verfügt. Tabelle 2.2 fasst wesentliche Informationen zu den in den sechs Kläranlagen eingesetzten Reinigungstechniken zusammen.

Details zu Ausbaugröße der Kläranlagen, behandelte Abwassermenge und Informationen zum Einzugsgebiet sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die Daten zeigen die große Bandbreite der untersuchten Kläranlagen hinsichtlich ihrer Ausbaugröße (2.300 bis 500.000 Einwohnerwerte), ihrer Auslastung (66 bis 131%), der behandelten Jahresabwassermenge (266.000 bis fast 25 Millionen m<sup>3</sup>), aber auch hinsichtlich der Zusammensetzung des Einzugsgebiets. Tabelle 2.3 enthält auch Informationen zu den im Einzugsgebiet lebenden Einwohner (Einwohnerzahl) und den Anteilen des behandelten industriellen Abwassers, die als Einwohnergleichwerte angegeben sind. Der Einwohnerwert einer

Kläranlage, welcher im Verhältnis zur Ausbaugröße ihre Auslastung festlegt, ergibt sich dann als Summe aus Einwohnerzahl und Einwohnergleichwert.

Wie die Angaben in Tabelle 2.3 zeigen, befinden sich bei zwei Kläranlagen im Einzugsgebiet Krankenhäuser und bei drei Kläranlagen Röntgenpraxen. Auch der Siedlungsflächenanteil im Einzugsgebiet der sechs Kläranlagen unterscheidet sich deutlich.

Beprobt wurden in allen Kläranlagen jeweils die Zu- und Abläufe. An Kläranlagen, an denen automatische Probennehmer zur Verfügung standen, wurden Mischproben über 24 Stunden entnommen, in allen anderen Fällen Stichproben. Falls möglich wurden korrespondierende Proben vom Zu- und Ablauf entnommen, d. h. die Probenahme im Ablauf erfolgte gegenüber der Probenahme im Zulauf zeitversetzt um die mittlere Aufenthaltszeit in der Kläranlage zu berücksichtigen. Diese Vorgehensweise führt ebenso wie die Entnahme von Mischproben zu einer höheren Sicherheit bei der Berechnung von Eliminationsraten, da zeitliche Variationen der Zu- und Ablaufkonzentrationen das Ergebnis weniger beeinflussen.

Die Proben aus den Kläranlagen wurden sachgerecht durch Personal des Betreibers vor Ort entnommen, in Braunglasflaschen abgefüllt und kühl gelagert. Eine Stabilisierung der Proben durch Zugabe von Chemikalien erfolgte nicht. Die Proben wurden zeitnah durch einen Probenehmer der LUBW abgeholt und gekühlt nach Karlsruhe gebracht. Dort wurden die Proben ebenfalls kühl bei 4 °C gelagert und in der Regel innerhalb von maximal 10 Arbeitstagen analysiert. Die genauen Probenahmetermine im Untersuchungszeitraum sind in der Anlage hinterlegt.

Tabelle 2.1: Beprobte Kläranlagen in Baden-Württemberg (KA, SKA: Kläranlage)

Kennung	Kläranlage	Ort	Vorfluter
A	SKA Ditzingen	Ditzingen	Glems
B	SKA Heilbronn	Heilbronn	Neckar
C	KA Renningen	Renningen	Rankbach
D	KA Pfullingen	Pfullingen	Arbach
E	SKA Neckargerach	Neckargerach	Neckar
F	KA Aichwald-Aichelberg	Aichwald	Schelmenklinge

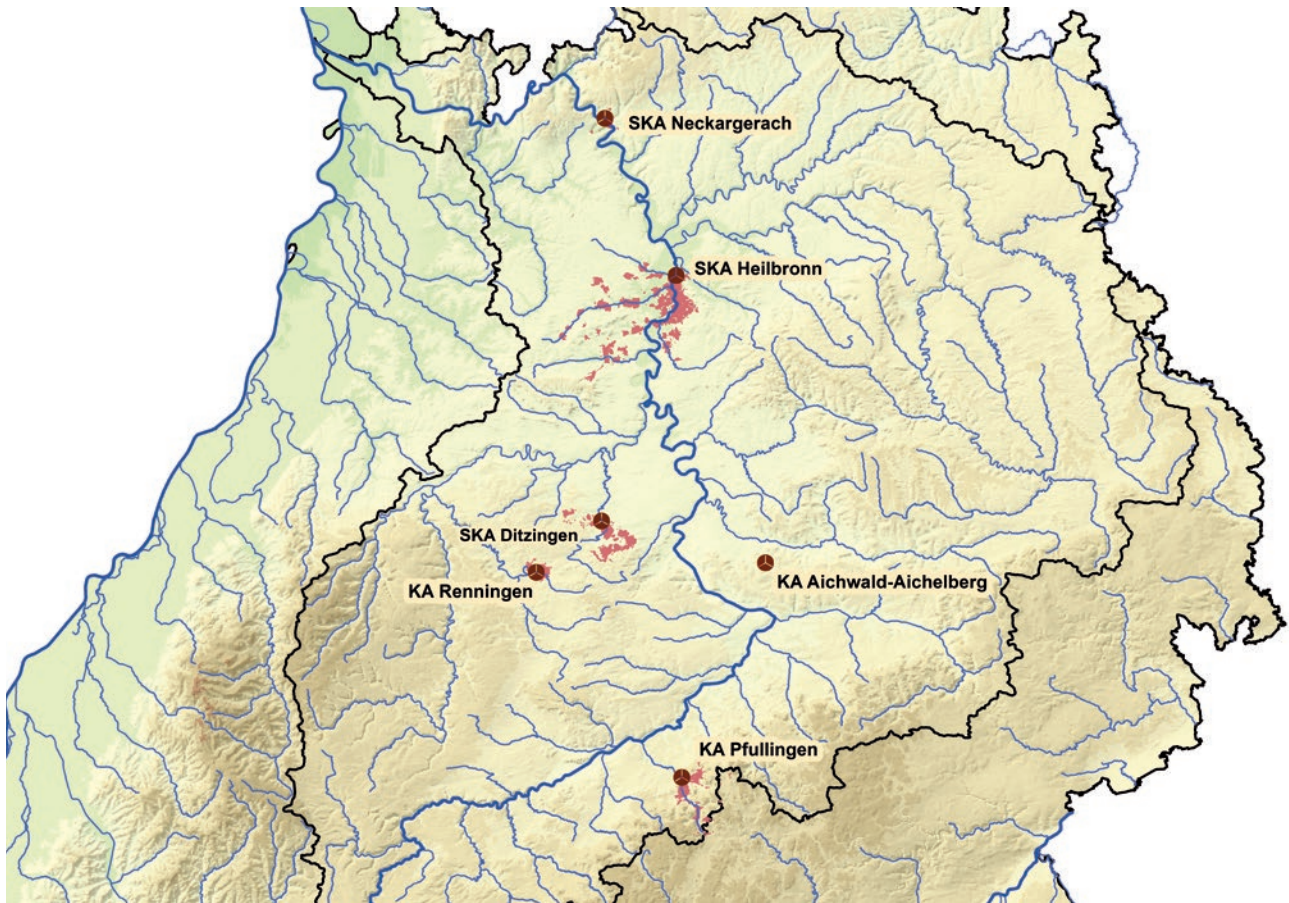


Abbildung 2.1: Übersicht über die geographische Lage der untersuchten Kläranlageneinzugsgebiete in Baden-Württemberg

Tabelle 2.2: Informationen zu den in den untersuchten Kläranlagen eingesetzten Abwasserreinigungsverfahren

	SKA Ditzingen	SKA Heilbronn	KA Renningen	KA Pfullingen	SKA Neckargerach	KA Aichwald- Aichelberg
Inbetriebnahme	1967	1935	1967	1965	1981	1962
Belebungsverfahren	x	x	x	x	x	
Denitrifikation	x	x	x	x	x	
Nitrifikation	x	x	x	x	x	
Phosphatfällung	x	x	x	x		x
Tropfkörperverfahren						x

KA, SKA: Kläranlage

Tabelle 2.3: Einzugsgebiet und Ausbaugröße der untersuchten Kläranlagen

	SKA Ditzingen	SKA Heilbronn	KA Renningen	KA Pfullingen	SKA Neckargerach	KA Aichwald- Aichelberg
Vorfluter	Glems	Neckar	Rankbach	Arbach	Neckar	Schelmenklinge
Einwohnerwert (EW)-Ausbau	120.000	500.000	25.400	55.555	2.300	4.000
EW-Auslastung	89.868	330.165	21.847	69.547	3.000	5.250
Auslastungsgrad [%]	74,9	66,0	86,0	125,2	130,4	131,3
Einwohnerzahl (EWZ)	74.517	184.742	17.193	38.576	2.507	2.281
Einwohnergleichwert (EGW)	15.351	145.423	4.654	30.971	493	2.969
JAWM [m³/a] (2012)	6.719.284	24.900.000	1.641.370	8.906.928	265.804	399.200
Fremdwasseranteil [%]	25,1	36,1	4,1	67,8	32,8	47,5
MNQ [m³/a] von Oberstrom	5.522.124	897.726.830	928.336	2.767.206	1.261.698.631	9.461
MQ [m³/a] von Oberstrom	16.388.409	2.903.103.498	5.760.924	11.960.247	4.381.693.657	40.000
Anteil JAWM/MNQ [%]	54,9	2,7	63,9	76,3	0	97,7
Anteil JAWM/MQ [%]	29,1	0,9	22,2	42,7	0	90,9
Krankenhausbetten [Anzahl]	293	1023	0	0	0	0
Röntgenpraxen [Anzahl]	9	50	0	6	0	0
Siedlungsfläche [ha]	1292,8	4507,3	366,4	987,9	114,6	55,4

KA, SKA: Kläranlage

MNQ: mittlerer Niedrigwasserabfluss

MQ: mittlerer Abfluss

JAWM: Jahresabwassermenge

### 2.1.2 Fließgewässer

Es wurden 20 Probenahmestellen an Fließgewässern unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichen Charakteristika der Einzugsgebiete beprobt. Eine Zusammenstellung der Messstellen findet sich in Tabelle 2.4. Die Reihung erfolgt nach Einzugsgebiet und Flusskilometer. Die Tabelle enthält auch Informationen zum mittleren Abwasseranteil der Fließgewässer an der jeweiligen Probenahmestelle. Abbildung 2.2 zeigt die geographische Lage der Messstellen und Abbildung 2.3 eine graphische Darstellung der prozentualen Abwasseranteile der einzelnen Messstellen bei Mittelwasserabfluss (MQ). Der Neckar wurde an drei Stellen (Besigheim, Kochendorf und Mannheim) und der Rhein an zwei Stellen (Karlsruhe und Worms) beprobt. An allen anderen Fließgewässern wurden an einer Stelle Proben entnommen. Alle Probenahmestellen sind reguläre Messstellen des Landesüberwachungsnetzes Fließgewässer der LUBW, die für die routinemäßige Überwachung genutzt werden. Die drei Messstellen Mannheim am Neckar, Ulm-Wiblingen an der Donau und Worms am Rhein sind Bilan-

zierungspunkte für die jeweiligen Flusseinzugsgebiete in Baden-Württemberg. Viele Probenahmestellen befinden sich im Unterlauf der Flüsse, so dass durch die Messergebnisse ein integrales Bild über die Beschaffenheit des Fließgewässers erhalten wird. Jede Probenahmestelle wurde im Zeitraum Mai 2012 bis April 2013 in vierwöchigem Abstand insgesamt zwölfmal durch qualifizierte Probennehmer der LUBW stichprobenartig beprobt. Alle Probenahmeterminale im Untersuchungszeitraum sind in der Anlage hinterlegt. Die Wasserproben wurden durch Probennehmer der LUBW vor Ort in Braunglasflaschen abgefüllt und gekühlt (4 °C), aber ohne Zusatz von Konservierungsmitteln ins Labor nach Karlsruhe gebracht. Dort wurden die Proben ebenfalls gekühlt bei 4 °C gelagert. Die Analytik erfolgte in der Regel innerhalb von maximal 10 Arbeitstagen nach Eingang der Proben im Labor.

Tabelle 2.4: Beprobte Fließgewässermessstellen und mittlerer Abwasseranteil an MQ

Einzugsgebiet	Gewässer	Ort	Kurzbezeichnung	Mittlerer Abwasseranteil an MQ (%)
Donau	Donau	Ulm-Wiblingen	CQQ803	6,6
Neckar	Echaz	Kirchentellinsfurt	CYS027	21,3
Neckar	Körsch	Friedrichsmühle	CKS022	43,0
Neckar	Rems	Remsmühle	CRS121	19,7
Neckar	Würm	Würm	CEN457	27,5
Neckar	Glems	Unterriexingen	CEN629	38,9
Neckar	Enz	Besigheim	CEN901	16,3
Neckar	Neckar	Besigheim	CYY137	15,5
Neckar	Neckar	Kochendorf	CYY104	19,0
Neckar	Kocher	Kochendorf	CKO905	9,3
Neckar	Jagst	Jagstfeld	CJA903	7,6
Neckar	Neckar	Mannheim	CYY003	19,4
Rhein	Stockacher Aach	Wahlwies	CCD008	1,0
Rhein	Schussen	Gerbertshaus	CSN021	7,2
Rhein	Wutach	Mündung	CWU901	3,9
Rhein	Kinzig	Kehl	CKI901	3,3
Rhein	Rhein	Karlsruhe	CXX359	0,9
Rhein	Kraichbach	Ketsch	CKR026	27,4
Rhein	Leimbach	Brühl	CLE021	33,8
Rhein	Rhein	Worms	CXX443	3,0

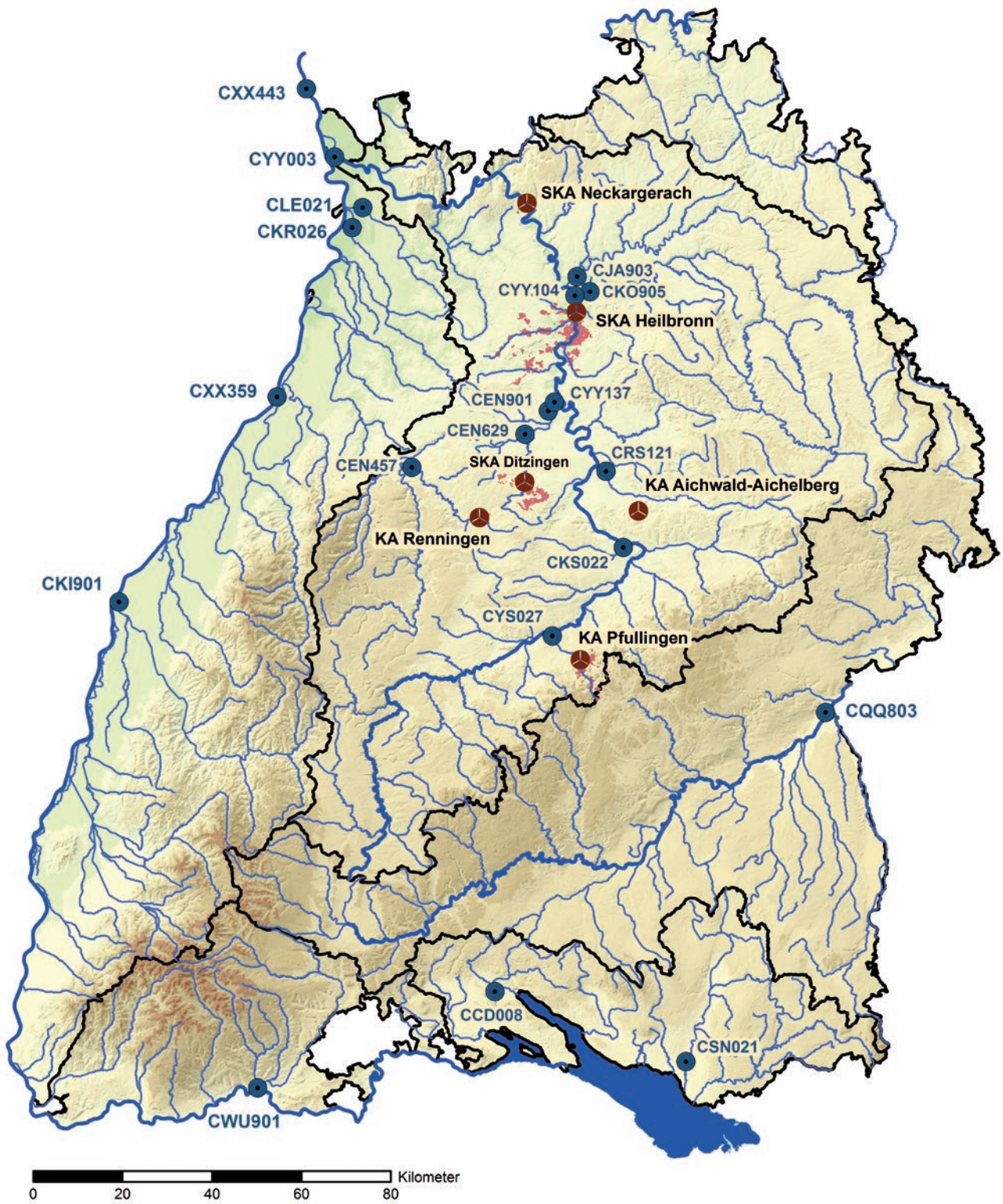


Abbildung 2.2: Übersicht über die geographische Lage der beprobten Fließgewässersmessstellen mit den beprobten Kläranlagen in Baden-Württemberg



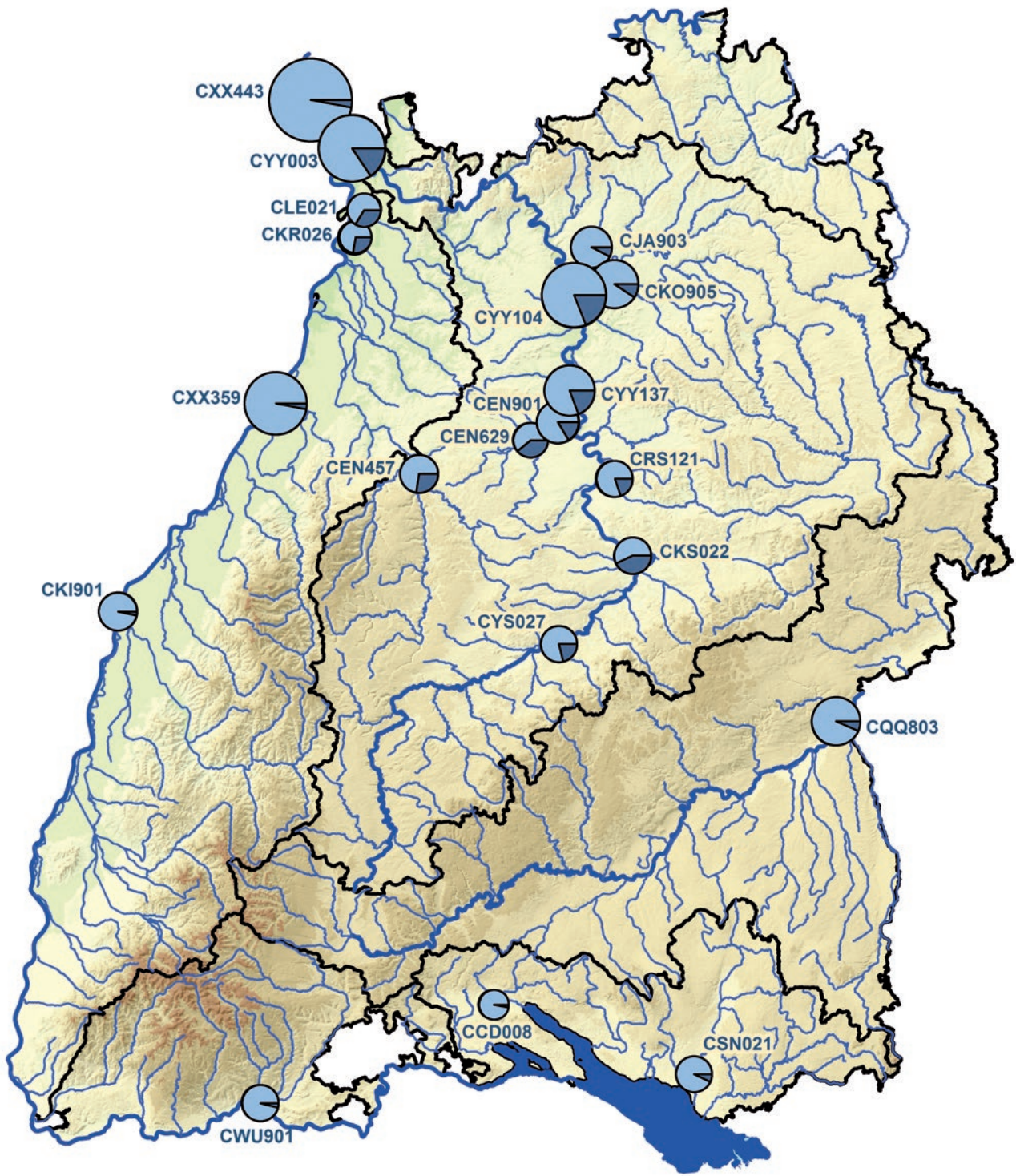


Abbildung 2.3: Mittlerer Abwasseranteil der beprobten Fließgewässermessstellen in Baden-Württemberg

## 2.2 Parameterumfang

Wichtige Kriterien für die Auswahl der zu untersuchenden Spurenstoffe waren allgemeine Informationen aus der Literatur oder Erfahrungen der LUBW bzw. des TZW zum Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagenabläufen und Fließgewässern, die Diskussion bestimmter Spurenstoffe auf nationaler und internationaler Ebene (z.B. Rheinstoffliste der IKS (2011), Fortschreibung der Liste prioritärer Stoffe auf EU-Ebene mit der Richtlinie 2013/39/EU (EG, 2013) etc.) sowie die analytische Erfassbarkeit mit einer möglichst geringen Zahl an unterschiedlichen Analyseverfahren. Auf Basis dieser Kriterien wurden zunächst 75 Spurenstoffe ausgewählt. Durch das TZW wurden darüber hinaus neun weitere Stoffe hinzugefügt, die durch die angewendeten Analyseverfahren ohne großen zusätzlichen Aufwand erfasst werden konnten oder die – wie im Falle von Metformin und Guanylarnstoff – aus Sicht des TZW von besonderer Bedeutung sind (Scheurer, Sacher und Brauch, 2009). Im zweiten Teil der Beprobungskampagne wurde die Stoffliste um den Arzneimittelwirkstoff Ibuprofen ergänzt, der in einer aktuellen Liste zur Beurteilung der Wirksamkeit verschiedener Abwasserreinigungsmaßnahmen aufgeführt wurde. Für die letzten beiden Probenahmeterminen wurde auch der Wirkstoff Oxazepam, der aufgrund seiner möglichen Wirkungen auf Fische in die Diskussion geraten war, berücksichtigt (Brodin et al., 2013). Insgesamt wurden damit in den Proben maximal 86 Spurenstoffe analysiert. Alle Stoffe sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt und aufgrund ihrer Anwendung gruppiert. Im Folgenden sollen die Stoffklassen, denen sich die einzelnen Spurenstoffe zuordnen lassen, kurz beschrieben werden.

### 2.2.1 Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel

Rückstände von Arzneimitteln haben in den letzten Jahren durch ihren Nachweis in kommunalen Abwässern und Fließgewässern nicht nur das Interesse der Fachwelt, sondern auch zunehmend das Interesse der Öffentlichkeit geweckt. Gleichzeitig haben sie sich als gute Indikatoren für den Einfluss von Siedlungsabwasser auf Grund- und Oberflächenwässern erwiesen. Aus diesen Gründen wurden verschiedene Arzneimittelwirkstoffe und -metabolite für das Projekt ausgewählt. **Carbamazepin**, **Lamotrigin** und **Gabapentin** sind Antiepileptika, wobei Carbamazepin auch aufgrund seiner stimmungsaufhellenden Wirkung verordnet wird. **10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbama-**

**zepin** ist ein Metabolit, der aus Carbamazepin im menschlichen Körper gebildet wird. **Diclofenac** und **Ibuprofen** sind schmerz- und entzündungshemmende Wirkstoffe. **Oxazepam** ist ein Tranquilizer, der zur Dämpfung von Angst- und Spannungszuständen verordnet wird. **Sulfamethoxazol** ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Sulfonamide. Im menschlichen Körper wird der Wirkstoff teilweise in seinen Metaboliten **N-Acetyl-Sulfamethoxazol** umgewandelt. **Clarithromycin** ist ebenfalls ein Antibiotikum und ist der Gruppe der Makrolide zuzuordnen. **Metoprolol** und **Sotalol** sind zwei Betablocker, d. h. Mittel zur Behandlung von Bluthochdruck. **Bezafibrat** gehört zu den lipidsenkenden Mitteln, während **Cetirizin** der Gruppe der Antihistaminika zuzuordnen ist, d. h. dieser Wirkstoff wird bei allergischen Erkrankungen (beispielsweise bei Heuschnupfen) eingesetzt. **Hydrochlorothiazid** ist ein Diuretikum, d. h. ein harntreibender Wirkstoff, der beispielsweise bei Bluthochdruck verordnet wird. **N-Acetyl-4-aminoantipyrin** und **N-Formyl-4-aminoantipyrin** sind Humanmetaboliten des Schmerzmittels Metamizol. **Metformin** ist ein Antidiabetikum und **Guanylarnstoff** ein Metabolit, der beim biologischen Abbau von Metformin in der Kläranlage gebildet wird. **Amidotrizoesäure**, **Iomeprol**, **Iopamidol** und **Iopromid** schließlich gehören zu der Gruppe der iodierten Röntgenkontrastmittel. Diclofenac ist durch die Richtlinie 2013/39/EU in die neu eingeführte Beobachtungsliste („watch list“) aufgenommen worden. Dies beinhaltet ein verstärktes EU-weites Monitoring dieses Stoffes (EG, 2013).

### 2.2.2 Hormonell wirksame Verbindungen

Bei allen untersuchten hormonell wirksamen Verbindungen handelt es sich um estrogen wirksame Verbindungen, d. h. um Stoffe, die vergleichbare Wirkungen wie weibliche Sexualhormone haben. **17-beta-Estradiol** und **Estron** sind zwei natürliche Steroidhormone. **17-alpha-Ethinylestradiol** ist ein synthetisches Steroidhormon, das beispielsweise als Wirkstoff in Antibabypillen vorkommt. **17-alpha-Ethinylestradiol** und **17-beta-Estradiol** wurden ebenso wie **Diclofenac** in die durch die EU neu eingeführte Watch List aufgenommen, und die demnach in den nächsten Jahren verstärkt in Fließgewässern auf EU Ebene untersucht werden (EG, 2013). **Bisphenol A**, **4-iso-Nonylphenol** und **tert-Oktylphenol** sind Industriechemikalien, für die in Laborversuchen ebenfalls eine estrogen Wirkung festge-

**Arzneimittelrückstände**

Carbamazepin  
 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin  
 Diclofenac  
 Sulfamethoxazol  
 Acetyl-Sulfamethoxazol  
 Clarithromycin  
 Metoprolol  
 Sotalol  
 Bezafibrat  
 Lamotrigin  
 Cetirizin  
 Gabapentin  
 N-Acetyl-4-aminoantipyrin  
 N-Formyl-4-aminoantipyrin  
 Ibuprofen  
 Oxazepam  
 Hydrochlorothiazid  
 Metformin  
 Guanylarnstoff

**Röntgenkontrastmittel**

Amidotrizoesäure  
 Iomeprol  
 Iopamidol  
 Iopromid

**Hormonell wirksame Verbindungen**

17-beta-Estradiol  
 17-alpha-Ethinylestradiol  
 Estron  
 Bisphenol A  
 4-iso-Nonylphenol  
 tert-Oktylphenol

**Pestizid- und Biozidrückstände**

Diuron  
 Isoproturon  
 Carbendazim  
 2,4-D  
 MCPP (Mecoprop)  
 Terbutryn  
 MCPA  
 Dichlorprop  
 Bentazon  
 Irgarol  
 DEET (Diethyltoluamid)  
 Cypermethrin  
 Triclosan  
 Methyltriclosan

**Synthetische Süßstoffe**

Acesulfam  
 Cyclamat  
 Saccharin  
 Sucralose

**Perfluorierte Verbindungen**

Perfluorhexanoat  
 Perfluorheptanoat  
 Perfluoroctanoat  
 Perfluornonanoat  
 Perfluordecanoat  
 Perfluorundecanoat  
 Perfluordodecanoat  
 Perfluorbutanoat  
 Perfluorpentanoat  
 Perfluoroctansulfonat  
 Perfluorbutansulfonat  
 Perfluorhexansulfonat  
 Perfluordecansulfonat  
 Perfluoroctansulfonsäureamid  
 7H-Dodecafluorheptanoat  
 2H,2H-Perfluordecanoat  
 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat  
 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat

**Synthetische Komplexbildner**

NTA (Nitrilotriacetat)  
 EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat)  
 DTPA (Diethylenetriaminpentaacetat)

**Benzotriazole**

Benzotriazol  
 4-Methylbenzotriazol  
 5-Methylbenzotriazol

**Trialkylphosphate**

TCEP (Tris(2-chlorethyl)phosphat)  
 TCPP (Tris(2-chlorpropyl)phosphat)  
 TDCPP (Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat)  
 Tri-n-butylphosphat  
 Triphenylphosphat  
 Tris(butoxyethyl)phosphat

**Synthetische Moschusduftstoffe**

HHCB  
 AHTN  
 ADBI  
 ATII

**Weitere Spurenstoffe**

alpha-HBCDD (Hexabromcyclododekan)  
 beta-HBCDD (Hexabromcyclododekan)  
 gamma-HBCDD (Hexabromcyclododekan)  
 Fluoranthen  
 Triphenylphosphinoxid

stellt wurde. Ihre hormonelle Wirkung ist allerdings um mehrere Größenordnungen geringer als die der natürlichen oder synthetischen Steroidhormone. Bisphenol A ist ein Monomer bei der Herstellung von Epoxidharzen und findet darüber hinaus als Antioxidans in vielen Kunststoffen Anwendung. 4-iso-Nonylphenol und tert-Oktylphenol sind zum einen Abbauprodukte von Inhaltsstoffen von industriellen Reinigern (sog. Alkylphenoethoxylaten, die als nichtionische Tenside verwendet werden), werden aber ebenfalls als Kunststoffadditive eingesetzt. 4-iso-Nonylphenol und tert-Oktylphenol sind als prioritäre Stoffe, in Deutschland durch die Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011) geregelt.

### 2.2.3 Pestizid- und Biozidrückstände

Insgesamt wurden 14 Pestizid- und Biozid-Wirkstoffe untersucht, wobei einige Wirkstoffe sowohl in Produkten zur Pflanzenbehandlung als auch in Biozid-Produkten eingesetzt werden. **Diuron** und **Isoproturon** sind Unkrautbekämpfungsmittel (Herbizide) aus der Klasse der Phenylharnstoffderivate und als prioritäre Stoffe durch die OGewV geregelt (OGewV, 2011). **Carbendazim** ist ein Fungizid, d. h. ein Pestizid, das bei Pilzbefall eingesetzt wird. Alle drei Wirkstoffe werden aber auch in Biozid-Produkten, beispielsweise in Anstrichfarben, verwendet. **2,4-D** (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure), **MCP** (Methylchlorphenoxypropionsäure, Mecoprop), **MCPA** (2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) und **Dichlorprop** (2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure) sind Herbizide aus der Klasse der Phenoxyalkancarbonsäuren. **Bentazon** ist ebenfalls ein Wirkstoff, der in Mitteln zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wird. 2,4-D, MCP, MCPA, Dichlorprop und Bentazon sind in der Anlage 5 der OGewV als flussgebietspezifische Schadstoffe aufgeführt (OGewV, 2011). **Terbutryn** findet sowohl als Wirkstoff in Herbiziden als auch in Biozid-Produkten, beispielsweise in Dispersionsfarben, Anwendung. In Deutschland ist Terbutryn nicht als Pestizidwirkstoff zugelassen. **Irgarol** (Cybutryn) ist ein Biozid-Wirkstoff, der vor allen in Schiffsanstrichfarben verwendet wird. Die beiden Wirkstoffe Terbutryn und Irgarol wurden in der RL 2013/39/EU neu geregelt (EG, 2013). **DEET** (N,N-Diethyl-m-toluamid) ist ein biozider Wirkstoff zur Insektenabwehr. **Cypermethrin** ist ein Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide. **Triclosan** ist ein Biozid-Wirkstoff, der überwiegend als Konservierungsmittel eingesetzt wird.

**Methyltriclosan** ist ein Metabolit von Triclosan, der bei der biologischen Reinigung in Kläranlagen gebildet werden kann.

### 2.2.4 Synthetische Süßstoffe

**Acesulfam**, **Cyclamat**, **Saccharin** und **Sucralose** sind synthetische Süßstoffe, die in vielen Lebensmitteln als Zuckersubstitute eingesetzt werden. Ihre Süßkraft ist in der Regel viel stärker als die von Zucker. Sie liefern allerdings keine beziehungsweise nur sehr wenige Kalorien, so dass sie vor allem in diätetischen Lebensmitteln große Anwendung finden. Die künstlichen Verbindungen werden allerdings nicht nur Lebensmitteln zugesetzt, sondern finden sich auch in kosmetischen Produkten wie beispielsweise Zahncremes.

### 2.2.5 Perfluorierte Verbindungen

Perfluorierte Verbindungen sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, bei denen alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt wurden. Bei polyfluorierten Verbindungen wurden die Wasserstoffatome nur teilweise substituiert, d. h. hier liegen neben Fluoratomen noch Wasserstoffatome vor. Eine wichtige Gruppe der per- und polyfluorierten Verbindungen sind die perfluorierten Tenside (PFT), die sich durch einen wasserabweisenden (hydrophoben) und einen wasserlöslichen (hydrophilen) Molekülteil auszeichnen. Perfluorierte Verbindungen werden in zahlreichen häuslichen und industriellen Anwendungen unter anderem als Wasser, Fett und Schmutz abweisende Imprägniermittel für Teppiche, Textilien, Lederwaren und Papier eingesetzt. Darüber hinaus ist der Einsatz als Hochleistungstenside z. B. in galvanischen Bädern und Feuerlöschschäumen von großer Bedeutung. Im Rahmen des Projekts wurden sowohl perfluorierte Alkylcarboxylate als auch perfluorierte Alkylsulfonate untersucht. Im Einzelnen umfasste die Liste der analysierten Verbindungen die perfluorierten (d. h. vollständig fluorierten) Stoffe **Perfluorhexanoat**, **Perfluorheptanoat**, **Perfluoroctanoat** (PFOA), **Perfluornonanoat**, **Perfluordecanoat**, **Perfluorundecanoat**, **Perfluordodecanoat**, **Perfluorbutanoat**, **Perfluorpentanoat**, **Perfluoroctansulfonat** (PFOS), **Perfluorbutansulfonat**, **Perfluorhexansulfonat**, **Perfluordecansulfonat** und **Perfluoroctansulfonsäureamid** sowie die polyfluorierten (d. h. teilweise fluorierten) Verbindungen **7H-Dodecafluorheptanoat**, **2H,2H-Perfluordecanoat**, **2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat** und

1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat. PFOS wurde neu durch die Richtlinie 2013/39/EU geregelt (EG, 2013).

#### 2.2.6 Synthetische Komplexbildner

Synthetische organische Komplexbildner besitzen ein breites Anwendungsspektrum in privaten Haushalten, Industrie und Gewerbe. Sie werden von der chemischen Industrie in großen Mengen produziert und beispielsweise in Reinigungsmitteln, in der Fotoindustrie, der Papier- und Zellstoffindustrie, in galvanischen Betrieben sowie in der Textilindustrie eingesetzt, um störende Metallionen zu komplexieren. Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurden die wichtigsten synthetischen Komplexbildner, NTA (Nitrilotriacetat), EDTA (Ethyldinitrilotetraacetat) und DTPA (Diethylentriaminpentaacetat), analysiert.

#### 2.2.7 Benzotriazole

Benzotriazole sind Korrosionsschutzmittel, die in Kühl- und Schmierstoffen von Motoren, in Flugzeugenteisern und zum Silberschutz in Geschirrspülmitteln eingesetzt werden. Als wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

#### 2.2.8 Trialkylphosphate

Trialkylphosphate sind Industriechemikalien, die Kunststoffen als Flammschutzmittel und Weichmacher zugesetzt werden. Während die chlorierten Vertreter Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat und Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat vor allem flammenhemmende Eigenschaften aufweisen, werden die nicht-chlorhaltigen Vertreter Tri-n-butylphosphat, Triphenylphosphat und Tris(butoxyethyl)phosphat überwiegend als Weichmacher eingesetzt.

#### 2.2.9 Synthetische Moschusduftstoffe

Synthetische Moschusverbindungen werden in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Körperpflegemitteln eingesetzt. Die weltweiten jährlichen Produktionsmengen betragen über 1000 t. Aufgrund toxischer Effekte in Tierversuchen wurden in den letzten Jahren Nitromoschusverbindungen (beispielsweise Moschus-Xylol) zunehmend durch polycyclische Moschusverbindungen ersetzt. Daher wurden in dem Untersuchungsprogramm nur die polycyclischen Verbindungen HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-

4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[*g*,2]-benzopyran, Galaxolid), AHTN (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin, Tonalid), ADBI (4-Acetyl-6-tertiär-butyl-1,1-dimethylindan, Celestolid) und ATII (5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan, Traseolid) betrachtet.

#### 2.2.10 Weitere Spurenstoffe

Neben den Vertretern der genannten Stoffklassen wurden auch noch einige Einzelstoffe analysiert, die sich keiner der Klassen zuordnen lassen. Es handelt sich hierbei um drei Isomere des Flammschutzmittels Hexabromocyclododekan (HBCDD), welches in der Richtlinie 2013/39/EU neu geregelt wurde (EG, 2013), dem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff Fluoranthren, sowie um Triphenylphosphinoxid, eine Industriechemikalie, die als Nebenprodukt der Vitamin A-Synthese anfällt.

### 2.3 Analytische Bestimmung der Spurenstoffe

Für die analytische Bestimmung der insgesamt 86 organischen Spurenstoffe aus Abwasser- und Fließgewässerproben wurden 12 verschiedene Analyseverfahren angewendet. Einige Verfahren und Analyseumfänge wurden für das Projekt optimiert und erweitert, um die Vielzahl an Einzelstoffen mit einer möglichst geringen Anzahl verschiedener Analyseverfahren erfassen zu können, ohne Kompromisse bei der Qualität der Analysedaten machen zu müssen. Die Verfahren basierten in der Regel auf einer Festphasenanreicherung der Zielverbindungen auf einem Festphasenmaterial und der nachfolgenden Bestimmung mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie oder mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie. Eine ausführliche Beschreibung der Verfahren findet sich im Anhang 2 zu diesem Bericht.

Die Eignung der Verfahren wurde im Rahmen des Projekts durch eine Validierung in Flusswasser (Rheinwasser bei Karlsruhe) geprüft. Bei der Validierung wurde das Rheinwasser zunächst dreifach analysiert, um den Originalgehalt der Spurenstoffe zu bestimmen. Anschließend wurde das Wasser mit den untersuchten Spurenstoffen in einer Konzentration nahe der erwarteten Bestimmungsgrenze dotiert. Die dotierte Konzentration wurde in jedem Fall so gewählt, dass sie deutlich über dem Originalgehalt des Rheinwassers lag. Das dotierte Rheinwasser wurde dann siebenfach analysiert. Gleichzeitig wurde die dotierte Menge in ein

Tabella 2.6: Ergebnisse der Methodvalidierung für verschiedene Spurenstoffe in Rheinwasser (corg: Originalgehalt der Wasserprobe; cdot: dotierte Konzentration; STDrel: relative Standardabweichung; WF: Wiederfindung; NG: Nachweisgrenze; BG: Bestimmungsgrenze)

	corg (µg/L)	cdot (µg/L)	STDrel (%)	WF (%)	NG (µg/L)	BG (µg/L)
Carbamazepin	0,045	0,10	2,2	57	0,007	0,022
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy- carbamazepin	0,030	0,10	2,5	89	0,008	0,025
Diclofenac	< 0,010	0,010	7,3	61	0,002	0,007
Sulfamethoxazol	0,014	0,010	1,4	49	0,001	0,002
Acetyl-Sulfamethoxazol	< 0,010	0,010	4,7	60	0,001	0,005
Clarithromycin	< 0,010	0,010	7,2	46	0,001	0,005
Metoprolol	< 0,010	0,010	3,0	57	0,001	0,003
Sotalol	< 0,010	0,010	6,3	53	0,002	0,006
Bezafibrat	< 0,010	0,010	4,1	65	0,001	0,004
Lamotrigin	0,020	0,010	2,6	38	0,001	0,003
Cetirizin	< 0,010	0,010	4,6	52	0,001	0,005
Gabapentin	0,043	0,10	1,9	45	0,006	0,019
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	0,061	0,10	2,3	49	0,007	0,023
N-Formyl-4-aminoantipyrin	0,028	0,10	2,6	53	0,008	0,026
Hydrochlorothiazid	0,012	0,010	2,5	49	0,001	0,003
Metformin	0,34	0 <sup>a</sup>	1,6	-	(0,016)	(0,053)
Guanylharnstoff	0,57	0 <sup>a</sup>	3,3	-	(0,056)	(0,19)
Amidotrizoessäure	0,032	0,10	1,6	48	0,005	0,016
lomeprol	0,088	0,10	2,7	59	0,008	0,027
lopamidol	0,12	0,10	2,5	49	0,008	0,025
lopromid	0,080	0,10	1,0	60	0,003	0,010
17-beta-Estradiol	< 0,001	0,001	12	- <sup>b</sup>	0,0004	0,0012
17-alpha-Ethinylestradiol	< 0,001	0,001	9,6	- <sup>b</sup>	0,0003	0,0010
Estron	< 0,001	0,001	12	- <sup>b</sup>	0,0004	0,0012
Bisphenol A	0,009	0,025	5,6	- <sup>b</sup>	0,004	0,014
4-iso-Nonylphenol	< 0,025	0,025	2,6	- <sup>b</sup>	0,002	0,007
tert-Oktylphenol	< 0,005	0,025	4,4	- <sup>b</sup>	0,003	0,011
Diuron	< 0,010	0,010	3,1	41	0,001	0,003
Isoproturon	< 0,010	0,010	7,2	49	0,002	0,007
Carbendazim	0,13	0,10	0,7	21	0,002	0,007
2,4-D	< 0,050	0,050	2,1	97	0,003	0,011
MCPP (Mecoprop)	0,004	0,050	4,1	98	0,006	0,020
Terbutryn	< 0,010	0,010	3,8	49	0,001	0,004
MCPA	0,002	0,050	2,8	94	0,004	0,014
Dichlorprop	< 0,050	0,050	4,1	88	0,006	0,021
Bentazon	< 0,050	0,050	3,1	109	0,005	0,016
Irgarol	< 0,050	0,050	8,5	74	0,013	0,042
DEET	0,023	0,050	2,6	109	0,006	0,020
Cypermethrin	< 0,001	0,010	13	70	0,004	0,013
Triclosan	< 0,050	0,050	9,9	60	0,015	0,049
Methyltriclosan	< 0,050	0,050	16	42	0,024	0,080

	corg (µg/L)	cdot (µg/L)	STDrel (%)	WF (%)	NG (µg/L)	BG (µg/L)
Acesulfam	0,77	0 <sup>a</sup>	1,2	-	0,027	0,090
Cyclamat	0,036	0 <sup>a</sup>	4,1	-	0,004	0,015
Saccharin	0,035	0 <sup>a</sup>	1,4	-	0,001	0,005
Sucralose	0,12	0 <sup>a</sup>	6,3	-	0,023	0,075
Perfluorhexanoat	0,002	0,005	3,7	114	0,001	0,002
Perfluorheptanoat	< 0,001	0,005	7,2	130	0,001	0,004
Perfluoroctanoat	0,003	0,005	9,3	79	0,001	0,005
Perfluorononanoat	0,001	0,005	9,1	105	0,001	0,005
Perfluordecanoat	< 0,001	0,005	14	110	0,002	0,007
Perfluorundecanoat	0,001	0,005	8,4	105	0,001	0,004
Perfluordodecanoat	< 0,001	0,005	6,7	79	0,001	0,003
Perfluorbutanoat	0,005	0,005	4,7	71	0,001	0,002
Perfluorpentanoat	0,002	0,005	6,2	107	0,001	0,003
Perfluoroctansulfonat	0,008	0,005	6,8	36	0,001	0,003
Perfluorbutansulfonat	0,002	0,005	5,9	115	0,001	0,003
Perfluorhexansulfonat	0,003	0,005	5,9	93	0,001	0,003
Perfluordecansulfonat	< 0,001	0,005	12	41	0,002	0,006
Perfluoroctansulfonsäureamid	< 0,001	0,005	14	38	0,002	0,007
7H-Dodecafluorheptanoat	< 0,001	0,005	8,2	147	0,001	0,004
2H,2H-Perfluordecanoat	< 0,001	0,005	39	53	0,006	0,019
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	< 0,001	0,005	23	28	0,004	0,012
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	< 0,001	0,005	5,3	97	0,001	0,003
NTA	0,10	0,5	1,8	- <sup>b</sup>	0,03	0,09
EDTA	2,7	0,5	2,3	- <sup>b</sup>	0,04	0,12
DTPA	< 1,0	1,0	8,9	- <sup>b</sup>	0,13	0,44
Benzotriazol	0,22	0,10	1,6	70	0,005	0,016
4-Methylbenzotriazol	0,11	0,10	2,0	79	0,006	0,020
5-Methylbenzotriazol	0,043	0,10	2,2	82	0,007	0,022
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,016	0,050	3,2	101	0,006	0,021
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,062	0,050	2,1	98	0,007	0,023
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	< 0,005	0,050	22	110	0,032	0,11
Tri-n-butylphosphat	0,009	0,050	3,7	99	0,006	0,022
Triphenylphosphat	< 0,005	0,050	3,8	99	0,006	0,021
Tris(butoxyethyl)phosphat	0,018	0,050	7,2	87	0,013	0,044
HHCB	0,020	0,005	8,9	89	0,002	0,005
AHTN	< 0,005	0,005	1,3	94	0,001	0,002
ADBI	< 0,020	0,005	9,3	51	0,002	0,005
ATII	< 0,020	0,005	8,7	54	0,001	0,004
HBCDD	< 0,010	0,010	3,3	35	0,001	0,003
Fluoranthren	< 0,010	0,010	3,5	102	0,001	0,004
Triphenylphosphinoxid	< 0,050	0,050	13	89	0,020	0,066

<sup>a</sup> Die Konzentrationen im undotierten Rheinwasser waren bereits so hoch, dass keine Dotierung erforderlich war.

<sup>b</sup> Da das Analyseverfahren eine Derivatisierung enthält, kann keine Wiederfindung bestimmt werden.

organisches Lösemittel gegeben und ebenfalls siebenfach direkt in das Analysesystem injiziert. Aus der siebenfachen Analyse der dotierten Wasserprobe lässt sich zum einen die Standardabweichung berechnen und damit die Wiederholbarkeit des Verfahrens charakterisieren. Daneben wurden aus der Standardabweichung die Nachweisgrenze (als Dreifaches der absoluten Standardabweichung) und die Bestimmungsgrenze (als Zehnfaches der absoluten Standardabweichung) des Verfahrens berechnet. Durch Vergleich der Peakflächen der angereicherten dotierten Rheinwasserprobe mit den Peakflächen der Direktinjektion wurde schließlich die Wiederfindung des Anreicherungsschritts errechnet. Bei der Auswertung wurde maximal ein Messwert eliminiert. In Tabelle 2.6 sind die Ergebnisse dieser Methodvalidierung für die einzelnen Substanzklassen zusammengefasst. Die angegebenen Bestimmungsgrenzen gelten für Oberflächengewässerproben. Abwasserproben wurden vor der analytischen Bestimmung verdünnt, um den Einfluss der Matrix zu reduzieren. Proben von Kläranlagenzuläufen wurden 1:10 verdünnt, Proben von Kläranlagenabläufen 1:5, so dass in diesen Proben die Bestimmungsgrenzen um einen Faktor 10 bzw. einen Faktor 5 höher lagen.

Die umfangreichen Ergebnisse der Methodvalidierung belegen die Eignung der angewendeten Analyseverfahren zur Bestimmung der 86 organischen Spurenstoffe aus Fließgewässerproben. Darüber hinaus wurden bei der Untersuchung aller Proben die Vorgaben des Qualitätsmanagementsystems des TZW beachtet. So wurden beispielsweise stets dotierte Kontrollproben mit den tatsächlichen Proben analysiert, um die Qualität der Analyseergebnisse auch im Routinebetrieb sicherstellen zu können.



# 3 Vorkommen und Entfernung von Spurenstoffen in Kläranlagen in Baden-Württemberg

## 3.1 Statistische Gesamtauswertung aller Daten

### 3.1.1 Konzentrationen

Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg zu jeweils zwölf Terminen beprobt und auf organische Spurenstoffe untersucht. Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse einer statistischen Auswertung aller Messdaten, bei der die prozentualen Anteile der positiven Befunde für die einzelnen Kläranlagen und Probenahmetermine berechnet wurden. Positive Befunde sind Befunde, für die die Konzentrationen der nachgewiesenen Spurenstoffe über der analytischen Bestimmungsgrenze liegen. Die Daten zeigen, dass zwischen 20 und 60% der unter-

suchten Spurenstoffe in den einzelnen Abwasserproben nachgewiesen werden konnten. Signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Probenahmeterminen oder einheitliche Trends, die auf saisonale Abhängigkeiten hinweisen, lassen sich bei dieser groben Art der Auswertung nicht erkennen.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Zu- und Abläufe ergibt sich aus Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3. Beim Vergleich der Konzentrationswerte ist zu beachten, dass für Ibuprofen und Oxazepam nur 36 bzw. 12 Messungen erfolgten, da die beiden Stoffe erst später in das Messprogramm mitaufgenommen wurden. Zudem wurde für die Mittelwertberechnung bei Befunden kleiner als der Bestimmungsgrenze die halbe Bestimmungsgrenze verwendet.

Tabelle 3.1: Statistische Auswertung zum Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagen in Baden-Württemberg

Proben		Anteil positiver Befunde (%)											
		01/12	02/12	03/12	04/12	05/12	06/12	07/12	08/12	01/13	02/13	03/13	04/13
SKA Ditzingen	Zulauf	48	43	- *	50	49	45	39	46	45	44	47	48
	Ablauf	46	45	49	50	57	43	44	41	45	46	50	48
SKA Heilbronn	Zulauf	60	52	52	57	50	61	48	42	48	48	51	51
	Ablauf	54	52	51	52	50	60	49	47	47	48	49	53
KA Renningen	Zulauf	49	40	48	50	46	44	41	40	41	44	47	48
	Ablauf	50	35	49	49	46	43	42	41	47	42	43	49
KA Pfullingen	Zulauf	43	38	44	44	42	37	35	36	39	36	44	42
	Ablauf	38	38	38	38	39	38	36	34	39	35	33	35
SKA Neckargerach	Zulauf	32	32	32	39	37	33	27	22	33	32	28	36
	Ablauf	33	33	35	37	38	37	33	28	36	38	33	37
KA Aichwald-Aichelberg	Zulauf	35	38	37	46	39	33	22	28	35	31	28	37
	Ablauf	36	44	43	43	42	36	32	35	38	40	26	40

\* Probe konnte nicht genommen werden

Table 3.2: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
<b>Arzneimittelrückstände</b>						
Carbamazepin	0,10	0,50	0,41	< BG	1,8	86
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,10	1,8	1,6	< BG	7,7	97
Diclofenac	0,10	1,8	1,6	< BG	6,9	96
Sulfamethoxazol	0,10	0,51	0,24	< BG	4,4	63
Acetyl-Sulfamethoxazol	0,10	0,81	0,49	< BG	12	83
Clarithromycin	0,10	0,18	0,14	< BG	0,79	52
Metoprolol	0,10	2,3	2,1	0,15	8,8	100
Sotalol	0,10	0,25	0,14	< BG	3,3	61
Bezafibrat	0,10	1,4	0,76	< BG	12	99
Lamotrigin	0,10	0,22	0,20	< BG	0,63	69
Cetirizin	0,10	0,10	< BG	< BG	0,44	31
Gabapentin	0,10	4,8	4,4	0,13	17	100
Ibuprofen	0,10	7,0	5,7	0,16	22	100
Oxazepam	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	0,10	8,7	6,9	0,47	27	100
N-Formyl-4-aminoantipyrin	0,10	2,0	1,7	0,15	5,6	100
Hydrochlorothiazid	0,10	3,2	3,3	0,23	6,8	100
Metformin	0,10	190	160	8,3	720	100
Guanylharnstoff	0,50	8,0	4,9	< BG	44	97
<b>Röntgenkontrastmittel</b>						
Amidotrizoesäure	0,10	1,8	0,28	< BG	25	66
Iomeprol	0,10	9,4	1,2	< BG	52	77
Iopamidol	0,10	5,3	0,96	< BG	35	75
Iopromid	0,10	1,0	0,13	< BG	7,9	52
<b>Hormonell wirksame Verbindungen</b>						
17-beta-Estradiol	0,010	< BG	< BG	< BG	0,062	10
17-alpha-Ethinylestradiol	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Estron	0,010	0,011	< BG	< BG	0,092	15
Bisphenol A	0,050	1,4	0,78	< BG	7,5	99
4-iso-Nonylphenol	0,25	< BG	< BG	< BG	1,4	21
tert-Oktylphenol	0,050	< BG	< BG	< BG	0,27	11
<b>Pestizid- und Biozidrückstände</b>						
Diuron	0,10	< BG	< BG	< BG	0,17	3
Isoproturon	0,10	0,12	< BG	< BG	4,1	8
Carbendazim	0,10	< BG	< BG	< BG	0,15	7
2,4-D	0,50	< BG	< BG	< BG	< BG	0
MCPP (Mecoprop)	0,50	< BG	< BG	< BG	1,1	3
Terbutryn	0,10	< BG	< BG	< BG	0,40	15
MCPA	0,50	< BG	< BG	< BG	1,1	3

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
Dichlorprop	0,50	< BG	< BG	< BG	0,50	1
Bentazon	0,50	< BG	< BG	< BG	0,79	1
Irgarol	0,50	< BG	< BG	< BG	< BG	0
DEET	0,20	0,39	< BG	< BG	4,6	42
Cypermethrin, gesamt	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Triclosan	0,50	< BG	< BG	< BG	0,97	15
Methyltriclosan	0,50	< BG	< BG	< BG	< BG	0
<b>Synthetische Süßstoffe</b>						
Acesulfam	0,10	21	18	0,90	60	100
Cyclamat	0,10	70	64	0,29	190	100
Saccharin	0,10	21	21	1,1	83	100
Sucralose	0,50	1,8	1,5	< BG	4,5	86
<b>Perfluorierte Verbindungen</b>						
Perfluorhexanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	0,039	6
Perfluorheptanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	0,015	1
Perfluoroctanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	0,029	27
Perfluornonanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluordecanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluorundecanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluordodecanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluorbutanoat	0,010	0,018	< BG	< BG	0,12	44
Perfluorpentanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	0,018	1
Perfluoroctansulfonat	0,010	0,045	0,022	< BG	0,70	90
Perfluorbutansulfonat	0,010	0,016	< BG	< BG	0,32	18
Perfluorhexansulfonat	0,010	0,011	< BG	< BG	0,22	13
Perfluordecansulfonat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluoroctansulfonsäureamid	0,010	< BG	< BG	< BG	0,010	1
7H-Dodecafluorheptanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
2H,2H-Perfluordecanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	0,010	< BG	< BG	< BG	< BG	0
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	0,010	< BG	< BG	< BG	0,051	20
<b>Synthetische Komplexbildner</b>						
NTA (Nitrilotriacetat)	5	72	31	< BG	450	68
EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat)	5	34	20	< BG	240	90
DTPA (Diethylenetriaminpentaacetat)	10	< BG	< BG	< BG	18	1
<b>Benzotriazole</b>						
Benzotriazol	0,10	28	12	0,33	270	100
4-Methylbenzotriazol	0,10	4,7	1,4	< BG	86	97
5-Methylbenzotriazol	0,10	3,8	2,0	< BG	40	96
<b>Trialkylphosphate</b>						
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,25	< BG	< BG	< BG	0,43	30
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,25	1,0	0,82	< BG	4,1	97
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	0,50	< BG	< BG	< BG	0,60	3

Fortsetzung Tabelle 3.2: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
Tri-n-butylphosphat	0,25	< BG	< BG	< BG	1,1	15
Triphenylphosphat	0,25	< BG	< BG	< BG	1,5	6
Tris(butoxyethyl)phosphat	0,50	8,8	2,5	< BG	110	90
<b>Synthetische Moschusduftstoffe</b>						
HHCB	0,050	1,9	1,8	0,17	5,7	100
AHTN	0,050	0,14	0,10	< BG	0,80	73
ADBI	0,20	< BG	< BG	< BG	< BG	0
ATII	0,20	< BG	< BG	< BG	< BG	0
<b>Weitere Spurenstoffe</b>						
alpha-HBCDD	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
beta-HBCDD	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
gamma-HBCDD	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Fluoranthen	0,10	< BG	< BG	< BG	0,32	6
Triphenylphosphinoxid	0,50	< BG	< BG	< BG	1,1	10

Tabelle 3.3: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
<b>Arzneimittelrückstände</b>						
Carbamazepin	0,050	0,53	0,48	0,082	1,4	100
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,050	1,3	1,2	0,15	3,2	100
Diclofenac	0,050	1,0	1,0	0,065	2,8	100
Sulfamethoxazol	0,050	0,24	0,15	< BG	1,2	72
Acetyl-Sulfamethoxazol	0,050	0,081	< BG	< BG	0,93	43
Clarithromycin	0,050	0,16	0,099	< BG	0,59	71
Metoprolol	0,050	1,5	1,5	0,27	3,5	100
Sotalol	0,050	0,18	0,14	< BG	0,52	85
Bezafibrat	0,050	0,29	0,21	< BG	1,8	96
Lamotrigin	0,050	0,46	0,41	< BG	1,3	99
Cetirizin	0,050	0,066	0,054	< BG	0,33	53
Gabapentin	0,050	3,4	3,2	0,20	12	100
Ibuprofen	0,050	0,28	< BG	< BG	1,6	47
Oxazepam	0,050	< BG	< BG	< BG	0,060	8
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	0,050	2,8	2,4	0,20	8,2	100
N-Formyl-4-aminoantipyrin	0,050	1,8	1,8	0,17	4,2	100
Hydrochlorothiazid	0,050	2,7	2,3	0,51	6,1	100
Metformin	0,050	6,3	3,8	0,29	39	100
Guanylharnstoff	0,25	46	38	1,8	160	100

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
<b>Röntgenkontrastmittel</b>						
Amidotrizoessäure	0,050	1,8	0,38	< BG	25	75
Iomeprol	0,050	2,2	0,83	< BG	12	82
Iopamidol	0,050	1,5	0,69	< BG	7,6	79
Iopromid	0,050	0,16	< BG	< BG	1,1	49
<b>Hormonell wirksame Verbindungen</b>						
17-beta-Estradiol	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
17-alpha-Ethinylestradiol	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Estron	0,005	< BG	< BG	< BG	0,023	4
Bisphenol A	0,025	0,091	0,077	< BG	0,28	82
4-iso-Nonylphenol	0,13	< BG	< BG	< BG	0,64	6
tert-Oktylphenol	0,025	< BG	< BG	< BG	0,12	4
<b>Pestizid- und Biozidrückstände</b>						
Diuron	0,050	< BG	< BG	< BG	0,31	17
Isoproturon	0,050	0,23	< BG	< BG	13	22
Carbendazim	0,050	< BG	< BG	< BG	0,24	18
2,4-D	0,25	< BG	< BG	< BG	< BG	0
MCPP (Mecoprop)	0,25	< BG	< BG	< BG	1,1	11
Terbutryn	0,050	0,051	< BG	< BG	0,26	33
MCPA	0,25	< BG	< BG	< BG	1,1	6
Dichlorprop	0,25	< BG	< BG	< BG	0,32	1
Bentazon	0,25	< BG	< BG	< BG	0,37	1
Irgarol	0,25	< BG	< BG	< BG	< BG	0
DEET	0,10	0,25	< BG	< BG	3,0	50
Cypermethrin, gesamt	0,050	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Triclosan	0,25	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Methyltriclosan	0,25	< BG	< BG	< BG	< BG	0
<b>Synthetische Süßstoffe</b>						
Acesulfam	0,050	14	14	0,47	32	100
Cyclamat	0,050	0,25	< BG	< BG	9,1	25
Saccharin	0,050	1,5	0,31	< BG	11	86
Sucralose	0,25	1,5	1,4	< BG	3,5	94
<b>Perfluorierte Verbindungen</b>						
Perfluorhexanoat	0,005	0,005	< BG	< BG	0,049	33
Perfluorheptanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	0,016	7
Perfluoroctanoat	0,005	0,009	0,008	< BG	0,042	78
Perfluornonanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluordecanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	0,006	1
Perfluorundecanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluordodecanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluorbutanoat	0,005	0,007	< BG	< BG	0,053	43
Perfluorpentanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	0,020	11

Fortsetzung Tabelle 3.3: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

	BG in µg/L	Mittelwert in µg/L	Median in µg/L	Min in µg/L	Max in µg/L	positive Befunde in %
Perfluorooctansulfonat	0,005	0,028	0,013	< BG	0,32	89
Perfluorbutansulfonat	0,005	0,015	< BG	< BG	0,36	21
Perfluorhexansulfonat	0,005	0,009	< BG	< BG	0,29	15
Perfluordecansulfonat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Perfluorooctansulfonsäureamid	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
7H-Dodecafluorheptanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
2H,2H-Perfluordecanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	0,005	< BG	< BG	< BG	< BG	0
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat	0,005	< BG	< BG	< BG	0,036	11
<b>Synthetische Komplexbildner</b>						
NTA (Nitrilotriacetat)	2,5	< BG	< BG	< BG	5,9	7
EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat)	2,5	36	19	< BG	200	96
DTPA (Diethylenetriaminpentaacetat)	5,0	< BG	< BG	< BG	6,1	1
<b>Benzotriazole</b>						
Benzotriazol	0,050	12	7,4	1,0	83	100
4-Methylbenzotriazol	0,050	3,2	1,5	0,11	44	100
5-Methylbenzotriazol	0,050	1,1	0,96	0,16	4,5	100
<b>Trialkylphosphate</b>						
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,13	0,15	0,15	< BG	0,49	53
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,13	0,98	0,74	< BG	10	99
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	0,25	< BG	< BG	< BG	0,58	28
Tri-n-butylphosphat	0,13	< BG	< BG	< BG	0,30	14
Triphenylphosphat	0,13	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Tris(butoxyethyl)phosphat	0,25	0,75	0,36	< BG	7,6	60
<b>Synthetische Moschusduftstoffe</b>						
HHCB	0,025	0,86	0,87	0,37	1,6	100
AHTN	0,025	0,062	0,061	< BG	0,14	83
ADBI	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
ATII	0,10	< BG	< BG	< BG	< BG	0
<b>Weitere Spurenstoffe</b>						
alpha-HBCDD	0,050	< BG	< BG	< BG	< BG	0
beta-HBCDD	0,050	< BG	< BG	< BG	< BG	0
gamma-HBCDD	0,050	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Fluoranthen	0,050	< BG	< BG	< BG	< BG	0
Triphenylphosphinoxid	0,25	0,17	< BG	< BG	0,90	10

### 3.1.2 Eliminationsleistung

Betrachtet man die Entfernung der Spurenstoffe in den Kläranlagen, so lässt sich eine große Bandbreite an Eliminationsraten erkennen. Abbildung 3.1 zeigt die Eliminati-

onsraten gemittelt über alle Kläranlagen und alle Probenahmeterminen sowie die Standardabweichung über alle Messdaten. Die Berechnung der Eliminationsraten aus den Konzentrationen im Kläranlagenlauf  $c_{Z_u}$  und den

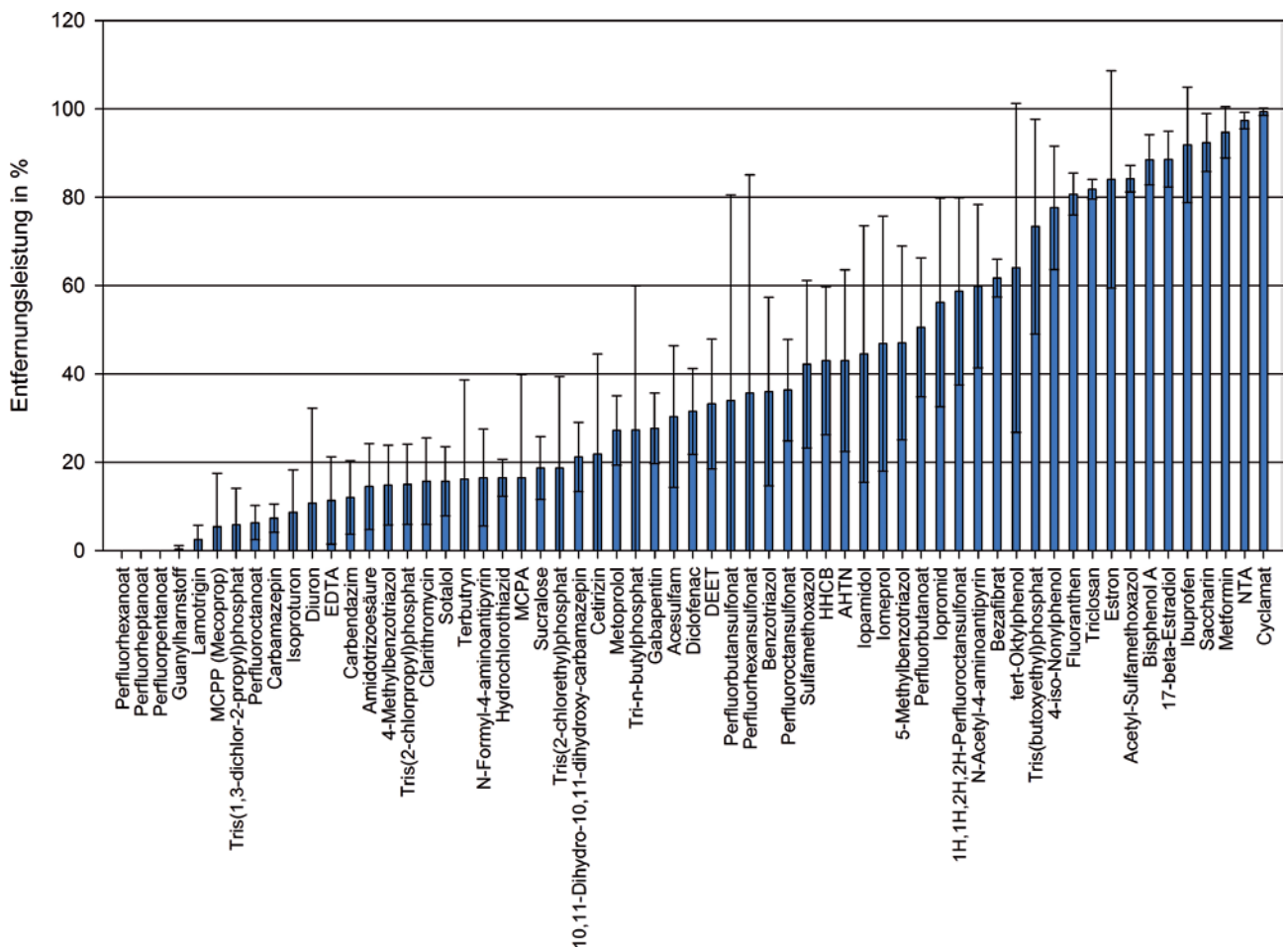


Abbildung 3.1: Mittlere Eliminationsraten verschiedener Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg

Konzentrationen im Kläranlagenablauf  $c_{Ab}$  erfolgte nach folgender Gleichung:

$$Elimination = \frac{c_{Zu} - c_{Ab}}{c_{Zu}} \cdot 100\%$$

Eine Reihe von Verbindungen wird in den Kläranlagen sehr gut zurückgehalten, zahlreiche Verbindungen weisen aber auch nur geringe Eliminationsraten auf. Die Mehrzahl der Spurenstoffe wird in den untersuchten Kläranlagen teilweise, aber nicht vollständig zurückgehalten, wobei die Eliminationsraten über weite Bereiche variieren können. Abbildung 3.2 verdeutlicht die hohe Variabilität der Eliminationsraten anhand der ausgewählten Beispiele Carbamazepin, HHCB, Bezafibrat, Metformin und Diclofenac. Dargestellt sind die Eliminationsraten als Box-Whisker-Plot, bei dem neben dem Medianwert (50-Perzentil) auch die 25- und 75-Perzentile sowie die Maximalwerte abgebildet werden. Für die Berechnung der Perzentile wurden die Eliminationsraten eines Stoffes zu allen Probenahmeterminen und in allen Kläranlagen herangezogen. Die Darstellung zeigt,

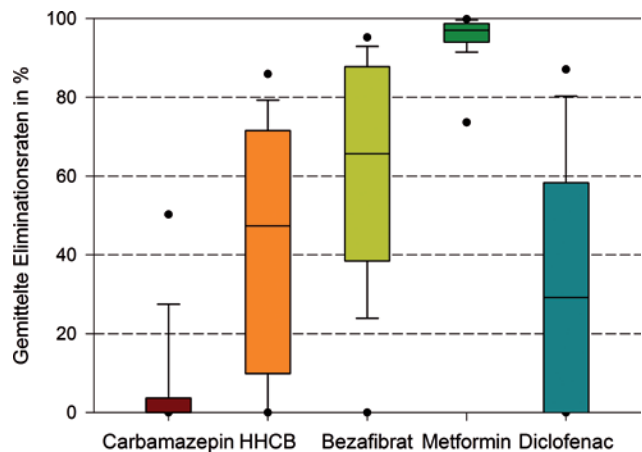


Abbildung 3.2: Mittlere Eliminationsraten ausgewählter Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25- und 75- Perzentil und Maximum)

dass für Stoffe, die sehr schlecht (Carbamazepin) oder sehr gut (Metformin) bei der Abwasserreinigung eliminiert werden, die Variabilität der Eliminationsraten vergleichsweise gering ist. Für Spurenstoffe, die teilweise eliminiert werden, zeigt sich dagegen eine hohe Variabilität, was bedeutet, dass

für diese Stoffe die Elimination in der Kläranlage sehr stark von den Randbedingungen (Ausstattung und Betriebsbedingungen der Kläranlagen, Temperatur) abhängt.

Trotz der hohen Variabilität der Eliminationsraten ergeben sich aus der statistischen Auswertung der Einzeldaten Kenndaten, die für eine Einstufung der Spurenstoffe bezüglich ihrer Entfernbarkeit in konventionellen kommunalen Kläranlagen genutzt werden können. Basierend auf den Messergebnissen für sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg lassen sich die untersuchten Spurenstoffe folgendermaßen klassifizieren:

#### Spurenstoffe, die zu mehr als 90% entfernt werden:

- Ibuprofen
- Metformin
- Cyclamat
- Saccharin
- NTA

#### Spurenstoffe, die im Mittel zu mehr als 75% entfernt werden:

- Acetyl-Sulfamethoxazol
- 17-beta-Estradiol
- Estron
- Bisphenol A
- 4-iso-Nonylphenol
- Triclosan
- Fluoranthen

#### Spurenstoffe, die im Mittel zwischen 25 und 75% entfernt werden:

- Diclofenac
- Sulfamethoxazol
- Metoprolol
- Bezafibrat
- Gabapentin
- N-Acetyl-4-aminoantipyrin
- Iomeprol
- Iopamidol
- Iopromid
- tert-Oktylphenol
- DEET
- Acesulfam
- Perfluorbutanoat
- Perfluoroctansulfonat

- Perfluorbutansulfonat
- Perfluorhexansulfonat
- 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat
- Benzotriazol
- 5-Methylbenzotriazol
- Tri-n-butylphosphat
- Tris(butoxyethyl)phosphat
- HHCB
- AHTN

#### Spurenstoffe, die zu weniger als 25% entfernt werden:

- Carbamazepin
- 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin
- Clarithromycin
- Sotalol
- Lamotrigin
- Cetirizin
- N-Formyl-4-aminoantipyrin
- Hydrochlorothiazid
- Guanylharnstoff
- Amidotrizoesäure
- Diuron
- Isoproturon
- Carbendazim
- MCPP (Mecoprop)
- Terbutryn
- MCPA
- Sucralose
- Perfluorhexanoat
- Perfluoroctanoat
- Perfluorpentanoat
- EDTA
- 4-Methylbenzotriazol
- Tris(2-chlorethyl)phosphat
- Tris(2-chlorpropyl)phosphat
- Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat
- Triphenylphosphinoxid

Für Oxazepam, 17-alpha-Ethinylestradiol, 2,4-D, Dichlorprop, Bentazon, Irgarol, Cypermethrin, Methyltriclosan, Perfluorheptanoat, Perfluornonanoat, Perfluordecanoat, Perfluorundecanoat, Perfluordodecanoat, Perfluordecansulfonat, Perfluoroctansulfonsäureamid, 7H-Dodecafluorheptanoat, 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat, 2H,2H-Perfluordecanoat, DTPA, Triphenylphosphat, ADBI, ATII



und die drei HBCDD-Isomere liegen zu wenige positive Befunde vor, als dass eine Einordnung hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit bei der konventionellen Abwasserreinigung getroffen werden kann. Bei der Einstufung wird nicht unterschieden zwischen Stoffen, die durch Sorption an den Klärschlamm zurückgehalten werden und Stoffen, die einem biologischen Abbau unterliegen.

### 3.2 Diskussion und Vergleich der einzelnen Kläranlagen

Bereits die Zahlenwerte in Tabelle 3.1 geben erste Hinweise auf Unterschiede in der Belastung der einzelnen Kläranlagen mit Spurenstoffe. Während beispielsweise im Zulauf der Kläranlage Heilbronn im Mittel 52% der untersuchten Einzelstoffe nachgewiesen werden konnten, waren es im Zulauf der Kläranlage Neckargerach nur 32% und im Zulauf der Kläranlage Aichwald-Aichelberg nur 35%. Dabei sind die qualitativen Unterschiede im Auftreten der Spurenstoffe in den einzelnen Kläranlagen nur gering. Nur sehr wenige Einzelstoffe sind spezifisch für einzelne Kläranlagen. Die überwiegende Anzahl der Verbindungen wird in den Zu- und Abläufen aller sechs Kläranlagen gefunden, was aufgrund der Einsatzgebiete in privaten Haushalten auch zu erwarten ist. Bei den **Arzneistoffen** lässt sich kein direkter Einfluss von Krankenhäusern im Einzugsgebiet auf Konzentrationen in Kläranlagen feststellen. Hierfür wurden vor allem SKA Ditzingen und SKA Heilbronn genauer betrachtet, da diese über Krankenhäuser im Einzugsgebiet verfügen (siehe Tabelle 2.3). Auffallend sind jedoch die überdurchschnittlich hohen Arzneistoffkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Neckargerach. Dort wurden zum Beispiel die beiden Antibiotika Sulfamethoxazol und Acetyl-Sulfamethoxazol in Konzentrationen von 0,70 bis 4,4 µg/L bzw. 0,21 bis 12 µg/L gefunden. Diese hohen Konzentrationen liegen deutlich über den Gehalten in anderen Kläranlagenzulaufen, treten jedoch nur an einzelnen wenigen Terminen (vier bzw. sechs) auf. Ursache könnte der Einsatz von Sulfamethoxazol in der Viehzucht sein. Das Sulfonamid-Antibiotikum wird nicht nur als Humanarzneimittel, sondern auch in der Veterinärmedizin, beispielsweise bei Schweinen, Rindern und Pferden, eingesetzt. Zu den restlichen Probenahmetermenen wurden in Neckargerach keine Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze gemessen, während in den anderen untersuchten Kläranlagen beide Stoffe regelmäßig im Zulauf gefunden wurden. Im Ablauf der Kläranlage

Neckargerach sind die Zahlenwerte für Sulfamethoxazol und Acetyl-Sulfamethoxazol wieder in einer vergleichbaren Größenordnung wie andere Stoffe, was sich durch die relativ gute Entfernbarkeit dieser beiden Stoffe erklären lässt. Im Zu- und Ablauf der Kläranlage Neckargerach fallen dagegen die vereinzelt, relativ hohen Werte für den Beta-blocker **Metoprolol** und den Lipidsenker **Bezafibrat** auf. Ein weiterer Grund für diese erhöhten Konzentrationen bei der Kläranlage Neckargerach, aber auch in geringerem Umfang bei der Kläranlage Aichwald-Aichelberg, könnte die Tatsache sein, dass bei diesen Kläranlagen (EW <5.000) eine Stichprobe und nicht wie bei den anderen größeren Kläranlagen eine 24-Stunden Mischprobe genommen wurde. Bei entsprechender Tageszeit, zum Beispiel am frühen Vormittag, könnte dies zu höheren Konzentrationen führen wie bei einer 24-Stunden Mischprobe.

Bei **Röntgenkontrastmitteln** kann man einen deutlichen Zusammenhang zwischen Röntgenpraxen im Einzugsgebiet und Konzentrationen in Kläranlagenzu- und -ablauf erkennen. So weisen die Kläranlagen in Ditzingen und Heilbronn, mit 9 beziehungsweise 50 Röntgenpraxen im Einzugsgebiet, deutlich höhere Konzentrationen auf, um bis zu Faktor 10, als bei den anderen vier untersuchten Kläranlagen, die keine Röntgenpraxen in ihrem Einzugsgebiet haben. **Amidotrizoesäure** weist gemittelt über alle Kläranlagen eine mittlere Konzentration von 1,8 µg/l im Kläranlagenablauf auf. Die höchste gemessene Konzentration für Amidotrizoesäure liegt mit 25 µg/l sogar noch deutlich darüber.

**Synthetischen Süßstoffe** wurden, wie zu erwarten, in großem Umfang in den Kläranlagen gemessen. Beinahe für alle Messungen lagen positive Befunde vor. Auffallend ist, dass die beiden Stoffe **Cyclamat** und **Saccharin** in höheren Konzentrationen als die beiden Stoffe **Acesulfam** und **Sucralose** im Zulauf der Kläranlagen gemessen wurden. Im Ablauf hingegen dominieren **Acesulfam** und **Sucralose** in der Häufigkeit und in der Höhe der Konzentrationen. Was zudem überrascht ist, dass bei der Betrachtung des Zulaufs, die kleinen Kläranlagen Neckargerach und Aichwald-Aichelberg die höchsten Süßstoffkonzentrationen im Mittel aufweisen mit ca. 35 µg/L. Die Kläranlage Pfullingen hat im Mittel hingegen auffallend niedrige Konzentrationen. Dies mag an dem hohen Fremdwasseranteil von 67,8 Prozent bei dieser Anlage liegen.

**Pflanzenschutzmittel und Biozide** werden hauptsächlich zwischen Juni und Oktober beziehungsweise November in

Zu- und Abläufen der Kläranlagen gefunden. Der Anteil an positiven Befunden für alle Stoffe dieser Stoffgruppe liegt zwischen 1 und 50%. Bei Pflanzenschutzmitteln besteht generell das Problem, dass Höchstkonzentrationen oftmals nicht entsprechend in Messergebnissen abgebildet werden können, da es sich bei den Proben um Stichproben handelt. Das Totalherbizid **Diuron**, das vor allem im Siedlungsgebiet durch Privatpersonen und Betriebe angewendet wird, lag im Ablauf der Kläranlagen im Mittel unterhalb der Bestimmungsgrenze. Jedoch liegt die gemessene Höchstkonzentration von 0,31 µg/L im Ablauf der Kläranlage Neckargerach über der UQN für Fließgewässer von 0,2 µg/L. Insgesamt lag der Anteil an positiven Befunden bei nur 17 Prozent. Die Messungen für das Herbizid **Isoproturon**, spiegeln ähnliche Ergebnisse wieder. Die 90-Perzentil 0,0911 µg/L für die Ablaufkonzentrationen liegt deutlich unter der Fließgewässer-UQN von 0,3 µg/L. Die Höchstkonzentration für Isoproturon im Ablauf der Kläranlagen von 13 µg/L, überschreitet deutlich die UQN für Fließgewässer. Es lässt sich festhalten, dass es nur wenige positive Befunde gab, allerdings waren die Konzentrationen, die gemessen wurden, verglichen mit dem ökologisch abgeleiteten Zielwert für Fließgewässer, vergleichsweise hoch. Haupteintragszeit für Isoproturon in Kläranlagen ist zwischen September und November, aufgrund der Verwendung dieses Herbizids für Winterweizen, -roggen und -gerste. **DEET**, das bei der Insektenabwehr Verwendung findet, wird im Gegensatz zu den Herbiziden das ganze Jahr über eingetragen. Allerdings konnten in den Kläranlagen geringere Gehalte zwischen Dezember und März festgestellt werden. **Terbutryn**, das in Deutschland beziehungsweise in der EU nicht mehr in seiner Anwendung in Pflanzenschutzmittel zugelassen ist, wird als Biozid verwendet. Hier konnten zum Teil deutliche Überschreitungen der Fließgewässer-UQN von 0,065 µg/L bei einzelnen Messungen festgestellt werden. Die Höchstkonzentration von 0,26 µg/L im Ablauf der Kläranlage Ditzingen lag deutlich über diesem ökologisch abgeleiteten Zielwert. Insgesamt lagen 18 von 24 positiven Befunden über diesem Zielwert für Fließgewässer. Haupteintragszeit von Terbutryn bei Kläranlagen ist zwischen August bis November. Eine Vermutung ist, dass diese Einträge durch die Auswaschung von Fassadenanstrichen bei Starkniederschlägen in dieser Zeit zurückzuführen ist. Es bedarf weiterer Analysen um die Ursache für diese Einträge abzuleiten. Das synthetische Steroidhormon **17-alpha-Ethinylestradiol**, das vor allem in Antibabypillen Verwendung findet, wurde

bei einer analytischen Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L beziehungsweise 0,005 µg/L weder im Zu- noch im Ablauf einer Kläranlage vorgefunden. Die natürlichen Steroidhormone **Estron** und **17-beta-Estradiol**, wurden nur bei einem geringen Anteil der Messungen, bei 15 bzw. 10 Prozent, im Zulauf der Kläranlagen festgestellt. Die beiden Hormone werden fast vollständig in der Kläranlage eliminiert.

Die Industriechemikalie **Bisphenol A**, als weitere **hormonell wirksame Verbindung**, wird fast durchgängig in allen Kläranlagen gefunden, sowohl im Zu- als auch im Ablauf. Dies ist wohl auf die Verwendung als Antioxidans in vielen Kunststoffen zurückzuführen. Allerdings findet eine deutliche Reduzierung der Bisphenol A Gehalte in den Kläranlagen statt. Die gemessene Höchstkonzentration von 0,28 µg/L ist immer noch deutlich geringer als der PNEC Wert von 1,6 µg/L für Bisphenol A (IKSR, 2012b). Die zwei weiteren Industriechemikalien mit hormoneller Wirkung, **4-iso-Nonylphenol** und **tert-Oktylphenol** wurden im Kläranlagenablauf insgesamt nur 4- beziehungsweise 3-mal vorgefunden. Allerdings lagen die Höchstkonzentrationen im Ablauf um den Faktor 2 über der UQN für 4-iso-Nonylphenol und um den Faktor 1 über tert-Oktylphenol.

Auffälligkeiten finden sich im Bereich der Industriechemikalien auch bei dem **Komplexbildner DTPA**, der beispielsweise in der Papierindustrie eingesetzt wird. Dieser Stoff tritt ausschließlich in der Kläranlage Ditzingen auf. Mit Konzentrationen von 18 µg/L im Zulauf und 6,1 µg/L im Ablauf sind die Befunde zudem vergleichsweise hoch. **Triphenylphosphinoxid (TPPO)**, ein Nebenprodukt industrieller Synthesen, wird dagegen nur in der Kläranlage Heilbronn gefunden. Die mittleren Konzentrationen betragen 0,55 µg/L im Zulauf und 0,40 µg/L im Ablauf der Kläranlage. **Trialkylphosphate** sind Industriechemikalien, die Kunststoffen als Flammenschutzmittel und Weichmacher zugesetzt werden. Eine dieser Verbindungen, **Tris(2-chlorpropyl)phosphat** wird durchgehend im Ablauf aller Kläranlagen gemessen. Diese Werte liegen aber deutlich unter dem PNEC Wert von 260 µg/L (IKSR, 2012b). Zudem sind Einträge von **Tris(butoxyethyl)phosphat** über die Kläranlagen sehr verbreitet, hingegen sind die beiden Stoffe **Tri-n-butylphosphat** und **Triphenylphosphat** kaum relevant in der Betrachtung von Kläranlageneinträgen.

**Perfluorooctansulfonat (PFOS)**, als ein Hauptvertreter der **Perfluorierte Verbindungen (PFT)**, wurde in allen Kläranlagen in einer mittleren Konzentration von 0,028

$\mu\text{g/L}$  gemessen, welche um den Faktor 40 höher ist als die UQN von  $0,00065 \mu\text{g/L}$  (EG, 2013). Die Höchstkonzentration in der Kläranlage Heilbronn  $0,32 \mu\text{g/L}$  lag noch deutlich höher. Das Problem ist allgegenwärtig, da dieser Stoff mittlerweile ubiquitär in der Umwelt, insbesondere in den Fließgewässern, vorhanden ist, da diese stabilen Verbindungen nicht wie bei anderen Stoffen durch Hitze, Licht und Mikroorganismen abgebaut werden können.

Insgesamt sind die meisten und höchsten Einträge von perfluorierten Verbindungen bei der SKA Heilbronn zu finden. Dies mag wie gesagt an der Größe der Anlage liegen, aber auch an dem relativ hohen Anteil an Industrieabwasser im Vergleich zum Gesamtabwasservolumen. Neben Einträgen von PFOS finden sich zudem auch Einträge von Perfluoroctanoat (PFOA), als weiterer wichtiger Vertreter von PFT, in großer Häufigkeit über die gesamte Anzahl an untersuchten Kläranlagen.

HHCB Einträge wurden für alle Kläranlagen und AHTN für einen Großteil der Kläranlagen festgestellt. Diese Synthetischen Moschusverbindungen werden in vielen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Körperpflegemitteln eingesetzt und finden sich entsprechen durchgängig in allen Kläranlagen.

Auch das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol wird in großem Umfang in allen Kläranlagen eingetragen. Der Mittelwert im Kläranlagenablauf liegt bei  $12 \mu\text{g/L}$  und das Maximum sogar bei  $83 \mu\text{g/L}$ . Der PNEC liegt bei  $30 \mu\text{g/L}$  und wird im Maximum mindestens um den Faktor 2,5 überschritten (IKSR, 2012b). Die mittlere Ablaufkonzentration in Heilbronn befindet sich bei  $35 \mu\text{g/L}$ , während sie bei den anderen Anlagen mindestens um die Hälfte geringer ist.

Der synthetische organische Komplexbildner EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat) besitzt ein breites Anwendungsspektrum in Reinigungsmitteln, in der Fotoindustrie, der Papier- und Zellstoffindustrie, in galvanischen Betrieben sowie in der Textilindustrie um störende Metallionen zu komplexieren. Deswegen ist es nicht verwunderlich, dass EDTA in größeren Mengen im Kläranlagenablauf gefunden wurde, vor allem in der größten Anlage, der SKA Heilbronn. In Heilbronn liegt der Mittelwert bei  $122 \mu\text{g/L}$ , während er bei den anderen Anlagen zwischen  $12 \mu\text{g/L}$  und  $34 \mu\text{g/L}$  im Mittel liegt.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Zu- und Abläufe aus Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 ergibt sehr ähnliche Zahlenwerte. Auch wenn die statistische Auswertung durch die um einen Faktor 2 geringere analytische Bestimmungsgrenze in

den Proben aus dem Kläranlagenablauf beeinflusst wird, zeigt bereits dieses Ergebnis, dass die Entfernungsleistung der sechs Kläranlagen für die meisten der betrachteten Spurenstoffe nur gering ist.

Einen Vergleich der Reinigungsleistung der einzelnen Kläranlagen zeigt die Zusammenstellung in Tabelle 3.4, bei der für jeden Einzelstoff und für jede Kläranlage die mittlere Entfernungsleistung errechnet wurde. Die Mittelung erfolgte jeweils über alle zwölf Probenahmetermine. Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden für die Berechnung mit dem halben Wert der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. War die gemessene Konzentration im Kläranlagenablauf größer als im Kläranlagenzulauf, ergibt sich rechnerisch ein Wert für die Entfernungsleistung unter 0%. In diesen Fällen wird in der Tabelle ein Zahlenwert von 0% angegeben. Für eine „negative“ Entfernung gibt es mehrere Erklärungen: Beispielsweise korrespondieren die untersuchten Proben aus Zu- und Ablauf nicht genau. Zudem tragen analytische Messunsicherheiten zu einer Ungenauigkeit bei der Berechnung der Eliminationsraten bei. Darüber hinaus kann es bei einigen Stoffen in der Kläranlage aber auch zu einer Bildung kommen, indem Vorläuferverbindungen bei der biologischen Reinigung gespalten und in die eigentlichen Wirkstoffe umgewandelt werden. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass ein Teil der Verbindungen an Feststoffe sorbiert und bei der Filtration der Zulaufproben daher vermehrt entfernt werden.

In Tabelle 3.4 sind nur Spurenstoffe aufgeführt, die in mindestens einer Kläranlage und zu mindestens zwei Terminen nachgewiesen werden konnten. Zahlenwerte in Klammern beruhen nur auf einem einzigen Wert und sind daher nur eingeschränkt aussagekräftig.

Vergleicht man die mittleren Eliminationsraten für verschiedene Spurenstoffe in Tabelle 3.4, so lassen sich nur geringe Unterschiede zwischen den sechs untersuchten Kläranlagen ausmachen. Zur Veranschaulichung sind in den folgenden Abbildungen exemplarisch die Eliminationsraten für verschiedene Spurenstoffe dargestellt. Man erkennt, dass Carbamazepin in allen sechs Kläranlagen sehr schlecht zurückgehalten wird (Abbildung 3.3). Sein Metabolit 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin wird in allen Kläranlagen geringfügig besser, aber im Mittel immer noch zu weniger als 50% eliminiert. Auch für diese Verbindung lassen sich nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Kläranlagen ausmachen (Abbildung 3.4). Stoffe wie Metformin oder Acetyl-Sulfamethoxazol werden hin-

Table 3.4: Mittlere Entfernungsleistung von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg für Spurenstoffe

Kläranlage:	Mittlere Entfernungsleistung (%)					
	A	B	C	D	E	F
Carbamazepin	9	5	10	2	10	8
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	14	32	22	27	11	21
Diclofenac	23	37	44	28	19	38
Sulfamethoxazol	27	41	73	20	53	39
Acetyl-Sulfamethoxazol	89	85	85	84	81	81
Clarithromycin	12	28	28	11	6	9
Metoprolol	25	21	25	21	29	42
Sotalol	10	8	16	10	27	23
Bezafibrat	64	68	59	63	60	56
Lamotrigin	0	0	7	0	6	2
Cetirizin	8	7	16	0	55	45
Gabapentin	18	22	24	35	28	39
Ibuprofen	99	99	91	99	97	66
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	67	33	63	80	74	42
N-Formyl-4-aminoantipyrin	14	8	16	14	9	38
Hydrochlorothiazid	15	13	19	22	11	19
Metformin	97	96	96	98	98	83
Guanylharnstoff	0	0	0	2	0	0
Amidotrizoensäure	15	14	8	25	25	0
lomeprol	69	75	21	68	43	5
lopamidol	67	72	18	60	50	0
lopromid	66	76	41	84	49	21
17-beta-Estradiol	(88)	n.b.	95	(83)	(82)	(95)
Estron	97	93	95	94	34	(91)
Bisphenol A	84	95	82	95	85	90
4-iso-Nonylphenol	68	60	83	81	n.b.	(96)
tert-Oktylphenol	(65)	76	(0)	(90)	n.b.	89
Diuron	0	0	43	n.b.	n.b.	0
Isoproturon	20	16	16	0	(0)	(0)
Carbendazim	n.b.	13	16	n.b.	0	19
MCCPP (Mecoprop)	0	0	27	n.b.	0	(0)
Terbutryn	0	36	9	52	0	0
MCPA	n.b.	33	n.b.	n.b.	(0)	n.b.
DEET	29	58	34	22	n.b.	23
Triclosan	81	(83)	79	n.b.	n.b.	84
Acesulfam	15	38	21	17	57	34
Cyclamat	100	99	100	100	99	98
Saccharin	97	97	86	99	92	83
Sucralose	14	12	19	19	16	32
Perfluorhexanoat	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.

Kläranlage:	Mittlere Entfernungsleistung (%)					
	A	B	C	D	E	F
Perfluorheptanoat	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Perfluoroctanoat	4	0	11	7	9	7
Perfluorbutanoat	29	45	65	66	37	61
Perfluorpentanoat	(0)	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Perfluoroctansulfonat	40	28	47	43	43	17
Perfluorbutansulfonat	(87)	15	n.b.	n.b.	n.b.	(0)
Perfluorhexansulfonat	0	15	n.b.	(92)	n.b.	n.b.
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	62	53	44	93	32	68
NTA	98	98	95	95	99	(99)
EDTA	5	7	9	16	2	29
Benzotriazol	49	54	29	60	13	11
4-Methylbenzotriazol	21	25	13	21	2	7
5-Methylbenzotriazol	71	75	49	36	25	26
Tris(2-chlorethyl)phosphat	27	10	9	57	0	9
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	11	10	11	22	6	30
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	0	0	11	n.b.	(0)	18
Tri-n-butylphosphat	(0)	65	44	n.b.	n.b.	0
Tris(butoxyethyl)phosphat	88	91	82	90	59	30
HHCB	53	58	51	15	30	51
AHTN	62	64	42	21	16	53
Fluoranthen	n.b.	86	77	n.b.	n.b.	(79)

n.b.: nicht bestimmbar

gegen in allen Kläranlagen nahezu vollständig entfernt (Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6). Diclofenac oder Bezafibrat zeigen wie viele andere Spurenstoffe in allen Kläranlagen eine große Variabilität in den Entfernungsraten, ohne dass sich eindeutige Unterschiede in der Reinigungsleistung zwischen den einzelnen Kläranlagen erkennen lassen (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8). Für Diclofenac und insbesondere für Bezafibrat variieren die Eliminationsraten innerhalb der einzelnen Kläranlagen sehr stark, die statistisch errechneten Medianwerte für die Kläranlagen liegen allerdings nahe beieinander. Eine Ausnahme stellt Sulfamethoxazol dar, das in Kläranlage C (KA Renningen) deutlich besser eliminiert wird als in den anderen Kläranlagen (Abbildung 3.9). Iopamidol und einige andere Röntgenkontrastmittel werden hingegen in Kläranlage C schlechter zurückgehalten als in den anderen Kläranlagen (Abbildung 3.10), so dass sich auch hier kein allgemeiner Trend ableiten lässt.

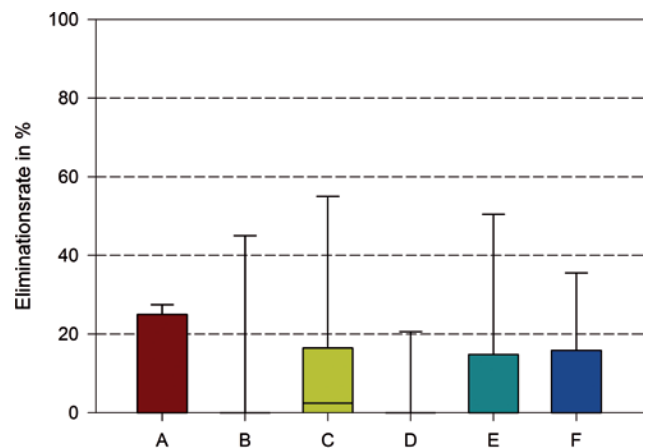


Abbildung 3.3: Mittlere Eliminationsraten von Carbamazepin in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

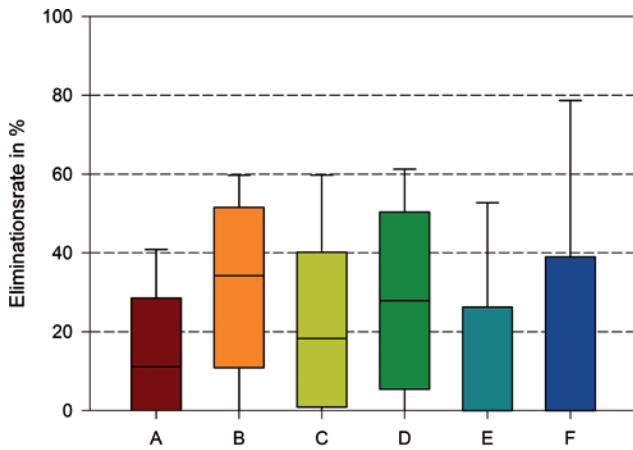


Abbildung 3.4: Mittlere Eliminationsraten von 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

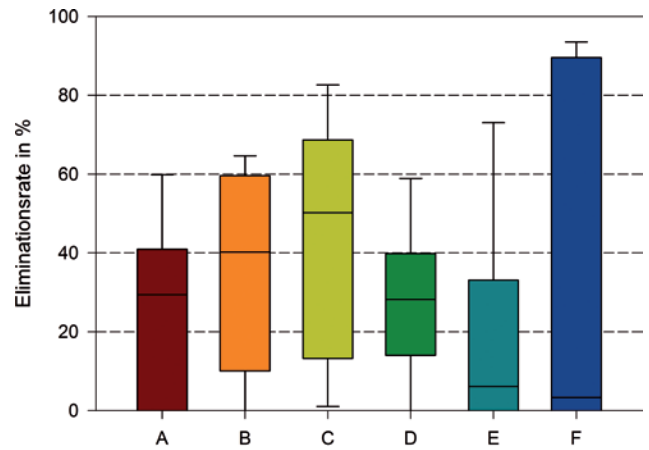


Abbildung 3.7: Mittlere Eliminationsraten von Diclofenac in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

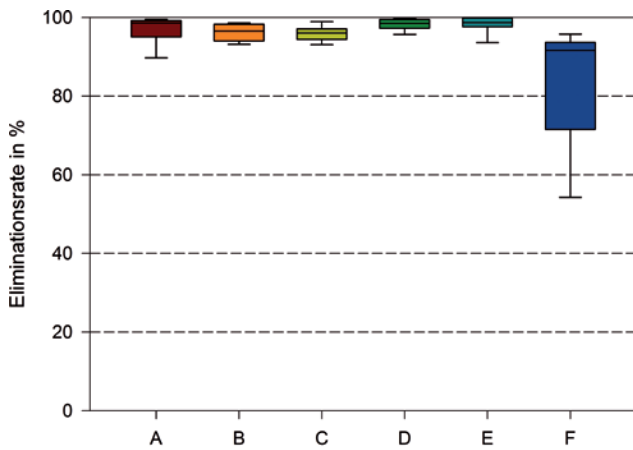


Abbildung 3.5: Mittlere Eliminationsraten von Metformin in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

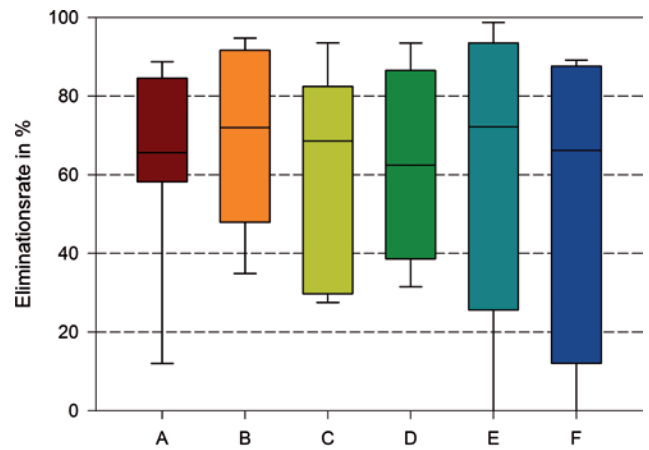


Abbildung 3.8: Mittlere Eliminationsraten von Bezafibrat in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

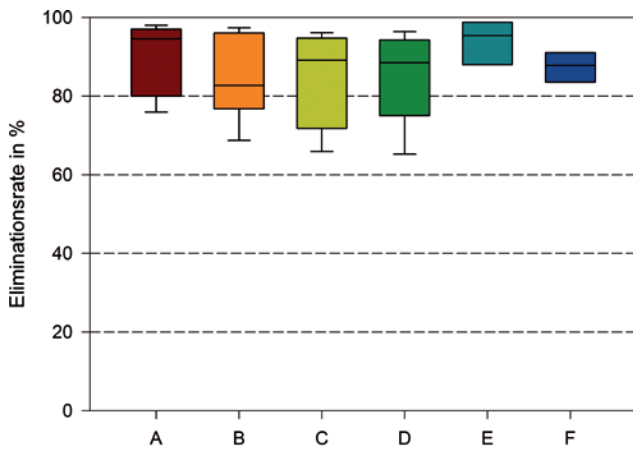


Abbildung 3.6: Mittlere Eliminationsraten von Acetyl-Sulfamethoxazol in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

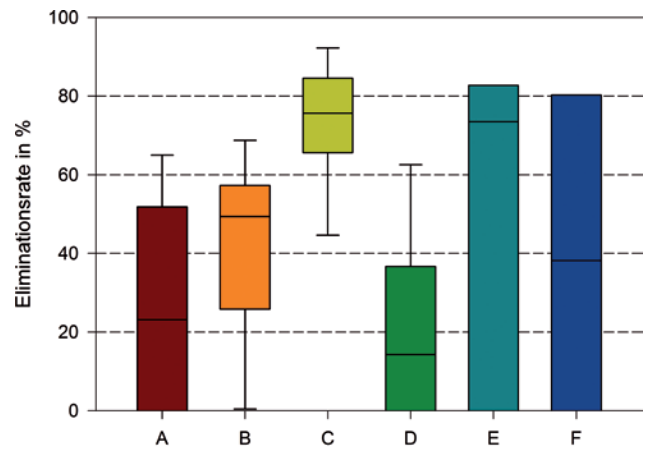


Abbildung 3.9: Mittlere Eliminationsraten von Sulfamethoxazol in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

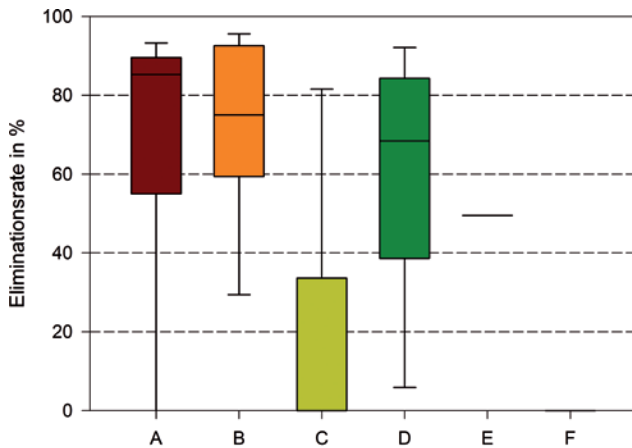


Abbildung 3.10: Mittlere Eliminationsraten von lopamidol in kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (Minimum, 25-, 50- und 75- Perzentil und Maximum)

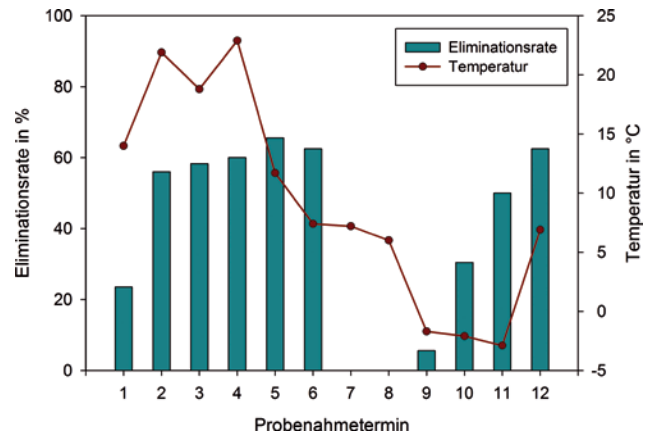


Abbildung 3.11: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für Diclofenac in der Kläranlage Heilbronn

Als mögliche Ursachen der hohen Variabilität der Eliminationsraten in den einzelnen Kläranlagen kommen unter anderem Änderungen in der hydraulischen Aufenthaltszeit und Temperatureffekte als wesentliche Einflussfaktoren in Frage. Biologische Prozesse unterliegen immer einer Temperaturabhängigkeit. Daher kann auch die Elimination von Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung von der Umgebungstemperatur abhängen. Da das Untersuchungsprogramm sich über nahezu ein Jahr erstreckte, liegen Daten zur Elimination der Spurenstoffe sowohl für die kalten Wintermonate als auch für die wärmeren Jahreszeiten vor. Abbildung 3.11 bis Abbildung 3.16 zeigen die Eliminationsraten von Diclofenac, Bezafibrat, Gabapentin, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Acesulfam und NTA in der Kläranlage Heilbronn zu den verschiedenen Probenahmetermen. In den Abbildungen sind auch die mittleren Temperaturen in Heilbronn am Tag der Probenahme dargestellt. Die Lufttemperaturen wurden als mittlere Tageswerte aus 24 1h-Einzelwerten, die für die Wetterstation Öhringen im Internet abrufbar sind, berechnet (Wetter.com, 2013). Die Abbildungen zeigen, dass sich für einige Stoffe wie Diclofenac, Bezafibrat, Gabapentin oder Tris(2-chlorethyl)phosphat ein Temperatureffekt zumindest andeutungsweise erkennen lässt, während für andere Stoffe entweder kein Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Temperatur erkennbar ist (beispielsweise für Acesulfam) oder unabhängig von der Temperatur eine nahezu vollständige Elimination in der Kläranlage gegeben ist (beispielsweise NTA).

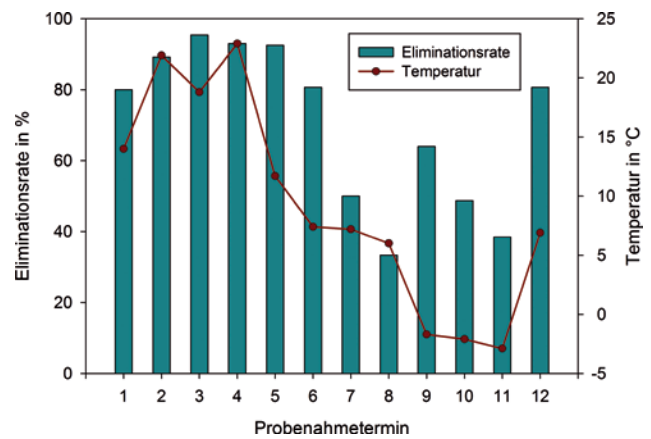


Abbildung 3.12: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für Bezafibrat in der Kläranlage Heilbronn

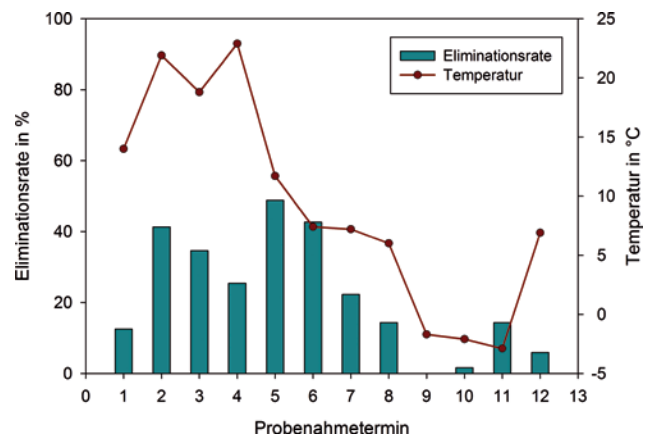


Abbildung 3.13: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für Gabapentin in der Kläranlage Heilbronn

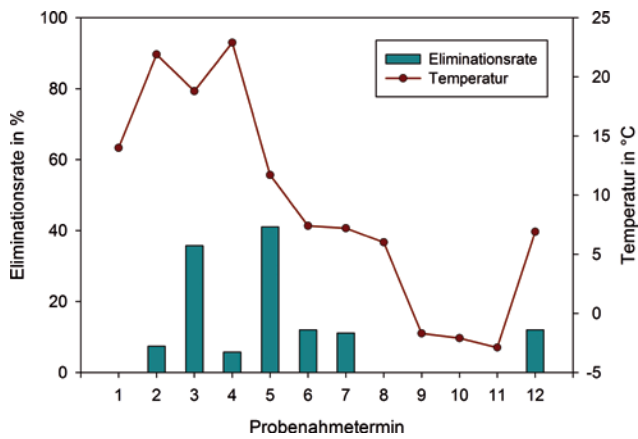


Abbildung 3.14: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für Tris(2-chlorethyl)phosphat in der Kläranlage Heilbronn

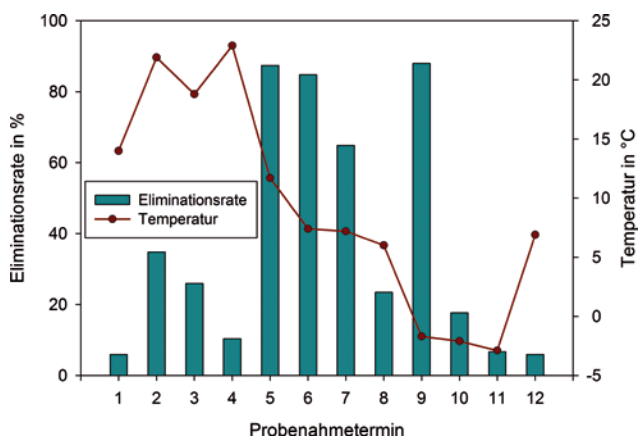


Abbildung 3.15: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für Acesulfam in der Kläranlage Heilbronn

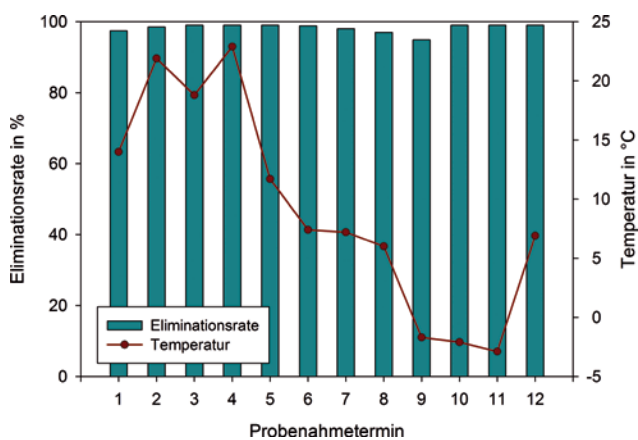


Abbildung 3.16: Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Lufttemperatur für NTA in der Kläranlage Heilbronn

Ein interessanter Aspekt bei der Betrachtung der Ergebnisse für die verschiedenen Kläranlagen ist das Verhalten des Antidiabetikums Metformin. Metformin wird in den Zuläufen aller untersuchten Kläranlagen in vergleichsweise hohen Konzentrationen von teilweise mehreren Hundert µg/L gefunden. In allen Kläranlagen wird Metformin in der Regel zu über 90% eliminiert. Detaillierte wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass diese Elimination überwiegend auf einen biologischen Abbau in der Kläranlage zurückzuführen ist und dass dieser Abbau mit der Bildung des stabilen Metaboliten Guanylharnstoff verbunden ist (Abbildung 3.17).

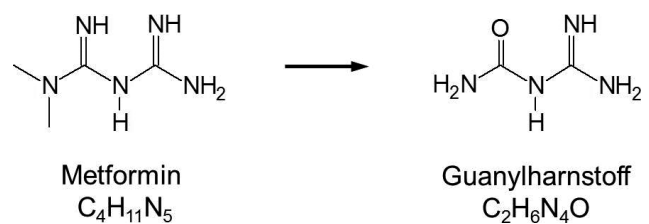


Abbildung 3.17: Transformation von Metformin zu Guanylharnstoff

Die Untersuchungen in den sechs kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg zeigen ebenfalls eine weitgehende Elimination von Metformin und eine signifikante Bildung von Guanylharnstoff. Während in fünf der sechs Kläranlagen die Elimination von Metformin bei allen Probenahmeterminen über 90% betrug, wurden in der Kläranlage Aichwald-Aichelberg zu einigen Terminen nur Eliminationsraten zwischen 50 und 75% gefunden. Darüber hinaus zeigt die Massenbilanz für alle Kläranlagen, dass in keinem Fall eine vollständige Umwandlung von Metformin in Guanylharnstoff stattfindet. Tabelle 3.5 zeigt die Elimination von Metformin und die Bildung von Guanylharnstoff (bezogen auf die eliminierte Menge an Metformin unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molekulmassen) in allen untersuchten Kläranlagen. Man erkennt aus den Daten, dass die Bildung von Guanylharnstoff in den einzelnen Kläranlagen sehr unterschiedlich ist und starken Schwankungen unterliegt. Da die Elimination von Metformin aber zeitlich unabhängig in allen Kläranlagen hohe Werte aufweist, können die geringeren Befunde an Guanylharnstoff nur über einen weitergehenden Abbau erklärt werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Bildung an Guanylharnstoff und der Temperatur zum



Tabelle 3.5: Elimination von Metformin (ME) und Bildung von Guanylarnstoff (GHB) in Kläranlagen in Baden-Württemberg in Prozent

Proben		01/12	02/12	03/12	04/12	05/12	06/12	07/12	08/12	01/13	02/13	03/13	04/13
SKA Ditzingen	ME	97,3	98,6	- *	99,1	99,3	95,1	88,4	99,5	99,0	98,3	94,8	99,2
	GHB	76,5	23,7	- *	10,6	11,5	27,6	90,4	9,2	22,3	38,0	50,9	35,0
SKA Heilbronn	ME	96,2	97,8	98,5	98,3	98,1	98,7	93,7	93,2	96,9	93,1	95,4	95,0
	GHB	53,7	34,1	28,8	6,4	22,5	16,0	21,8	52,3	14,4	12,7	15,3	10,7
KA Renningen	ME	98,9	95,7	95,6	97,1	98,9	95,8	96,3	94,0	96,4	92,7	94,0	97,0
	GHB	38,9	32,7	29,4	7,2	1,9	16,9	21,4	40,0	49,5	43,4	32,3	46,8
KA Pfullingen	ME	98,2	99,3	99,7	99,6	99,7	98,4	98,6	97,0	98,7	96,6	97,9	95,3
	GHB	71,9	0	31,8	24,5	45,0	46,3	70,9	41,1	40,5	46,6	20,3	61,4
SKA Neckargerach	ME	99,0	99,8	99,9	99,9	99,9	99,6	98,4	94,7	97,4	98,4	93,1	98,3
	GHB	80,9	14,1	17,3	31,3	18,0	32,6	147	108	32,1	79,8	76,4	28,4
KA Aichwald-Aichelberg	ME	93,8	93,1	94,7	93,3	96,2	91,4	51,8	60,0	87,1	70,0	76,1	91,8
	GHB	17,5	17,4	6,6	8,1	8,4	12,8	51,5	20,8	12,7	49,8	27,0	23,0

\* Probe konnte nicht genommen werden

Zeitpunkt der Probenahme lässt sich allerdings nicht herstellen. Abbildung 3.18 zeigt die Bildung von Guanylarnstoff (bezogen auf die eliminierte Menge an Metformin) in der Kläranlage Heilbronn und die jeweilige Temperatur an den Probenahmeterminen. Man erkennt, dass die unterschiedliche Bildung von Guanylarnstoff nicht mit der Temperatur korreliert. Ein ähnliches Ergebnis wird auch für die anderen Kläranlagen erhalten, so dass die Ursache der unterschiedlichen Bildung von Guanylarnstoff derzeit ebenso ungeklärt ist wie die Identität eines möglichen Metaboliten von Metformin, der aus einem weitergehenden Abbau entsteht.

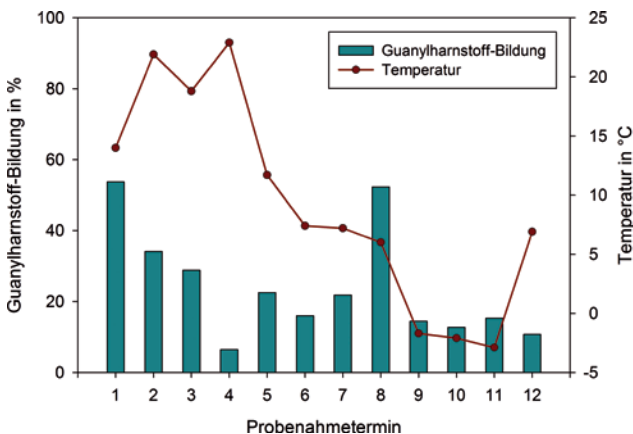


Abbildung 3.18: Zusammenhang zwischen Guanylarnstoff-Bildung in der Kläranlage Heilbronn und der Temperatur

Aus den in den Kläranlagenzu- und -abläufen gemessenen Konzentrationen und der mittleren jährlichen Abwassermenge lässt sich für einzelne Spurenstoffe die Jahresfracht berechnen, welche der Kläranlage zufließt bzw. welche die Kläranlage wieder verlässt. Für die Berechnung wurden die Einzelwerte der Konzentrationen über den Untersuchungszeitraum gemittelt, wobei Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze in die Berechnung gingen. In Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 sind für ausgewählte Verbindungen die Jahresfrachten, die für die Zu- und Abläufe der sechs untersuchten Kläranlagen berechnet wurden, zusammengestellt. Zahlenwerte sind nur angegeben, wenn für mindestens 50% der untersuchten Termine (Zu- und Ablauf jeder Kläranlage getrennt betrachtet) positive Befunde über der Bestimmungsgrenze vorlagen. Es wurden insbesondere Vertreter solcher Substanzklassen berücksichtigt, die überwiegend durch die Anwendung von Privatpersonen im häuslichen Bereich in die kommunale Kläranlage eingetragen werden. Typische Beispiele sind Arzneistoffe, Röntgenkontrastmittel, Komplexbildner oder Moschusduftstoffe. Industriechemikalien wie Alkylphenole, perfluorierte Verbindungen oder Trialkylphosphate wurden nicht betrachtet. Die Daten in den beiden Tabellen zeigen, dass sich die Frachten abhängig von der Größe der Kläranlage und der behandelten Abwassermenge stark unterscheiden. So sind

die Jahresfrachten in der Kläranlage Heilbronn (Kläranlage B) natürlich für alle Spurenstoffe um ein Vielfaches höher als in den Kläranlagen Neckargerach (E) oder Aichwald-Aichelberg (F). In den größeren Kläranlagen liegen die jähr-

lichen Frachten für einige Spurenstoffe sowohl im Zulauf als auch im Ablauf in der Größenordnung von mehreren Hundert kg und können in Einzelfällen (EDTA, Benzotriazol, Metformin, Guanylharnstoff) auch mehr als 1 t betra-

Table 3.6: Jahresfrachten an Spurenstoffen im Zulauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

Kläranlage:	Jahresfracht (kg/a)					
	A	B	C	D	E	F
Carbamazepin	5,6	10,5	1,1	1,0	0,2	0,2
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	14,1	62,3	3,8	6,0	0,3	0,8
Diclofenac	14,8	49,8	3,8	9,8	0,3	0,8
Sulfamethoxazol	4,0	18,2	0,9	1,5	n.b.	n.b.
Acetyl-Sulfamethoxazol	5,2	20,7	1,2	3,2	0,5	0,2
Clarithromycin	1,8	8,5	0,4	n.b.	n.b.	n.b.
Metoprolol	15,5	57,3	3,1	8,7	1,0	1,1
Sotalol	1,9	9,5	0,3	n.b.	n.b.	n.b.
Bezafibrat	6,7	27,4	1,6	3,2	0,9	0,6
Lamotrigin	1,6	6,5	0,6	n.b.	n.b.	n.b.
Cetirizin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gabapentin	51,1	122	9,2	20,5	0,6	2,4
Ibuprofen	63,8	184	18,1	28,5	1,9	1,6
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	87,4	196	16,2	66,8	1,8	3,4
N-Formyl-4-aminoantipyrin	19,5	44,8	4,1	13,4	0,4	0,8
Hydrochlorothiazid	28,2	82,2	5,4	16,0	0,9	1,4
Metformin	1.545	3.984	295	783	74,4	75,8
Guanylharnstoff	94,1	348	14,0	31,2	1,3	1,4
Amidotrizoesäure	10,8	144	1,2	1,6	n.b.	n.b.
lomeprol	154	747	3,8	9,8	n.b.	n.b.
lopamidol	87,4	423	1,5	7,9	n.b.	n.b.
lopromid	8,7	49,8	n.b.	19,6	n.b.	n.b.
DEET	4,0	6,7	1,3	n.b.	n.b.	n.b.
Acesulfam	154	473	37,8	86,4	8,2	8,0
Cyclamat	497	1.618	118	329	19,7	37,5
Saccharin	154	622	31,2	84,6	6,1	10,4
Sucralose	16,8	47,3	3,9	7,1	0,4	0,7
NTA	1.343	3.486	103	356	n.b.	n.b.
EDTA	174	2.739	23,0	204	2,9	6,8
Benzotriazol	228	2.241	34,5	115	0,8	2,3
4-Methylbenzotriazol	30,2	473	4,1	8,0	0,2	0,4
5-Methylbenzotriazol	26,9	249	7,2	11,6	0,3	0,8
HHCB	16,1	54,8	3,9	9,8	0,3	0,9
AHTN	1,3	2,7	0,3	0,8	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmbar

gen. In der größten der untersuchten Kläranlagen, der Kläranlage Heilbronn mit über 180.000 angeschlossenen Einwohnern, liegt die Gesamtjahresfracht für die in Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 betrachteten 34 Spurenstoffe bei über 18 t im Zulauf und bei über 6,5 t im Ablauf. Im Vergleich hierzu beträgt die Jahresfracht der 34 Spurenstoffe im Zulauf der Kläranlage Neckargerach mit ca. 2500 angeschlossenen Einwohnern nur 125 kg und im Ablauf sogar nur etwa 35 kg.

Tabelle 3.7: Jahresfrachten an Spurenstoffen im Ablauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

Kläranlage:	Jahresfracht (kg/a)					
	A	B	C	D	E	F
Carbamazepin	5,7	13,7	1,0	1,8	0,2	0,1
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	12,8	39,8	2,8	4,0	0,3	0,5
Diclofenac	10,8	27,4	1,8	6,7	0,3	0,3
Sulfamethoxazol	2,9	11,0	0,2	1,3	n.b.	n.b.
Acetyl-Sulfamethoxazol	n.b.	3,7	0,2	n.b.	n.b.	n.b.
Clarithromycin	1,7	7,0	0,3	0,6	n.b.	n.b.
Metoprolol	10,8	44,8	2,1	6,5	0,6	0,5
Sotalol	1,8	9,0	0,3	0,6	n.b.	n.b.
Bezafibrat	1,7	5,7	0,5	0,9	0,1	0,1
Lamotrigin	4,1	15,9	1,1	2,2	n.b.	0,2
Cetirizin	0,6	1,8	0,1	n.b.	n.b.	n.b.
Gabapentin	45,0	92,1	7,1	11,6	0,4	1,3
Ibuprofen	n.b.	n.b.	1,2	n.b.	n.b.	0,3
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	20,2	112	4,6	14,3	0,3	1,5
N-Formyl-4-aminoantipyrin	16,1	47,3	3,3	13,4	0,4	0,4
Hydrochlorothiazid	24,2	72,2	4,3	12,5	0,8	1,1
Metformin	26,9	139	10,5	12,5	0,6	7,2
Guanylharnstoff	409	996	80,4	267	19,7	9,2
Amidotrizoesäure	9,4	124	1,4	1,3	n.b.	n.b.
lomeprol	26,2	139	3,8	2,1	n.b.	0,4
lopamidol	17,5	87,2	2,3	2,8	n.b.	0,4
lopromid	1,3	6,7	n.b.	1,8	n.b.	n.b.
DEET	1,8	n.b.	1,0	1,5	n.b.	0,1
Acesulfam	134	273	29,5	73,0	2,9	5,2
Cyclamat	n.b.	n.b.	0,2	n.b.	n.b.	0,5
Saccharin	2,2	29,9	4,4	n.b.	0,4	1,2
Sucralose	14,8	42,3	3,1	6,1	0,3	0,4
NTA	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
EDTA	228	2.988	24,6	187	3,5	4,8
Benzotriazol	94,1	871	19,7	37,4	0,9	2,4
4-Methylbenzotriazol	19,5	298	3,1	5,9	0,3	0,4
5-Methylbenzotriazol	6,4	39,8	2,3	6,6	0,3	0,4
HHCB	6,3	15,7	1,6	8,4	0,2	0,3
AHTN	0,4	0,8	0,1	0,7	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmbar

Um ein besseres Verständnis für die Größenordnung der Frachten der untersuchten Spurenstoffe in den Kläranlagen zu erhalten, sind in Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9 unter Berücksichtigung der Anzahl der jeweils an die Kläranlage angeschlossenen Ein-

wohner (Einwohnerzahl, siehe Tabelle 2.3) die „Frachten pro Einwohner“ angegeben, d. h. die rechnerisch ermittelte Menge eines Spurenstoffs, die jeder Einwohner pro Jahr in die Kläranlage abgibt und die dann die Kläranlage wieder verlässt. Falls

Tabelle 3.8: Jährliche Fracht pro Einwohner an Spurenstoffen im Zulauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

Kläranlage:	Jahresfracht (mg/Einwohner-a)					
	A	B	C	D	E	F
Carbamazepin	75	57	64	26	80	88
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	189	337	221	156	120	351
Diclofenac	199	270	221	254	120	351
Sulfamethoxazol	54	99	52	39	n.b.	n.b.
Acetyl-Sulfamethoxazol	70	112	70	83	199	88
Clarithromycin	24	46	23	n.b.	n.b.	n.b.
Metoprolol	208	310	180	226	399	482
Sotalol	25	51	17	n.b.	n.b.	n.b.
Bezafibrat	90	148	93	83	359	263
Lamotrigin	21	35	35	n.b.	n.b.	39
Cetirizin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	21	n.b.
Gabapentin	686	660	535	531	239	1.052
Ibuprofen	856	998	1.053	739	758	701
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	1.173	1.065	942	1.732	718	1.491
N-Formyl-4-aminoantipyrin	262	243	238	347	160	351
Hydrochlorothiazid	378	445	314	415	359	614
Metformin	20.739	21.565	17.181	20.318	29.677	33.231
Guanylharnstoff	1.263	1.887	814	809	519	614
Amidotrizoesäure	145	782	70	41	n.b.	n.b.
lomeprol	2.073	4.043	221	254	n.b.	n.b.
lopamidol	1.173	2.291	87	205	n.b.	n.b.
lopromid	117	270	n.b.	508	n.b.	n.b.
DEET	54	36	76	n.b.	n.b.	n.b.
Acesulfam	2.073	2.561	2.199	2.240	3.271	3.507
Cyclamat	6.672	8.761	6.875	8.544	7.858	16.440
Saccharin	2.073	3.370	1.815	2.193	2.433	4.559
Sucralose	225	256	227	184	160	307
NTA	18.035	18.870	6.014	9.236	n.b.	n.b.
EDTA	2.344	14.826	1.338	5.312	1.157	2.981
Benzotriazol	3.066	12.130	2.007	3.002	319	1.008
4-Methylbenzotriazol	405	2.561	238	207	80	175
5-Methylbenzotriazol	361	1.348	419	301	120	351
HHCB	216	297	227	254	120	395
AHTN	17	15	17	21	n.b.	37

n.b.: nicht bestimmbar

keine spezifischen regionalen Unterschiede im Verbrauchsmuster bestehen und keine zusätzlichen Quellen für einen Eintrag der Spurenstoffe in die Kläranlage vorhanden sind, sollte diese berechnete Größe für alle Kläranlagenzuläufe gleich sein.

Geht man darüber hinaus davon aus, dass die Reinigungsleistung konventioneller kommunaler Kläranlagen hinsichtlich der Entfernung von Spurenstoffen vergleichbar ist, so sollten auch die Werte für die Kläranlagenabläufe sehr ähnlich sein.

Tabelle 3.9: Jährliche Fracht pro Einwohner an Spurenstoffen im Ablauf von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

Kläranlage:	Jahresfracht (mg/Einwohner-a)					
	A	B	C	D	E	F
Carbamazepin	76	74	58	47	80	44
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	172	215	163	104	120	219
Diclofenac	145	148	105	174	120	132
Sulfamethoxazol	39	60	12	34	24	n.b.
Acetyl-Sulfamethoxazol	n.b.	20	12	n.b.	n.b.	n.b.
Clarithromycin	23	38	17	16	n.b.	n.b.
Metoprolol	145	243	122	168	239	219
Sotalol	24	49	17	16	17	12
Bezafibrat	23	31	29	23	40	44
Lamotrigin	55	86	64	57	19	88
Cetirizin	8	10	6	n.b.	8	n.b.
Gabapentin	604	499	413	301	160	570
Ibuprofen	n.b.	n.b.	70	n.b.	n.b.	132
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	271	607	268	371	120	658
N-Formyl-4-aminoantipyrin	216	256	192	347	160	175
Hydrochlorothiazid	325	391	250	324	319	482
Metformin	361	755	611	324	239	3.157
Guanylharnstoff	5.501	5.391	4.676	6.927	7.858	4.033
Amidotrizoesäure	126	674	81	34	n.b.	30
lomeprol	352	755	221	54	n.b.	175
lopamidol	235	472	134	73	n.b.	175
lopromid	17	36	n.b.	47	n.b.	n.b.
DEET	24	n.b.	58	39	n.b.	44
Acesulfam	1.804	1.483	1.716	1.892	1.157	2.280
Cyclamat	n.b.	n.b.	12	n.b.	n.b.	219
Saccharin	30	162	256	n.b.	160	526
Sucralose	199	229	180	158	120	175
NTA	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
EDTA	3.066	16.174	1.431	4.848	1.396	2.104
Benzotriazol	1.263	4.717	1.146	970	359	1.052
4-Methylbenzotriazol	262	1.617	180	153	120	175
5-Methylbenzotriazol	86	215	134	171	120	175
HHCB	85	85	93	218	80	132
AHTN	5	n.b.	6	18	7	10

n.b.: nicht bestimmbar

Vor dem Hintergrund, dass die Eingangsdaten für die Berechnungen (gemessene Konzentrationen, mittlere Jahresabwassermengen, Einwohnerzahl im Einzugsgebiet) mit Unsicherheiten versehen sind, ist die Übereinstimmung der Zahlenwerte in den einzelnen Kläranlagen für eine Vielzahl von Spurenstoffen sehr gut. Für die beiden kleinen Kläranlagen Neckargerach (E) und Aichwald-Aichelberg (F) sind die Abweichungen für viele Stoffe etwas größer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Zahl der angeschlossenen Einwohner für eine solide statistische Auswertung zu gering ist. Darüber hinaus gibt es bei genauerer Betrachtung der Daten einige Auffälligkeiten. So sind die jährlichen Frachten je Einwohner für das Antibiotikum Sulfamethoxazol und seinen Metaboliten Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf der Kläranlage Neckargerach vergleichsweise hoch. Dies korreliert mit den mittleren Konzentrationen der beiden Stoffe, die im Zulauf der Kläranlage Neckargerach mit 2,4 µg/L bzw. 3,1 µg/L deutlich über den mittleren Gehalten in den anderen Kläranlagenzuläufen liegen. Ursache könnte der Einsatz von Sulfamethoxazol in der Viehzucht sein. Das Sulfonamid-Antibiotikum wird nicht nur als Humanarzneimittel, sondern auch in der Veterinärmedizin, beispielsweise bei Schweinen, Rindern und Pferden, eingesetzt. Im Ablauf der Kläranlage Neckargerach sind die Zahlenwerte für Sulfamethoxazol und Acetyl-Sulfamethoxazol wieder in einer vergleichbaren Größenordnung wie andere Stoffe, was sich durch die relativ gute Entfernbarkeit dieser beiden Stoffe erklären lässt. Im Zu- und Ablauf der Kläranlage Neckargerach fallen dagegen die relativ hohen Werte für den Betablocker Metoprolol und den Lipidsenker Bezafibrat auf. Eine weitere Ursache für diese erhöhten Arzneistoff-Konzentrationen bei den Kläranlagen Neckargerach sowie Aichwald-Aichelberg, könnte die Tatsache sein, dass bei diesen Kläranlagen (EW <5.000) eine Stichprobe und nicht wie bei den anderen größeren Kläranlagen eine 24-Stunden Mischprobe genommen wurde. Bei entsprechender Tageszeit, zum Beispiel am frühen Vormittag, könnte dies zu höheren Konzentrationen von Arzneistoffen und Süßstoffen führen als bei einer 24-Stunden Mischprobe.

Eine besondere Situation ergibt sich auch bei den Röntgenkontrastmitteln. Hier werden für die einzelnen Kläranlagen keine vergleichbaren Werte erhalten, sondern die berechneten Frachten werden durch regionale Besonderheiten bestimmt. Für die beiden Sammelkläranlagen Ditzingen (A)

und Heilbronn (B), bei denen sich sowohl Krankenhäuser als auch Röntgenpraxen im Einzugsgebiet befinden, liegen die Zahlenwerte für Iomeprol und Iopamidol insbesondere im Zulauf aber auch im Ablauf deutlich höher als bei den anderen Kläranlagen. Für Amidotrizoesäure und Iopromid werden dagegen vergleichbare Ergebnisse erhalten, was auf einen bevorzugten Einsatz von Iomeprol und Iopamidol in den im Einzugsgebiet angesiedelten Röntgeneinrichtungen hinweist. Auffällig ist auch der sehr hohe Wert für Amidotrizoesäure im Zu- und Ablauf der Kläranlage Neckargerach (E), obwohl hier nach vorliegenden Informationen keine Krankenhäuser oder Röntgenpraxen im Einzugsgebiet angesiedelt sind. Möglich wäre, dass die Einwohner von Neckargerach zur Behandlung in Einrichtungen der Nachbarorte gehen, dass die verabreichten Kontrastmittel aber erst zuhause wieder ausgeschieden werden.

Auch für die Komplexbildner NTA und EDTA ergibt sich beim Vergleich der Kläranlagen kein einheitliches Bild. Hier wird sehr wahrscheinlich der Einsatz der Stoffe im häuslichen Bereich durch industrielle Anwendungen überlagert, so dass die Ergebnisse keinen Rückschluss auf die Verwendung der Stoffe in den privaten Haushalten zulassen.

Aus den Zahlenwerten in Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9 lassen sich durch Mittelung spezifische Emissionsfaktoren berechnen. Diese Faktoren sind unabhängig von der Kläranlage und ermöglichen es, basierend auf der Anzahl der angeschlossenen Einwohner und der jährlichen Abwassermenge, mittlere Konzentrationen an Spurenstoffe im Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage vorherzusagen. Eine Zusammenstellung der aus den Ergebnissen des Untersuchungsprogramms berechneten spezifischen Emissionsfaktoren gibt Tabelle 3.10. Bei der Berechnung der Faktoren wurden Einzelwerte, die weit von den Ergebnissen in anderen Kläranlagen abweichen, nicht berücksichtigt. Ebenso wurden für Stoffklassen, für welche üblicherweise regionale oder lokale Faktoren das Ergebnis maßgeblich beeinflussen (wie beispielsweise Komplexbildner), keine Emissionsfaktoren berechnet. Für Guanylharstoff und Lamotrigin fällt auf, dass die spezifischen Emissionsfaktoren im Ablauf der Kläranlagen höher sind als im Zulauf. Für Guanylharstoff lässt sich dies durch die Bildung aus Metformin in der biologischen Reinigungsstufe erklären. Dies führt zu höheren Konzentrationen im Kläranlagenablauf als im Kläranlagenzulauf. Für Lamotrigin wird ebenfalls beobachtet, dass die Konzentrationen im Ablauf der untersuchten Kläranlagen

höher als im Zulauf sind. Ob dies auf eine Bildung von Lamotrigin aus einem im menschlichen Körper gebildeten Metaboliten oder auf eine Sorption an feste Partikel im Kläranlagenzulauf, die bei der Analytik nicht erfasst werden, zurückzuführen ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht klären.

Aus den spezifischen Emissionsfaktoren in Tabelle 3.10 lässt sich über folgende Gleichung die mittlere Konzentration eines Spurenstoffes im Zu- oder Ablauf einer kommunalen Kläranlage berechnen:

$$c_{\text{mittel}} = EF_{\text{spez}} \cdot \frac{EWZ}{JAWM}$$

Dabei ist  $c_{\text{mittel}}$  die mittlere Konzentration der Spurenstoffe im Zu- oder Ablauf der Kläranlage in  $\mu\text{g/L}$ ,  $EF_{\text{spez}}$  der spezifische Emissionsfaktor des Spurenstoffs für den Zu- oder Ablauf in  $\text{mg/Einwohner} \cdot \text{a}$ ,  $EWZ$  die Zahl der Einwohner im Einzugsgebiet der Kläranlage und  $JAWM$  die Jahresabwassermenge in  $\text{m}^3/\text{a}$ .

Die exemplarische Anwendung dieser Gleichung auf einige ausgewählte Spurenstoffe und die sechs untersuchten Kläranlagen zeigen die Darstellungen in Abbildung 3.19 bis Abbildung 3.23. Die Abbildungen enthalten zusätzlich Ergebnisse für die Konzentrationen im Zu- und Ablauf dreier weiterer kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg (hier mit X, Y und Z bezeichnet). Diese Daten wurden außerhalb des laufenden Messprogramms gewonnen. Es handelt sich ebenfalls um Mittelwerte aus mehreren Einzelwerten, die über einen längeren Untersuchungszeitraum gemessen worden waren.

Man erkennt, dass in vielen Fällen die berechneten und gemessenen Konzentrationen gut übereinstimmen. Dennoch gibt es Beispiele, bei denen die aufgrund des spezifischen Emissionsfaktors vorhergesagte Konzentration um mehr als einen Faktor 2 von der gemessenen mittleren Konzentration abweicht. Ursache solcher Abweichungen können lokale oder saisonale Besonderheiten sein. Insgesamt stellen die spezifischen Emissionsfaktoren jedoch ein gutes Instrument zur Abschätzung mittlerer Konzentrationen von Spurenstoffen in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen dar.

Tabelle 3.10: Spezifische Emissionsfaktoren für Spurenstoffe im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen

	Spezifischer Emissionsfaktor $EF_{\text{spez}}$ (mg/Einwohner·a)	
	Kläranlagenzulauf	Kläranlagenablauf
Carbamazepin	65	63
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	229	166
Diclofenac	236	137
Sulfamethoxazol	61	34
Acetyl-Sulfamethoxazol	104	16
Clarithromycin	31	24
Metoprolol	301	189
Sotalol	31	23
Bezafibrat	135	32
Lamotrigin	33	62
Cetirizin	21	8
Gabapentin	617	425
Ibuprofen	851	101
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	1.281	383
N-Formyl-4-aminoantipyrin	288	224
Hydrochlorothiazid	421	349
Metformin	23.785	458
Guanylharnstoff	984	5.731
DEET	55	41
Acesulfam	2.642	1.610
Cyclamat	7.742	116
Saccharin	2.377	152
Sucralose	227	177
Benzotriazol	2.271	1.108
4-Methylbenzotriazol	256	178
5-Methylbenzotriazol	310	150
HHCB	252	116
AHTN	19	8

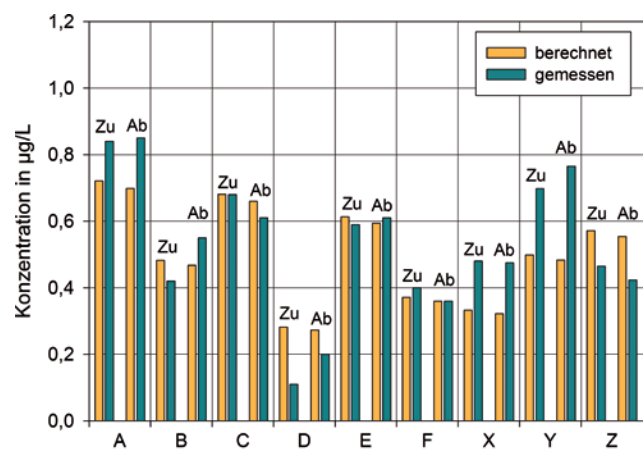


Abbildung 3.19: Gemessene und berechnete Konzentrationen von Carbamazepin in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg

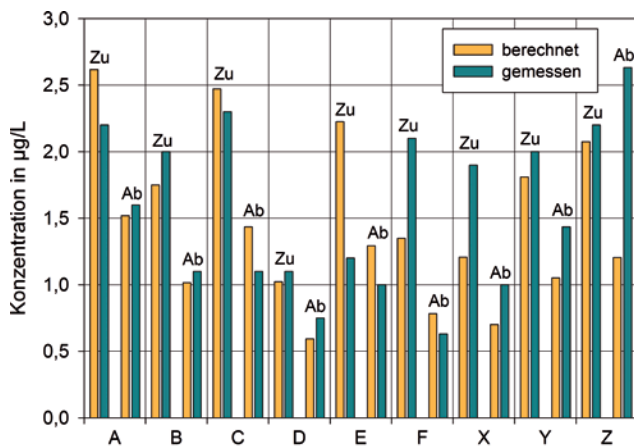


Abbildung 3.20: Gemessene und berechnete Konzentrationen von Diclofenac in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg

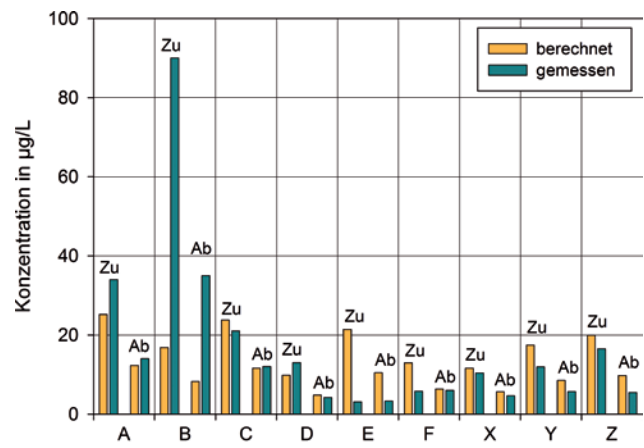


Abbildung 3.23: Gemessene und berechnete Konzentrationen von Benzotriazol in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg

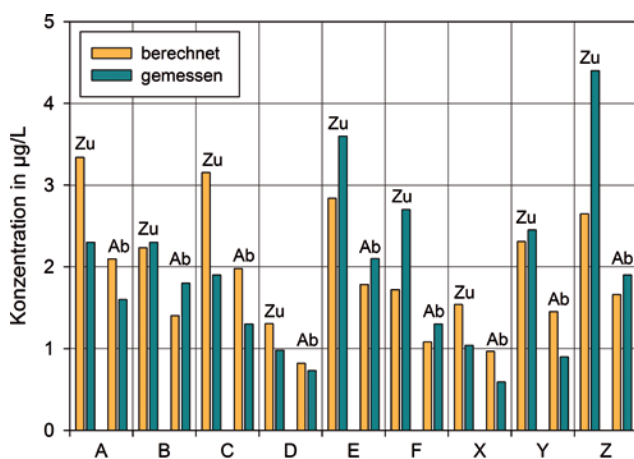


Abbildung 3.21: Gemessene und berechnete Konzentrationen von Metoprolol in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg

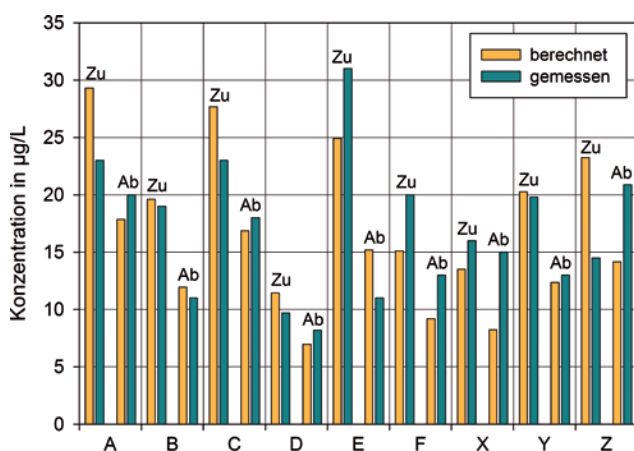


Abbildung 3.22: Gemessene und berechnete Konzentrationen von Acesulfam in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg

### 3.3 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben

Insbesondere für die Arzneimittelrückstände wurden in den letzten Jahren zahlreiche Daten zum Verhalten in kommunalen Kläranlagen veröffentlicht. Eine Studie des Swedish Environmental Research Institutes (IVL) liegt vor, für welche im Jahr 2010 Kläranlagen in Schweden auf eine Vielzahl von Arzneimittelrückständen untersucht wurden (Fick et al., 2011). Tabelle 3.11 zeigt einen Vergleich der im Rahmen dieses Projekts ermittelten Werte mit den in Schweden berechneten Eliminationsraten. Die Daten aus Schweden sind Mittelwerte, die aus gemessenen Konzentrationen von vier Kläranlagen, die an jeweils drei Tagen beprobt wurden, errechnet wurden.

Der Vergleich in Tabelle 3.11 zeigt für die ausgewählten Spurenstoffe eine vergleichsweise gute Übereinstimmung der Entfernungsleistungen, insbesondere wenn man die Variabilität der Ergebnisse für die einzelnen Kläranlagen, die in Baden-Württemberg untersucht wurden, berücksichtigt.

Eine weitere Möglichkeit der Plausibilisierung der im Projekt erhobenen Daten zum Verhalten ausgewählter Spurenstoffe in Kläranlagen stellt der im November 2013 veröffentlichte Leitfaden „Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“ dar (Jekel und Dott, 2013). In diesem Leitfaden sind Ergebnisse aus insgesamt 12 Verbundforschungsvorhaben der BMBF-Fördermaßnahme RiSKWa (Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf) zusammengefasst. Unter anderem enthält



Tabelle 3.11: Vergleich der mittleren Entfernungsleistungen von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg mit Daten aus schwedischen Kläranlagen (IVL-Daten)

Kläranlage:	Mittlere Entfernungsleistung (%)						IVL-Daten
	A	B	C	D	E	F	
Carbamazepin	9	5	10	2	10	8	-3
Diclofenac	23	37	44	28	19	38	11
Sulfamethoxazol	27	41	73	20	53	39	73
Clarithromycin	12	28	28	11	6	9	54
Metoprolol	25	21	25	21	29	42	31
Ibuprofen	99	99	91	99	97	66	71
Metformin	97	96	96	98	98	83	> 61
17-beta-Estradiol	(88)	n.b.	95	(83)	(82)	(95)	> 72

n.b.: nicht bestimmbar

Tabelle 3.12: Vergleich der mittleren Entfernungsleistungen von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg mit Angaben aus dem RiSKWa-Leitfaden zu polaren organischen Spurenstoffen als Indikatoren im Wasserkreislauf

Kläranlage:	Mittlere Entfernungsleistung (%)						RiSKWa-Leitfaden
	A	B	C	D	E	F	
Ibuprofen	99	99	91	99	97	66	> 95
Bisphenol A	84	95	82	95	85	90	> 95
Benzotriazol	49	54	29	60	13	11	30 - 80
Sulfamethoxazol	27	41	73	20	53	39	30 - 80
Bezafibrat	64	68	59	63	60	56	30 - 80
Acesulfam	15	38	21	17	57	34	< 10
Carbamazepin	9	5	10	2	10	8	< 10
EDTA	5	7	9	16	2	29	< 10

der Leitfaden Vorschläge für Spurenstoffe, die als Indikatorensubstanzen für die Beurteilung der Effizienz der biologischen Abwasserreinigung herangezogen werden können. In Tabelle 3.12 werden die im Leitfaden beschriebenen Eliminationsraten konventioneller Kläranlagen mit biologischer Abwasserreinigung den Ergebnissen aus Baden-Württemberg gegenübergestellt.

Der Vergleich der für die Kläranlagen in Baden-Württemberg erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben aus dem RiSKWa-Leitfaden zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung. Für Bisphenol A liegen im Mittel die Entfernungsleistungen in den Kläranlagen in Baden-Württemberg geringfügig unter den Angaben aus dem RiSKWa-Leitfa-

den, während für Acesulfam deutlich bessere Eliminationsraten gefunden wurden.

# 4 Spurenstoffe der Fließgewässern in Baden-Württemberg

## 4.1 Statistische Gesamtauswertung aller Daten

Alle untersuchten Fließgewässer in Baden-Württemberg weisen Belastungen mit organischen Spurenstoffen auf. Keine der 120 untersuchten Einzelproben aus den 20 Fließgewässermessstellen war frei von Spurenstoffen. Im Mittel wurden etwa 50% der 86 analysierten Stoffe in einer Probe gefunden. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über den Anteil positiver Befunde in den untersuchten Proben aus den 20 Fließgewässermessstellen. In Tabelle 4.2 sind die mittleren Konzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in den verschiedenen Flüssen zusammengestellt. Es wurden Mittelwerte für alle Stoffe berechnet, für die an einer Probenahmestelle positive Befunde nachgewiesen werden konnten. Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze wurden für die Berechnung mit der halben Bestimmungsgrenze angesetzt. Die Daten zeigen, dass sich die mittleren Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe deutlich unterscheiden. Während viele Verbindungen in Konzentrationen im Bereich von  $0,1 \mu\text{g/L}$  in den Fließgewässern auftreten, kommen einige Stoffe in deutlich höheren Konzentrationen vor. Beispiele für Spurenstoffe, die in vielen Fließgewässern im Mittel in Konzentrationen von über  $1 \mu\text{g/L}$  zu finden sind, sind das Antidiabetikum Metformin und sein Metabolit Guanylarnstoff, der künstliche Süßstoff Acesulfam, der synthetische Komplexbildner EDTA sowie das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol. Darüber hinaus gibt es einige Stoffe, die nur in wenigen oder sogar nur in einem Fließgewässer vergleichsweise hohe Gehalte zeigen. Diese Auffälligkeiten werden in Kapitel 4.2 diskutiert.

Die mittleren Konzentrationen der Spurenstoffe, aus der häuslichen Verwendung, in den Fließgewässern werden im Wesentlichen durch den Abwasseranteil des Gewässers bestimmt. Je höher der Anteil kommunalen Abwassers in einem Fließgewässer ist, desto höher sind in der Regel auch die Konzentrationen der Spurenstoffe. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 4.1 verdeutlicht, wo die mittleren Konzentrationen von Carbamazepin, Diclofenac, Metformin, Guanylarnstoff und Acesulfam als Funktion des Abwasseranteils dargestellt sind. Insbesondere für Acesulfam ergibt sich eine sehr gute mathematische Korrelation (Korrelationskoeffizient  $> 0,9$ ), aber auch für die anderen Spurenstoffe ist der Zusammenhang zwischen gemessener Konzentration und Abwasseranteil offensichtlich. Für Stoffe, die überwiegend aus industriellen Anwendungen in die Gewässer eingetragen werden, oder für Stoffe, die teilweise aus diffusen Quellen stammen, ist der Zusammenhang zwischen Konzentration und Abwasseranteil in der Regel nicht gegeben, wie beispielhaft die Ergebnisse für NTA, Bisphenol A oder verschiedene Pestizidwirkstoffe zeigen (Abbildung 4.2). Auch für iodidierte Röntgenkontrastmittel wie Iopromid, deren Anwendungsprofil lokal stark variieren kann, ergibt sich keine gute Korrelation zwischen gemessener Konzentration und Abwasseranteil.

Die Konzentration eines Spurenstoffs in einer Probe aus einem Fließgewässer hängt neben dem Abwasseranteil von weiteren Faktoren ab. Weitere Einflussgrößen sind der Abfluss und – zumindest für einige Stoffe – die Temperatur. Erhöhte Abflüsse haben eine Verdünnung des Abwasseranteils und damit geringere Konzentrationen zur Folge. Dies lässt sich gut in Abbildung 4.3 bis Abbildung 4.5 erkennen. Für die zwölf Probenahmetermine wurden hier für Donau, Jagst und Körsch die Konzentrationen von Gabapentin, Acesulfam und Benzotriazol dem Abfluss am Tag der Probenahme gegenüber gestellt. Insbesondere für Acesulfam lässt sich in allen drei exemplarisch ausgewählten Flüssen ein Zusammenhang zwischen gemessener Konzentration und Abfluss erkennen. Bei höheren Abflüssen sind die Konzentrationen geringer. Für Gabapentin und Benzotriazol ist der Effekt weniger stark ausgeprägt, aber doch erkennbar. Vor allem nach Starkregenereignissen, bei denen der Abfluss kurzzeitig stark ansteigt, gehen die Konzentrationen vieler Spurenstoffe signifikant zurück. Dies lässt sich am deutlichsten bei Probenahmetermin 10 für die Donau (Abbildung 4.3), Probenahmetermin 8 für die Jagst (Abbildung 4.4) und Probenahmetermin 1 und 8 für die Körsch (Abbildung 4.5) beobachten. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den gemessenen Konzentrationen und der Wassertemperatur zum Zeitpunkt der Probenahme lässt sich hingegen nicht erkennen. Die Darstellungen in Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.8 zeigen – wieder exemplarisch für Donau, Jagst und Körsch – den Zusammenhang zwischen Konzentration von Gabapentin, Acesulfam und Benzotriazol und der Wassertemperatur.

Abbildung 4.1: Statistische Auswertung zum Vorkommen von Spurenstoffen in Fließgewässern in Baden-Württemberg

Proben	Anteil positiver Befunde (%)											
	01/12	02/12	03/12	04/12	05/12	06/12	07/12	08/12	01/13	02/13	03/13	04/13
Donau/Ulm-Wiblingen	37	39	39	42	40	38	38	36	32	28	42	31
Echaz/Kirchentellinsfurt	58	56	50	55	54	50	44	45	40	41	45	41
Körsch/Friedrichsmühle	70	64	68	64	67	64	67	61	59	58	64	63
Rems/Remsmühle	52	55	56	55	55	61	47	48	41	48	46	48
Würm/Würm	60	62	57	63	61	60	58	45	46	48	46	50
Glems/Unterriexingen	64	65	70	62	61	63	65	61	55	56	64	57
Enz/Besigheim	60	52	60	55	60	62	59	47	42	45	42	43
Neckar/Besigheim	55	62	60	61	62	58	48	42	49	44	44	47
Neckar/Kochendorf	57	60	60	62	62	58	48	47	45	46	44	43
Kocher/Kochendorf	52	51	51	51	52	52	44	33	40	39	37	40
Jagst/Jagstfeld	45	43	36	40	40	39	35	27	34	32	37	34
Neckar/Mannheim	52	60	56	58	61	58	54	40	46	45	48	48
Stockacher Aach/Wahlwies	23	21	26	18	23	20	13	14	15	20	14	20
Schussen/Gerbertshaus	33	51	39	46	48	35	34	35	33	44	37	37
Wutach/Mündung	39	37	40	38	38	43	34	27	36	38	40	30
Kinzig/Kehl	37	46	43	44	42	43	42	27	39	41	41	36
Rhein/Karlsruhe	39	36	42	39	42	44	42	35	42	41	42	36
Kraichbach/Ketsch	56	62	56	54	55	60	59	58	49	49	52	55
Leimbach/Brühl	60	56	56	57	52	56	62	60	61	55	57	56
Rhein/Worms	40	44	45	45	42	50	45	42	48	49	50	40

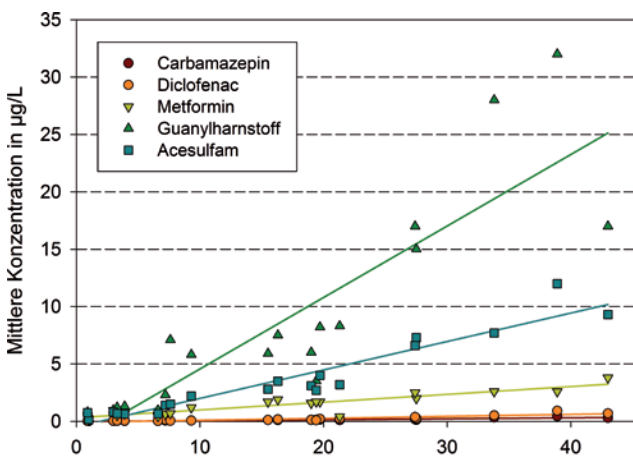


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen Abwasseranteil und mittlerer Konzentration verschiedener Spurenstoffe

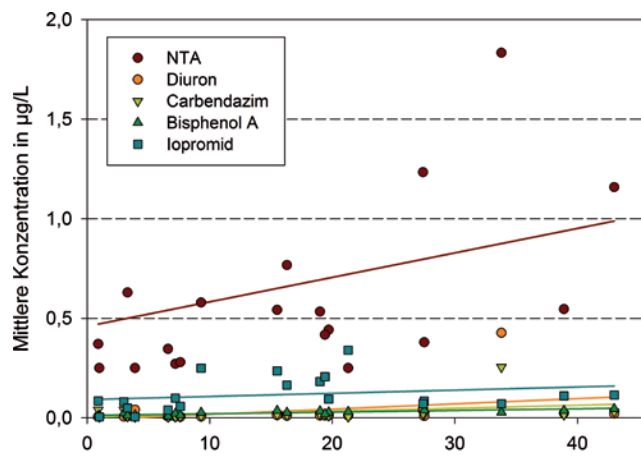


Abbildung 4.2: Zusammenhang zwischen Abwasseranteil und mittlerer Konzentration verschiedener Spurenstoffe

Tabella 4.2: Mittlere Konzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in Fließgewässern in Baden-Württemberg (Angaben in µg/L) mit Bestimmungsgrenze (BG)

Kurzbezeichnung Messstelle	BG	CQQ803	CYS027	CKS022	CRS121	CEN457	CEN629	CEN901	CYY137
Carbamazepin	0,010	0,022	0,10	0,29	0,14	0,12	0,44	0,10	0,11
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	0,010	0,054	0,24	0,79	0,38	0,43	0,98	0,28	0,30
Diclofenac	0,010	0,026	0,22	0,69	0,20	0,24	0,91	0,16	0,11
Sulfamethoxazol	0,010	0,020	0,087	0,30	0,091	0,17	0,38	0,089	0,11
Acetyl-Sulfamethoxazol	0,010	<BG	0,014	0,018	0,011	0,041	0,026	0,019	0,018
Clarithromycin	0,010	<BG	0,036	0,16	0,029	0,027	0,15	0,030	0,027
Metoprolol	0,010	0,034	0,23	0,67	0,29	0,14	0,75	0,17	0,21
Sotalol	0,010	<BG	0,025	0,12	0,039	0,031	0,12	0,031	0,025
Bezafibrat	0,010	<BG	0,038	0,13	0,049	0,057	0,13	0,035	0,040
Lamotrigin	0,010	0,022	0,11	0,55	0,17	0,13	0,36	0,090	0,15
Cetirizin	0,010	<BG	0,021	0,050	0,017	0,024	0,051	0,014	0,020
Gabapentin	0,010	0,12	0,64	2,0	1,5	1,4	2,6	0,71	0,78
Ibuprofen	0,010	<BG	0,018	0,17	0,096	0,036	0,064	0,059	0,041
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	0,010	0,11	0,55	1,5	0,58	0,71	1,7	0,47	0,47
N-Formyl-4-aminoantipyrin	0,010	0,070	0,68	0,90	0,41	0,47	1,4	0,32	0,30
Hydrochlorothiazid	0,010	0,055	0,47	1,6	0,42	0,48	1,8	0,33	0,23
Metformin	0,010	0,44	0,41	3,8	1,7	2,0	2,6	1,9	1,7
Guanylharnstoff	0,050	0,96	8,3	17	8,2	15	32	7,5	5,9
Amidotrizoesäure	0,010	0,060	0,79	0,31	0,28	1,1	1,3	0,80	0,78
lomeprol	0,010	0,14	1,6	0,73	1,3	0,63	4,0	0,98	1,3
lopamidol	0,010	0,20	0,93	0,72	1,5	0,39	1,9	0,52	1,2
lopromid	0,010	0,039	0,34	0,11	0,14	0,084	0,11	0,16	0,24
Bisphenol A	0,005	0,007	0,030	0,045	0,027	0,038	0,036	0,026	0,035
Diuron	0,010	<BG	0,011	0,021	0,012	<BG	0,023	0,011	0,014
Isoproturon	0,010	0,028	<BG	0,021	0,015	0,027	0,054	0,036	0,034
Carbendazim	0,010	<BG	<BG	0,030	0,011	0,019	0,016	0,013	0,017
MCCPP (Mecoprop)	0,050	<BG	<BG	0,083	<BG	0,15	0,11	<BG	0,05
Terbutryn	0,010	<BG	0,010	0,035	0,013	0,014	0,031	<BG	0,014
DEET	0,020	<BG	0,030	0,100	0,038	0,058	0,13	0,035	0,033
Triclosan	0,050	<BG	<BG	0,073	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Acesulfam	0,010	0,66	3,2	9,3	4,0	7,3	12	3,5	2,8
Cyclamat	0,010	0,091	0,055	0,31	0,22	0,28	0,10	0,29	0,22
Saccharin	0,010	0,069	0,10	0,49	0,29	0,24	0,26	0,20	0,29
Sucralose	0,050	0,054	0,30	1,3	0,33	0,97	1,6	0,42	0,37
Perfluorhexanoat	0,001	0,002	0,002	0,009	0,002	0,003	0,005	0,002	0,002
Perfluorheptanoat	0,001	<BG	<BG	0,004	<BG	<BG	0,002	<BG	<BG
Perfluoroctanoat	0,001	0,001	0,005	0,012	0,003	0,004	0,006	0,003	0,005

CYY104	CKO905	CJA903	CYY003	CCD008	CSN021	CWU901	CKI901	CXX359	CKR026	CLE021	CXX443
0,11	0,068	0,048	0,12	<BG	0,063	0,024	0,036	0,022	0,17	0,33	0,024
0,30	0,18	0,11	0,32	0,014	0,17	0,062	0,085	0,037	0,51	0,93	0,050
0,12	0,066	0,040	0,090	0,009	0,12	0,046	0,051	0,029	0,37	0,51	0,033
0,099	0,061	0,036	0,12	<BG	0,040	0,021	0,034	0,014	0,16	0,26	0,019
0,014	0,013	<BG	0,013	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,017	0,015	<BG
0,028	0,009	<BG	0,029	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,055	0,11	<BG
0,20	0,082	0,048	0,17	<BG	0,064	0,021	0,034	0,011	0,52	0,67	0,023
0,026	0,016	<BG	0,029	<BG	0,014	<BG	0,014	<BG	0,079	0,10	<BG
0,033	<BG	<BG	0,031	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,072	0,10	<BG
0,14	0,064	0,039	0,13	<BG	0,078	0,025	0,057	0,019	0,17	0,31	0,023
0,016	<BG	<BG	0,015	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,028	0,041	<BG
0,70	0,25	0,16	0,54	0,020	0,18	0,050	0,11	0,047	1,3	2,5	0,074
0,018	0,013	0,011	0,034	<BG	0,015	0,015	0,015	<BG	0,074	0,14	<BG
0,48	0,28	0,18	0,49	0,023	0,24	0,14	0,11	0,068	0,95	1,2	0,094
0,32	0,19	0,10	0,31	<BG	0,15	0,053	0,080	0,028	0,70	0,96	0,040
0,23	0,13	0,075	0,17	0,018	0,21	0,088	0,11	0,026	0,81	1,2	0,041
1,6	1,2	0,69	1,7	0,14	0,64	0,66	0,54	0,52	2,5	2,6	0,96
6,0	5,8	7,1	3,5	0,22	2,3	1,3	1,2	0,79	17	28	0,97
0,64	0,22	0,19	0,55	0,02	0,25	0,024	0,074	0,028	0,15	0,24	0,048
0,97	0,37	0,094	0,85	0,020	0,71	0,066	0,12	0,15	0,57	0,60	0,18
0,78	0,40	0,17	0,65	0,018	0,45	0,041	0,18	0,15	0,74	1,3	0,18
0,18	0,25	0,57	0,21	<BG	0,10	<BG	0,049	0,085	0,071	0,083	0,080
0,033	0,026	0,014	0,018	0,010	0,021	0,016	0,010	0,009	0,063	0,028	0,023
0,011	<BG	<BG	0,011	<BG	<BG	0,044	<BG	<BG	0,037	0,43	<BG
0,031	0,012	0,024	0,023	0,017	<BG	0,033	0,013	0,013	0,17	0,028	<BG
0,017	<BG	<BG	0,016	<BG	<BG	<BG	<BG	0,040	0,021	0,26	0,039
<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,020	<BG
0,013	<BG	<BG	0,011	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,025	0,020	<BG
0,035	0,026	<BG	0,029	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,051	0,053	<BG
<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
3,1	2,2	1,5	2,7	0,15	1,4	0,64	0,68	0,76	6,6	7,7	0,81
0,15	0,19	0,14	0,12	0,039	0,10	0,073	0,11	0,080	0,24	0,41	0,088
0,20	0,12	0,088	0,18	0,018	0,098	0,060	0,16	0,10	0,31	0,60	0,066
0,40	0,20	0,13	0,36	<BG	0,15	0,085	0,085	0,085	0,66	1,2	0,11
0,002	0,002	0,001	0,002	<BG	0,001	<BG	0,003	0,001	0,003	0,005	0,001
<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,001	<BG	<BG	<BG	<BG
0,004	0,004	0,001	0,004	<BG	0,002	<BG	0,001	0,002	0,007	0,007	0,002

Fortsetzung Tabelle 4.2: Mittlere Konzentrationen ausgewählter Spurenstoffe in Fließgewässern in Baden-Württemberg (Angaben in µg/L) mit Bestimmungsgrenze (BG)

Kurzbezeichnung Messstelle	BG	CQQ803	CYS027	CKS022	CRS121	CEN457	CEN629	CEN901	CYY137
Perfluorbutanoat	0,001	0,003	0,003	0,007	0,004	0,003	0,004	0,002	0,002
Perfluorpentanoat	0,001	0,001	0,001	0,005	<BG	0,002	0,003	0,001	0,001
Perfluoroctansulfonat	0,001	0,002	0,003	0,043	0,007	0,004	0,008	0,004	0,006
Perfluorbutansulfonat	0,001	<BG	0,002	0,005	0,004	0,001	0,002	0,001	0,002
Perfluorhexansulfonat	0,001	0,002	<BG	0,021	<BG	<BG	<BG	<BG	0,001
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	0,001	<BG	<BG	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
NTA	0,50	<BG	<BG	1,2	<BG	<BG	0,6	0,8	0,5
EDTA	0,50	2,0	6,2	29	9,7	15	41	7,6	5,8
Benzotriazol	0,010	0,23	1,6	3,5	1,9	1,5	5,6	1,4	1,4
4-Methylbenzotriazol	0,010	0,11	0,27	1,1	0,92	0,61	1,5	0,51	0,75
5-Methylbenzotriazol	0,010	0,047	0,28	0,51	0,35	0,31	0,55	0,24	0,20
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,025	<BG	0,037	0,12	0,058	0,10	0,15	0,048	0,052
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,025	0,060	0,20	0,55	0,28	0,30	1,1	0,24	0,24
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	0,050	<BG	<BG	0,14	0,068	0,061	0,13	0,053	0,071
Tris(butoxyethyl)phosphat	0,050	<BG	0,12	0,12	0,098	0,12	0,14	0,095	0,12
HHCB	0,005	0,022	0,24	0,57	0,20	0,13	0,54	0,15	0,14
AHTN	0,005	<BG	0,016	0,028	0,013	0,006	0,037	0,007	0,009
TPPO	0,050	<BG	<BG	<BG	<BG	0,071	<BG	<BG	<BG

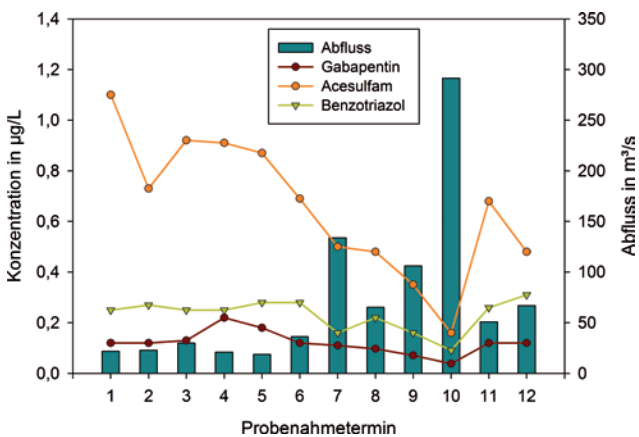


Abbildung 4.3: Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Donau

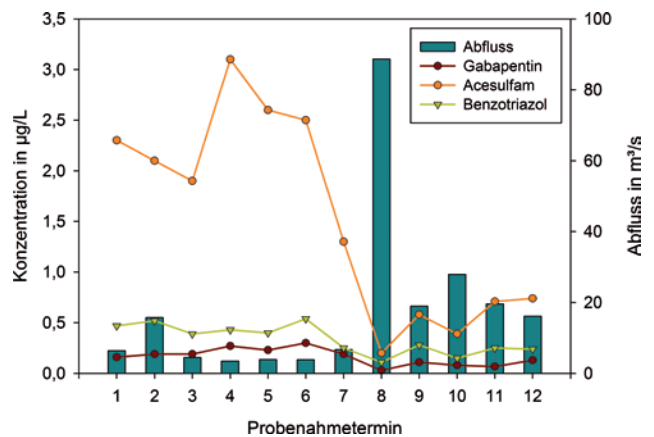


Abbildung 4.4: Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Jagst

CYY104	CKO905	CJA903	CYY003	CCD008	CSN021	CWU901	CKI901	CXX359	CKR026	CLE021	CXX443
0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,004	0,002	0,001	0,001	0,003	0,004	0,002
0,001	0,001	<BG	0,002	<BG	<BG	<BG	0,002	<BG	0,002	0,004	0,001
0,006	0,003	<BG	0,006	0,001	0,003	0,004	0,009	0,006	0,003	0,004	0,006
0,003	0,001	<BG	0,002	<BG	0,001	<BG	0,001	0,001	0,002	<BG	0,002
0,001	<BG	<BG	0,001	<BG	0,001	<BG	0,003	0,002	<BG	<BG	0,002
0,001	<BG	<BG	0,001	<BG	<BG	<BG	0,009	0,001	<BG	<BG	0,001
0,5	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,6	<BG	1,2	2,0	2,3
7,1	4,3	2,2	5,6	<BG	4,8	0,97	1,8	2,2	10	22	3,7
1,5	1,3	0,34	1,4	0,080	0,69	0,21	0,30	0,19	2,4	4,1	0,24
0,82	0,27	0,094	0,89	0,010	0,21	0,047	0,077	0,077	0,71	1,2	0,11
0,21	0,13	0,063	0,20	0,011	0,17	0,040	0,052	0,047	0,34	0,45	0,070
0,046	0,039	<BG	0,045	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,098	0,10	<BG
0,23	0,23	0,098	0,23	<BG	0,14	0,045	0,057	0,064	0,41	0,52	0,088
0,061	<BG	<BG	0,054	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,073	0,20	<BG
0,11	0,063	<BG	0,16	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,24	0,14	<BG
0,11	0,040	0,027	0,087	0,010	0,056	0,040	0,037	0,033	0,33	0,43	0,035
0,005	<BG	<BG	0,007	<BG	<BG	0,008	<BG	<BG	0,022	0,044	<BG
<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,053	<BG	<BG	0,25

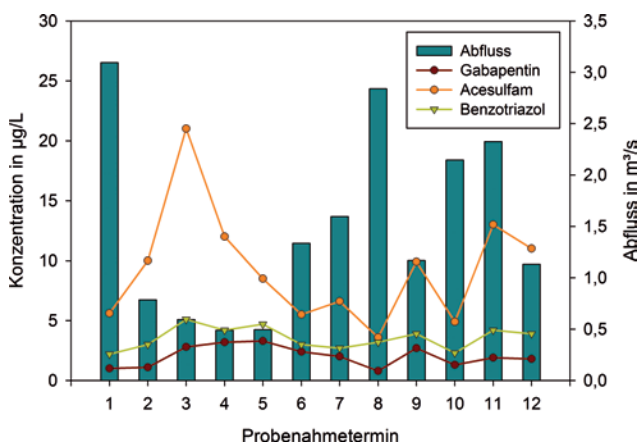


Abbildung 4.5: Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Körsh

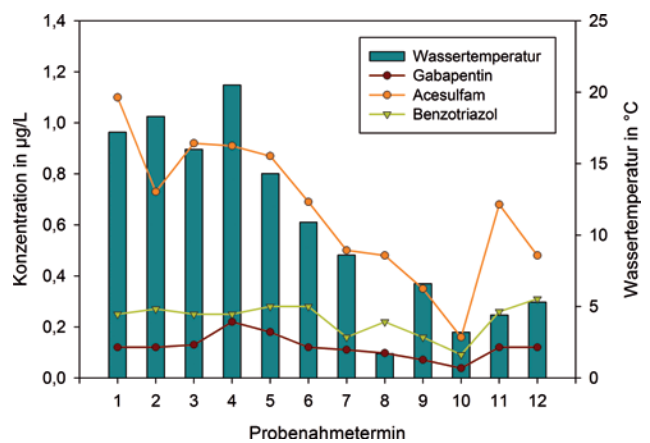


Abbildung 4.6: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Donau

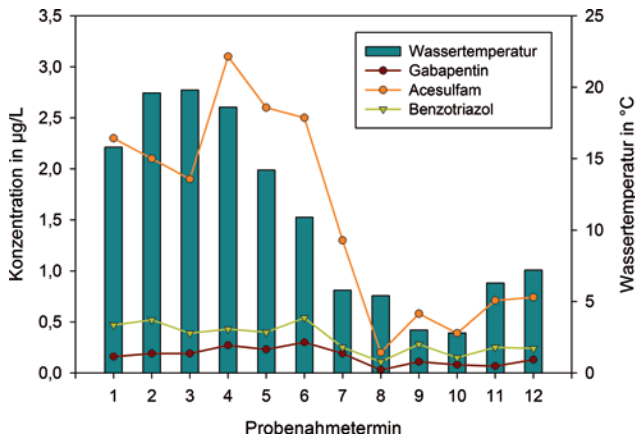


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Jagst

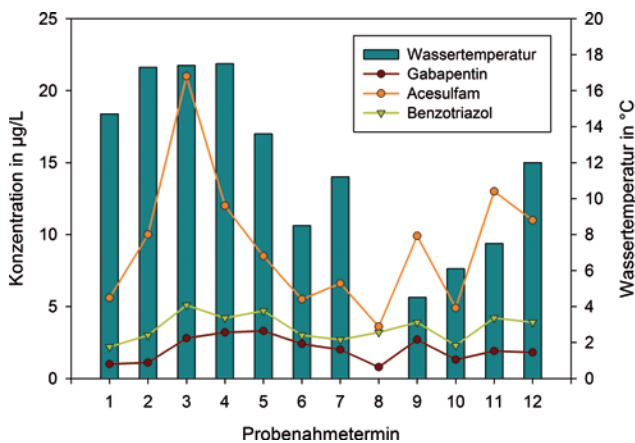


Abbildung 4.8: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Konzentration verschiedener Spurenstoffe in der Körsch

Die gemessenen Konzentrationen (siehe Tabelle 4.2) lassen sich mit den Abflüssen  $Q$  zum Zeitpunkt der Probenahme nach folgender Gleichung in Tagesfrachten (Transporte) umrechnen:

$$F_{\text{Tag}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{d}} \right] = \frac{c_{\text{Stoff}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] \cdot Q \left[ \frac{\text{L}}{\text{d}} \right]}{10^6}$$

Es wurden Tagesfrachten für alle Stoffe berechnet, für die an einer Probenahmestelle in mindestens 50% der untersuchten Proben positive Befunde nachgewiesen werden konnten. Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze wurden für die Berechnung mit der halben Bestimmungsgrenze angesetzt.

Für die Berechnung der Frachten wurde auf Abflussdaten von verschiedenen Bundes- und Landespegeln zurückgegriffen. Die Abflüsse der Bundesmessstelle Rhein (Pegel Karlsruhe-Maxau) und Neckar (Pegel Rockenau SKA, Pegel Lauffen und Pegel Besigheim SKA) stammen von der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV) und wurden durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) zur Verfügung gestellt (WSV, 2013). Die anderen Messstellen sind baden-württembergischen Landespegeln zugeordnet, deren Abflussdaten von der LUBW geliefert wurden (LUBW, 2013). Alle für die Auswertung verwendeten Abflussdaten lagen in plausibilisierter Form vor.

Ausgehend vom Mittelwert der zwölf Tagesfrachten wurden die Jahresfrachten  $F_{\text{Jahr}}$  durch Extrapolation auf einen Jahreszeitraum von 365 Tage gemäß der folgenden Gleichung berechnet.

$$F_{\text{Jahr}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{a}} \right] = \frac{\bar{F}_{\text{Tag}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{d}} \right] \cdot 365}{1000}$$

Für einige Messstellen waren zu einzelnen Probenahmeterminen aufgrund fehlender plausibler Abflussdaten keine Abflusswerte verfügbar. Daher konnten für die Messstellen YY137 und YY104 nur die Tagesfrachten von zehn Probenahmeterminen und für die Messstellen XX359 und WU901 nur elf Tagesfrachten für die Mittelwertbildung herangezogen werden. Die Ergebnisse aller Frachtberechnungen sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Eine Übersicht zur geographischen Lage der Fließgewässermessstellen bieten Tabelle 2.4 und Abbildung 2.2.

Mit den berechneten Jahresfrachten können Bilanzen für bedeutende Flussabschnitte oder Einzugsgebiete erstellt werden, wie z. B. für den Austrag aus Baden-Württemberg über den Neckar bei Mannheim. Man erkennt anhand der Daten in Tabelle 4.3, dass die jährlichen Frachten einzelner Spurenstoffe zwischen wenigen g und mehr als 10 t liegen. Die höchsten Frachten werden für abflussstarke Fließgewässer wie den Rhein erhalten, obwohl dort vergleichsweise niedrige Konzentrationen gemessen wurden. Für kleine Fließgewässer mit hohen Konzentrationen wie Kraichbach oder Leimbach hingegen sind die berechneten Jahresfrachten entsprechend der Einwohnergleichwerte (EW) im Einzugsgebiet vergleichsweise gering. So werden in der Summe aller 86 untersuchten Spurenstoffe in der



Stockacher Aach jährlich etwa 32 kg transportiert, in Fließgewässern wie dem Kraichbach oder Leimbach etwa 2000 kg, in der Donau bei Ulm etwa 10 t, im Neckar bei Kochendorf etwa 60 t und im Rhein bei Worms mehr als 500 t. Abbildung 4.9 gibt einen Überblick über die summierten Jahresfrachten der 86 Spurenstoffe in allen untersuchten 20 Fließgewässern in Baden-Württemberg, sortiert nach den Flussgebietseinheiten Donau, Neckar und Rhein.

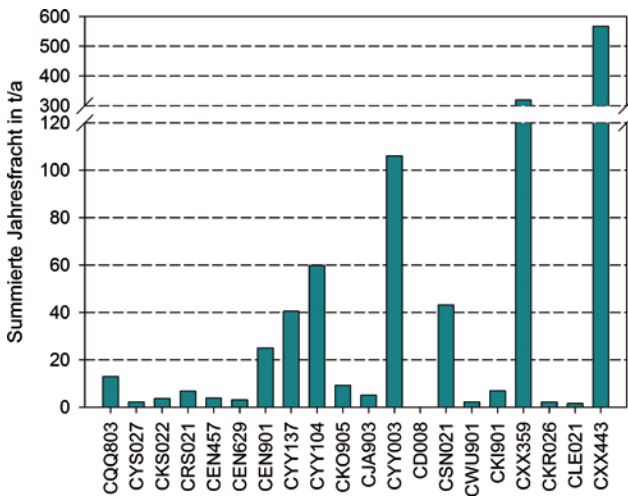


Abbildung 4.9: Summe der Jahresfrachten von 86 Spurenstoffen in Fließgewässern in Baden-Württemberg

Die Darstellungen in Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.12 zeigen exemplarisch für Donau, Jagst und Körsch, dass die Tagesfrachten (oft auch als Transporte bezeichnet) weitgehend unabhängig von der Wassertemperatur zum Zeitpunkt der Probenahme sind. Für keines der drei Fließgewässer lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Tagesfrachten für Gabapentin, Acesulfam und Benzotriazol ausmachen. Diese Aussage lässt sich auch für alle weiteren, hier nicht graphisch dargestellten Spurenstoffe und für alle weiteren Fließgewässer treffen.

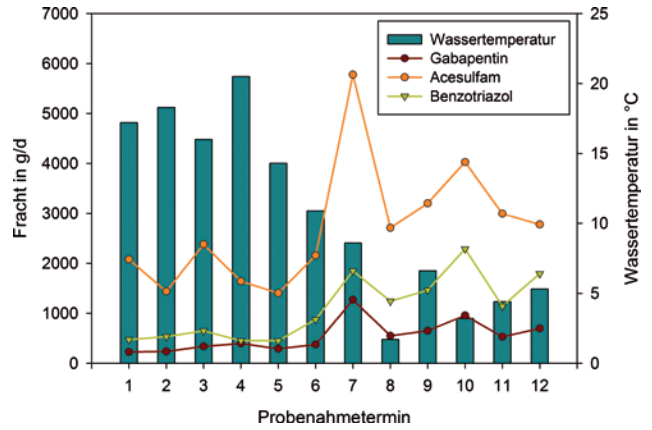


Abbildung 4.10: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Tagesfracht verschiedener Spurenstoffe in der Donau

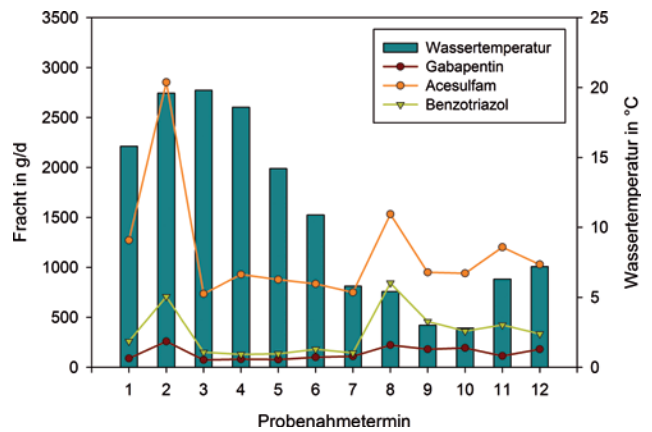


Abbildung 4.11: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Tagesfracht verschiedener Spurenstoffe in der Jagst

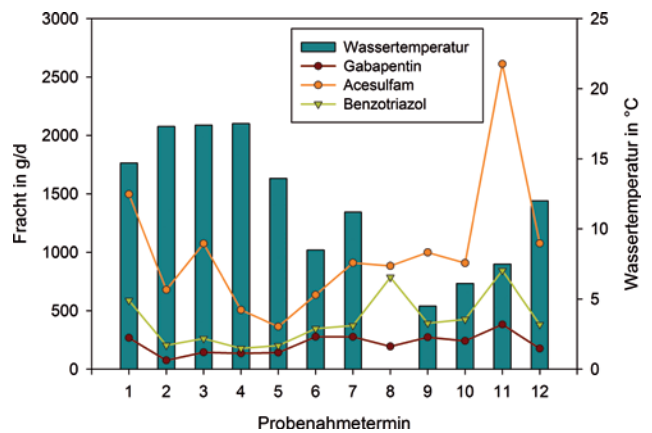


Abbildung 4.12: Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Tagesfracht verschiedener Spurenstoffe in der Körsch

Tabelle 4.3: Jahresfrachten ausgewählter Spurenstoffe in Fließgewässern in Baden-Württemberg (Angaben in kg/a)

Kurzbezeichnung Messstelle	CQQ803	CYS027	CKS022	CRS121	CEN457	CEN629	CEN901	CYY137
Carbamazepin	33	6,1	11	23	8,0	11	70	150
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	80	15	31	60	28	25	190	450
Diclofenac	61	16	29	41	19	23	140	210
Sulfamethoxazol	32	5,5	11	15	11	9,0	59	150
Acetyl-Sulfamethoxazol	n.b.	1,3	1,2	2,8	3,4	0,8	21	33
Clarithromycin	n.b.	2,6	7,8	5,9	2,3	4,4	24	43
Metoprolol	60	15	28	52	10	19	120	300
Sotalol	n.b.	1,6	4,7	6,8	2,0	3,0	21	31
Bezafibrat	n.b.	3,4	6,2	11	4,4	3,5	29	53
Lamotrigin	32	6,9	20	26	8,7	8,8	59	210
Cetirizin	n.b.	1,0	1,8	2,5	1,5	1,3	7,9	32
Gabapentin	200	39	78	180	95	63	460	1080
Ibuprofen	n.b.	n.b.	11	36	4,8	2,2	59	120
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	190	37	69	100	55	40	370	880
N-Formyl-4-aminoantipyrin	110	42	37	63	33	33	230	510
Hydrochlorothiazid	120	32	64	82	35	46	270	410
Metformin	1020	28	200	430	180	71	2050	3620
Guanylharnstoff	1600	670	820	1640	1310	930	5680	7800
Amidotrizoessäure	100	57	13	39	74	32	510	950
lomeprol	240	130	33	190	41	89	860	1740
Iopamidol	310	85	29	240	28	45	390	1510
Iopromid	64	29	5,2	17	5,5	2,6	200	310
Bisphenol A	14	2,5	2,3	7,6	2,5	1,0	29	66
Diuron	n.b.	n.b.	0,9	2,1	n.b.	0,5	9,8	23
Isoproturon	n.b.	n.b.	0,8	5,3	1,6	1,2	57	140
Carbendazim	n.b.	n.b.	1,2	2,1	1,3	0,4	9,7	29
MCCPP (Mecoprop)	n.b.	n.b.	4,2	n.b.	9,2	2,5	n.b.	n.b.
Terbutryn	n.b.	n.b.	1,2	2,1	0,9	0,6	n.b.	23
DEET	n.b.	n.b.	3,7	5,2	3,8	2,8	22	55
Triclosan	n.b.	n.b.	3,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Acesulfam	990	190	370	630	480	290	2240	4010
Cyclamat	270	4,1	21	76	25	2,8	390	750
Saccharin	180	8,4	29	78	24	6,6	230	580
Sucralose	99	19	53	57	64	39	270	480
Perfluorhexanoat	2,2	0,1	0,4	0,3	0,2	0,1	1,3	3,0
Perfluorheptanoat	n.b.	n.b.	0,2	n.b.	n.b.	0,04	n.b.	n.b.
Perfluoroctanoat	2,3	0,4	0,5	0,6	0,3	0,2	2,9	8,6
Perfluorbutanoat	6,0	0,3	0,2	0,9	0,2	0,1	1,4	3,3

CYY104	CKO905	CJA903	CYY003	CCD008	CSN021	CWU901	CKI901	CXX359	CKR026	CLE021	CXX443
200	22	11	400	n.b.	140	7,5	23	990	6,1	5,9	1110
570	64	32	1040	0,2	410	18	55	1630	17	16	2270
300	37	17	570	0,1	300	16	37	1160	15	10	1560
170	20	9,9	410	n.b.	98	6,0	20	600	5,4	4,5	810
41	6,8	n.b.	63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,8	0,3	n.b.
53	5,2	n.b.	130	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,4	2,3	n.b.
390	40	20	700	n.b.	160	6,4	24	490	20	13	1100
46	7,1	n.b.	110	n.b.	34	n.b.	9,5	n.b.	2,8	1,8	n.b.
62	n.b.	n.b.	130	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,1	2,2	n.b.
250	22	10	430	n.b.	160	7,4	32	790	5,4	5,0	1070
31	n.b.	n.b.	51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,8	0,6	n.b.
1350	95	51	2010	0,3	470	15	64	1990	42	42	3520
93	29	17	330	n.b.	59	12	23	n.b.	5,8	4,5	n.b.
1090	130	66	2020	0,3	610	47	93	2920	35	22	4580
670	78	31	1180	n.b.	360	17	54	1230	24	17	1890
570	69	32	1090	0,2	540	28	120	1190	34	24	2010
4360	810	400	8270	1,9	2120	320	600	22600	130	66	47600
11900	2490	1650	18400	2,9	6230	420	890	33600	690	490	46600
1170	69	45	2140	n.b.	550	9,5	49	1220	5,5	4,7	2290
1860	150	30	3760	0,3	1760	25	110	6280	24	13	8400
1480	140	50	2970	n.b.	1130	16	140	6320	32	27	8310
320	88	26	960	n.b.	320	n.b.	50	3730	3,7	1,6	3780
69	9,9	5,2	91	0,2	68	7,7	11	400	3,3	0,5	1080
26	n.b.	n.b.	36	n.b.	n.b.	12	n.b.	n.b.	1,0	6,6	n.b.
140	n.b.	n.b.	140	n.b.	n.b.	9,5	n.b.	n.b.	8,9	0,5	n.b.
34	n.b.	n.b.	44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1700	0,7	4,6	1920
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
27	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,9	0,3	n.b.
n.b.	n.b.	n.b.	93	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,2	0,8	n.b.
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5670	750	420	9590	2,0	3210	190	460	35300	210	120	39700
720	110	96	740	0,5	410	51	140	4360	12	11	4970
600	91	57	900	0,2	330	26	160	4310	16	17	3380
680	71	37	1390	n.b.	330	24	82	3470	22	21	5310
4,6	0,7	0,4	7,4	n.b.	n.b.	n.b.	1,6	61	0,1	0,1	64
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
8,7	1,7	0,5	14	n.b.	4,7	n.b.	0,8	80	0,2	0,1	110
6,6	1,6	0,7	22	0,05	10	0,7	n.b.	65	0,1	0,1	95

Fortsetzung Tabelle 4.3: Jahresfrachten ausgewählter Spurenstoffe in Fließgewässern in Baden-Württemberg (Angaben in kg/a)

Kurzbezeichnung Messstelle	CQQ803	CYS027	CKS022	CRS121	CEN457	CEN629	CEN901	CYY137
Perfluorpentanoat	n.b.	0,1	0,2	n.b.	0,1	0,1	0,9	2,4
Perfluoroctansulfonat	5,8	0,2	1,6	1,7	0,3	0,2	4,2	11
Perfluorbutansulfonat	n.b.	0,1	0,2	0,9	0,1	0,04	0,8	3,1
Perfluorhexansulfonat	2,4	n.b.	0,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,4
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	n.b.	n.b.	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NTA	n.b.	n.b.	61	n.b.	n.b.	14	960	1100
EDTA	3290	410	1200	1530	970	970	5890	8660
Benzotriazol	400	130	150	370	110	150	1040	2240
4-Methylbenzotriazol	140	17	42	180	44	37	400	1040
5-Methylbenzotriazol	78	19	25	71	26	14	300	330
Tris(2-chlorethyl)phosphat	n.b.	2,1	4,8	9,5	7,8	3,6	37	96
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	120	16	22	47	19	27	180	350
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	n.b.	n.b.	6,0	14	4,0	3,3	34	130
Tris(butoxyethyl)phosphat	n.b.	8,6	7,9	18	11	3,7	94	210
HHCB	57	19	30	48	13	15	160	270
AHTN	n.b.	1,4	1,4	2,4	0,5	1,0	5,8	29
TPPO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,0	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmbar

## 4.2 Vergleichende Diskussion der untersuchten Fließgewässer

Betrachtet man die Ergebnisse für die einzelnen Fließgewässer in Baden-Württemberg, so lassen sich einige Auffälligkeiten feststellen, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Die Beurteilung der Belastung mit organischen Spurenstoffen erfolgt dabei über eine relative Einordnung, die durch eine vergleichende Betrachtung der untersuchten 20 Fließgewässer vorgenommen wird. Diese Klassifizierung ist nicht zwangsläufig auf andere Fließgewässer übertragbar. Eine absolute Beurteilung der Belastung, beispielsweise anhand von ökotoxikologischen Wirkdaten oder Umweltqualitätsnormen, erfolgt an dieser Stelle nicht. Eine solche Bewertung der erhaltenen Messergebnisse wird in Kapitel 6 für ausgewählte Einzelstoffe vorgenommen.

### Donau Einzugsgebiet:

#### ■ Donau bei Ulm-Wiblingen (QQ803)

Die Donau bei Ulm-Wiblingen kann hinsichtlich der Gehalte an organischen Spurenstoffen bei der vorgenom-

menen relativen Einstufung als unterdurchschnittlich belastet angesehen werden. Im Vergleich der Ergebnisse für die einzelnen Probenahmeterminale ergibt sich eine relativ gleichmäßige Belastung mit geringen Schwankungen in den Konzentrationen, was auf die vergleichsweise hohe Wasserführung der Donau und ihren vergleichsweise geringen Abwasseranteil zurückgeführt werden kann. Das saisonale Auftreten von Isoproturon im Frühjahr und Spätherbst kann auf die landwirtschaftliche Anwendung als Wirkstoff von Pflanzenschutzmitteln zurückgeführt werden. Weitere Auffälligkeiten für einzelne Parameter lassen sich aus den Messergebnissen nicht ableiten.

### Neckar Einzugsgebiet:

#### ■ Echaz bei Kirchentellinsfurt (YS027)

Die Echaz bei Kirchentellinsfurt zeichnet sich durch eine relativ hohe Anzahl positiver Befunde bei allerdings nur mäßig hohen Konzentrationen für die nachgewiesenen Spurenstoffe aus, so dass dieses Fließgewässer als durchschnittlich belastet eingestuft werden kann. Auffällig ist

CYY104	CKO905	CJA903	CYY003	CCD008	CSN021	CWU901	CKI901	CXX359	CKR026	CLE021	CXX443
2,8	0,6	n.b.	4,5	n.b.	n.b.	n.b.	1,0	n.b.	0,1	0,1	39
18	1,5	n.b.	23	n.b.	9,7	0,9	8,4	280	0,1	0,1	310
5,1	0,6	n.b.	8,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	61	0,05	n.b.	74
n.b.	n.b.	n.b.	3,8	n.b.	n.b.	n.b.	2,8	67	n.b.	n.b.	80
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	7,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1200	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	71	51	103000
13800	1840	970	26600	n.b.	12300	320	1440	98400	420	390	182000
4070	460	130	5260	1,0	1780	67	260	8530	100	80	11700
1600	97	29	3290	0,1	520	14	60	3320	24	21	5060
460	53	23	980	0,1	440	13	46	2040	12	7,4	3390
87	15	n.b.	160	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,5	1,8	n.b.
420	91	34	890	n.b.	370	15	46	2790	15	9,0	4160
130	n.b.	n.b.	180	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,1	3,6	n.b.
280	31	n.b.	920	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8,6	3,0	n.b.
320	34	18	510	0,1	200	17	36	1490	17	9,7	1810
12	n.b.	n.b.	31	n.b.	n.b.	2,7	n.b.	n.b.	1,1	1,0	n.b.
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12800

die in der ersten Hälfte des Untersuchungszeitraums relativ gleichmäßige Belastung mit Diuron und Terbutryn, die keine saisonalen Schwankungen erkennen lassen und damit mit hoher Wahrscheinlichkeit über die Anwendung in Biozid-Produkten über kommunale Abwässer in die Echaz eingetragen werden. Isoproturon tritt im Gegensatz hierzu nur saisonal im November auf. Aus diesem Grund ist der Eintrag dieser Spurenstoffe eher auf den Einsatz in Pflanzenschutzmitteln zurückzuführen. Die Anzahl an perfluorierten Verbindungen, die – allerdings nur in geringen Konzentrationen – in der Echaz gefunden werden, ist ebenfalls vergleichsweise hoch. Dies deutet auf eine Beeinflussung durch industrielle oder gewerbliche Aktivitäten hin. Die Gehalte für den Komplexbildner EDTA sind in der Echaz mit im Mittel deutlich über 5 µg/L relativ hoch.

#### ■ Körsch bei Friedrichsmühle (KS022)

Von allen im Rahmen des Monitoringprogramms untersuchten Fließgewässern weist die Körsch bei Friedrichsmühle die höchste Anzahl an positiven Befunden auf. In

einzelnen Proben wurden 70% der analysierten Einzelstoffe nachgewiesen (siehe Tabelle 4.1). Auch die Konzentrationen der nachgewiesenen Einzelstoffe sind relativ hoch, so dass die Körsch als überdurchschnittlich belastet eingestuft werden muss. Beispielsweise treten viele der untersuchten Arzneimittelrückstände in der Körsch in Konzentrationen über 1 µg/L, wobei der Metformin-Metabolit Guanylarnstoff mit über 30 µg/L die höchsten Gehalte aufweist. Es fällt auf, dass die Gehalte an Röntgenkontrastmitteln im Vergleich zu den anderen Arzneimittelrückständen in der Körsch eher niedrig sind, was auf eine geringe Zahl an Krankenhäusern und Röntgenpraxen im Einzugsgebiet hindeutet. Auch Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffe wie Diuron, Isoproturon, Carbendazim, 2,4-D, Mecoprop, MCPA, Terbutryn, DEET und Triclosan, synthetische Süßstoffe, synthetische Komplexbildner, Benzotriazole, Trialkylphosphate, Moschusduftstoffe oder viele perfluorierte Verbindungen sind in der Körsch regelmäßig in vergleichsweise hohen Konzentrationen zu finden. So war die Körsch das einzige unter den untersuchten 20 Fließge-

wässern, in dem der Biozid-Wirkstoff Triclosan regelmäßig nachgewiesen wurde. Die Tatsache, dass die Industriechemikalie Triphenylphosphinoxid zeitweise in der Körorsch auftritt, weist ebenso wie die relativ hohen Konzentrationen an Perfluorooctansulfonat (PFOS, im Mittel über 0,040 µg/L) darauf hin, dass an der Körorsch auch eine Beeinflussung durch Abwässer aus Industriebetrieben vorliegt.

#### ■ Rems bei Remsmühle (RS121)

Die Rems bei Remsmühle ist hinsichtlich der Gehalte der meisten Spurenstoffe als durchschnittlich belastet einzustufen. Für einige Spurenstoffe wie den Süßstoff Acesulfam oder den Komplexbildner EDTA werden aber auch vergleichsweise hohe Konzentrationen von über 5 µg/L bzw. von über 10 µg/L gefunden, so dass zeitweise auch von einer überdurchschnittlichen Belastung ausgegangen werden muss. Die Gehalte an Röntgenkontrastmitteln (v. a. Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol) sind im Vergleich zu vielen anderen untersuchten Fließgewässern ebenfalls überdurchschnittlich hoch, was auf eine Beeinflussung durch Krankenhausabwässer hindeutet. Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Diuron, Isoproturon, Carbendazim und Terbutryn wurden zwischen Mai und Oktober 2012 zu allen Probenahmeterminen nachgewiesen, danach nur noch vereinzelt. Diese Auffälligkeit weist darauf hin, dass der Eintrag dieser Spurenstoffe nicht ausschließlich auf eine landwirtschaftliche Anwendung in Pflanzenschutzmitteln, sondern auch auf den Einsatz der Wirkstoffe in Bioziden zurückzuführen ist.

#### ■ Würm bei Würm (EN457)

Die Würm bei Würm zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Anzahl an positiven Befunden aus, so dass dieses Fließgewässer nach den vorliegenden Ergebnissen als überdurchschnittlich belastet eingestuft werden muss. Im Mittel wurden über 60% der untersuchten Spurenstoffe nachgewiesen (siehe Tabelle 4.1). Auffällig ist die hohe Anzahl an Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffen, die in der Würm nachgewiesen werden konnten (Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Mecoprop, MCPA, Terbutryn, DEET und Triclosan), auch wenn die Konzentrationen der einzelnen Wirkstoffe in der Regel unter 0,1 µg/L lagen. Typische Marker für den Einfluss von Siedlungsabwässern wie der Süßstoff Acesulfam oder der Komplexbildner EDTA wurden in der Würm ebenfalls zu einzelnen Termin

in auffällig hohen Konzentrationen nachgewiesen. Positive Befunde für Triphenylphosphinoxid weisen darüber hinaus ebenso wie die hohe Anzahl verschiedener perfluorierter Verbindungen oder die vergleichsweise hohen Konzentrationen an Bisphenol A und einige Trialkylphosphate auf eine Beeinflussung der Würm durch Abwässer aus Industriebetrieben hin.

#### ■ Glems bei Unterriexingen (EN629)

Auch die Glems bei Unterriexingen muss nach den vorliegenden Ergebnissen als überdurchschnittlich belastet eingestuft werden. Zum einen ist die Zahl der nachgewiesenen Spurenstoffe vergleichsweise hoch, zum anderen treten einige Stoffe in sehr hohen Konzentrationen, die weit über den Gehalten liegen, die in vielen anderen Fließgewässern gefunden werden, auf. Für einzelne Stoffe liegen die Konzentrationen in der Glems sogar deutlich über den Werten in der Körorsch. Beispiele sind das Antiepileptikum Gabapentin (über 5 µg/L), der Metabolit Guanlylharnstoff (bis zu 92 µg/L), das Röntgenkontrastmittel Iomeprol (ein Einzelwert von 17 µg/L), der synthetische Süßstoff Acesulfam (bis zu 24 µg/L), der synthetische Komplexbildner EDTA (über 100 µg/L), das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol (bis zu 10 µg/L) und das chlorierte Flammschutzmittel Tris(2-chlorpropyl)phosphat (im Mittel über 1 µg/L, maximale Konzentration 4,8 µg/L). Zahlreiche Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffe (Diuron, Isoproturon, Carbendazim, 2,4-D, Mecoprop, MCPA, Terbutryn, DEET und Triclosan) wurden in der Glems ebenfalls regelmäßig und in vergleichsweise hohen Konzentrationen gefunden.

#### ■ Enz bei Besigheim (EN901)

Die Enz bei Besigheim zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Anzahl an positiven Befunden aus. Teilweise wurden über 60% der analysierten Stoffe nachgewiesen (siehe Tabelle 4.1). Allerdings sind die Konzentrationen der meisten nachgewiesenen Spurenstoffe eher gering, so dass die Enz als durchschnittlich belastetes Fließgewässer eingestuft werden kann. Auffällig sind die teilweise relativ hohen Gehalte an Röntgenkontrastmitteln (Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol), die auf eine Beeinflussung durch Krankenhausabwässer hindeuten. Weitere Auffälligkeiten für einzelne Stoffe lassen sich aus den vorliegenden Messergebnissen nicht erkennen.

■ **Neckar bei Besigheim (YY137), Kochendorf (YY104) und Mannheim (YY003)**

Der Neckar wurde an insgesamt drei Stellen beprobt, die nach den vorliegenden Analysenergebnissen als durchschnittlich belastet eingestuft werden können. Die drei Probenahmestellen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Belastung nur wenig und Schwerpunkte für den Eintrag von organischen Spurenstoffen in den Neckar lassen sich aus einem Vergleich der drei Stellen ebenfalls nicht erkennen. Auffällig ist, wie bei einigen anderen untersuchten Fließgewässern, die relativ gleichmäßige Belastung mit den Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffen Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Mecoprop und Terbutryn. Bei Isoproturon kommt es zusätzlich zu einem kurzzeitigen Anstieg der Konzentration im Spätherbst.

■ **Kocher bei Kochendorf (KO905)**

Die Kocher bei Kochendorf kann sowohl aufgrund der Zahl an positiven Befunden als auch aufgrund der gefundenen Konzentrationen als durchschnittlich belastet eingestuft werden. Befunde an Diuron im Sommer und an Isoproturon im November und Dezember weisen auf eine Beeinflussung der Kocher durch landwirtschaftliche Aktivitäten hin. Besondere Auffälligkeiten lassen sich anhand der Messergebnisse nicht erkennen.

■ **Jagst bei Jagstfeld (JA903)**

In der Jagst bei Jagstfeld liegt der Anteil positiver Befunde mit ca. 45% vergleichsweise niedrig. Die Konzentrationen der nachgewiesenen Spurenstoffe sind dagegen durchschnittlich hoch, so dass insgesamt eine Einstufung der Jagst als durchschnittlich belastet vorgenommen werden kann. Saisonal auftretende Befunde an verschiedenen Wirkstoffen von Pflanzenschutzmitteln (Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Mecoprop, Bentazon) weisen auf eine Beeinflussung der Jagst durch landwirtschaftliche Aktivitäten hin. Auffälligkeiten für einzelne Parameter lassen sich aus den vorliegenden Messergebnissen nicht erkennen.

**Bodensee Einzugsgebiet:**

■ **Stockacher Aach bei Wahlwies (CD008)**

Die Stockacher Aach bei Wahlwies ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse als unterdurchschnittlich belastet einzustufen. Dies zeigt sich bereits an dem nur etwas über 25% liegenden Anteil positiver Befunde (siehe Tabelle 4.1).

Auch die Konzentrationen der nachgewiesenen Spurenstoffe liegen in der Regel deutlich unter dem Durchschnitt der anderen Fließgewässer. Auffällige Einzelbefunde lassen sich nicht feststellen. Das saisonale Auftreten von Isoproturon im November deutet auf eine Beeinflussung durch landwirtschaftliche Aktivitäten hin.

■ **Schussen bei Gerbertshaus (SN021)**

Die Schussen bei Gerbertshaus kann anhand der vorliegenden Analysenergebnisse ebenfalls als unterdurchschnittlich belastet eingestuft werden. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe wie Diuron, Carbendazim oder Mecoprop treten aufgrund ihrer saisonalen Anwendung vereinzelt auf, was die relativ großen Variationen bei der Anzahl positiver Befunde (siehe Tabelle 4.1) erklärt. Auffällig sind die stark variierenden und teilweise relativ hohen Gehalte an Röntgenkontrastmitteln (v. a. Iomeprol und Iopamidol), die auf eine Beeinflussung durch Krankenhausabwässer hindeuten. Insgesamt sind die Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe in der Schussen an der untersuchten Messstelle als vergleichsweise gering einzuordnen.

**Rhein Einzugsgebiet:**

■ **Wutach an der Mündung (WU901)**

An der Einmündung der Wutach in den Rhein lassen sich nur vergleichsweise wenige Spurenstoffe in relativ geringen Konzentrationen nachweisen, so dass die Wutach ebenfalls als unterdurchschnittlich belastetes Fließgewässer eingestuft werden kann. In den Herbstmonaten lässt sich für die Wutach ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen an Isoproturon und Diuron feststellen, was auf die Anwendung dieser Wirkstoffe als Herbizide zurückgeführt werden kann. Weitere Auffälligkeiten für einzelne Parameter lassen sich aus den vorliegenden Messergebnissen nicht erkennen.

■ **Kinzig bei Kehl (KI901)**

Die Kinzig bei Kehl weist eine relativ geringe Anzahl an positiven Befunden auf. Zudem treten die nachgewiesenen Spurenstoffe in der Regel nur in geringen Konzentrationen auf, so dass die Kinzig als unterdurchschnittlich belastet eingestuft werden kann. Der Nachweis von Spuren an Isoproturon im Spätherbst deutet auf einen geringen Einfluss landwirtschaftlicher Aktivitäten auf die Wasserbeschaffenheit der Kinzig hin. Weitere Auffälligkeiten lassen sich aus den vorliegenden Messergebnissen nicht ableiten.

#### ■ Rhein bei Karlsruhe (XX359) und bei Worms (XX443)

Der Rhein wurde an zwei Stellen beprobt. Sowohl bei Karlsruhe als auch bei Worms kann der Rhein aufgrund der geringen Anzahl an positiven Befunden und der vergleichsweise niedrigen Konzentrationen als unterdurchschnittlich belastet eingestuft werden, was sich vor allem durch seine hohe Wasserführung im Vergleich zu den anderen untersuchten Fließgewässern erklären lässt. Für die meisten Parameter sind die Konzentrationen in Worms im Mittel etwas höher als in Karlsruhe, allerdings lässt sich für einige Stoffe auch ein umgekehrtes Verhalten beobachten. Bemerkenswert sind die positiven Befunde an Triphenylphosphinoxid (TPPO) an beiden Probenahmestellen, da TPPO in anderen Fließgewässern mit Ausnahme der Würm und der Körorsch nicht auftritt. Während TPPO an der Messstelle Karlsruhe nur zeitweise auftritt, wurde die Verbindung in Worms über den gesamten Untersuchungszeitraum in Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,6 µg/L nachgewiesen. Auffälligkeiten für weitere Spurenstoffe lassen sich aus den vorliegenden Messergebnissen für den Rhein nicht ableiten.

#### ■ Kraichbach bei Ketsch (KR026)

Der Kraichbach bei Ketsch zeichnet sich durch eine relativ hohe Anzahl an positiven Befunden aus. Zudem liegen die Konzentrationen für einige Spurenstoffe über den Werten, die in vielen anderen Fließgewässern gemessen werden, so dass der Kraichbach anhand der vorliegenden Messergebnisse als überdurchschnittlich belastet eingestuft werden muss. So betragen beispielsweise die mittleren Konzentrationen im Untersuchungszeitraum über 16 µg/L für Guanylarnstoff und annähernd 7 µg/L für Acesulfam. Auffällig sind auch die durchgängig relativ hohen Gehalte an Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffen (Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Mecoprop, MCPA, Terbutryn, DEET, Triclosan) und an perfluorierten Verbindungen. Auch die mittlere Konzentration des Komplexbildners EDTA ist mit über 10 µg/L im Kraichbach überdurchschnittlich hoch.

#### ■ Leimbach bei Brühl (LE021)

Der Leimbach bei Brühl zeichnet sich ebenfalls dadurch aus, dass eine vergleichsweise hohe Zahl an Spurenstoffen nachgewiesen werden konnte (im Mittel wurden über 60% der analysierten Substanzen gefunden, siehe Tabelle 4.1) und die Konzentrationen vieler Stoffe sehr hoch waren. Aus diesen Gründen muss der Leimbach bei

Brühl als überdurchschnittlich belastet eingestuft werden. Beispiele für Spurenstoffe, die in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden, sind das Antiepileptikum Gabapentin (im Mittel über 2 µg/L), der Metformin-Metabolit Guanylarnstoff (im Mittel über 27 µg/L, maximale Konzentration über 50 µg/L), die synthetischen Süßstoffe Acesulfam (maximale Konzentration über 15 µg/L) und Sucralose (im Mittel über 1 µg/L), der synthetische Komplexbildner EDTA (im Mittel über 20 µg/L) und das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol (im Mittel über 4 µg/L, maximale Konzentration 10 µg/L). Auch die Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffe Diuron (im Mittel 0,4 µg/L, maximale Konzentration über 1 µg/L) und Carbendazim (im Mittel 0,26 µg/L) und das Insektenrepellent DEET (im Mittel über 0,05 µg/L) zeigen im Leimbach auffällig hohe Gehalte.

#### Zusammenfassende Betrachtung

Zusammenfassend lassen sich anhand der im Rahmen des Untersuchungsprogramms erhaltenen Messergebnisse die untersuchten Fließgewässer bzw. Messstellen relativ zueinander hinsichtlich ihrer Belastung mit Spurenstoffen in verschiedene Klassen einteilen. Als Kriterium für diese relative Einteilung wurden die Anzahl an positiven Befunden und die Konzentration der Spurenstoffe im Vergleich der 20 untersuchten Messstellen herangezogen. Eine absolute Beurteilung der Belastung anhand von Umweltqualitätsnormen erfolgt in Kapitel 6.

Alle als überdurchschnittlich belastet eingestuften Fließgewässer zeichnen sich durch eine geringe mittlere Wasserführung und einen hohen Abwasseranteil aus. Unter den unterdurchschnittlich belasteten Fließgewässern finden sich dagegen sowohl kleinere Flüsse als auch größere Ströme wie die Donau oder der Rhein. Allen gemeinsam ist der vergleichsweise geringe Anteil an Abwasser. Als Indikatoren für den Abwasseranteil eines Gewässers lassen sich beispielsweise die Konzentrationen von Acesulfam, einem synthetischen Süßstoff, oder Guanylarnstoff, dem Metaboliten des Antidiabetikums Metformin, heranziehen. Beide Spurenstoffe kommen in abwasserbeeinflussten Fließgewässern in vergleichsweise hohen Konzentrationen vor und ihr Auftreten ist in der Regel nicht durch lokale oder regionale Besonderheiten, sondern allein durch den Abwasseranteil eines Gewässers bestimmt. Darüber hinaus unterliegen sie in der aquatischen Umwelt in der Regel



Tabelle 4.4: Konzentrationsbereiche für die Einstufung von Fließgewässern hinsichtlich der Belastung mit organischen Spurenstoffen

Belastung	Konzentration an Acesulfam (µg/L)	Konzentration an Guanylarnstoff (µg/L)	Abwasseranteil (%)
Unterdurchschnittlich	< 2	< 3	< 10
Durchschnittlich	2 – 5	3 – 14	10 – 25
Überdurchschnittlich	> 5	> 14	> 25

keinen biotischen oder abiotischen Umwandlungsprozessen, so dass sie sich sehr gut als Indikatoren für häusliches Abwasser eignen.

Tabelle 4.4 enthält neben den Konzentrationsbereichen für die Einstufung von Fließgewässern anhand der Belastung mit organischen Spurenstoffen auch Angaben zum Abwasseranteil des Fließgewässers. Für die Ableitung des Zusammenhangs zwischen den Konzentrationen an Acesulfam oder Guanylarnstoff und dem Abwasseranteil wurden die in Abbildung 4.1 graphisch dargestellten Abhängigkeiten verwendet. Steht der Abwasseranteil eines Gewässers nicht zur Verfügung, so lässt er sich anhand der Angaben in Tabelle 4.4 über die Belastung mit Acesulfam oder Guanylarnstoff abschätzen.

Die angegebenen Konzentrationsbereiche ermöglichen es, ein Fließgewässer anhand weniger einzelner Messdaten hinsichtlich seiner allgemeinen Belastung mit organischen Spurenstoffen zu charakterisieren. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Eintrag der Spurenstoffe überwiegend über Einleitungen von Siedlungsabwässern aus kommunalen Kläranlagen erfolgt. Einträge aus anderen Quellen werden bei dieser vereinfachten Betrachtung ebenso wenig berücksichtigt wie lokale Besonderheiten. Es muss auch darauf hingewiesen werden, dass die vorgenommene Einstufung der Belastung von Fließgewässern auf Konzentrationen beruht, da für die Beurteilung der Wirkungen eines Stoffes auf Mensch oder Tier seine Konzentration von Bedeutung ist. Die Fließgewässer wurden daher nach oben genannten Kriterien wie folgt eingeteilt.

**Unterdurchschnittlich belastet:**

- Stockacher Aach bei Wahlwies (CD008)
- Schussen bei Gerbertshaus (SN021)
- Donau bei Ulm-Wiblingen (QQ803)
- Rhein bei Karlsruhe (XX359)
- Rhein bei Worms (XX443)
- Wutach an der Mündung (WU901)
- Kinzig bei Kehl (KI901)

**Durchschnittlich belastet:**

- Rems bei Remsmühle (RS121)
- Echaz bei Kirchentellinsfurt (YS027)
- Neckar bei Besigheim (YY137)
- Neckar bei Kochendorf (YY104)
- Neckar bei Mannheim (YY003)
- Jagst bei Jagstfeld (JA903)
- Kocher bei Kochendorf (KO905)
- Enz bei Besigheim (EN901)

**Überdurchschnittlich belastet:**

- Würm bei Würm (EN457)
- Kraichbach bei Ketsch (KR026)
- Leimbach bei Brühl (LE021)
- Körsch bei Friedrichsmühle (KS022)
- Glems bei Unterriexingen (EN629)

### 4.3 Vergleich mit Daten aus anderen Messprogrammen

Daten zum Vorkommen von organischen Spurenstoffen in Oberflächengewässern werden im Rahmen verschiedener Messprogramme erhoben, wobei in Baden-Württemberg häufig nur die größeren Fließgewässer Rhein, Donau und Neckar sowie die Korsch als sogenannten „worst case“ betrachtet werden. Beispielsweise werden im Oberflächenwasserüberwachungsprogramm der LUBW in Baden-Württemberg die Konzentrationen der iodierten Röntgenkontrastmittel an den Messstellen Rhein bei Karlsruhe, Donau bei Ulm-Wiblingen, Neckar bei Mannheim und Korsch bei Friedrichsmühle bestimmt. Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.16 zeigen einen Vergleich der Konzentrationen an Amidotrizoesäure und Iopromid in der Donau sowie an Amidotrizoesäure und Iopamidol in der Korsch. Die Konzentrationen wurden in unterschiedlichen Stichproben, die am selben Tag entnommen worden sind, gemessen. Die Messungen erfolgten im Rahmen des laufenden Forschungsprojekts und des Oberflächenwasserüberwachungsprogramms (OWÜP) der LUBW im selben Labor, allerdings mit unterschiedlichen Analyseverfahren. Die dargestellten Röntgenkontrastmittel und Fließgewässer decken unterschiedliche Konzentrationsbereiche ab und stehen damit beispielhaft für andere Spurenstoffe. Die Abbildungen belegen eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Konzentrationen.

Eine Plausibilisierung der Messergebnisse kann auch über eine Betrachtung der Frachten erfolgen. Für die Röntgenkontrastmittel liegen aus dem Oberflächenwasserüberwachungsprogramm der LUBW Konzentrationen für den

Rhein bei Karlsruhe und den Neckar bei Mannheim vor. Gleichzeitig sind Abflusswerte zum Zeitpunkt der Probenahme verfügbar. Daher lassen sich aus den Einzeldaten

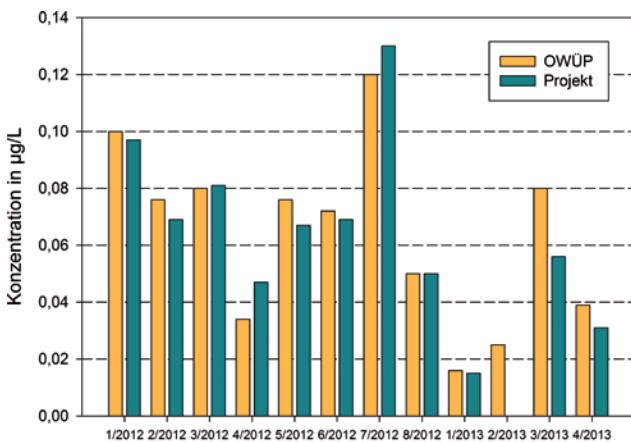


Abbildung 4.13: Vergleich der gemessenen Konzentrationen an Amidotrizoesäure in der Donau

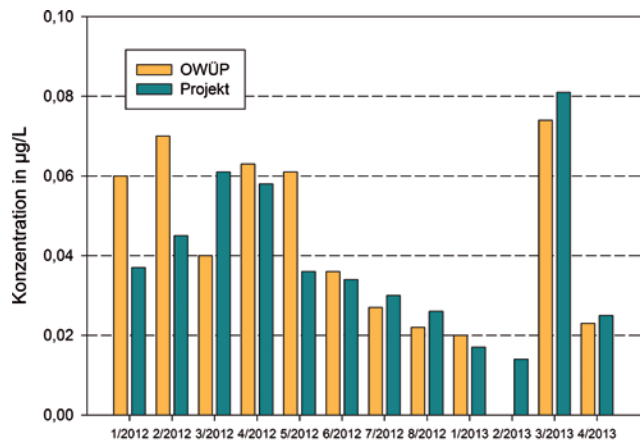


Abbildung 4.14: Vergleich der gemessenen Konzentrationen an Iopromid in der Donau

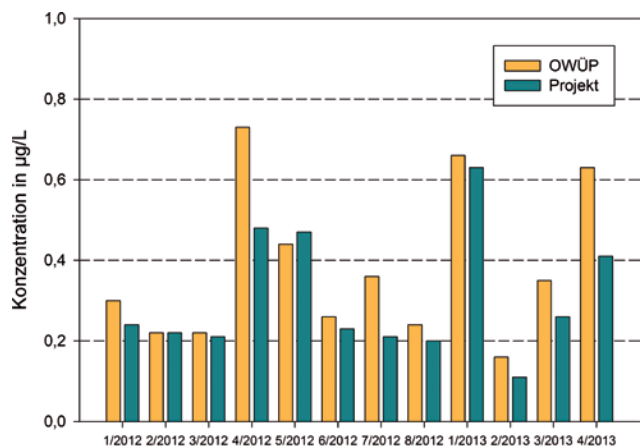


Abbildung 4.15: Vergleich der gemessenen Konzentrationen an Amidotrizoesäure in der Korsch

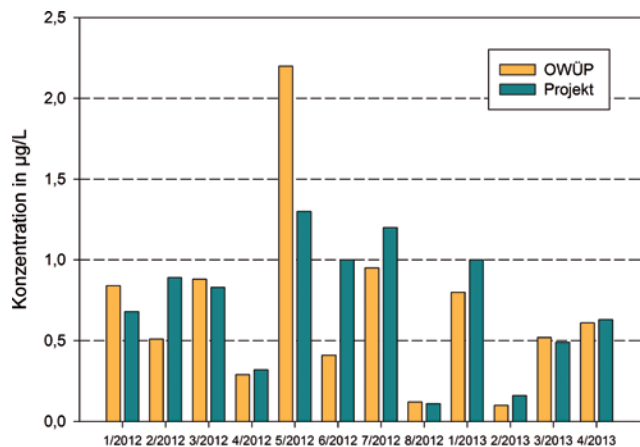


Abbildung 4.16: Vergleich der gemessenen Konzentrationen an Iopamidol in der Korsch

Tabelle 4.5: Vergleich der Jahresfrachten – berechnet aus den Daten aus diesem Projekt und den Daten aus dem Oberflächenwasserüberwachungsprogramm der LUBW

Fracht in kg/a	Rhein bei Karlsruhe		Neckar bei Mannheim	
	OWÜP	Projekt	OWÜP	Projekt
Amidotrizoesäure	1.390	1.220	1.770	1.480
lomeprol	6.370	6.280	2.920	2.800
lopamidol	5.520	6.320	1.260	1.790
lopromid	3.750	3.730	640	770

Tabelle 4.6: Gegenüberstellung der maximalen Konzentrationen an Arzneimittelrückständen aus der UBA-Studie und Maximalkonzentrationen aus diesem Projekt

Konzentrationen in µg/L	Kläranlagenablauf		Oberflächenwasser	
	UBA-Studie	Projekt	UBA-Studie	Projekt
Carbamazepin	> 1	1,4	> 1 (6,1)	0,84
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin	> 1	3,2	> 1	1,7
Diclofenac	> 1	2,8	> 1 (3,1)	1,6
Sulfamethoxazol	> 1	1,2	> 1 (1,1)	0,76
Acetyl-Sulfamethoxazol	> 0,1	0,93	> 0,1	0,086
Clarithromycin	> 1	0,76	> 0,1 (0,98)	0,38
Metoprolol	> 1	3,5	> 1 (2,5)	1,3
Sotalol	> 1	0,52	> 1 (1,3)	0,20
Bezafibrat	> 1	1,8	> 1 (5,0)	0,27
Ibuprofen	> 1	1,6	> 1 (2,4)	0,34
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	> 1	8,2	> 1	3,1
Amidotrizoesäure	> 1	25	> 1	2,7
lomeprol	> 1	12	> 1	17
lopamidol	> 1	7,6	> 1	3,8
lopromid	>1	1,1	> 1 (30)	1,0

Tagesfrachten und hieraus wiederum mittlere Jahresfrachten errechnen, die dann mit den Ergebnissen, die im vorliegenden Projekt erhalten wurden, verglichen werden können. Ein solcher Vergleich ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Unplausible Daten (z.B. stark erhöhte Frachten durch Messung vergleichsweise hoher Konzentrationen bei gleichzeitig stark erhöhten Abflusswerten) wurden bei der Mitteilung der Werte nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Frachten erfolgte jeweils für den Zeitraum April 2012 bis April 2013.

Man sieht eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Frachten für beide betrachteten Oberflächengewässer

- den Rhein bei Karlsruhe und den Neckar bei Mannheim. Dies ist eine weitere Bestätigung für die Plausibilität der erhaltenen Messergebnisse.

Eine umfassende Zusammenstellung der Befundlage für Arzneimittelrückstände in Deutschland findet sich in der vom Umweltbundesamt beauftragten und finanzierten Studie „Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln“ (Bergmann, Fohrmann und Weber, 2011). In dieser Studie werden zahlreiche Arzneimittelwirkstoffe entsprechend ihren Umweltkonzentrationen in Deutschland in Klassen eingeteilt und priorisiert. Grundlage der Klassifizierung sind die

gemessenen Maximalkonzentrationen, die allerdings nur in wenigen Fällen explizit aufgeführt werden. Zumeist finden sich in dem Bericht nur Angaben zu dem Bereich, in dem die maximale Konzentration liegt. Diese maximalen Konzentrationen liegen zum Teil deutlich über den üblichen Kläranlagenablaufwerten oder den in Oberflächenwasser im Mittel anzutreffenden Konzentrationen. Tabelle 4.6 stellt die Angaben aus dem UBA-Bericht zu den maximalen Konzentrationen von Arzneimittelrückständen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern den in diesem Projekt in Baden-Württemberg gemessenen maximalen Konzentrationen gegenüber.

Die Daten zeigen, dass die in Baden-Württemberg im Ablauf kommunaler Kläranlagen und in Fließgewässern gemessenen Konzentrationen an Arzneimittelrückständen in der gleichen Größenordnung liegen wie die Gehalte, die man in anderen Kläranlagen und Oberflächengewässern in Deutschland findet. Auffällig ist, dass sich in der sehr umfassenden Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes keine Daten zu Stoffen wie Metformin, Guanylharnstoff, Gabapentin oder Hydrochlorothiazid finden, die nach den Ergebnissen des vorliegenden Messprogramms regelmäßig und in vergleichsweise hohen Konzentrationen auftreten.

# 5 Abgleich der Messergebnisse mit Stoffflussmodellierungen

In dem im Auftrag der LUBW im Jahr 2012 von Eawag erstellten Fachbericht „Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser – Situationsanalyse und Stoffflussmodellierung für Baden-Württemberg“ wurden Stoffflussmodellierungen vorgenommen, um für ausgewählte Spurenstoffe die Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen und in Fließgewässern vorhersagen zu können (Götz et al., 2012). Aus den berechneten Konzentrationen bei verschiedenen Abflussverhältnissen und durch einen Vergleich mit ökotoxikologisch abgeleiteten Qualitätskriterien wurde eine Beurteilung der Gewässerbelastung vorgenommen und eine Risikoanalyse durchgeführt. Als Modellsubstanzen wurden in der Studie Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Sotalol, Acesulfam, Sucralose und Benzotriazol ausgewählt. Als Eingangsdaten für die Modellierung dienten Verbrauchszahlen, Metabolisierungsraten im menschlichen Körper (nur für Arzneimittelwirkstoffe) und Eliminationsraten in Kläranlagen. Aus diesen Daten, die jeweils der Literatur entnommen worden waren, wurden einwohnerspezifische Stoffflüsse berechnet, aus denen Konzentrationen und Frachten im Ablauf der Kläranlage abgeleitet wurden. Zur Berechnung der Gewässerbelastung wurden die Stoffeinträge aus den Kläranlagen entlang der Fließstrecke aufsummiert. Um die Situation in den Fließgewässern in Baden-Württemberg besser beschreiben zu können, wurde auch die Vorbelastung der Gewässer durch Oberlieger berücksichtigt.

Bei der Stoffflussmodellierung wurden auch Abschätzungen zu Kläranlagen und Fließgewässern in Baden-Württemberg gemacht, die im Rahmen des laufenden Projekts untersucht wurden. In den folgenden Abbildungen sind für ausgewählte Spurenstoffe die Messwerte aus dem laufenden Projekt den durch die Stoffflussmodellierung vorhergesagten Konzentrationen gegenübergestellt. Beispielsweise macht die Stoffflussmodellierung Vorhersagen für den Neckar unterhalb der Kläranlage Heilbronn. Diesen berechneten Werten für Normalwetterabfluss und Niedrigwasserabfluss sind in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 die mittleren bzw. maximalen Konzentrationen im Neckar an der Messstelle Kochendorf gegenübergestellt. Vergleichbare Gegenüberstellungen finden sich in Abbildung

5.3 und Abbildung 5.4 für die Glems bei Unterriexingen sowie in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 für die Echaz bei Kirchentellinsfurt. Obwohl der Ort der Vorhersage in allen Fällen nicht exakt mit der Lage der Stelle, für welche die Messdaten vorliegen, übereinstimmt, zeigt sich, dass die Modellierung die Konzentrationen im Gewässer in ihrer Größenordnung meist gut voraussagt, dass aber im Detail Abweichungen auftreten. In der Regel stimmen die model-

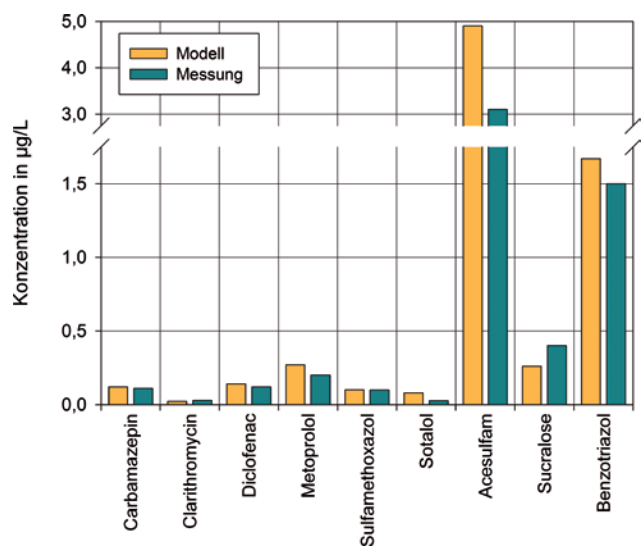


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Abfluss (MQ) und gemessener mittlerer Konzentration im Neckar bei Kochendorf

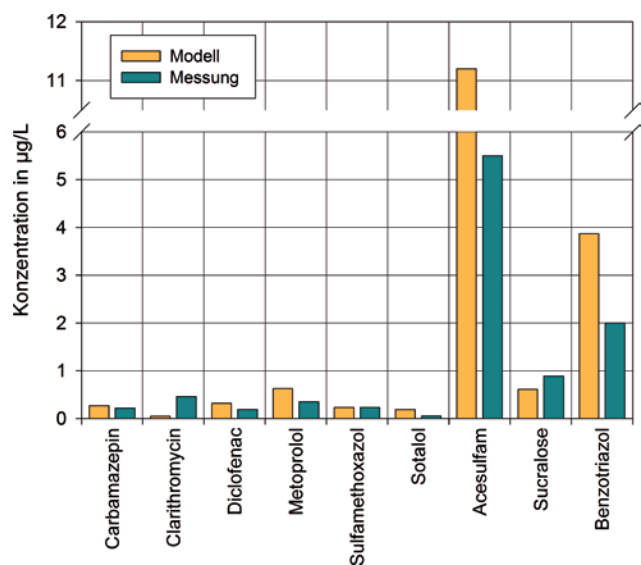


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Niedrigwasserabfluss (MNO) und gemessener maximaler Konzentration im Neckar bei Kochendorf

lierten Konzentrationen mit den gemessenen Konzentrationen überein. Größere Abweichungen treten für Acesulfam und teilweise für Benzotriazol auf. Beide Spurenstoffe werden vom Modell weitestgehend überschätzt. Die Konzentrationen für Sucralose werden hingegen zumeist leicht unterschätzt. Eine geringe Überschätzung des Modells kann bei Metoprolol festgestellt werden.

Die beobachteten Abweichungen zwischen den Vorhersagen des Stoffflussmodells und den gemessenen Werten können mehrere Ursachen haben. Unter Umständen sind

ungenauere Eingangsdaten bei der Modellierung, wie zum Beispiel Verbrauchsdaten, für die Differenz verantwortlich. Des Weiteren können unsichere Eliminationsraten Grund für diese Unterschiede zwischen Modellierung und gemessenen Konzentrationen sein.

In Tabelle 5.1 sind die Eliminationsraten, die für die Modellierung angenommen wurden, und die Mittelwerte der im aktuellen Projekt gemessenen Werte aus Tabelle 3.4 gegenübergestellt. Die Daten zeigen, dass die der Modellierung zugrunde liegenden Eliminationsraten gut mit den gemessenen

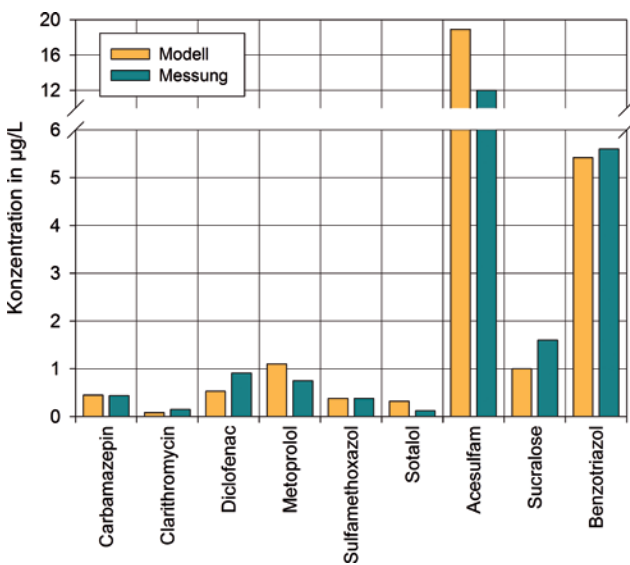


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Abfluss (MQ) und gemessener mittlerer Konzentration in der Gloms bei Unterriexingen

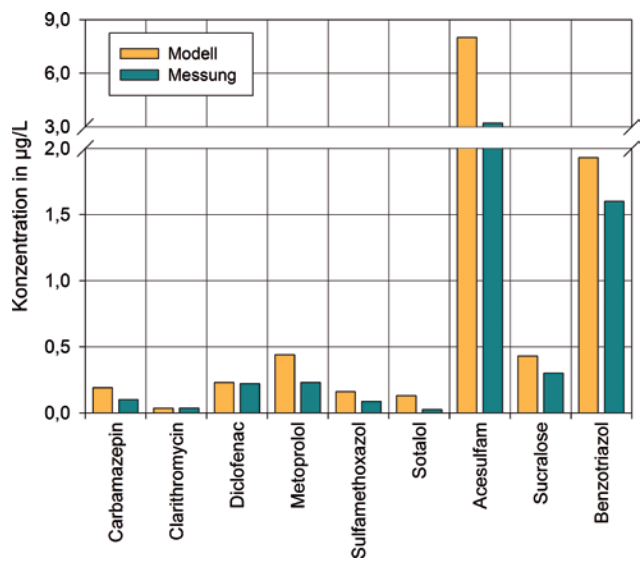


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Abfluss (MQ) und gemessener mittlerer Konzentration in der Echaz bei Kirchentellinsfurt

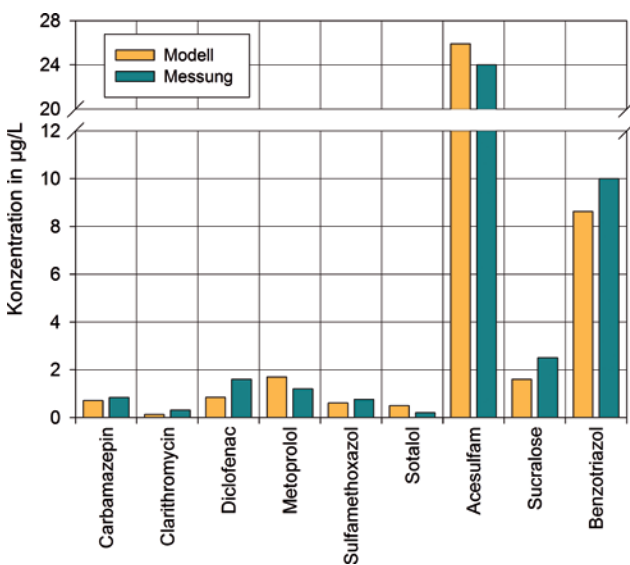


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Niedrigwasserabfluss (MNQ) und gemessener maximaler Konzentration in der Gloms bei Unterriexingen

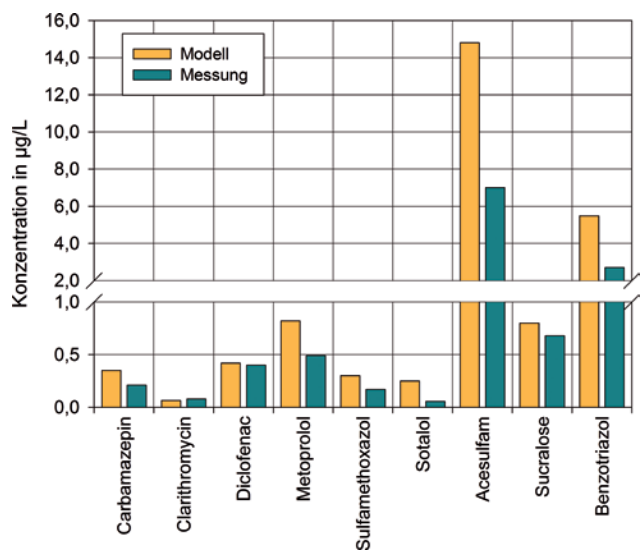


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen modellierter Konzentration bei mittlerem Niedrigwasserabfluss (MNQ) und gemessener maximaler Konzentration in der Echaz bei Kirchentellinsfurt

Tabelle 5.1: Vergleich der Eliminationsraten für die Stoffflussmodellierung und mittlere gemessene Entfernungsleistung von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg

	Eliminationsrate (%)	
	Annahme Modellierung	gemessen
Carbamazepin	11	7,3
Clarithromycin	22	16
Diclofenac	34	32
Metoprolol	40	27
Sulfamethoxazol	57	42
Sotalol	27	16
Acesulfam	10	30
Sucralose	10	19
Benzotriazol	30	36

senen Werten übereinstimmen. Die geringen Unterschiede sind bei weitem nicht ausreichend, um die Abweichungen zwischen vorhergesagten und gemessenen Konzentrationen im Kläranlagenablauf zu erklären.

Aktuelle Verbrauchsdaten für Arzneimittelwirkstoffe oder andere industriell hergestellte Stoffe sind nur schwer zu erhalten. Zur Plausibilisierung der Daten aus der Stoffflussmodellierung und um die Basis der Eingangsdaten von den wenigen in der Modellierungsstudie ausgewählten Substanzen auf weitere, im Rahmen des vorliegenden Projekts untersuchte Spurenstoffe auszuweiten, wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen sind für Arzneimittelwirkstoffe über IMS Health, ein US-amerikanisches Marktforschungsinstitut, Daten kostenpflichtig zugänglich. In der vom Umweltbundesamt (UBA) beauftragten und finanzierten Studie „Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln“ sind Daten des IMS Health für das Jahr 2009 zusammengestellt (Bergmann, Fohrmann und Weber, 2011). Alternativ kann eine Abschätzung der Verbrauchsmengen anhand der Verschreibungszahlen und der mittleren Tagesdosen vorgenommen werden. Die aktuellen jährlichen Verschreibungsmengen sind aus dem Arzneiverordnungsreport für viele Wirkstoffe frei verfügbar (Schwabe und Paffrath, 2012). Allerdings werden dort nur die verschreibungspflichtigen Verordnungen erfasst. Angaben zu den mittleren Tagesdosen (DDD, defined daily doses) sind über die Homepage des Deutschen Instituts für Medizinische Dokumentation und Information (DIMDI, 2014), einer nachgeordneten Behörde des

Bundesministeriums für Gesundheit, zugänglich. Die Verschreibungszahlen, die mittleren Tagesdosen, sowie die Verbrauchsmenge als Produkt aus diesen, sind für verschiedene Arzneimittelwirkstoffe in Tabelle 5.2 dargestellt. Daneben sind auch die Daten zu Verbrauchszahlen aus der LUBW-Studie zur Stoffflussmodellierung und aus der UBA-Studie aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden die Zahlenwerte aus der Stoffflussmodellierungsstudie für Baden-Württemberg über die Einwohnerzahl auf Deutschland hochgerechnet. Allerdings berufen sich auch die Verbrauchsdaten der LUBW Stoffflussstudie auf Verbrauchsdaten des IMS Health (Götz et al., 2012).

Der Vergleich in Tabelle 5.2 zeigt, dass die Verbrauchsmengen, welche der Stoffflussmodellierung zugrunde liegen wie zu erwarten sehr gut mit den Daten aus der UBA-Studie übereinstimmen, da sie eine identische Datengrundlage haben. Die über die Zahl der Verschreibungen und die mittleren Tagesdosen berechneten Verbrauchsmengen sind niedriger als die in der UBA-Studie veröffentlichten Mengen (Bergmann, Fohrmann und Weber, 2011). Allerdings werden bei der Abschätzung nur die verschriebenen Anteile erfasst. Beispielsweise ist das Schmerzmittel Diclofenac in der Dosierung bis 25 mg von der Verschreibungspflicht ausgenommen, so dass nicht unerhebliche Mengen ohne Verschreibung abgegeben werden. Zudem ist die Annahme einer mittleren Tagesdosis fehlerbehaftet. Vor diesem Hintergrund liefern die (kostenpflichtigen) Daten von IMS Health die bessere Grundlage für eine Modellierung. Eine Abschätzung über Verschreibungszahlen und Tagesdosen liefert in der Regel aber auch eine sinnvolle Datenbasis. Für weitere Spurenstoffe sind entsprechende Abschätzungen aufgrund fehlender Daten nicht möglich.

Die Annahmen zur unveränderten Ausscheidung eines Stoffes, das heißt der Anteil eines Stoffes der nicht im menschlichen Körper metabolisiert wird, die bei der Stoffflussmodellierung zur Abschätzung der Konzentrationen im Kläranlagenzulauf verwendet wurden, sind den Angaben sehr ähnlich, die der Sachverständigenrat für Umweltfragen in seiner Stellungnahme zu Arzneimittel in der Umwelt aufgeführt hat (SRU, 2007). Die vom Sachverständigenrat für Umweltfragen veröffentlichten Ausscheidungsdaten liegen für Carbamazepin und Clarithromycin über bzw. geringfügig über den im Modell angewandten Metabolisierungsdaten. Bei Diclofenac wurde eine identische Ausscheidungsrate angenommen. Für Metoprolol,

Tabelle 5.2: Vergleichswerte für Verbrauchsmengen in Deutschland

	Zahl der Verschreibungen (Mio. DDD/a)	DDD (g)	berechnete Verbrauchsmenge (t/a)	UBA-Studie (t/a)	LUBW-Stoffflussstudie (t/a)
Carbamazepin	47,3	1	47,3	64,3	64,8
Diclofenac	423,3	0,1	42,3	91,6	91,7
Sulfamethoxazol	13,8	1,6	22,1	34,9	35,8
Clarithromycin	18,7	0,75 (0,5-1)	14,0	14,9	15,4
Metoprolol	900,8	0,15	135	153,1	156,8
Sotalol	25,9	0,16	4,1	-	7,9
Bezafibrat	15,4	0,6	9,2	15,4	-
Lamotrigin	24,4	0,3	7,3	-	-
Cetirizin	13,2	0,01	0,13	-	-
Gabapentin	38,0	1,8	68,4	70,1	-
Ibuprofen	422,4	1,2	507	782,4	-
Metamizol*	135,3	3	406	-	-
Hydrochlorothiazid	453,9	0,025	11,3	50,9	-
Metformin	601,0	2	1.200	-	-
Amidotriozoesäure	-	-	-	64,0	-
lomeprol	-	-	-	176,4	-
lopamidol	-	-	-	20,1	-
lopromid	-	-	-	46,9	-

\* Vorläuferverbindung für N-Acetyl- und N-Formyl-4-aminoantipyrin

Sotalol und Sulfamethoxazol wurden in der Stellungnahme des Sachverständigenrats für Umweltfragen niedrigere Ausscheidungsraten angenommen als im Modell. Dies könnte einer der Gründe für die leichte Überschätzung der Konzentrationen für Metoprolol und Sotalol im Modell sein.

Da die größten Abweichungen zwischen Modellierung und Messdaten aber für die Industriechemikalie Benzotriazol gefunden wurden, für welches die Metabolisierung keine Rolle spielt, können Ungenauigkeiten in diesem Parameter nicht für die beobachteten Unterschiede verantwortlich sein. Bei den Arzneimittelwirkstoffen sollte zudem beachtet werden, dass noch immer ein nicht unerheblicher Teil durch die unsachgemäße Entsorgung nicht aufgebrauchter Arzneimittel in die Umwelt gelangt (Götz & Keil, 2007). Für diesen Teil spielt die Metabolisierungsrate im menschlichen Körper keine Rolle, so dass eine Abschätzung, die einen vollständigen Eintrag über den menschlichen Körper annimmt, die Umweltkonzentrationen möglicherweise unterschätzt.

Eine weitere Möglichkeit die Ergebnisse der Stoffflussmodellierung mit den Messdaten zu vergleichen, bieten die spezifischen Emissionsfaktoren für den Kläranlagenablauf aus Tabelle 3.10. Auch in der LUBW-Studie zur Stoffflussmodellierung wurden für die ausgewählten Spurenstoffe aus Verbrauchszahlen, Metabolisierungsraten und Eliminationsraten in Kläranlagen entsprechende Größen berechnet und aus Literaturdaten abgeleiteten Werten gegenübergestellt. Tabelle 5.3 zeigt einen Vergleich der Zahlenwerte aus der LUBW-Studie, mit aus Verbrauchszahlen berechneten sowie aus Literaturdaten errechneten spezifischen Emissionsfaktoren, und den aktuellen Werten aus Tabelle 3.10. Die Daten aus der LUBW-Studie wurden für den Vergleich von der Einheit mg/Tag in mg/Jahr umgerechnet. Man erkennt, dass auch für die Emissionsfaktoren zum Teil eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der LUBW-Studie und den Daten aus dem aktuellen Projekt gegeben ist. Allerdings liegt für manche Stoffe der spezifische Emissionsfaktor aus dem Modell deutlich über den



Werten aus dieser Studie bis hin zu einem Faktor 2. Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Vorhersagen der Stoffflussmodellierung und den in dem aktuellen Untersuchungsprogramm gemessenen Konzentrationen. Signifikante Abweichungen, die auf Besonderheiten bei den untersuchten Kläranlagen hindeuten würden, lassen sich nicht erkennen. Das Stoffflussmodell ermöglicht danach zuverlässige Abschätzungen der Konzentrationen an Spurenstoffen im Ablauf von kommunalen Kläranlagen und daraus abgeleitet auch in Fließgewässern. Voraussetzung ist allerdings, dass die für die Modellierung benötigten Eingangsdaten (Verbrauchsmengen, Metabolisierungsraten bei Arzneimitteln, Eliminationsraten in Kläranlagen) in ausreichender Qualität verfügbar sind. Zudem kann das Modell mit nunmehr vorhandener Datenlage aus

diesem Messprogramm nochmal deutlich verbessert werden. Wie die aktuelle Studie gezeigt hat, lassen sich durch Emissionsfaktoren die Konzentrationen in den Abläufen weiterer Kläranlagen zuverlässig voraussagen, sofern die Zahl der angeschlossenen Einwohner und die behandelte Abwassermenge bekannt sind. Als Alternative bietet sich daher die Bestimmung von spezifischen Emissionsfaktoren durch Messung der Konzentrationen der Spurenstoffe in einigen wenigen Kläranlagen an. Sowohl die Stoffflussmodellierung als auch die aus Messungen gewonnenen spezifischen Emissionsfaktoren erlauben allerdings in der Regel nur die Berechnung mittlerer Konzentrationen. Abweichungen durch besondere lokale oder temporäre Umstände lassen sich auf diese Weise nicht erkennen. Hierzu sind Messungen weiterhin unerlässlich.

Tabelle 5.3: Vergleich spezifischer Emissionsfaktoren für Spurenstoffe im Ablauf kommunaler Kläranlagen

	Spezifischer Emissionsfaktor (mg/Einwohner-a)		
	LUBW-Stoffflussstudie		aktuelle Studie
	aus Verbrauchsdaten errechnet	aus Literaturdaten errechnet	aus Messdaten errechnet
Carbamazepin	99	120	63
Clarithromycin	40	18	24
Diclofenac	120	175	137
Metoprolol	230	252	189
Sulfamethoxazol	84	69	34
Sotalol	69	47	23
Acesulfam	-	4.010	1610
Sucralose	-	222	177
Benzotriazol	1.420	1.130	1108

# 6 Bewertung der Ergebnisse für einzelne Spurenstoffe

In diesem Kapitel wird eine Bewertung der gemessenen Gewässerkonzentrationen anhand aktueller Umweltqualitätsnormen, Grenz-, Leit- oder Orientierungswerte vorgenommen. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 4.2 vorgenommenen relativen Vergleich der untersuchten Fließgewässer in Baden-Württemberg erfolgt damit eine ökotoxikologisch begründete Beurteilung der Belastung mit Spurenstoffen beziehungsweise eine Bewertung im Hinblick auf das Schutzgut Trinkwassergewinnung.

Spurenstoffe, für die an mindestens einer Probenahme-stelle in mindestens 50% der untersuchten Proben positive Befunde vorliegen und für die demnach eine ausreichende Anzahl an positiven Befunden vorhanden ist, um eine fundierte Bewertung vornehmen zu können, sind zusammen mit den Bewertungskriterien in Tabelle 6.1 dargestellt. Für Spurenstoffe, für die keine positiven Befunde vorliegen, und demnach in dieser Auswertung nicht relevant sind, beziehungsweise für Stoffe für welche die Bestimmungsgrenzen über den Vergleichswerten liegen, wurde auf eine Bewertung verzichtet. Beispielsweise war für die Steroidhormone 17-beta-Estradiol und 17-alpha-Ethinylestradiol sowie für die Pestizid- und Biozid-Wirkstoffe Irgarol und Cypermethrin keine Bewertung möglich.

Als Beurteilungsgrundlage dienen die Umweltqualitätsnormen (UQN) aus Anlage 5 und Anlage 7 der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGeV) vom 20.07.2011 sowie Umweltqualitätsnormen laut Richtlinie 2013/39/EU vom 12. August 2013. Die UQN bezieht sich jeweils auf die Vorgabe ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD). Spurenstoffe, die auf Grundlage dieser rechtlich festgelegten UQN bewertet werden konnten, sind in Kapitel 6.1 aufgeführt.

Darüber hinaus wurden UQN-Vorschläge aus den Stoffdatenblättern des Umweltbundesamts berücksichtigt und in die Bewertung mit aufgenommen (UBA, 2014a). Stoffe, für die eine Bewertung anhand dieses ökotoxikologischen Kriteriums erfolgte, werden in Kapitel 6.2 dargestellt.

Die Zielwerte des Donau-, Maas- und Rhein-Memorandums (DMR) 2008 (IAWR, 2008), welche im Hinblick auf das Schutzgut Trinkwasser gefordert sind, wurden als Vergleichswerte für Stoffe herangezogen, die keine ökotoxikologisch abgeleitete rechtlich verbindliche UQN haben beziehungsweise für die keine UQN in den UBA Stoffda-

tenblättern aufgeführt ist. Spurenstoffe, die auf Grundlage der DMR Zielwerte bewertet wurden, sind in Kapitel 6.3 beschrieben.

In Tabelle 6.1 sind, zusätzlich zu den bereits beschriebenen Zielwerten, PNEC-Werte (PNEC = predicted no effect concentration; Konzentration, bei der keine negative Wirkung zu erwarten ist) sowie die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) und die gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) des Umweltbundesamtes (UBA, 2014b) aufgeführt. Diese Darstellung dient dabei allein der Dokumentation. Eine Bewertung anhand dieser Kriterien erfolgte nicht.

Für eine Beurteilung der in Fließgewässern in Baden-Württemberg gemessenen Gehalte an Spurenstoffen werden im Folgenden die Werte in Tabelle 6.1 mit den mittleren Konzentrationen für die 20 Messstellen verglichen. Für die Berechnung des Mittelwerts wurden Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem halben Wert der Bestimmungsgrenze angesetzt. Der Vergleich wurde für jeden Spurenstoff separat durchgeführt. Für die Beurteilung der gemessenen Konzentrationen wurde, wenn möglich, die entsprechende UQN aus Tabelle 6.1 herangezogen. Diese Werte sind in der Tabelle dick gedruckt.

Die Spurenstoffe, für deren Bewertung eine UQN oder ein Vorschlag einer solchen, laut Entwurf der OGeV-Novelle (Stand: 22.04.2014), zugrunde lag, wurden graphisch dargestellt, wobei jeweils zwischen einer Überschreitung der UQN, einer Überschreitung der halben UQN und einer Unterschreitung der halben UQN unterschieden wurde. Dabei wurden die folgenden Symbole verwendet:

■ Grünes Symbol:

Mittelwert der Konzentrationen  $\leq \frac{1}{2} \cdot \text{UQN}$

■ Gelbes Symbol:

$\frac{1}{2} \cdot \text{UQN} < \text{Mittelwert der Konzentrationen} \leq \text{UQN}$

■ Rotes Symbol: Mittelwert der Konzentrationen  $> \text{UQN}$

In der Kartendarstellung wurde für die Spurenstoffe, für welche nur ein UQN-Vorschlag vorlag, der Begriff Zielwert anstelle von UQN in der Beschriftung der Klassen verwendet.

Tabelle 6.1: Vergleichswerte für die Beurteilung der mittleren Konzentrationen aus Umweltqualitätsnormen (UQN), UQN-Vorschlägen lt. UBA Stoffdatenblätter, PNEC (Predicted No Effect Concentration), Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TrinkwV), Gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) und Zielwerten aus dem Donau-Maas-Rhein-Memorandum (DMR-Memo)

Konzentrationen in µg/L	UQN <sup>1</sup> JD	UQN-Vorschlag <sup>2</sup> JD	PNEC	TrinkwV	GOW	DMR-Memo
Carbamazepin		0,5	2,5 <sup>3</sup>		0,3	0,1
DHH (Dihydrodihydroxycarbamazepin)						0,1
Diclofenac		0,05	0,1 <sup>3</sup>		0,3	0,1
Sulfamethoxazol		0,6	0,59 <sup>3</sup>			0,1
Clarithromycin		0,1	0,2 <sup>3</sup>			0,1
Metoprolol		43	3,2 <sup>3</sup>			0,1
Sotalol			12 <sup>3</sup>			0,1
Bezafibrat		2	1,2 <sup>3</sup>			0,1
Lamotrigin						0,1
Cetirizin			13 <sup>3</sup>			0,1
Gabapentin			44 <sup>3</sup>			0,1
Ibuprofen			60 <sup>3</sup>		1,0	0,1
N-Acetyl-4-aminoantipyrin						0,1
N-Formyl-4-aminoantipyrin						0,1
Hydrochlorothiazid						0,1
Metformin			60 <sup>3</sup>		1,0	0,1
Guanylharnstoff						0,1
Amidotrizoesäure					1,0	0,1
lomeprol					1,0	0,1
lopamidol					1,0	0,1
lopromid			6800 <sup>3</sup>		1,0	0,1
Bisphenol A			1,6 <sup>4</sup>			0,1
Diuron	0,2			0,1		0,1
Isoproturon	0,3			0,1		0,1
Carbendazim		0,2	0,15 <sup>4</sup>	0,1		0,1
MCPP (Mecoprop)	0,1			0,1		0,1
Terbutryn	0,065			0,1		0,1
DEET			71,3 <sup>4</sup>	0,1		0,1
Acesulfam						1,0
Cyclamat						1,0
Saccharin						1,0
Sucralose						1,0
Perfluorhexanoat					1,0	1,0
Perfluoroctanoat						1,0
Perfluorbutanoat						1,0
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	0,00065					1,0
Perfluorbutansulfonat					3,0	1,0
NTA						5,0
EDTA			2200 <sup>4</sup>			5,0
Benzotriazol			30 <sup>4</sup>		3,0	1,0

Konzentrationen in µg/L	UQN <sup>1</sup> JD	UQN-Vorschlag <sup>2</sup> JD	PNEC	TrinkwV	GOW	DMR-Memo
4-Methylbenzotriazol						1,0
5-Methylbenzotriazol						1,0
Tris(2-chlorethyl)phosphat			4,0 <sup>4</sup>			1,0
Tris(2-chlorpropyl)phosphat			260 <sup>4</sup>			1,0
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat			10 <sup>4</sup>			1,0
Tris(butoxyethyl)phosphat						1,0
HHCB						1,0

<sup>1</sup> UQN, lt. Oberflächengewässerverordnung (OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429), Anlage 5 und Anlage 7 und der Richtlinie 2013/39/EU vom 12. August 2013, Anhang II

<sup>2</sup> UQN-Vorschlag lt. Stoffdatenblätter des UBA (Stand: 22.04.2014), (UBA, 2014a).

<sup>3</sup> Bergmann, Fohrmann & Weber, 2011

<sup>4</sup> IKS, 2012a, b

## 6.1 Bewertung durch rechtlich festgelegte UQN nach OGewV und RL2013/39/EU

### ■ Diuron, Isoproturon, MCPP (Mecoprop)

Für die Beurteilung der Fließgewässerbelastung mit den Pestizid- und Biozid-Wirkstoffen wurde für Diuron, Isoproturon und MCPP (Mecoprop) die UQN aus der OGewV von 2011 bzw. der neuen EU Richtlinie von 2013 herangezogen. Somit liegt die UQN für Diuron bei 0,2 µg/L, für Isoproturon bei 0,3 µg/L und für Mecoprop bei 0,1 µg/L. Im Mittel wurde die UQN für Diuron nur im Leimbach bei Brühl überschritten (Abbildung 6.1). Für Isoproturon wurde eine Überschreitung der halben UQN im Kraichbach bei Ketsch festgestellt (Abbildung 6.2). Die UQN für Mecoprop wurde in der Würm bei Würm und in der Glems bei Unterriexingen überschritten (Abbildung 6.3).

Bei der Abwasserreinigung werden alle drei Wirkstoffe schlecht entfernt. So lagen die Eliminationsraten in den untersuchten Kläranlagen für Diuron, Isoproturon und Mecoprop im Mittel unter 20%. Ähnlich wie in den Fließgewässern lagen die rechnerischen mittleren Konzentrationen im Kläranlagenablauf bereits unter der Bestimmungsgrenze, außer für Isoproturon mit einer mittleren Konzentration von 0,23 µg/L. Dies deutet auch darauf hin, dass diese Pestizid und Biozid Wirkstoffe nicht nur über kommunale Kläranlagen eingetragen werden. Pflanzenschutzmittel werden über kommunale Kläranlagen hauptsächlich zwischen Juni und November in die Fließgewässer eingetragen.

### ■ Terbutryn

Für die Beurteilung des Biozid-Wirkstoffs Terbutryn wurde die Umweltqualitätsnorm aus der EU-Richtlinie von 2013, zur Erweiterung der Liste prioritärer Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, von 0,065 µg/L herangezogen. Dieser Wert, der deutlich unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung und dem Zielwert des DMR-Memorandums liegt, wurde für Terbutryn in keiner der untersuchten Messstellen überschritten (Abbildung 6.4). Mit einer Ausnahme, an der Körsch bei Friedrichsmühle, liegen die mittleren gemessenen Konzentrationen sogar unter dem halben Vergleichswert, also unter 0,0325 µg/L. Bei der Abwasserreinigung wird Terbutryn mit Eliminationsraten zwischen 0 und 50% schlecht entfernt. Es finden sich im Mittel im Kläranlagenablauf Konzentrationen von 0,051 µg/L, welche sich unter dem beschriebenen Zielwert für Fließgewässer befinden. Das Biozid Terbutryn wird vor allem zwischen Juni und November über kommunale Kläranlagen in die Fließgewässer eingetragen.

### ■ Perfluorooctansulfonat (PFOS)

Für die Beurteilung der perfluorierten Verbindung Perfluorooctansulfonat (PFOS) wurde die Umweltqualitätsnorm laut der Richtlinie 2013/39/EU von 0,00065 µg/L herangezogen. Dieser sehr niedrige Wert wurde für PFOS in allen Fließgewässern in Baden-Württemberg im zeitlichen Mittel überschritten (Abbildung 6.5). Aus diesem Grund spielt es auch keine Rolle, dass die Bestimmungsgrenze des angewendeten Analyseverfahrens mit 0,001 µg/L über der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm lag. Die gemessenen Konzentrationen für PFOS lagen in allen untersuchten

## Diuron

- JD ≤ ½ UQN
- ½ UQN < JD ≤ UQN
- JD > UQN



Abbildung 6.1: Beurteilung der Gewässerbelastung für Diuron auf Basis der OGewV-UQN von 0,2 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Isoproturon

- $JD \leq \frac{1}{2} UQN$
- $\frac{1}{2} UQN < JD \leq UQN$
- $JD > UQN$



Abbildung 6.2: Beurteilung der Gewässerbelastung für Isoproturon auf Basis der OGewV -UQN von 0,3 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

### MCPP (Mecoprop)

- JD  $\leq$   $\frac{1}{2}$  UQN
- $\frac{1}{2}$  UQN < JD  $\leq$  UQN
- JD > UQN



Abbildung 6.3: Beurteilung der Gewässerbelastung für MCPP (Mecoprop) auf Basis der OGewV -UQN von 0,1 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Terbutryn

- JD  $\leq$   $\frac{1}{2}$  UQN
- $\frac{1}{2}$  UQN < JD  $\leq$  UQN
- JD > UQN



Abbildung 6.4: Beurteilung der Gewässerbelastung für Terbutryn auf Basis der UQN lt. Richtlinie 2013/39/EU von 0,065  $\mu\text{g/L}$  im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013



## Perfluorooctansulfonat

- JD  $\leq$  1/2 UQN
- 1/2 UQN < JD  $\leq$  UQN
- JD > UQN



Abbildung 6.5: Beurteilung der Gewässerbelastung für Perfluorooctansulfonat auf Basis der UQN lt. Richtlinie 2013/39/EU von 0,00065 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

Fließgewässern im Bereich von wenigen ng/L, also niedriger als für die meisten anderen Spurenstoffe. Bei der Abwasserreinigung wird PFOS mit Eliminationsraten zwischen 20 und 40% schlecht entfernt. Dementsprechend hoch ist auch die mittlere Konzentration im Ablauf der Kläranlagen bei 0,028 µg/L, der Median-Wert liegt bei 0,013 µg/L. Selbst bei einer Verdünnung von 1:10 im Gewässer, würde daher die UQN im Gewässer um das zweifache überschritten. Damit findet ein konstanter Eintrag über die kommunalen Kläranlagen statt.

## 6.2 Ökotoxikologische Bewertung anhand der UBA Stoffdatenblätter

### ■ Carbamazepin

Als Beurteilungsgrundlage für das Antiepileptikum Carbamazepin wurde der UQN-Vorschlag der UBA Stoffdatenblätter von 0,5 µg/L herangezogen (UBA, 2014a). Bei keiner der untersuchten Messstellen in Baden-Württemberg lag im Mittel eine Überschreitung der vorgeschlagenen UQN vor. Nur für drei Messstellen wurde die halbe UQN überschritten (Abbildung 6.6). Carbamazepin wird allerdings in kommunalen Kläranlagen nur zu einem geringen Teil zurückgehalten (Eliminationsraten unter 10%). Die mittlere Konzentration im Kläranlagenablauf beträgt 0,53 µg/L. Das Antiepileptikum Carbamazepin wird zudem ganzjährig über die Kläranlagen in die Fließgewässer eingetragen.

### ■ Diclofenac

Als Grundlage für die Beurteilung des schmerz- und entzündungshemmenden Mittels Diclofenac kann der Vorschlag einer Umweltqualitätsnorm der UBA Stoffdatenblätter von 0,05 µg/L herangezogen werden (UBA, 2014a). Für Diclofenac sollen gemäß der Richtlinie 2013/39/EU europaweit Monitoringdaten erhoben werden. Der UQN-Vorschlag für Diclofenac von 0,05 µg/L wurde an vielen Messstellen in Baden-Württemberg überschritten (Abbildung 6.7), vor allem in Ballungszentren am Neckar. Nur an wenigen der untersuchten 20 Probenahmestellen unterschreitet die mittlere Konzentration an Diclofenac den UQN Vorschlag. Im Mittel beträgt die Ablaufkonzentration in Kläranlagen 1 µg/L. Diclofenac wird in kommunalen Kläranlagen mit Eliminationsraten nur zwischen 20 und 40% zurückgehalten. Zusammen mit den vergleichsweise hohen Verschreibungsmengen erklärt dies die hohen Konzentrationen

in den Kläranlagen sowie Fließgewässern. Die höchsten Konzentrationen in den kommunalen Kläranlagen, als Haupteintragsquellen, wurden im Oktober sowie Januar bis Februar festgestellt. Diese Peaks korrelieren positiv mit den Konzentrationen in den Fließgewässern. Das heißt diese höheren Konzentrationen werden im Hauptgewässer, in das die Kläranlage einleitet, entsprechend wiedergefunden, so zum Beispiel bei der Kläranlage Ditzingen und der Messstationen CEN629 und CEN901 sowie der Kläranlage Heilbronn und der Messstelle CYY104.

### ■ Sulfamethoxazol

Als Beurteilungsgrundlage für das Sulfonamid-Antibiotikum Sulfamethoxazol wurde der Vorschlag der UBA Stoffdatenblätter für eine UQN von 0,6 µg/L herangezogen (UBA, 2014a). Dieser Wert wird an der Mehrzahl der Messstellen in Baden-Württemberg unterschritten (Abbildung 6.8). Nur an zwei Messstellen lagen die mittleren Konzentrationen über der Hälfte der vorgeschlagenen UQN. Der Rückhalt von Sulfamethoxazol in kommunalen Kläranlagen ist mit Eliminationsraten zwischen 20 und 70% relativ variabel. Im Mittel wird durch die Kläranlagen eine Konzentration von 0,24 µg/L in die Vorfluter eingetragen. Sulfamethoxazol als Antibiotikum wird ähnlich wie die anderen Arzneistoffe ganzjährig über die Kläranlagen eingetragen, allerdings wurden die höchsten Konzentrationen in Kläranlagen im Oktober gemessen. Der Metabolit Acetyl-Sulfamethoxazol, der im menschlichen Körper gebildet wird, ist nach den Ergebnissen des Messprogramms in Kläranlagen mit Eliminationsraten von über 80% deutlich besser entfernbar, so dass die Belastungssituation für Acetyl-Sulfamethoxazol nicht mit der für den eigentlichen Wirkstoff vergleichbar ist. Auf eine separate Darstellung der Ergebnisse für den Metaboliten wird daher verzichtet.

### ■ Clarithromycin

Als Beurteilungsgrundlage für das Makrolid-Antibiotikum Clarithromycin wurde das ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziel für Oberflächengewässer aus dem UBA Stoffdatenblatt von 0,1 µg/L herangezogen (UBA, 2014a). Dieser Wert wird nur für drei Messstellen (Glems bei Unterriexingen, Körsch bei Friedrichsmühle und den Leimbach bei Brühl), die sich durch einen überdurchschnittlich hohen Abwasseranteil auszeichnen, überschritten (Abbildung 6.9). Am Kraichbach bei Ketsch wird zudem der halbe Zielwert überschritten. Generell wird Clarithromycin in kommunalen

## Carbamazepin

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.6: Beurteilung der Gewässerbelastung für Carbamazepin auf Basis des UQN-Vorschlags von 0,5 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Diclofenac

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.7: Beurteilung der Gewässerbelastung für Diclofenac auf Basis des UQN-Vorschlags von 0,05 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Sulfamethoxazol

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.8: Beurteilung der Gewässerbelastung für Sulfamethoxazol auf Basis des UQN-Vorschlags von 0,6 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Clarithromycin

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.9: Beurteilung der Gewässerbelastung für Clarithromycin auf Basis des UQN-Vorschlags von 0,1 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Metoprolol

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.10: Beurteilung der Gewässerbelastung für Metoprolol auf Basis des UQN-Vorschlags von 43 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

## Bezafibrat

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.11: Beurteilung der Gewässerbelastung für Bezafibrat auf Basis des UQN-Vorschlags von 2 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013



## Carbendazim

● JD ≤ ½ Zielwert

● ½ Zielwert < JD ≤ Zielwert

● JD > Zielwert



Abbildung 6.12: Beurteilung der Gewässerbelastung für Carbendazim auf Basis des UQN-Vorschlags von 0,2 µg/L im Jahresdurchschnitt (JD) von Mai 2012 bis April 2013

len Kläranlagen nur zu einem geringen Anteil zurückgehalten (Eliminationsraten zwischen 5 und 30%). So finden sich im Mittel relativ hohe Konzentrationen im Kläranlagenablauf von 0,16 µg/L, welche etwas höher sind als der genannte Zielwert für Clarithromycin in Fließgewässern. Das Antibiotikum wird ganzjährig über die Kläranlagen eingetragen, allerdings wurden deutlich höhere Konzentrationen zwischen Januar und März gemessen. Diese Konzentrationspeaks spiegeln sich indes nicht in den Fließgewässerkonzentrationen wieder.

#### ■ Metoprolol

Als Grundlage für die Beurteilung des Betarezeptorenblockers (Betablocker) Metoprolol wurde der Vorschlag aus dem UBA Stoffdatenblatt von 43 µg/L herangezogen (UBA, 2014a). Metoprolol wird in kommunalen Kläranlagen mit Eliminationsraten zwischen 20 und 40% zurückgehalten. Die mittlere Konzentration von Metoprolol im Kläranlagenablauf beträgt 1,5 µg/L. Durch die breite Verwendung zum Beispiel bei Bluthochdruck und bei Migräne, wird Metoprolol konstant über die Kläranlagen eingetragen, wobei in den Kläranlagenabläufen drei Konzentrationspitzen im Juni, September und Januar verzeichnet werden konnten. Der Vorschlag einer UQN für Metoprolol wird im zeitlichen Mittel an keiner der Messstellen in Baden-Württemberg überschritten (Abbildung 6.10). Durch die relativ geringe Toxizität kommt es im Mittel trotz vergleichsweise hohen Verschreibungsmengen und verhältnismäßig schlechter Entfernbarkeit an den untersuchten Fließgewässern zu keinen Überschreitungen.

#### ■ Bezafibrat

Als Beurteilungsgrundlage für den Lipidsenker Bezafibrat wurde der Vorschlag einer UQN von 2 µg/L aus den UBA Stoffdatenblättern herangezogen (UBA, 2014a). Dieses Qualitätsziel wird an allen Messstellen in Baden-Württemberg im zeitlichen Mittel eingehalten (Abbildung 6.11). An neun Messstellen waren die Befunde so gering, dass sie im Jahresdurchschnitt unter der Bestimmungsgrenze lagen. Bezafibrat wird in kommunalen Kläranlagen zu etwa 60% zurückgehalten und die mittleren Kläranlagenkonzentrationen im Ablauf liegen bei nur 0,29 µg/L, was zusammen mit den in den letzten Jahren stark rückläufigen Verordnungsmengen die geringe Belastung der Fließgewässer mit diesem Arzneimittelwirkstoff erklärt.

#### ■ Carbendazim

Für die Beurteilung der Fließgewässerbelastung mit dem Pestizid Carbendazim wurde der Vorschlag für eine UQN von 0,2 µg/L laut UBA Stoffdatenblatt gewählt (UBA, 2014a). Carbendazim wird sowohl bei Pilzbefall eingesetzt, als auch als Biozid in Anstrichfarben beispielsweise. Im Mittel wurde der UQN-Vorschlag für Carbendazim nur im Leimbach bei Brühl überschritten (Abbildung 6.12). Die Eliminationsrate für Carbendazim lag im Mittel unter 20%. Ähnlich wie in den Fließgewässern lag die rechnerisch mittlere Konzentration im Kläranlagenablauf unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l.

### 6.3 Bewertung nach Zielvorgaben des Donau-, Maas- und Rhein-Memorandums und Weiteren

#### ■ 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin

Wie das Messprogramm gezeigt hat, besitzt auch der im menschlichen Körper aus Carbamazepin gebildete Metabolit 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin eine große Bedeutung. Die Wirkung dieses Stoffes wird bereits bei der vom UBA vorgeschlagenen UQN entsprechend berücksichtigt. Seine Eliminationsraten in Kläranlagen liegen im Mittel bei etwa 20% sowie die Konzentrationen im Kläranlagenablauf im Mittel bei 1,3 µg/L. Die Konzentrationen an 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin in Fließgewässern sind etwas höher als für Carbamazepin. Nimmt man den UQN-Vorschlag von 0,5 µg/L für Carbamazepin als Vergleichswert, ergibt sich für 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin entsprechend eine etwas schlechtere Belastungssituation als für Carbamazepin für die untersuchten Fließgewässer in Baden-Württemberg.

#### ■ Sotalol

Als Beurteilungsgrundlage für das Antiarrhythmikum (Mittel zur Behandlung von Herzrhythmusstörungen) Sotalol wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen, da keine UQN zu Sotalol vorhanden ist. Der Zielwert des DMR-Memorandums liegt deutlich unter dem PNEC-Wert von 12 µg/L für diese Verbindung (Bergmann, Fohrmann & Weber, 2011). Der Zielwert wird im zeitlichen Mittel in Baden-Württemberg nur an zwei Messstellen (Glems bei Unterriexingen und Enz bei Besigheim) überschritten. Für die meisten Probenah-

mestellen liegen die gemessenen mittleren Konzentrationen für Sotalol auch unterhalb des halben Vergleichswerts. In Bezug auf den genannten PNEC-Wert besteht in der ökotoxikologischen Betrachtung allerdings kein Problem bei diesem Arzneistoff. Sotalol wird in kommunalen Kläranlagen zumeist nur zu einem geringen Anteil zurückgehalten mit Eliminationsraten zwischen 10 und 20%. Die mittlere Konzentration von Sotalol in den Kläranlagenabläufen liegt mit 0,18 µg/L nur gering über dem genannten DMR-Zielwert. Zwischen November bis Dezember werden über die Kläranlagen etwas niedrigere Konzentrationen in die Fließgewässer eingetragen.

#### ■ Lamotrigin

Als Beurteilungsgrundlage für das Antiepileptikum Lamotrigin wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diesen Stoff nicht vorhanden. Der Vergleichswert wird in Baden-Württemberg an einigen Messstellen überschritten. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Belastungssituation für Lamotrigin mit der für das wesentlich bekanntere Antiepileptikum Carbamazepin vergleichbar. Auch der geringe Rückhalt für Lamotrigin in der Kläranlage, mit Eliminationsraten unter 10%, ist mit dem Ergebnis für Carbamazepin vergleichbar. Im Mittel beträgt die Konzentration in den Kläranlagenabläufen 0,46 µg/L, wobei im September sowie Januar deutliche Peaks zu verzeichnen sind. Die mittlere Konzentration für Lamotrigin in den Kläranlagenabläufen ist um den Faktor 4 höher als der Vergleichswert für die Fließgewässer.

#### ■ Cetirizin

Als Grundlage für die Beurteilung des Antihistaminikums Cetirizin wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diesen Stoff nicht vorhanden. Der Vergleichswert wird in Baden-Württemberg in allen untersuchten Messstellen unterschritten. Mit einer Ausnahme (Glens bei Unterriexingen) liegen die mittleren gemessenen Konzentrationen unter dem halben Vergleichswert bzw. sogar unter der analytischen Bestimmungsgrenze, also unter 0,05 µg/L bzw. unter 0,01 µg/L. Cetirizin wird in kommunalen Kläranlagen mit vergleichsweise variablen Eliminationsraten zwischen 0 und 50% zurückgehalten. Die mittlere Ablaufkonzentration bei kommunalen

Kläranlagen liegt bei 0,066 µg/L und ist somit auch geringer als der Zielwert des DMR-Memorandums von 0,1 µg/L. Die geringe Belastung der Fließgewässer ist vor allem auf die relativ geringen Dosierungen und damit geringen Verbrauchsmengen für diesen Wirkstoff zurückzuführen. Als Antihistaminikum wird Cetirizin vor allem zwischen April bis September angewendet sowie schließlich in die Fließgewässer eingetragen.

#### ■ Gabapentin

Als Grundlage für die Beurteilung des Antiepileptikums Gabapentin wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diesen Stoff derzeit nicht vorhanden. Der Vergleichswert wird in Baden-Württemberg an fast allen untersuchten Messstellen überschritten. An keiner der untersuchten Probenahmestellen lagen die mittleren Konzentrationen an Gabapentin unter der Bestimmungsgrenze und nur an vier Messstellen wurde der Zielwert des DMR-Memorandums nicht überschritten. Gabapentin wird in kommunalen Kläranlagen mit Eliminationsraten zwischen 20 und 40% vergleichsweise schlecht zurückgehalten. So findet sich eine hohe mittlere Konzentration von 3,4 µg/L im Ablauf kommunaler Kläranlagen. Zusammen mit den vergleichsweise hohen Verschreibungsmengen erklärt dies die zum Teil hohen Gehalte in den Fließgewässern. Wie viele andere Arzneistoffe, wird Gabapentin das ganze Jahr über eingetragen, allerdings kann man im Ablauf der kommunalen Kläranlagen zwei Konzentrationsspitzen im September und Januar feststellen.

#### ■ Ibuprofen

Das Schmerzmittel Ibuprofen wurde nur in der zweiten Hälfte des Untersuchungsprogramms analysiert, so dass für diesen Wirkstoff nur sechs Einzelwerte vorliegen. Als Beurteilungsgrundlage für Ibuprofen wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen, da keine UQN zu Ibuprofen vorhanden ist. Der gesundheitliche Orientierungswert (1,0 µg/L) und der PNEC-Wert (60 µg/L) (Bergmann, Fohrmann & Weber, 2011) liegen deutlich darüber. Der Vergleichswert für Ibuprofen wird im zeitlichen Mittel für die meisten der Messstellen in Baden-Württemberg unterschritten. Nur an zwei Messstellen liegt der Jahresdurchschnitt über dem Vergleichswert. An vier Messstellen wird der Vergleichswert zur Hälfte überschrit-

ten. Diese geringe Belastung der untersuchten Fließgewässer, trotz hoher Verordnungsmengen, ist auf die sehr gute Entfernungsleistung von Ibuprofen in Kläranlagen zurückzuführen. Die im aktuellen Projekt ermittelten Eliminationsraten liegen – mit einer Ausnahme – über 90%. Allerdings ist die mittlere Konzentration im Ablauf kommunaler Kläranlagen mit 0,28 µg/L etwas höher als der Vergleichswert für Fließgewässer. Da nur sechs Messungen für Ibuprofen durchgeführt wurden, kann keine genaue Aussage zum Eintragsverhalten gemacht werden.

#### ■ N-Acetyl-4-aminoantipyrin und N-Formyl-4-aminoantipyrin

N-Acetyl- und N-Formyl-4-aminoantipyrin sind Metaboliten des Schmerzmittels Metamizol, die im menschlichen Körper gebildet werden. Der Wirkstoff Metamizol wird in Fließgewässern in der Regel nicht nachgewiesen. Aufgrund der hohen Konzentrationen der beiden Metabolite in den Fließgewässern in Baden-Württemberg werden diese beiden Stoffe daher einer Beurteilung unterzogen, obwohl in anderen Fällen keine separate Betrachtung der Humanmetabolite erfolgte. Als Grundlage für die Beurteilung der beiden Metabolite wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für beide Stoffe nicht vorhanden. Der Vergleichswert wird für beide Stoffe an zahlreichen Messstellen überschritten. Für N-Acetyl-4-aminoantipyrin wird der Vergleichswert nur an drei der untersuchten Probenahmestellen (Stockacher Aach bei Wahlwies sowie Rhein bei Karlsruhe und Worms) eingehalten und auch für N-Formyl-4-aminoantipyrin wird noch an mehr als der Hälfte der Messstellen eine Überschreitung beobachtet. In der Kläranlage wird N-Acetyl-4-aminoantipyrin mit Eliminationsraten zwischen 30 und 80% vergleichsweise gut, N-Formyl-4-aminoantipyrin mit Eliminationsraten von ca. 10% schlecht zurückgehalten. Die mittlere Konzentration in kommunalen Kläranlagenabläufen liegt für N-Acetyl-4-aminoantipyrin bei 2,8 µg/L sowie für N-Formyl-4-aminoantipyrin bei 1,8 µg/L. Obwohl N-Acetyl-4-aminoantipyrin vergleichsweise besser in den Kläranlagen zurückgehalten wird, ist die mittlere Konzentration, mit welcher der Stoff in die Fließgewässer eingetragen wird, höher als für N-Formyl-4-aminoantipyrin. Generell werden die beiden Humanmetabolite konstant über das Jahr durch die kommunalen Kläranlagen eingetragen.

#### ■ Hydrochlorothiazid

Als Beurteilungsgrundlage für das Diuretikum Hydrochlorothiazid wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L als Vergleichswert herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diesen Stoff nicht vorhanden. Hydrochlorothiazid wurde regelmäßig und in vergleichsweise hohen Konzentrationen in den Fließgewässern in Baden-Württemberg gefunden. Nur an sechs der 20 untersuchten Messstellen lag die mittlere Konzentration nicht über dem Zielwert des DMR-Memorandums. Die mittlere Kläranlagenablaufkonzentration für Hydrochlorothiazid beträgt bereits 2,7 µg/L und ist damit deutlich über dem Vergleichswert für Fließgewässer. Hydrochlorothiazid wird in kommunalen Kläranlagen mit Eliminationsraten von ca. 20% schlecht zurückgehalten, was zusammen mit den vergleichsweise hohen Verschreibungsmengen die hohen Gehalte in den Fließgewässern erklärt. Die Eintragsraten über die kommunalen Kläranlagen variieren deutlich über das Jahr betrachtet.

#### ■ Metformin und Guanylarnstoff

Als Grundlage für die Beurteilung des Antidiabetikums Metformin und seines Metaboliten Guanylarnstoff wurde jeweils der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka und ihrer Metabolite von 0,1 µg/L herangezogen. Für Metformin gibt es zudem einen gesundheitlichen Orientierungswert von 1,0 µg/L. Für Metformin und Guanylarnstoff wird der Vergleichswert von 0,1 µg/L an allen untersuchten Messstellen in Baden-Württemberg überschritten. Da Metformin in kommunalen Kläranlagen zumeist zu mehr als 90% entfernt wird, ist dies vor allem auf die sehr hohen Verordnungsmengen dieses Arzneimittelwirkstoffs zurückzuführen. Die Ablaufkonzentration in kommunalen Kläranlagen für Metformin beträgt, trotz sehr guter Entfernungsleistung, im Mittel 6,3 µg/L. Die hohen Verordnungsmengen sind auch die Ursache für die hohen Konzentrationen an Guanylarnstoff, die zumeist noch einmal deutlich über den Gehalten an Metformin liegen. Guanylarnstoff bildet sich überwiegend bei der biologischen Abwasserreinigung in der Kläranlage. Dies führt zu den hohen Ablaufkonzentrationen für Guanylarnstoff von 46 µg/L im Mittel. Während Metformin als Diabetikum konstant über die Kläranlagen eingetragen wird, verzeichnet sich bei seinem Metaboliten Guanylarnstoff eine absteigende Tendenz in den Kläranlagenablaufkonzentrationen zwischen Juli und November.

#### ■ Amidotrizoesäure, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid

Als Beurteilungsgrundlage für die iodierten Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid wurde jeweils der Zielwert des DMR-Memorandums für Pharmaka von 0,1 µg/L herangezogen. Eine Umweltqualitätsnorm ist für diese Stoffe nicht vorhanden. Die gesundheitlichen Orientierungswerte liegen für die Röntgenkontrastmittel, die keine therapeutische Wirkung besitzen, mit 1,0 µg/L über diesen Werten. Der Vergleichswert von 0,1 µg/L wird im zeitlichen Mittel für alle Röntgenkontrastmittel an mindestens der Hälfte der Messstellen überschritten. Für Iomeprol und Iopamidol sind sowohl die absoluten Jahresmittelwerte als auch die Anzahl der Messstellen (85-90%), an denen der Vergleichswert überschritten wurde, deutlich höher als für Iopromid und Amidotrizoesäure. In der Kläranlage wird Amidotrizoesäure mit Eliminationsraten unter 25% vergleichsweise schlecht, die anderen drei Röntgenkontrastmittel mit Eliminationsraten bis zu 80% besser zurückgehalten. Die Konzentrationen im Kläranlagenablauf sind im Mittel für Iopromid mit 0,16 µg/L deutlich niedriger als für Iomeprol, Amidotrizoesäure und Iopamidol, die im Mittel zwischen 1,5 µg/L und 2,2 µg/L im Kläranlagenablauf zu finden sind. Bei der Betrachtung der Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage deutet sich an, dass diese vier Röntgenkontrastmittel tendenziell sehr ähnlich sind in ihrem Eintragsverhalten.

#### ■ Bisphenol A

Als Beurteilungsgrundlage für die Industriechemikalie Bisphenol A wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für hormonell wirksame Stoffe von 0,1 µg/L herangezogen, da keine UQN zu diesem Stoff vorliegt. Der ökotoxikologisch abgeleitete PNEC-Wert liegt im Vergleich mit 1,6 µg/L über dem an der Trinkwasserversorgung orientierten Wert des DMR-Memorandums (IKSR, 2012b). Die mittleren gemessenen Konzentrationen für Bisphenol A überschritten in keiner der untersuchten Messstellen in Baden-Württemberg den Vergleichswert von 0,1 µg/L. Nur im Kraichbach bei Ketsch lagen die Gehalte über dem halben Vergleichswert, in allen anderen Messstellen wurden Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem halben Vergleichswert gefunden, d. h. zwischen 0,005 µg/L und 0,05 µg/L. Allerdings war Bisphenol A an allen Messstellen nachweisbar. Die Eliminationsraten in den untersuchten Kläranlagen lagen zwischen 80 und 95%. Die mittlere

Ablaufkonzentration in kommunalen Kläranlagen für Bisphenol A liegt bei 0,091 µg/L. Die niedrigen Konzentrationen sind damit vor allem auf die gute Entfernbarkeit von Bisphenol A bei der Abwasserreinigung zurückzuführen. Bei der Betrachtung der Ablaufkonzentrationen in Kläranlagen zeigt sich, dass die Eintragsraten in die Gewässer im zeitlichen Verlauf sehr variieren.

#### ■ DEET

Für die Beurteilung der Gewässerbelastung des Wirkstoffs DEET, der in Insekten-Repellents Verwendung findet, wurde der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/L herangezogen, der auch dem Zielwert des DMR-Memorandums entspricht. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für DEET nicht vorhanden. Im zeitlichen Mittel wurde der Vergleichswert für DEET nur in der Glems bei Unterriexingen überschritten, welche ein Fließgewässer mit relativ hohem Abwasseranteil ist. Wie bei anderen Biozid- und Pestizidwirkstoffen war die Anzahl an positiven Befunden für DEET in vielen Fließgewässern in Baden-Württemberg zu gering, um einen Mittelwert berechnen zu können. Die Entfernungsleistung für DEET in der Abwasserreinigung unterliegt einer hohen Variabilität, zwischen 20 und 60%. Die mittlere Ablaufkonzentration in kommunalen Kläranlagen beträgt 0,25 µg/L. Ebenso wie die Entfernungsleistung schwanken auch die Eintragsraten von DEET im zeitlichen Verlauf, allerdings wird es bei vielen kommunalen Kläranlagen ganzjährig eingetragen.

#### ■ Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose

Als Beurteilungsgrundlage für die vier synthetischen Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diese Stoffklasse nicht vorhanden. Für Acesulfam wurde der Vergleichswert in zahlreichen Fließgewässern in Baden-Württemberg überschritten. Nur in einer Messstelle (Stockacher Aach bei Wahlwies) lagen die mittleren Konzentrationen an Acesulfam unter dem halben Vergleichswert. Für Cyclamat und Saccharin lagen die mittleren Konzentrationen dagegen für alle 20 untersuchten Probenahmestellen unter dem Vergleichswert, mit einer Ausnahme (Saccharin im Leimbach bei Brühl) sogar unter dem halben Vergleichswert. Für Sucralose wurde nur für drei Messstellen eine

Überschreitung des Vergleichswerts festgestellt, zumeist lagen die Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem halben Vergleichswert. Bei der Abwasserreinigung werden Acesulfam und Sucralose schlecht (Eliminationsraten unter 50%), Cyclamat und Saccharin dagegen sehr gut (Eliminationsraten über 90%) zurückgehalten. Entsprechend sind auch die mittleren Konzentrationen für die vier Stoffe im Kläranlagenablauf: Acesulfam liegt bei vergleichsweise hohen 14 µg/L; Saccharin und Sucralose bei 1, 5 µg/L und Cyclamat bei einer relativ geringen Konzentration von 0,25 µg/L. Das Eintragsverhalten der Süßstoffe ist relativ variabel, jedoch findet ein konstanter Eintrag auf hohem Niveau in die Fließgewässer statt.

#### ■ Perfluorbutanoat, Perfluorhexanoat, Perfluoroctanoat und Perfluorbutansulfonat

Als Beurteilungsgrundlage für die vier perfluorierten Verbindungen Perfluorbutanoat, Perfluorhexanoat, Perfluoroctanoat und Perfluorbutansulfonat wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind im Gegensatz zu PFOS für diese vier Stoffe nicht vorhanden. Für Perfluorhexanoat und Perfluorbutansulfonat gibt es gesundheitliche Orientierungswerte, die mit 1,0 µg/L bzw. 3,0 µg/L auf dem gleichen Niveau oder über dem Zielwert des DMR-Memorandums liegen. Der Vergleichswert wurde in allen untersuchten Fließgewässermessstellen in Baden-Württemberg unterschritten. Die gemessenen Konzentrationen lagen im Mittel unter dem halben Vergleichswert. In der Kläranlage werden Perfluorhexanoat, Perfluoroctanoat und Perfluorbutansulfonat mit Eliminationsraten unter 20% sehr schlecht und Perfluorbutanoat mit einer Eliminationsrate zwischen 20 und 70% durchschnittlich gut zurückgehalten. Die mittleren Ablaufkonzentrationen in den Kläranlagen liegen für Perfluorhexanoat, Perfluoroctanoat, Perfluorbutanoat zwischen 0,005 und 0,009 µg/L, sowie für Perfluorbutansulfonat bei 0,015 µg/L. Neben ein paar wenigen Spitzen lässt sich für die Perfluorierten Tenside ein konstanter Eintrag über die kommunalen Kläranlagen feststellen.

#### ■ NTA und EDTA

Als Beurteilungsgrundlage für NTA und EDTA wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für synthetische Komplexbildner von jeweils 5,0 µg/L herangezogen. Ökologisch

begründete Qualitätsziele und PNEC-Werte für EDTA liegen deutlich über diesem Zielwert (IKSR, 2012a). Der Vergleichswert wurde für NTA im zeitlichen Mittel in allen untersuchten Fließgewässermessstellen in Baden-Württemberg unterschritten. Für EDTA hingegen ist für eine Vielzahl der untersuchten Messstellen eine Überschreitung des Vergleichswerts festzustellen. Nur in einer Messstelle (Stockacher Aach bei Wahlwies) lag die mittlere Konzentration an EDTA unter der analytischen Bestimmungsgrenze. NTA wird bei der konventionellen Abwasserreinigung sehr gut entfernt (Eliminationsraten über 95%). EDTA weist nur Eliminationsraten zwischen 2 und 30% auf und ist daher in höheren Konzentrationen in der Umwelt zu finden. Dies spiegelt sich auch in den mittleren Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen wieder mit einer rechnerischen mittleren Konzentration für NTA welche unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt und einem relativ hohen Wert für EDTA von 36 µg/L. Für den Komplexbildner EDTA kann kein einheitlicher Trend im Eintragsverhalten festgestellt werden.

#### ■ Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol

Als Beurteilungsgrundlage für die Industriechemikalien Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol, die in vielen Spülmaschinenreinigungsmitteln zum Silberschutz eingesetzt werden, wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete Qualitätsziele sind für diese Stoffklasse nicht verfügbar und der gesundheitliche Orientierungswert des Umweltbundesamtes für Benzotriazol liegt mit 3,0 µg/L über diesem Zielwert. Für Benzotriazol wurde der Vergleichswert in zahlreichen Fließgewässern in Baden-Württemberg überschritten, für 4-Methylbenzotriazol nur für drei Messstellen (Leimbach bei Brühl, Körsch bei Friedrichsmühle und Glems bei Unterriexingen) und für 5-Methylbenzotriazol an keiner einzigen. In der Kläranlage wird 4-Methylbenzotriazol mit Eliminationsraten unter 20% sehr schlecht, Benzotriazol mit Eliminationsraten zwischen 10 und 60% nicht besonders gut und 5-Methylbenzotriazol mit Eliminationsraten zwischen 25 und 75% recht gut zurückgehalten. Benzotriazol wird in den Kläranlagenabläufen im Mittel bei einer Konzentration von 12 µg/L gefunden, während 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol bei einer mittleren Konzentration zwischen

1,1 und 3,2 µg/L liegen. Da Benzotriazole vor allem in Reinigungsmitteln eingesetzt werden, findet ein konstanter Eintrag über die kommunalen Kläranlagen in die Fließgewässer statt mit vergleichsweise geringen Schwankungen im zeitlichen Mittel.

■ **Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat und Tris(butoxyethyl)phosphat**

Als Beurteilungsgrundlage für die Flammschutzmittel und Weichmacher Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat und Tris(butoxyethyl)phosphat wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/L herangezogen. Ökotoxikologisch abgeleitete PNEC-Werte liegen für die drei chlorierten Verbindungen über diesem Wert (IKSR, 2012b). Für Tris(butoxyethyl)phosphat sind keine Werte verfügbar. Der Vergleichswert wurde nur in einem Fall (Tris(2-chlorpropyl)phosphat in der Glems bei Unterriexingen) überschritten. In der Kläranlage werden die chlorierten Verbindungen Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat und Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat mit Eliminationsraten unter 20% sehr schlecht und Tris(butoxyethyl)phosphat mit Eliminationsraten von in der Regel über 80% gut zurückgehalten. Dennoch wird Tris(butoxyethyl)phosphat in vergleichsweise hohen Konzentrationen im Kläranlagenablauf vorgefunden mit 0,75 µg/L im Mittel. Tris(2-chlorethyl)phosphat besitzt eine ähnlich hohe mittlere Konzentration von 0,9 µg/L. Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat und Tris(2-chlorpropyl)phosphat sind allerdings nur in geringen Konzentrationen zu finden zwischen 0,15 µg/L und 0,19 µg/L. Die Konzentrationen liegen auch deutlich unter dem oben genannten Vergleichswert. Der Eintrag in die Fließgewässer über die Kläranlagen ist für die Trialkylphosphate neben kurzzeitigen Spitzen im März und April sehr konstant.

■ **HHCB**

Als Grundlage für die Beurteilung der polycyclischen Moschusverbindung HHCB wurde der Zielwert des DMR-Memorandums für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/L herangezogen. Der Vergleichswert wurde an keiner der untersuchten Messstellen in Baden-Württemberg überschritten. Nur in der Körsch bei Fried-

richsmühle und der Glems bei Unterriexingen lagen die mittleren gemessenen Konzentrationen über dem halben Vergleichswert, an allen anderen Messstellen wurden Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem halben Vergleichswert gefunden. Allerdings war HHCB an allen Messstellen nachweisbar. In der Kläranlage wird HHCB mit Eliminationsraten zwischen 15 und 60% durchschnittlich gut zurückgehalten und weist eine mittlere Konzentration von 0,86 µg/L in den Kläranlagenabläufen auf. Der Eintrag in die Fließgewässer stellt sich für diesen synthetischen Moschusduft im zeitlichen Mittel als sehr konstant dar.

# 7 Zusammenfassung

Im Rahmen eines Sondermessprogramms zum Vorkommen von 86 Spurenstoffen in Abwässern und Fließgewässern in Baden-Württemberg wurden zu jeweils zwölf Terminen zwischen Mai 2012 und April 2013 insgesamt sechs kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaugröße zwischen 2.300 und 500.000 Einwohnerwerten und 20 Probenahmestellen an Fließgewässern beprobt. Die untersuchten Kläranlagen betreiben eine konventionelle mechanisch-biologische Abwasserreinigung. Sie repräsentieren unterschiedliche Ausbaugrößen und unterschiedliche Einzugsgebiete. Die untersuchten Fließgewässer unterscheiden sich in Größe, Einzugsgebiet und Abwasseranteil und bilden die Verhältnisse in Baden-Württemberg repräsentativ ab. Die untersuchten Spurenstoffe lassen sich den Stoffgruppen Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel, hormonell wirksame Verbindungen, Pestizid- und Biozid-Wirkstoffe, synthetische Süßstoffe, perfluorierte Verbindungen, synthetische Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Flammschutzmittel und Weichmacher sowie synthetische Moschusduftstoffe zuordnen. Durch das Untersuchungsprogramm wurde eine vergleichsweise große Datenbasis geschaffen, durch deren systematische Auswertung ein guter Überblick über das Vorkommen organischer Spurenstoffe in kommunalen Abwässern und in Fließgewässern in Baden-Württemberg und ihr Verhalten bei der Abwasserreinigung erhalten werden konnte. Wichtige Einzelergebnisse sind:

- In den Abwasserproben konnten zwischen 20 und 60% der untersuchten Spurenstoffe nachgewiesen werden. Die Mehrzahl der Spurenstoffe wurde in den untersuchten Kläranlagen teilweise, aber nicht vollständig zurückgehalten. Die Eliminationsraten variieren für viele Verbindungen über weite Bereiche. Signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten Kläranlagen ließen sich anhand der Messergebnisse nicht erkennen. Bei der Untersuchung saisonaler Unterschiede, die auf einen langsameren biologischen Abbau in den kalten Monaten hindeuten, ließ sich nur für einige Spurenstoffe wie Diclofenac, Bezafibrat, Gabapentin oder Tris(2-chlorethyl)phosphat ein Temperatureffekt zumindest andeutungsweise erkennen. Für die Mehrzahl der Stoffe war kein Zusammenhang zwischen Eliminationsrate und Temperatur nachweisbar.
- Basierend auf den ermittelten Eliminationsraten für die sechs untersuchten Kläranlagen in Baden-Württemberg lassen sich die untersuchten Spurenstoffe in Klassen einteilen. Verbindungen, die zu mehr als 90% entfernt werden, sind Ibuprofen, Metformin, Cyclamat, Saccharin und NTA. Zu den Verbindungen die im Mittel zu mehr als 75% entfernt werden, gehören Acetyl-Sulfamethoxazol, Estron, 17-beta-Estradiol, Bisphenol A, 4-isobutylphenol, Triclosan und Fluoranthren. Diclofenac, Sulfamethoxazol, Metoprolol, Bezafibrat, Gabapentin, N-Acetyl-4-aminoantipyrin, Iomeprol, Iopamidol, Iopromid, tert-Oktylphenol, DEET, Acesulfam, Perfluorbutanoat, Perfluoroctansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluorhexansulfonat, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat, Benzotriazol, 5-Methylbenzotriazol, Tri-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, HHCB und AHTN werden im Mittel zwischen 25 und 75% entfernt. Verbindungen, die zu weniger als 25% entfernt werden, sind Carbamazepin, 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin, Clarithromycin, Sotalol, Lamotrigin, Cetirizin, N-Formyl-4-aminoantipyrin, Hydrochlorothiazid, Guanylarnstoff, Amidotrizoesäure, Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Mecoprop, Terbutryn, MCPA, Sucralose, Perfluorhexanoat, Perfluoroctanoat, Perfluorpentanoat, EDTA, 4-Methylbenzotriazol, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat und Triphenylphosphinoxid). Für Oxazepam, 17-alpha-Ethinylestradiol, 2,4-D, Dichlorprop, Bentazon, Irgarol, Cypermethrin, Methyltriclosan, Perfluorheptanoat, Perfluornonanoat, Perfluordecanoat, Perfluorundecanoat, Perfluordodecanoat, Perfluordecansulfonat, Perfluoroctansulfonsäureamid, 7H-Dodecafluorheptanoat, 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat, 2H,2H-Perfluordecanoat, DTPA, Triphenylphosphat, ADBI, ATII und HBCDD liegen zu wenige positive Befunde vor, als dass eine Einordnung hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit bei der konventionellen Abwasserreinigung getroffen werden kann. Bei der vorgenommenen Einstufung wird nicht unterschieden zwischen Stoffen, die durch Sorption an den Klärschlamm zurückgehalten werden und Stoffen, die einem biologischen Abbau unterliegen.
- Aus den in den Kläranlagenzu- und -abläufen gemessenen Konzentrationen wurden die Jahresfrachten berech-



net, welche der Kläranlage zufließen bzw. welche die Kläranlage wieder verlassen. In den größeren Kläranlagen lagen die jährlichen Frachten für einige Spurenstoffe sowohl im Zulauf als auch im Ablauf in der Größenordnung von mehreren Hundert Kilogramm und betragen in Einzelfällen (EDTA, Benzotriazol, Metformin, Guanylarnstoff) auch mehr als 1 Tonne. In der größten der untersuchten Kläranlagen, der Kläranlage Heilbronn mit über 180.000 angeschlossenen Einwohnern, lag die Gesamtjahresfracht für die untersuchten Spurenstoffe bei über 18 t im Zulauf und bei über 6,5 t im Ablauf.

- Auf Basis der emittierten Frachten wurden spezifische Emissionsfaktoren berechnet, welche die Menge eines Spurenstoffs angeben, die jeder Einwohner pro Jahr in die Kläranlage abgibt und die dann die Kläranlage wieder verlässt. Die spezifischen Emissionsfaktoren sind unabhängig von der Kläranlage. Sie ermöglichen es, basierend auf der Anzahl der angeschlossenen Einwohner und der jährlichen Abwassermenge mittlere Konzentrationen an Spurenstoffen im Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage abzuschätzen. Spezifische Einzelfälle können hierbei nicht abgebildet werden.
  - Alle untersuchten Fließgewässer in Baden-Württemberg weisen Belastungen mit organischen Spurenstoffen auf und belegen somit die flächendeckende Verbreitung der untersuchten Spurenstoffe in den Fließgewässern Baden-Württembergs. Im Mittel wurden etwa 50% der 86 analysierten Stoffe in den Fließgewässerproben gefunden. Viele Verbindungen treten in Konzentrationen im Bereich von 0,1 µg/l auf, einige Stoffe kommen in deutlich höheren Konzentrationen vor. Beispiele für Spurenstoffe, die in vielen Fließgewässern in mittleren Konzentrationen von über 1 µg/L zu finden sind, sind das Antidiabetikum Metformin und sein Metabolit Guanylarnstoff, der künstliche Süßstoff Acesulfam, der synthetische Komplexbildner EDTA sowie das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol. Die mittleren Konzentrationen der Spurenstoffe werden im Wesentlichen durch den Abwasseranteil des Gewässers bestimmt. Je höher der Anteil kommunalen Abwassers in einem Fließgewässer ist, desto höher sind in der Regel auch die Konzentrationen der Spurenstoffe. Weitere Einflussgrößen auf die Konzentrationen der Spurenstoffe sind der Abfluss und – zumindest für einige Stoffe – die Lufttemperatur. Erhöhte Abflüsse haben in der Regel eine Verdünnung
- des Abwasseranteils und damit geringere Konzentrationen zur Folge. Vor allem nach Starkregenereignissen, bei denen der Abfluss kurzzeitig stark ansteigt, gehen die Konzentrationen vieler Spurenstoffe signifikant zurück.
  - Die jährlichen Frachten der Spurenstoffe in den Fließgewässern betragen zwischen wenigen Gramm und mehr als 10 t. Die höchsten Frachten werden für Flüsse mit großem Einzugsgebiet wie den Rhein erhalten, obwohl dort vergleichsweise niedrige Konzentrationen gemessen werden. Für kleine Fließgewässer mit hohen Konzentrationen hingegen sind die berechneten Jahresfrachten vergleichsweise gering.
  - Die untersuchten Fließgewässer lassen sich hinsichtlich ihrer Belastung mit Spurenstoffen relativ zueinander in verschiedene Klassen einteilen. Unterdurchschnittlich belastet sind die Stockacher Aach bei Wahlwies, die Schussen bei Gerbertshaus, die Donau bei Ulm-Wiblingen, der Rhein bei Karlsruhe und bei Worms, die Wutach an der Mündung und die Kinzig bei Kehl. Durchschnittlich belastet sind die Rems bei Remsmühle, die Echaz bei Kirchentellinsfurt, der Neckar bei Besigheim, bei Kochendorf und bei Mannheim, die Jagst bei Jagstfeld, die Kocher bei Kochendorf und die Enz bei Besigheim. Überdurchschnittlich belastet sind die Würm bei Würm, der Kraichbach bei Ketsch, der Leimbach bei Brühl, die Körsch bei Friedrichsmühle und die Glems bei Unterriexingen. Alle als überdurchschnittlich belastet eingestuften Fließgewässer zeichnen sich durch eine geringe mittlere Wasserführung und einen hohen Abwasseranteil aus. Unter den unterdurchschnittlich belasteten Gewässern finden sich dagegen sowohl kleinere Flüsse als auch größere Ströme wie die Donau oder der Rhein. Allen gemeinsam ist der vergleichsweise geringe Anteil an Abwasser.
  - Als guter Indikator für den Abwasseranteil lassen sich die Konzentrationen von Acesulfam, einem synthetischen Süßstoff, oder von Guanylarnstoff, dem Metaboliten des Antidiabetikums Metformin, heranziehen. Beide Spurenstoffe kommen in abwasserbeeinflussten Fließgewässern in vergleichsweise hohen Konzentrationen vor und ihr Auftreten ist in der Regel nicht durch lokale oder regionale Besonderheiten, sondern allein durch den Abwasseranteil eines Gewässers bestimmt.
  - Ein Vergleich der in Fließgewässern in Baden-Württemberg festgestellten Belastung mit Spurenstoffen anhand

aktueller Umweltqualitätsnormen, Grenz-, Leit- oder Orientierungswerten zeigt, dass bei einigen Stoffen Überschreitungen der Vergleichswerte auftreten. Für Stoffe, die in der Oberflächengewässerverordnung oder der aktuellen Richtlinie 2013/39/EU geregelt sind, lassen sich hingegen nur in wenigen Fällen Überschreitungen feststellen. Auffällig ist hier allerdings die Verbindung Perfluorooctansulfonat (PFOS), für welche die Umweltqualitätsnorm mit  $0,00065 \mu\text{g/L}$  sehr niedrig liegt und für die in fast allen untersuchten Messstellen Überschreitungen festgestellt wurden. Für einzelne Arzneimittelrückstände und einige künstliche Süßstoffe liegen die mittleren Konzentrationen über den Vergleichswerten aus den UBA Stoffdatenblättern. Spurenstoffe, für die keine ökotoxikologisch abgeleiteten Umweltqualitätsnormen oder Vorschläge für diese durch das UBA vorlagen, wurden anhand der Zielwerte des aktuellen Donau-, Maas- und Rhein-Memorandums, für das die Trinkwassernutzung im Vordergrund steht, bewertet. Diese strengen Zielwerte der Wasserwerke wurden oftmals überschritten. Ökotoxikologisch abgeleitete Orientierungswerte, sogenannte PNECs, werden allerdings nur selten überschritten.

# 8 Schlussfolgerungen

Die Belastung unserer Gewässer ist durch die in den letzten Jahrzehnten vielfältig ergriffenen Maßnahmen wie Stoffverbote und Zulassungsbeschränkungen oder den Ersatz durch toxikologisch weniger kritische Stoffe sowie weitergehende Abwasserreinigungsmaßnahmen und Umstellungen in Produktionsprozessen in Industrie und Gewerbe erheblich zurückgegangen.

Eine neue Herausforderung stellen die in Gewässern messbaren Konzentrationen insbesondere von Arzneimittelwirkstoffen, Röntgenkontrastmitteln, Biozid-Wirkstoffen, synthetischen Moschusduftstoffen, Weichmachern und Flammschutzmitteln dar. Anders als bei den in der Vergangenheit hauptsächlich betrachteten Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien, die über industrielle oder landwirtschaftliche Anwendungen in die Gewässer eingetragen werden, gelangen diese Spurenstoffe zumeist nach ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch aus Haushalten und der Siedlungsentwässerung über kommunale Kläranlagen in die Gewässer.

Die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz hat nunmehr ein umfangreiches Spurenstoffinventar für Baden-Württemberg vorgelegt. Dabei wurde deutlich, dass in allen untersuchten Fließgewässern in Baden-Württemberg organische Spurenstoffe nachgewiesen werden können. Im Mittel wurden etwa 50% der 86 analysierten Stoffe gefunden. Die Konzentrationswerte liegen teilweise über den für diese Stoffe vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen oder anderen Vergleichswerten. Die Belastung ist für viele Substanzen abhängig vom Anteil des Abwassers aus kommunalen Kläranlagen. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen in anderen Kläranlagen und Oberflächengewässern in Deutschland (Bergmann, Fohrmann und Weber, 2011) beziehungsweise auf internationaler Ebene im Rhein-Einzugsgebiet (IKSR, 2012c).

Die Ergebnisse stellen eine umfassende Übersicht über typische Belastungen baden-württembergischer Gewässer mit den häufigsten Spurenstoffen dar. Zudem bestätigen sie die Aussagen der Stoffflussmodellierung der Eawag aus dem Jahr 2012, dass aus ökotoxikologischer Sicht die Belastung mit Spurenstoffen vor allem für die kleineren Gewässer von Bedeutung ist. Sie liefern auch eine belastbare Grundlage für das weitere Vorgehen. Mit den für 28 Stoffe auf der Basis von Messdaten berechneten einwohnerspe-

zifischen Emissionsfaktoren können nunmehr die Modellrechnungen verfeinert und damit wichtige Voraussetzungen für eine gezielte Vorgehensweise geschaffen werden.

Zur Reduzierung des Eintrags von Spurenstoffen werden auf nationaler und internationaler Ebene verschiedene Handlungsfelder diskutiert. Eine Verringerung der Gewässerbelastung ist grundsätzlich möglich durch Maßnahmen bei der Entwicklung und Zulassung von Stoffen (Maßnahmen an der Quelle) sowie durch Maßnahmen beim Umgang und beim technischen Emissionsmanagement. Viele der untersuchten Stoffe erfüllen wichtige Funktionen (z.B. Arzneimittel, Flammschutzmittel). Eine nachhaltige Problemlösung kann daher nicht allein in einem Handlungsfeld erfolgen.

Die Relevanz von Maßnahmen an der Quelle lässt sich für die Spurenstoffe aber anhand der folgenden beiden Handlungsfelder verdeutlichen:

## „Ubiquitäre“ Stoffe

Persistente, bioakkumulierbare und toxische Stoffe (PBT) können jahrzehntelang in der aquatischen Umwelt in Mengen vorkommen, die ein Risiko darstellen. Da die Stoffe in der Umwelt nicht abgebaut werden und sich über weite Strecken verteilen können, sind sie in der Umwelt sehr weit verbreitet. In der Richtlinie 2013/39/EU wurden daher insgesamt acht Stoffe als „ubiquitär“ eingestuft, darunter auch die perfluorierte Verbindung PFOS. Die vorliegende Untersuchung bestätigt die flächendeckende Belastung sowohl von Gewässern als auch von Kläranlagen mit PFOS: bei einer UQN von 0,65 ng/l tragen die kommunalen Kläranlagen mit einem Median-Wert von 13 ng/l selbst bei einer Verdünnung von 1:10 im Gewässer zu einer relevanten Belastung bei. Die Vermeidung des Eintrags in die Gewässer, z.B. durch Stoffverbote oder Anwendungsbeschränkungen ist in diesen Fällen der wirksamste und effizienteste Umweltschutz. Dabei wäre auf europäischer Ebene sicherzustellen, dass im Falle ausnahmsweise zulässiger Anwendungen gleichzeitig für den Abwassereintrag verbindlich einzuhaltende Grenzwerte festgelegt würden.

Im Hinblick auf die Belastung mit anderen perfluorierten Chemikalien ist festzustellen, dass auch die im Bereich der Wasserpolitik nicht geregelten perfluorierten Verbindungen PFOA und PFBA in fast allen Gewässern über der

Bestimmungsgrenze von 1 ng/l und in immerhin fast 80% bzw. 43% der Kläranlagenablaufproben über der Bestimmungsgrenze von 5 ng/l nachweisbar waren.

## Arzneimittelwirkstoffe

Nahezu alle untersuchten Arzneimittelwirkstoffe waren in den Kläranlagenabläufen in mehr als 50% der Proben nachweisbar. Rückstände von insgesamt sieben Wirkstoffen mit Verbrauchsmengen von mehr als 50 t/a in Deutschland wurden in allen untersuchten Proben gemessen.

Die höchsten in den untersuchten Gewässern transportierten Jahresfrachten wurden für den Metaboliten Guanylarnstoff und dessen Ausgangssubstanz, das Antidiabetikum Metformin bestimmt, obwohl Metformin in der Kläranlage zu mehr als 90% entfernt wird. Relativ hohe Frachten wurden auch für Röntgenkontrastmittel und die Abbauprodukte des Schmerzmittels Metamizol ermittelt.

Das Antidiabetikum Metformin und das Schmerzmittel Metamizol stellen zusammen einen Anteil von insgesamt fast einem Drittel der meistverbrauchten Arzneimittel (> 80 t/a) in Deutschland. Metformin mit einem Jahresverbrauch von über 1000 t/a und Metamizol mit mehreren 100 t/a sind Beispiele dafür, dass trotz guter Abbaubarkeit des Wirkstoffs (in der Kläranlage bzw. im Menschen) erhebliche Frachten anthropogener Spurenstoffe in den Gewässern ankommen. Nach einer UBA-Studie (Bergmann et al., 2011) ist der Arzneimittelverbrauch in den Jahren 2002 bis 2009 um 28% angestiegen. Für die Bewertung der ökotoxikologischen Relevanz der einzelnen Stoffe ist nicht die Gesamtfracht, sondern die Konzentration in Gewässern im Vergleich mit dem Schwellenwert für die ökotoxikologische Wirkung (predicted no effect level) oder Vorschlägen für eine Umweltqualitätsnorm heranzuziehen. Für Diclofenac mit einem Jahresverbrauch von über 80 t/a wurde die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm an vielen Messstellen überschritten. Für Metformin und Metamizol bzw. deren Metaboliten liegen bislang keine belastbaren ökotoxikologischen Vergleichswerte vor.

Dennoch machen diese Befunde deutlich, dass die Eintragungssituation für die Entwicklung der Gewässerbelastung von erheblicher Bedeutung ist und bei den Maßnahmenoperationen mit berücksichtigt werden muss.

Die Korrelation von gemessenen Spurenstoffkonzentrationen mit dem Abwasseranteil aus Kläranlagen und der einwohnerspezifische Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen

und anderen Spurenstoffen aus dem häuslichen Bereich und der Siedlungsentwässerung legen den Schluss nahe, zur Reduzierung der Gewässerbelastung in erster Linie die kommunalen Kläranlagen mit weitergehenden Reinigungsstufen auszurüsten. Baden-Württemberg hat hier als Vorreiter in Deutschland unter dem Gesichtspunkt der Vorsorge insgesamt bereits mehrere Kläranlagen an besonders empfindlichen Gewässern (z. B. dem Bodensee) oder an Belastungsschwerpunkten mit einer Aktivkohleflockungsfiltration ausgerüstet. Insgesamt werden nach Abschluss der derzeit im Bau befindlichen Anlagen bereits ca. 10% der gesamten Abwassermenge behandelt. Dabei konnten in Begleituntersuchungen auch weitere Erkenntnisse zur Elimination von Spurenstoffen mit neuen Techniken gewonnen werden. Mit dem in Baden-Württemberg bislang angewandten adsorptiven Verfahrensprinzip steht eine Technik bereit, um eine Vielzahl von Spurenstoffen im biologisch gereinigten Abwasser zu reduzieren. Der Umfang der Reinigungsleistung kann dabei durch die Dosiermenge der Pulveraktivkohle beeinflusst werden. Auch Ozonierungsverfahren kommen grundsätzlich zur Spurenstoffeliminierung in Frage. Die Erweiterung einer Kläranlage um eine weitergehende Reinigungsstufe trägt somit dazu bei, die Gesamtfracht an Spurenstoffen in die Gewässer deutlich zu vermindern.

Jedoch ist für die spezifische Maßnahmenplanung zur Einhaltung von Umweltqualitätsnormen einzelner Arzneimittelwirkstoffe – neben der grundsätzlichen Frage der Kosteneffizienz und der Zielerreichung insbesondere bei den hauptsächlich betroffenen kleineren Gewässern – auch zu berücksichtigen, dass einzelne Stoffe durch zusätzliche Reinigungsschritte unterschiedlich gut reduziert werden. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen gibt es noch kein Verfahren, das für alle betrachteten Spurenstoffe gleich effektiv wirkt und mit dem die Einhaltung von Umweltqualitätsnormen für einzelne Stoffe garantiert werden kann. Mittel- und langfristig muss daher auch die Emissionssituation betrachtet werden. Baden-Württemberg unterstützt deshalb das Vorhaben der EU-Kommission, zur Reduzierung der Verschmutzung der Gewässer durch pharmazeutische Stoffe eine Arzneimittelstrategie zu entwickeln. Eine solche Strategie ist der richtige Ansatz für die Umsetzung des Vorsorgegedankens in der Umweltpolitik und hier insbesondere im Gewässerschutz. Unter Berücksichtigung der berechtigten gesundheitspolitischen Aspekte sind bei

der Arzneimittelstrategie vor allem die Verbrauchsmenge der Arzneimittelwirkstoffe, das Abbauverhalten und die ökotoxikologischen Wirkungen der Wirkstoffe und ihrer Metabolite zu berücksichtigen. Ein verbindliches Umweltmonitoring von zugelassenen Wirkstoffen mit hohen Verbrauchsmengen und ein nach dem Umweltrisikopotential gestaffeltes Vorgehen könnten einen wichtigen Beitrag zur Minderung der ökotoxikologischen Risiken von Arzneimittelwirkstoffen darstellen. Zudem sollten unnötige Einträge identifiziert und reduziert werden. Gegebenenfalls kann die Überprüfung europäischer Regelungen zur Herstellung und Zulassung von Arzneimitteln dazu beitragen ebenso sowie die Aufklärung der Bevölkerung über die richtige Entsorgung von nicht verbrauchten Arzneimitteln als Abfall.

Ein direkter Einfluss von Krankenhäusern auf die Konzentrationen im Kläranlagenablauf ließ sich in der vorliegenden Untersuchung nicht nachweisen. Dagegen ist ein Zusammenhang zwischen Röntgenpraxen im Einzugsgebiet und den Konzentrationen an Röntgenkontrastmitteln im Kläranlagenablauf deutlich erkennbar. Röntgenkontrastmittel werden zwar als biologisch inaktive Substanzen entwickelt, sie stellen aber für die Trinkwasseraufbereitung ein Problem dar, da sie aus dem Rohwasser nur schwer entfernt werden können. Auch bei der Behandlung des Kläranlagenablaufs mit Aktivkohle ist keine vollständige Elimination erzielbar; daher könnte eine separate Erfassung des Teilstroms gezielt zur Reduktion des Eintrags beitragen.

# Literatur

- BERGMANN, A.; FOHRMANN, R.; WEBER, F.-A. (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Abschlussbericht zum UBA-Forschungsvorhaben 360 14 013. UBA-Texte 66/201.
- BRODIN, T.; FICK, J.; JONSSON, M.; KLAMINDER, J. (2013): Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*, 339, S. 814-815.
- DIMDI (DEUTSCHES INSTITUT FÜR MEDIZINISCHE DOKUMENTATION UND INFORMATION) (2014): Anatomisch-Therapeutisch-chemische-Klassifikation mit Tagesdosen. Amtliche Fassung des ATC-Index mit DDD-Angaben für Deutschland im Jahre 2014: <http://www.dimdi.de/dynamic/de/klassi/downloadcenter/atcddd/version2014/atc-ddd-amtlich-2014.pdf?action=Ich%20akzeptiere> [geprüft am 09.01.2014].
- EG (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT) (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.
- FICK, J.; LINDBERG, R. H.; KAJ, L.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E. (2011): Results from the Swedish National Screening Programme 2010, Subreport 3, Pharmaceuticals. Swedish Environmental Research Institute (IVL) (Hrsg.), IVL Report B2014.
- GÖTZ, C., ORT, C., SINGER, H.; KASE, R. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Situationsanalyse und Stoffflussmodellierung für Baden-Württemberg. EAWAG Studie im Auftrag der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (unveröffentlicht).
- GÖTZ, K.; KEIL, F. (2007): Medikamentenentsorgung in privaten Haushalten: Ein Faktor bei der Gewässerbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen? *USWF - Z Umweltchem Ökotox* 19 (3) 180-188.
- IAWR (INTERNATIONALE ARBEITSGEMEINSCHAFT DER WASSERWERKE IM RHEINEINZUGSGEBIET) (2008): Donau-, Maas- und Rhein-Memorandum 2008: [http://www.iawr.org/docs/publikation\\_sonstige/memo2008.pdf](http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/memo2008.pdf) [geprüft am 15.01.2014].
- IKSR (INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS) (2012a): Auswertungsbericht Komplexbildner. IKS-R-Bericht Nr. 196d.
- IKSR (INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS) (2012b): Auswertungsbericht Industriechemikalien. IKS-R-Bericht Nr. 202d.
- IKSR (INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS) (2012c): Strategie Mikroverunreinigungen: Integrale Bewertung von Mikroverunreinigungen und Maßnahmen zur Reduzierung von Einträgen aus Siedlungs- und Industrieabwässern. IKS-R-Bericht Nr. 203.
- IKSR (INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS) (2011): Stoffliste Rhein 2011. IKS-R-Bericht Nr. 189d.
- JEKEL, M.; DOTT, W. (2013): RiSKWa Leitfaden: Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“. DECHEMA e.V. (Hrsg.).
- MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT BADEN-WÜRTTEMBERG (2012): Anthropogene Spurenstoffe in Gewässern – Spurenstoffbericht Baden-Württemberg 2012, Stuttgart.
- OGewV (OBERFLÄCHENGEWÄSSERVERORDNUNG) (2011): Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429).
- SCHEURER, M.; SACHER, F.; BRAUCH, H.-J. (2009): Occurrence of the antidiabetic drug metformin in sewage and surface waters in Germany. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, S. 1608-1613.

SCHWABE, U.; PAFFRATH, D. (2012): Arzneiverordnungs-Report 2012. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

SRU (SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN) (2007): Arzneimittel in der Umwelt. Stellungnahme. April 2007, ISSN 1612-2968.

TrinkwV (TRINKWASSERVERORDNUNG) (2001): Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I S. 2977), die durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) geändert worden ist.

UBA (UMWELTBUNDESAMT) (2014a): EQS Datasheet, Environmental Quality Standard. Bearbeitet durch: Wenzel, A. und Shemotyuk, L., Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME), März 2014 (bisher unveröffentlicht).

UBA (UMWELTBUNDESAMT) (2014b): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe: [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste\\_gow\\_uba\\_201402.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_gow_uba_201402.pdf) [geprüft am 15.02.2014].

WETTER.COM (2013): Wetter Rückblick für Heilbronn 2012-2013: [http://www.wetter.com/wetter\\_aktuell/rueckblick/?id=DE0004347](http://www.wetter.com/wetter_aktuell/rueckblick/?id=DE0004347) [geprüft am 15.11.2013].

## **Pegeldaten**

WSV (WASSER- UND SCHIFFFAHRTSVERWALTUNG DES BUNDES) (2013): Bundespegel der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV) von Rhein (Messstelle Karlsruhe-Maxau) und Neckar (Messstellen Mannheim, Kochendorf und Besigheim) bereitgestellt durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG).

LUBW (LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG) (2013): Pegelnetz des Landes Baden-Württemberg, Karlsruhe.

# Anhang 1 Probenahmetermine

Tabelle A-1.1: Probenahmetermine der Abwasserproben

Proben		01/12	02/12	03/12	04/12	05/12
SKA Ditzingen	Zulauf	11.06.12	09.07.12	-*	05.09.12	03.10.12
	Ablauf	11.06.12	09.07.12	07.08.12	05.09.12	03.10.12
SKA Heilbronn	Zulauf	06.06.12	04.07.12	31.07.12	14.08.12	01.10.12
	Ablauf	07.06.12	05.07.12	01.08.12	15.08.12	02.10.12
KA Renningen	Zulauf	09.06.12	08.07.12	05.08.12	02.09.12	01.10.12
	Ablauf	11.06.12	09.07.12	07.08.12	04.09.12	03.10.12
KA Pfullingen	Zulauf	11.06.12	09.07.12	07.08.12	05.09.12	03.10.12
	Ablauf	11.06.12	09.07.12	08.08.12	05.09.12	03.10.12
SKA Neckargerach	Zulauf	12.06.12	10.07.12	08.08.12	05.09.12	04.10.12
	Ablauf	12.06.12	10.07.12	08.08.12	05.09.12	04.10.12
KA Aichwald-Aichelberg	Zulauf	12.06.12	10.07.12	08.08.12	06.09.12	04.10.12
	Ablauf	12.06.12	10.07.12	08.08.12	06.09.12	04.10.12

\*: Probe konnte nicht genommen werden

Tabelle A-1.2: Probenahmetermine der Fließgewässermessstellen

Proben	01/12	02/12	03/12	04/12	05/12
Donau/Ulm-Wiblingen	29.05.12	25.06.12	23.07.12	20.08.12	17.09.12
Echaz/Kirchentellinsfurt	31.05.12	27.06.12	23.07.12	23.08.12	17.09.12
Körsch/Friedrichsmühle	13.06.12	12.07.12	07.08.12	04.09.12	01.10.12
Rems/Remsmühle	21.05.12	18.06.12	16.07.12	13.08.12	10.09.12
Würm/Würm	06.06.12	02.07.12	09.08.12	27.08.12	25.09.12
Glems/Unterriexingen	13.06.12	12.07.12	07.08.12	04.09.12	01.10.12
Enz/Besigheim	13.06.12	12.07.12	07.08.12	04.09.12	01.10.12
Neckar/Besigheim	05.06.12	02.07.12	31.07.12	27.08.12	24.09.12
Neckar/Kochendorf	05.06.12	03.07.12	31.07.12	27.08.12	25.09.12
Kocher/Kochendorf	06.06.12	03.07.12	01.08.12	28.08.12	25.09.12
Jagst/Jagstfeld	06.06.12	03.07.12	01.08.12	28.08.12	25.09.12
Neckar/Mannheim	11.06.12	12.07.12	10.08.12	05.09.12	04.10.12
Stockacher Aach/Wahlwies	24.05.12	20.06.12	18.07.12	15.08.12	11.09.12
Schussen/Gerbertshaus	23.05.12	20.06.12	18.07.12	15.08.12	12.09.12
Wutach/Mündung	12.06.12	10.07.12	07.08.12	05.09.12	02.10.12
Kinzig/Kehl	13.06.12	12.07.12	09.08.12	06.09.12	02.10.12
Rhein/Karlsruhe	11.06.12	12.07.12	10.08.12	05.09.12	04.10.12
Kraichbach/Ketsch	11.06.12	12.07.12	10.08.12	05.09.12	04.10.12
Leimbach/Brühl	11.06.12	12.07.12	10.08.12	05.09.12	04.10.12
Rhein/Worms	11.06.12	12.07.12	10.08.12	05.09.12	04.10.12



06/12	07/12	08/12	01/13	02/13	03/13	04/13
02.11.12	28.11.12	17.12.12	21.01.13	18.02.13	18.03.13	15.04.13
02.11.12	28.11.12	17.12.12	21.01.13	18.02.13	18.03.13	15.04.13
25.10.12	27.11.12	17.12.12	15.01.13	13.02.13	13.03.13	09.04.13
26.10.12	28.11.12	18.12.12	16.01.13	14.02.13	14.03.13	10.04.13
30.10.12	27.11.12	16.12.12	20.01.13	18.02.13	18.03.13	14.04.13
31.10.12	28.11.12	17.12.12	21.01.13	19.02.13	19.03.13	15.04.13
01.11.12	27.11.12	17.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
01.11.12	27.11.12	17.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
02.11.12	29.11.12	18.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
02.11.12	29.11.12	18.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
02.11.12	29.11.12	18.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
02.11.12	29.11.12	18.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13

06/12	07/12	08/12	01/13	02/13	03/13	04/13
15.10.12	12.11.12	10.12.12	07.01.13	04.02.13	04.03.13	02.04.13
17.10.12	13.11.12	12.12.12	09.01.13	06.02.13	06.03.13	04.04.13
30.10.12	27.11.12	17.12.12	21.01.13	18.02.13	18.03.13	15.04.13
08.10.12	05.11.12	03.12.12	03.01.13	28.01.13	25.02.13	26.03.13
23.10.12	22.11.12	18.12.12	16.01.13	13.02.13	12.03.13	10.04.13
30.10.12	27.11.12	17.12.12	21.01.13	18.02.13	18.03.13	15.04.13
30.10.12	29.11.12	17.12.12	21.01.13	18.02.13	18.03.13	15.04.13
22.10.12	19.11.12	17.12.12	14.01.13	11.02.13	11.03.13	08.04.13
23.10.12	20.11.12	18.12.12	15.01.13	12.02.13	12.03.13	09.04.13
23.10.12	20.11.12	18.12.12	15.01.13	12.02.13	12.03.13	09.04.13
23.10.12	20.11.12	18.12.12	15.01.13	12.02.13	12.03.13	09.04.13
30.10.12	29.11.12	21.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13
10.10.12	07.11.12	03.12.12	02.01.13	28.01.13	26.02.13	26.03.13
10.10.12	07.11.12	03.12.12	02.01.13	28.01.13	25.02.13	26.03.13
30.10.12	27.11.12	20.12.12	22.01.13	19.02.13	19.03.13	16.04.13
29.10.12	29.11.12	19.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13
29.10.12	29.11.12	21.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13
30.10.12	29.11.12	21.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13
30.10.12	29.11.12	21.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13
30.10.12	29.11.12	21.12.12	24.01.13	21.02.13	21.03.13	18.04.13

# Anhang 2 Analyseverfahren

## 2.1 Bestimmung von Carbamazepin, 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin, Diclofenac, Ibuprofen, Sulfamethoxazol, Acetyl-Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Metoprolol, Sotalol, Bezafibrat, Lamotrigin, Cetirizin, Gabapentin, Oxazepam, N-Acetyl-4-aminoantipyrin, N-Formyl-4-aminoantipyrin, Hydrochlorothiazid, Amidotrizoensäure, lomeprol, lopamidol, lopromid, Diuron, Isoproturon, Carbendazim, Terbutryn und Hexabromocyclododekan (HBCDD)

Die Bestimmung der insgesamt 26 Spurenstoffe, bei denen es sich um Arzneimittelwirkstoffe und -metabolite, Röntgenkontrastmittel, Pestizid- bzw. Biozid-Wirkstoffe sowie

ein Flammschutzmittel handelt, erfolgte in einem gemeinsamen Analyseverfahren mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung auf einem Polymermaterial. Die Anreicherung wurde bei einem pH-Wert von 3 durchgeführt. Bei diesem pH-Wert werden sowohl die sauren als auch die neutralen Verbindungen mit guter Wiederfindung auf dem Polymermaterial angereichert. Soweit verfügbar, wurden isotopenmarkierte interne Standards eingesetzt. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle A-2.1 bis Tabelle A-2.3 zusammengestellt. Für das Flammschutzmittel Hexabromocyclododekan wurden die drei Isomere  $\alpha$ -HBCDD,  $\beta$ -HBCDD und  $\gamma$ -HBCDD, die in technischen Produkten gemeinsam auftreten, getrennt analysiert.

Tabelle A-2.1: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	50 mL (Flusswasser) 5 mL (Kläranlagenzulauf) 10 mL (Kläranlagenablauf)
pH-Wert:	3
Interne Standards:	Amidotrizoensäure-d7, Carbamazepin-d10, Carbendazim-d4, Clenbuterol-d9, Diclofenac-d4, Diuron-d6, Desmethoxyiopromid, Gabapentin-d4, HBCDD-d12, Hydrochlorothiazid-d3, lomeprol-d3, lopamidol-d3, Isoproturon-d6, Sotalol-d6, Sulfamethoxazol-13C6 (jeweils 0,1 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg Strata-X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Methanol + Aceton
Elutionsvolumen:	8 mL + 2 mL
Endvolumen:	0,2 mL

Tabelle A-2.2: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	HPLC 1260 (Agilent Technologies)		
MS-MS-System:	API 5000 (AB Sciex)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Injektionsvolumen:	50 µL		
Trennsäule:	Kinetex C18, 150 mm x 2,6 mm, 2,1 µm (Phenomenex)		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 5 mM Ammoniumformiat B: Methanol/Acetonitril (1:2, v:v) + 5 mM Ammoniumformiat		
Eluentenprogramm:	0 min:	90% A	10% B
	7 min:	60% A	40% B
	13 min:	35% A	65% B
	17 min:	2% A	98% B
	26 min:	2% A	98% B
	27 min:	90% A	10% B
Fluss:	0,2 mL/min		
Ionisierungsspannung:	+5500 V/-4500 V		

Tabelle A-2.3: Precursor- und Produktionen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Carbamazepin	237,0	193,9	164,9
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	270,9	236,1	180,2
Diclofenac	296,0	249,8	213,8
Sulfamethoxazol	254,1	156,1	65,1
Acetyl-Sulfamethoxazol	296,0	134,1	65,0
Clarithromycin	748,4	116,1	72,2
Metoprolol	268,1	116,2	56,2
Sotalol	273,0	213,0	133,1
Bezafibrat	362,0	138,8	121,1
Lamotrigin	256,0	108,9	57,9
Cetirizin	389,2	166,0	115,0
Gabapentin	172,1	154,1	137,2
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	246,0	103,9	83,1
N-Formyl-4-aminoantipyrin	231,9	103,9	82,9
Hydrochlorothiazid	295,8	268,9	77,7
Ibuprofen	205,0	160,9	159,4
Oxazepam	287,0	240,9	103,9
Amidotrizoesäure	631,7	361,1	233,2
lomeprol	777,5	531,6	404,8
lopamidol	777,8	558,9	387,7
lopromid	792,2	573,0	300,0
Diuron	233,0	71,9	46,2
Isoproturon	207,2	72,1	46,1
Carbendazim	192,2	160,0	132,0
Terbutryn	242,1	70,9	67,9
HBCDD	640,7	80,9	78,9

## 2.2 Bestimmung von Metformin und Guanylharnstoff

Die Bestimmung des Antidiabetikums Metformin und seines Metaboliten Guanylharnstoff erfolgte mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle A-2.4 bis Tabelle A-2.6 zusammengestellt.

Tabelle A-2.4: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	20 mL
pH-Wert:	original
Interne Standards:	Metformin-d6 (0,25 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg Strata X-CW (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Methanol/Acetonitril (20:80, v:v) + 2% Ameisensäure
Elutionsvolumen:	5 mL
Endvolumen:	0,5 mL

Tabelle A-2.5: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	Surveyor (Thermo Scientific)
MS-MS-System:	TSQ Quantum Ultra (Thermo Scientific)
Interface:	Elektrospray (H-ESI)
Injektionsvolumen:	100 µL
Trennsäule:	Sequant ZIC-HILIC, 150 mm x 2,1 mm, 3 µm (Merck)
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 0,1% Ameisensäure B: Acetonitril + 0,1% Ameisensäure
Eluentenprogramm:	0 min: 5% A 95% B 12 min: 50% A 50% B 15 min: 50% A 50% B 15,1 min: 5% A 95% B 20 min: 5% A 95% B
Fluss:	0,35 mL/min
Analysenzeit:	20 min
Ionisierungsmodus:	positiv
Ionisierungsspannung:	+4500 V

Tabelle A-2.6: Precursor- und Produktionen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Metformin	130,15	60,14	71,11
Guanylharnstoff	103,13	43,16	60,14

## 2.3 Bestimmung von Benzotriazol, 4-Methyl- und 5-Methylbenzotriazol

Eine Erfassung der Benzotriazole ist prinzipiell auch mit dem in Anhang 2.1 beschriebenen Analyseverfahren möglich. Allerdings gelingt unter den dort eingesetzten chromatographischen Bedingungen keine separate Erfassung und Quantifizierung der beiden Methylbenzotriazol-Isomere. Aufgrund von Hinweisen aus früheren Untersuchungen, dass die beiden Isomeren bei der Abwasserreinigung und

in der Umwelt ein unterschiedliches Verhalten zeigen, wurde ein zusätzliches Analyseverfahren, mit dem die beiden Isomere getrennt erfasst werden können, angewendet. Auch bei diesem Analyseverfahren erfolgt die Bestimmung der Zielverbindungen mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle A-2.7 bis Tabelle A-2.9 zusammengestellt.

Tabelle A-2.7: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	10 mL
pH-Wert:	7
Interne Standards:	Benzotriazol-d4, 4-Methylbenzotriazol-d3, 5-Methylbenzotriazol-d6 (jeweils 1 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg Bond Elut PPL (Agilent Technologies)
Elutionsmittel:	Methanol
Elutionsvolumen:	6 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Tabelle A-2.8: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	HPLC 1200 (Agilent Technologies)		
MS-MS-System:	API 4000 (AB Sciex)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Injektionsvolumen:	15 µL		
Trennsäule:	Kinetex PFP, 100 mm x 2,1 mm, 2,6 µm (Phenomenex)		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 2 mM Ammoniumcarbonat B: Methanol + 2 mM Ammoniumcarbonat		
Eluentenprogramm:	0 min:	75% A	25% B
	0,5 min:	20% A	80% B
	4 min:	20% A	80% B
	6 min:	2% A	98% B
	6,5 min:	2% A	98% B
	11 min:	75% A	25% B
Fluss:	0,18 mL/min		
Analysenzeit:	12 min		
Ionisierungsmodus:	positiv		
Ionisierungsspannung:	+5500 V		

Tabelle A-2.9: Precursor- und Produktionen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Benzotriazol	120,0	92,1	64,9
4-Methylbenzotriazol	134,0	77,0	79,0
5-Methylbenzotriazol	134,0	77,0	79,1

## 2.4 Bestimmung von Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose

Die Bestimmung der synthetischen Süßstoffe erfolgte auch mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle A-2.10 bis Tabelle A-2.12 zusammengestellt.

Tabelle A-2.10: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	50 mL
pH-Wert:	3
Interne Standards:	Acesulfam-d4, Cyclamat-d11, Saccharin-13C6, Sucralose-d6 (jeweils 0,2 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg SDB1 (Baker)
Elutionsmittel:	Methanol
Elutionsvolumen:	9 mL
Endvolumen:	0,5 mL

Tabelle A-2.11: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	HPLC 1200 (Agilent Technologies)		
MS-MS-System:	API 4000 (AB Sciex)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Injektionsvolumen:	15 µL		
Trennsäule:	Zorbax Eclipse XDB-C8, 150 mm x 2,1 mm, 3,5 µm (Agilent)		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 20 mM Ammoniumacetat B: Methanol + 20 mM Ammoniumacetat		
Eluentenprogramm:	0 min:	90% A	10 % B
	2 min:	90% A	10 % B
	6 min:	25% A	75 % B
	11 min:	25% A	75 % B
	14 min:	90% A	10 % B
	29 min:	90% A	10 % B
Fluss:	0,3 mL/min		
Ionisierungsmodus:	negativ		
Ionisierungsspannung:	-4500 V		

Tabelle A-2.12: Precursor- und Produktionen

Verbindung	Precursor-Ion I m/z	Precursor-Ion II m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Acesulfam	161,79	-	81,9	77,9
Cyclamat	177,90	-	79,9	-
Saccharin	181,80	-	105,70	41,80
Sucralose	394,70	396,80	358,80	360,50

## 2.5 Bestimmung von perfluorierten Verbindungen

Es wurden insgesamt 18 verschiedene per- und polyfluorierte Verbindungen analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels HPLC/Tandem-MS nach Festphasenanreicherung.

Tabelle A-2.13: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	50 mL
pH-Wert:	5
Interne Standards:	Mischung verschiedener <sup>13</sup> C-markierter perfluorierter Verbindungen (jeweils 0,1 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg Strata X-AW (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Methanol, Methanol + 0,1 % Ammoniak
Elutionsvolumen:	2 x 2 mL, 3 x 2 mL
Endvolumen:	0,15 mL

Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der HPLC/Tandem-MS-Analyse sind in Tabelle A-2.13 bis Tabelle A-2.15 zusammengestellt.

Tabelle A-2.14: HPLC/MS-MS-Parameter

HPLC-System:	HPLC 1200 (Agilent Technologies)		
MS-MS-System:	API 4000 (AB Sciex)		
Interface:	Elektrospray (ESI)		
Injektionsvolumen:	5 µL		
Trennsäule:	Gemini C18, 250 mm x 2 mm, 5 µm (Phenomenex)		
Eluenten:	A: HPLC-Wasser + 10 mM Ammoniumacetat B: Methanol + 10 mM Ammoniumacetat		
Eluentenprogramm:	0 min:	55% A	45 % B
	24 min:	0% A	100 % B
	31 min:	0% A	100 % B
	32 min:	55% A	45 % B
Fluss:	0,2 mL/min		
Ionisierungsmodus:	negativ		
Ionisierungsspannung:	-4500 V		

Tabelle A-2.15: Precursor- und Produktionen

Verbindung	Precursor-Ion m/z	Produkt-Ion I m/z	Produkt-Ion II m/z
Perfluorhexanoat	312,9	26,8	119,0
Perfluorheptanoat	262,9	318,7	168,9
Perfluoroctanoat	412,9	368,8	168,9
Perfluornonanoat	463,0	418,9	218,9
Perfluordecanoat	513,0	469,0	218,9
Perfluorundecanoat	563,0	518,8	268,8
Perfluordodecanoat	613,0	569,9	168,8
Perfluorbutanoat	213,1	168,8	-
Perfluorpentanoat	262,9	218,8	196,8
Perfluoroctansulfonat	499,0	98,9	79,9
Perfluorbutansulfonat	298,9	98,9	79,9
Perfluorhexansulfonat	399,0	98,8	79,9
Perfluordecansulfonat	599,0	98,7	80,0
Perfluoroctansulfonsäureamid	498,0	77,8	63,7
7H-Dodecafluorheptanoat	345,0	280,7	39,1
2H,2H-Perfluordecanoat	477,0	392,7	62,8
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	491,0	386,9	366,9
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	427,0	406,8	80,8

## 2.6 Bestimmung von 17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Estron, Bisphenol A, ISO-Nonylphenol und TERT-Oktylphenol

Die Bestimmung der Steroidhormone und Alkylphenole erfolgte mittels GC/MS nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung mittels N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA). Der Aceton-Extrakt der Anreicherung wird zunächst im Stickstoffstrom und dann im Trockenschrank bei 80 °C zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 100  $\mu$ L Derivatisierungsreagenz (MSTFA + 0,6 % Trimethylsilylsilan) versetzt und nach einer Reaktionszeit von 35 Minuten im Trockenschrank bei 80 °C wird ein Aliquot der Lösung mittels GC/MS gemessen. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle A-2.16 bis Tabelle A-2.18 zusammengestellt.

Tabelle A-2.16: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Interne Standards:	n-Nonylphenol, Chrysen-d12, 17 $\alpha$ -Methyltestosteron (0,01 $\mu$ g/L)
Festphasenmaterial:	100 mg Strata X (Phenomenex)
Elutionsmittel:	Aceton
Elutionsvolumen:	2 x 2 mL
Endvolumen:	4 mL

Tabelle A-2.17: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	7890A mit MSD 5975C (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitless
Injektortemperatur:	280 °C
Injektionsvolumen:	1 $\mu$ L
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m (Restek)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	120 °C (1 min) 15 °C/min auf 180 °C 5 °C/min auf 290 °C (10 min)
Analysenzeit:	37 min
Transfer-Line:	290 °C
Detektortemperatur:	230 °C
Scan-Modus:	SIM

Tabelle A-2.18: Charakteristische Fragmente m/z (Quantifizierungsmasse unterstrichen)

Verbindung	m/z
17 $\beta$ -Estradiol	285, 286, <u>416</u> , 417
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	285, 300, <u>425</u> , 426
Estron	<u>399</u> , 414, 416, 417
Bisphenol A	<u>357</u> , 358, 372
4-iso-Nonylphenol	179, <u>221</u> , 222
TERT-Oktylphenol	173, <u>207</u> , 208, 278

## 2.7 Bestimmung von Cypermethrin

Die Bestimmung von Cypermethrin erfolgte mittels GC/ECD-ECD (Doppelsäulenteknik) nach flüssig-flüssig-Extraktion mit n-Hexan. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle A-2.19 und Tabelle A-2.20 zusammengestellt.

Tabelle A-2.19: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	100 mL
pH-Wert:	original
Interne Standards:	P209 (0,01 $\mu$ g/L)
Festphasenmaterial:	n-Hexan
Elutionsmittel:	1 mL
Elutionsvolumen:	0,2 mL
Endvolumen:	4 mL

Tabelle A-2.20: GC-Parameter

GC/MS-System:	Autosystem XL mit Doppel-ECD (Perkin Elmer)
Injektor:	PSSI (Perkin Elmer)
Injektortemperatur:	50 auf 270 °C mit 999 °C/min
Injektionsvolumen:	4 $\mu$ L
Trennsäule:	DB5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 $\mu$ m (Agilent Technologies) Rtx-CLP, 30 m x 0,32 mm x 0,5 $\mu$ m (Restek)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	80 °C (1 min) 20 °C/min auf 250 °C 2 °C/min auf 300 °C (5 min)
Analysenzeit:	39,5 min
Detektortemperatur:	310 °C



## 2.8 Bestimmung von 2,4-D, MCPP, MCPA, Dichlorprop und Bentazon

Die Bestimmung der genannten Verbindungen erfolgte mittels GC/MS nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung mittels Trimethylsilyldiazomethan. Durch die Derivatisierung werden die sauren Verbindungen in ihre Methylester bzw. -ether überführt. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle A-2.21 bis Tabelle A-2.23 zusammengestellt.

Tabelle A-2.21: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	500 mL
pH-Wert:	2
Interne Standards:	Bentazon-isopropyl-d6 (0,1 µg/L)
Festphasenmaterial:	1 g Isolute C18 (Biotage)
Elutionsmittel:	Aceton
Elutionsvolumen:	3 x 1 mL
Endvolumen:	2,5 mL

Der Aceton-Extrakt wird mit 50 µL einer 0,2 M Trimethylsilyldiazomethan-Lösung in Diethylether und mit 100 µL Methanol versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird die Lösung im Stickstoffstrom auf 200 µL eingengt und mittels GC/MS gemessen.

Tabelle A-2.22: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	6890N mit MSD 5973N (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitless
Injektortemperatur:	260 °C
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	DB5ms, 30 m x 0,25 mm x 1 µm (Agilent Technologies)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	100 °C (2 min) 30 °C/min auf 200 °C 5 °C/min auf 260 °C (3 min)
Analysenzeit:	21 min
Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	230 °C
Scan-Modus:	SIM

Tabelle A-2.23: Charakteristische Fragmente m/z (Quantifizierungsmasse unterstrichen)

Verbindung	m/z
2,4-D	199, 234, 236
MCPP (Mecoprop)	169, <u>228</u> , 230
MCPA	155, <u>214</u> , 216
Dichlorprop	<u>162</u> , 248, 250
Bentazon	175, <u>212</u> , 254

## 2.9 Bestimmung von Irgarol, Triclosan, Methyltriclosan, HHCB, AHTN, ADBI und ATII

Die Bestimmung der sieben Verbindungen erfolgte mittels GC/MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle A-2.24 bis Tabelle A-2.26 zusammengestellt.

Tabelle A-2.24: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	500 mL
pH-Wert:	original
Interne Standards:	Irgarol-d9, Triclosan-d3, AHTN-d3 (jeweils 0,2 µg/L)
Festphasenmaterial:	2 g Isolute C18ec (Biotage)
Elutionsmittel:	Aceton
Elutionsvolumen:	2 x 3 mL
Endvolumen:	0,15 mL

Tabelle A-2.25: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	TurboMass Gold (Perkin Elmer)
Injektor:	PSSI
Injektortemperatur:	60 °C (0,4 min), 999 °C/min auf 300 °C
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	ZB Multiresidue 1, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Phenomenex)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	60 °C (1 min) 10 °C/min auf 250 °C 45 °C/min auf 310 °C (3 min)
Transfer-Line:	200 °C
Detektortemperatur:	200 °C
Scan-Modus:	SIM

Tabelle A-2.26: Charakteristische Fragmente m/z (Quantifizierungsmasse unterstrichen)

Verbindung	m/z
HHCB	213, <u>243</u> , 244, 258
AHTN	<u>243</u> , 244, 258
ADBI	173, <u>229</u> , 230, 244, 245
ATII	<u>215</u> , 216
Irgarol	182, 238, 252, <u>253</u> , 254
Triclosan	<u>218</u> , 220
Methyltriclosan	<u>304</u> , 306

## 2.10 Bestimmung von NTA, EDTA und DTPA

Die Bestimmung der synthetischen Komplexbildner erfolgte mittels GC/NPD nach Überführen der freien Säuren in ihre n-Butylester. Zunächst werden 50 mL Wasserprobe mit 20 µg/L 1,2-Propylendiamintetraacetat als internem Standard versetzt und im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C und 800 mbar über Nacht zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 7 mL konzentrierter Salzsäure aufgenommen und im Heizblock bei 90 °C für 6 Stunden wieder eingedampft. Dann wird der trockene Rückstand mit 4 mL einer Mischung aus Acetylchlorid und n-Butanol (10:90, v:v) aufgenommen und im Heizblock bei 90 °C verestert. Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung mit 1 mL MTBE, einem GC-Kontrollstandard (Heptadekansäurenitril) und mit 1 mL Natronlauge versetzt und mit MilliQ Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Die Mischung wird intensiv geschüttelt. Dann wird das MTBE abgenommen. Anschließend wird noch einmal 1 mL MTBE zugegeben und nach

Tabelle A-2.27: GC-Parameter

GC/MS-System:	6890N mit NP-Detektor (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperatur:	60 °C auf 290 °C mit 10 °C/min
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	DB5ms, 30 m x 0,32 mm x 0,1 µm (Agilent Technologies)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	150 °C 30 °C/min auf 180 °C 10 °C/min auf 290 °C
Detektortemperatur:	290 °C

intensivem Schütteln wieder abgenommen. Die beiden MTBE-Extrakte werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das organische Lösemittel auf 0,2 mL eingengt und mittels GC/NPD analysiert. Die wichtigsten Parameter der gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle A-2.27 zusammengestellt.

## 2.11 Bestimmung von Fluoranthen

Die Bestimmung des polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Fluoranthen erfolgte mittels GC/MS nach flüssig-flüssig-Extraktion. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle A-2.28 und Tabelle A-2.29 zusammengestellt. Eine zuverlässige Bestimmung von Fluoranthen mit einem anderen Analyseverfahren, das im Rahmen des Projekts angewendet wurde, gelang nicht, so dass diese Verbindung mittels separatem Verfahren bestimmt werden musste.

Tabelle A-2.28: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Interner Standard:	Fluoranthen-d10 (0,1 µg/L)
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsmittelvolumen:	20 mL
Endvolumen:	1 mL

Tabelle A-2.29: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	7890A mit MSD 5975C (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitless
Injektortemperatur:	280 °C
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	DB5-ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent Technologies)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) 8 °C/min auf 150 °C 6 °C/min auf 300 °C (5 min)
Analysenzeit:	45,5 min
Transfer-Line:	300 °C
Detektortemperatur:	230 °C
Scan-Modus:	SIM
Quantifizierungsmasse:	202,0

## 2.12 Bestimmung von Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat, Tri-n-butylphosphat, Triphenylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid und DEET

Die simultane Bestimmung der insgesamt sechs chlorierten und nicht-chlorierten Trialkylphosphate, des industriellen Nebenprodukts Triphenylphosphinoxid (TPPO) und des Insektenrepellents N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET) erfolgte in einem gemeinsamen Analyseverfahren mittels GC/MS nach Festphasenanreicherung. Die wichtigsten Parameter der Probenvorbereitung und der GC/MS-Analyse sind in Tabelle A-2.30 bis Tabelle A-2.32 zusammengestellt.

Tabelle A-2.30: Anreicherungsbedingungen

Wasservolumen:	500 mL
pH-Wert:	original
Interne Standards:	1-Chlortetradekan (1 µg/L)
Festphasenmaterial:	200 mg SDB1 (Baker)
Elutionsmittel:	Aceton/Ethylacetat (1:1, v:v)
Elutionsvolumen:	2 x 1 mL, 1 x 0,5 mL
Endvolumen:	0,2 mL

Tabelle A-2.31: GC/MS-Parameter

GC/MS-System:	6890N mit MSD 5973N (Agilent Technologies)
Injektor:	split/splitless
Injektortemperatur:	250 °C
Injektionsvolumen:	2 µL
Trennsäule:	DB5, 60 m x 0,25 mm x 0,3 µm (Agilent Technologies)
Trärgas:	Helium
Temperaturprogramm:	60 °C (2 min) 2 °C/min auf 190 °C 1 °C/min auf 205 °C 5 °C (10 min)
Analysenzeit:	57,5 min
Transfer-Line:	230 °C
Detektortemperatur:	300 °C
Scan-Modus:	SIM

Tabelle A-2.32: Charakteristische Fragmente m/z (Quantifizierungsmasse unterstrichen)

Verbindung	m/z
Tris(2-chlorethyl)phosphat	99, 205, <u>249</u> , 251
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	99, <u>125</u> , 277, 279
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	379, <u>381</u> , 383
Tri-n-butylphosphat	<u>99</u> , 125, 155, 211
Triphenylphosphat	<u>325</u> , 326, 327
Tris(butoxyethyl)phosphat	125, <u>199</u> , 227, 299
Triphenylphosphinoxid	<u>277</u> , 278, 279
DEET	91, <u>119</u> , 190, 191





