



Oktober 2016

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewäs- sern – unter besonderer Betrachtung der Wietze

Wolf.-Ulrich Palm, Jonas Schneider, Rebecca Chudaska
(Leuphana Universität Lüneburg)

Dieter Steffen
(NLWKN)

Zusammenfassung

Im Zeitraum März 2015 – Mai 2016 wurden in Summe 30 Stickstoff-Heterocyclen (N-HET) untersucht, darunter 4 vasodilatierende Verbindungen. Proben wurden aus 13 Kläranlagenabläufen in Niedersachsen und 4 Zulaufproben aus der Kläranlage in Lüneburg, aus den entsprechenden Vorflutern und aus drei detaillierten Messkampagnen im Flussverlauf der Wietze analysiert. Das Muster und die Konzentrationsniveaus der N-HET in den Abflüssen der Kläranlagen sind erstaunlich ähnlich. Für die im Mittelpunkt der Messungen stehenden vasodilatierenden Verbindungen wird für Sildenafil eine mittlere Konzentration von $c \pm \sigma = (14,3 \pm 3,6)$ ng/L und für Tadalafil $c \pm \sigma = (2,3 \pm 2,2)$ ng/L gefunden. Vardenafil und der Metabolit N-Desmethyilsildenafil werden praktisch nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert.

Die Messungen in der Wietze werden befriedigend über ein diskontinuierliches Modell erklärt. Aus den Modellergebnissen konnte ein Abbau der N-HET mit Lebensdauern unterhalb einer Woche ausgeschlossen werden. Frachten der N-HET werden demnach in größere Flusssysteme weitergegeben.

Summary

From March 2015 - May 2016 in total 30 nitrogen heterocycles (N-HET) were investigated, including four vasodilating compounds. Thirteen samples were analyzed from effluents of municipal wastewater treatment plants (WWTP) in Lower Saxony and four samples from influents of the WWTP in Lüneburg. In addition, samples from campaigns in rivers and the river course of the River Wietze were performed. The pattern and concentration levels of the N-HET in effluents of WWTP were remarkably similar. Measurements focused on vasodilating compounds and the mean concentration for sildenafil was found to be $c \pm \sigma = (14.3 \pm 3.6)$ ng/L and for tadalafil $c \pm \sigma = (2.3 \pm 2.2)$ ng/L. Vardenafil and the metabolite N-Desmethyilsildenafil were practically not detected above the detection limit.

Concentrations in the River Wietze were satisfactorily explained with a discontinuous model. From the model, a degradation of N-HET with lifetimes below a week could be ruled out. Hence, loads of N-HET are passed further into larger river systems.

1. Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [1-3] bilden eine Stoffgruppe mit bekannt kritischen Eigenschaften für Mensch und Umwelt [1,4]. So wurden Konzentrationen der PAK in der Vergangenheit auch in niedersächsischen Sedimenten untersucht [5]. Verwandt mit den PAK sind die heterocyclischen Aromaten, bei denen im Ringsystem der cyclischen Kohlenwasserstoffverbindung mindestens ein Kohlenstoffatom gegen ein Heteroatom, meist Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert wird. Die Bedeutung grundlegender Strukturen der Heterocyclen, häufig als NSO-Heterocyclen bezeichnet, wurde in Deutschland in den letzten 15 Jahren im Besonderen im Vergleich zu den Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Altlasten eingehend untersucht [6-8]. Innerhalb der Gruppe der NSO-Heterocyclen stellen Stickstoffheterocyclen (N-HET) ein in der Natur weit verbreitetes, physiologisch grundlegendes Strukturelement dar, wie z.B. in den Nucleinbasen oder den Hämen. Nicht überraschend werden

N-HET häufig als Fragment in Pflanzenschutzmitteln oder Pharmazeutika gefunden. Im Besonderen die aromatischen N-HET besitzen als Basen häufig pK_s -Werte im pH-Bereich 4 – 8 und eine z.T. wesentlich höhere Löslichkeit im wässrigen Milieu verglichen mit den analogen Kohlenwasserstoffen. Die Bedeutung der N-HET in Oberflächenwässern in Norddeutschland wurde kürzlich in [9-13] diskutiert. Zur Gruppe der N-HET können auch die in diesem Projekt im Mittelpunkt stehenden vasodilatierenden Verbindungen Sildenafil, Tadalafil und Vardenafil gezählt werden, wobei im Besonderen die Verbindung Sildenafil als Inhaltsstoff in Viagra[®] bekannt geworden ist. Die in einer prospektiven Vorstudie in der Fuhse [14] erhaltenen Ergebnisse wurden durch Proben in Oberflächengewässern und Kläranlagen in Niedersachsen erweitert und Quellen, Senken und Konzentrationen mit den weiterhin begleitend gemessenen N-HET verglichen. Ergebnisse dieser Messungen werden im folgenden Bericht dargestellt.

1.1 Stickstoff-Heterocyclen (N-HET)

Bei den hier untersuchten Stickstoffheterocyclen (N-HET) liegt neben Kohlenstoff das Element Stickstoff im Ringsystem

vor. Einige untersuchte Strukturen bzw. Strukturelemente sind in der Abbildung 1 dargestellt.

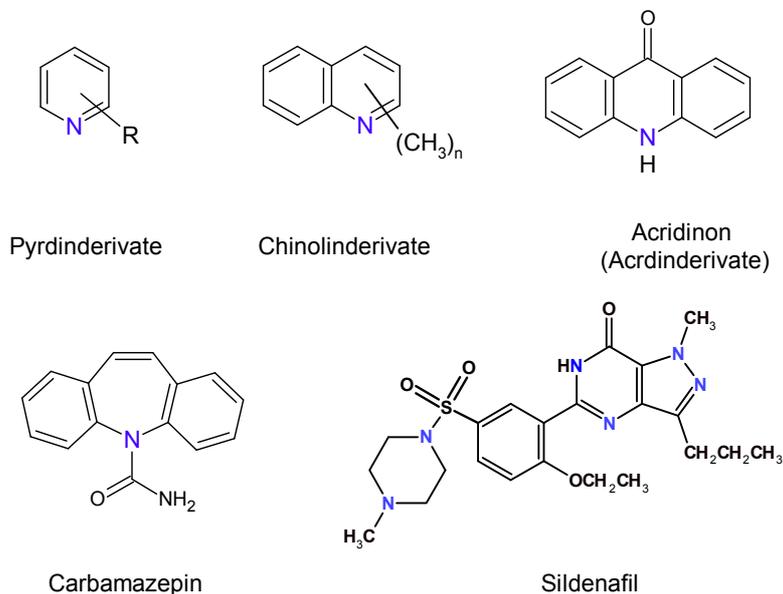


Abbildung 1: Beispielhafte Strukturen einiger untersuchter N-HET

Dabei hat entweder (a) der Ring mit dem Element Stickstoff selbst aromatischen Charakter (wie für Pyridin oder Chinolin) oder (b) ein entsprechend prinzipiell mögliches Tautomer der betrachteten Verbindung ist ein Aromat (z.B. Acridinon oder Sildenafil) oder (c) der N-HET-Ring ist mit mindestens einem aromatischen Ring annelliert (wie für Carbamazepin). Alle untersuchten Verbindungen erfüllen eines der obigen Kriterien. Auch aufgrund des in allen Verbindungen vorhandenen aromatischen Charakters können die untersuchten N-HET mit einem gemeinsamen Aufbereitungsverfahren aus den wässrigen Proben angereichert werden, die Analytik erfolgte über LC-MS/MS mit identischen Laufmitteln, jedoch über zwei unterschiedliche, angepasste und optimierte Analyseverfahren auf verschiedenen chromatographischen Säulen.

1.2 Vasodilatierende Verbindungen

In einer Vorstudie wurden die vasodilatierenden Verbindungen Sildenafil, Vardenafil und Tadalafil, eine spezielle Gruppe der N-HET, aus Proben der Abläufe von Kläranlagen und Wasserproben in der Fuhse und Erse und damit erstmalig in Niedersachsen untersucht [14]. Die Strukturen der Verbindungen sind in Tabelle 1 (und zusammen mit weiteren analysierten N-HET in Tabelle 4) dargestellt. Nur wenige Untersuchungen zu diesen Zielsubstanzen wurden bisher publiziert [15-26]. Die eigenen Ergebnisse in der Vorstudie [14] belegen, dass Sildenafil sowie im geringeren Maße Tadalafil und nur wenig Vardenafil in Kläranlagenabläufen gefunden werden.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse aus den Vorversuchen aus einem jedoch lokal begrenzten Gebiet an der Fuhse wurden im vorliegenden Projekt drei Projektziele verfolgt:

- Die Abläufe einiger größerer Kläranlagen in Niedersachsen und die als Vorfluter dienenden Oberflächengewässer wurden auf die vasodilatierenden Verbindungen untersucht.
- Durch den Vergleich im Zu- und Ablauf einer Kläranlage wurde der Abbau in der Kläranlage untersucht.
- Weiterhin wurde die Persistenz der Verbindungen in einem kleinen Oberflächengewässer (Wietze) durch systematische Proben im Flussverlauf untersucht.

Neben Sildenafil, dem bisher bedeutsamsten Vertreter in der Gruppe der vasodilatierenden Verbindungen, wurde in Erweiterung des Substanzspektrums N-Desmethylsildenafil als ein in der Literatur beschriebener Metabolit analysiert.

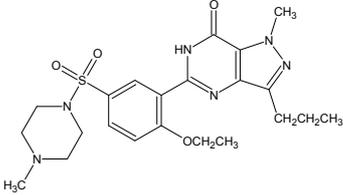
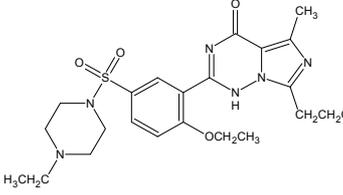
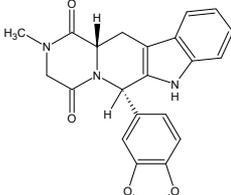
Aufgrund des entwickelten Aufbereitungs- und Analyseverfahrens der wässrigen Proben ist auch ein umfangreiches Spek-

trum an Stickstoffheterocyclen zugänglich [9-13]. Diese Substanzen wurden einerseits zur Weiterführung bestehender Datensätze, zum Vergleich der Konzentrationen mit den vasodilatierenden Verbindungen und für den Vergleich gemessener Konzentrationen im Zu- und Ablauf einer Kläranlage ebenfalls analysiert.

Über die Eigenschaften der vasodilatierenden Verbindungen und deren Verhalten in den Umweltmedien liegen bisher nur wenig bekannte experimentelle Daten vor, einige (meist geschätzte) Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Durch die Messungen im Flusssystem der Wietze sollen, neben der Untersuchung zur Entwicklung des Konzentrationsniveaus im Flussverlauf, Aussagen zum Verhalten und der Lebensdauer der vasodilatierenden Verbindungen und den weiteren analysierten N-HET in einem typischen Wasserkörper eines niedersächsischen Oberflächengewässers erhalten werden.

Tabelle 1: Eigenschaften von Sildenafil, Vardenafil und Tadalafil. Wenn nicht weiter angegeben liegen geschätzte Eigenschaften aus dem Programm EPI-Suite vor [27]. Sildenafil und Vardenafil liegen im Standard als Citrat bzw. Hydrochlorid vor, daher werden Eigenschaften dieser Derivate ebenfalls angegeben.

Eigenschaft	Sildenafil	Vardenafil	Tadalafil
Struktur			
CAS-Nr.	139755-83-2 171599-83-0 (Citrat)	224785-90-4 330808-88-3 (Hydrochlorid)	171596-9-5
Medikament	Viagra	Levitra	Cialis
Summenformel	$C_{22}H_{30}N_6O_4S$ $C_{28}H_{38}N_6O_{11}S$ (Citrat)	$C_{23}H_{32}N_6O_4S$	$C_{22}H_{19}N_3O_4$
M / g mol ⁻¹	474,58 (Citrat: 666,71)	488,61 (Hydrochlorid: 525,1)	389,41
L _{H2O} / mg L ⁻¹	11,3 (Citrat: 90) 25 (pH7, 37 °C) [28] (Citrat: 3500 [29])	2,5 (25 °C)	218 (25 °C)
log(K _{OW})	2,30 (Citrat: -1,75) 1,98 [30] 2,75 (pH 7,4) [31]	2,96	1,42
pK _s	7,6 [31] 9,12 (OH), 6,78 (NH ⁺) [32]		

2. Material und Methoden

2.1 Beprobte Kläranlagen und Oberflächengewässer

Im Rahmen des Projekts wurden in den Jahren 2015 und 2016 die Abläufe einiger großer Kläranlagen in Niedersachsen, der Zulauf der Kläranlage Lüneburg sowie eine Auswahl der entsprechenden Vorflu-

ter und Proben im Flussverlauf der Wietze beprobt (siehe Abbildung 2 und Details zu den Messungen in der Wietze im Abschnitt 1.1.1).

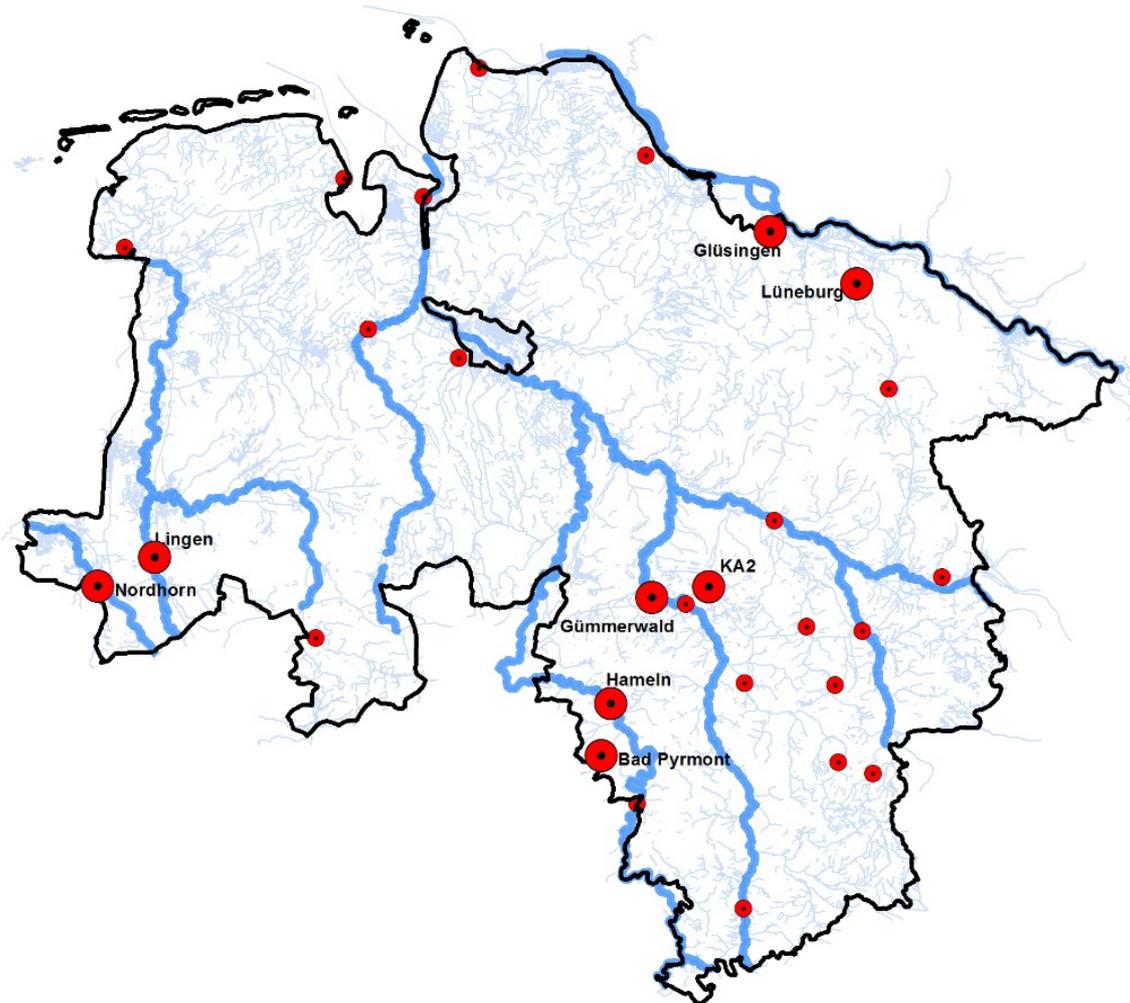


Abbildung 2: Gewässernetz und Lage der großen Kläranlagen in Niedersachsen ($Q \geq 0,1 \text{ m}^3/\text{s}$, rote Kreise) und der beprobten Kläranlagen (große rote Kreise). Der Name der Kläranlage KA2 wurde auf Wunsch des Betreibers anonymisiert.

Eine Übersicht der beprobten Kläranlagen ist in Tabelle 2 und der genommenen Flussproben in Tabelle 3 zusammen-

gefasst. Der Name der Kläranlage KA2 wurde auf Wunsch des Betreibers anonymisiert.

Tabelle 2: Übersicht der beprobten Kläranlagen. Typ Messung: V = Keine Messung der organischen Verbindungen, nur Messung zu Verdünnungen über anorganische Komponenten; A = Messung der organischen Verbindungen im Ablauf; Z = Messung der organischen Verbindungen im Zulauf. *=Die prospektive Messung KA2-1 diente zur Orientierung und dem ersten Test der Analytik – die Daten aus dieser Kampagne wurden nicht in den Mittelwerten berücksichtigt. Insgesamt liegen 13 Proben mit Konzentrationsmessungen der organischen Komponenten im Ablauf (im Anhang in Tabelle 18 – 22) und vier Proben mit Konzentrationsmessungen der organischen Komponenten im Zulauf (im Anhang in Tabelle 23) vor.

Übersicht der Probenahmestellen Kläranlagen						
Name	Beprobte Kläranlage	Datum der Probenahme	Typ Messung	Vorfluter	Breitengrad	Längengrad
KA2-1	KA2	23.03.2015	V, A*	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KA2-2	KA2	29.05.2015	V	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KA2-3	KA2	10.07.2015	V	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KA2-4	KA2	17.07.2015	V	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KA2-5	KA2	09.09.2015	V, A	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KA2-6	KA2	29.09.2015	V, A	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KAGÜ	Gümmerwald	29.09.2015	V, A	Leine	52°25'0.1488"N	9°30'41.4396"E
KALI	Lingen	06.10.2015	V, A	Ems	52°31'33.1716"N	7°17'47.0184"E
KANO	Nordhorn	06.10.2015	V, A	Vechte	52°26'48.0012"N	7°2'41.8812"E
KAL1	Lüneburg	26.10.2015	V, A, Z	Ilmenau	53°16'5.3148"N	10°25'29.3304"E
KAI2	Lüneburg	23.11.2015	V, A, Z	Ilmenau	53°16'5.3148"N	10°25'29.3304"E
KA2-7	KA2	24.11.2015	V, A	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KAL3	Lüneburg	6./7.1.2016	V, A, Z	Ilmenau	53°16'5.3148"N	10°25'29.3304"E
KAL4	Lüneburg	10./11.1.2016	V, A, Z	Ilmenau	53°16'5.3148"N	10°25'29.3304"E
KA2-8	KA2	12.01.2016	V	Wietze	52°26'36.3768"N	9°45'57.4632"E
KAHA	Hameln	27.04.2016	V, A	Weser	52°7'27.21"N	9°19'50.9916"E
KABP	Bad Pyrmont	27.04.2016	V, A	Emmer	51°58'54.9984"N	9°17'13.8192"E
KAGL	Glüsing (Seevetal)	09.05.2016	V, A	Seeve	52°24'28.6596"N	10°2'22.2"E

Tabelle 3: Übersicht der beprobten Oberflächengewässer (V= Verdünnungsmessungen über anorganische Komponenten, keine Messung der organischen Verbindungen; A+O=Analytik der anorganischen und organischen Verbindungen).

Übersicht der Probenahmestellen in der Wietze						
Name	Beprobter Fluss	Ort	Daten der Probenahme	Typ	Breitengrad	Längengrad
F1	Flussgraben	Vor KA2	17.07.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	V V V A+O V	52°26'22.59"N	9°45'59.12"E
W1	Wietze	Wiesenweg, Vor KA Ahlten	23.03.2015	A+O	52°21'41.78"N	9°53'46.30"E
W2	Wietze	Fuhrbleek, Vor KA2	23.03.2015, 29.05.2015, 10.07.2015, 17.07.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	A+O V V V A+O A+O A+O V	52°26'23.08"N	9°47'15.13"E
W3	Wietze	Pegel Reuter- damm, Am Ortfel- de, Nach KA2, vor WZ2	23.03.2015, 29.05.2015, 10.07.2015, 17.07.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	A+O V V V A+O A+O A+O V	52°27'14.86"N	9°46'16.27"E
W4	Wietze	Landwehrdamm, nach Wiesenbach (WZ2)	10.07.2015	V	52°27'19.42"N	9°46'17.16"E
W5	Wietzensee	Östlich der Wietze	10.07.2015	V	52°27'56.07"N	9°46'25.89"E
W6	Wietze	Hinter Wietzensee (W5)	10.07.2015	V	52°28'17.48"N	9°46'16.89"E
W7	Wietze	Hainhäuser Weg, vor Unterer Tren- telgraben (WZ4)	10.07.2015	V	52°28'54.75"N	9°46'14.70"E
W8	Wietze	Hainhaus, nach Unterem Trentel- graben (WZ4)	10.07.2015	V	52°29'15.54"N	9°46'14.86"E
W9	Wietze	Am Schafsteg, Vor Wiesenbach (WZ5)	29.05.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015	V A+O A+O A+O	52°30'18.12"N	9°46'46.45"E
W10	Wietze	Vor Mühlengra- ben (WZ5)	29.05.2015, 10.07.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	V A+O A+O A	52°33'22.36"N	9°47'44.78"E
W11	Wietze	Nach Mühlengra- ben (WZ6)	29.05.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	V A+O A+O V	52°33'41.41"N	9°47'49.79"E
W12	Wietze	Nach Hengstbee- ke (WZ7)	29.05.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015	A A+O A+O A+O	52°34'52.27"N	9°48'19.58"E

Fortsetzung Tabelle 3: Übersicht der beprobten Oberflächengewässer (V= Verdünnungsmessungen über anorganische Komponenten, keine Messung der organischen Verbindungen; A+O=Analytik der anorganischen und organischen Verbindungen).

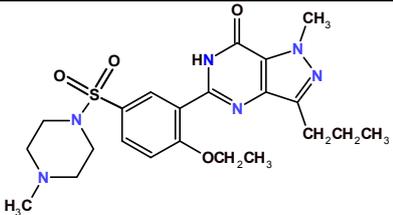
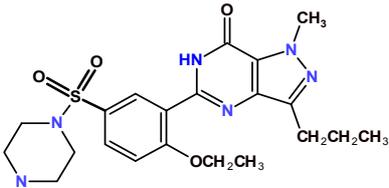
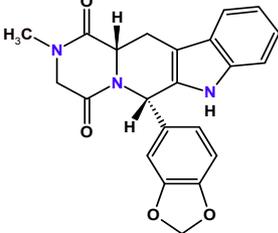
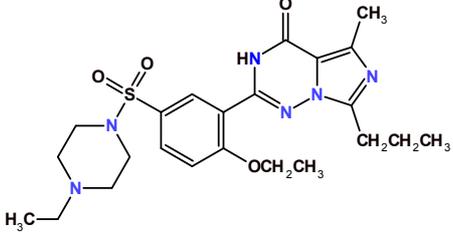
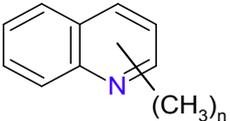
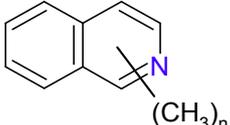
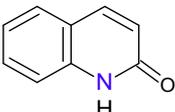
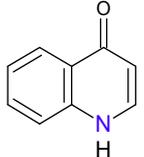
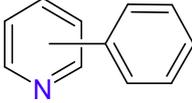
Übersicht der Probenahmestellen in der Wietze						
Name	Beprobter Fluss	Ort	Daten der Probenahme	Typ	Breitengrad	Längengrad
W13	Wietze	Fuhrberger Straße, vor Wulbeck (WZ8)	29.05.2015	V	52°37'53.51"N	9°50'15.79"E
W14	Wietze	Pegel Wieckenberg, nach Wulbeck (WZ8)	29.05.2015, 07.09.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	V A+O A+O A+O V	52°38'2.76"N	9°50'37.75"E
WZ1	Flussgraben	Nach KA2 und F1, vor Wietze	17.07.2015, 12.01.2016	V V	52°26'44.59"N	9°46'9.02"E
WZ2	Wiesenbach	Am Ortfelde zwischen W3 und W4	10.07.2015	V	52°27'15.67"N	9°46'18.60"E
WZ3	Krähenwinkler Entlastungsgraben	Zwischen W6 und W7	10.07.2015	V	52°28'40.48"N	9°45'59.28"E
WZ4	Unterer Trentelgraben	Zwischen W7 und W8	10.07.2015	V	52°28'55.40"N	9°46'13.63"E
WZ5	Wiesenbach	Wietzezufluss zwischen W9 und W10	10.07.2015, 24.11.2015	V A+O	52°30'35.06"N	9°47'18.56"E
WZ6	Mühlengraben	Wietzezufluss zwischen W10 und W11	29.05.2015, 29.09.2015, 24.11.2015, 12.01.2016	V A+O A+O V	52°33'25.28"N	9°47'42.29"E
WZ7	Hengstbeeke	Wietzezufluss zwischen W11 und W12	29.05.2015, 29.09.2015, 24.11.2015	V A+O A+O	52°33'38.60"N	9°48'10.10"E
WZ8	Wulbeck	Wietzezufluss zwischen W12 und W14	29.05.2015, 29.09.2015, 24.11.2015	V A+O A+O	52°37'46.28"N	9°50'37.00"E
Übersicht der Probenahmestellen in anderen Flüssen in Niedersachsen						
S1	Seeve	Vor KA Glüsinggen	09.05.2016	A+O	53° 24' 31.05"N	10° 2' 36.982"E
S2	Seeve	Nach KA Glüsinggen	09.05.2016	A+O	53° 24' 38.16"N	10° 3' 45.788"E
V1	Vechte	Vor KA Nordhorn	06.10.2015	A+O	52° 26' 41.554"N	7° 2' 45.348"E
V2	Vechte	Nach KA Nordhorn	06.10.2015	A+O	52° 26' 57.808"N	7° 2' 37.824"E
Es1	Ems	Vor KA Lingen	06.10.2015	A+O	52° 30' 50.623"N	7° 18' 41.314"E
Es2	Ems	Nach KA Lingen	06.10.2015	A+O	52° 31' 51.859"N	7° 17' 18.758"E
Er1	Emmer	Vor KA Bad Pyrmont	27.04.2016	A+O	51° 58' 59.272"N	9° 17' 8.318"E
Er2	Emmer	Nach KA Bad Pyrmont	27.04.2016	A+O	51° 59' 17.491"N	9° 18' 39.049"E
We1	Weser	Vor KA Hameln	27.04.2016	A+O	52° 6' 34.78"N	9° 20' 53.092"E
L1	Leine	Vor KA Gümmerwald	29.09.2015	A+O	52° 24' 18.547"N	9° 33' 40.914"E

2.2 Substanzspektrum

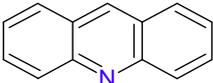
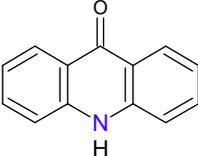
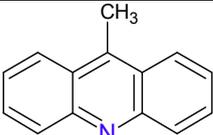
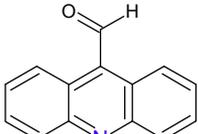
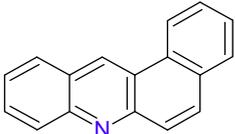
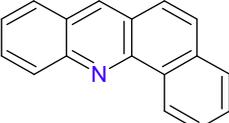
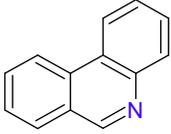
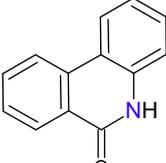
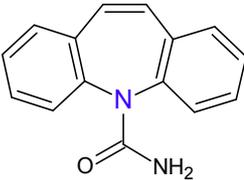
Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen Sildenafil, Tadalafil und Vardenafil aus der Gruppe der vasodilatierenden Substanzen und ein potentiellies Abbauprodukt von Sildenafil, N-Desmethylsilden-

afil. Das Substanzspektrum besteht insgesamt aus 30 Verbindungen: vier vasodilatierende Verbindungen, Carbamazepin und 25 weitere N-HET, alle Strukturen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Strukturen der untersuchten Verbindungen (Teil 1).

Vasodilatoren	
 <p>Sildenafil</p>	 <p>N-Desmethylsildenafil</p>
 <p>Tadalafil</p>	 <p>Vardenafil</p>
Chinoline	Isochinoline
 <p>Chinolin, 2-Methylchinolin, 3-Methylchinolin, 4-Methylchinolin, 6-Methylchinolin, 7-Methylchinolin, 8-Methylchinolin, 2,4-Dimethylchinolin, 2,6-Dimethylchinolin</p>	 <p>Isochinolin, 1-Methylisochinolin, 3-Methylisochinolin</p>
Chinolinone	
 <p>2(1H)-Chinolinon</p>	 <p>4(1H)-Chinolinon</p>
Phenylpyridine	
 <p>2-Phenylpyridin, 3-Phenylpyridin, 4-Phenylpyridin</p>	

Fortsetzung Tabelle 4: Strukturen der untersuchten Verbindungen (Teil 2).

Acridine	
 Acridin	 9(10H)-Acridinon
 9-Methylacridin	 9-Acridinaldehyd
 Benzo(a)acridin	 Benzo(c)acridin
Phenanthridine	
 Phenanthridin	 6(5H)-Phenanthridinon
Carbamazepin	
 Carbamazepin	

2.3 Probenaufbereitung und Analytik

Die Wasserproben wurden nach der Probenahme mit Hilfe einer Filtrationseinheit über Glasfaserfilter (1,6 µm) filtriert. Die Aufbereitung der Wasserproben erfolgte mit Hilfe eines SPE-Extraktionsverfahrens. Dafür wurden 200-1000 ml der filtrierten Wasserproben mit Hilfe einer Vakuumextraktionseinheit auf Festphasenkartuschen (HR-X, Macherey-Nagel) angereichert und nach der Anreicherung mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Aceton eluiert.

Details zur prinzipiellen Analytik der N-HET wurden kürzlich von uns veröffentlicht [13], Details zur prinzipiellen Analytik der vasodilatierenden Substanzen sind in [14] nachzulesen. Abweichungen zu den in [13,14] dargestellten Methoden und konkrete Schritte in der Aufbereitung und Analytik über LC-MS/MS wie auch die begleitenden Messungen zum Schwebstoffgehalt, dem DOC und DIC und für die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat sind im Anhang im Abschnitt 6 zu diesem Bericht zusammengestellt.

3. Ergebnisse

3.1 Kläranlagen

3.1.1 Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen und berechnete Frachten

Die in den untersuchten Kläranlagenabläufen gemessenen Konzentrationen

der vasodilatierenden Verbindungen bzw. der weiteren N-HET sind in Abbildung 3 und in der Abbildung 4 dargestellt

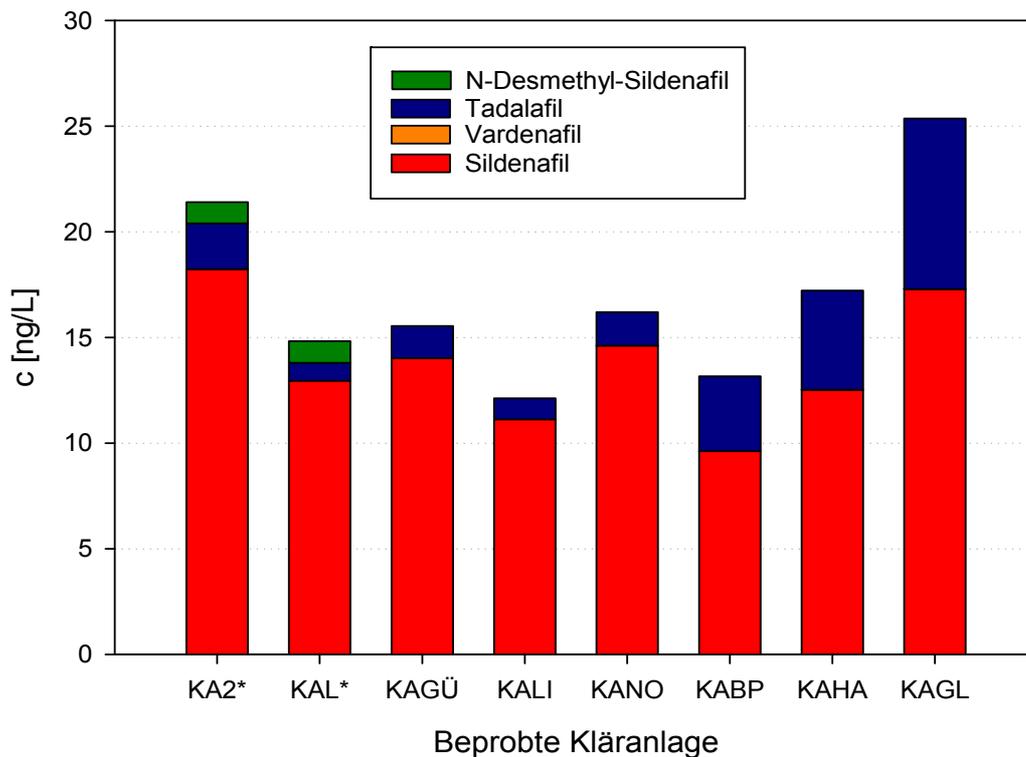


Abbildung 3: Konzentrationen der vasodilatierenden Verbindungen in den 13 analysierten Proben aus dem Ablauf der Kläranlagen. Zur Bezeichnung der untersuchten Kläranlagen siehe Tabelle 2. Für die Kläranlagen KA2 und KAL (Lüneburg) wurden die Mittelwerte aus mehreren Kampagnen verwendet.

Abbildung 3 belegt, dass die vasodilatierenden Verbindungen in alle Kläranlagenabläufen ein ähnliches Konzentrationsniveau aufweisen. Vardenafil wurde in den Proben nicht detektiert, N-Desmethylsildenafil nur in wenigen Proben

mit geringen Konzentrationen. Tadalafil wurde mit Konzentrationen zwischen 0.9 und 8.1 ng/L nachgewiesen ($c \pm \sigma = (2,3 \pm 2,2)$ ng/L). Den größten Anteil am Substanzspektrum jedoch hat Sildenafil mit Konzentrationen zwischen etwa 10 und 18 ng/L ($c \pm \sigma = (14,3 \pm 3,6)$ ng/L).

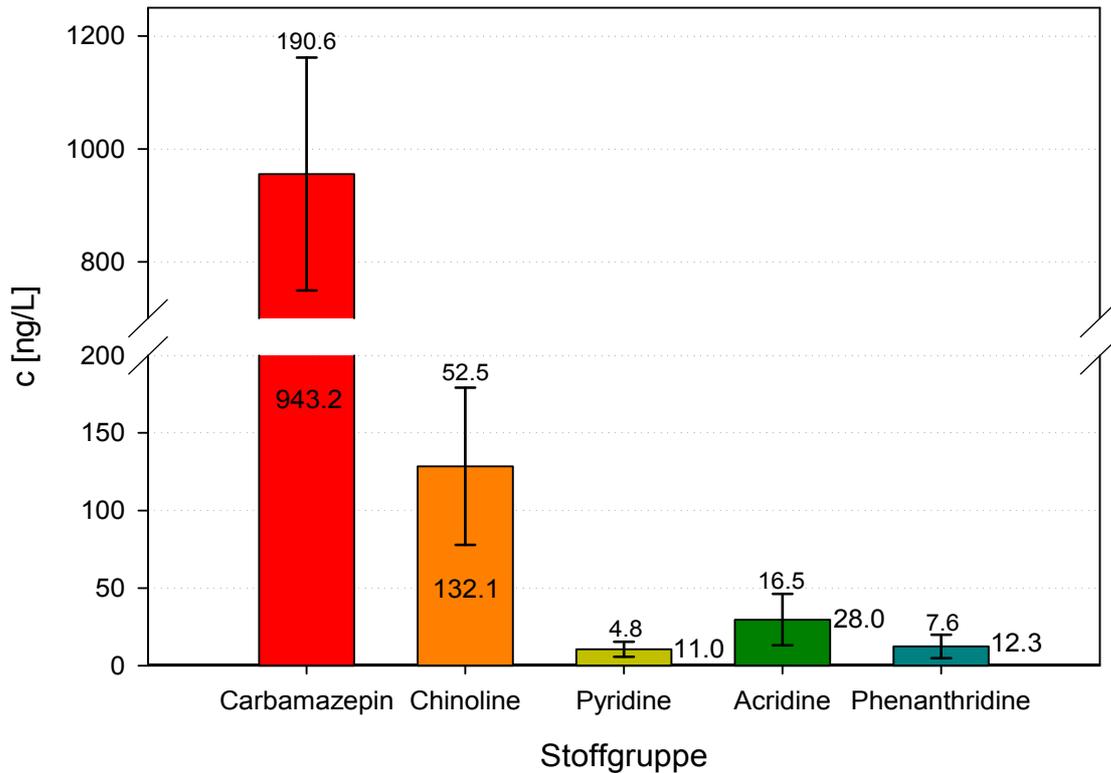


Abbildung 4: Mittlere Konzentrationen und Standardabweichungen in den Kläranlagenabläufen von Carbamazepin und den Summen der analysierten Derivate der Chinoline, Acridine und Phenanthridine und den Phenylpyridinen. Die Zahlen oberhalb der Fehlerbalken sind die Standardabweichungen.

Carbamazepin weist mit 943 ng/L im Mittelwert die mit Abstand größte Konzentration im Substanzspektrum auf. Eine weitere Stoffgruppe mit mittleren Konzentrationen über 100 ng/L stellen die Chinolinderivate dar. Acridine, Phenanthridine und Phenylpyridine haben den kleinsten Anteil am Substanzspektrum. Die in diesem Projekt gefundenen Konzentrationen und das Muster der Konzentrationen der Einzelverbindungen entsprechen den Ergebnissen in vorhandenen Messungen [9–13]. Vergleicht man die Konzentrationen der Stickstoffheterocyclen mit [10], fallen jedoch einige wenige Abweichungen auf. 2,4-Dimethylchinolin und 6(5H)-Phenanthridinon wurden hier in den Kläran-

lagenabläufen in deutlich höheren Konzentrationen gefunden, 2(1H)-, 4(1H)-Chinolinson, Acridin und Carbamazepin wurden mit geringeren Konzentrationen nachgewiesen. Die gefundenen Konzentrationen der vasodilatierenden Substanzen hingegen ähneln durchgehend vorangegangenen Messungen [14]. Werden die oben dargestellten Mittelwerte in der einzelnen Substanzgruppen verwendet, so werden mit einem Summenablauf aus allen niedersächsischen Kläranlagen von 18,1 m³/s für das Jahr 2013 [35] die in Tabelle 5 zusammengestellten Frachten in niedersächsische Oberflächengewässer berechnet.

Tabelle 5: Frachten der untersuchten Verbindungen als Summe der entsprechenden Gruppen aus den Konzentrationen im Ablauf niedersächsischer Kläranlagen (in kg/Jahr) in die Oberflächengewässer niedersächsischer Flüsse. Zugrunde liegen Ablaufdaten aller niedersächsischer Kläranlagen aus dem Jahr 2013 [35].

Substanzen bzw. Substanzgruppen	Fracht in kg/Jahr
Vasodilatierende Verbindungen (Sildenafil, Tadalafil, Vardenafil)	9
Chinolinderivate	75
Phenylpyridine	6
Acridinderivate	16
Phenanthridinderivate	7
Carbamazepin	538
Summe aller untersuchten Verbindungen	652

3.1.2 Vergleich der Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage Lüneburg

Aus den Konzentrationen der vier Kampagnen der Kläranlage Lüneburg im Zu- und Ablauf (siehe Tabelle 18 – 22 und Tabelle 22 im Anhang) wurden die Mittelwerte der gefundenen Zu- bzw.- Abnahmen ($1-c(\text{Ablauf}) / c(\text{Zulauf})$) als prozentuale Werte gebildet und in Abbildung 5 dargestellt.

Aus den erhaltenen Daten ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Verbindungen Benzo(a)acridin und Benzo(c)acridin wurden nicht gefunden (eine Diskussion zu Eigenschaften und zur Toxikologie dieser beiden Verbindungen wird in [33] gegeben). N-Desmethyl-Sildenafil und Vardenafil wurden nur in einer Kampagne in geringer Konzentration gefunden und diese vier Verbindungen werden hier nicht weiter diskutiert.
- Chinolin und Isochinolin und deren Derivate werden bis auf die Ausnahmen 2-Methylchinolin und 2,4-Dimethylchinolin übereinstimmend in den 4 Kampagnen in der Kläranlage mit mehr als 70% in geringe-

ren Konzentrationen im Ablauf verglichen mit dem Zulauf gefunden. Aufgrund der vorliegenden Datengrundlage, statistisch jedoch nicht abgesichert, scheinen Isochinolin und methylierte Isochinoline schlechter „abbaubar“ zu sein als die entsprechenden Chinolinderivate.

- Bemerkenswert ist der übereinstimmend in allen Kampagnen mit geringem Fehler gefundene, praktisch vollständige Verlust von 2(1H)Chinolinon und 4(1H) Chinolinon in der Kläranlage.
- Wie für die Chinoline wird für Phenanthridin (diese Substanz wird jedoch in geringen Konzentrationen gefunden) und 9-Acridinaldehyd eine Abnahme im Bereich um 70% gefunden.
- Die Phenylpyridine, Acridin und Tadalafil (diese Substanz wurde jedoch nur in 2 Kampagnen in geringen Konzentrationen gefunden) nehmen im Bereich um 50% ab.
- Sildenafil (wie Tadalafil) und Carbamazepin sind typische Verbindungen aus einer anthropogenen Quelle und Konzentrationsunter-

schiede im Zu- und Ablauf können sicher als Abbau in der Kläranlage interpretiert werden. Beide Verbindungen sind im Mittel jedoch schlecht abbaubar unterhalb von 30%.

- Erstaunlicher als die erwarteten Abnahmen der obigen Verbindungen wird für 6(5H)-Phenanthridinon mit jedoch sehr großem Fehler kein Verlust und für 2-Methylchinolin, 2,4-Dimethylchinolin, 9-Methylacridin und 9(10H)-Acridinon im Mittel eine Zunahme im Ablauf der Kläranlage gefunden. Die gefundenen Fehler für 9-Methylacridin und 9(10H)-Acridinon sind außerordentlich hoch und die gefunden-

en Verhältnisse damit sehr unsicher. 2,4-Dimethylchinolin und im Besonderen 2-Methylchinolin werden jedoch nach den vorliegenden Ergebnissen in der Kläranlage gebildet. Aus den vorliegenden Messungen kann jedoch nicht geschlossen werden, welche Substanz in welchem Ausmaß diese Verbindungen bildet bzw. wie gut diese Verbindungen ohne Quelle abgebaut werden würden. Bemerkenswert ist die gefundene (jedoch aufgrund der Fehler unsichere) Bildung von 6(5H)-Phenanthridinon und 9(10H)-Acridinon, die als Abbauprodukte aus Phenanthridin und Acridin erklärt werden können.

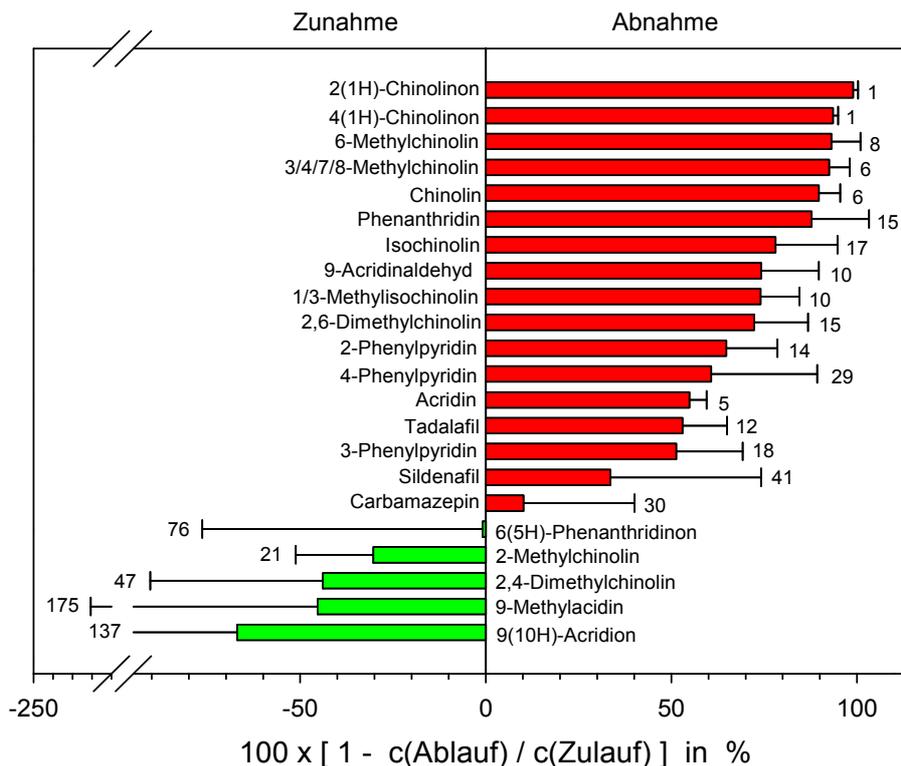


Abbildung 5: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse der mittleren Konzentrationen im Ablauf und Zulauf aus 4 Kampagnen der Kläranlage Lüneburg (Oktober 2015-Januar 2016). Die angegebenen Zahlen an den Fehlerbalken sind die Fehler der gefundenen Verhältnisse aus den vier Kampagnen. Die Verbindungen 9-Methylacridin, 2,6-Dimethylchinolin, 1/3-Methylchinolin und Phenanthridin wurden nur in drei der vier Kampagnen gefunden, Tadalafil nur in zwei der vier Kampagnen. Die Verbindungen Benzo(a)acridin und Benzo(c)acridin wurden nicht gefunden, N-Desmethyl-Sildenafil und Vardenafil wurden nur in einer Kampagne gefunden, und diese 4 Verbindungen sind nicht in der Graphik aufgeführt.

3.1.3 Vasodilatoren und Carbamazepin im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

Im Folgenden sollen die Konzentrationen der vasodilatierenden Verbindungen (Tadalafil, Sildenafil und Vardenafil) und für Carbamazepin mit verfügbaren Literaturwerten verglichen und die sich daraus ergebenden Frachten diskutiert werden. Für eine Übersicht der Frachten der weiteren hier untersuchten N-HET sei auf Tabelle 5 und auf die Diskussion in [10] verwiesen.

Ein Vergleich der gefundenen Konzentrationen von Tadalafil, Sildenafil und Vardenafil im Ablauf der Kläranlagen mit Literaturwerten ist in Tabelle 6 und für den Zulauf in Tabelle 7 dargestellt. Neben den Daten in der Tabelle 6 sei weiterhin auf die Diskussion in [14] zu den publizierten Konzentrationen von im Besonderen Sildenafil im Ablauf von Kläranlagen hingewiesen.

Tabelle 6: Konzentrationen von Tadalafil, Sildenafil und Vardenafil im Ablauf von Kläranlagen aus den Messungen in dieser Arbeit und Vergleich mit Literaturwerten. BG = Bestimmungsgrenze. *Geschätzt aus angegebener Graphik.

c(Tadalafil)	c(Sildenafil)	c(Vardenafil)	Lit
ng/L			
1,6 ± 0,8	12,2 ± 4,9	0,3 ± 0,1	[14]
< 0,04	1,1 – 2,0	0,3 – 0,7	[16]
< BG - 9	< BG - 17	< BG - 9	[17]
3 – 8	6 - 18	< BG - 5*	[18]
	5,1 – 28,6		[22]
	7 - 9,7		[26]
2,3 ± 2,2	14,3 ± 3,6	< BG	[diese Arbeit]

Tabelle 7: Konzentrationen von Tadalafil, Sildenafil und Vardenafil im Zulauf von Kläranlagen aus den Messungen in dieser Arbeit und Vergleich mit Literaturwerten. BG = Bestimmungsgrenze.

c(Tadalafil)	c(Sildenafil)	c(Vardenafil)	Lit
ng/L			
9 - 16	15 – 31	< BG - 16	[17]
< BG - 19	22 – 54	< BG - 20	[18]
	8,3 – 25		[26]
2,1 ± 2,6	26,7 ± 19,1	0,5 ± 0,6	[diese Arbeit]

Ein in der Literatur bekannter Metabolit von Sildenafil ist N-Desmethylsildenafil [26, 34], der auch in dieser Arbeit untersucht wurde. Nach [34] wird dieser Metabolit aber nur zu 3% der ursprünglichen Gabe an Sildenafil (0.36 mg/kg) im Menschen ausgeschieden. In den Messungen aus dieser Arbeit konnte N-Desmethylsildenafil im Ablauf mit mittleren Konzentrationen von $c = 0.5 \pm 1.2$ ng/L praktisch nicht nachgewiesen werden. Dieser Be-

fund deckt sich mit Ergebnissen aus [17,18]. Gleiches gilt für die Messungen im Zulauf (Kläranlage Lüneburg). Eine Messung vom 26.10.2015 mit ungewöhnlich hohen und stark variierenden Konzentrationen im Zulauf wird als Fehlmessung aufgrund von Kontaminationen interpretiert.

Sildenafil selbst wird praktisch nur metabolisiert ausgeschieden. Nach [26] liegt die Ausscheidung von Sildenafil unter 1%,

nach [34] ist Sildenafil im Urin bzw. im Faeces im Menschen nicht mehr nachweisbar (0%). Die Exkretion von Sildenafil im Menschen ist demnach sehr gering und liegt nach den vorliegenden Daten [26,34] bei maximal 1%. Sildenafil wird damit im Körper praktisch vollständig metabolisiert. Sildenafil konnte im Zulauf der Kläranlage Lüneburg (N=4) und im Ablauf aller untersuchten KA (N=13) jedoch sicher analysiert werden. Nach den Daten für die Kläranlage Lüneburg wird Sildenafil schlecht abgebaut (Abbau 34 ± 41 %). Dieser schlechte Abbau wird z.B. auch in [26] mit Zulaufkonzentrationen von $c = 8.3 - 25$ ng/L und Ablaufkonzentrationen von $7 - 9.7$ ng/L gefunden, siehe auch Daten in Tabelle 6 und Tabelle 7 (nach [26] kategorisiert mit einem Abbau <50%).

Unter Annahme der Übertragbarkeit der gefundenen Konzentrationen auf alle Kläranlagen in Niedersachsen wird mit einem Gesamtabfluss aller Kläranlagen in Niedersachsen von $18,1 \text{ m}^3/\text{s}$ (Daten gültig für 2013, zusammengestellt aus [35]) und einer gefundenen mittleren Konzentration von 14 ng/L im Ablauf eine Fracht von rund 8 kg/Jahr Sildenafil in die niedersächsischen Vorfluter emittiert. Die ursprünglich verwendete Menge an Sildenafil muss geschätzt jedoch wesentlich höher sein. Mit einer Exkretion von (angenommen maximal) 1 % und einem Abbau von 30 % würden mehr als 1000 kg/Jahr Sildenafil in Niedersachsen verwendet werden. Dieser Wert ist jedoch eine nur höchst unsichere Schätzung aufgrund der sehr geringen und damit unsicheren Exkretion.

Für Carbamazepin liegen außerordentlich viele Messwerte vor. In einer umfangreichen Zusammenstellung aus dem Ablauf von 90 europäischen Kläranlagen (im Bereich um das Jahr 2010) wird ein Mittelwert der Konzentration im Ablauf von $c = 832 \text{ ng/L}$ [36] angegeben (in [36] sind weitere Daten und Vergleiche mit anderen

Messkampagnen zum Carbamazepin zusammengestellt). Dieser Mittelwert ist etwas geringer als der Mittelwert in den vorliegenden Messungen: $c(\text{Carbamazepin}) = 943 \pm 191 \text{ ng/L}$ mit $c(\text{min}) = 604 \text{ ng/L}$ und $c(\text{max}) = 1300 \text{ ng/L}$.

Der Abbau von Carbamazepin wurde in einer Kläranlage in Madrid zu 10% [37], in einer Kläranlage in Frankfurt zu 7% [38] und in einer Zusammenstellung aus Zu- und Ablaufwerten aus 42 Kläranlagen zu 9% angegeben [39]. Diese Werte decken sich hervorragend mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert einer schlechten Abbaubarkeit von Carbamazepin von $10 \pm 30\%$. Unter Annahme der Übertragbarkeit der gefundenen Konzentrationen auf alle Kläranlagen in Niedersachsen wird mit einem Gesamtabfluss aller Kläranlagen in Niedersachsen von $18,1 \text{ m}^3/\text{s}$ (Daten gültig für 2013, zusammengestellt aus [35]) und einer gefundenen mittleren Konzentration von 943 ng/L eine Fracht von rund 538 kg/Jahr Carbamazepin in die niedersächsischen Vorfluter emittiert. Aus der Exkretion von Carbamazepin von 5% [40] (es liegen aber auch geringere Werte von $1-2\%$ vor [38]), einem Abbau von 10% in der Kläranlage und der Gesamtfracht im Ablauf aller niedersächsischen Kläranlagen (538 kg/Jahr) ergibt sich demnach eine geschätzte verwendete Menge an Carbamazepin in Niedersachsen von $12 \pm 3 \text{ Tonnen/Jahr}$. Dieser Wert kann verglichen werden mit der in Deutschland definierten Tagesdosis (defined daily dose, DDD) von $\text{DDD} = 1 \text{ g}$ [41], der Anzahl an verschriebenen Tagesdosen für alle Antiepileptika von 370 Mio. und eines Anteils von ca. 20% von Carbamazepin an den verschriebenen Antiepileptika (Zahlen gültig für das Jahr 2013) [42]. Daraus wird die in Deutschland verwendete Menge an Carbamazepin für das Jahr 2013 zu 76 Tonnen/Jahr berechnet. Mit der Bevölkerung Niedersachsens ($7,9 \text{ Mio.}$) und der Gesamtbevölkerung Deutschlands ($80,8 \text{ Mio.}$) ergibt sich anteilmäßig daraus eine

verwendete Menge von geschätzt ca. 7 Tonnen/Jahr in Niedersachsen in grober Übereinstimmung mit dem berechneten Wert der Fracht aus dem Ablauf aller Kläranlagen in Niedersachsen.

3.2 Oberflächengewässer

3.2.1 Konzentrationen in Oberflächengewässern

Zusätzlich zu den Kläranlagenabläufen wurden einige Vorfluter der untersuchten Kläranlagen beprobt. Die detaillierten Messungen in der Wietze werden separat im Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Die Ilmenau als Vorfluter der Kläranlage Lüneburg wurde im Projekt nicht beprobt. Daten zur Ilmenau für die N-HET stehen jedoch in [10] und [13] zur Verfügung.

Für alle anderen Kläranlagen wurden Flussproben vor dem Zulauf der Kläranlagen analysiert. Weiterhin wurde bis auf die Kläranlagen Hameln (KAH) und Gümmerwald (KAGÜ) Flussproben nach dem Kläranlagenzulauf analysiert. Aus den vorhandenen Konzentrationen wurden für die verschiedenen Stoffgruppen Mittelwerte der verfügbaren Konzentrationen (vor der Kläranlage, Ablauf der Kläranlage, nach der Kläranlage) gebildet, um den Einfluss der Kläranlagen auf die Konzentrationen in den Flüssen darzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 und Abbildung dargestellt.

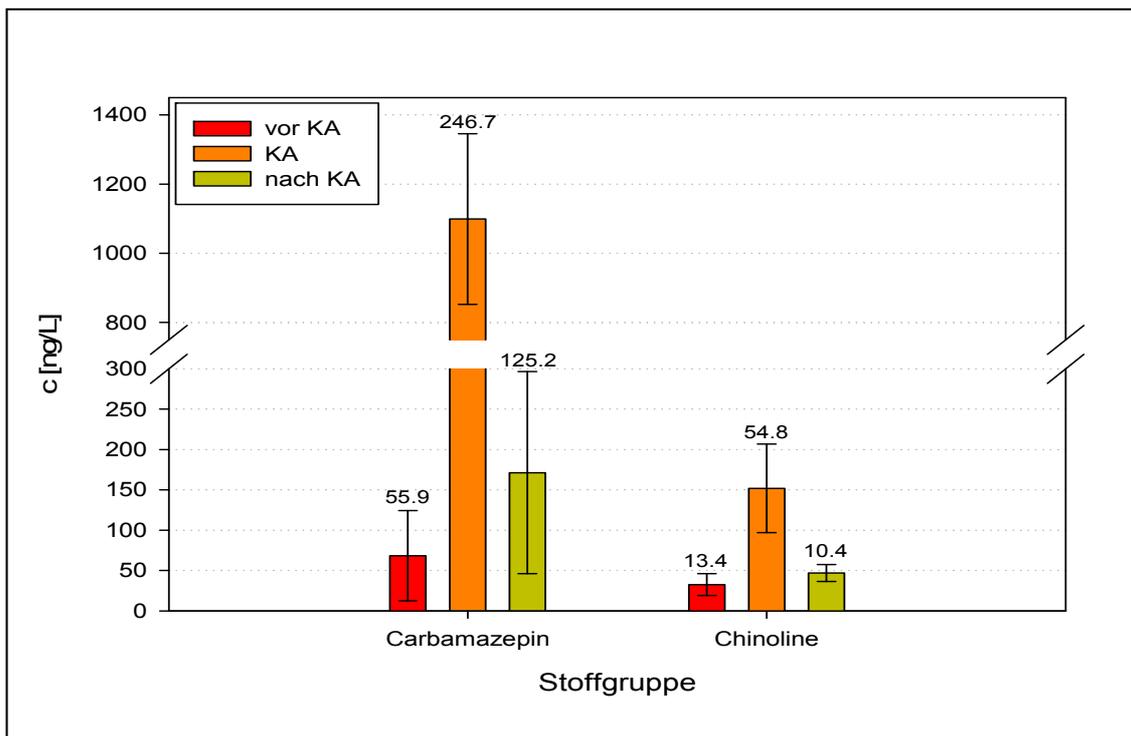


Abbildung 6: Mittlere Konzentrationen von Carbamazepin und der Chinolinderivate vor und nach dem Kläranlagenzufluss sowie im Ablauf der anliegenden Kläranlagen. Da die Ilmenau nicht beprobt wurde, wurden auch die Ablaufdaten der Kläranlage Lüneburg nicht berücksichtigt. Die Zahlen oberhalb der Fehlerbalken sind die entsprechenden Standardabweichungen.

¹ Tatsächlich konnte diese Zahl nicht genau ermittelt werden. 2013 lag der Anteil der Therapieeinsätze für Carboxamidderivate, zu denen auch Carbamazepin gezählt wird, bei 23,5% aller Antiepileptika.

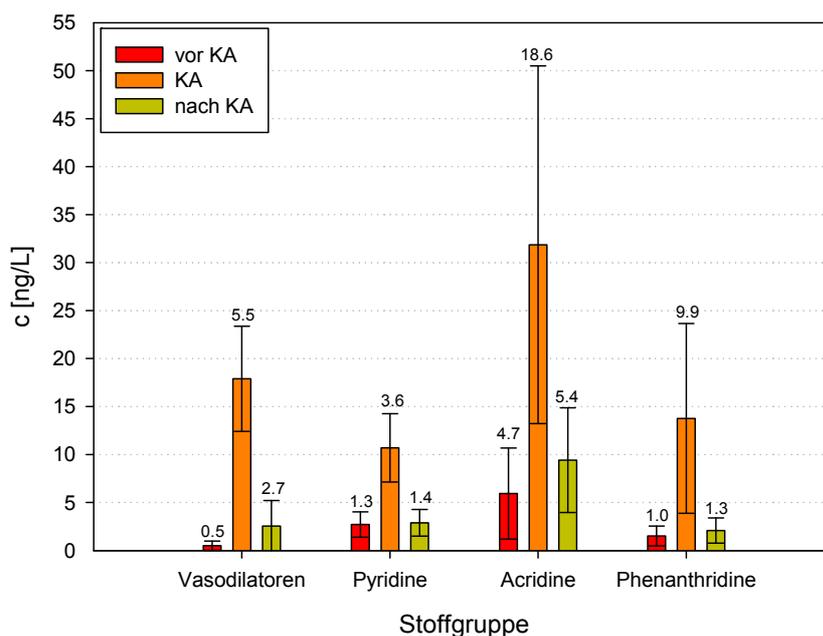


Abbildung 7: Mittlere Konzentrationen der vasodilatierenden Verbindungen, den Phenylpyridinen, Acridinen und Phenanthridinen in den Flüssen vor und nach dem Kläranlagenzufluss sowie im Ablauf der anliegenden Kläranlagen. Da die Ilmenau nicht beprobt wurde, wurden auch die Ablaufdaten der Kläranlage Lüneburg nicht berücksichtigt. Die Zahlen oberhalb der Fehlerbalken sind die entsprechenden Standardabweichungen.

Besonders deutlich lässt sich der Einfluss des Kläranlagenablaufs schon einer einzelnen Kläranlage auf die Konzentrationen im Oberflächengewässer in den Konzentrationen des Carbamazepins erkennen (siehe Abbildung 6). Hier zeigen alle beprobten Oberflächengewässer einen deutlichen Anstieg der Konzentrationen nach Einleitung der kommunalen Kläranlage. In den Konzentrationen der Vasodilatoren und der anderen N-HET fällt der Anstieg der Konzentrationen geringer aus, ist aber deutlich erkennbar. Je nach Stoffgruppe sind an Messstellen ohne Kläranlagenbeeinflussung auch weitere Substanzquellen an den Hintergrundkonzentrationen zu erkennen, beispielsweise bei den Chinolinen (und weniger ausgeprägt bei den Acridinen). Für die Vasodilatoren und Carbamazepin stellen Kläranlagen die ausschließliche Quelle dar. Besonders auffällig sind die Konzentrationsanstiege in Oberflächengewässern mit geringem Volumenstrom, wie beispielsweise die Wietze, da hier eine besonders geringe Ver-

dünnung der Kläranlagenabläufe stattfindet.

Es liegen nur wenige vergleichbare Messungen zu den hier untersuchten Verbindungen in niedersächsischen Oberflächengewässern vor. Eine Ausnahme stellt jedoch die für 2010 und 2011 vorliegende landesweite Untersuchung in Niedersachsen an 140 Messstellen im Binnen- und Küstenbereich auf Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol [43] dar. Ein Vergleich der Konzentrationen von Carbamazepin an Messstellen in diesem Projekt sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Lage der Messstellen ist jedoch nur in wenigen Fällen direkt vergleichbar. In diesem Projekt (wie auch in [14]) wurden die Konzentrationen an den Kläranlagen im jeweiligen Oberflächengewässer im Bereich 1-2 km vor bzw. nach dem Zufluss der Kläranlagen genommen. In [43] liegen die Messstellen z.T. wesentlich weiter entfernt von den Kläranlagen, eine Beeinflussung durch weitere Kläranlagen ist

demnach nicht auszuschließen bzw. es liegen unterschiedliche Verdünnungen im Oberflächengewässer vor. Obwohl auch aufgrund des Messdatums höchst variable Konzentrationen vermutet werden, liegen dennoch überraschend ähnliche und ver-

gleichbare Konzentrationsniveaus vor, die auch eine ubiquitäre Verteilung des Carbamazepins in Oberflächengewässern in Niedersachsen belegen. Daten zu den detaillierten Messungen in der Wietze werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Tabelle 8: Vergleich der mittleren Konzentrationen von Carbamazepin in Oberflächengewässern gemessen vom NLWKN in den Jahren 2010/2011 [43] mit den in diesem Projekt ermittelten Werten 2015/2016 an vergleichbaren Messstellen und zum Vergleich mit Daten aus dem Jahr 2013 [14]. KA = Kläranlage, * = unveröffentlichte Daten aus der Fuhse (2013). --- = für diese Messstelle liegt zum angegebenen Zeitpunkt keine Messung vor.

Fluss	Messstelle	c / ng L ⁻¹ [43]	Messstelle	c / ng L ⁻¹ [14]	c / ng L ⁻¹ (dieses Pro- jekt)
Emmer	Emmern	63	Nach KA Bad Pyrmont	74	61
Ems	Hanekenfähr	104	Vor KA Lingen	135	119
Fuhse	Peine	304	Peine	134 (180 – 636)*	---
Fuhse	Wathlingen	96	Wathlingen	(129 – 386)*	---
Leine	Poppenburg	88	Vor KA Gümmerwald	63	159
Seeve	Hörsten	<50	Nach KA Glüsing (Seevetal)	129	96
Vechte	Samern	54	Vor KA Nordhorn	75	75
Vechte	Laar	88	Nach KA Nordhorn	297	169
Weser	Hajen	86	Vor KA Hameln	95	61
Wietze	Wieckenberg	219	Wieckenberg	---	164 – 441

3.2.1 Konzentrationsmessungen in der Wietze

3.2.1.1 Kampagnen und Übersicht des Modells

In neun Kampagnen wurden von Dezember 2014 bis Januar 2016 die Konzentrationen und das Verhalten der vier vasodilatierenden Verbindungen und der weiteren 26 N-HET in der Wietze und Zuflüssen der Wietze analysiert und in einem einfachen diskontinuierlichen Modell mit verfügbaren Volumenströmen verknüpft und erklärt. Das Einzugsgebiet der Wietze mit den wichtigsten Zuflüssen und die Lage der zwei offiziellen Pegel in der Wietze betrieben vom NLWKN (Meitze, Wieckenberg) und von drei zusätzlichen Überwachungspegeln von enercity (Stadtwerke Hannover

AG, Pegelnamen: Reuterdamm, Hellern und Wulbeck) sowie die Lage der fünf im Einzugsgebiet der Wietze liegenden Kläranlagen (KA) Ahlten, KA2¹, Bissendorf, Großburgwedel und Fuhrberg sind in Abbildung dargestellt. Weiterhin sind die beprobten Messstellen in der Wietze in Abbildung zusammengefasst. Im Folgenden sind einige Ergebnisse zum Konzentrationsverlauf beispielhafter Verbindungen dargestellt, Details stehen in

¹ Der Name der Kläranlage KA2 wurde auf Wunsch der Betreiber anonymisiert.

verfügbaren Zusatzmaterialien und im Besonderen in zwei Exceldateien mit dem Modell zur Verfügung.

Neben einer ersten Messung anorganischer Parameter im Bereich der Kläranlage KA2 am 9.12.2014 und einer ersten orientierenden Messung einschließlich der organischen Komponenten am 23.3.2015 ebenfalls im Bereich der KA2 und weiterer prospektiver Messungen zu Verdünnungen einiger bedeutender Zuflüsse in der Wietze am 29.05.2015, 10.07.2015, 17.07.2015 und 12.01.2016 wurden folgende Hauptkampagnen zum Verhalten aller organischen Verbindungen durchgeführt:

- 07.09.2015: Testmessung mit reduziertem Datensatz
- 29.09.2015: Messung mit allen vorgesehenen Messstellen und
- 24.11.2015: Messung mit allen vorgesehenen Messstellen und zusätzlich am Flussgraben (an der KA2) und erweitert um eine Messung am Wiesenbach als grober Hinweis zu Hintergrundkonzentrationen.

Die gemessenen Konzentrationen wurden mit den berechneten Konzentrationen verglichen und daraus das Verhalten der untersuchten Verbindungen im natürlichen Oberflächengewässer der Wietze erkannt und interpretiert.

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
 – unter besonderer Betrachtung der Wietze.

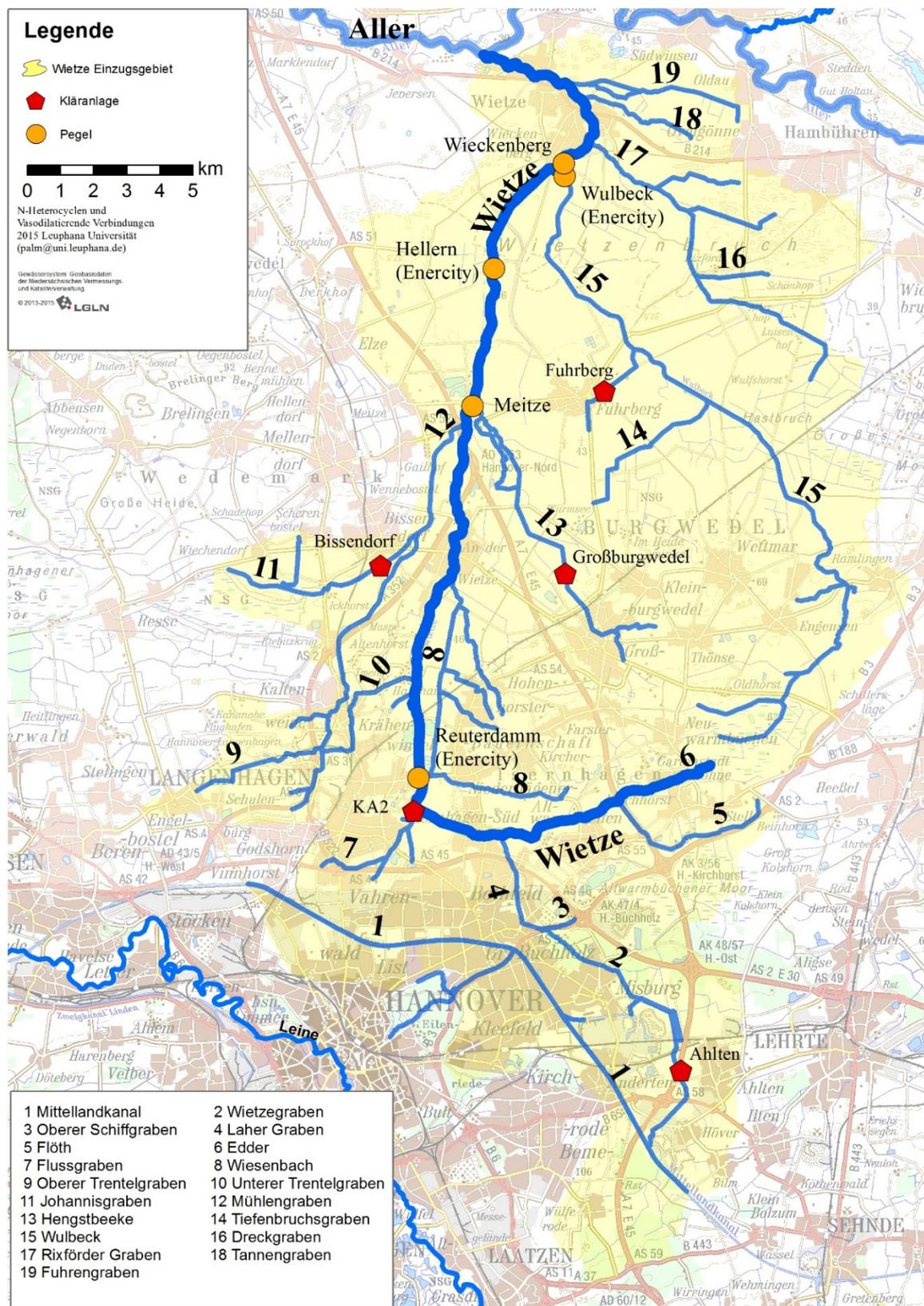


Abbildung 8: Einzugsgebiet der Wietze mit den größten Zuflüssen, den fünf im Wietzegebiet gelegenen Kläranlagen und den fünf verfügbaren Pegeln.

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
 – unter besonderer Betrachtung der Wietze.

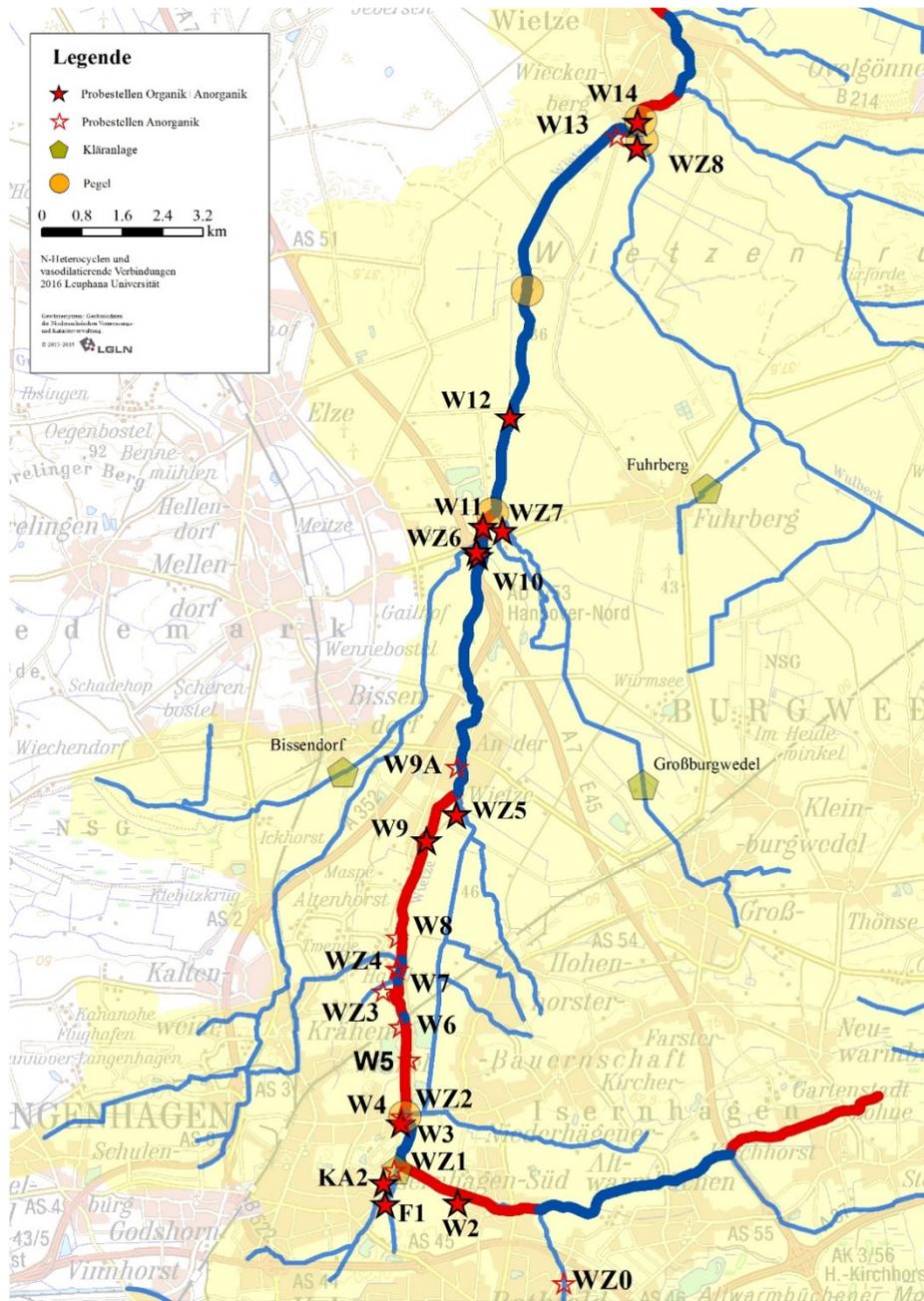


Abbildung 9: Hauptabschnitte in der Wietze (alternierend rot/blau eingefärbt) zwischen den Messstellen beginnend vor der Kläranlage KA2 (W2) bis zur letzten Messstelle (W14). Eine Messstelle W1 (Quelle der Wietze) war zu Beginn geplant, wurde jedoch nicht beprobt und ist nicht eingezeichnet.

Weiterhin zeigen die Modellrechnungen mögliche Quellen der untersuchten Verbindungen, die Stabilität der berechneten Frachten im Flussverlauf und deren Weiterführung in das aufnehmende Oberflächengewässer (Aller) auf. Für die Berechnung der Konzentrationen in der Wietze wurden die erkannten Quellen (für die überwiegende Anzahl der Verbindungen Kläranlagen) verwendet und Massenströ-

me in definierten Flussabschnitten mit unabhängig vorhandenen Volumenströmen zur Berechnung der Konzentrationen kombiniert.

- Das verwendete Modell stellt eine einfache Summation der vorhandenen Massenströme der einzel-

- nen Verbindungen in einem Flussabschnitt dar.
- Die Flussabschnitte wurden aus den offiziell vorhandenen shape-Dateien des zentralen Service für GIS & Daten des NLWKN zur Verfügung gestellt und verwendet.
- Der Volumenstrom in einem Flussabschnitt wurde über die in der Wietze vorhandenen Pegel und aus begleitenden Verdünnungsmessungen berechnet.
- Aus den Massen- und Volumenströmen wurden die Konzentrationen und Frachten (hier nicht näher behandelt, in der Exceldatei mit dem Modell jedoch ausgewiesen) in einem Flussabschnitt berechnet.
- Ein schematischer Überblick des verwendeten Modells ist in Abbildung und die Erklärung der wichtigsten Parameter in der Tabelle 9 zusammengestellt.

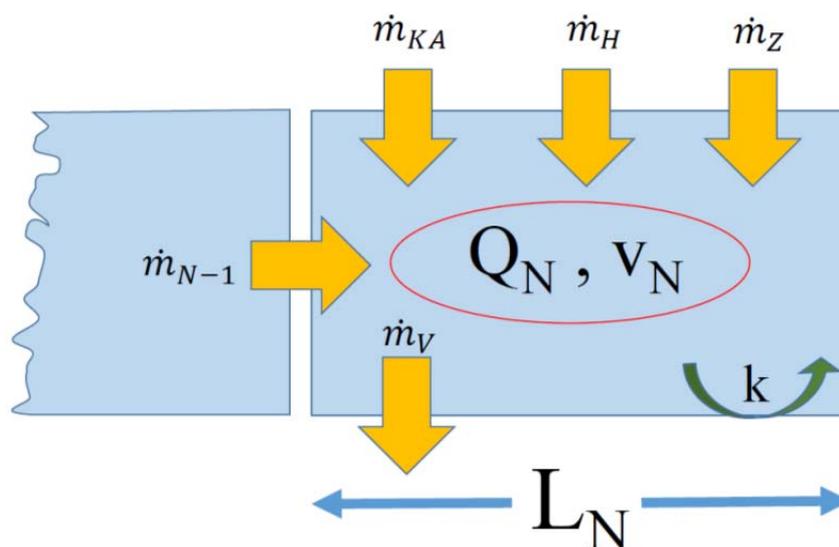


Abbildung 10: Schema der Massenströme in einem Abschnitt N der Wietze mit der Länge L_N . Q_N (Volumenstrom in m^3/s) und v_N (mittlere Fließgeschwindigkeit in m/s) werden unabhängig von den Massenströmen berechnet, k symbolisiert den Abbau der Masse im Abschnitt. Zur Erklärung der Symbole s. Tabelle 9.

Tabelle 9: Erklärung der Hauptparameter im Modell (s. Abbildung).

Größe	Einheit	Erklärung
Q_N	m^3/s	Volumenstrom im Abschnitt N
v_N	m/s	Fließgeschwindigkeit im Abschnitt N
L_N	m	Länge des Abschnitts N
\dot{m}_{N-1}	kg/s	Massenstrom aus Abschnitt N-1 in den Abschnitt N
\dot{m}_V	kg/s	Massenstromverlust (Annahme durch Versickerung)
\dot{m}_{KA}	kg/s	Massenstrom aus Kläranlage
\dot{m}_H	kg/s	Massenstrom Hintergrund
\dot{m}_Z	kg/s	Massenstrom Zufluss
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante k des chemischen Verlustes
t_N	s	Aufenthaltszeit (im Abschnitt N) = L_N / v_N
\dot{m}_N	kg/s	Massenstrom im Abschnitt N, verringert um den Verlust durch eine eventuelle chemische Reaktion: = $(\dot{m}_{N-1} + \dot{m}_{KA} + \dot{m}_H + \dot{m}_Z - \dot{m}_V) \cdot \exp(-k \cdot t_N)$
c_N	kg/m^3	Konzentration (im Abschnitt N) = \dot{m}_N / Q_N

3.2.1.2 Beispielhafte Ergebnisse

Kampagne 29.09.2015

Alle gemessenen Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle 28 – 31 zusammengestellt. Im Modell wurden zwei potentielle Verlustpfade implementiert: (a) ein Verlustpfad über Versickerungen, angegeben als Anteil F des Volumenstroms im betrachteten Abschnitt pro Kilometer und (b) eine generelle Geschwindigkeitskonstante k / s^{-1} für den chemischen Abbau der betrachteten Verbindung. Im Folgenden sollen die Konzentrationsverläufe einiger Verbindungen mit geringen absoluten

Konzentrationen dargestellt werden. Dabei stehen die vasodilatierenden Verbindungen Sildenafil und Tadalafil im Vordergrund. Der Verlauf aller anderen untersuchten organischen Komponenten muss aus dem Zusatzmaterial entnommen werden. In allen Fällen werden die Konzentrationsniveaus der untersuchten Verbindungen im Bereich eines Faktors 2 (meist jedoch wesentlich besser) korrekt wiedergegeben. Beispielhaft ist in Abbildung der gemessene Konzentrationsverlauf von Sildenafil am 29.9.2015 in der Wietze und unterschiedliche Modellergebnisse des Konzentrationsverlaufs dargestellt.

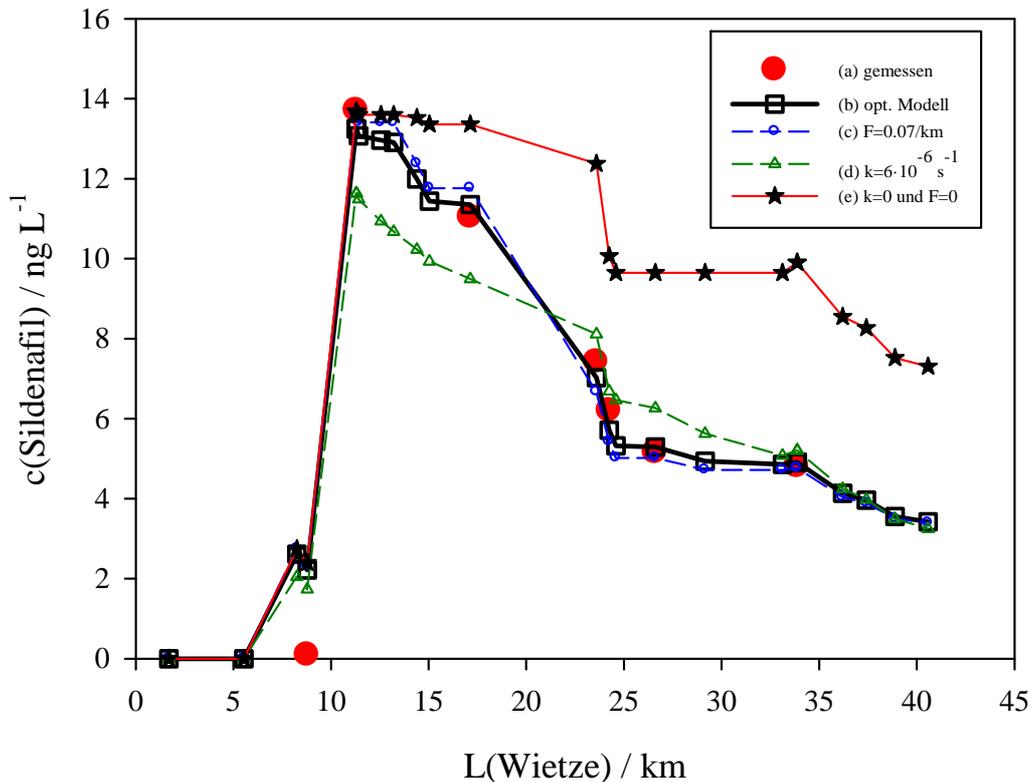


Abbildung 11: Konzentrationen von Sildenafil in der Wietze aufgetragen gegen die Flusskilometer (Quelle = 0 km). (a) gemessene Konzentrationen (Messung vom 29.09.2015), (b) bestes Modellergebnis (schwarze Quadrate) mit einem Verlustfaktor in den Abschnitten von $F = 5 \text{ %/km}$ und einer Geschwindigkeitskonstante $k = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. (Lebensdauer $\tau = 12$ Tage), (c) bestes Modellergebnis (blaue Kreise) nur mit $F = 7 \text{ %/km}$ (und $k = 0$), (d) bestes Modellergebnis (grüne Dreiecke) nur mit $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (und $F = 0$), (e) (Sterne) Modelllauf ohne Verluste. Die Konzentration von Sildenafil im Kläranlagenablauf wurde um den Faktor 1,2 korrigiert.

Aus den Fehlern der Wiederfindungen und Mehrfachmessungen muss ein Fehler in den Konzentrationen von mindestens 20 % angenommen werden. So wurde die leicht systematisch zu geringe Konzentration an Sildenafil durch einen Faktor 1,2 im Ablauf der Kläranlagen für das Beispiel in Abbildung korrigiert. Das Beispiel stellt damit jedoch eine praktisch perfekte Modellierung mit den optimierten Parametern F und k der gemessenen Konzentrationen von Sildenafil in der Wietze für den 29.09.2015 dar. Eine Erhöhung des Verlustes im jeweiligen Abschnitt auf $F=0,07/\text{km}$ mit $k=0 \text{ s}^{-1}$ liefert eine fast identische gute Modellierung, umgekehrt liefert die Erhöhung des Verlustes über eine chemische Reaktion mit $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und einem Versickerungsverlust von $F = 0$ jedoch eine wesentlich schlechtere Modellierung der experimentellen Daten.

Am 29.09.2015 lagen in der Wietze eindeutig Versickerungsphänomene oder Entnahmen von Wasser vor. Dies folgt aus den Pegelwerten am Pegel Meitze ($Q=0,53 \text{ m}^3/\text{s}$) und dem flussabwärts gelegenen Pegel Wieckenberg ($Q=0,38 \text{ m}^3/\text{s}$). Der offensichtliche Wasserverlust wird weiterhin überlagert von einem Zustrom aus den Bächen in die Wietze, wie aus durchgeführten Verdünnungsmessungen folgt (hier nicht diskutiert). Damit muss es zu Verdünnungseffekten der Verbindungen im Wasserkörper der Wietze kommen, die im Modell korrekt erkannt werden. Mit dem vorgestellten Modell wird die experimentell erhaltene Konzentration von Sildenafil demnach befriedigend wieder gegeben. Unter Umständen liegt ein geringer chemischer Abbau von Sildenafil im Bereich einer Lebensdauer von ca. 2 Wochen vor. Dieser Abbau ist jedoch auf-

grund der geringen Aufenthaltszeit im Wasserkörper höchst unsicher.

3.2.1.3 Beispielhafte Ergebnisse

Kampagne 24.11.2015

Konzentrationsverläufe für Nitrat (als Beispiel einer anorganischen Komponente), 2-Methylchinolin, Sildenafil und Tadalafil für die Kampagne am 24.11.2015 sind in Abbildung dargestellt. An diesem Tag war ein wesentlich höherer Volumenstrom in der Wietze vorhanden mit Volumenströmen am Pegel Meitze von $Q=1,81 \text{ m}^3/\text{s}$ und am flussabwärts gelegenen Pegel Wieckenberg von $Q=3,22 \text{ m}^3/\text{s}$. Die Konzentrationsverläufe der in Abbildung dargestellten Verbindungen wurden in diesem Fall ohne Verlustreaktionen modelliert und eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell gefunden.

Für Nitrat wird eine fast identische Konzentration im Flussverlauf gefunden. Dies begründet sich durch die ähnlichen Konzentrationen in den zufließenden Bächen verglichen mit den Konzentrationen in der Wietze. Das Konzentrationsniveau von Sildenafil in der Wietze an der Stelle W3 ist grob einen Faktor 3 geringer verglichen mit der Messung vom 29.09.2015 aufgrund des entsprechend höheren Volumenstroms. Für alle organischen Verbindungen wird eine ähnliche und praktisch stetige Abnahme von der Kläranlage KA2 bis zum Pegel Wieckenberg um grob einen Faktor 4-5 gefunden. Diese Abnahme der Konzentration wird jedoch im Gegensatz zur Messung am 29.09.2015 nicht (zum beträchtlichen Teil) durch Verlustprozesse, sondern durch eine stetige Verdünnung im Flussverlauf hervorgerufen.

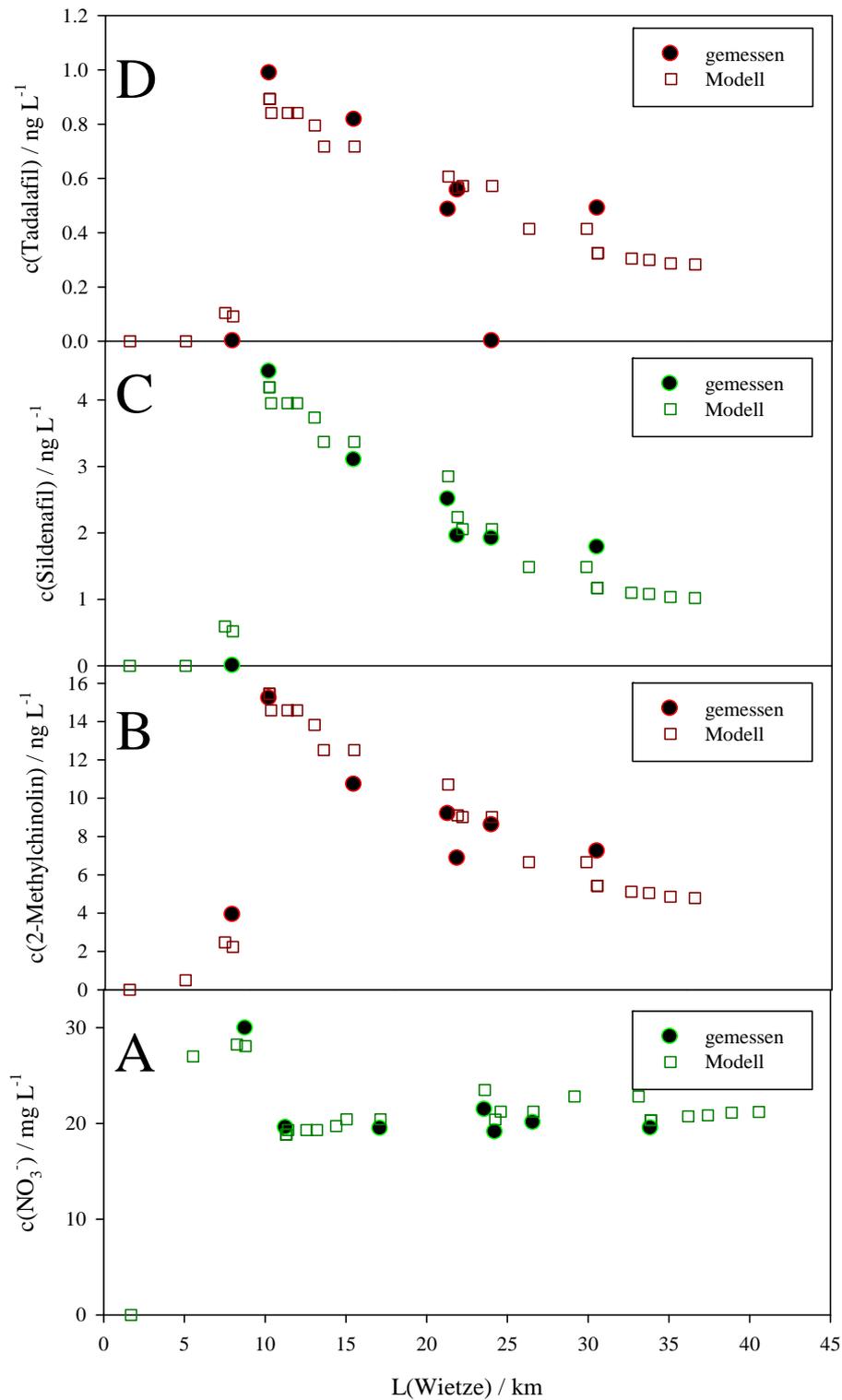


Abbildung 12: Gemessene und über das Modell berechnete Konzentrationen für die Kampagne am 24.11.2015 in der Wietze gegen die Flusskilometer (Quelle = 0 km) für die Verbindungen (A) Nitrat, (B) 2-Methylchinolin, (C) Sildenafil und (D) Tadalafil. Für diese Kampagne wurde kein Verlustfaktor ($F=0$) angenommen. Für 2-Methylchinolin wurde eine Hintergrundkonzentration von 0.5 ng/L, für Nitrat von 27 mg/L und für Sildenafil und Vardenafil von 0 ng/L verwendet. Für Tadalafil wurde die Konzentration in den Kläranlagen um den Faktor 1.5 erhöht.

4. Schlussfolgerungen

Aus den im Zeitraum März 2015 – Mai 2016 analysierten insgesamt 30 Stickstoff-Heterocyclen (N-HET) standen vier vasodilatierende Verbindungen im Mittelpunkt der vorgestellten Untersuchungen. In den Proben aus 13 Ablaufproben niedersächsischer Kläranlagen wurde für Sildenafil eine mittlere Konzentration von $c \pm \sigma = (14,3 \pm 3,6)$ ng/L und für Tadalafil $c \pm \sigma = (2,3 \pm 2,2)$ ng/L gefunden. Vardenafil und der Metabolit N-Desmethylsildenafil werden praktisch nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert.

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten N-HET werden Sildenafil und das ebenfalls untersuchte Pharmazeutikum Carbamazepin in der Kläranlage Lüneburg, die exemplarisch sowohl im Ablauf als auch im Zulauf untersucht wurde, schlecht abgebaut (Abbau im Bereich von 10-30 %). Bis auf die Ausnahme 2-Methylchinolin werden im Gegensatz dazu die Konzentrationen der N-HET (im Besonderen die Chinolin- und Isochinolinderivate) in der Kläranlage zum Teil um mehr als 90 % reduziert. Für 2-Methylchinolin wurde eine Zunahme der Konzentration in der Kläranlage gefunden, wobei die Quelle nicht bekannt ist. Gefundene Zunahmen von Acridinon und Phenanthridinon in der Lüneburger Kläranlage lassen sich als Abbauprodukte aus Acridin und Phenanthridin interpretieren, die Fehler in den Konzentrationen dieser Verbindungen sind jedoch sehr hoch.

Sildenafil, Tadalafil und Carbamazepin sind typische, ohne natürliche Quellen und damit ausschließlich anthropogen in Oberflächengewässer eingetragene Verbindungen. Das Konzentrationsniveau dieser drei Verbindungen wird durch den effektiven Metabolismus im menschlichen Körper bestimmt. Die ausgeschiedene Konzentration wird danach ohne große Verlus-

te in Kläranlagen in die Oberflächengewässer weitergegeben. Damit unterscheiden sich diese beiden Verbindungen von allen anderen untersuchten N-HET.

Verglichen mit Sildenafil wurde für Carbamazepin eine grob 100fach höhere Konzentration im Zulauf bzw. Ablauf der untersuchten Kläranlagen gemessen. Dieses Verhältnis der Konzentrationen wurde ebenfalls in den Oberflächengewässern gefunden. Sildenafil wurde demnach, wenn auch in geringen Konzentrationen z.T. unterhalb von 1 ng/L, ähnlich wie Carbamazepin auch in Oberflächengewässern mit großem Volumenstrom gefunden.

Eventuelle chemische Abbauprozesse in natürlichen Oberflächengewässern wurden exemplarisch durch detaillierte Messungen im Flussverlauf der Wietze untersucht. In Verbindung mit einem einfachen Modell zur Massenbilanz konnte für keine der untersuchten Verbindungen im betrachteten Oberflächengewässer der Wietze ein Abbau unterhalb von grob einer Woche gefunden werden. Daraus kann weiterhin geschlossen werden, dass die ermittelte Fracht der Substanzen aus Kläranlagen im Fließgewässersystem der Wietze in die Aller weiter getragen wird.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das niedersächsische Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz und für die kompetente fachliche Begleitung durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Den Herren Thomas von Kalm, Kurt Bültemann und Ulrich Neubauer vom NLWKN danken wir für die Weitergabe der Pegeldaten und den Betreibern und Mitarbeitern der beprobten Kläranlagen für ihre Unterstüt-

zung. Weiterhin bedanken wir uns bei Frau Katja Fürstenberg von enercity (Stadtwerke Hannover AG) für die Überlassung von Pegeldaten in der Wietze. Weiterhin möchten wir uns im Speziellen bei Herrn Uwe Spierich für seine freundliche Unterstützung und die weitergegebenen Daten bedanken. Frau Sabine Stelter (NLWKN) gilt ebenfalls unser Dank für die Gestaltung des Berichts.

5. Literatur

- [1] World Health Organization (1983-1985). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1-4. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 32-35, Lyon (France).
- [2] L. H. Keith (2015). The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds* 35, 147-160.
- [3] J. T. Andersson, C. Achten (2015): Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds* 35, 1-25.
- [4] M. Brandt, D. Einhenkel-Arle (2016). Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? Umweltbundesamt (Fachgebiet IV 2.3), Berlin Januar 2016.
- [5] G. Pelzer, D. Steffen und G. Lach (2003). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995 - 2000) Oberirdische Gewässer, Bericht 17/2003.
- [6] J. Blotevogel, A.-K. Reineke, J. Hollender, T. Held. Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritäts-substanzen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte. *Grundwasser* 13 (2008) 147–157.
- [7] I. Schlanges, D. Meyer, W.-U. Palm, W. Ruck. Identification, quantification and distribution of PAC-metabolites, heterocyclic PAC and substituted PAC in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28 (2008) 320–338.
- [8] P. Blum, A. Sagner, T. Tiehm, P. Martus, T. Wendel, P. Grathwohl. Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *J. Contam. Hydrol.* 126 (2011) 181–194.
- [9] J. S. Mänz, A.-K. Siemers, W.-U. Palm, W. Ruck (2010). Orientierende Untersuchungen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern – Betrachtung von Sediment- und Wasserphase. Zusammenfassender Bericht der Leuphana Universität Lüneburg an den NLWKN (Hildesheim), November 2010. Dieser Bericht liegt auch auf den Seiten des NLWKN (<http://www.nlwkn.niedersachsen.de>) als PDF-Datei vor.
- [10] C. Hillebrecht, W.-U. Palm, B. Hensen, D. Steffen (2015). Konzentrationen, Einträge und Frachten von Stickstoffheterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern. Leuphana Universität, April 2015, Lüneburg. Dieser Bericht ist auf den Internetseiten des NLWKN (<http://www.nlwkn.niedersachsen.de/>) verfügbar.
- [11] A.-K. Siemers, J. S. Mänz, M. Kersbaum, W.-U. Palm, W. Ruck (2012). The Impact of Carbamazepine on Concentrations of Acridine in River Systems in Northern Germany. 6th SETAC World Congress 2012, Berlin 20.-24. 5. 2012.
- [12] A.-K. Siemers, M. Kersbaum, J. S. Mänz, W.-U. Palm, W. Ruck (2013). Effluents of wastewater treatment plants as a source of NSO-Heterocycles in rivers of Northern Germany. ANAKON 2013, 4.-7.3.2013, Essen (2013).

- [13] A.-K. Siemers, J. S. Mänz, W.-U. Palm, W. Ruck (2015) Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere* 122, 105-114.
- [14] B. Hensen, C. Faubel, W.-U. Palm, D. Steffen (2015). Vasodilatierende Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern. *Wasser und Abfall* 17, 44-49. Siehe auch: B. Hensen, W.-U. Palm, C. Hillebrecht, D. Steffen (2015). Konzentration von vasodilatierenden Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern. Endbericht des Projektes an den NLWKN: Analytisch schwierige Stickstoffheterocyclen und neue Problemstoffe in Oberflächengewässern aus der Gruppe der vasodilatierenden Substanzen im Flussgebiet der Fuhse. Leuphana Universität, Februar 2015, Lüneburg. Dieser Bericht ist auf den Internetseiten des NLWKN (<http://www.nlwkn.niedersachsen.de/>) verfügbar.
- [15] D. Kern, W. Lorenz (2008): Rückstände ausgewählter Humanarzneimittel in Oberflächenwasserkörpern im Einzugsgebiet Halle (Saale). *UWSF – Z Umweltchem Ökotox.*, 20, 97 – 101.
- [16] S. L. MacLeod, C. S. Wong (2010): Loadings, trends, comparisons, and fate of achiral and chiral pharmaceuticals in wastewaters from urban tertiary and rural aerated lagoon treatments. *Water Res.* 44, 533 – 544.
- [17] H. F. Schröder, W. Gebhardt, M. Thevis (2010): Anabolic, doping, and lifestyle drugs, and selected metabolites in wastewater – detection, quantification, and behavior monitored by high-resolution MS and MSn before and after sewage treatment. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, 298, 1207-1229.
- [18] A. Nieto, M. Peschka, F. Borrull, E. Pocurull, R. M. Marce, T. P. Knepper (2010): Phosphodiesterase type V inhibitors: Occurrence and fate in wastewater and sewage sludge. *Water Res.*, 44, 1607-1615.
- [19] M. R. Boleda, T. Galceran, F. Ventura (2013): Validation and uncertainty estimation of a multiresidue method for pharmaceuticals in surface and treated waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. In: *J. Chrom. A*, 1286, 146-158.
- [20] M. R. Boleda, T. Galceran, F. Ventura (2011): Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental Pollution*, 159, 1584-1591.
- [21] D. R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern (2011) Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1218, 1620-1631.
- [22] D. R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern (2013): Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 454-455, 442–456.
- [23] D. R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern (2011): Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1218, 8036-8059.

- [24] D. R. Baker, L. Barron, B. Kasprzyk-Hordern (2014): Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. Part A: Chemical analysis and drug use estimates. *Science of the Total Environment* 487, 629–641.
- [25] L. P. Herbert, D. B. Becker-Krail, W. C. Cory (2015): Persistent phototransformation products of vardenafil (Levitra®) and sildenafil (Viagra®). *Chemosphere* 134, 557–562.
- [26] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern (2015): A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 72, 3–27.
- [27] US EPA. (2012). Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- [28] Y. Wang, M. S. S. Chow, Z. Zuo (2008). Mechanistic analysis of pH-dependent solubility and trans-membrane permeability of amphoteric compounds: Application to sildenafil. *Int. J. Pharma.* 352, 217–224.
- [29] P. R. Verhoest, D. S. Chapin, M. Corman, K. Fonseca, J. F. Harms, X. Hou, E. S. Marr, F. S. Menniti, F. Nelson, R. O'Connor, J. Pandit, C. Proulx-LaFrance, A. W. Schmidt, C. J. Schmidt, J. A. Suiciak, S. Liras (2009). Discovery of a novel class of phosphodiesterase 10A inhibitors and identification of clinical candidate 2-[4-(1-Methyl-4-pyridin-4-yl-1H-pyrazol-3-yl)-phenoxy-methyl]-quinoline (PF-2545920) for the treatment of schizophrenia. *J. Med. Chem.* 52, 5188–5196.
- [30] B. Deshmukh, K. Narkhede, P. Chaudhari (2014). Formulation and in vitro evaluation of fast dissolving tablet containing sildenafil citrate nanocrystals. *Int. J. Pharma Res. & Rev.* 3, 10-18.
- [31] P. Poulin, F.-P. Theil (2009). Development of a novel method for predicting human volume of distribution at steady-state of basic drugs and comparative assessment with existing methods. *J. Pharm. Sci.* 98, 4941-4961.
- [32] V. Gobry, G. Bouchard, P.-A. Carrupt, B. Testa, H. H. Girault (2000). Physicochemical characterization of sildenafil: ionization, lipophilicity behavior, and ionic-partition diagram studied by two-phase titration and electrochemistry. *Helv. Chim. Acta* 83, 1465–1474.
- [33] World Health Organization (2013). Some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 103, Lyon (France), S. 221-303.
- [34] D. K. Walker (1999) Pharmacokinetics and metabolism of sildenafil in mouse, rat, rabbit, dog and man. *Xenobiotica* 29, 297-310.
- [35] E. Bellack, D. Steffen, L. Knölke, U. Steinhoff, W. Haun (Bearbeiter) (2015). Die Beseitigung kommunaler Abwässer in Niedersachsen - Lagebericht 2015. Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, Hannover.
- [36] R. Loos, R. Carvalho, D. C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R. H. Lindberg, D. Schwesig, B. M. Gawlik (2013). EU-wide monitoring

- survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 47, 6475-6487.
- [37] R. Rosal, A. Rodríguez, J. A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M. J. Gómez, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* 44, 578-588.
- [38] T. A. Ternes. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers (1998). *Water Res.* 32, 3245 – 3260.
- [39] C. Miege, J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusebe, M. Coquery (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Poll.* 157, 1721–1726.
- [40] C. F. Thorn, S. G. Leckban, J. Kelsoe, S. Leeder, D. J. Müller, T. E. Klein, R. B. Altman (2011). PharmGKB summary: carbamazepine pathway. *Pharmacogenetics and Genomics* 21, 906–910.
- [41] U. Fricke, J. Günther, A. Zawinell, R. Zeidan (Bearbeiter) (2016). Anatomisch-therapeutisch-chemische-Klassifikation mit Tagesdosen Amtliche Fassung des ATC-Index mit DDD-Angaben für Deutschland im Jahre 2015. GKV-Arzneimittelindex im Wissenschaftlichen Institut der AOK (WiDO) des AOK-Bundesverbandes GbR. Köln. Amtliche Fassung: <http://www.dimdi.de/static/de/amg/atcddd.htm>.
- [42] B. Häussler, A. Höher, E. Hampel (Hrsg.) (2014). *Arzneimittelatlas 2014*, Springer, Berlin.
- [43] A.-K. Girbig, D. Steffen (2013). Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf bestimmte Humanarzneimittel (Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol). Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim September 2013.

Verfasser

Dr. Wolf-Ulrich Palm (palm@uni.leuphana.de)
Jonas Schneider
Rebecca Chudaska
Leuphana Universität Lüneburg – Fakultät III
Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie (Bereich Umweltchemie)
Scharnhorststraße 1, 21335 Lüneburg

Dr. Dieter Steffen (Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim

6. Anhang

6.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

Tabelle 10: Übersicht der verwendeten Geräte

Gerät	Hersteller	Spezifikation
Flüssigchromatograph	Agilent Technologies	1200 Series Infinity LC-System
Massenspektrometer	Agilent Technologies	6430 Triple Quad LS/MS
Ionenchromatograph	Dionex	DX-120
TOC-Analysator	Shimadzu	TOC-VWS/TOC-VWP-Analyzer
Multi-Vor-Ort-Messgerät	WTW	Multi 350i
Sauerstoffelektrode	WTW	CellOx 325
pH-Elektrode	WTW	SenTix 51
Leitfähigkeitselektrode	WTW	TetraCon 325
Filtrationseinheit	Sartorius	
Vakuum-Extraktionseinheit	Sulpeco / Merck Millipore	LiChrolut
Reinstwasseranlage	SG	TOC Monitoring Ultra Clear UV TM
Rotationsverdampfer	Heidolph	Laborota 4003 und Julabo F12 Kühleinheit
Trockenschrank	Fa. Memmert	
Waage	Sartorius	A210P
Muffelofen	Fa. Gerhard	

Tabelle 11: Übersicht der verwendeten Materialien

Materialien	Hersteller	Spezifikation
Braunglasflaschen	VWR	1l, Enghals mit Schliffstopfen
SPE-Kartuschen	Macherey-Nagel	Chromabond HR-X, 200 mg, 3ml
HPLC-Vials 1.5 mL	VWR	Braunglas
Inserts für HPLC-Vials	Macherey Nagel	6 mm – 200 µl
Crimp Caps N11	Macherey-Nagel	Silicon White / PTFE red
Crimp-Zangen	Macherey Nagel	
Spritzenvorsatzfilter	Macherey-Nagel	Chromafil Xtra GF-100/25, 1 µm
Filterpapier	Für Flussproben: VWR GF Für Kläranlagen-Proben: Whatman GF/A	Porengröße 1,6µm
Spitzbodenvials		Glas, 10ml
Maßkolben	Schott	10 ml - 100 ml
Mikroliterspritzen	Hamilton	5 µL - 250 µl
Eppendorf Pipetten	Eppendorf Research	Research (variable) 500 – 5000 µl Research (variable) 100 – 1000 µl Research (variable) 10 – 100 µl
Parafilm	Parafilm M	4in. X 125ft. Roll Laboratory Film

Tabelle 12: Verwendete Substanzen, interne Standards und Lösungsmittel. *Synthese an der Leuphana Universität, **Die Reinheit der vom Hersteller als „rare chemical“ vertriebenen Verbindung ist nicht verfügbar und wurde aus drei

Substanz	Hersteller	Reinheit (in %)
Stickstoff-Heterocyclen (ohne vasodilatierende Verbindungen)		
Chinolin	Sigma Aldrich	98
2-Methylchinolin	Sigma Aldrich	95
3-Methylchinolin	Sigma Aldrich	99
4-Methylchinolin	Sigma Aldrich	99
6-Methylchinolin	Alfa Aesar	98
7-Methylchinolin	Sigma Aldrich	97
8-Methylchinolin	Alfa Aesar	97
2,4-Dimethylchinolin	Alfa Aesar	95
2,6-Dimethylchinolin	Sigma Aldrich	98
2(1H)-Chinolinon	Sigma Aldrich	98
4(1H)-Chinolinon	Fluka	>97
Isochinolin	Sigma Aldrich	97
1-Methylisochinolin	Sigma Aldrich	97
3-Methylisochinolin	Sigma Aldrich	98
2-Phenylpyridin	Alfa Aesar	97
3-Phenylpyridin	Alfa Aesar	97
4-Phenylpyridin	Alfa Aesar	97
Acridin	Sigma Aldrich	97
9-Methylacridin	Sigma Aldrich	95
9(10H)-Acridinon	Sigma Aldrich	99
9-Acridinaldehyd	Synthese	>99*
Benzo(a)acridin	Sigma Aldrich	98**
Benzo(c)acridin	Sigma Aldrich	97**
Phenanthridin	Sigma Aldrich	99
6(5H)-Phenanthridinon	Sigma Aldrich	99
Carbamazepin	Sigma Aldrich	98
Vasodilatierende Verbindungen		
Sildenafil (Citrat)	Aldrich	98
Tadalafil	Ehrenstorfer	99
Vardenafil (Hydrochlorid)	Ehrenstorfer	95
N-Desmethylsildenafil	Santa Cruz Biotechnology	99
Interne Standards		
Chinolin-D7	CDN-Isotops	99
Isochinolin-D7	CDN-Isotops	99,1
Acridin-D9	Cambridge Isotopes	98
Carbamazepin-D10	Neochema	99
Sildenafil-D8	CDN Isotopes	99,3
Lösungsmittel, Extraktionsmittel		
Aceton	VWR	> 99,7
Acetonitril	VWR	> 99,9
Ameisensäure	Merck	98 – 100
Ammoniumacetat	Merck	98
Dichlormethan	VWR	> 99,8
Methanol	VWR	> 99,9
Reinstwasser	TOC Monitor Ultra Clear UV TM	18,2 MΩ cm

HPLC-Analysen der jeweiligen Substanz aus den Flächen aller gefundenen Peaks erhalten.

6.2 Details zur Probenahme und zur Analytik aller Komponenten

6.2.1 Probenahme

Bei der Probenahme wurden je Standort mit Schliffstopfen versehene 1 L-Braunglasflaschen befüllt. Die Braunglasflaschen wurden vorher im Labor mit Aceton gereinigt und bei 105 °C über Nacht getrocknet. Proben für DOC/DIC und für die Anionenanalyse wurden in separate Plastikflaschen (250 ml) gefüllt. Alle Probegefäße wurden zuvor im Labor mit Reinstwasser gereinigt und vor Ort mit dem Probewasser zweimal gespült. Nach der Probenahme wurden die Proben eisgekühlt transportiert und bei 4 °C bis zur Analyse eingelagert. In der Regel wurden die Proben noch am gleichen Tag filtriert. Die Aufbereitung der Proben erfolgte in allen Fällen max. 24 Stunden nach der Probenahme.

6.2.2 Vor-Ort-Parameter

Die Vor-Ort-Parameter Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Leitfähigkeit in den individuellen Proben wurden ausnahmslos während der Probenahme mit Hilfe von Vor-Ort-Messgeräten der Firma WTW und entsprechenden Sonden erfasst.

6.2.3 Anionen

Die Anionen Cl^- , NO_3^- sowie SO_4^{2-} wurden mit einem Ionenchromatographen der Fa. Dionex, Typ DX120 analysiert. Säule: IonPac AS14 mit Vorsäule AG14, Flow 1 ml/min, Eluent aus 0.0035 M Natriumcarbonat und 0.001 M Natriumhydrogencarbonat. Die Detektion erfolgte nach elektronischer Suppression über einen Leitfähigkeitsdetektor. Alle Proben wurden vor der Analytik über 1 μm Glasfaserfilter filtriert, die Kalibration erfolgte aus einem Standard der Fa. Merck (1000 mg/L je Anionkomponente).

6.2.4 DOC und DIC

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC, hier als non purgable organic carbon NPOC gemessen) bzw. der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) wurde aus den wässrigen Proben über einen Shimadzu TOC-VWS/TOC-VWP – Analyzer nach Zugabe von 1M HCl analysiert. Alle Proben wurden vor der Analytik über 1 μm Glasfaserfilter filtriert.

6.2.5 Probenvorbereitung und Analytik der N-HET

Die Extraktion und Anreicherung der Wasserproben erfolgte für die filtrierten Proben über ein SPE-Extraktionsverfahren. Nach Elution mit einem Gemisch aus Dichlormethan / Aceton erfolgte anschließend eine Aufkonzentration der Proben mit einem damit verbundenen Lösungsmittelwechsel mithilfe eines Rotationsverdampfers. Die Analytik der Proben erfolgte über LC-MSMS. Das Verfahren der Probenaufbereitung sowie die Messmethode in der LC-MSMS werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

6.2.5.1 Organisches Substanzspektrum

Das untersuchte Substanzspektrum umfasst insgesamt 30 Verbindungen (siehe Tabelle 13), die sehr empfindlich mittels LC-MSMS analysiert werden können. Aufgrund von Coelutionen in der LC-MSMS können die Verbindungen 3-/4-/7- und 8-Methylchinolin sowie die Verbindungen 1- und 3-Methylisochinolin nur in Summe erfasst werden. Als interne Standards dienten die Substanzen Chinolin-D7, Acridin-D9, Carbamazepin-D10 sowie Sildenafil-D8. Für Isochinolin-D7 wurden schlechte bzw. wenig reproduzierbare Wiederfindungen gefunden und dieser interne Standard wurde in der Auswertung nicht verwendet. In Tabelle 13 sind neben

den untersuchten Verbindungen die in der Analytik verwendeten internen Standards und die verwendete Methode (siehe Tabelle 14 im Abschnitt 6.2.5.5) in der LC-MSMS angegeben.

Tabelle 13: Substanzspektrum der untersuchten 30 Verbindungen mit den in der Analytik für die Quantifizierung verwendeten internen Standards (IS) und der verwendeten Methode in der LC-MSMS (siehe Tabelle 14).

Verbindung	IS	Methode	Verbindung	IS	Methode
Chinolin	Chinolin-D7	A	Acridin	Acridin-D9	A
Isochinolin	Chinolin-D7	A	9(10H)-Acridinon	Acridin-D9	A
2-Methylchinolin	Chinolin-D7	A	9-Methylacridin	Acridin-D9	A
3/4/7/8-Methylchinolin	Chinolin-D7	A	9-Acridinaldehyd	Acridin-D9	A
6-Methylchinolin	Chinolin-D7	A	Benzo(a)acridin	Acridin-D9	A
1/3-Methylisochinolin	Chinolin-D7	A	Benzo(c)acridin	Acridin-D9	A
2,4-Dimethylchinolin	Acridin-D9	A	Phenanthridin	Acridin-D9	A
2,6-Dimethylchinolin	Acridin-D9	A	6(5H)-Phenanthridinon	Acridin-D9	A
2(1H)-Chinolinon	Chinolin-D7	A	Carbamazepin	Carbamazepin-D10	A
4(1H)-Chinolinon	Chinolin-D7	A	Sildenafil	Sildenafil-D8	B
2-Phenylpyridin	Acridin-D9	A	Vardenafil	Sildenafil-D8	B
3-Phenylpyridin	Acridin-D9	A	Tadalafil	Sildenafil-D8	B
4-Phenylpyridin	Acridin-D9	A	N-Desmethylsildenafil	Sildenafil-D8	B

6.2.5.2 Filtration der Proben und Bestimmung des Schwebstoffgehalts

Die Wasserproben wurden mit Hilfe einer Filtrationseinheit und Glasfaserfiltern mit einer Porengröße von 1,6 µm filtriert. Dabei wurden zur Filtration von Flusswasserproben (ohne erhöhten Schwebstoffgehalt) die Glasfaserfilter der Firma VWR benutzt, die Filter der Firma Whatman wurden zur Filtration von Kläranlagenabläufen verwendet. Die Filter wurden vor der Filtration auf einer Analysenwaage gewogen (absolute Wägegenauigkeit im Bereich von 30 µg), nach der Filtration über Nacht in einem Trockenschrank bei 100°C getrocknet und am nächsten Tag erneut gewogen, um den Schwebstoffgehalt der gefilterten Proben zu bestimmen.

6.2.5.3 Extraktion der Flusswasserproben

Die filtrierten Proben (1 L für Fluss- und Ablaufproben, 0,2 L für Zulaufproben aus Kläranlagen) wurden über Festphasenkartuschen (Macherey-Nagel, Chromabond HR-X, 200 mg, 3ml) mit Hilfe einer Vakuumextraktionseinheit angereichert. Als Verfahrensblank dienten zwei Proben mit einem Liter Leitungswasser, welche parallel zu den Realproben extrahiert und analog behandelt wurden. Vor Beginn der Anreicherung wurden die filtrierten Wasserproben mit 25 µl der internen Standards (bestehend aus Chinolin-D7, Isochinolin-D7, Acridin-D9, Sildenafil-D8 und Carbamazepin-D10 in Acetonitril mit jeweils c=4 mg/L) aufgestockt und gut geschüttelt.

Im nächsten Schritt wurden die Festphasenkartuschen nacheinander mit den folgenden Lösungsmitteln konditioniert: (a) 2 ml Dichlormethan/Aceton (2:1) (b) 2 ml Aceton (c) 2 ml Leitungswasser. Die Extraktion und Anreicherung der Proben erfolgte mit Hilfe von Edelstahlkapillaren über die jeweils konditionierten SPE-Kartuschen. Dabei wurden die Proben mit einem Fluss von ca. 10 ml/min möglichst tropfenweise auf das Adsorbentmaterial der Kartuschen angereichert. Nach Ende der Extraktion (für 1 L ca. 1,5 Stunden) wurden die Kartuschen für ca. 20 Minuten im Stickstoffstrom bei einem Vordruck von 5 bar getrocknet. Anschließend wurden die Kartuschen mit zweimal 2 ml DCM/Aceton-Gemisch (2:1) in Spitzbodenvials eluiert. Die Spitzbodenvials wurden mit Schliffstopfen und Parafilm verschlossen

und bis zur weiteren Bearbeitung (spätestens am nächsten Tag) bei 4 °C kühl und dunkel gelagert. Die Braunglasflaschen wurden vor und nach der Extraktion zur Berechnung des Extraktionsvolumens gewogen.

6.2.5.4 Anreicherung der Proben

Nach der Anreicherung wurden die Eluate mit einem Rotationsverdampfer auf ca. 200 µL eingengt. Anschließend wurde ein Lösungsmittelwechsel durch Zugabe von 5 ml Acetonitril vorgenommen, für Proben ab November 2015 fand ein Lösungsmittelwechsel auf Methanol statt. Im Folgenden wurde das Volumen erneut mit dem Rotationsverdampfer auf 100-200 µL eingengt. Die angereicherten Proben wurden jeweils mit Hilfe einer 250µL-Mikroliterspritze aufgenommen, das Volumen abgelesen und die Proben anschließend jeweils in ein Vial mit 200µL-Insert überführt. Mit einer 100µL-Mikroliterspritze wurden die Proben mit dem jeweiligen Lösungsmittel Acetonitril bzw. Methanol auf das Zielvolumen von 200 µL aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben zur Messung und für eine Rückstellprobe aufgeteilt. Hierfür wurden 100 µL jeder Probe in ein weiteres Braunglasvial mit 200 µL-Insert gegeben. Die Rückstellprobe wurde eingefroren (T= -18 °C). Bei einem Ausgangsvolumen von etwa 1 L beträgt der Anreicherungsfaktor der Proben somit ca. 5000, für die Kläranlagenproben mit einem verwendeten Volumen von 0,2 L entsprechend ein Faktor 1000. Der genaue Anreicherungsfaktor wurde für jede Probe individuell aus dem Extraktionsvolumen errechnet.

6.2.5.5 Analyse der Proben

In der verwendeten SPE-Methode wurde durch vorherige Filtration der wässrigen Proben der Feststoff abgetrennt, und alle Konzentrationen beziehen sich demnach auf die gelöste, flüssige Phase ohne eventuelle auf Partikeln adsorbierte Anteile. Weiterhin beziehen sich die Konzentrationen in den folgenden Tabellen ausnahmslos auf die freien Basen.

Tabelle 14: Verwendete Methoden in der LC-MSMS

Allgemeine Parameter gültig für beide Methoden	
Flüssigchromatograph	Agilent Technologies 1200 Series Infinity LC-System
Flow	0,4 ml/min
Säulentemperatur	40°C
Massenspektrometer	Agilent Technologies 6430 Triple Quad LC/MS
MS- Ionisierung	Electrospray ionization (Positivmodus)
Kollisionsgas	Stickstoff 5.0 (99.999 %, Air Products)
Trocknungsgas	Stickstoff (aus N ₂ -Generator, > 99 %)
Gastemperatur	350 °C
Gasfluss	10 l/min
Nebulizer	35 psi
Methode A: N-HET ohne vasodilatierende Verbindungen	
Trennsäule	Macherey Nagel Nucleodur C18, PAH, 125 mm x 4 mm Innendurchmesser, 3µm Partikelgröße
Vorsäule	Macherey Nagel Nucleodur C18, PAH, 100 mm x 3 mm Innendurchmesser, 3µm Partikelgröße
Injektionsvolumen	5µl (für Konzentrationen in Proben > max. Kalibrationspunkt auch 1µl)
Laufmittel	A: Acetonitril B: Ammoniumacetat in Wasser (1 mM)
Gradient	Start mit 90% B; 0-12 Minuten linearer Gradient auf 20% B, halten bis 16,5 Minuten, 16,5-16,6 linearer Gradient auf 90% B, halten bis 22 Minuten.
Laufzeit	22 Minuten.
Modifizier	Zu besseren Ionisierung der Chinolinderivate wurde nach der Chromatographie vor Eingabe in das Massenspektrometer der neutrale pH-Wert durch Zugabe von 1%iger Ameisensäure (Flow = 0,01ml/min) gesenkt
Scan Type	Dynamic MRM (DMRM-Modus)
Methode B: Vasodilatierende Verbindungen	
Trennsäule	Agilent Poroshell 120 SB-C18, 30 mm x 4.6 mm Innendurchmesser, 2.7µm Partikelgröße
Injektionsvolumen	5µl
Laufmittel	A: Acetonitril B: Ammoniumacetat in Wasser (1 mM)
Isokratisch	60% A / 40 % B
Laufzeit	5 Minuten.
Scan Type	MRM-Modus

Tabelle 15: Übersicht der Retentionszeiten (RT), Massenübergänge, Fragmentor und Kollisionsenergie der gemessenen Substanzen. Übergang 1 = Quantifier, Übergang 2 = Qualifier, U(Frag) = Fragmentorspannung, E(Koll) = Kollisionsenergie. Die Substanzen sind hier nach aufsteigender Retentionszeit geordnet.

Substanz	RT Minuten	Quantifier			Qualifier		
		Übergang	U(Frag) V	E(Koll) eV	Übergang	U(Frag) V	E(Koll) eV
Methode A in der LC-MSMS							
4(1H)-Chinolinon	5.5	146.1 -> 77.1	166	32	146.1 -> 91.1	166	32
2(1H)-Chinolinon	7.8	146.0 -> 128.0	120	17	146.0 -> 101.0	120	17
9(10H)-Acridinon	9.3	196.0 -> 167.0	160	37	196.0 -> 139.2	160	40
Carbamazepin-D10	10.1	247.2 -> 204.2	150	18	247.2 -> 202.2	150	38
Carbamazepin	10.1	237.1 -> 194.2	140	20	237.1 -> 179.2	140	20
Chinolin-D7	10.9	137.1 -> 81.1	160	30	137.1 -> 109.1	160	30
Chinolin	10.9	130.1 -> 77.1	88	37	130.1 -> 103.0	88	25
6(5H)-Phenanthridinon	11.0	196.0 -> 178.0	140	20	196.0 -> 151.1	140	20
Isochinolin-D7	11.6	137.1 -> 81.1	88	37	137.1 -> 109.1	88	29
Isochinolin	11.6	130.1 -> 77.1	96	37	130.1 -> 103.0	96	25
2-Methylchinolin	11.8	144.1 -> 77.1	152	40	144.1 -> 51.0	152	40
2-Phenylpyridin	12.1	156.1 -> 78.1	120	30	156.1 -> 51.0	120	50
3-Phenylpyridin	12.3	156.1 -> 78.1	120	30	156.1 -> 51.0	88	30
3/4/7/8-Methylchinolin	12.4	144.1 -> 115.1	152	40	144.1 -> 91.0	152	40
9-Acridinaldehyd	12.8	208.1 -> 180.1	122	21	208.1 -> 152.0	122	30
6-Methylchinolin	12.9	144.1 -> 115.1	152	40	144.1 -> 91.0	152	40
1/3-Methylisochinolin	13.1	144.1 -> 115.1	152	40	144.1 -> 91.0	152	40
4-Phenylpyridin	13.2	156.1 -> 78.1	120	30	156.1 -> 128.0	88	30
Acridin-D9	13.2	189.1 -> 133.1	180	42	189.1 -> 159.1	180	42
Acridin	13.2	180.1 -> 152.0	158	36	180.1 -> 128.0	158	36
2,4-Dimethylchinolin	13.4	158.1 -> 115.1	128	36	158.1 -> 143.1	68	28
Phenanthridin	14.0	180.1 -> 152.0	158	36	180.1 -> 127.0	158	36
9-Methylacridin	14.5	194.1 -> 193.1	152	32	194.1 -> 179.1	152	32
2,6-Dimethylchinolin	14.6	158.1 -> 115.1	128	36	158.1 -> 91.0	128	36
Benzo(a)acridin	16.6	230.1 -> 202.1	150	46	230.1 -> 151.1	150	46
Benzo(c)acridin	17.5	230.1 -> 202.1	150	46	230.1 -> 128.1	150	46
Methode B in der LC-MSMS							
Tadalafil	1.27	390.2 -> 268.1	78	4	390.2 -> 169.1	78	36
Vardenafil	1.87	489.2 -> 151.1	234	50	489.2 -> 312.2	234	40
Sildenafil	1.95	475.2 -> 58.1	206	44	475.2 -> 100.1	206	28
Sildenafil-D8	2.02	483.3 -> 62.1	224	44	483.3 -> 108.2	224	28
N-Desmethyl-Sildenafil	3.71	461.2 -> 85.2	163	32	461.2 -> 283.2	163	36

Die angereicherten Proben wurden mittels LC-MSMS auf die N-HET und die vasodilatierenden Proben über zwei Methoden A (N-HET ohne vasodilatierende Verbindungen) und B (nur vasodilatierende Verbindungen) analysiert. Die Geräteparameter und Einstellungen der beiden Messmethoden sind in Tabelle 14 aufgeführt. Typische Retentionszeiten und die verwendeten Übergänge und Parameter in der massenspektroskopischen Detektion sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammengestellt.

6.2.5.6 Kalibrierungen und Wiederfindungen

Zu jeder Kampagne wurden für beide Methoden A und B (s. Tabelle 14) Kalibrierungen mit 11 Kalibrierlevel mit allen Analyten und den internen Standards durchgeführt. Das Lösungsmittel in den Kalibrierproben war das jeweils selbe Lösungsmittel wie in den angereicherten Proben. Zur Auswertung wurden immer 2 Kalibriergraden für geringe Konzentrationen (in Abhängigkeit der gefundenen Fläche) im Bereich von 7 – 27 µg/L (siehe Tabelle 15) und für hohe Konzentrationen bis maximal 875 µg/L verwendet. Für Carbamazepin wurden in einigen Proben Konzentrationen oberhalb des oberen Konzentrationslevels (ermittelt mit dem Injektionsvolumen 5 µL) über ein reduziertes Injektionsvolumen von 1 µL ermittelt. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in der LC-MSMS sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Mit Bestimmungsgrenzen in der LC-MSMS von 1-3 µg/L ergibt sich mit einem Anreicherungsfaktor von 5000 eine mittlere Bestimmungsgrenze in den Flusswasserproben von ca. 0,2-0,6 ng/L.

Wiederfindungen in allen verwendeten Matrices über das Gesamtverfahren erfolgten durch Aufstocken von Realproben (100 ng/L) mit allen Analyten vor der Anreicherung auf den SPE-Kartuschen. Die Aufbereitung und Analytik der Proben erfolgte wie oben beschrieben. Die gefundenen Konzentrationen wurden um die in den Proben vorhandenen Konzentrationen korrigiert und mit den Sollkonzentrationen verglichen. Die Wiederfindung ergibt sich danach aus dem Verhältnis der gefundenen Konzentration und der ursprünglich aufgestockten Konzentration. Die Wiederfindungen im Oberflächengewässer (Wietze) und in Proben aus dem Zu- und Ablauf der Kläranlage Lüneburg wurden als Mittelwert aus jeweils drei Aufstockungen erhalten. Zum Vergleich wurde eine einmalige Messung in dest. Wasser durchgeführt, diese Wiederfindung wurde jedoch für keine der Proben verwendet. Alle Wiederfindungen mit den entsprechenden Standardabweichungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Die mittleren Wiederfindungen über alle Verbindungen (\overline{WF} und die Mittelwerte der entsprechenden Standardabweichungen $\bar{\sigma}$) betragen *ohne den Wert für N-Desmethylsildenafil* mit den Daten aus Tabelle 15:

- in dest. Wasser: $\overline{WF} = 100 \%$,
- im Oberflächengewässer (Wietze): $\overline{WF} \pm \bar{\sigma} = (93 \pm 9) \%$,
- im Ablauf der Kläranlage (Lüneburg): $\overline{WF} \pm \bar{\sigma} = (114 \pm 8) \%$
- im Zulauf der Kläranlage (Lüneburg): $\overline{WF} \pm \bar{\sigma} = (104 \pm 12) \%$

Die Wiederfindungen von N-Desmethylsildenafil korrelieren erstaunlich gut mit den vermuteten Belastungen der entsprechenden Matrix (z.B. sichtbar über den DOC). So wird N-Desmethylsildenafil in dest. Wasser nicht wiedergefunden, im Oberflächenwasser ist die geringe Wiederfindung von 2% praktisch nicht zu verwenden, im Ablauf der Kläranlage ist die Wiederfindung mit 62% gering und im Zulauf der Kläranlage praktisch perfekt mit 98 %. Da N-Desmethylsildenafil im Zu- und Ablauf der Kläranlagen praktisch nicht gefunden wird, kann ein Eintrag in Oberflächengewässer ausgeschlossen werden. Die Analytik von N-Desmethylsildenafil im Oberflächengewässer ist aufgrund der geringen Wiederfindung mit

den hier verwendeten Methoden jedoch prinzipiell kaum möglich. N-Desmethylsildenafil zeigte auch z.T. ungewöhnliche Variabilitäten in den Retentionszeiten. Die Analytik dieser Verbindung ist demnach schwierig und muss in der Zukunft näher untersucht werden.

Tabelle 15: Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) mit Korrelationskoeffizienten (R) der linearen Regression (für N Level) in der LC-MSMS sowie Wiederfindungen der N-HET aus verschiedenen Matrices. Aus dest. Wasser wurde zum Vergleich nur eine Messung vorgenommen, ansonsten wurden die Mittelwerte der Wiederfindungen (WF) und die Standardabweichungen (σ) aus drei Proben erhalten. Die in den Wiederfindungen verwendeten Probevolumina (200 ml – 1000 ml) wurden in den Proben ebenfalls angewendet.

Messung am Anzahl Messungen Verwendetes Volumen in der Anreicherung	(Datum)	Substanzen und interne Standards (IS)	31.10.2015 12 Konzentrationslevel				27.11.2015 1 500 mL % WF dest. Wasser	28.09.2015 3 1000 mL % WF Gewässer (Wietze)	23.11.2015 3 500 mL % WF Ablauf KA Lüneburg	23.11.2015 3 200 ml % WF Zulauf KA Lüneburg	
			N	c _{max}	NG µg/L	BG					R
Chinolin		Chinolin-D7	6	6,8	0,9	3,0	90	96	118	89	12
2-Methylchinolin		Chinolin-D7	8	27,3	0,6	2,1	104	110	128	126	19
3,4,7,8-Methylchinolin		Chinolin-D7	8	27,3	0,9	3,1	113	113	144	152	22
6-Methylchinolin		Chinolin-D7	7	13,7	0,8	2,4	113	114	128	104	12
2,4-Dimethylchinolin		Acr:di-D9	7	13,7	0,8	2,6	114	92	108	128	13
2,6-Dimethylchinolin		Acr:di-D9	8	27,3	0,3	1,0	113	83	144	124	16
2(1H)-Chinolinen		Chinolin-D7	8	27,3	0,7	2,4	106	104	96	104	21
4(1H)-Chinolinen		Chinolin-D7	8	27,3	0,4	1,6	105	94	107	134	14
Isoschinolin		Chinolin-D7	8	27,3	0,6	2,2	104	96	112	82	11
1,3-Methylisochinolin		Chinolin-D7	7	13,7	0,6	2,0	115	97	141	101	14
2-Phenylpyridin		Acr:di-D9	7	13,7	0,7	2,5	90	76	136	135	18
3-Phenylpyridin		Acr:di-D9	7	13,7	0,2	0,8	113	76	125	128	14
4-Phenylpyridin		Acr:di-D9	8	27,3	0,5	1,9	116	95	151	100	16
Acr:di		Acr:di-D9	8	27,3	0,5	1,8	103	100	124	128	9
9-Methylacridin		Acr:di-D9	7	13,7	1,1	3,7	82	79	123	90	7
9(10H)-Acridinon		Acr:di-D9	6	6,8	0,3	1,1	103	83	86	100	21
9-Acridinaldehyd		Acr:di-D9	8	27,3	0,3	1,0	95	82	49	57	4
Benzo[<i>b</i>]acridin		Acr:di-D9	6	6,8	0,1	0,4	85	119	126	86	7
Benzo[<i>c</i>]acridin		Acr:di-D9	8	27,3	0,6	2,1	88	120	113	61	6
Phenanthridin		Acr:di-D9	7	13,7	0,5	1,6	99	101	117	123	9
6(3H)-Phenanthridinen		Acr:di-D9	8	27,3	0,7	2,3	86	77	72	69	3
Carbamazepin		Carbamazepin-D10	8	27,3	1,1	3,8	98	93	120	114	20
Sildenafil		Sildenafil-D7	9	54,7	0,4	1,6	101	93	114	104	3
Sildenafil		Sildenafil-D7	9	54,7	0,6	2,0	72	78	77	77	1
Tadalafil		Sildenafil-D7	8	27,3	0,6	2,1	98	53	80	91	2
N-Desmethyl-Sildenafil		Sildenafil-D7	6	6,8	0,7	2,3	0	2	62	98	13

6.2.5.7 Berechnung der Konzentrationen in den Realproben

Die nach der SPE-Extraktion über LC-MSMS erhaltenen Konzentrationen sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben. Zur Berechnung der Konzentrationen in den Realproben aus den in der LC-MSMS gemessenen Konzentrationen wurde folgendermaßen vorgegangen:

- In den Messlösungen (hergestellt aus den Proben, den Kalibrierlösungen und Wiederfindungen) lag ausnahmslos eine identische Konzentration der internen Standards vor (je 500 µg/L).
- Kalibrationen und Blankmessungen wurden für jede Messkampagne individuell ausgeführt.
- Alle in der LC-MSMS erhaltenen Flächen werden als relative Flächen bezogen auf die internen Standards verwendet. Aus den Kalibrationen für die LC-MSMS werden demnach die Rohkonzentrationen $c(\text{Roh})$ erhalten.
- Weiterhin liegen aus den Kalibrationen die Bestimmungsgrenzen $c(\text{BG})$ vor.
- Aus Blankmessungen (Leitungswasser) über das Gesamtverfahren wird die Blankkonzentration $c(\text{Blank})$ erhalten.
- Ist $c(\text{Blank}) > c(\text{BG})$, wird eine Blindkonzentration definiert nach $c(\text{Blind}) = 3 \times c(\text{Blank})$. Ist $c(\text{Blank}) < c(\text{BG})$, wird die Blindkonzentration definiert nach $c(\text{Blind}) = c(\text{Blank})$.
- Die Rohkonzentrationen werden um den Blindwert korrigiert: $c(\text{korr}) = c(\text{Roh}) - c(\text{Blind})$. Ist $c(\text{Blind}) > c(\text{Roh})$, wird $c(\text{korr})=0.0$ gesetzt.
- Der Anreicherungsfaktor AF aus der SPE-Extraktion wird berücksichtigt, d.h. $c(\text{Anreicherung}) = c(\text{korr})/\text{AF}$.
- Aus der über Aufstockung der Realproben gemessenen prozentualen Wiederfindung (s. Tabelle 15) wird der Wiederfindungsfaktor $\text{WF} = 100/\text{Wiederfindung}$ erhalten und die Endkonzentration $c(\text{Final}) = c(\text{Anreicherung}) \times \text{WF}$ gebildet.
- Geschätzte Fehler in den Konzentrationen der organischen Komponenten liegen schon aufgrund der Fehler in den Kalibrationen und den Wiederfindungen im Bereich von 10-20 %.

Alle anderen Konzentrationen wurden über Kalibrierungen der entsprechenden analytischen Verfahren (Vor-Ort-Parameter, DOC und Ionenchromatographie) erhalten. Die Blindwerte in der Bestimmung des DIC und DOC und in der Ionenchromatographie waren in allen Messungen geringer als 1%, Fehler in den Vor-Ort-Parametern wurden durch Messungen mit zwei unabhängigen Elektrodensätzen in Realproben vor Ort als $< 5\%$ erhalten. In einigen Fällen wurde mehrmals der Schwebstoffanteil ermittelt. Fehler in der Angabe des Schwebstoffgehalts im Gewässer (in mg/L) liegen nach diesen Messungen im Bereich von 10 %.

6.3 Übersicht der Ergebnisse

Im Haupttext sind die untersuchten Kläranlagen in Abbildung 2 und Tabelle 2 sowie Standorte und Messstellen in den Vorflutern und der Wietze in Abbildung bzw. Tabelle 3 zusammengefasst.

Zur besseren Lesbarkeit der folgenden Tabellen mit allen ermittelten Konzentrationen wurden die untersuchten Standorte mit den im Haupttext in Tabelle 2 und Tabelle 3 verwendeten Kürzeln der Messstandorte angegeben. Diese Kürzel werden für die konkreten Daten in den folgenden Tabellen übernommen. In Tabelle 16 sind die Verweise auf die Tabellen mit den Seitenzahlen für alle beprobten Kläranlagen, in

Tabelle 17 die entsprechenden Verweise auf die Tabellen mit den Seitenzahlen für alle beprobten Oberflächengewässer zusammengestellt.

Tabelle 16: Übersicht der Tabellen mit entsprechenden Seitenzahlen der Daten für alle Probenahmen der beprobten Kläranlagen.

Übersicht der Probenahmestellen Kläranlagen							
Name	Beprobte Kläranlage	Datum	Tabelle / Seite	Name	Beprobte Kläranlage	Datum	Tabelle / Seite
KA2-1	KA2	23.03.201 5	25 / 56	KAL1	Lüneburg	26.10.2015	21 / 52 22 / 53
KA2-2	KA2	29.05.201 5	26 / 57	KAI2	Lüneburg	23.11.2015	21 / 52 22 / 53
KA2-3	KA2	10.07.201 5	26 / 57	KA2-7	KA2	24.11.2015	18 / 49
KA2-4	KA2	17.07.201 5	27 / 58	KAL3	Lüneburg	6./7.1.2016	21 / 52 22 / 53
KA2-5	KA2	09.09.201 5	18 / 49	KAL4	Lüneburg	10./11.1.201 6	21 / 52 22 / 53
KA2-6	KA2	29.09.201 5	18 / 49	KA2-8	KA2	12.01.2016	27 / 58
KAGÜ	Gümmerwald	29.09.201 5	19 / 50	KAHA	Hameln	27.04.2016	20 / 51
KALI	Lingen	06.10.201 5	19 / 50	KABP	Bad Pyrmont	27.04.2016	20 / 51
KANO	Nordhorn	06.10.201 5	19 / 50	KAGL	Glüsing (Seevetal)	09.05.2016	20 / 51

Tabelle 17: Übersicht der Tabellen mit entsprechenden Seitenzahlen der Daten für alle Probenahmen der beprobten Oberflächengewässer. Name KA: Name der am Gewässer liegenden Kläranlage. Die Daten der einzelnen Probenahmen können in Tabelle 3 nachgelesen werden

Übersicht der Probenahmestellen Oberflächengewässer							
Na-me	Beprobter Fluss	Name KA	Tabelle / Seite	Na-me	Beprobter Fluss	Name KA	Tabelle / Seite
F1	Flussgraben	KA2	27 / 58 28 / 59 29 / 60 30 / 61	W8	Wietze	KA2	26 / 57
W1	Wietze	KA2	25 / 56	W9	Wietze	KA2	26 / 57 28 / 59 29 / 60 30 / 61
W2	Wietze	KA2	25 / 56 26 / 57 27 / 58 28 / 59 29 / 60 30 / 61	W10	Wietze	KA2	26 / 57 27 / 58 29 / 60 30 / 61
W3	Wietze	KA2	25 / 56 26 / 57 27 / 58 28 / 59 29 / 60 30 / 61	W11	Wietze	KA2	26 / 57 27 / 58 29 / 60 30 / 61
W4	Wietze	KA2	26 / 57	W12	Wietze	KA2	26 / 57 28 / 59 29 / 60 30 / 61
W5	Wietze	KA2	26 / 57	W13	Wietze	KA2	26 / 57
W6	Wietze	KA2	26 / 57	W14	Wietze	KA2	26 / 57 27 / 58 28 / 59 29 / 60 30 / 61

Fortsetzung

Tabelle 17: Übersicht der Tabellen mit entsprechenden Seitenzahlen der Daten für alle Probenahmen der beprobten Oberflächengewässer. Name KA: Name der am Gewässer liegenden Kläranlage. Die Daten der einzelnen Probenahmen können in Tabelle 3 nachgelesen werden

Übersicht der Probenahmestellen Oberflächengewässer							
Na- me	Beprobter Fluss	Name KA	Tabelle / Seite	Name	Beprobter Fluss	Name KA	Tabelle / Seite
WZ2	Wiesenbach	KA2	26 / 57	S2	Seeve	Glüsing	24 / 55
WZ3	Krähenwinkler Entlastungsgra- ben	KA2	26 / 57	V1	Vechte	Nordhorn	24 / 55
WZ4	Unterer Trentel- graben	KA2	26 / 57	V2	Vechte	Nordhorn	24 / 55
WZ5	Wiesenbach	KA2	26 / 57 30 / 61	Es1	Ems	Lingen	24 / 55
WZ6	Mühlengraben	KA2	26 / 57 27 / 58 29 / 60 30 / 61	Es2	Ems	Lingen	24 / 55
WZ7	Hengstbeeke	KA2	26 / 57 29 / 60 30 / 61	Er1	Emmer	Bad Pyrmont	24 / 55
WZ8	Wulbeck	KA2	26 / 57 29 / 60	Er2	Emmer	Bad Pyrmont	24 / 55

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
– unter besonderer Betrachtung der Wietze.

			30 / 61				
S1	Seeve	Glüsing	24 / 55	We1	Weser	Hameln	24 / 55
S2	Seeve	Glüsing	24 / 55	L1	Leine	Gümmer- wald	24 / 55

Tabelle 18: Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage KA2 (KA2-5 – KA2-7) in den Kampagnen am 07.09.2015, 29.09.2015 und am 24.11.2015. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze.

Parameter / Ort	Einheit	KA2-5	KA2-6	KA2-7
Datum		07.09.2015	29.09.2015	24.11.2015
Zeit		10:05	11:05	10:30
Breitengrad		52°26'36.38"N	52°26'36.38"N	52°26'36.38"N
Längengrad		9°45'57.46"E	9°45'57.46"E	9°45'57.46"E
Temperatur	°C	18,3	17,2	12,6
pH		7,1	7,2	6,9
Leitfähigkeit	µS/cm	1220,0	1247,0	1159,0
O ₂	mg/L	7,4	7,7	10,7
NPOC	mg/L	11,1	11,3	11,6
DIC	mg/L	57,4	67,9	70,4
HCO ₃ ⁻	mg/L	242,5	301,6	278,3
Cl ⁻	mg/L	137,3	151,0	134,5
NO ₃ ⁻	mg/L	23,3	26,4	31,3
SO ₄ ²⁻	mg/L	143,3	180,4	143,6
Schwebstoffe	mg/L	1,9	2,2	2,5
V(Ablauf) Probenahme	m ³ /s	0,25	0,23	0,29
V(Ablauf) Jahresmittel 2013	m ³ /s	0,18	0,18	0,18
Chinolin	ng/L	2,2	2,8	2,6
2-Methylchinolin	ng/L	60,3	40,3	50,4
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	0,9	0,0	1,0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	6,7	7,3	7,7
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	0,9	0,8	0,9
2(1H)-Chinolinon	ng/L	1,0	3,5	3,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	14,7	5,0	7,0
Isochinolin	ng/L	2,4	2,1	3,6
1/3-Methylisochinolin	ng/L	1,9	0,8	0,8
2-Phenylpyridin	ng/L	0,0	0,4	0,3
3-Phenylpyridin	ng/L	4,0	3,4	5,5
4-Phenylpyridin	ng/L	1,8	2,3	1,9
Acridin	ng/L	37,2	59,3	14,3
9-Methylacridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	5,7	6,2	3,6
9-Acridinaldehyd	ng/L	1,7	1,9	2,2
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	1,4	12,5	14,1
Carbamazepin	ng/L	954,7	963,1	762,7
Sildenafil	ng/L	16,3	23,3	15,1
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	3,8	0,9	1,8
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	2,3	0,7	0,0

Tabelle 19: Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Gümmerwald (KAGÜ), Lingen (KALI) und Nordhorn (KANO). 0,0 = c < Bestimmungsgrenze.

Parameter / Ort	Einheit	KAGÜ	KALI	KANO
Datum		29.09.2015	06.10.2015	06.10.2015
Zeit		10:10	13:10	12:25
Breitengrad		52°25'0.15"N	52°26'48.00"N	52°26'48.00"N
Längengrad		9°30'41.44"E	7°17'47.02"E	7° 2'41.88"E
Temperatur	°C	18.3	19.2	16.3
pH		6.7	6.7	7.3
Leitfähigkeit	µS/cm	1187.0	2080.0	1044.0
O ₂	mg/L	4.8	6.9	4.0
NPOC	mg/L	10.1	60.4	17.8
DIC	mg/L	51.3	34.9	36.0
HCO ₃ ⁻	mg/L	180.2	118.2	176.4
Cl ⁻	mg/L	193.8	251.4	147.2
NO ₃ ⁻	mg/L	33.6	59.3	30.4
SO ₄ ²⁻	mg/L	142.4	395.7	92.3
Schwebstoffe	mg/L	2.6	9.8	1.4
V(Ablauf) Probenahme	m ³ /s	/	0.19	0.24
V(Ablauf) Jahresmittel 2013	m ³ /s	1.12	0.16	0.11
Chinolin	ng/L	1.9	4.4	4.3
2-Methylchinolin	ng/L	91.0	105.4	48.1
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0.0	0.4	2.2
6-Methylchinolin	ng/L	0.0	0.0	0.0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	9.1	19.2	4.1
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	1.4	10.2	50.7
2(1H)-Chinolinon	ng/L	0.6	13.8	7.4
4(1H)-Chinolinon	ng/L	6.5	12.1	6.9
Isochinolin	ng/L	2.7	8.2	4.5
1/3-Methylisochinolin	ng/L	0.9	3.0	1.8
2-Phenylpyridin	ng/L	1.1	1.4	0.9
3-Phenylpyridin	ng/L	4.5	9.2	2.9
4-Phenylpyridin	ng/L	3.1	2.5	3.0
Acridin	ng/L	18.0	10.3	29.7
9-Methylacridin	ng/L	0.0	0.0	0.0
9(10H)-Acridinon	ng/L	8.3	4.8	6.9
9-Acridinaldehyd	ng/L	3.2	3.6	3.2
Benzo(a)acridin	ng/L	0.2	0.0	0.0
Benzo(c)acridin	ng/L	0.0	0.0	0.0
Phenanthridin	ng/L	0.0	0.0	0.0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	31.8	14.1	15.0
Carbamazepin	ng/L	973.0	1105.5	1264.5
Sildenafil	ng/L	14.0	11.1	14.6
Vardenafil	ng/L	0.0	0.0	0.0
Tadalafil	ng/L	1.5	1.00	1.6
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0.0	0.0	0.0

Tabelle 20: Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Bad Pyrmont (KABP), Hameln (KAHA) und Glüsing (KAGL). 0,0 = c < Bestimmungsgrenze.

Parameter / Ort	Einheit	KABP	KAHA	KAGL
Datum		27.04.2016	27.04.2016	09.05.2016
Zeit		11:57	10:31	11:20
Breitengrad		51°58'55.00"N	52° 7'27.21"N	53°24'28.66"N
Längengrad		9°17'13.82"E	9°19'50.99"E	10° 2'22.20"E
Temperatur	°C	10,8	13,2	15,8
pH		7,2	7,3	6,7
Leitfähigkeit	µS/cm	1148,0	1376,0	966,0
O ₂	mg/L	7,7	8,1	4,8
NPOC	mg/L	6,3	11,4	11,8
DIC	mg/L	74,8	66,7	50,1
HCO ₃ ⁻	mg/L	335,1	330,0	179,0
Cl ⁻	mg/L	158,2	222,2	160,4
NO ₃ ⁻	mg/L	7,0	40,8	34,9
SO ₄ ²⁻	mg/L	104,0	127,4	74,1
Schwebstoffe	mg/L	4,7	7,7	6,5
V(Ablauf) Probenahme	m ³ /s	0,21	0,35	0,21
V(Ablauf) Jahresmittel 2013	m ³ /s	0,12	0,23	0,19
Chinolin	ng/L	20,3	33,3	58,5
2-Methylchinolin	ng/L	28,3	64,7	133,9
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,7	0,0	1,3
6-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	2,1
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	8,0	14,9	8,9
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	1,6	1,7	1,5
2(1H)-Chinolinon	ng/L	2,2	12,5	19,7
4(1H)-Chinolinon	ng/L	8,1	14,4	5,0
Isochinolin	ng/L	16,4	57,0	6,1
1/3-Methylisochinolin	ng/L	1,8	1,7	2,3
2-Phenylpyridin	ng/L	1,3	1,8	1,6
3-Phenylpyridin	ng/L	1,2	9,3	10,5
4-Phenylpyridin	ng/L	3,4	3,2	2,5
Acridin	ng/L	11,6	6,5	44,6
9-Methylacridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	2,1	5,6	3,0
9-Acridinaldehyd	ng/L	0,0	0,0	0,0
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,1
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,1	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	5,1	19,9	5,5
Carbamazepin	ng/L	604,3	1166,9	1299,8
Sildenafil	ng/L	9,6	12,5	17,3
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	3,5	4,7	8,1
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
– unter besonderer Betrachtung der Wietze.

Tabelle 21: Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Lüneburg (KAL1-KAL4). 0,0 = c < Bestimmungsgrenze.
*nicht bestimmt, da 24h-Mischprobe.

Parameter / Ort	Einheit	KAL1 Ablauf	KAL2 Ablauf	KAL3 Ablauf	KAL4 Ablauf
Datum		26.10.2015	23.11.2015	06./07.01.2016	10./11.01.2016
Zeit		09:45	09:20	24h Mischprobe	24h Mischprobe
Breitengrad		53°15'59.48"N	53°15'59.48"N	53°15'59.48"N	53°15'59.48"N
Längengrad		10°25'24.16"E	10°25'24.16"E	10°25'24.16"E	10°25'24.16"E
Temperatur	°C	16,5	16,2	4,1	4,4
pH		7,0	7,3	7,6	7,5
Leitfähigkeit	µS/cm	1045,0	1292,0	1095,0	1130,0
O ₂	mg/L	9,6	7,8	*	*
NPOC	mg/L	9,4	10,0	16,2	9,8
DIC	mg/L	44,9	63,2	46,8	42,2
HCO ₃ ⁻	mg/L	369,8	288,2	*	*
Cl ⁻	mg/L	152,0	166,0	152,6	151,8
NO ₃ ⁻	mg/L	14,4	0,0	24,6	24,1
SO ₄ ²⁻	mg/L	184,6	69,2	78,2	77,0
Schwebstoffe	mg/L	9,6	6,5	12,0	8,8
V(Ablauf) Probenahme	m ³ /s	0,30	0,32	0,31	0,35
V(Ablauf) Jahresmittel 2013	m ³ /s	0,29	0,29	0,29	0,29
Chinolin	ng/L	2,5	4,4	12,2	7,8
2-Methylchinolin	ng/L	43,1	57,3	57,4	62,6
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,7	0,5	0,3
6-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,3	0,4	1,1
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	43,4	43,2	17,4	20,0
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	0,4	2,7	0,0	0,9
2(1H)-Chinolinon	ng/L	2,1	3,7	6,5	0,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	2,9	13,6	21,4	14,2
Isochinolin	ng/L	4,4	5,9	12,1	17,0
1/3-Methylisochinolin	ng/L	1,4	1,5	2,6	4,8
2-Phenylpyridin	ng/L	1,1	2,0	0,9	1,2
3-Phenylpyridin	ng/L	1,2	9,5	9,6	6,6
4-Phenylpyridin	ng/L	3,2	3,9	10,3	4,8
Acridin	ng/L	18,1	8,7	8,5	6,0
9-Methylacridin	ng/L	5,0	9,2	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	4,0	3,9	4,0	3,4
9-Acridinaldehyd	ng/L	7,2	4,4	5,1	3,7
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,3
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,2	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	0,4	0,0	0,3
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	8,4	10,2	9,8	12,4
Carbamazepin	ng/L	901,3	734,6	829,9	790,7
Sildenafil	ng/L	12,8	12,0	16,1	10,9
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	1,6	1,8	0,0	0,0
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	4,1	0,0	0,0	0,0

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
– unter besonderer Betrachtung der Wietze.

Tabelle 22: Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage Lüneburg (KAL1– KAL4). 0,0 = c < Bestimmungsgrenze; / = kein Wert vorhanden. Die extrem hohe Konzentration von N-Desmethylsildenafil in der Messung vom 26.10.2015 kann nicht erklärt werden und wird als eine Kontamination angesehen.

Parameter / Ort	Einheit	KAL1 Zulauf	KAL2 Zulauf	KAL3 Zulauf	KAL4 Zulauf
Datum		26.10.2015	23.11.2015	06./07.01.2016	10./11.01.2016
Zeit		10:00	08:45	24h Mischprobe	24h Mischprobe
Breitengrad		53°15'59.48"N	53°15'59.48"N	53°15'59.48"N	53°15'59.48"N
Längengrad		10°25'24.16"E	10°25'24.16"E	10°25'24.16"E	10°25'24.16"E
Temperatur	°C	/	13,9	4,7	4,4
pH		/	7,7	9,2	7,6
Leitfähigkeit	µS/cm	/	1263,0	1240,0	1269,0
O ₂	mg/L	/	7,7	/	/
NPOC	mg/L	/	102,2	218,6	68,7
DIC	mg/L	/	84,8	65,6	70,6
HCO ₃ ⁻	mg/L	/	/	/	/
Cl ⁻	mg/L	/	147,2	125,9	125,0
NO ₃ ⁻	mg/L	/	43,1	0,0	0,0
SO ₄ ²⁻	mg/L	/	80,6	57,3	57,9
Schwebstoffe	mg/L	/	45,3	80,8	40,2
V(Ablauf) Probenahme	m³/s	0,30	0,32	0,31	0,35
V(Ablauf) Jahresmittel 2013	m³/s	0,29	0,29	0,29	0,29
Chinolin	ng/L	83,0	45,1	71,7	69,9
2-Methylchinolin	ng/L	37,0	50,7	44,1	39,2
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	3,7	5,6	4,7	5,2
6-Methylchinolin	ng/L	4,7	17,3	5,3	6,5
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	27,0	22,0	19,6	15,7
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	2,5	11,6	0,0	2,0
2(1H)-Chinolinon	ng/L	512,0	487,5	214,6	386,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	60,0	168,9	338,8	217,6
Isochinolin	ng/L	39,0	114,9	29,7	55,7
1/3-Methylisochinolin	ng/L	6,0	9,5	0,0	13,0
2-Phenylpyridin	ng/L	4,3	8,0	2,4	2,1
3-Phenylpyridin	ng/L	5,0	19,0	18,1	9,8
4-Phenylpyridin	ng/L	83,0	11,4	14,1	10,3
Acridin	ng/L	44,0	18,6	20,5	11,8
9-Methylacridin	ng/L	5,0	2,7	1,3	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	11,0	2,3	1,1	3,1
9-Acridinaldehyd	ng/L	51,0	35,3	16,5	8,1
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,5
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	2,2	6,0	0,0	1,1
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	23,0	20,6	8,5	6,1
Carbamazepin	ng/L	1976,0	432,1	769,8	813,1
Sildenafil	ng/L	55,0	16,3	13,6	21,9
Vardenafil	ng/L	1,3	0,7	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	6,0	2,8	0,0	0,0
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	493,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 23: Mittelwerte (MW), Medianwerte (Median) und Standardabweichungen (SD) aus den im Ablauf gemessenen Konzentrationen der 13 im Projekt untersuchten Kläranlagenproben (Einzelwerte siehe Tabelle 18 - 21). 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG). % > BG = prozentualer Anteil der gefundenen Substanzen in allen Proben (100% = Substanz wird in allen 13 Proben gefunden).

Substanz	MW [ng/L]	Median [ng/L]	SD σ [ng/L]	% > BG
Chinolin	12,1	4,4	16,7	100
2-Methylchinolin	64,8	57,4	29,1	100
3/4/7/8-Methylchinolin	0,5	0,3	0,7	54
6-Methylchinolin	0,4	0,0	0,7	46
2,4-Dimethylchinolin	16,1	9,1	13,1	100
2,6-Dimethylchinolin	5,7	1,4	13,8	92
2(1H)-Chinolinon	5,8	3,5	6,0	92
4(1H)-Chinolinon	10,1	8,1	5,3	100
Isochinolin	11,0	5,9	14,7	100
1/3-Methylisochinolin	1,9	1,8	1,1	100
2-Phenylpyridin	1,1	1,1	0,6	92
3-Phenylpyridin	6,0	5,5	3,4	100
4-Phenylpyridin	3,5	3,1	2,2	100
Acridin	21,0	14,3	16,8	100
9-Methylacridin	1,1	0,0	2,8	15
9(10H)-Acridinon	4,7	4,0	1,7	100
9-Acridinaldehyd	2,8	3,2	2,1	77
Benzo(a)acridin	0,0	0,0	0,1	8
Benzo(c)acridin	0,0	0,0	0,1	0
Phenanthridin	0,1	0,0	0,1	15
6(5H)-Phenanthridinon	12,3	12,4	7,6	100
Carbamazepin	955,4	954,7	206,3	100
Sildenafil	14,3	14,0	3,6	100
Vardenafil	0,0	0,0	0,0	0
Tadalafil	2,3	1,6	2,2	85
N-Desmethyl-Sildenafil	0,5	0,0	1,2	23

Tabelle 24: Konzentrationen in den Vorflutern der untersuchten Kläranlagen. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG).
 \ = kein Wert vorhanden. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Tabelle 3 dargestellt.

Parameter / Ort	Einheit	Leine		Ems		Vechte		Emmer		Weser		Seeve	
		L1 vor KAGÜ	Es1 vor KALI	Es1 vor KALI	Es2 nach KALI	V1 vor KANO	V2 nach KANO	Er1 vor KABP	Er2 nach KABP	We1 vor KAHÄ	S1 vor KAGL	S2 nach KAGL	
Datum		29.09.2015	06.10.2015	06.10.2015	06.10.2015	06.10.2015	06.10.2015	27.04.2016	27.04.2016	27.04.2016	09.05.2016	09.05.2016	09.05.2016
Zeit		9:40	13:28	14:50	14:50	11:58	12:15	12:18	12:31	10:51	11:42	11:42	12:05
Breitengrad		52° 24' 18.547"N	52° 30' 50.623"N	52° 31' 51.859"N	52° 31' 51.859"N	52° 26' 41.554"N	52° 26' 57.808"N	51° 58' 37.87"N	51° 59' 18.25"N	52° 6' 38.88"N	53° 24' 17.172"	53° 24' 17.172"	53° 24' 42.917"
Längengrad		9° 33' 40.914"E	7° 18' 41.314"E	7° 17' 18.758"E	7° 17' 18.758"E	7° 2' 45.348"E	7° 2' 37.824"E	9° 16' 18.43"E	9° 18' 38.91"E	9° 20' 53.90"E	10° 2' 17.970"	10° 2' 17.970"	10° 3' 13.464"
Temperatur	°C	13,3	13,4	13,8	13,8	13,2	13,4	7,6	7,7	9,1	13,8	13,8	14,8
pH		8,0	7,8	7,7	7,7	7,8	7,8	8,0	8,0	8,6	7,7	7,7	7,5
Leitfähigkeit	µS/cm	1139,0	1580,0	1574,0	1574,0	712,0	730,0	721,0	746,0	1631,0	276,0	276,0	331,0
O ₂	mg/L	9,1	9,3	9,3	9,3	9,3	9,4	10,5	11,3	12,5	10,2	10,2	10,0
NPOC	mg/L	5,0	7,5	8,4	8,4	47,8	46,4	3,2	3,2	3,0	3,4	3,4	4,1
DIC	mg/L	58,7	39,7	39,0	39,0	47,8	46,4	64,8	65,9	53,5	24,3	24,3	26,7
HCO ₃ ⁻	mg/L	290,4	194,4	190,1	190,1	234,4	226,2	320,5	325,5	265,4	118,3	118,3	126,9
Cl ⁻	mg/L	152,0	312,4	309,6	309,6	48,2	54,5	26,0	33,6	337,7	19,0	19,0	29,7
NO ₃ ⁻	mg/L	14,4	16,7	17,0	17,0	24,3	24,7	17,5	17,8	14,5	5,1	5,1	7,5
SO ₄ ²⁻	mg/L	184,6	101,6	104,8	104,8	66,1	68,0	122,0	126,2	175,8	30,8	30,8	35,4
Schwefelstoffe	mg/L	3,8	1,9	3,2	3,2	3,7	3,6	5,0	4,7	10,0	4,9	4,9	7,5
Chinolin	ng/L	6,6	9,6	8,6	8,6	4,9	4,2	18,5	19,2	12,7	5,2	5,2	10,1
2-Methylchinolin	ng/L	6,6	6,2	7,8	7,8	2,5	4,6	3,5	3,4	2,2	1,4	1,4	7,1
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	1,8	3,4	4,1	4,1	3,1	3,2	1,1	1,0	1,1	0,0	0,0	0,0
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	0,0	9,7	11,1	11,1	10,6	17,8	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-Chinolinon	ng/L	1,5	11,2	14,0	14,0	2,9	2,9	4,5	5,3	4,2	3,2	3,2	8,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	4,4	12,8	9,8	9,8	2,5	2,7	15,4	18,3	6,8	7,4	7,4	7,9
Isochinolin	ng/L	0,5	2,7	2,2	2,2	1,6	1,7	1,5	1,9	1,4	0,6	0,6	1,1
1/3-Methylisochinolin	ng/L	0,3	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Phenylpyridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-Phenylpyridin	ng/L	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
4-Phenylpyridin	ng/L	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,2	1,5	1,3	1,7	2,1	2,1	2,3
Acridin	ng/L	6,2	11,1	12,1	12,1	7,8	9,4	1,5	1,9	2,5	0,0	0,0	4,3
9-Methylacridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	1,6	3,1	2,7	2,7	1,3	1,7	0,4	0,5	0,7	0,2	0,2	0,7
9-Acridinon	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,1
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	2,4	2,0	2,5	2,5	1,2	2,0	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	1,3
Carbamazepin	ng/L	158,7	119,4	148,0	148,0	75,2	169,1	50,4	61,4	60,6	1,4	1,4	95,6
Sildenafil	ng/L	1,4	0,9	1,0	1,0	0,5	0,5	0,4	0,6	0,4	0,0	0,0	1,3
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 25: Konzentrationen in der prospektiven Messung in der Wietze vom 23.03.2015 und der entsprechenden Konzentration der Kläranlagenprobe KA2-1. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG). \ = kein Wert vorhanden. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt. Die Messwerte dieser Testmessung der organischen Verbindungen wurden in der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt.

Parameter / Ort	Einheit	W1	W2	KA2-1	W3
Datum		23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015	23.03.2015
Zeit		09:45	10:35	11:03	12:49
Breitengrad		52°21'41.78"N	52°26'23.08"N	52°26'36.38"N	52°27'14.86"N
Längengrad		9°53'46.30"E	9°47'15.13"E	9°45'57.46"E	9°46'16.27"E
Temperatur	°C	5,1	5,0	11,6	10,1
pH		8,3	8,2	7,8	8,3
Leitfähigkeit	µS/cm	1830,0	837,0	1240,0	1021,0
O ₂	mg/L	15,7	11,5	8,3	10,9
NPOC	mg/L	4,6	10,4	10,3	9,1
DIC	mg/L	/	/	/	/
HCO ₃ ⁻	mg/L	/	/	/	/
Cl ⁻	mg/L	274,6	122,4	149,1	128,0
NO ₃ ⁻	mg/L	10,3	10,3	13,8	10,4
SO ₄ ²⁻	mg/L	204,5	111,8	158,9	138,0
Schwebstoffe	mg/L	3,9	7,5	7,3	9,1
Chinolin	ng/L	3,9	2,7	11,4	9,0
2-Methylchinolin	ng/L	3,3	2,1	95,4	47,5
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	1,0	0,6	0,6	1,0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	/	/	/	/
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-Chinolinon	ng/L	3,8	1,6	4,8	2,9
4(1H)-Chinolinon	ng/L	11,6	7,5	88,2	19,6
Isochinolin	ng/L	5,1	0,0	6,8	5,5
1/3-Methylisochinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Phenylpyridin	ng/L	0,9	0,0	0,0	0,0
3-Phenylpyridin	ng/L	7,8	0,0	8,7	4,9
4-Phenylpyridin	ng/L	0,0	0,0	2,8	0,0
Acridin	ng/L	0,3	1,8	48,2	29,0
9-Methylacridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	0,0	1,1	7,0	3,6
9-Acridinaldehyd	ng/L	0,0	0,0	65,2	8,7
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	0,0	0,0	4,2	2,9
Carbamazepin	ng/L	0,0	15,8	2325,0	797,7
Sildenafil	ng/L	0,0	0,2	20,3	8,6
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,3	0,2
Tadalafil	ng/L	0,0	0,0	2,6	0,9
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	/	/	/	/

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
 – unter besonderer Betrachtung der Wietze.

Tabelle 26: Messwerte der anorganischen Parameter an der Wietze in den Kampagnen vom 29.05.2015 und 10.07.2015 mit den entsprechenden Konzentrationen der Kläranlagenproben KA2-2 und KA2-3. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt.

Parameter / Ort	Einheit	W2	KA2-2	W3	W9	W10	WZ6	W11	WZ7	W12	W13	WZ8	W14
Datum		29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015	29.05.2015
Zeit		10:27	9:55	10:10	11:30	11:40	11:35	11:55	12:05	12:23	13:20	13:07	13:00
Breitengrad		52°26'23,08"N	52°26'36,38"N	52°27'14,86"N	52°30'18,12"N	52°33'22,36"N	52°33'25,28"N	52°33'41,41"N	52°33'38,60"N	52°34'52,27"N	52°33'46,28"N	52°30'35,06"N	52°38'2,76"N
Längengrad		9°47'15,13"E	9°45'57,46"E	9°46'16,27"E	9°46'46,45"E	9°47'44,78"E	9°47'42,29"E	9°47'49,79"E	9°48'10,10"E	9°48'19,58"E	9°48'16,86"E	9°50'37,00"E	9°50'37,75"E
Temperatur	°C	11,9	16,2	13,7	13,9	12,4	12,9	13,3	12,8	13,3	13,8	11,6	13,5
pH		7,9	7,3	7,4	7,8	8,1	8,5	8,0	7,8	7,7	8,2	8,0	7,7
Leitfähigkeit	µS/cm	845,0	1292,0	929,0	972,0	972,0	715,0	922,0	861,0	901,0	840,0	431,0	818,0
O ₂	mg/L	7,7	7,8	8,0	7,0	8,1	8,9	8,6	8,9	8,9	9,6	4,8	8,9
NPOC	mg/L	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
DIC	mg/L	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
HCO ₃ ⁻	mg/L	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cl ⁻	mg/L	135,1	155,6	110,4	115,1	115,7	80,7	109,4	113,7	105,7	99,7	31,0	93,7
NO ₃ ⁻	mg/L	6,7	39,3	16,8	13,3	12,1	8,4	10,8	8,7	9,0	10,7	2,9	10,3
SO ₄ ²⁻	mg/L	104,5	154,7	123,3	137,0	138,1	114,6	134,7	159,4	136,1	131,3	63,9	127,5

Parameter / Ort	Einheit	W2	KA2-3	W3	WZ2	W4	W5	W6	WZ3	W7	WZ4	W8	WZ5	W10
Datum		10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015	10.07.2015
Zeit		9:48	10:20	11:05	10:55	11:15	11:30	11:45	12:15	12:25	12:30	12:40	13:15	13:25
Breitengrad		52°26'23,08"N	52°26'36,38"N	52°27'14,86"N	52°27'15,67"N	52°27'19,42"N	52°27'56,07"N	52°28'17,48"N	52°28'40,48"N	52°28'54,75"N	52°28'55,40"N	52°29'15,64"N	52°30'35,06"N	52°33'22,36"N
Längengrad		9°47'15,13"E	9°45'57,46"E	9°46'16,27"E	9°46'18,60"E	9°46'17,16"E	9°46'25,89"E	9°46'16,89"E	9°45'59,28"E	9°46'14,70"E	9°46'13,63"E	9°46'14,86"E	9°47'18,56"E	9°47'44,78"E
Temperatur	°C	14,4	19,0	16,0	15,9	16,0	20,5	16,6	13,7	16,8	15,3	16,7	14,4	16,7
pH		7,3	7,4	7,2	7,5	7,2	8,7	7,6	7,9	7,4	7,3	7,4	7,0	7,2
Leitfähigkeit	µS/cm	491,0	1125,0	673,0	659,0	667,0	639,0	684,0	512,0	697,0	603,0	694,0	194,0	620,0
O ₂	mg/L	7,3	8,0	7,0	6,5	7,2	9,1	8,0	6,7	6,9	4,5	7,2	7,8	7,5
NPOC	mg/L	10,1	10,8	8,3	8,6	8,2	5,8	9,1	5,9	8,8	8,6	8,4	6,1	8,1
DIC	mg/L	15,0	54,0	31,8	31,0	31,0	24,4	31,5	26,2	32,3	29,0	32,0	12,2	28,7
HCO ₃ ⁻	mg/L	88,9	249,6	142,1	145,9	142,8	120,8	151,9	129,2	150,7	133,7	149,6	50,5	127,5
Cl ⁻	mg/L	75,8	125,0	70,4	70,4	71,6	39,5	72,2	39,6	75,8	62,8	74,6	8,5	63,4
NO ₃ ⁻	mg/L	3,0	25,6	7,2	7,5	7,6	0,0	9,2	6,2	9,7	7,5	9,6	2,3	7,6
SO ₄ ²⁻	mg/L	48,1	133,0	85,8	84,4	86,2	158,4	87,6	75,6	88,2	74,6	88,4	21,6	77,6

Tabelle 27: Messwerte der anorganischen Parameter an der Wietze in den Kampagnen vom 17.07.2015 und 12.01.2016 mit den entsprechenden Konzentrationen der Kläranlagenproben KA2-4 und KA2-8. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt.

Parameter / Ort	Einheit	W2	KA2-4	F1	WZ1	W3	W10	WZ6	W11	W14
Datum		17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015	17.07.2015
Zeit			10:12	10:35	10:35	10:35	10:35	10:35	10:55	11:10
Breitengrad		52°26'23.08"N	52°26'36.38"N	52°26'22.59"N	52°26'22.59"N	52°26'22.59"N	52°26'22.59"N	52°26'22.59"N	52°26'44.59"N	52°27'14.86"N
Längengrad		9°47'15.13"E	9°45'57.46"E	9°45'59.12"E	9°45'59.12"E	9°45'59.12"E	9°45'59.12"E	9°45'59.12"E	9°46'9.02"E	9°46'16.27"E
Temperatur	°C	17,2	20,2	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	19,7	18,7
pH		7,2	7,2	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,3
Leitfähigkeit	µS/cm	671,0	1225,0	756,0	756,0	756,0	756,0	756,0	1116,0	847,0
O ₂	mg/L	7,4	8,5	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,0	6,3
NPOC	mg/L	8,9	9,5	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	8,5	7,5
DIC	mg/L	17,7	56,6	42,0	42,0	42,0	42,0	42,0	51,4	39,0
HCO ₃ ⁻	mg/L	79,2	254,4	196,4	196,4	196,4	196,4	196,4	229,7	177,2
Cl ⁻	mg/L	111,0	145,1	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	127,7	100,9
NO ₃ ⁻	mg/L	4,6	27,6	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	21,0	10,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	76,0	153,7	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	147,2	119,5

Parameter / Ort	Einheit	W2	KA2-8	F1	WZ1	W3	W10	WZ6	W11	W14
Datum		12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016	12.01.2016
Zeit		9:46	10:16	10:21	10:30	10:30	10:50	11:40	11:30	11:50
Breitengrad		52°26'23.08"N	52°26'36.38"N	52°26'22.59"N	52°26'44.59"N	52°27'14.86"N	52°33'22.36"N	52°33'25.28"N	52°33'41.41"N	52°38'2.76"N
Längengrad		9°47'15.13"E	9°45'57.46"E	9°45'59.12"E	9°46'9.02"E	9°46'16.27"E	9°47'44.78"E	9°47'42.29"E	9°47'49.79"E	9°50'37.75"E
Temperatur	°C	5,2	11,3	5,5	8,7	6,3	6,3	6,0	5,8	6,0
pH		7,1	7,1	7,8	7,3	7,3	7,3	7,6	7,3	7,6
Leitfähigkeit	µS/cm	765,0	1237,0	951,0	1101,0	933,0	773,0	645,0	645,0	729,0
O ₂	mg/L	9,5	7,4	8,5	7,5	8,2	8,2	8,5	8,5	9,0
NPOC	mg/L	14,1	11,9	5,9	/	11,7	11,7	12,2	12,2	13,2
DIC	mg/L	21,7	57,8	38,6	/	33,7	29,9	22,8	22,8	26,1
HCO ₃ ⁻	mg/L	110,2	294,0	196,3	/	171,2	151,9	116,1	116,1	132,4
Cl ⁻	mg/L	109,8	139,2	123,6	/	124,5	83,7	65,1	65,1	77,7
NO ₃ ⁻	mg/L	17,4	13,8	6,6	/	14,4	16,5	14,4	14,4	17,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	55,2	129,0	88,5	/	80,4	79,8	73,2	73,2	78,3

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
– unter besonderer Betrachtung der Wietze.

Tabelle 28: Konzentrationen in der Wietze in der Kampagne vom 07.09.2015. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG). \ = kein Wert vorhanden. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Konzentration im Ablauf der KA2-5 an der Wietze angegeben (s. a. Daten in Tabelle 18:).

Parameter / Ort	Einheit	W2	F1	W3	W9	W12	W14	KA2
Datum		07.09.2015	07.09.2015	07.09.2015	07.09.2015	07.09.2015	07.09.2015	07.09.2015
Zeit		09:35	10:20	10:35	11:10	11:40	12:17	10:05
Breitengrad		52°26'23.08"N	52°26'22.59"N	52°27'14.86"N	52°30'18.12"N	52°34'52.27"N	52°38'2.76"N	52°26'36.38"N
Längengrad		9°47'15.13"E	9°45'59.12"E	9°46'16.27"E	9°46'46.45"E	9°48'19.58"E	9°50'37.75"E	9°45'57.46"E
Temperatur	°C	13,7	14,6	15,7	15,3	15,0	15,0	18,3
pH		7,4	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,1
Leitfähigkeit	µS/cm	779,0	611,0	843,0	917,0	761,0	778,0	1220,0
O ₂	mg/L	7,9	7,0	6,6	6,3	8,7	10,1	7,4
NPOC	mg/L	10,4	6,2	8,8	9,3	8,8	9,0	11,1
DIC	mg/L	21,9	34,5	36,8	42,7	31,8	32,7	57,4
HCO ₃ ⁻	mg/L	101,9	135,5	142,3	198,7	126,4	129,3	242,5
Cl ⁻	mg/L	118,4	52,9	97,9	100,2	82,3	82,5	137,3
NO ₃ ⁻	mg/L	9,9	4,0	12,3	10,9	10,9	10,6	23,3
SO ₄ ²⁻	mg/L	88,2	82,0	100,9	110,6	99,4	100,9	143,3
Schwebstoffe	mg/L	6,1	/	7,0	2,0	2,4	1,1	1,9
Chinolin	ng/L	2,3	/	6,7	8,8	6,0	5,8	2,2
2-Methylchinolin	ng/L	9,9	/	31,7	31,1	12,7	13,9	60,3
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	1,2	/	0,9	0,8	0,4	0,5	0,9
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	14,8	/	11,8	7,0	5,8	5,1	6,7
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	2,1	/	1,2	1,2	0,7	0,7	0,9
2(1H)-Chinolinon	ng/L	5,9	/	4,4	4,0	2,6	2,8	1,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	8,4	/	6,3	8,9	9,1	11,4	14,7
Isochinolin	ng/L	2,1	/	2,9	2,5	1,3	1,3	2,4
1/3-Methylisochinolin	ng/L	3,0	/	2,8	2,3	1,3	1,6	1,9
2-Phenylpyridin	ng/L	0,9	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-Phenylpyridin	ng/L	6,0	/	4,2	3,7	2,8	2,4	4,0
4-Phenylpyridin	ng/L	5,2	/	2,5	2,4	2,2	1,7	1,8
Acridin	ng/L	2,4	/	9,9	21,0	19,5	18,6	37,2
9-Methylacridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	3,2	/	3,6	5,8	6,9	6,3	5,7
9-Acridinaldehyd	ng/L	0,0	/	0,5	0,3	0,3	0,2	1,7
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,4	/	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	2,7	/	2,3	1,6	1,3	1,0	1,4
Carbamazepin	ng/L	15,4	/	448,0	481,8	384,2	382,3	954,7
Sildenafil	ng/L	0,0	/	6,1	5,8	3,2	3,6	16,3
Vardenafil	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	0,0	/	0,8	1,0	0,0	0,0	3,8
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3

Konzentration, Eintrag und Verhalten vasodilatierender Substanzen in niedersächsischen Oberflächengewässern
 – unter besonderer Betrachtung der Wietze.

Tabelle 29: Konzentrationen in der Wietze in der Kampagne vom 29.09.2015. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG). \ = kein Wert vorhanden. Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Konzentration im Ablauf der KA2-6 an der Wietze angegeben (s. a. Daten in Tabelle 18).

Parameter / Ort	Einheit	W2	F1	W3	W9	W10	WZ6	W11	WZ7	W12	WZ8	W14	KA2
Datum		29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015	29.09.2015
Breitengrad		52°26'23.08"N	52°26'22.59"N	52°27'14.86"N	52°30'18.12"N	52°33'22.36"N	52°33'25.28"N	52°33'41.41"N	52°33'38.60"N	52°34'52.27"N	52°37'46.28"N	52°38'2.76"N	52°26'36.38"N
Längengrad		9°47'15.13"E	9°45'59.12"E	9°46'16.27"E	9°48'46.45"E	9°47'44.78"E	9°47'42.29"E	9°47'49.79"E	9°48'10.10"E	9°48'19.58"E	9°50'37.00"E	9°50'37.75"E	9°45'57.46"E
Temperatur	°C	10,3	12,7	14,0	12,9	12,5	11,9	12,2	10,9	12,6	11,9	12,4	17,2
pH		7,8	7,8	7,6	7,8	8,0	8,1	8,1	7,8	8,1	6,8	7,9	7,2
Leitfähigkeit	µS/cm	1002,0	770,0	1049,0	989,0	910,0	597,0	841,0	814,0	814,0	446,0	829,0	1247,0
O ₂	mg/L	9,1	8,6	7,6	7,3	8,7	9,1	9,0	9,3	9,5	4,3	10,0	7,7
NPOC	mg/L	10,4	6,5	9,4	9,4	9,3	7,1	8,7	9,8	8,6	16,8	9,2	11,3
DIC	mg/L	45,8	58,5	60,6	60,2	57,7	38,2	54,6	37,9	52,9	47,5	53,2	67,9
HCO ₃ ⁻	mg/L	224,5	289,2	290,7	295,1	285,4	189,9	270,7	185,3	262,5	178,6	261,5	301,6
Cl ⁻	mg/L	164,8	77,4	128,6	120,8	104,6	68,0	93,2	108,2	96,4	35,4	98,2	151,0
NO ₃ ⁻	mg/L	14,6	3,4	18,6	14,6	13,0	11,0	12,8	13,0	12,2	3,8	12,0	26,4
SO ₄ ²⁻	mg/L	135,4	121,6	155,2	148,4	141,8	95,6	132,8	146,2	129,8	61,8	132,0	180,4
Schwebstoffe	mg/L	3,4	/	4,9	2,2	9,6	1,1	2,7	8,7	1,9	14,1	2,6	2,2
Chinolin	ng/L	1,0	/	4,7	8,4	5,8	2,9	5,7	8,2	6,8	0,6	4,6	2,8
2-Methylchinolin	ng/L	3,2	/	22,5	25,1	14,7	7,6	14,7	15,1	12,7	1,6	11,4	40,3
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	7,3	/	6,5	6,3	4,6	3,0	4,8	5,6	4,2	0,0	4,2	7,3
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	1,0	/	1,0	0,7	0,5	0,5	0,6	1,1	0,5	0,0	0,4	0,8
2(1H)-Chinolinon	ng/L	3,0	/	2,4	8,0	2,3	1,4	1,9	1,9	1,9	1,5	1,7	3,5
4(1H)-Chinolinon	ng/L	5,3	/	3,9	6,7	5,8	4,2	5,2	8,3	6,0	1,8	7,1	5,0
Isochinolin	ng/L	0,8	/	1,2	1,3	1,1	0,6	0,9	1,2	0,7	0,0	1,2	2,1
1/3-Methylisochinolin	ng/L	1,0	/	0,8	0,8	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	0,0	0,5	0,8
2-Phenylpyridin	ng/L	0,7	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
3-Phenylpyridin	ng/L	3,1	/	3,5	3,0	2,0	1,5	2,2	2,5	1,8	0,9	2,9	3,4
4-Phenylpyridin	ng/L	1,4	/	3,1	2,4	1,5	1,8	1,6	2,9	1,9	2,0	4,7	2,3
Acridin	ng/L	2,1	/	15,3	26,2	18,9	10,0	17,0	43,5	19,6	0,5	24,8	59,3
9-Methylacridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	2,5	/	4,7	8,4	6,9	4,4	6,2	10,1	6,5	0,3	10,1	6,2
9-Acridinaldehyd	ng/L	0,0	/	0,7	1,2	0,5	1,1	1,6	2,4	1,3	0,0	0,3	1,9
Benzo(a)acridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	6,2	/	7,1	6,7	4,7	3,1	4,3	4,0	3,9	0,0	4,3	12,5
Carbamazepin	ng/L	25,3	/	640,3	588,5	456,4	385,9	390,9	1176,5	370,1	2,1	441,3	963,1
Sildenafil	ng/L	0,1	/	13,7	11,0	7,4	1,8	6,2	3,6	5,2	0,0	4,8	23,3
Vardenafil	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	0,0	/	0,3	0,2	0,2	0,2	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,9
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0,0	/	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7

Tabelle 30: Konzentrationen in der Wietze in der Kampagne 24.11.2015. 0,0 = c < Bestimmungsgrenze (BG). Die Messstellen mit den Kürzeln sind in Abbildung dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Konzentration im Ablauf der KA2-7 an der Wietze angegeben (s. a. Daten in Tabelle 18).

Parameter / Ort	Einheit	W2	F1	W3	W9	WZ5	W10	WZ6	W11	WZ7	W12	WZ8	W14	KA2
Datum		24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015	24.11.2015
Zeit		9:50	10:06	10:48	11:18	11:44	12:16	12:04	12:30	12:41	12:54	14:24	14:13	10:30
Breitengrad		52°26'23,08"N	52°26'22,59"N	52°27'14,86"N	52°30'18,12"N	52°30'03,06"N	52°33'22,36"N	52°33'25,28"N	52°33'41,41"N	52°33'38,60"N	52°34'52,27"N	52°37'46,28"N	52°38'2,76"N	52°26'36,38"N
Längengrad		9°47'15,13"E	9°45'59,12"E	9°46'16,27"E	9°46'46,45"E	9°47'18,56"E	9°47'44,78"E	9°47'42,29"E	9°47'49,79"E	9°48'10,10"E	9°48'19,59"E	9°50'37,00"E	9°50'37,75"E	9°45'57,46"E
Temperatur	°C	5,6	6,5	7,6	7,1	6,6	7,1	7,1	7,1	5,3	6,8	5,5	6,3	12,6
pH		8,4	7,1	7,4	7,7	7,3	7,4	7,4	7,4	7,3	7,3	7,0	7,7	6,9
Leitfähigkeit	µS/cm	746,0	657,0	800,0	789,0	587,0	715,0	530,0	663,0	609,0	656,0	450,0	652,0	1159,0
O ₂	mg/L	9,9	8,8	10,5	10,0	10,5	8,1	9,8	11,0	11,7	11,8	7,9	11,2	10,7
NPOC	mg/L	17,3	6,1	10,9	12,4	12,2	11,7	15,0	12,6	13,4	12,9	22,3	13,2	11,6
DIC	mg/L	47,7	56,1	56,4	54,3	42,5	52,3	34,3	48,6	31,4	47,3	35,7	47,1	70,4
HCO ₃ ⁻	mg/L	237,5	244,0	262,7	262,5	191,4	244,9	159,8	226,1	141,5	217,8	147,0	228,5	278,3
Cl ⁻	mg/L	93,4	62,1	90,0	86,7	41,0	74,3	56,8	68,7	66,0	68,7	34,0	68,6	134,5
NO ₃ ⁻	mg/L	29,9	1,1	19,5	19,4	40,2	21,4	12,5	19,1	26,7	20,1	11,7	19,5	31,3
SO ₄ ²⁻	mg/L	98,5	93,6	105,3	104,4	96,7	102,2	81,1	91,1	102,4	96,9	78,2	94,9	143,6
Schwebstoffe	mg/L	5,9	8,1	7,3	13,0	4,6	7,4	3,4	6,3	7,4	5,9	2,2	3,8	2,5
Chinolin	ng/L	1,7	6,5	4,0	3,5	0,6	2,9	4,1	3,4	2,6	5,1	0,9	3,8	2,6
2-Methylchinolin	ng/L	3,9	3,4	15,2	10,7	0,8	9,2	5,0	6,9	8,4	8,6	1,1	7,2	50,4
3/4/7/8-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Methylchinolin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-Dimethylchinolin	ng/L	6,3	13,2	9,4	5,9	1,7	4,9	4,9	4,4	2,7	4,8	0,2	4,8	7,7
2,6-Dimethylchinolin	ng/L	1,2	0,9	0,9	0,7	0,0	0,7	0,8	0,0	0,7	0,8	0,0	0,6	0,9
2(1H)-Chinolinon	ng/L	3,3	8,5	5,8	5,3	1,1	2,7	3,2	2,7	1,5	3,2	5,7	2,4	3,0
4(1H)-Chinolinon	ng/L	3,6	3,3	4,1	4,9	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	3,7	0,0	2,0	7,0
Isochinolin	ng/L	1,8	5,5	3,8	2,5	0,4	1,7	2,4	1,5	1,5	2,0	0,3	1,6	3,6
1/3-Methylisochinolin	ng/L	1,1	1,5	1,4	0,8	0,0	0,6	0,9	0,6	0,5	1,0	0,0	0,7	0,8
2-Phenylpyridin	ng/L	0,6	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
3-Phenylpyridin	ng/L	2,2	2,2	2,7	2,5	0,0	2,1	1,0	1,5	1,9	1,8	0,0	1,8	5,5
4-Phenylpyridin	ng/L	2,3	2,4	1,7	1,7	1,1	1,6	1,5	1,4	2,5	1,7	1,4	1,9	1,9
Acridin	ng/L	2,9	3,0	6,9	7,1	0,5	5,9	3,2	5,5	9,8	6,4	0,4	5,9	14,3
9-Methylacridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-Acridinon	ng/L	3,0	3,2	3,0	3,7	0,0	2,6	1,5	2,5	2,7	2,8	0,0	2,3	3,6
9-Acridinaldehyd	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	2,2
Benzo(c)acridin	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,0	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthridin	ng/L	0,5	0,7	0,5	0,4	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0
6(5H)-Phenanthridinon	ng/L	5,6	12,2	9,9	8,0	1,7	4,4	4,1	4,8	2,4	4,8	0,0	4,7	14,1
Carbamazepin	ng/L	5,3	1,7	249,7	179,8	3,7	163,7	85,0	147,9	360,4	161,6	3,0	164,4	762,7
Sildenafil	ng/L	0,0	0,0	4,4	3,1	0,0	2,5	0,7	2,0	0,8	1,9	0,0	1,8	15,1
Vardenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tadalafil	ng/L	0,0	0,4	1,0	0,8	0,0	0,5	0,5	0,6	0,6	0,0	0,0	0,5	1,8
N-Desmethyl-Sildenafil	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0