

## Abschlussbericht zum Projekt

# Quellen und photochemische Senken von Metamitron im Oberflächengewässer der Fuhse

Wolf-Ulrich Palm, Anne-Kathrin Siemers, Klaus Kümmerer

Projektförderung durch den NLWKN (Hildesheim)

(Dr. Dieter Steffen)



korrigierte Version (29. Oktober 2017)



Leuphana Universität Lüneburg, Fakultät Nachhaltigkeitswissenschaften  
Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie  
Scharnhorststr. 1, 21335 Lüneburg

## Inhalt

Zusammenfassung .....	4
Summary .....	4
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>5</b>
1.1 Einträge von Pflanzenschutzmitteln in die Fuhse .....	5
1.2 Bekannte Konzentrationsverläufe des Metamitrons in der Fuhse.....	7
1.3 Photochemische Reaktion des Metamitrons .....	11
1.4 Verhalten von Metamitron in der Umwelt .....	12
1.5 Ziele des Projektes .....	13
<b>2. Experimentelles .....</b>	<b>15</b>
2.1 Untersuchte Verbindungen – Auswahl und Eigenschaften.....	15
2.2 Übersicht der Messstellen und Kampagnen an der Fuhse.....	19
2.3 Verwendete Materialien, Geräte und Substanzen .....	23
2.4 Probenahme der Realproben und Durchführung der Analysen .....	26
2.4.1 Probenahme .....	26
2.4.2 DOC/DIC und Anionen.....	26
2.4.3 Schwebstoffgehalt .....	26
2.4.4 Anreicherung.....	26
2.4.5 Analytik über LC-MSMS.....	27
2.5 Aufbauten zum photochemischen Abbau von Metamitron.....	32
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>34</b>
3.1 Konzentrationen .....	34
3.1.1 Spezielle Messung 1: Metamitron in der Kläranlage Peine .....	38
3.1.2 Spezielle Messung 2: Konzentrationen im Sievershäuser Bach .....	39
3.1.3 Spezielle Messungen 3: Konzentrationen in der Erse .....	40
3.2 Frachten.....	42

3.3	Quellen und Senken von Metamitron im Oberflächengewässer .....	44
3.3.1	Photochemischer Abbau von Metamitron.....	44
3.3.2	Modell zur Deutung der Konzentrationen in der Fuhse .....	46
3.3.3	Vergleich modellierter und gemessener Konzentrationen .....	48
3.3.3.1	Carbamazepin als Marker für den Einfluss von Kläranlagen .....	49
3.3.3.2	Modellergebnis für MET und DES in der Kampagne am 23.5.2016.....	52
3.3.3.3	Erkannte Quellen und Senken .....	55
	<b>Danksagungen.....</b>	<b>57</b>
	<b>Supplement und zusätzliches Material.....</b>	<b>57</b>
<b>4.</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>58</b>
<b>5.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>63</b>
5.1	Konzentrationen der organischen Komponenten .....	63
5.2	Vorort-Parameter, Schwebstoffkonzentrationen und Konzentrationen der anorganischen Komponenten .....	66
5.3	Volumenströme an den Pegeln in der Fuhse .....	68
5.4	Volumenströme der Kläranlagen .....	69

## Zusammenfassung

Die Konzentrationen, Quellen und Senken des Herbizids Metamitron (MET) und sein photochemisches Abbauprodukt Desaminometamitron (DES) wurden sowohl im Labor als auch in Realproben im Oberflächengewässer der Fuhse untersucht. Begleitend zu MET und DES wurden die N-Heterocyclus Acridin, Chinolin, 4-Chinolinon, Chloridazon, 2-Methylchinolin, und Carbamazepin analysiert. In Kampagnen in den Monaten März bis Oktober 2016 wurden dafür Proben im Verlauf der Fuhse vor dem Zufluss der Kläranlage Salzgitter Nord bis zum Pegel Wathlingen, aus Nebenzuflüssen (u.a. die Erse) und aus den Abläufen der Kläranlagen Salzgitter Nord, Peine und Uetze über LC-MSMS nach Anreicherung über ein SPE-Verfahren analysiert. MET und DES wurden an allen Messstellen gefunden. MET wurde in der Fuhse eindeutig saisonal abhängig zwischen Spätfrühling – Frühsommer 2016 gefunden, DES jedoch im gesamten Zeitraum von April – Oktober 2016. Im Vergleich zu MET werden höhere Konzentrationen an DES gefunden, maximale Konzentrationen für MET und DES in der Fuhse lagen im Bereich von 100 - 400 ng/L. Die maximalen Konzentrationen für MET und DES in den Kläranlagen wurden grob einen Faktor 3 größer und in zwei gemessenen Zuflüssen grob einen Faktor 4 geringer gefunden als in der Fuhse. Die Hydrolyse, Adsorption oder ein biologischer Abbau konnten für MET und DES als eine bedeutsame Senke ausgeschlossen werden. Die photochemische Umwandlung von MET in DES ist die praktisch einzige Senke für MET, DES wird als persistent angesehen. Die Messungen wurden durch ein Modell begleitet und bestätigt. Qualitativ tragen sowohl diffuse Quellen (Runoff) als auch Punktquellen (Kläranlagen) zur Konzentration von Metamitron in der Fuhse bei. Quantitativ jedoch stellen Kläranlagen die größere Quelle verglichen mit diffusen Quellen dar. Für eine Kampagne am 23.5.2016 wird eine Quellstärke der Kläranlagen für Metamitron und Desaminometamitron im Bereich von 90 % gefunden.

## Summary

Concentrations, sources and sinks of the herbicide metamitron (MET) and its photochemical degradation product desaminometamitron (DES) were investigated both in the laboratory and in samples from surface waters of the Fuhse-River. In addition and besides MET and DES N-heterocycles acridine, quinoline, 4-quinolinone, chloridazon, 2-methylquinoline and carbamazepine were analyzed. In campaigns from March to October 2016 samples were taken during the course of the river before the inflow of the wastewater treatment plant (WWTP) Salzgitter Nord up to the gauge Wathlingen, from tributaries (including the Erse river) and WWTPs Salzgitter Nord, Peine and Uetze. Analysis was performed by LC-MSMS after enrichment using an SPE method.

MET and DES were found at all measuring points. Seasonal dependent concentrations of MET were found from late spring - early summer 2016 whereas DES was found in the whole measuring period from April to October 2016. DES was found in the Fuhse-River with higher concentrations compared to MET with maximum concentrations for MET and DES in the range of 100 - 400 ng/L. The maximum concentrations for MET and DES in WWTPs were about a factor of 3 higher and were found to be about a factor 4 lower in two measured inflows compared to samples from the Fuhse-River.

Hydrolysis, adsorption and biodegradation are excluded as a significant sink for MET and DES. The photochemical conversion of MET into DES is the practically only sink for MET, DES is considered to be persistent. Measurements in the river water were confirmed by an accompanied model. Qualitatively, diffuse sources (runoff) as well as point sources (WWTPs) contribute to the concentration of metamitron in the Fuhse-River. Quantitatively however, WWTPs represent the larger source compared to diffuse sources. For a campaign on May 23, 2016, the source strength of the WWTPs for MET and DES is found to be in the range of 90%.

# 1. Einleitung

## 1.1 Einträge von Pflanzenschutzmitteln in die Fuhse

Die Fuhse mit einem Einzugsgebiet von 917,5 km<sup>2</sup> entspringt im Landkreis Wolfenbüttel am Westhang des Oderwaldes auf dem Gebiet der Gemeinde Flöthe. Sie fließt im Mittel in nordnordwestlicher Richtung durch die Stadt Peine und mündet in der Stadt Celle in die Aller. Details zum Verlauf und weitere Daten z.B. zur Gewässergüte sind in [1] [2] [3] [4] nachzulesen.

Die Fuhse ist geprägt durch eine intensive landwirtschaftliche Nutzung. Aus GIS-Daten des LGLN und des LEA Portal zur Landentwicklung und Agrarförderung in Niedersachsen [5] ergibt sich eine hauptsächliche Nutzung im Einzugsgebiet der Fuhse über den Getreideanbau (ca. 30%) und über den Zuckerrübenanbau (ca. 14%), dargestellt in der Abbildung 1.

Im Jahr 2011 [6] und 2014 [7] wurden vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) in der Fuhse 18 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die sämtlich im Zuckerrübenanbau zugelassen sind und 6 ausgewählte Abbauprodukte dieser Wirkstoffe analysiert. Die gefundenen Konzentrationen im Oberflächengewässer lagen dabei zum Teil im Bereich von 10 µg/L. Exemplarisch und als Zusammenfassung der behandelten Verbindungen sind die gefundenen maximalen Konzentrationen an der Messstelle Peine für die Jahre 2011 und 2014 in der Abbildung 2 zusammengestellt. Demzufolge wurden an der Messstelle Peine für beide Jahre die Pflanzenschutzmittel Chloridazon, Ethofumesat, Metamitron und Quinmerac sowie die Abbauprodukte Methyl-Desphenyl-Chloridazon, Desaminometamitron und Methyl-N-(3-hydroxyphenyl)-carbamate (MHPC) mit Konzentrationen um 0,1 µg/L bis zu knapp 10 µg/L gefunden.

Der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln und die Bedeutung diffuser und lokaler (punktuelle) Quellen in Oberflächengewässern wird in der Literatur umfangreich diskutiert (siehe z.B. [8] [9] [10] [11] [12]). Mit den Untersuchungen aus dem Jahr 2011 und 2014 [6] [7] wurde ein erster Überblick vorhandener Konzentrationen für im Zuckerrübenanbau zugelassener Pflanzenschutzmittel im Oberflächengewässer der Fuhse geliefert. Die Quellen der gefundenen z.T. hohen Konzentrationen in der Fuhse waren jedoch nicht Gegenstand der Untersuchungen und sind auch abschließend nicht geklärt worden. Damit war nicht bekannt, in wie weit und mit

welchem Anteil diffuse Einträge z.B. über Runoff oder Niederschläge oder lokale Einträge z.B. über Kläranlagen für das gemessene Konzentrationsniveau verantwortlich sind.

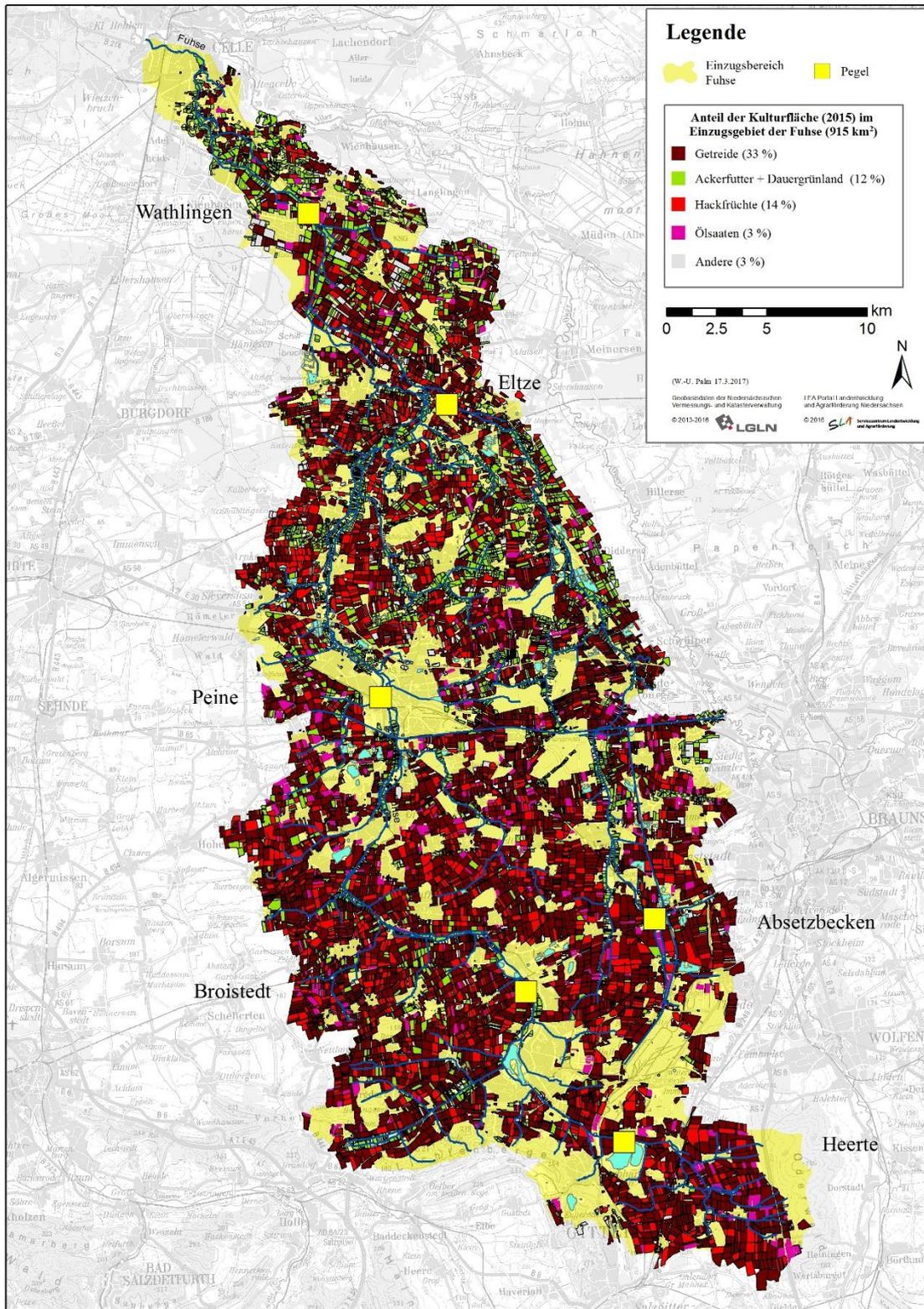


Abbildung 1: Lage und Anteil bedeutender Kulturlflächen im Einzugsgebiet der Fuhse.

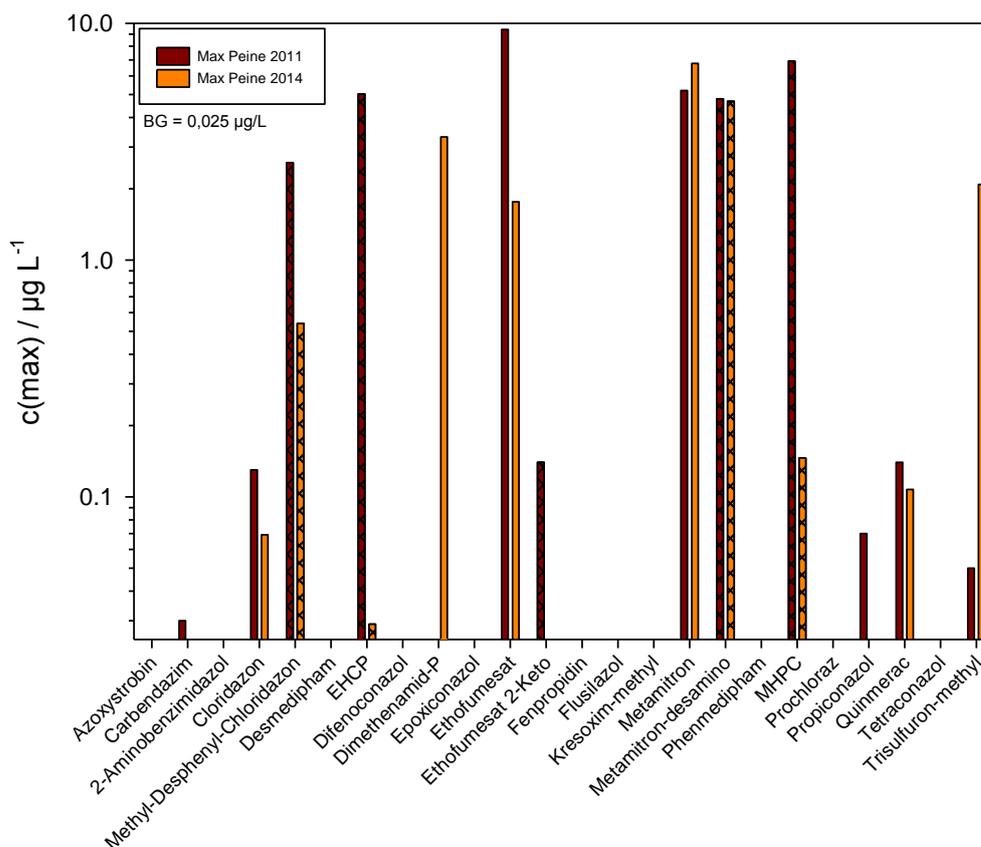


Abbildung 2: Maximale Konzentrationen (in  $\mu\text{g/L}$ ) der analysierten Pflanzenschutzmittel am Standort Peine für das Jahr 2011 [6] und 2014 [7]. Analyisierte Abbauprodukte der 16 analysierten Pflanzenschutzmittel sind durch schraffierte Balken gekennzeichnet.

Innerhalb des Substanzspektrums der analysierten Verbindungen stellen im Besonderen Metamitron und das über photochemische Reaktionen aus MET gebildete hauptsächliche Abbauprodukt Desaminometamitron ein interessantes Paar eines Pflanzenschutzmittels und seines Abbauproduktes in einem Oberflächengewässer dar. Das Herbizid Metamitron (MET) und sein hauptsächliches Abbauprodukt Desaminometamitron (DES) wurden dabei in der Fuhse sowohl 2011 und 2014 konsistent in hohen Konzentrationen gefunden (s. Abbildung 2).

## 1.2 Bekannte Konzentrationsverläufe des Metamitrons in der Fuhse

Die bisher vorliegenden Konzentrationen des Metamitrons und des Desaminometamitrons in der Fuhse für das Jahr 2011 [6] sind in der Abbildung 3, für das Jahr 2014 [7] in der Abbildung 4 dargestellt. Aus den Konzentrationen und typischen Abflüssen in der Fuhse [13] ergeben sich mit den Daten aus [6] und [7] für einige ausgezeichnete Tage z.T. Spitzenwerte in den Frachten

im Bereich von kg/Tag für die Summe der beiden Verbindungen Metamitron und Desaminometamitron.

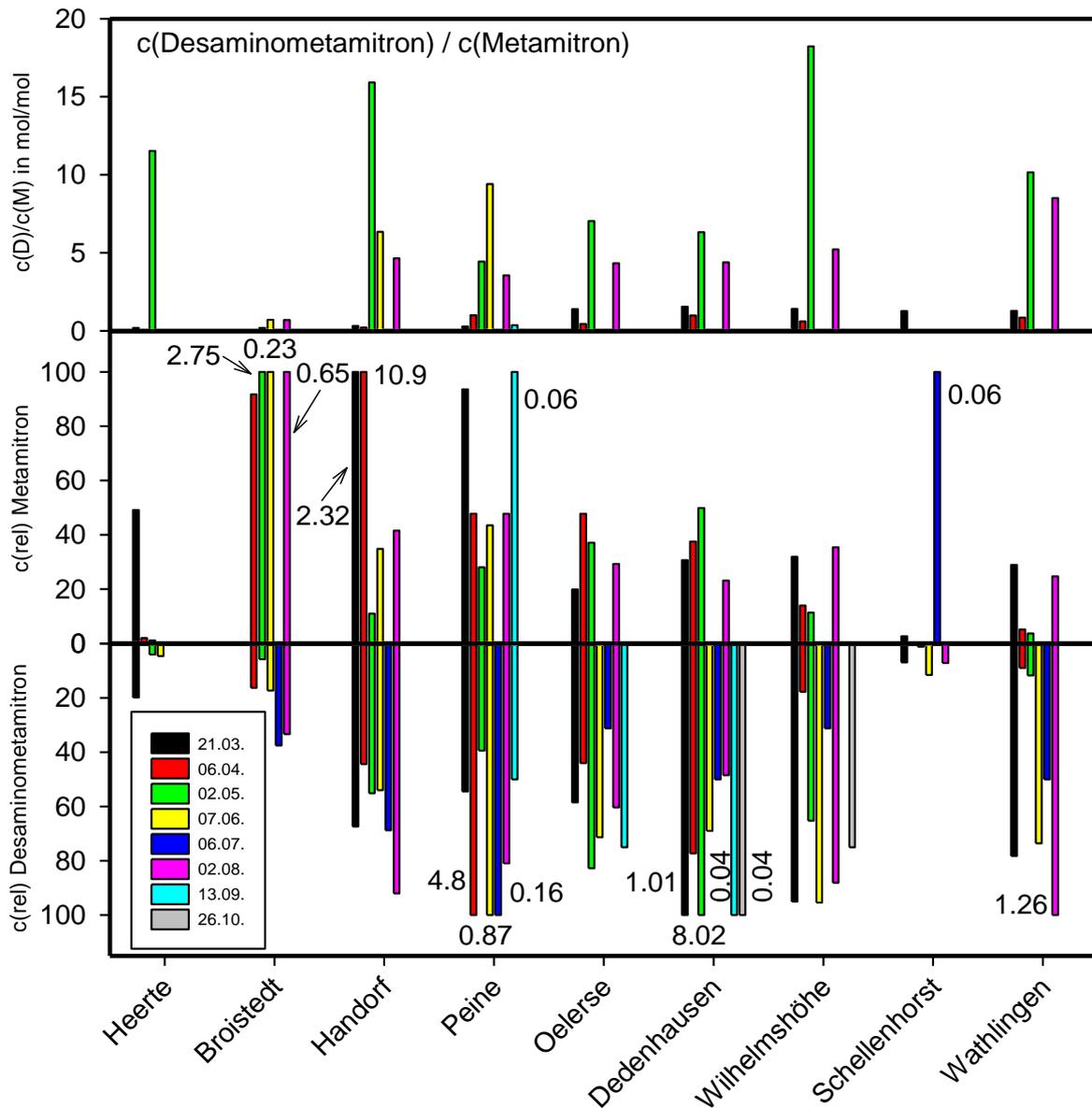


Abbildung 3: Normierte Konzentrationen von Desaminometamitron (unten), Metamitron (Mitte) sowie das Verhältnis der molaren Konzentrationen beider Verbindungen (oben) an den Messstellen in der Fuhse und Erse (Schellenhorst) für das Jahr 2011 [6]. Die Normierung erfolgte für jedes Datum jeweils auf die maximal gemessene Konzentration ( $c(\text{rel})=100$ ); die dafür verwendeten maximalen Konzentrationen (in  $\mu\text{g/L}$ ) sind jeweils angegeben. Werte für  $c < \text{BG}$  ( $0.025 \mu\text{g/L}$ ) sind nicht dargestellt.

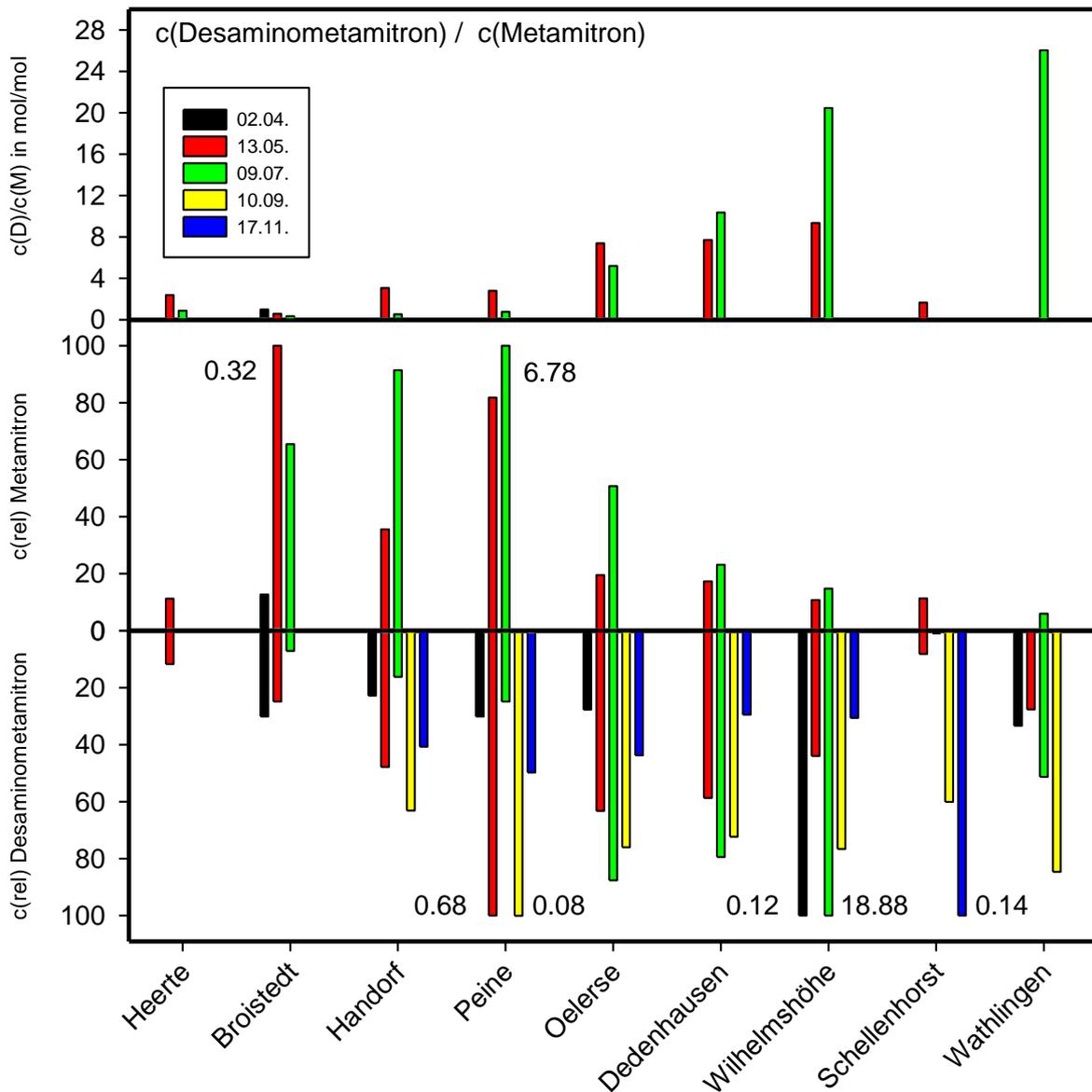


Abbildung 4: Normierte Konzentrationen von Desaminometamitron (unten), Metamitron (Mitte) sowie das Verhältnis der molaren Konzentrationen beider Verbindungen (oben) an den Messstellen in der Fuhse und Erse (Schellenhorst) für das Jahr 2014 [7]. Die Normierung erfolgte für jedes Datum jeweils auf die maximal gemessene Konzentration ( $c(\text{rel})=100$ ); die dafür verwendeten maximalen Konzentrationen (in  $\mu\text{g/L}$ ) sind jeweils angegeben. Werte für  $c < \text{BG}$  ( $0.025 \mu\text{g/L}$ ) sind nicht dargestellt.

Interessanterweise widersprechen die Konzentrationsverläufe für die Jahre 2011 und 2014 (Abbildung 3 und Abbildung 4) nicht einem lokalen Eintrag von Metamitron und einige Argumente für diesen möglichen lokalen Eintrag seien im Folgenden genannt:

- Die Messstelle Broistedt liegt direkt hinter der Einmündung der Krähenriede, dem Vorfluter der Kläranlage (KA) Salzgitter Nord, neben der KA Peine die größte KA im Fuhsegebiet. Diese Position markiert darüber hinaus den Zufluss der ersten Kläranlage im Flussverlauf der Fuhse. Es wird (bis auf eine Ausnahme vom 21.3.2011) immer gefunden  $c(\text{Heerte}) \ll c(\text{Broistedt})$ . Dieser Befund kann erklärt werden über eine lokale Quelle aus der KA Salzgitter Nord und steht im Einklang mit den geringeren Konzentrationen in Heerte.
- Die Messstelle Wilhelmshöhe liegt an der Fuhse, die Messstelle Schellenhorst an der Erse und damit in zwei unterschiedlichen Oberflächengewässern, sind jedoch aufgrund des an dieser Stelle fast parallelen Verlaufs beider Flüsse nur grob 1300 m voneinander entfernt (Abbildung 5). Ein Zulauf über Runoff in beide Flüsse ist nicht bekannt, ein diffuser Runoff sollte jedoch in beiden Flüssen mindestens qualitativ eine ähnliche Konzentration an Metamitron liefern. Experimentell wird jedoch exakt das Gegenteil gefunden (s. Abbildungen 5 und 6), die Konzentrationen sowohl von MET als auch von DES sind in der Erse z.T. wesentlich geringer oder sogar  $c < \text{BG}$  verglichen mit der Fuhse.



Abbildung 5: Lage der Messstelle Wilhelmshöhe an der Fuhse und der Messstelle Schellenhorst an der Erse.

- Für MET wurde immer  $c(\text{Wathlingen}) < c(\text{Wilhelmshöhe})$  gefunden. Dieses Verhältnis ist erklärbar, da eine Verdünnung in der Fuhse stattfindet durch den Zulauf der Erse zwischen beiden Messstellen. Für DES ergibt sich ein ähnliches Bild, in einigen Fällen

wird jedoch gefunden  $c(\text{Wathlingen}) > c(\text{Wilhelmshöhe})$ . Auch dies ist erklärbar, da die Konzentration von DES einerseits verringert wird durch den Zufluss der Erse in die Fuhse, andererseits DES aus MET photochemisch gebildet wird und damit eine Zunahme erfährt. In jedem Fall kann  $c(\text{MET})$  und  $c(\text{DES})$  aus den Verdünnungen und der Photoreaktion qualitativ erklärt werden, ein überwiegend diffuser Eintrag beider Verbindungen auf dieser Strecke ist zur Erklärung der gefundenen Konzentrationen nicht ersichtlich und damit auch nicht notwendig.

### 1.3 Photochemische Reaktion des Metamitrons

Die Photochemie des Metamitrons in der wässrigen Phase wurde eingehend untersucht [14] [15] [16] und die photochemische Bildung des Hauptproduktes Desaminometamitron ist schematisch in der Abbildung 6 dargestellt.

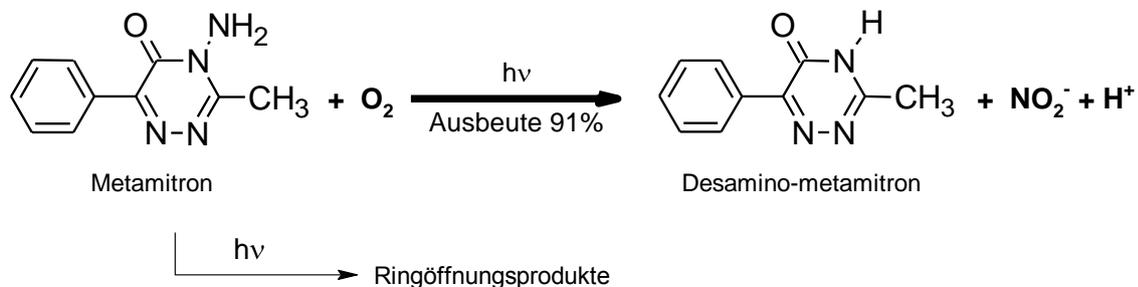


Abbildung 6: Photochemischer Abbau von Metamitron zum Desaminometamitron. Die in [14] mitgeteilte Ausbeute in der Bildung von Desaminometamitron wurde aus neueren Messungen leicht korrigiert [16], die Bildung von Nitrit wurde auch in [15] gefunden.

Die Photoreaktion im Sonnenlicht in *destilliertem* Wasser ist schnell [14] und liefert Lebensdauern aus der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $k_p$ :

$$\tau = \frac{1}{k_p}$$

im Bereich von 1- 40 Stunden für die Jahreszeiten in den mittleren Breiten unter Berücksichtigung von Wolken (unveröffentlichte Berechnungen).

Tatsächlich ist jedoch sowohl in den Messungen als auch in den Rechnungen nicht berücksichtigt worden, dass Humin- bzw. Fulvinsäuren als innere Filter und Beschattungen des Oberflächengewässers als auch die zunehmende Tiefe des Gewässers eine abnehmende Sonnenintensität liefern. Die Lebensdauer des Metamitrons aus der Photoreaktion im wässrigen System ist gering, sollte sich jedoch in einem natürlichen System aufgrund der obigen Faktoren erhöhen. In den Zulassungsberichten von Metamitron [17] werden dagegen nur Lebensdauern

für den unbewölkten Fall für destilliertes Wasser angegeben. Das Produkt Desaminometamitron ist verglichen mit Metamitron und für den betrachteten Zeitraum von 1 Woche photochemisch als persistent einzustufen [14] [18].

#### 1.4 Verhalten von Metamitron in der Umwelt

Im Gegensatz zur schnellen Photoreaktion im Bereich von Stunden, liegen die Lebensdauern  $\tau_B$  des Metamitrons und seines Hauptabbauproduktes Desaminometamitron, aus Freilandexperimenten gültig für den Boden, im Bereich von Wochen bis Monaten (s. Tabelle 2). Weiterhin wird Desaminometamitron im Boden nach Daten aus [17] nur zu 17,1 % nach 90 Tagen gebildet.

Die Hydrolyse von Metamitron bei pH = 4 und 7 ist mit Lebensdauern  $\tau_H$  im Bereich von mehreren Monaten gering. Bei pH=9 liefert die Hydrolyse von Metamitron Lebensdauern im Bereich einer Woche, jedoch nicht Desaminometamitron als Produkt [17].

Aus dem Vergleich der Lebensdauern der Photoreaktion in der wässrigen Phase [14] [15] [17] und den Lebensdauern sowie der geringen Ausbeute von ca. 17 % nach 3 Monaten in der Bodenphase [17] folgt, dass Desaminometamitron in Zeiträumen von einigen Tagen praktisch ausschließlich aus der Photoreaktion des Metamitrons gebildet wird. Das Auftreten des Desaminometamitrons im Oberflächengewässer ist also direkt verbunden mit einer photochemischen Reaktion des Metamitrons in einem der Sonnenstrahlung zugänglichen Oberflächengewässer.

Tabelle 1: Lebensdauern  $\tau_B$  in der Bodenphase aus Freilandexperimenten für Metamitron und Desaminometamitron. Die Lebensdauern  $\tau_B$  wurden aus den berichteten DT50-Werten [17] unter Annahme  $t_{1/2} = DT50$  berechnet.

Substanz	Lebensdauer $\tau_B$ in Tagen im Freiland	
	Minimum	Maximum
Metamitron	9,5	31,7
Desaminometamitron	24,5	57,3

## 1.5 Ziele des Projektes

Interessant am Substanzpaar MET und DES ist die bekannte und im Labor gut untersuchte photochemische Umwandlung des Metamitrons in Desaminometamitron. Damit ist eine bedeutende Zusatzinformation zur Deutung der Konzentrationen und der Quellen von MET in der Fuhse vorhanden und es ergaben sich daraus zwei grundlegende Projektziele, deren Ergebnisse im vorliegenden Abschlussbericht dargestellt werden:

- Aus zeitabhängigen Messungen an ausgewählten Probestellen in der Fuhse sowie ausgewählter Zuflüsse und Kläranlagen an der Fuhse **wurden die Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron im Oberflächengewässer und damit potentielle Quellen bestimmt.**
- Neben den in der Fuhse vorliegenden Messungen wurde das Abbauprodukt DES in Oberflächengewässern nur selten untersucht [12] [19]. **Im Besonderen sind kinetische Messungen des photochemischen Abbaus von MET in DES in einem realen Gewässer bisher nicht vorgenommen worden und wurden an der Fuhse deshalb erstmalig durchgeführt.** Aus dem Verständnis der Kinetik des photochemischen Abbaus von MET in DES im Oberflächengewässer der Fuhse eröffnet sich eine unabhängige Information der Quellen und der Senken von MET. Dabei wurden die ermittelten Konzentrationen in der Fuhse mit den Konzentrationsverläufen aus dem photochemischen Abbau von MET aus einem Modell über Massenbilanzen verglichen.

Aus den bekannten Gegebenheiten (Abflüsse, Pegel, Kläranlagen, Zuflüsse über Bäche) an der Fuhse und den durchgeführten Analysen eröffnete sich die Möglichkeit bisher noch nicht durchgeführter Messungen zum photochemischen Abbau von Metamitron und der gleichzeitigen Bildung des Produktes Desaminometamitron in einem natürlichen Fließgewässer. Aus diesen Untersuchungen und der gleichzeitigen Messung der Konzentrationen beider Verbindungen an ausgezeichneten Messstellen in der Fuhse und Erse und anliegender Kläranlagen und Zuläufe sollten auch Informationen zu den Quellen des Metamitrons in der Fuhse bestimmt werden.

Das Projekt wurde in 3 Arbeitspakete eingeteilt, dargestellt in der Abbildung 7.

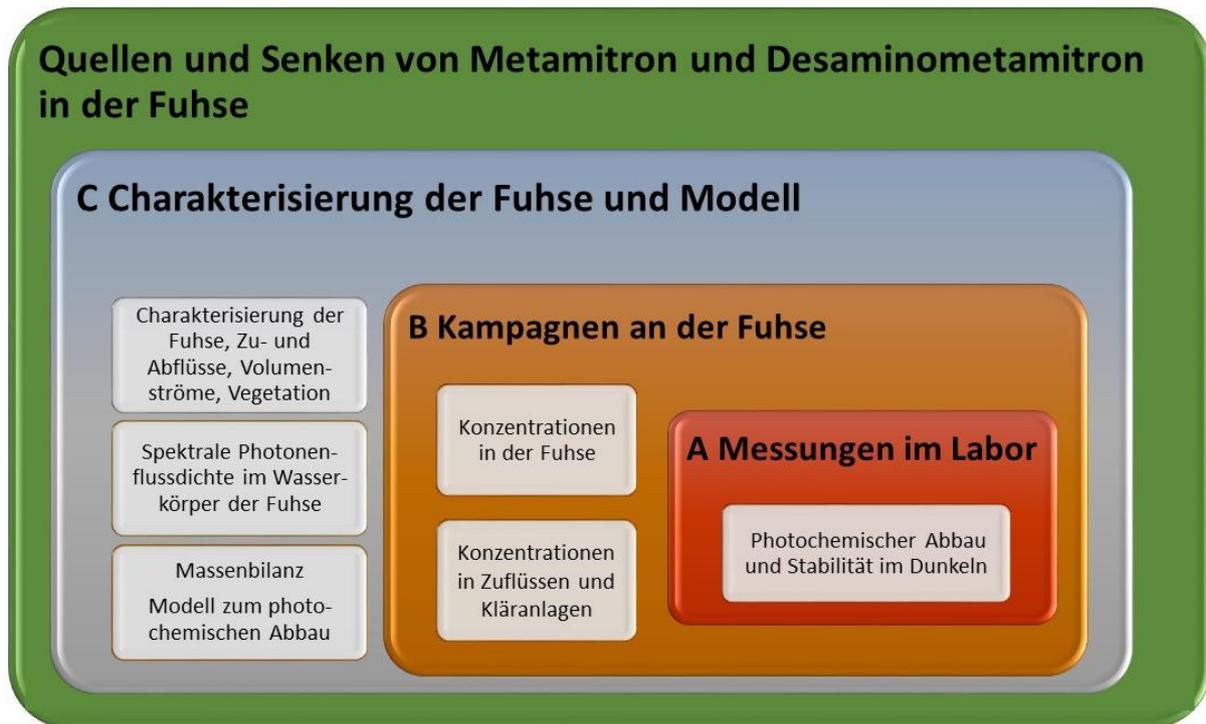


Abbildung 7: Übersicht der Projektpakete.

### **Arbeitspaket A – Messungen zur Photochemie des Metamitrons**

Es werden Messungen zur Bestimmung des Photoabbaus von Metamitron und der Bildung des Hauptproduktes (Desaminometamitron) unter realistischen Bedingungen, d.h. mit Realwasser aus der Fuhse, durchgeführt.

### **Arbeitspaket B – Konzentrationsmessungen in der Fuhse und Erse**

Es wurden Messungen in der Fuhse und der Erse, in Zuläufen in die Fuhse und in Kläranlagen an der Fuhse bzw. Erse durchgeführt.

### **Arbeitspaket C – Modell zum Photoabbau von Metamitron**

Photonenflüsse, Abbaugeschwindigkeitskonstanten, mittlere Abschattungen der Sonnenstrahlung, Tiefen und Breiten für das Oberflächengewässer wurden im Verlauf der Fuhse erhoben bzw. wurde für die offiziell verfügbaren Gewässerabschnitte in der Fuhse berechnet.

Aus den weiterhin notwendigen Pegel-Abflussdaten und Berechnungen der Verdünnungen wird ein Modell der erwarteten Konzentrationen erstellt und mit den gemessenen Konzentrationen verglichen.

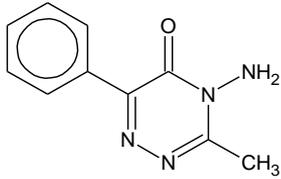
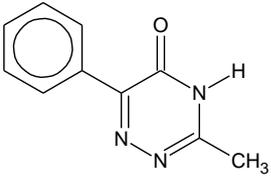
## 2. Experimentelles

### 2.1 Untersuchte Verbindungen – Auswahl und Eigenschaften

Stickstoffheterocyclen (N-HET) stellen 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 angetroffen [20] [21] [22]. Zu dieser Gruppe gehört auch das im Mittelpunkt des Projekts stehende Metamitron und sein Abbauprodukt Desaminometamitron. Die N-Heterocyclen zeichnen sich durch ihre erhöhte Wasserlöslichkeit als besonders relevante Kontaminanten in Oberflächengewässern aus. Aus den Konzentrationen der N-HET in niedersächsischen Sedimenten [23] bzw. in Oberflächenwässern in Norddeutschland [24] [25] wurden Kläranlagenabläufe als eine maßgebliche Quelle grundlegender N-HET erkannt. Im Besonderen die Fuhse mit der Erse als größtem Zufluss wurde von uns eingehend untersucht [24] [26] [27], z.B. auch auf die Klasse der vasodilatierenden Verbindungen [28] (s.a. dazu [29] [30]), ebenfalls Beispiele aus der Gruppe der N-HET.

Entsprechend diesen Vorarbeiten wurden im vorliegenden Projekt auch grundlegende N-HET analysiert: Chinolin als eine Verbindung mit bekanntermaßen nicht zu vernachlässigenden Hintergrundkonzentrationen [27], 2-Methylchinolin und Acridin als Substanzen mit hohen Konzentrationen aus Kläranlagenabläufen [25] [27] und 4-Chinolinon als ein Abbauprodukt des Chinolins [31]. Das persistente Antiepileptikum Carbamazepin wird weiterhin als Indikatormolekül mit bekannt hoher Quellstärke aus Kläranlagen verwendet. Eine spezielle Verbindung stellt Chloridazon dar. Bis zum Spätfrühjahr 2017 war für Metamitron kein interner Standard in Form der deuterierten Verbindung vorhanden. Aus diesem Grunde wurde neben Acridin-D9 auch Chloridazon-D5 als interner Standard für Metamitron angewandt. Da Chloridazon ebenfalls ein im Rübenanbau eingesetztes Herbizid ist, wurde aufgrund des Vorliegens der deuterierten Verbindung die nicht deuterierte Verbindung ebenfalls analysiert. In der Tabelle 2 sind einige grundlegende Eigenschaften von Metamitron und Desaminometamitron, in der Tabelle 3 entsprechende Daten für die weiteren untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Die Strukturen der deuterierten Verbindungen, die als interne Standards verwendet wurden, sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 2: Einige Eigenschaften von Metamitron, gültig für 25 °C und am pH=7, entnommen aus [32] und für Desaminometamitron entnommen aus [18].

	<b>Metamitron</b>	<b>Desaminometamitron</b>
		
CAS Nr.	41394-05-2	36993-94-9
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O
Molmasse	202.2 g/mol	187.2 g/mol
Löslichkeit Wasser	1.7 g/L experimentell (A)	0.4 g/L experimentell (?) (B)
log(K <sub>ow</sub> )	0.83 experimentell (A)	1.43 - 2.46 experimentell (?) (B)

Mit den Daten aus der Tabelle 2 und typischen Schwebstoffkonzentrationen kann der adsorbierte Anteil von Metamitron an den Schwebstoffen in der Fuhse und auch z.B. im Ablaufwasser aus Kläranlagen abgeschätzt werden. Mit der Schätzbeziehung des Verteilungskoeffizienten  $K_P = (0,41 \times f_{OC} \times K_{OW}) \text{ L/kg}$  [33] zwischen partikulärer Phase und Wasserphase und dem Octanol/Wasser Koeffizienten  $K_{OW}$  und dem organischen Anteil  $f_{OC}$  im Partikel (hier konservativ  $f_{OC} = 0,2$  angenommen) wird für Metamitron mit  $K_{OW} = 6,8$  (Daten aus Tabelle 1) erhalten:  $K_P = 0,5 \text{ L kg}^{-1}$ . In der Fuhse und in Kläranlagenabläufen werden Konzentrationen der Schwebstoffe im Bereich von  $c_S = 10 \text{ mg/L} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ kg/L}$  gefunden. Selbst unter der konservativen Annahme einer zehnfach höheren Konzentration von  $c_S = 1 \cdot 10^{-4} \text{ kg/L}$  wird der gelöste Anteil in der wässrigen Phase  $f_W = 1 / (1 + c_S \cdot K_P) > 0,99$  gefunden. Metamitron ist demnach praktisch vollständig in der wässrigen Phase gelöst und ein partikulär gebundener Anteil wurde aus diesem Grund im Projekt nicht weiter untersucht. Dies gilt demnach auch für den photochemischen Abbau von Metamitron, der nicht für einen eventuell vorhandenen (und nicht bekannten) Abbau in der adsorbierten Phase untersucht wurde. Analoge Ergebnisse werden für das Hauptabbauprodukt Desaminometamitron und für alle anderen im Projekt untersuchten Verbindungen gefunden. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, **dass alle Konzentrationen der untersuchten Verbindungen im Oberflächengewässer der Fuhse nicht nur gültig angesehen werden für die gelöste wässrige Phase, sondern auch die Konzentrationen für die Gesamtphase darstellen (d.h. wässrige Phase und Schwebstoffphase).**

Tabelle 3: Neben Metamitron und Desaminometamitron analysierte Verbindungen mit Löslichkeiten in Wasser (bei RT und gültig für die undissoziierte Form).

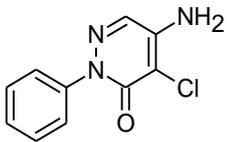
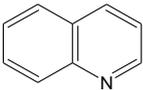
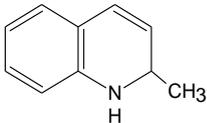
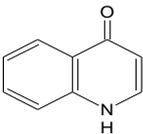
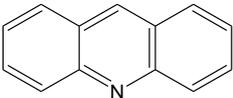
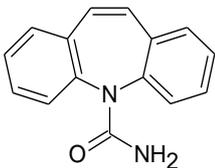
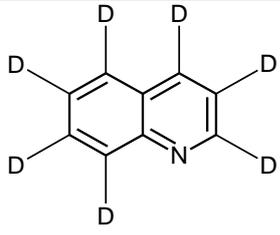
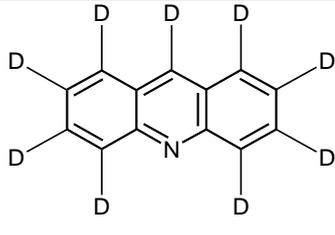
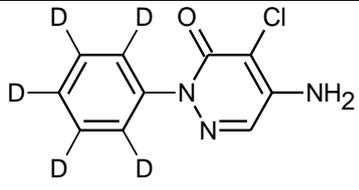
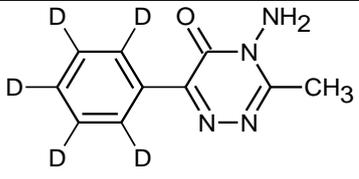
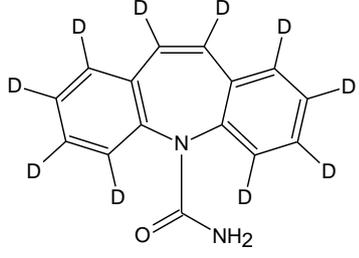
Name	Struktur	Eigenschaft
Chloridazon		CAS: 1698-60-8 M = 221,7 g/mol exp. $S_{H_2O}$ = 400 mg/L [32]
Chinolin		CAS: 91-22-5 M = 129,2 g/mol exp. $S_{H_2O}$ = 6330 mg/L [34]
2-Methylchinolin		CAS: 91-63-4 M = 143,2 g/mol geschätzt $S_{H_2O}$ = 3600 mg/L (pH > pK <sub>s</sub> ) [32]
4-Chinolinon		CAS: 529-37-3 M = 145,2 g/mol exp. $S_{H_2O}$ = 6250 mg/L [32]
Acridin		CAS: 260-94-6 M = 179,2 g/mol exp. $S_{H_2O}$ = 46.6 mg/L [34]
Carbamazepin		CAS: 298-46-4 M = 236,3 g/mol exp. $S_{H_2O}$ = (341 ± 5) mg/L [35]

Tabelle 4: Verwendete deuterierte Verbindungen als interne Standards (IS). Für Metamitron und Desaminometamitron wurde die Anwendbarkeit unterschiedlicher IS untersucht. Bis Anfang 2017 war der IS Metamitron-D5 kommerziell nicht verfügbar und eine CAS-Nr. ist bisher noch nicht vergeben.<sup>1</sup>

 <p>Chinolin-D7 CAS 34071-94-8</p> <p>als IS verwendet für Chinolin, 2-Methylchinolin, 4-Chinolinon</p>	 <p>Acridin-D9 CAS 34749-75-2</p> <p>als IS verwendet für Acridin, Metamitron, Desaminometamitron</p>
 <p>Chloridazon-D5 CAS 1246818-99-4</p> <p>als IS verwendet für Chloridazon, Metamitron, Desaminometamitron</p>	 <p>Metamitron-D5 CAS - bisher nicht vergeben -</p> <p>als IS erst ab Mitte 2017 vorhanden, nicht in den Messungen verwendet</p>
 <p>Carbamazepin-D10 CAS 132183-78-9</p> <p>als IS verwendet für Carbamazepin</p>	

<sup>1</sup> Im CAS-System war bis zum 9.4.2017 keine Substanz mit der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O (Metamitron-D5) registriert und war deshalb auch im Analysenzertifikat der kommerziell im März 2017 erworbenen Verbindung (HPC Standards GmbH, Cunnersdorf, Deutschland) nicht verfügbar.

## 2.2 Übersicht der Messstellen und Kampagnen an der Fuhse

Die Lage aller Messstellen in der Fuhse bzw. Erse mit den verfügbaren Daten zu den Kläranlagen, den Pegeln und den offiziellen Gewässerabschnitten ist in der Abbildung 8 dargestellt. Insgesamt wurden Proben an 14 Messpunkten in Abläufen von 3 Kläranlagen (Salzgitter Nord, Peine und Uetze), an 8 Stellen in der Fuhse, einer Stelle in der Erse und an 4 Stellen in kleinen Zuflüssen (Bäche bzw. Gräben) genommen. In Tabelle 5 ist die Bezeichnung der Messstellen, deren Abkürzungen, Anschrift und Breiten- bzw. Längengrad zusammengestellt. Einige Messstellen wurden nur in speziellen Kampagnen einmalig beprobt. Dabei handelt es sich um die

- Stelle 5a, ein kleiner Graben rechtsseitig von der Fuhse, der nur in der 1. Kampagne am 30.3.2016 beprobt wurde und aufgrund der sehr geringen Wasserführung in späteren Kampagnen gegen die Probenahme im Auebach (Stelle 5) getauscht wurde,
- Stelle 8a, ein Graben von der Kläranlage Sievershausen, der nach Teilung in die Katje-Fuhse mit einem weiteren geringen Volumenstrom in den Sievershäuser Bach führt. Diese Messstelle wurde einmalig nur am 21.9.016 beprobt.

Insgesamt wurden im Projekt mit Doppelproben und zeitabhängigen Proben ca. 80 Proben analysiert. Die durchgeführten 9 Kampagnen zwischen dem 30.3.2016 - 11.10.2017 mit den Analysen (Vorort-Parameter, Anorganik, Organik und Schwebstoffproben) sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

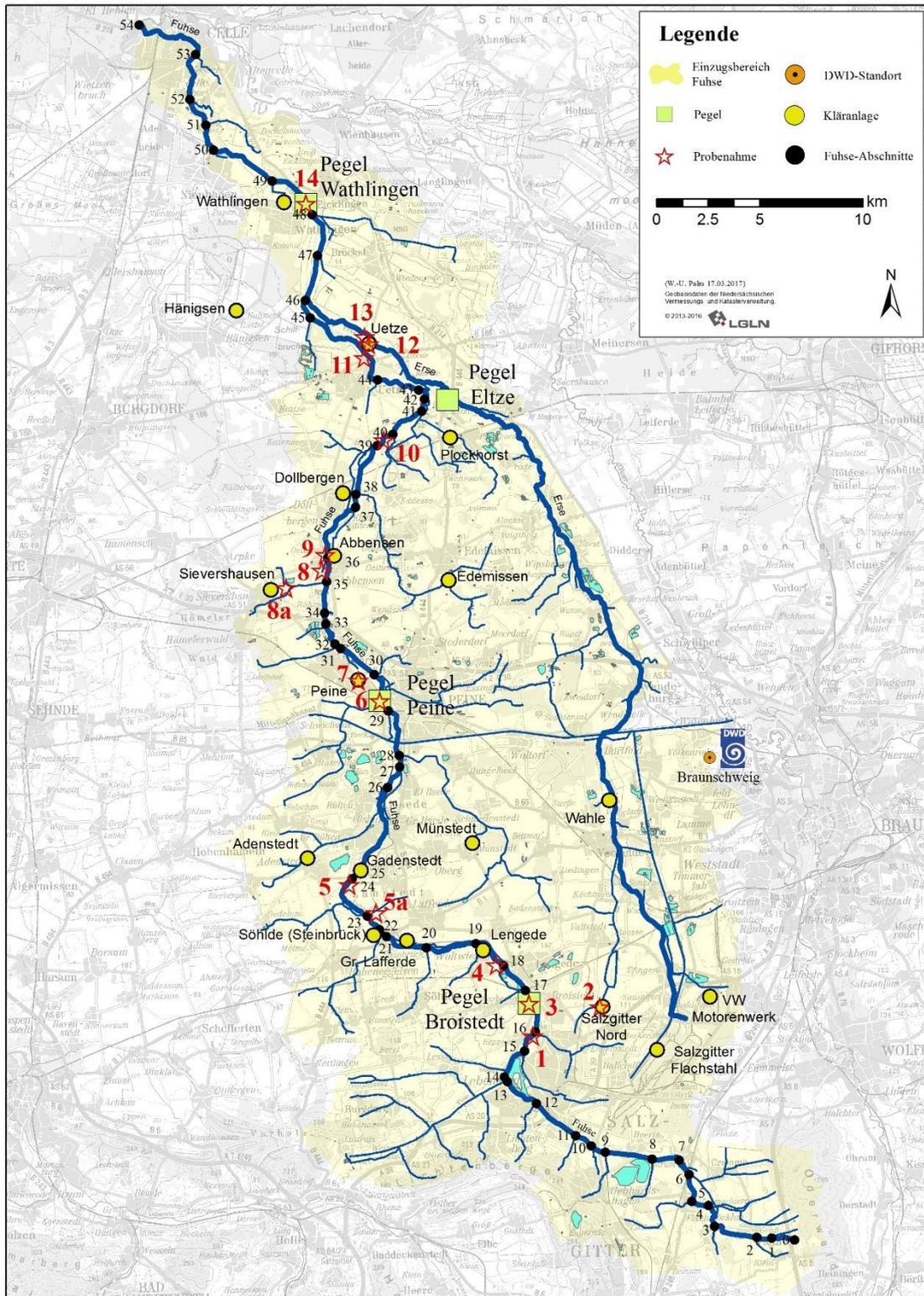


Abbildung 8: Lage der Messstellen, Kläranlagen und Pegel an der Fuhse und Erse. Weiterhin dargestellt sind die offiziell verfügbaren Gewässerabschnitte der Fuhse, verwendet im Modell zur Deutung der Konzentrationen.

Tabelle 5: Messstellen an der Fuhse und Erse. Die Messstellen wurden aufsteigend mit dem Flusslauf von der Quelle zur Mündung der Fuhse nummeriert. Die hier vergebenen Nummern 1-14 entsprechen danach nicht den Abschnittnummern der Fuhse. Die Stelle 5a wurde nur in der 1. Kampagne verwendet und durch Messungen am Auebach (Nr. 5) ersetzt. Die spezielle, nur in einer Kampagne verwendete Stelle 8a liegt an einem Graben, der von der KA Sievershausen in die Katje-Fuhse und zum Teil in den Sievershäuser Bach führt. \* = Vorfluter der Kläranlage. B: = Breitengrad (Nord), L: = Längengrad (Ost).

<b>Nr.</b>	<b>Bezeichnung.</b>	<b>Gewässer</b>	<b>Abk.</b>	<b>Anschrift</b>	<b>Breitengrad Längengrad</b>
1	vor Krähenriede	Fuhse	VK	38228 Salzgitter, Zur Alten Mühle	B:52.176236 L:10.318907
2	Kläranlage Salzgitter Nord	Krähenriede*	KASZ	38239 Salzgitter, Broistedter Str. 99	B:52.188111 L:10.368662
3	Pegel Broistedt	Fuhse	PB	38268 Broistedt, Barbeckerstraße	B:52.190627 L:10.316850
4	vor Kläranlage Lengede	Fuhse	VKAL	38268 Lengede, Verlängerung Am Kaskadenwehr	B: 52.207819 L: 10.294115
5	Auebach	Auebach	AB	31246 Ilsede, Lauenthaler Mühle	B:52.244230 L:10.190591
5a	Graben vor Hanggraben	Graben	GH	Steinbrück (31185 Söhle), Verlängerung Fuhsetal	B: 52.231630 L: 10.209198
6	Pegel Peine	Fuhse	PP	31228 Peine, Fuhsering	B:52.324875 L:10.214374
7	Kläranlage Peine	Fuhse*	KAP	31228 Peine, Vöhrumer Str. 62	B:52.333924 L:10.198632
8	Sievershäuser Bach	Sievershäuser Bach	SB	31234 Edemissen, Edemisser Landstraße	B:52.382695 L:10.174559
8a	vor Katje Fuhse	Graben	KF	Sievershausen, 31275 Lehrte, südlich am Fischteich	B: 52.375279 L: 10.148871
9	Oelerse	Fuhse	OE	31234 Edemissen, Zur Neuen Mühle	B:52.389591 L:10.77363
10	Dedenhausen	Fuhse	DH	31311 Uetze, Uetzer Straße	B:52.439588 L:10.220498
11	Wilhelmshöhe	Fuhse	WH	31311 Uetze, Marktstraße	B:52.475986 L:10.207422
12	Kläranlage Uetze	Erse*	KAU	31311 Uetze, Marktstraße	B:52.481875 L:10.210685
13	Schellenhorst	Erse	SH	31311 Uetze, Marktstraße	B:52.485111 L:10.207831
14	Pegel Wathlingen	Fuhse	PW	29339 Wathlingen, Eicklinger Straße	B:52.544214 L:10.167426

Tabelle 6: Aufgenommene Parameter und durchgeführte Analysen für die Kampagnen 1-9 an der Fuhse vom 30.3.2016 - 11.10.2017.  
 Typ der Analytik: V = Vorort-Parameter, A = anorganische Analytik, O = organische Analytik, S = Schwebstoffkonzentrationen

Kampagne Nr			1	2	3	4	5	6	7	8								
Datum			30.3.2016	20.4.016	23.5.2016	08.6.2016	20.6.2016	25.7.2016	21.9.2016	11.10.2016								
Typ der Analytik			V	A	O	S	V	A	O	S	V	A	O	S	V	A	O	S
Nr.	Probestelle	Abk.																
1	Vor Krähenriede	VK																
2	KA Salzgitter Nord	KASZ																
3	Pegel Broistedt	PB																
4	Vor KA Lengede	VKAL																
5	Auebach	AB																
5a	Graben v. Hanggra.	GH																
6	Pegel Peine	PP																
7	KA Peine	KAP																
8	Sievershäuser Bach	SB																
8a	Vor Katje-Fuhse	KF																
9	Oelerse	OE																
10	Dedenhausen	DH																
11	Wilhelmshöhe	WH																
12	KA Uetze	KAU																
13	Schellenhorst	SH																
14	Pegel Wathlingen	PW																

In dieser Kampagne wurde eine Begehung der Fuhse durchgeführt ohne Probenahmen

## 2.3 Verwendete Materialien, Geräte und Substanzen

Neben den üblichen Labormaterialien sind in der Tabelle 7 als spezielle Information die verwendeten Anreicherungskartuschen, die für alle wässrigen Proben verwendet wurden und die Filtermaterialien zur Filtration der wässrigen Proben aufgeführt.

In der Tabelle 8 sind die verwendeten Apparaturen, in der Tabelle 9 entsprechend die verwendeten Chemikalien zusammen gestellt.

Tabelle 7: Verwendete Festphasenmaterialien und Filter

Material, Typ, Spezifikation	Anwendung	Hersteller
Festphasenkartuschen, Chromabond HR-X 3 mL/200 mg	Anreicherung SPE	Macherey Nagel
Glasfaser Mikrofilter 691, Porengröße: 1,6 µm, Ø 55 mm	Probenfiltration Fluss	VWR
Whatman™ Glasfaser Mikrofilter GF/B, Porengröße: 1,0 µm, Ø 55 mm	Probenfiltration Kläranlagen	GE Healthcare Life Sciences
Vorsatzfilter, Chromafil® Xtra GF-100/25 Glasfaser, Porengröße 1 µm, Ø 25 mm	Filtration für DOC und IC	Macherey Nagel

Tabelle 8: Verwendete Geräte

Gerät, Typ, Spezifikation	Anwendung	Hersteller
Messgerät für Elektrode Multi 350 i LF-Elektrode Tetra-Con pH-Elektrode 325 SenTix51 O <sub>2</sub> -Elektrode CelloX 325	Vorort-Parameter	WTW
Anreicherungsapparatur Stahlkapillaren LiChrolut®	mit SPE Anreicherung	Merck
Rotationsverdampfer Laborota 4003 Control	Einengen der Proben nach SPE- Anreicherung	Heidolph Instruments
Flüssigchromatograph + Massenspektrometer Agilent Technologies Series 1200, 6430 Triple Quad LC/MS	Analytik der organischen Substanzen	Agilent Technologies
Ionenchromatograph DX120	Anionenanalytik	Dionex
TOC-VCPN Analyzer	Analytik DOC und DIC	Shimadzu
Waagen Typ 1901 MP 8 (max. 11 kg) Analytic A 210 P XA 205 Dual Range	Probenauswaage, Referenzlösungen, Filterwägungen	Fa. Sartorius Fa. Mettler Toledo
Photolyseapparatur auf einer optischen Bank, Fa. LTI mit Netzteil A 5000 Series LTI für eine Xenon-Lampe XBO1000 W Osram	Photolyse von Metamitron in Labor	AMKO LTI, wissenschaftlich- technische Instrumente GmbH
UV-Spektrometer Lambda 45	UV-Spektren Metamitron und Fuhseproben	Perkin Elmer
Ultraschallbad Sonorex RK 510 H	Probenhomogenisierung	Bandelin

Tabelle 9: Verwendete Substanzen. \* = Metamitron-D5 war erst im Spätfrühjahr 2017 kommerziell erhältlich und wurde als interner Standard in den Messungen 2016 nicht verwendet.

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit / Konzentration
Aceton	67-64-1	VWR	99,7 %
Acetonitril	75-05-8	VWR	99,9 %
Acridin	260-94-6	Sigma Aldrich	97 %
Acridin-D9	34749-75-2	CDN Isotopes	98 %
Ameisensäure	64-18-6	Merck	98-100%
Ammoniumacetat	631-61-8	Merck	98 %
Anionen-Multielementstandard (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	7647-14-5, 7631-99-4 7757-82-6,	Merck	zertifiziert 1000 mg L <sup>-1</sup>
Carbamazepin	298-46-4	Sigma Aldrich	98 %
Carbamazepin-D10	132183-78-9	Sigma Aldrich	98 %
Chinolin	91-22-5	Sigma Aldrich	98 %
Chinolin-D7	34071-94-8	CDN Isotopes	99 %
4-Chinolinon	529-37-3	Sigma Aldrich	97 %
Chloridazon	1698-60-8	Dr. Ehrenstorfer	99 %
Chloridazon-D5	1246818-99-4	Dr. Ehrenstorfer	98 %
Desaminometamitron	36993-94-9	Dr. Ehrenstorfer	99,0 %
Metamitron	41394-05-2	Dr. Ehrenstorfer	99,8 %
Metamitron-D5*	nicht vergeben	HPC Standards GmbH, Cunnorsdorf	96,5 %
Methanol	67-56-1	VWR	100 %
2-Methylchinolin	91-63-4	Sigma Aldrich	95 %
Natriumcarbonat	497-19-8	Nacalai tesque	hochrein für DIC
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	Merck	99,7-100,3 %
Natriumhydrogenphthalat	827-27-0	Nacalai tesque	hochrein für DOC
Reinstwasser	-	Ultra Clear UV TM Reinstwassersystem, SG (jetzt Siemens)	R=18,2 MΩ cm

## **2.4 Probenahme der Realproben und Durchführung der Analysen**

Details zur Probenahme und zur Analytik der Proben sind von uns mehrfach und im Detail für die N-HET beschrieben worden [23] [25] [27]. Die Analytik für Metamitron und Desaminometamitron erfolgte analog und die prinzipielle Vorgehensweise ist im Folgenden dargestellt. Für Details sei auf die oben angegebene Literatur verwiesen.

### **2.4.1 Probenahme**

Alle Probengefäße wurden im Labor vor der Probenahme gereinigt (Kunststoffgefäße mit dest. Wasser, Glasgefäße mit Aceton und anschließender Trocknung bei 60 °C für mehrere Stunden) und vor Ort zunächst zweimal mit dem vorliegenden Realwasser gespült. Zur Charakterisierung der Proben wurden an jeder Messstelle die Temperatur, der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Sauerstoffkonzentration mittels Elektroden aus einer Probe in einem Kunststoffeimer bestimmt. Die Proben zur Messung der anorganischen Parameter wurden in Plastikflaschen abgefüllt (250 mL), die Proben für die organische Analytik in Braunglasflaschen mit Schliffstopfen (1000 mL), um einen Photoabbau während des Transportes zu verhindern. Die vollen Probenflaschen wurden eisgekühlt transportiert und gelagert. Die Aufbereitung und Analytik erfolgte in der Regel innerhalb von 24 Stunden.

### **2.4.2 DOC/DIC und Anionen**

Proben wurden im Labor mit Vorsatzfilter filtriert (Glasfaser, 1 µm) und der DIC (Dissolved Inorganic Carbon) und DOC (Dissolved Organic Carbon) mit dem TOC-Analyzer sowie der Chlorid-, Sulfat- und Nitratgehalt über Ionenchromatographie ermittelt. Weitere Details sind in [36] beschrieben.

### **2.4.3 Schwebstoffgehalt**

Zur Bestimmung des Schwebstoffgehaltes wurden die Proben aus den Braunglasflaschen filtriert (Glasfaserfilter, 1.6 µm). Das Filtrat wurde anschließend in der Anreicherung über SPE verwendet. Filtriert wurden immer pro Probe 1 L der wässrigen Phase. Die Filter wurden über Nacht bei 105 °C getrocknet und der Schwebstoffgehalt pro Liter wässrige Phase durch Rückwägung ermittelt.

### **2.4.4 Anreicherung**

Volumina der Realproben wurden ausnahmslos über Wägungen bestimmt mit einer angenommenen Dichte des Wassers von  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  (die Proben waren meist kalt mit angenommenen Temperaturen im Bereich von ca. 10 - 20 °C) Für Proben der Kläranlagen

wurden immer 100 mL, für Proben der Oberflächengewässer immer 500 mL angereichert. In allen Fällen wurden 2 Blindproben (Reinstwasser) analog den Proben behandelt und angereichert. In jede Braunglasflasche wurden vor der Anreicherung 50 µL eines Gemisches der internen Standardverbindungen in Acetonitril (Substanzen siehe Tabelle 4, jeweils c = 1000 µg/L) gegeben. Nach der Anreicherung über Stahlkapillaren mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 10 mL/min wurden die SPE-Kartuschen für ca. 20 Minuten im Stickstoffstrom getrocknet, mit jeweils 2 x 3 mL eines Methanol/Aceton-Gemisches (3:2) eluiert, am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 400 µL eingengt und mit Mikroliterspritzen auf ein Volumen von exakt V = 500 µL gebracht und direkt in der LC-MSMS analysiert. Das Gemisch liegt nach dem Eindampfen überwiegend (ca. 90%) als methanolische Lösung vor (Messung über IR).

## 2.4.5 Analytik über LC-MSMS

Die Einstellung der Geräteparameter für die LC-MSMS sind in der Tabelle 10 zusammengefasst, weitere Details in [36] [37].

Tabelle 10: Einstellung der Geräteparameter

Geräteparameter	Einstellung
Flüssigchromatographie	Agilent Technologies Series 1200
Massenspektrometer	Agilent Technologies 6430 Triple Quad LC/MS
Ionisierung	Electrospray Ionization
Vorsäule	Macherey Nagel, CC 8/3 Nucleodur C18 PAH 8 mm x 3 mm, Partikelgröße: 3µm
Trennsäule	Macherey Nagel, EC 125/3.0 Nucleodur C18 PAH 125 mm x 3 mm, Partikelgröße: 3 µm
Laufparameter	Injektionsvolumen 5 µL, Fluss 0,4 mL/min, T=40 °C, Laufzeit 22 min.
Laufmittel	Acetonitril (A), 1mM Ammoniumacetat in Wasser pH 7 (B),
Modifizier	10 µL min <sup>-1</sup> Ameisensäure (1%ig) post-column
Gradient	Start mit 90 % B, 0-12 Minuten linearer Gradient auf 20 % B 12-16,5 Minuten konstant A:80 %, B: 20 % 16,5-16,6 Minuten linearer Gradient auf 90 % B 16,6-22 Minuten konstant A: 10 %, B: 90 %
Scan Type	dynamic MRM im Positivmodus

In allen Fällen wurde für jede separate Auswertung (d.h. immer für jede Kampagne oder für alle Wiederfindungsversuche) eine vollständige Kalibrierung aller Komponenten in Methanol

im Bereich von  $c = 0 - 500 \mu\text{g/L}$  ( $N=10 - 12$ ) vor und nach den zu analysierenden Proben durchgeführt und die erhaltene Kalibrierung zur Quantifizierung verwendet. Die in der LC-MSMS verwendeten Parameter zur Quantifizierung aller Komponenten sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Retentionszeiten (RT), m/z der Precursor- und Productionen der protonierten Moleküle, Übergänge verwendet als Quantifier (QN) und Qualifier (QL) sowie Fragmentorspannung (FR) und Collision Energy (CE). \* = Metamitron-D5 war kommerziell erst im Spätfrühjahr 2017 erhältlich, wurde optimiert, jedoch demnach in den Messungen 2016 nicht verwendet.

Substanz	RT	m/z (Precursor)	m/z (Product)		FR	CE
	Min		QN	QL	V	V
4-Chinolinon	5,3	146,1	77,1	91,1	166	QL: 32 QN: 32
Desaminometamitron	6,4	188,1	60,1	77,1	45	QL: 32 QN: 16
Metamitron	7,6	203,1	175,1	104,1	40	QL: 20 QN: 12
Metamitron-D5*	7,6	208,1	180,1	109,0	117	QL: 32 QN: 16
Chloridazon-D5	7,6	227,1	108,1	108,1	145	QL: 20 QN: 32
Chloridazon	7,7	222,1	77,2	104,0	115	QL: 20 QN: 32
Carbamazepin-D10	10,1	247,2	204,2	202,2	150	QL: 38 QN: 18
Carbamazepin	10,1	237,1	194,2	179,2	140	QL: 20 QN: 20
Chinolin-D7	11,0	137,1	81,1	109,1	160	QL: 30 QN: 10
Chinolin	11,0	130,1	77,1	103,0	88	QL: 25 QN: 37
2-Methylchinolin	11,7	144,1	77,1	51,0	152	QL: 40 QN: 40
Acridin	13,2	180,1	152,0	128,0	158	QL: 36 QN: 36
Acridin-D9	13,3	189,1	159,1	133,1	180	QL: 42 QN: 42

In der Abbildung 9 ist ein typisches Chromatogramm einer Kalibrierlösung gezeigt und in der Abbildung 10 ein Ausschnitt des Chromatogramms für Metamitron und Desaminometamitron in der Realprobe an der Stelle Dedenhausen in der Fuhse vom 23.05.2016.

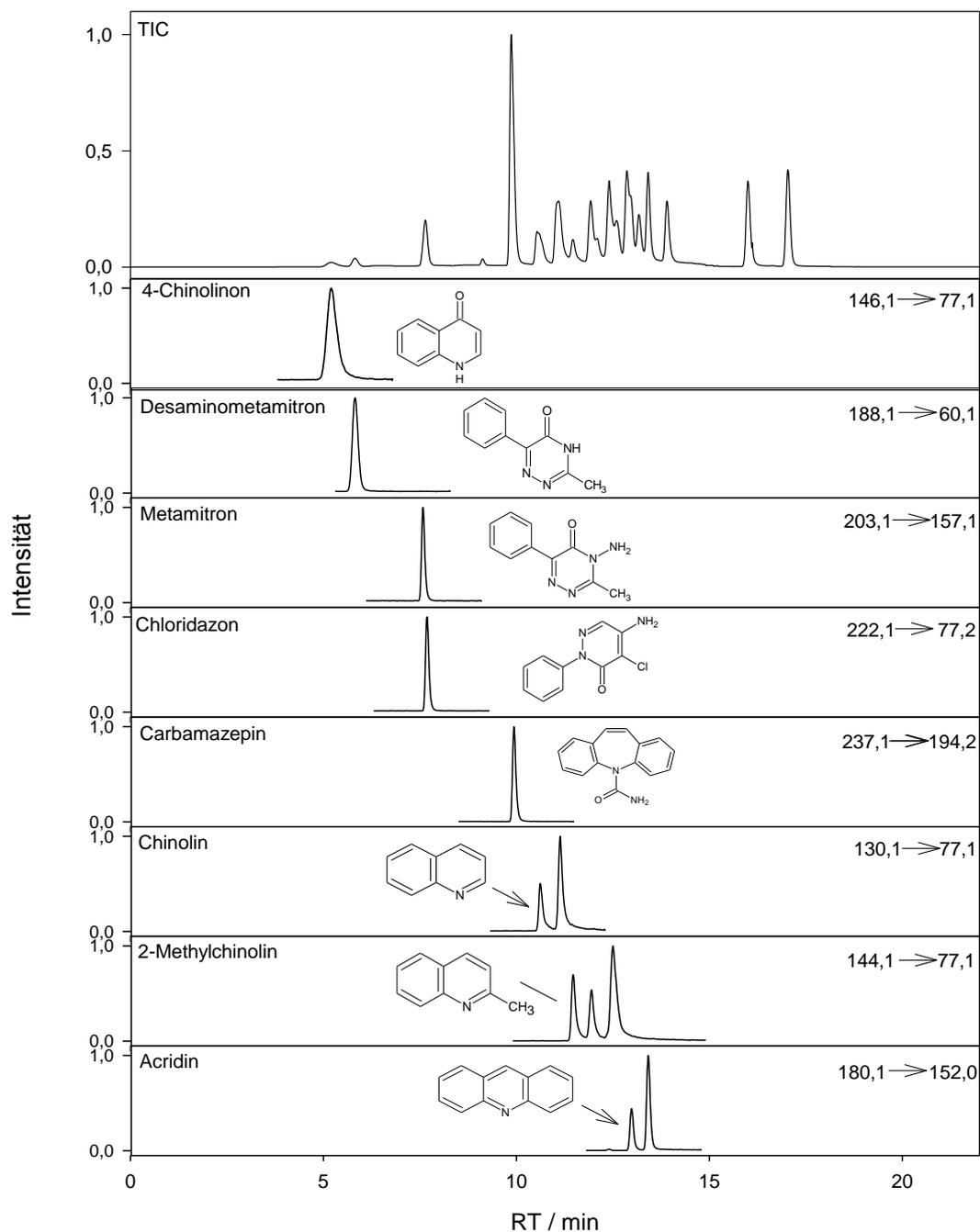


Abbildung 9: TIC aus der LC-MSMS-Messung der Kalibrierlösung mit  $c = 28 \mu\text{g/L}$  (Probe vom 31.05.2016) und die Peaks der Quantifier der analysierten Substanzen. Signalintensitäten wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf 1,0 normiert. In der Kalibrierlösung sind noch weitere Isomere der N-HET vorhanden (z.B. sichtbar in der Chinolin-Spur Isochinolin, in der 2-Methylchinolin-Spur weitere Methylchinolin-Isomere und Phenanthridin in der Acridinspur), die hier jedoch nicht näher behandelt werden.

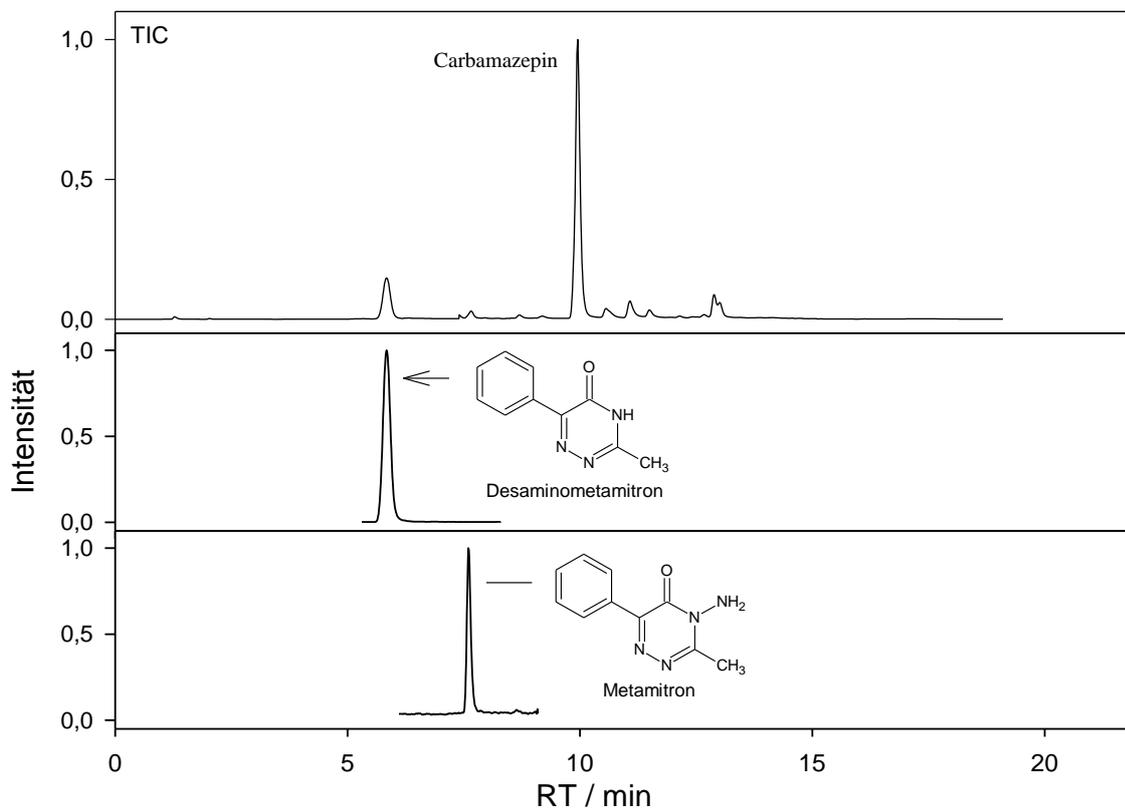


Abbildung 10: TIC und Peaks der Quantifier von Metamitron und Desaminometamitron in der Probe an der Stelle Dedenhausen in der Fuhse vom 23.05.2016. Signalintensitäten wurden hier zur besseren Darstellung auf 1,0 normiert.

Zu den Details in der Durchführung der Messungen der Bestimmungsgrenzen und der Wiederfindungen aller Substanzen in der Matrix Flusswasser und Ablaufwasser einer typischen Kläranlage (KA SZ-Nord) sei auf [36] und [37] verwiesen.

In der Tabelle 12 sind die Bestimmungsgrenzen (nach DIN 32645) und in Tabelle 13 die Wiederfindungen für alle Verbindungen, jeweils bezogen auf den verwendeten internen Standard IS (s. Tabelle 13), zusammengestellt. Offensichtlich ist aufgrund der Nutzung von Acridin-D9 als IS die Wiederfindung für Metamitron und Desaminometamitron schlechter als für alle anderen Verbindungen. Tatsächlich lag erst zum Spätfrühjahr 2017 Metamitron-D5 kommerziell verfügbar als IS vor. Metamitron-D5 wurde demnach nicht in den Messungen für 2016 verwendet.

Tabelle 12: Bestimmungsgrenzen (BG) der Verbindungen in der LC-MSMS und damit berechnete Bestimmungsgrenzen in Flussproben (Anreicherungsfaktor 1000) bzw. in Ablaufproben der Kläranlagen (Anreicherungsfaktor 200). Sowohl in den Kalibrierproben als auch in den aufbereiteten Realproben liegen die Proben als methanolische Lösung vor.

Substanz	BG / $\mu\text{g L}^{-1}$		BG / $\text{ng L}^{-1}$	
	LC-MS-MS	Fluss	Fluss	Kläranlage
Acridin	2,7	3	3	14
Carbamazepin	2,8	3	3	14
Chinolin	4,7	5	5	24
4-Chinolinon	3,9	4	4	20
Chloridazon	3,5	4	4	18
Desaminometamitron	3,0	3	3	15
Metamitron	2,6	3	3	13
2-Methylchinolin	1,6	2	2	8

Tabelle 13: Wiederfindungen (WF) mit Standardabweichungen  $\sigma$  (N=3) der Substanzen in Flussproben an den Stellen „Vor-Krähenriede“ und „Auebach“ (Aufstocklevel 100  $\text{ng/L}$  aus 500 mL, Anreicherungsfaktor 1000) und in Ablaufproben der Kläranlage KA SZ-Nord (Aufstocklevel 2  $\mu\text{g/L}$  aus 100 mL, Anreicherungsfaktor 200) sowie verwendete interne Standards (IS).

Substanz	Interner Standard	WF (Fluss)			WF (KA)		
		%	$\pm$	$\sigma$	%	$\pm$	$\sigma$
Acridin	Acridin-D9	96	2	2	99	2	2
Carbamazepin	Carbamazepin-D10	95	3	3	98	2	2
Chinolin	Chinolin-D7	99	1	1	107	1	1
4-Chinolinon	Chinolin-D7	98	12	12	114	4	4
Chloridazon	Chloridazon-D5	92	5	5	99	2	2
Desamino- metamitron	Acridin-D9	85	1	1	83	1	1
Metamitron	Acridin-D9	84	3	3	76	2	2
2-Methylchinolin	Chinolin-D7	101	6	6	102	6	6

## 2.5 Aufbauten zum photochemischen Abbau von Metamitron

Zum Verständnis des Konzentrationsverlaufs des Metamitrons und der Bildung des Produktes Desaminometamitron in einem natürlichen Oberflächengewässer sind Details zur photochemischen Reaktion des Metamitrons notwendig. Die Photochemie des Metamitrons wurde von der Arbeitsgruppe an der Leuphana Universität eingehend untersucht [14] [16]. Die Beeinflussung der photochemischen Reaktion des Metamitrons durch im Besonderen gelöste organische Verbindungen im Realwasser wurde weiterhin für dieses Projekt in zwei Teilprojekten bearbeitet [38] [39] und wurde im Detail im verwendeten Modell angewendet [40] (siehe Abschnitt 3.3 ab Seite 44).

Zur Überprüfung des Photoabbaus von Metamitron in das Produkt Desaminometamitron durch Sonnenlicht in realen Wasserproben aus der Fuhse wurde am 27.9.2016 in einem Zeitraum von 11-15 Uhr in einem frei liegenden Gelände mit Zugang zu elektrischen Anschlüssen (Diersbüttel nahe Lüneburg) ein Abbauxperiment durchgeführt. Dafür wurden Proben von Metamitron im Konzentrationsbereich von  $c = 100 \mu\text{g/L}$  in dest. Wasser, in filtriertem und nicht filtriertem Realwasser aus der Fuhse (Standort Peine) im Sonnenlicht photolytisiert. Zum Vergleich wurden weiterhin eine Dunkellösung (ebenfalls filtriertes Fuhsewasser) und eine Lösung mit dest. Wasser zur Untersuchung des Wasserverlustes durch Verdunstung ohne Metamitron analysiert. Die gesamte Analytik erfolgte am nächsten Tag im Labor über LC-MSMS mit den Methoden wie oben dargestellt. Die Daten und die Ergebnisse sind detailliert im Supplement I zu diesem Abschlussbericht dargestellt [38].

In einem zweiten Teilprojekt wurde der photochemische Abbau von Metamitron in natürlichem Fuhsewasser im Labor untersucht [39]. Der verwendete experimentelle Aufbau ist in der Abbildung 11 dargestellt. Für weitere Details zu den Aufbauten und den Ergebnissen sei auf [39] verwiesen. Als zentrales Ergebnis der Experimente wurde erhalten, dass die gelösten organischen Komponenten (DOM) in der Fuhse unter keinen Bedingungen einen beschleunigenden Effekt auf die Photoreaktion besitzen. Umgekehrt wurde in allen Experimenten eine Verringerung der Abbaugeschwindigkeit durch den inneren Filtereffekt der DOM gefunden. Der Einfluss des Filtereffekts (UV-Absorption) der DOM auf den verfügbaren Photonenstrom und damit auf den Abbau des Metamitrons konnte dabei quantitativ belegt werden.

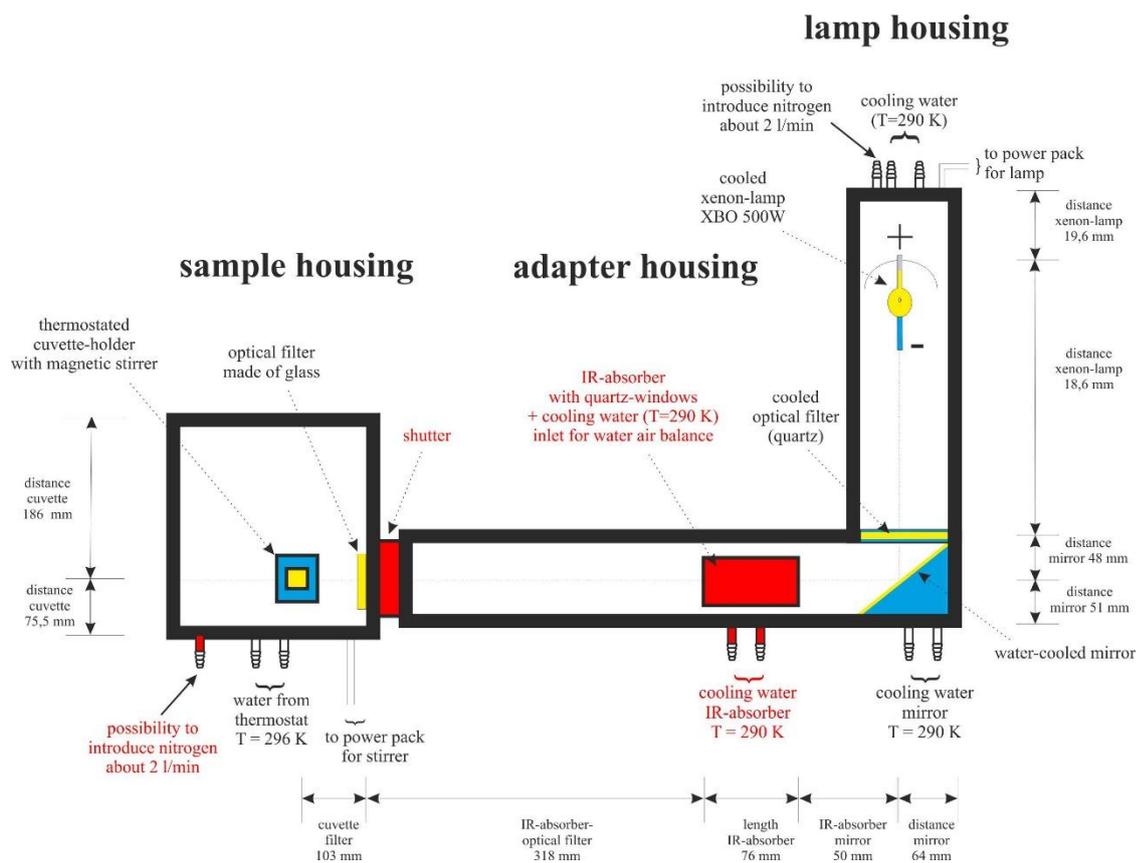


Abbildung 11: Optische Bank zur Untersuchung des Photoabbaus von Metamitron. Die rot gekennzeichneten Komponenten wurden im Projekt nicht verwendet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Konzentrationen

Alle gefundenen Konzentrationen in den Kampagnen im Jahr 2016 sind im Anhang 5 ab Seite 63 tabellarisch zusammengefasst und in der Abbildung 12 (Daten linear) bzw. Abbildung 13 (Daten zur besseren Übersicht der geringeren Konzentrationen logarithmisch) für die Kampagnen im Jahr 2016 dargestellt.

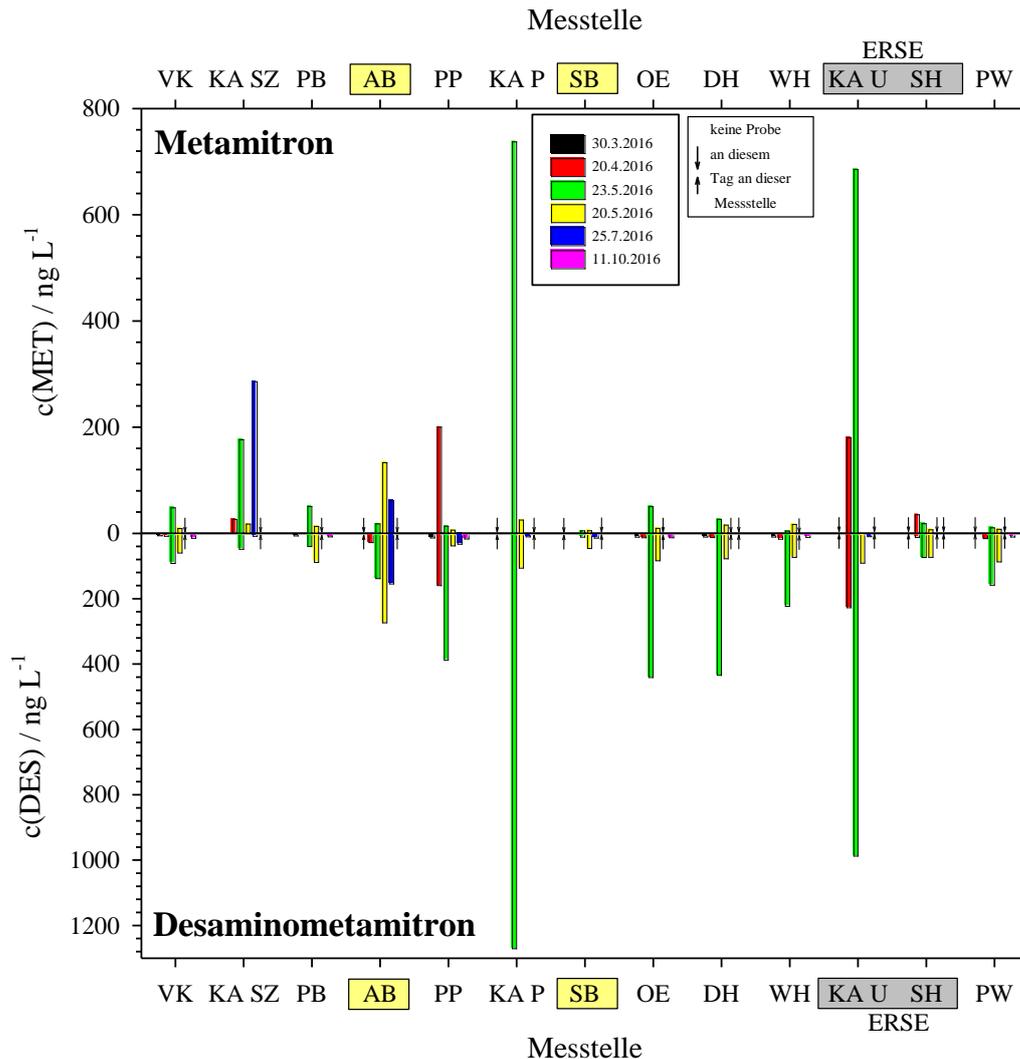


Abbildung 12: Lineare Darstellung der gefundenen Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron in den Kampagnen 2016 (für Mehrfachmessungen wurden Mittelwerte verwendet). Nicht genommene Proben sind durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet, andere Konzentrationen mit  $c = 0$  sind  $< BG$ . Die Probestellen an der Erse (KA U = Kläranlage Uetze und SH = Schellersten) sind gekennzeichnet wie die Bachzuläufe in die Fuhse (AB = Auebach und SB = Sievershäuser Bach). Die Messstellen in bzw. an der Fuhse und die beprobten Kläranlagen (KA SZ = Kläranlage Salzgitter Nord und KA P = Kläranlage Peine) sind in der Abbildung 8 auf Seite 20 dargestellt. Die Anordnung der Messstellen in der Graphik erfolgte flussabwärts von links nach rechts, Abkürzungen sind in der Tabelle 5 auf der Seite 21 zusammengestellt. Die Stelle VK = Vor Krähenriede ist die einzige Stelle in der Fuhse ohne Kläranlageneinfluss.

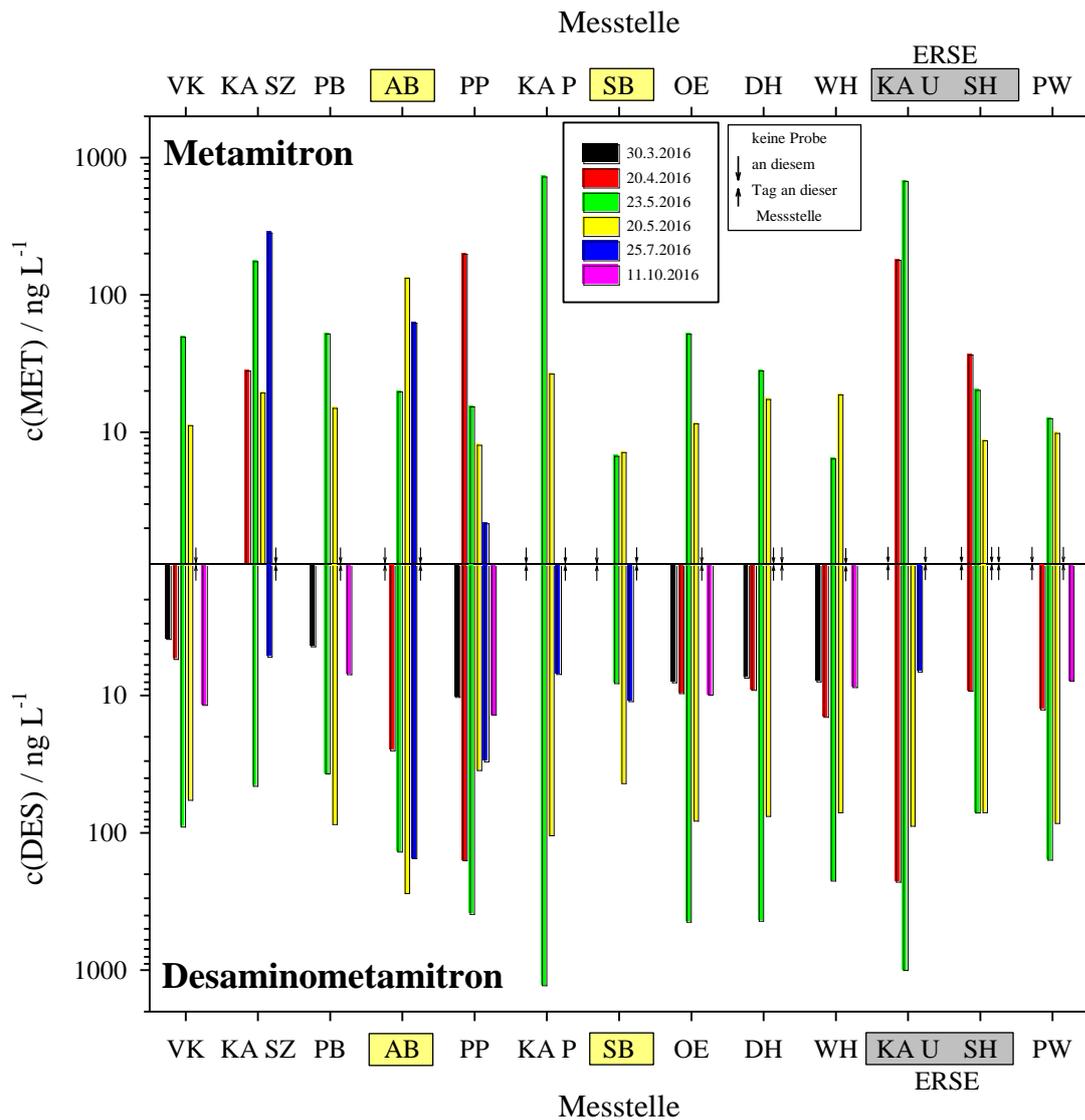


Abbildung 13: Logarithmische Darstellung der in der Abbildung 12 schon dargestellten Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron in den Kampagnen 2016 (für Mehrfachmessungen wurden Mittelwerte verwendet). Nicht genommene Proben sind durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet, für die weiteren, nicht angegebenen Konzentrationen gilt  $c < BG$ . Die Probestellen an der Erse (KA U = Kläranlage Uetze und SH = Schellersten) sind gekennzeichnet wie die Bachzuläufe in die Fuhse (AB = Auebach und SB = Sievershäuser Bach). Die Messstellen in bzw. an der Fuhse und die beprobten Kläranlagen (KA SZ = Kläranlage Salzgitter und KA P = Kläranlage Peine) sind in der Abbildung 8 auf Seite 20 dargestellt. Die Anordnung der Messstellen in der Graphik erfolgte flussabwärts von links nach rechts, Abkürzungen sind in der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Tabelle 5auf der Seite 21 zusammengestellt. Die Stelle VK = Vor Krähenriede ist die einzige Stelle in der Fuhse ohne Kläranlageneinfluss.

In der Abbildung 12 und der Abbildung 13 wurden die Konzentrationen aus der Kampagne am 8.6.16 (nur Begehung) und am 20.9.16 (spezielle Messung an der Katje-Fuhse) nicht dargestellt.

Für insgesamt 15 Proben lagen unabhängige Mehrfachmessungen für eine Messstelle zu einem bestimmten Zeitpunkt vor. Diese Daten wurden verwendet, um einen realistischen Fehler in

den berichteten Konzentrationen anzugeben, dargestellt in der Tabelle 14. Neben Chinolin liefern die Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen, d.h. Metamitron, Desaminometamitron, Acridin und Carbamazepin Fehler im Bereich von 10 %, die Verbindungen Chloridazon, 2-Methylchinolin und 4-Chinolinon liefern Fehler in den Konzentrationen im Bereich von 30 %.

Tabelle 14: Mittlere Fehler der Konzentrationen (in ng/L) in Realproben über das Gesamtverfahren berechnet aus Mehrfachproben (N = 15). Daten in den Tabellen im Anhang 5 (ab Seite 63). Verwendete Daten vom 30.3.16 (KA Salzgitter Nord) und aus Flussproben vom 20.4.16 / 23.5.16 / 21.9.16.

Verbindung	% Fehler
Metamitron	9
Desaminometamitron	12
Chloridazon	29
Chinolin	10
2-Methylchinolin	27
4-Chinolinon	26
Acridin	5
Carbamazepin	5

Aus den gefundenen Konzentrationen ergeben sich einige allgemeine Schlussfolgerungen.

- An allen Messstellen wurde mindestens für zwei Probenahmen sowohl Metamitron (MET) als auch Desaminometamitron (DES) gefunden.
- Die gefundenen maximalen Konzentrationen für MET und DES in der Fuhse für 2016 lagen im Bereich von 100-400 ng/L und sind damit geringer als die gefundenen maximalen Konzentrationen für 2011 (s. Abbildung 3) bzw. 2014 (s. Abbildung 4). Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass alle Messungen 2011-2016 Stichproben für zufällig gewählte Tage darstellen und damit nicht aufgrund eventuell bekannter Informationen z.B. bezüglich einer hohen Anwendungsmenge vorgenommen wurden. Im Gegensatz zu pharmazeutischen Verbindungen (wie z.B. auch das im Projekt analysierte Carbamazepin) wird Metamitron an wenigen Tagen saisonal verwendet und photochemisch rasch abgebaut. Aufgrund der Aufenthaltszeiten im Oberflächengewässer und in den Kläranlagen und der photochemischen Reaktion des Metamitrons ist eine Änderung des Konzentrationsniveaus innerhalb weniger Tage deshalb potentiell möglich.
- Die höchsten Konzentrationen an MET und DES werden im Ablaufwasser der drei untersuchten Kläranlagen Salzgitter Nord, Peine und Uetze gefunden. Hervorzuheben ist, dass Desaminometamitron schon in hohen Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen vorliegt (siehe dazu Abschnitt 3.1.1).

- An allen Zuflüssen, die nicht durch Kläranlagen beeinflusst sind (d.h. Vor Krähenriede und Auebach) und (jedoch nur bedingt, s. Abschnitt 3.1.2) am Sievershäuser Bach, werden MET und DES gefunden. Es liegen demnach sicher zwei Quellen vor: diffus (Runoff) aus den Gräben und Bächen und punktuell zuzuordnen aus den Kläranlagen.
- MET zeigt wie vermutet einen eindeutigen Jahresgang (siehe Abbildung 14). In den frühen Frühlingsmonaten und den Herbstmonaten wird kein MET mit  $c > BG$  sowohl in den Abläufen der Kläranlagen als auch in den Oberflächengewässern gefunden. Im Gegensatz zu MET wird jedoch DES im Oberflächengewässer ganzjährig (wenn auch natürlich auf unterschiedlichem Konzentrationsniveau) gefunden. DES wird danach auch in den Frühlings- und Herbstmonaten ständig im Bereich von 10 ng/L diffus aus den Anwendungsflächen emittiert (s. a. Abbildung 13).

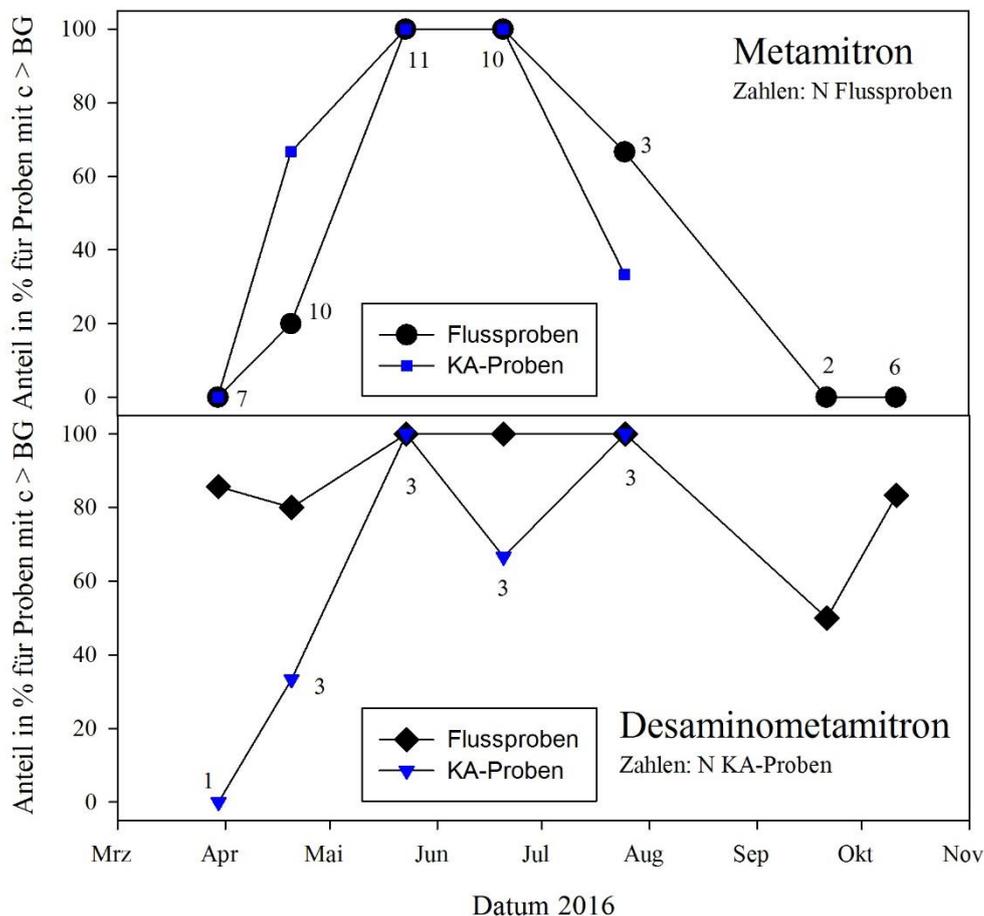


Abbildung 14: Zeitabhängiger Anteil positiv gefundener Proben für Metamitron und Desaminometamitron 2016 in allen Flussproben (Fuhse und Erse) und in allen Kläranlagenproben. Die eingezeichneten Geraden dienen nur der Verdeutlichung. In der Graphik für Metamitron ist die Anzahl der verwendeten Flussproben, in der Graphik für Desaminometamitron die Anzahl der verwendeten Kläranlagenproben angegeben, die für beide Verbindungen jeweils identisch waren.

### 3.1.1 Spezielle Messung 1: Metamitron in der Kläranlage Peine

Am 25.7.2016 wurde eine orientierende Messung in der Kläranlage Peine vorgenommen (s. Daten Tabelle 20 im Anhang auf der Seite 64). Dabei wurde eine Probe nach der biologischen Reinigungsstufe, nach dem Absetzbecken und dem Ablauf des vorhandenen Schönungsteichs analysiert (Abbildung 15).

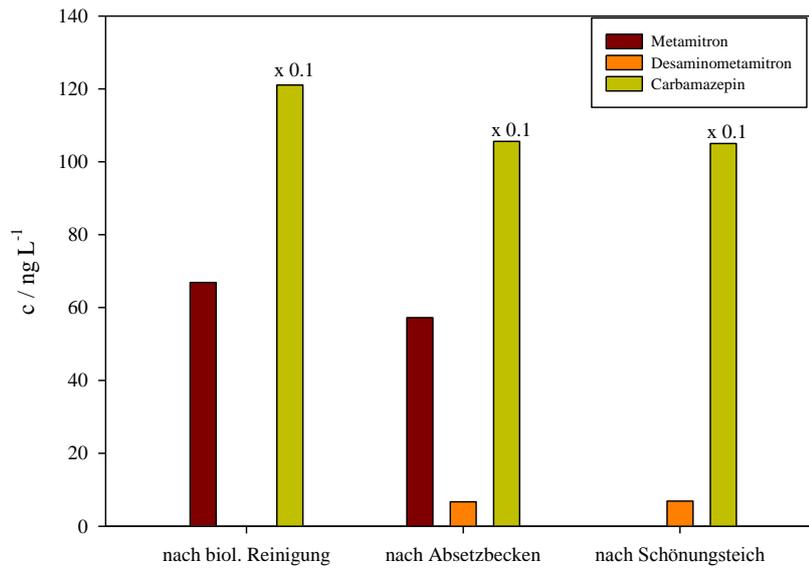


Abbildung 15: Konzentrationen von Metamitron, Desaminometamitron und Carbamazepin in der KA Peine am 25.7.2016 hinter der biologischen Reinigungsstufe, nach dem Absetzbecken und im Ablauf hinter dem Schönungsteich. Die Konzentrationen von Carbamazepin wurden zur besseren Darstellung um den Faktor 10 reduziert dargestellt.

Die Aufenthaltszeiten in der KA Peine in den einzelnen Bereichen der KA sind in der Tabelle 15 zusammengestellt (Daten aus [41]). Zum Zeitpunkt der Messung (25.7.2016) betrug der Volumenstrom im Ablauf  $Q = 454 \text{ m}^3/\text{h}$  [41] mit einer mittleren Aufenthaltszeit in der Kläranlage von  $\tau = 4.4$  Tagen.

Tabelle 15: Volumina (in  $\text{m}^3$ ) und Aufenthaltszeiten  $\tau$  (in h) in der KA Peine, berechnet mit dem Tagesmittelwert im Ablauf von  $Q = 454 \text{ m}^3/\text{h}$  [41].

Bereich	V / $\text{m}^3$	$\tau$ / h
Sandfang, Vorklärung, Belebung	14908	33
Nachklärbecken	8000	18
Schönungsteich	25000	55
Summe	47908	106

Die Konzentrationen an Metamitron und Desaminometamitron sind aufgrund des späten Probenahmetermins Ende Juli 2017 schon gering und es liegt nur eine Messung vor. **Offensichtlich wird jedoch Desaminometamitron in der vorliegenden Messung in der biologischen Reinigungsstufe aus Metamitron nicht gebildet (unter Annahme einer vernachlässigbaren Adsorption am Schwebstoff).** Weiterhin erfolgt schon im offenen Nachklärbecken ein (photochemischer) Abbau um ca. 10% mit praktisch perfekter Bilanzierung beider Verbindungen. Im Ablauf des Schönungsteichs wird Metamitron nicht mehr gefunden, jedoch auch eine bezüglich der Massenbilanz zu geringe Konzentration an Desaminometamitron. Der Grund der zu geringen Konzentration an Desaminometamitron hinter dem Schönungsteich ist unklar, könnte jedoch über die sicher vorliegende inhomogene Durchmischung erklärt werden. Der Schönungsteich in der KA Peine ist ausgedehnt, liefert Aufenthaltszeiten von mehr als 2 Tagen (s. Tabelle 15) und die Vermischung innerhalb der Teichanlage ist unbekannt. Im Gegensatz zum persistenten Carbamazepin (siehe Abbildung 15) ist die Konzentration am Ablauf des Schönungsteichs für eine schnell reagierende Verbindung wie Metamitron aufgrund der nicht bekannten Durchmischungsprozesse leider als nicht repräsentativ anzusehen.

### **3.1.2 Spezielle Messung 2: Konzentrationen im Sievershäuser Bach**

In der Planung des Projektes wurde der Sievershäuser Bach als ein nicht von Kläranlagen beeinflusstes Gewässer angesehen (s. Karte in der Abbildung 16). Schon in der ersten Messung im März 2016 wurde jedoch Carbamazepin in geringen Konzentrationen gefunden, in einigen der späteren Messungen (siehe Daten im Anhang) für ein unbeeinflusstes Gewässer ungewöhnlich hohe Konzentrationen im Bereich um 80 ng/L. Tatsächlich wird der Sievershäuser Bach über einen Abzweig zum Teil auch über die Katje-Fuhse gespeist, die den Ablauf der Kläranlage Sievershausen aufnimmt und in die Fuhse einträgt. So wurde in einer weiteren Zusatzmessung in der Katje-Fuhse am 21.9.2016 (Daten s. Tabelle 21 im Anhang auf der Seite 65) eine außerordentlich hohe Konzentration an Carbamazepin von  $c = 1488$  ng/L gemessen. Diese zum Herbstanfang 2016 vorgenommene Messung lieferte jedoch wie erwartet für Metamitron und Desaminometamitron Konzentrationen unterhalb der BG. Die hohe Konzentration an Carbamazepin in der Katje-Fuhse erklärt sich durch den Ablauf der KA Sievershausen und ist die bisher höchste von uns gemessene Konzentration an Carbamazepin in einem Fließgewässer. Der Sievershäuser Bach ist demnach nur zum Teil (genaue

Verdünnungsfaktoren sind jedoch unbekannt) als ein von Kläranlagen unbeeinflusstes Gewässer anzusehen.



Abbildung 16: Messstellen in der Umgebung der Katje-Fuhse (1). Der Sievershäuser Bach (2) wird zum Teil auch von der Katje-Fuhse gespeist. Ebenfalls angegeben ist die Lage der KA Sievershausen (A), die Messstelle in der Katje-Fuhse (B), am Sievershäuser Bach (C) und Oelerse in der Fuhse (D) (Karte entnommen aus [www.stadtplan.net](http://www.stadtplan.net)).

### 3.1.3 Spezielle Messungen 3: Konzentrationen in der Erse

Die Messstelle Schellerten an der Erse direkt hinter der Kläranlage Uetze stellt einen Spezialfall dar, da die Messstelle sich nicht in der Fuhse befindet und auch keine weiteren Messungen an der Erse vorgenommen wurden. Die Messungen wurden durchgeführt als Vergleich zu den Messungen in der Fuhse. Neben den in Abbildung 17 dargestellten Konzentrationen (für 3 Kampagnen im April – Juni 2016) für Metamitron, Desaminometamitron, Acridin und Carbamazepin im Ablaufwasser der KA Uetze und der Stelle Schellerten in der Erse wurden die Konzentration an der Stelle Schellerten weiterhin über die Verdünnung des Ablaufwassers aus der Kläranlage in die Erse berechnet. Die in der Verdünnungsberechnung verwendeten Verdünnungsfaktoren 35 (20.4.), 23 (23.5.) und 30 (20.6.) wurde aus den Volumenströmen der Kläranlage (Ablauf) und der Erse (Daten im Anhang Abschnitt 5 in den Tabelle 30 und der Tabelle 31) berechnet. Die Berechnung liefert demnach einen Vergleich zur Messung in der Erse unter der Annahme, dass die Konzentrationen vor dem Zulauf der Kläranlage Uetze in der Erse vernachlässigbar sind. Diese Annahme ist jedoch sicher falsch, da die industrielle Kläranlage Salzgitter Nord relativ hohe Konzentrationen an Acridin liefert [27] und vor der

Kläranlage Uetze sich noch eine weitere kommunale Kläranlage (Wahle) befindet. Aus den Konzentrationen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

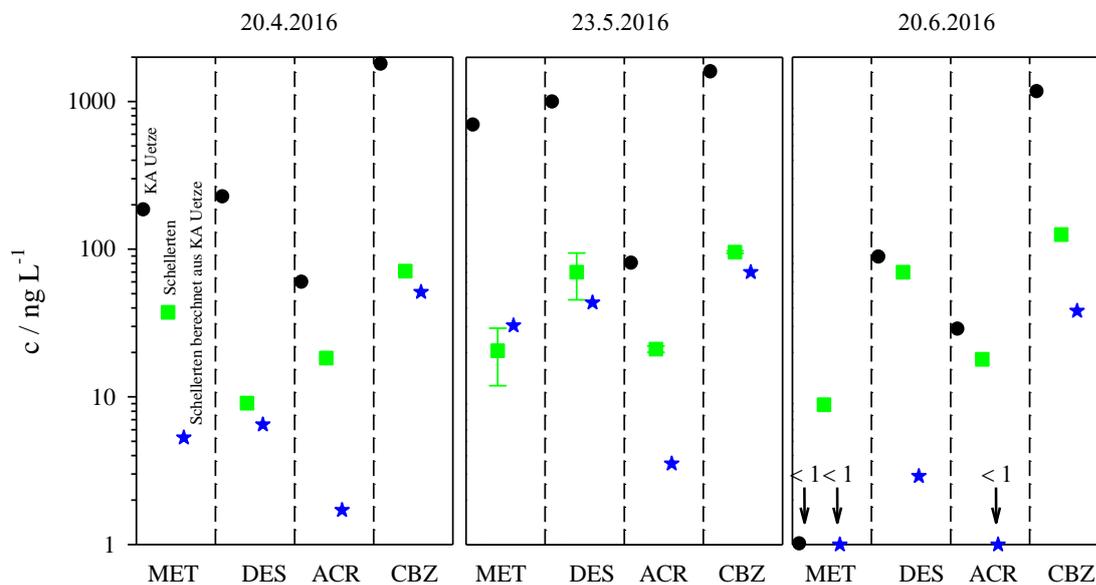


Abbildung 17: Vergleich ausgewählter gemessener Konzentrationen für drei Kampagnen (April-Juni) im Ablaufwasser der KA Uetze an der Erse (schwarze Kreise) und der Messstelle Schellerten in der Erse (grüne Quadrate) hinter der KA Uetze sowie die für Schellerten berechneten Konzentrationen (blaue Sterne) aus der Verdünnung des Volumenstroms des Ablaufs der Kläranlage Uetze. MET=Metamitron, DES=Desaminometamitron, ACR=Acridin, CBZ=Carbamazepin.

- Acridin wird ausnahmslos in höheren Konzentrationen in der Erse gefunden als erklärbar durch den Zufluss der KA Uetze. Dies ist erwartbar und erklärbar durch den Zufluss der KA Salzgitter Flachstahl (s. oben).
- Carbamazepin wird für den 20.4. und 23.5. mit geringfügig höheren Konzentrationen in der Erse gefunden, als nur über den Zufluss der KA Uetze zu erklären, am 20.6. sind die Konzentrationen um ca. einen Faktor 3 höher. Die hohen gemessenen Konzentrationen am 20.6.2016 sind unklar, könnten aber durch einen (jedoch nicht bekannten) Einfluss der darüber hinaus größeren kommunalen Kläranlage Wahle hervorgerufen werden.
- Für den Monat Mai (d.h. am 23.5.) werden an allen Stellen in der Fuhse die höchsten Konzentrationen an Metamitron und Desaminometamitron gefunden. Dies gilt auch für die Erse an der Stelle Schellerten. Darüber hinaus können beide Konzentrationen im Rahmen der Fehler perfekt durch den Zufluss der KA Uetze erklärt werden. Eine weitere (diffuse) Quelle ist demnach zur Erklärung der Konzentrationen am 23.5. nicht notwendig. Dies gilt jedoch nicht im Besonderen für den 20.6. Hier werden z.B. für Desaminometamitron in der Erse wesentlich höhere Konzentrationen gefunden als

durch die KA Uetze zu erklären. Dies kann durch einen Eintrag der KA Wahle erklärt werden oder aber auch durch eine diffuse Quelle, eine nähere Erklärung ist in diesem Fall jedoch nicht möglich.

#### **Fazit: Konzentrationen Metamitron (MET) und Desaminometamitron (DES)**

- MET und DES wurden an allen Messstellen gefunden
- MET wurde in der Fuhse zwischen Spätfrühling – Frühsommer 2016 gefunden, DES jedoch im gesamten Zeitraum von April – Oktober 2016.
- Im Vergleich zu MET werden höhere Konzentrationen an DES gefunden.
- Maximale Konzentrationen für MET und DES in der Fuhse für 2016 lagen im Bereich von 100 - 400 ng/L.
- Maximale Konzentrationen für MET und DES in den Kläranlagen waren grob einen Faktor 3 größer als in der Fuhse.
- Maximale Konzentrationen für MET und DES in zwei gemessenen Zuflüssen waren grob einen Faktor 4 geringer als in der Fuhse.
- DES wurde nicht im Auslauf der biologischen Stufe in der KA Peine gefunden. Es liegt deshalb nahe (dies muss jedoch näher untersucht werden), dass DES in Abläufen der Kläranlagen photochemisch gebildet wird (z. B. in den offenen Absetzbecken)

## **3.2 Frachten**

Aufgrund der photochemischen Reaktion an den unterschiedlichen Messstellen werden heterogene Werte in den Frachten von Metamitron in der Fuhse gefunden (Abbildung 18). Die für die Messungen am 23.5.2016 mit relativ hohen Konzentrationen in der Fuhse berechneten Frachten sind in der Abbildung 18 beispielhaft dargestellt.

Grundlage für die Frachtberechnung sind die Konzentrationen im Anhang 5 ab Seite 63 und die Volumenströme der Pegel dargestellt im Anhang in der Tabelle 30 und der Kläranlagen in der Tabelle 31. Für die Volumenströme an weiteren Messstellen in der Fuhse sei auf das Supplement II des Berichts verwiesen [40]. An diesem Tag liegt die Fracht an Metamitron im Bereich von 2- 4 g/Tag, vergleichbar mit der weiterhin analysierten Verbindung Acridin. Die Fracht des photochemisch gebildeten Desaminometamitron ist dagegen um grob einen Faktor 10 höher, vergleichbar mit der Fracht an Carbamazepin (s. Abbildung 18).

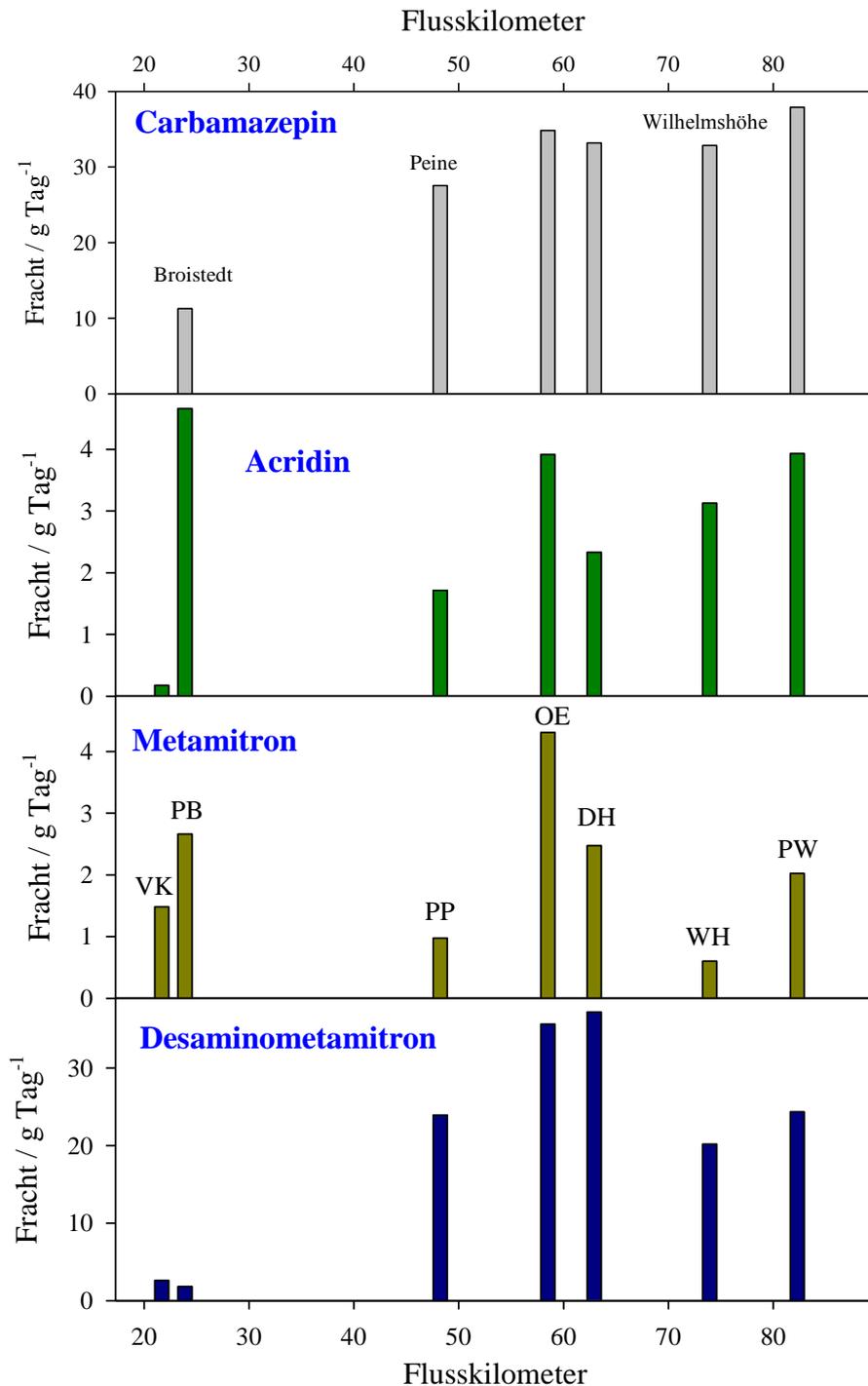


Abbildung 18: Berechnete Frachten am 23.5.2016 von Metamitron und Desaminometamitron sowie zum Vergleich für Carbamazepin und Acridin an 7 Stellen in der Fuhse, von links nach rechts flussabwärts angeordnet: VK=vor Krähenriede, PB = Broistedt, PP = Peine, OE = Oelers, DH = Dedenhausen, WH = Wilhelmshöhe, PW = Wathlingen. Der angegebene Tagesmittelwert beruht jedoch nur auf einer durchgeführten Messung unter der Annahme einer sich über den Tag nur wenig geänderten Konzentration.

### **Fazit: Frachten von Metamitron (MET) und Desaminometamitron (DES)**

- Für die maximal gemessenen Konzentrationen von MET und DES im Mai 2016 werden in der Fuhse im Bereich Peine – Wathlingen Frachten für MET im Bereich um 3 g/Tag und für DES von 30 g/Tag berechnet.
- Die Fracht von MET in diesem Zeitraum ist vergleichbar der Fracht von Acridin und die Fracht von DES ist vergleichbar der Fracht von Carbamazepin.

## **3.3 Quellen und Senken von Metamitron im Oberflächengewässer**

### **3.3.1 Photochemischer Abbau von Metamitron**

Der im Projekt untersuchte photochemische Abbau von Metamitron im Sonnenlicht ist in einem Supplement I [38] und in einer Bachelorarbeit [39] dargestellt. Weiterhin sind in einem weiteren Supplement II zum entwickelten Modell die Eingabegrößen für den photochemischen Abbau des Metamitrons detailliert dargestellt [40]. Die Abhängigkeit der Photoreaktion von Metamitron vom Sauerstoffgehalt und die Nutzung von Metamitron als Aktinometer ist erst kürzlich von uns dargestellt worden [16]. Im Folgenden werden deshalb nur einige wenige Aspekte zum photochemischen Abbau zusammengefasst.

Zur Deutung des photochemischen Abbaus von Metamitron und der entsprechenden Bildung von Desaminometamitron und damit der Konzentrationsverläufe im Fließgewässer sind Labormessungen und Feldmessungen in Kombination mit einem Modell zur Abbaukinetik notwendig. Der photochemische Abbau von Metamitron in der Fuhse kann über tiefenabhängige Abbaugeschwindigkeitskonstanten  $k_P$  beschrieben werden:

$$k_{P,z} = \phi \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_{\lambda,z} \cdot \varepsilon_{\lambda} d\lambda$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_P / s^{-1}$  von Metamitron müssen als intrinsische Parameter das UV-Spektrum ( $\varepsilon_{\lambda} / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und die wellenlängenunabhängig [16] angenommene Quantenausbeute  $\Phi$  vorliegen. Die Verknüpfung mit den natürlichen Lichtverhältnissen in Abhängigkeit z.B. von der Sonnenhöhe, dem Azimut der Sonne, der

Wolkenbedeckung, der Abschattung und der Tiefe des Gewässers erfolgte über die berechnete spektrale Photonenstromdichte ( $J_{\lambda z} / \text{Photonen s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) [40].

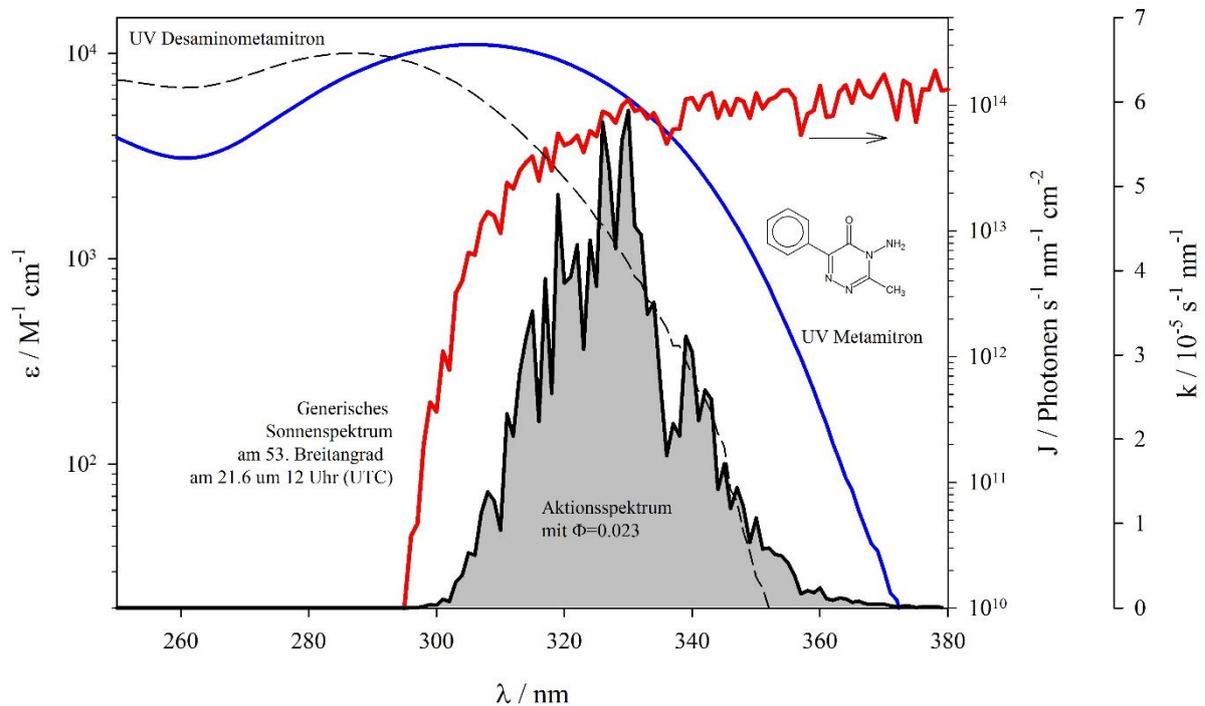


Abbildung 19: UV-Spektren von Metamitron und Desaminometamitron (linke Achse), generisches Sonnenspektrum für den 21. Juni um 12 Uhr (UTC) am Breitengrad 53 °N (rechte Achse) und das mit der Quantenausbeute  $\Phi=0.023$  berechnete Aktionsspektrum (versetzte 2. rechte Achse).

In der Abbildung 19 ist neben dem UV-Spektrum von Metamitron ein typisches, spektral aufgelöstes generisches Sonnenspektrum für den 21. Juni um 12 Uhr am Breitengrad 53 °N für den wolkenfreien Fall dargestellt. Der Abbau des Metamitrons erfolgt nach dem Aktionsspektrum (s. Abbildung 19) im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda_1 = 300$  und  $\lambda_2 = 360$  nm (Maximum um  $\lambda = 330$  nm). Weiterhin liegt die experimentell bestimmte Quantenausbeute  $\Phi$  des Metamitrons für sauerstoffgesättigte wässrige Lösungen vor [15,16].

In der Abbildung 20 ist ein konzeptionelles Schema zur Beschreibung der unterschiedlich berechneten bzw. verfügbaren spektralen Photonenstromdichten  $J_z$  (in der Einheit  $\text{Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ) bis in das Fließgewässer in der Tiefe  $z$  dargestellt.

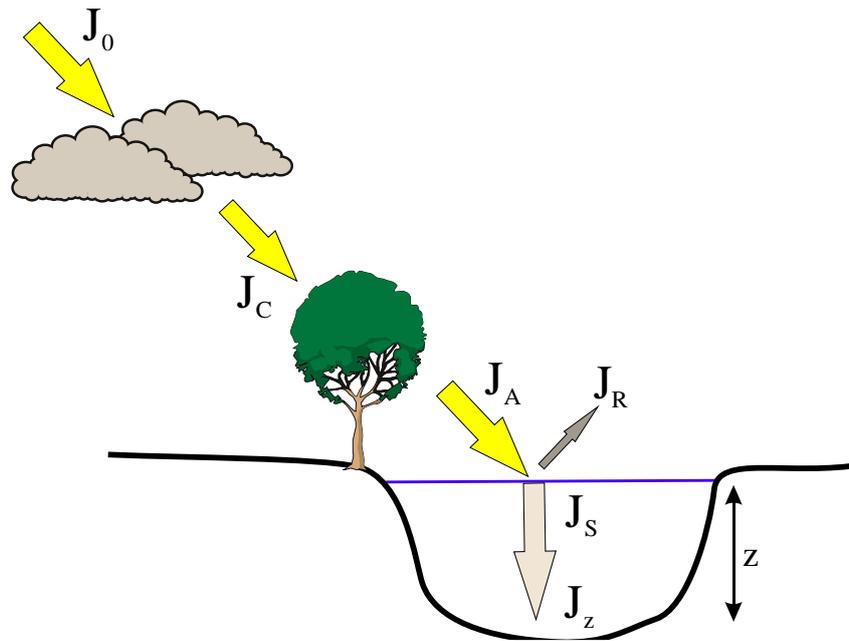


Abbildung 20: Konzeptionelles Schema zur Beschreibung der verfügbaren spektralen Photonendichte im Fließgewässer in der Tiefe  $z$ .

Die verwendeten Terme  $J_0 - J_z$  in der Abbildung 20 sind die unterschiedlichen Photonendichten an unterschiedlichen Orten an bzw. in der Fuhse, für Details sei auf [40] verwiesen.

### 3.3.2 Modell zur Deutung der Konzentrationen in der Fuhse

Die experimentell gemessenen Konzentrationen an Metamitron und Desaminometamitron werden mit berechneten Konzentrationen aus einem Modell verglichen. Für die berechneten Konzentrationen an Metamitron und Desaminometamitron im Wasserkörper der Fuhse wird eine diskontinuierliche Massenbilanz in den einzelnen, offiziell verfügbaren Gewässerabschnitten (aus den shape-Dateien des GIS-Systems) verwendet. Das entwickelte Modell ist detailliert dargestellt in [40]. Das konzeptionelle Modell für Metamitron und Desaminometamitron in der Fuhse ist in der Abbildung 20 dargestellt.

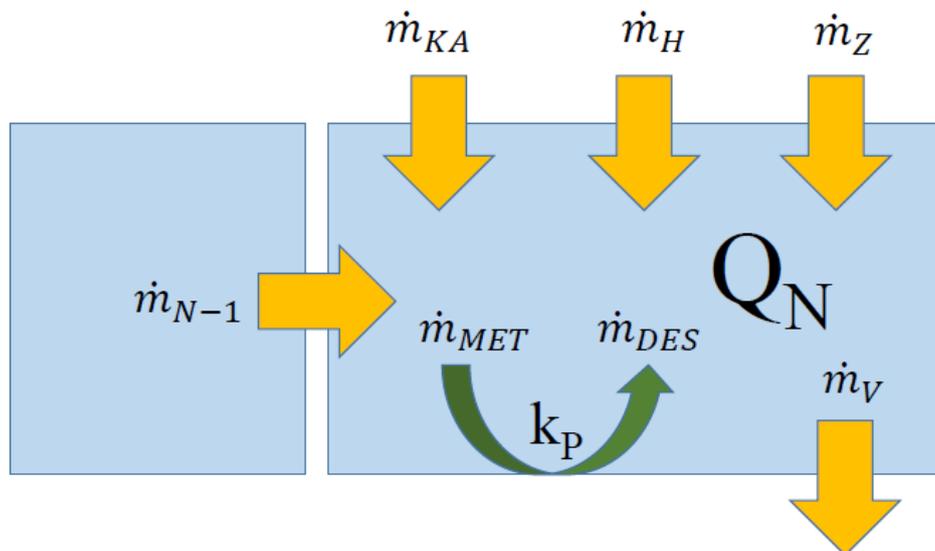


Abbildung 21: Konzeptionelles Modell zum Eintrag von Metamitron und Desaminometamitron über die unterschiedlichen Massenströme (in der Einheit  $\text{kg s}^{-1}$ ) und dem photochemischen Abbau von Metamitron über die Geschwindigkeitskonstante  $k_P$  (in der Einheit  $\text{s}^{-1}$ ) in einen Gewässerabschnitt N. Über den unabhängig erhaltenen Volumenstrom  $Q_N$  (in der Einheit  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) im Abschnitt N werden Konzentrationen (in der Einheit  $\text{kg m}^{-3}$ ) ermittelt.

Der Volumenstrom  $Q_N$  in einem Abschnitt N wird aus verfügbaren Daten an den Pegeln, eigenen Verdünnungsmessungen und aus Schätzungen des Beitrags der Zuflüsse zwischen den Pegeln erhalten. Aus den Messungen der Volumenströme und Konzentrationen aus Kläranlagen  $\dot{m}_{KA}$ , der Massenströme aus Hintergrundmessungen  $\dot{m}_H$ , den Zuläufen aus Gräben  $\dot{m}_Z$  und dem Massenstrom aus dem vorherigen Abschnitt  $\dot{m}_{N-1}$  wird der Massenstrom von Metamitron und Desaminometamitron im Abschnitt N erhalten. Ein Massenstrom für den jeweiligen Verlust  $\dot{m}_V$  kann berücksichtigt werden, ist jedoch aufgrund bisher fehlender Werte höchst unsicher bzw. nicht bekannt. Der dem Abschnitt N demnach zufließende Massenstrom an Metamitron  $\dot{m}_{MET}$  wird durch die Photoreaktion reduziert und liefert einen Zuwachs des Massenstroms an Desaminometamitron  $\dot{m}_{DES}$ . Mit den Volumenströmen sind die Konzentrationen  $c_{MET,N} = \dot{m}_{MET} / Q_N$  bzw.  $c_{DES,N} = \dot{m}_{DES} / Q_N$  in den einzelnen Flussabschnitten N zugänglich.

### 3.3.3 Vergleich modellierter und gemessener Konzentrationen

Für den Vergleich der gemessenen und der modellierten Konzentrationen wurde das im Abschnitt 3.3.2 grob skizzierte und im Supplement zum Abschlussbericht im Detail beschriebene Modell [40] verwendet. Für die Berechnung der Konzentrationen liegen die folgenden Randbedingungen vor:

- Die in der Fuhse verwendeten 8 Messstellen werden als ein repräsentatives Abbild der Konzentrationen im gesamten Flussverlauf angesehen, beginnend vor dem 1. Zufluss einer Kläranlage (vor Krähenriede) bis hinter dem Zufluss der Erse (Pegel Wathlingen).
- Es liegen jedoch nur 3 exemplarisch gemessene Zuflüsse bzw. Messstellen ohne Kläranlageneinfluss vor: (a) vor Krähenriede (b) der Auebach und (c) mit Einschränkungen der Sievershäuser Bach (siehe Abschnitt 3.1.2 ) bzw. (d) korrigierte Konzentrationen vor der Kläranlage Uetze in der Erse (s. Abschnitt 3.1.3).
- Auch die Erse ist beeinflusst von Kläranlagen (Wahle und Uetze) und damit auch die Messstelle Schellenhorst (siehe Abschnitt 3.1.3). Der Ablauf der industriellen Kläranlage Salzgitter Flachstahl ist die Quelle der Erse, sollte jedoch aufgrund der industriellen Anwendung keine bzw. nur geringe Konzentrationen an Pflanzenschutzmitteln emittieren (tatsächlich wird in dieser Kläranlage jedoch auch Abwasser aus drei Ortsteilen der Stadt Salzgitter (Watenstedt, Immendorf und Drütte) gereinigt [42]).
- Ebenfalls liegen nur exemplarische Ablauf-Messungen aus 3 Kläranlagen vor (ausnahmslos Stichproben, genommen über die Mittagszeit): (a) KA Salzgitter Nord (b) KA Peine und (c) KA Uetze.
- Von den Kampagnen, dargestellt im Abschnitt 2.2 und zusammengefasst in der Tabelle 5 bzw. Tabelle 6, wurden die Daten mit vollständigen Datensätzen vom 30.03.2016, 20.04.2016, 23.05.2016 und am 20.06.2016 in Modellläufen verwendet. Im Besonderen die Kampagne vom 23.5.2016 mit einem Maximum in den Konzentrationen (in dieser Kampagne werden, nicht überraschend aufgrund des Anwendungszeitraums, die höchsten Konzentrationen für Metamitron und Desaminometamitron gefunden) wird im Folgenden diskutiert.
- Zur Beurteilung des Anteils diffuser Quellen (d.h. über die Zuflüsse wie Gräben und Bäche in die Fuhse) und von Punktquellen (d.h. Kläranlagen) ist die Anteil beider Quellen am Volumenstrom der Fuhse notwendig. Für den 23.5.2016 sind die entsprechenden Volumenströme in der Abbildung 22 für den gesamten Verlauf der

Fuhse dargestellt. Nach diesen Daten beträgt der Anteil der Kläranlagen am Volumenstrom der Fuhse zwischen 30 – 50 %.

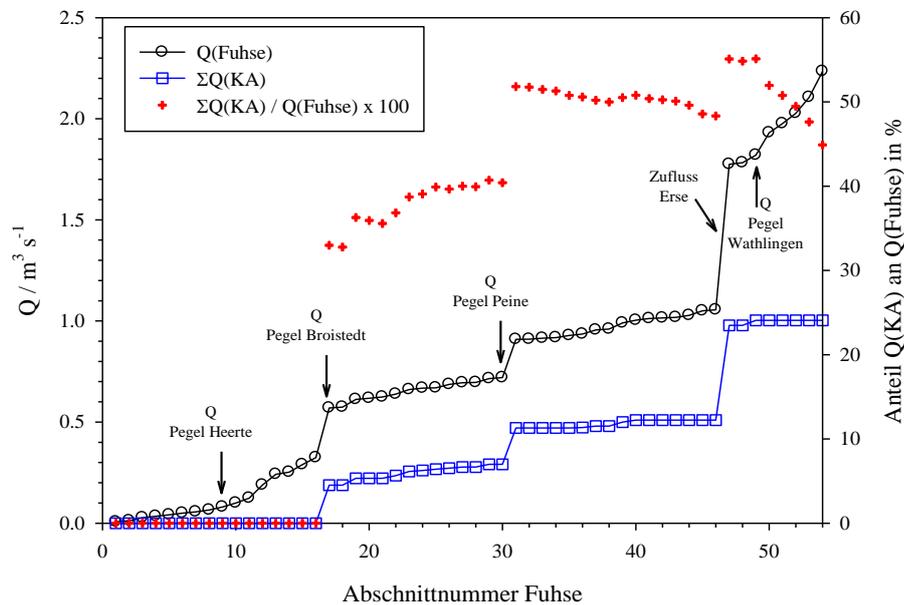


Abbildung 22: Volumenstrom  $Q$  in den Abschnitten der Fuhse (in  $\text{m}^3/\text{s}$ , Kreise) und der entsprechende Summenvolumenstrom des Ablaufs der Kläranlagen an der Fuhse (in  $\text{m}^3/\text{s}$ , Quadrate). Weiterhin dargestellt (Kreuze) ist der prozentuale Anteil des Kläranlagenablaufs am Volumenstrom in der Fuhse.

Kläranlagen besitzen demnach einen hohen Anteil am Volumenstrom der Fuhse. Ist das generelle Konzentrationsniveau für Metamitron und Desaminometamitron höher als in den Zuflüssen der Bäche und Gräben, wäre schon qualitativ ein hoher Einfluss der Kläranlagen auf das Konzentrationsniveau in der Fuhse ersichtlich. Vor der Diskussion der Ergebnisse aus der Modellierung für Metamitron und Desaminometamitron für die Kampagne am 23.5.2016 wird als Referenzverbindung das persistente Carbamazepin mit der eindeutigen Quelle aus Kläranlagen diskutiert.

### 3.3.3.1 Carbamazepin als Marker für den Einfluss von Kläranlagen

Die Konzentrationen von Carbamazepin in den untersuchten Ablaufwässern der Kläranlagen ist in der Abbildung 23, die Konzentrationen an ausgezeichneten Stellen in der Fuhse in der Abbildung 24 dargestellt. Konzentrationen für 3 Kläranlagen liegen vor und Konzentrationen in den Zuflüssen wurden zu  $c < \text{BG}$  gefunden. Unter Nutzung aller Daten zu den Volumenströmen wurde im Modell für die Kampagne am 23.5.2016 (Ergebnis dargestellt in der Abbildung 25) die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen für eine pauschale Konzentration von  $c = 800 \text{ ng/L}$  in allen Kläranlagenabläufen erhalten. Die

Übereinstimmung zwischen Modell und gemessener Konzentration unter den dargestellten Bedingungen liegt im Mittel im Bereich von 10 %. Diese überraschend gute Übereinstimmung beruht auf den detailliert bekannten Volumenströmen in der Fuhse und in den Kläranlagen und für das persistente Carbamazepin in den bekannt [24] [27] relativ konstanten Konzentrationen im Ablauf niedersächsischer Kläranlagen, wie auch in diesem Projekt gefunden (s. a. Abbildung 23).

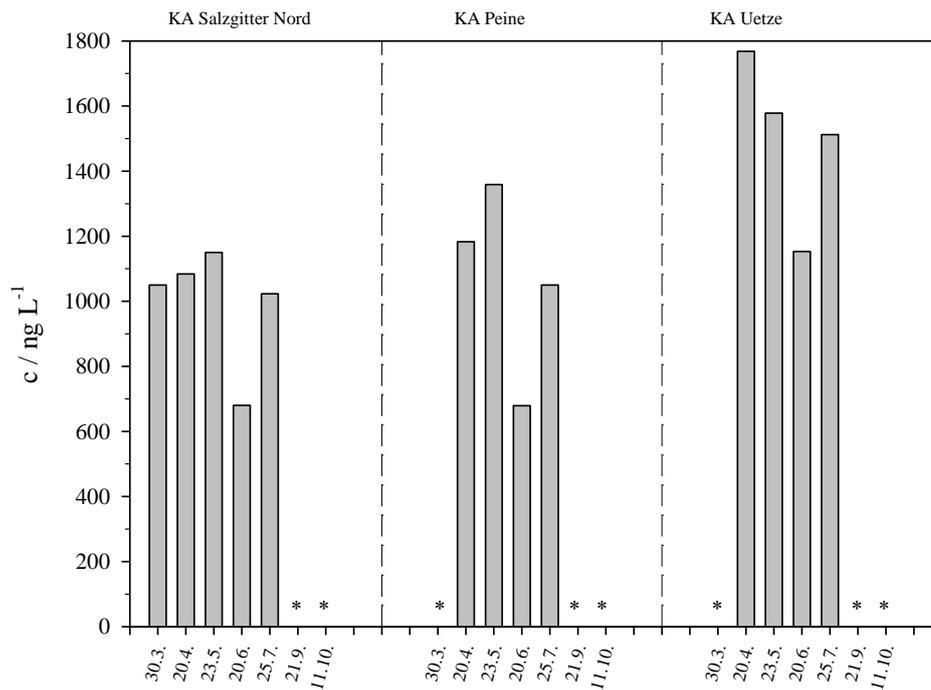


Abbildung 23: Konzentrationen von Carbamazepin im Ablauf der Kläranlagen Salzgitter Nord, Peine und Uetze (Stichproben um die Mittagszeit) in den Kampagnen im Jahr 2016. \* = keine Messung zu diesem Zeitpunkt.

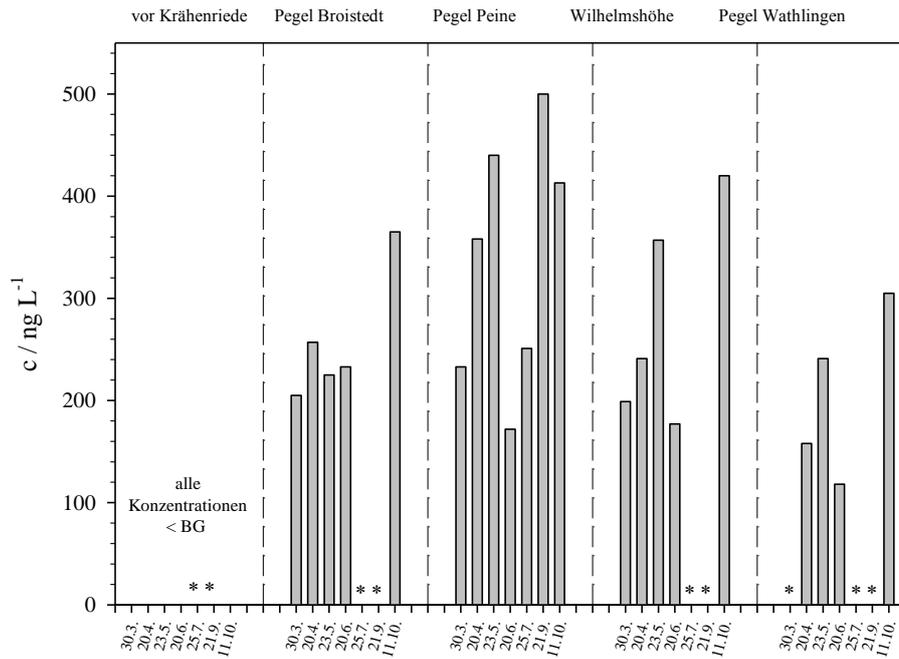


Abbildung 24: Gemessene Konzentrationen von Carbamazepin (in ng/L) im Flussverlauf der Fuhse an ausgezeichneten Messstellen für den 23.5.2016. \* = keine Probenahme an diesem Termin.

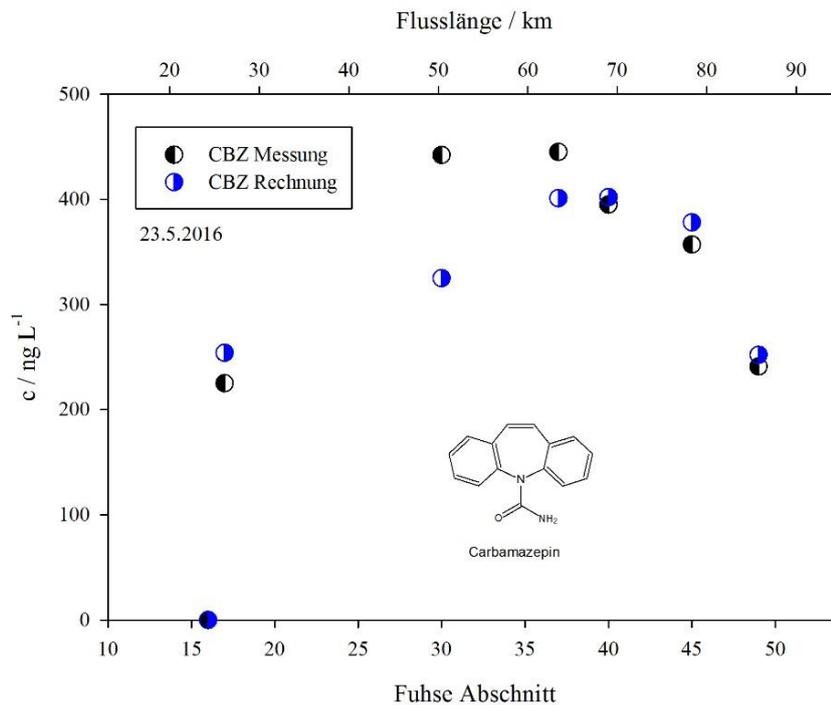


Abbildung 25: Berechnete und gemessene Konzentrationen von Carbamazepin (in ng/L) im Flussverlauf der Fuhse für den 23.5.2016. In dieser Rechnung wurde eine mittlere Konzentration von Carbamazepin in allen Abläufen der Kläranlagen von  $c = 800$  ng/L angenommen.

### 3.3.3.2 Modellergebnis für MET und DES in der Kampagne am 23.5.2016

Die Konzentrationen von MET und DES wurden in den durchgeführten Kampagnen als äußerst heterogen gefunden (s. Zusammenfassung im Abschnitt 3.1 und Abbildung 26 sowie Abbildung 27). Mit den weiterhin nur exemplarischen Messstellen in den Zuflüssen und den 3 untersuchten Kläranlagen ist eine seriöse Modellierung der gefundenen Konzentrationen in der Fuhse nicht möglich. Dennoch wurde für die Kampagne vom 23.5.16 mit den höchsten Konzentrationen an MET und DES mit (a) den gemessenen Konzentrationen und (b) mit aus diesen Konzentrationen berechneten mittleren Konzentrationen für alle anderen Zuflüssen und Kläranlagen ein Vergleich über das Modell vorgenommen. Der direkte Vergleich der gemessenen Konzentrationen an diesem Kampagnentag ist in der Abbildung 28 dargestellt.

Für die mittleren Konzentrationen von MET und DES in den Zuflüssen wurde  $c(\text{MET}) = 19 \text{ ng/L}$  und  $c(\text{DES}) = 65 \text{ ng/L}$ , für die Ablaufkonzentrationen in den Kläranlagen (nicht jedoch für Salzgitter Nord, Peine und Uetze)  $c(\text{MET}) = 535 \text{ ng/L}$  und  $c(\text{DES}) = 765 \text{ ng/L}$  verwendet.

Die Modellergebnisse ohne Kläranlagenzufluss sind in der Abbildung 29, die Ergebnisse mit allen Quellen, also den Zuflüssen aus Gräben und Bächen und den Kläranlagen, sind in der Abbildung 30 dargestellt. Schlussfolgerungen aus den Modellergebnissen werden im Abschnitt 3.3.3.3 gegeben.

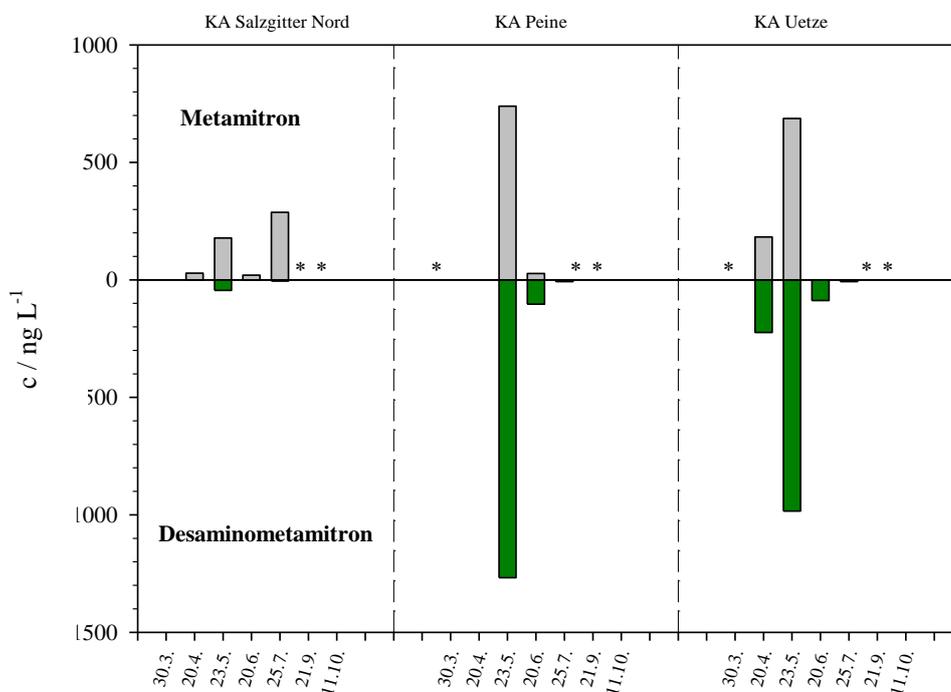


Abbildung 26: Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron in den untersuchten Kläranlagen an allen Kampagnentagen. \* = keine Probenahme an diesem Termin.

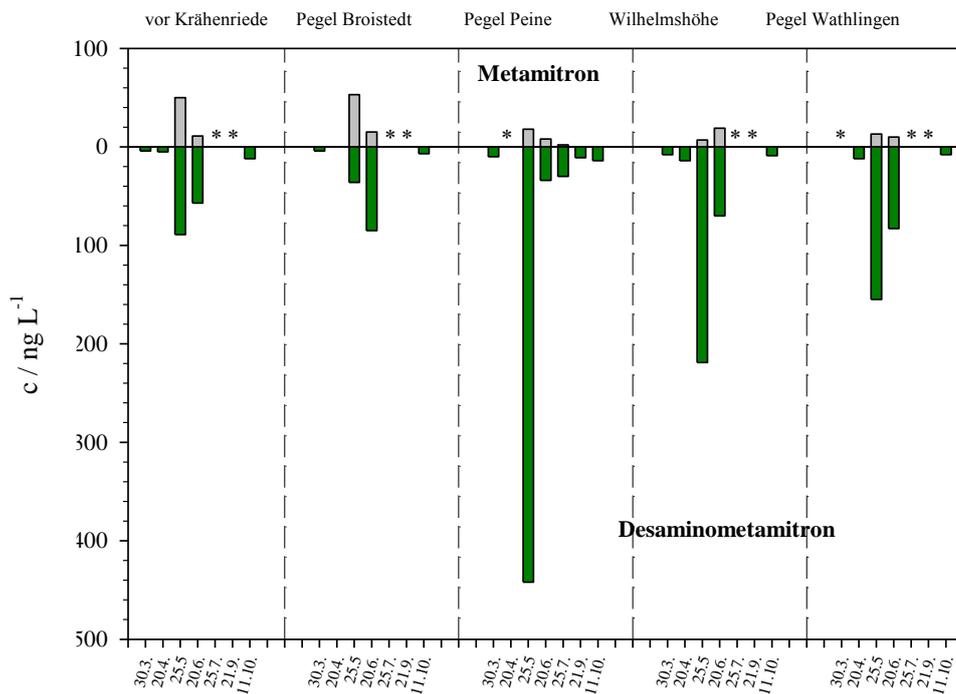


Abbildung 27: Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron in ausgesuchten Messstellen in der Fuhse an allen Kampagnentagen. \* = keine Probenahme an diesem Termin.

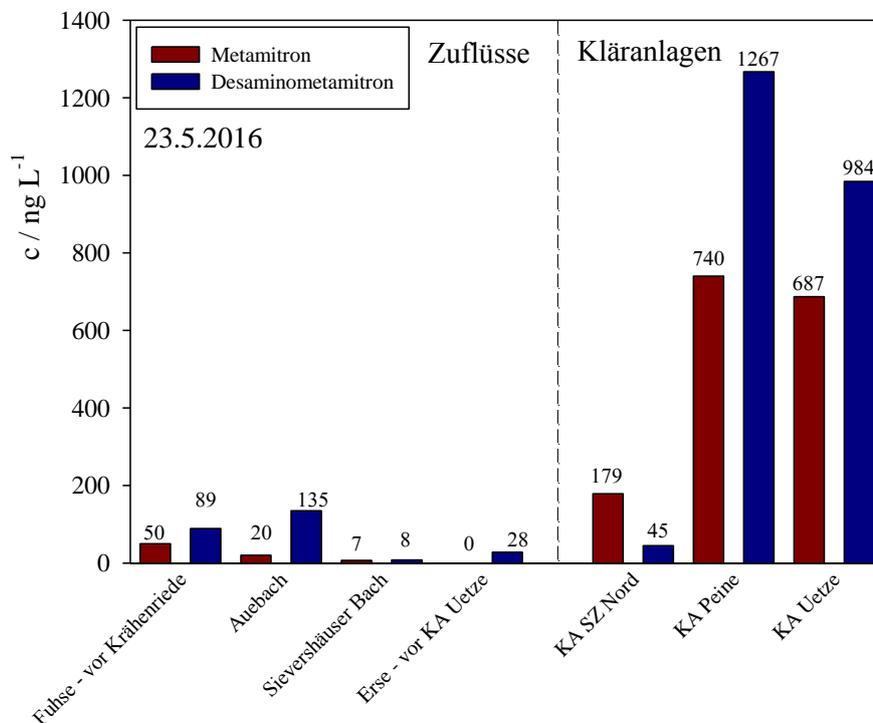


Abbildung 28: Vergleich der Konzentrationen von MET und DES am 23.5.2016 in Abläufen der 3 untersuchten Kläranlagen und in den untersuchten Zuflüssen. Die Konzentrationen in der Erse vor der

KA Uetze wurden aus der Konzentration an der Stelle Schellerten und der Konzentration im Ablauf der KA Uetze über die Verdünnung berechnet (s. Abschnitt 3.1.3).

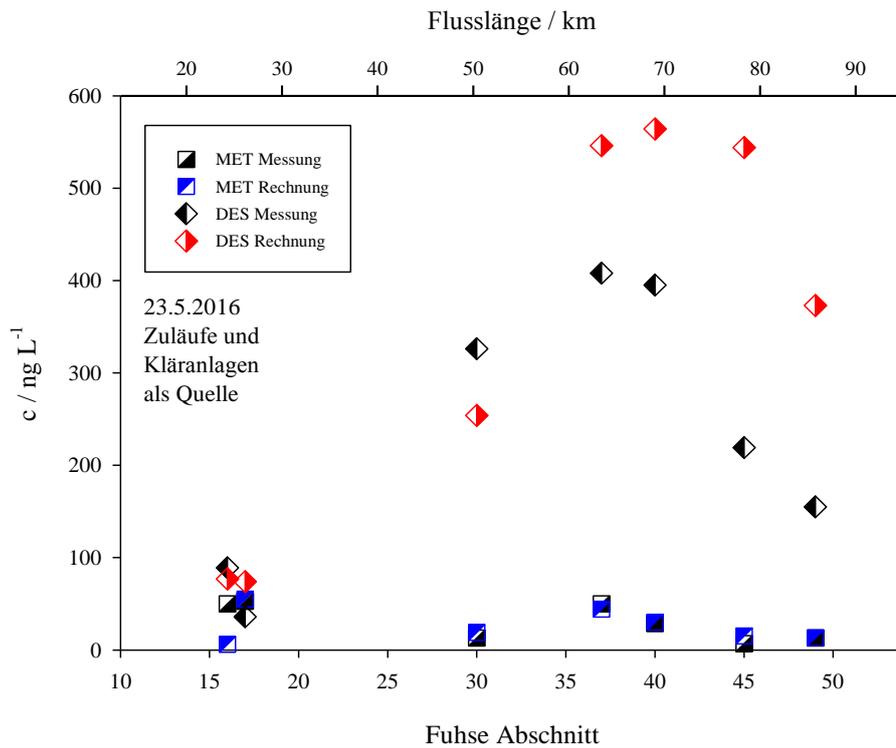


Abbildung 29: Vergleich der gemessenen und berechneten Konzentrationen von MET und DES am 23.5.2016 in der Fuhse unter Berücksichtigung der Zuflüsse und der Kläranlagen als Quelle.

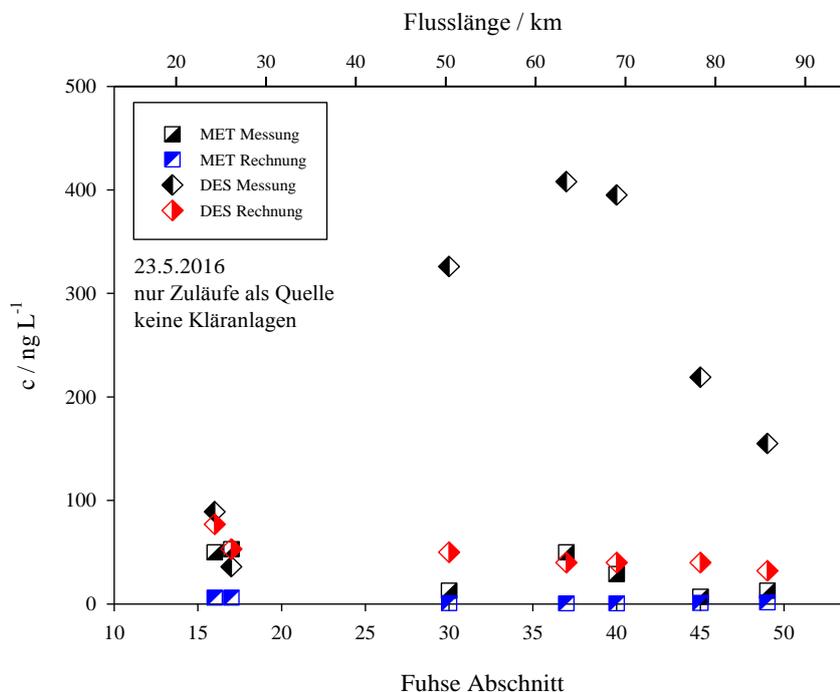


Abbildung 30: Vergleich der gemessenen und berechneten Konzentrationen von MET und DES am 23.5.2016 in der Fuhse nur unter Berücksichtigung der Zuflüsse als Quelle und ohne Kläranlagen.

### 3.3.3.3 Erkannte Quellen und Senken

Aus den erhaltenen Konzentrationen und den Modellergebnissen werden folgende Schlussfolgerungen zu den Quellen und Senken von Metamitron und Desaminometamitron erhalten.

- Metamitron (MET) und Desaminometamitron (DES) wurden an allen Messstellen gefunden. Daraus folgt, dass sowohl diffuse Quellen als auch Punktquellen zur Konzentration beider Verbindungen in der Fuhse beitragen. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Ergebnissen durchgeführter Runoff-Modellierungen an der Fuhse für das Jahr 2013 [43]. In [43] wird beziehend auf Messungen aus dem Jahr 2013 [44] generell für die untersuchten Pflanzenschutzmittel im Gebiet der Fuhse „Einträge durch Runoff aus wissenschaftlicher Sicht mit an Sicherheit angrenzender Wahrscheinlichkeit für diese bestimmten Termine [d.h. 2013] ausgeschlossen ...“.
- DES liegt in den Abläufen in Kläranlagen und in den Zuflüssen z. T. schon in hohen Konzentrationen vor. Diese im Vergleich zu MET teilweise wesentlich höheren Konzentrationen an DES werden durch die photochemische Umwandlung von MET in DES erhalten. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aufgrund der bekannten generellen Abbauprozesse von MET (s. Abschnitt 1.4), den durchgeführten Messungen in der Kläranlage Peine (s. Abschnitt 3.1.1), dem bekannten [14] [15] [16] und auch für dieses Projekt untersuchten schnellen photochemischen Abbau (s. a. Supplement zu diesem Bericht [38]) und letztendlich aus den erhaltenen Ergebnissen aus den Modellierungen (s. Abschnitt 3.3.3).
- Für das Verhalten von MET und DES in der Fuhse, d. h. für einem Zeitraum von maximal einer Woche, können Senken für MET und DES über bakteriellen Abbau oder Hydrolyse (Diskussion im Abschnitt 1.4) und über Adsorption an Schwebstoffen (Diskussion im Abschnitt 2.1) praktisch ausgeschlossen werden. Die Senke für MET ist demnach ausschließlich der photochemische Abbau. DES ist photochemisch stabil [16] und ist demnach im betrachteten Zeitraum in der Fuhse als persistent anzusehen.
- Die Quelle für MET ist mindestens für den 23.5.2016 (siehe Modellergebnisse im Abschnitt 3.3.3.2), wahrscheinlich aber auch gültig für alle anderen Zeiträume, überwiegend über den Zufluss der Kläranlagen gegeben. Nach den Modellergebnissen für den 23.5.2016 tragen diffuse Quellen über die Zuflüsse nur zu einem geringen Anteil von ca. 10 % zur Konzentration von MET (und von DES) in der Fuhse bei. Diese Ergebnisse decken sich mindestens qualitativ mit den Einschätzungen der

Konzentrationen in den Kampagnen 2011 und 2014 (s. Diskussion im Abschnitt 1.2) und dem angegebenen praktisch nicht vorhandenen Runoff [43] für das Jahr 2013 [44].

- Die Kläranlage als Quelle für MET würde in der Konsequenz einen Eintrag über die Entsorgung von MET implizieren. Typische Größenordnungen an MET liegen für die Ausbringung für Zuckerrüben im Bereich von 1 kg/ha in einer Brühe von ca. 300 L/ha. Würden von dieser Spritzbrühe 10 L in die Kläranlage gelangen, entspricht diesem Eintrag eine Masse von 33 g an MET. Würde diese Masse homogen mit einer Konzentration von  $c = 1 \mu\text{g/L}$  in der Wasserphase vorliegen, entspricht dies einem Wasservolumen von  $33000 \text{ m}^3$ . Für eine große Kläranlage mit einem Ablauf von  $Q=0.2 \text{ m}^3/\text{s}$  (d.h. beispielhaft Salzgitter Nord oder Peine) würde diese Konzentration demnach für grob 2 Tage im Ablauf gefunden werden. Diese progressive Schätzung, unter Vernachlässigung aller Abbauprozesse, zeigt jedoch den möglichen Einfluss eines relativ geringen Volumens der verwendeten Spritzmittel auf die Konzentration an MET in der Fuhse.

#### **Fazit: Quellen und Senken von MET und DES in der Fuhse**

Für einen Zeitraum von grob einer Woche im Oberflächengewässer der Fuhse ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Hydrolyse, Adsorption oder ein biologischer Abbau werden für Metamitron und Desaminometamitron als eine bedeutsame Senke ausgeschlossen.
- Desaminometamitron wird als persistent angesehen.
- Die photochemische Umwandlung von Metamitron in Desaminometamitron ist die praktisch einzige Senke für Metamitron.
- Qualitativ tragen sowohl diffuse Quellen (Runoff) als auch Punktquellen (Kläranlagen) zur Konzentration von Metamitron in der Fuhse bei.
- Quantitativ jedoch stellen Kläranlagen die größere Quelle verglichen mit diffusen Quellen dar. Für eine Kampagne am 23.5.2016 wird eine Quellstärke der Kläranlagen für Metamitron und Desaminometamitron im Bereich von 90 % gefunden.
- Nicht überraschend werden die höchsten Konzentrationen und höchsten Quellstärken im Monat Mai gefunden.

## Danksagungen

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das niedersächsische Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz und für die kompetente fachliche Begleitung durch Herrn Dr. Dieter Steffen vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN). Daten zu den Pegeln wurden von Kurt Bültemann (NLWKN Hildesheim), Ulrich Neubauer (NLWKN Verden) und Hans-Joachim Lücke (NLWKN Göttingen) erhalten, die auch unsere Fragen geduldig und kompetent beantwortet haben. Herrn Bernd Heuermann sei gedankt für eine praktische Demonstration der Pegelmessungen am Pegel Eltze. Für Daten zu Mittelwerten der Abläufe einiger Kläranlagen danken wir den kommunalen Betreibern, im Besonderen Cord Strathmann von der Salzgitter Flachstahl GmbH, Thorsten Bremkamp von der Kläranlage Salzgitter-Nord und Robert Keitemeier vom Zentralkläwerk Peine. Herrn Keitemeier sei auch gedankt für die Möglichkeit zusätzlicher Messungen in der Kläranlage Peine. Viele Studierende haben am Projekt aktiv teilgenommen, Ann-Kathrin Amsel, Kai Dettmer, Lennart Gerdes haben Teilthemen des Projektes behandelt und in Ihren Bachelorarbeiten verarbeitet. Weiterhin danken wir den IAESTE Praktikanten Artemiy Nichugovskiy und Bogdan Shumeiko für die Mithilfe in den Sommermonaten 2016.

## Supplement und zusätzliches Material

- Zum Abschlussbericht liegt als Supplement I ein separater Text zu den Untersuchungen des photochemischen Abbaus von Metamitron in realem Fuhsewasser vor („Photochemischer Abbau von Metamitron durch Sonnenlicht am 27.9.2016“) [38].
- Weiterhin liegt als Supplement II eine ausführliche Darstellung des verwendeten Modells zur Berechnung der Konzentrationen von Metamitron und Desaminometamitron in der Fuhse vor („Parameter in der Modellierung des photochemischen Abbaus von Metamitron in der Fuhse“) [40].
- Im Rahmen des Projektes sind 3 Bachelorarbeiten angefertigt worden:
  - Ann-Kathrin Amsel. Zum Konzentrationsverlauf des Herbizids Metamitron und seines Metaboliten Desaminometamitron im Flusssystem der Fuhse analysiert über LC-MS-MS. Bachelorarbeit Leuphana Universität, September 2016 [36].
  - Kai Dettmer. Untersuchung von Eintragspfaden des Herbizids Metamitron und seines Abbauproduktes Desaminometamitron in das Flusssystem Fuhse mittels LC-MS-MS. Bachelorarbeit Leuphana Universität, Oktober 2016 [37].
  - Lennart Gerdes. Photochemischer Abbau von Metamitron in Wasserproben eines Fließgewässers. Bachelorarbeit Leuphana Universität, August 2016 [39].

## 4. Literatur

- [1] E. Abée, D. Altenhofen, U. Dinnbier, P. Neumann, K. Pinz und D. Steffen. *Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer (2. Auflage) Oberirdische Gewässer Band 31*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft und Küstenschutz (NLWKN), Norden, 2002.
- [2] H. Faasch und B. Ouan (Bearbeiter). *Gewässergütebericht Fuhse-Wietze 2003 (NLWK - Schriftenreihe Band 9)*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft und Küstenschutz (Betriebsstelle Süd), Braunschweig, April 2003.
- [3] Anonym. *Bestandsaufnahme zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie Oberflächengewässer - Bearbeitungsgebiet Fuhse/Wietze (Entwurf mit Stand vom 22.11.04)*. Bezirksregierung, Braunschweig, 2004.
- [4] Anonym. *Gewässerentwicklungsplan für die Fuhse. Unveröffentlichtes Manuskript*. Arbeitskreis Fuhse-Renaturierung, Mai 2002.
- [5] Servicezentrum Landentwicklung und Agrarförderung. *LEA Portal zur Landentwicklung und Agrarförderung in Niedersachsen*, Letzter Zugriff: 5.4.2017. <http://sla.niedersachsen.de/landentwicklung/LEA/>.
- [6] A. K. Girbig, T. Minuth, W. Bülow, A. Jankowski, J. Hölscher, S. Bellin, S. Gudat, H. Schültken, D. Steffen, J. Bäche und E. Coring. *Untersuchungen auf ausgewählte Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet der Fuhse - Bestandsaufnahme 2011*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Norden, 2015.
- [7] D. Steffen. *Untersuchungen auf ausgewählte Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet der Fuhse. Einzelwerte einiger monatlicher Proben zwischen April und November 2014. Exceldatei NLWKN\_PSM-Fuhse-Daten\_2014.xls*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), 12.12.2014.
- [8] L. Nitschke und W. Schossler. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 36 (1998) 35–41.
- [9] M. Neumann, R. Schulz, K. Schäfer, W. Müller, W. Mannheller und M. Liess. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research*, 36 (2002) 835–842.
- [10] M. Peschka, J. Müller, T. P. Knepper und P. Seel. *Trends in Pesticide Transport into the River Rhine. Hdb. Env. Chem. Vol. 5, Part L*. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 2006.
- [11] S. Kern, K. Fenner, H. Singer, R. P. Schwarzenbach und J. Hollender. Identification of transformation products of organic contaminants in natural waters by computer-aided

prediction and high-resolution mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 7039–7046.

[12] S. Kern, H. Singer, J. Hollender, R. P. Schwarzenbach und K. Fenner. Assessing exposure to transformation products of soil-applied organic contaminants in surface water: comparison of model predictions and field data. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 2833–2841.

[13] Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN). *Niedersächsische Landesdatenbank für wasserwirtschaftliche Daten*, Letzter Zugriff: 10. 4. 2017. Internetseite: <http://www.wasserdaten.niedersachsen.de/cadenza/>.

[14] W.-U. Palm, M. Millet und C. Zetzsch. Photochemical reactions of met amitron. *Chemosphere*, 35 (1997) 1117–1130.

[15] S. Kouras-Hadef, P. de Sainte-Claire, A. ter Halle, A. Amine-Khodja und C. Richard. The role of triplet state keto-enol tautomerism in the photodeamination of met amitron. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 14397–14406.

[16] W.-U. Palm. Oxygen dependence in the photoreaction of the pesticide met amitron. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 347 (2017) 138–145.

[17] Anonym. *Goltix OF. Wirkstoff Met amitron. PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) 006470-00/00, Stand: 2009-04-29, SVA am: 2009-05-13*. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig, 2009.

[18] European Food Safety Authority (EFSA). Conclusion on the peer review of met amitron, EFSA Scientific Report. , 185 (2008) 1–95.

[19] E. L. Schymanski, H. P. Singer, P. Longree, M. Loos, M. Ruff, M. A. Stravs, C. R. Vidal und J. Hollender. Strategies to Characterize Polar Organic Contamination in Wastewater: Exploring the Capability of High Resolution Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 1811–1818.

[20] T. L. Gilchrist. *Heterocyclenchemie*. VCH, Weinheim, 1995.

[21] J. A. Joule und K. Mills. *Heterocyclic Chemistry (5th ed.)*. Wiley, Chichester, 2014.

[22] T. Eicher und S. Hauptmann. *The Chemistry of Heterocycles (2nd ed.)*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[23] J. S. Mänz, A.-K. Siemers, W.-U. Palm und W. Ruck. *Orientierende Untersuchungen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern - Betrachtung von Sediment- und Wasserphase. Dieser Bericht liegt auch auf den Seiten des NLWKN vor (Veröffentlichungen zum Thema Küstengewässer und Ästuare)*. Leuphana Universität Lüneburg, Lüneburg, November 2010.

- [24] C. Hillebrecht, W.-U. Palm, B. Hensen und D. Steffen. *Konzentrationen, Einträge und Frachten von Stickstoffheterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässer. Dieser Bericht liegt auch auf den Seiten des NLWKN vor (Veröffentlichungen zum Thema Gewässergüte)*. Leuphana Universität Lüneburg, Lüneburg, Februar 2015.
- [25] A. K. Siemers, J. S. Mänz, W.-U. Palm und W. K. L. Ruck. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere*, 122 (2015) 105–114.
- [26] B. Hensen. Untersuchungen zum Abbau- und Adsorptionsverhalten von Stickstoffheterocyclen im Flusssystem der Fuhse mittels LC-MS/MS. Masterarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 3 2014.
- [27] A. K. Siemers, W.-U. Palm, C. Faubel, J. S. Mänz, D. Steffen und W. K. L. Ruck. Sources of nitrogen heterocyclic PAHs (N-HETs) along a riverine course. *Sci. Total Environ.*, 590-591 (2016) 69–79.
- [28] B. Hensen, W.-U. Palm, C. Hillebrecht und D. Steffen. *Konzentration von vasodilatierenden Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern*. Leuphana Universität Lüneburg und Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Lüneburg und Hildesheim, Februar 2015.
- [29] B. Hensen, C. Faubel, W.-U. Palm und D. Steffen. Vasodilatierende Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern. *Wasser und Abfall*, Heft 12 (2015) 34–39.
- [30] B. Hensen, C. Faubel, W.-U. Palm und D. Steffen. *Vasodilatierende Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern*, S. 208–215. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017.
- [31] A. R. Nicolaescu, O. Wiest und P. V. Kamat. Radical-Induced Oxidative Transformation of Quinoline. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 427–433.
- [32] Environmental Protection Agency. *EPI-SUITE, Version 4.11 (November 2012)*. Environmental Protection Agency, Washington, 2012.
- [33] A. Lerman, D. M. Imboden und J. R. Gat (Hrsg.). *Physics and Chemistry of Lakes (2nd Ed.)*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [34] R. S. Pearlman, S. H. Yalkowsky und S. Banerjee. Water Solubilities of Polynuclear Aromatic and Heteroaromatic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13 (1984) 555–562.

- [35] Y. Lu und M. Li. Simultaneous Rapid Determination of the Solubility and Diffusion Coefficients of a Poorly Water-Soluble Drug Based on a Novel UV Imaging System. *J. Pharma. Sci.*, 105 (2016) 131–138.
- [36] A.-K. Amsel. Zum Konzentrationsverlauf des Herbizids Metamitron und seines Metaboliten Desaminometamitron im Flusssystem der Fuhse analysiert über LC-MS-MS. Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 9 2016.
- [37] K. Dettmer. Untersuchung von Eintragspfaden des Herbizids Metamitron und seines Abbauproduktes Desaminometamitron in das Flusssystem Fuhse mittels LC-MS-MS. Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 10 2016.
- [38] W.-U. Palm. *Photochemischer Abbau von Metamitron durch Sonnenlicht am 27.9.2016*. Leuphana Universität, Lüneburg, 2016.
- [39] L. Gerdes. Photochemischer Abbau von Metamitron in Wasserproben eines Fließgewässers. Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg, 8 2016.
- [40] W.-U. Palm. *Parameter in der Modellierung des photochemischen Abbaus von Metamitron in der Fuhse*. Leuphana Universität, Lüneburg, 2016.
- [41] R. Keitemeier. *Persönliche Mitteilung per E-Mail vom 20.7.2016*. Abwassermeister, Stadtentwässerung Peine. Woltorfer Strasse 64, D-31224 Peine.
- [42] C. Strathmann. *Persönliche Mitteilung vom 19.1.2015*. Leiter TZW, Wasserversorgung und Abwasseranlagen der Salzgitter Flachstahl GmbH. Eisenhüttenstraße 99, 38239 Salzgitter.
- [43] M. Bock, H. Dietrich, T. Kawohl, L. Landschreiber, S. Wendland und J. Böhner. *Runoffmodellierung an der Fuhse. Interner Abschlussbericht an den NLWKN*. Lehrstuhl (W3) Physische Geographie - Universität Hamburg. CEN Center for Earth System Research and Sustainability Institut für Geographie - Abteilung Physische Geographie, Hamburg, ohne Jahr [2016?].
- [44] D. Steffen. *Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sog. Metaboliten-Liste*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim, Dezember 2014.
- [45] K. Bültemann. *Persönliche Mitteilungen zu Daten (Geschwindigkeiten, Volumenströme, Breiten, Tiefen) am Pegel Eltze (Erse)*. Oberirdische Gewässer / Flußgebietsmanagement. NLWKN - Betriebsstelle Hannover-Hildesheim. An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim, 2016 und 2017.

- [46] H.-J. Lücke. *Persönliche Mitteilungen zu Daten (Geschwindigkeiten, Volumenströme, Breiten, Tiefen) des Hilfspegels Heerte und der Pegel Broistedt und Peine (Fuhse)*. Oberirdische Gewässer - Menge. NLWKN – Betriebsstelle Süd - Göttingen, Alva-Myrdal-Weg 2, 37085 Göttingen, 2016 und 2017.
- [47] U. Neubauer. *Persönliche Mitteilungen zu Daten (Geschwindigkeiten, Volumenströme, Breiten, Tiefen) des Pegels Wathlingen (Fuhse)*. NLWKN - Betriebsstelle Verden. Bgm. - Münchmeyer - Str. 6, 27283 Verden, 2016 und 2017.
- [48] E. Bellack, D. Steffen, L. Knölke, U. Steinhoff und Wilfried Haun (Bearbeiter). *Die Beseitigung kommunaler Abwässer in Niedersachsen - Lagebericht 2015*. Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, Hannover, 2015.

## 5. Anhang

### 5.1 Konzentrationen der organischen Komponenten

Tabelle 16: Exemplarische Darstellung der Schritte für die Berechnung der Konzentrationen in der Kampagne vom 30.3.2016 (analog wurden Messergebnisse aus allen anderen Kampagnen behandelt). (A) = Gemessene Konzentrationen in der LC-MSMS in  $\mu\text{g/L}$  (B) = Konzentrationen mit Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze (BG) und der Blindwerte in  $\mu\text{g/L}$  (C) = Konzentrationen unter Berücksichtigung des Anreicherungs-faktors in  $\text{ng/L}$  (D) = Endgültige Konzentration durch Berücksichtigung der Wiederfindung in  $\text{ng/L}$ .

Probenahme: 30.3.2016																
Kampagne Fuhse			Gemessene Konzentrationen aus der LC-MSMS in $\mu\text{g L}^{-1}$													
(A) Gemessene Konzentrationen aus der LC-MSMS in $\mu\text{g L}^{-1}$			Blind 1	Blind 2	1	2a	2b	3	5a	6	9	10	11			
Bestimmungsgrenze in $\mu\text{g/L} \Rightarrow$ BG					VK	KA SZ	KA SZ	PB	GH	PP	OE	DH	WH			
Metamitron			2.6	0.0	0.0	1.0	0.8	0.5	1.5	0.0	0.8	0.6	0.5	0.6		
Desaminometamitron			3.0	0.0	0.0	3.3	1.9	1.2	3.9	2.1	8.7	6.9	6.4	6.7		
Chloridazon			3.5	0.0	0.0	3.0	0.7	0.5	2.7	5.7	3.9	3.4	3.1	3.4		
Chinolin			4.7	0.2	0.1	6.6	0.8	0.6	6.2	1.1	4.5	3.8	5.0	9.2		
2-Methylchinolin			1.6	0.2	0.2	6.1	17.5	19.3	20.5	1.0	16.2	14.0	15.1	19.7		
4-Chinolinon			3.9	0.1	0.0	12.4	10.4	0.7	11.2	9.9	12.9	13.0	14.6	13.9		
Acridin			2.7	0.1	0.1	2.5	10.6	9.3	11.9	0.3	13.8	14.0	14.5	13.5		
Carbamazepin			2.8	2.7	3.6	1.6	195.0	194.7	210.6	0.0	227.9	223.2	216.1	195.6		
Probenvolumen		in mL	536.2	553.9	501	99.6	87.4	532.7	538.4	507.9	513.7	515.1	509.4			
Extraktionsvolumen		in mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
Anreicherungs-faktor			1072.4	1107.8	1002	199.2	174.8	1065.4	1076.8	1015.8	1027.4	1030.2	1018.8			
(B) Berücksichtigung BG und Blindwert $\mu\text{g L}^{-1}$			BG	BG in Fuhse	Mittel Blind	Um BG und Blindwert korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in $\mu\text{g L}^{-1}$										
						1	2a	2b	3	5a	6	9	10	11		
						VK	KA SZ	KA SZ	PB	GH	PP	OE	DH	WH		
Metamitron			2.6	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
Desaminometamitron			3.0	3.0	0.0	3.3	0.0	0.0	3.9	0.0	8.7	6.9	6.4	6.7		
Chloridazon			3.5	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.7	3.9	0.0	0.0	0.0		
Chinolin			4.7	4.7	0.2	6.5	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	4.8	9.0		
2-Methylchinolin			1.6	1.6	0.2	6.1	17.5	19.3	20.5	0.0	16.2	14.0	15.1	19.7		
4-Chinolinon			3.9	3.9	0.0	12.2	10.3	0.0	11.1	9.7	12.7	12.8	14.4	13.7		
Acridin			2.7	2.7	0.1	0.0	10.4	9.2	11.8	0.0	13.7	13.9	14.4	13.4		
Carbamazepin			2.8	9.4	3.1	0.0	191.8	191.6	207.5	0.0	224.8	220.1	213.0	192.5		
(C) Berücksichtigung des Anreicherungs-faktors $\text{ng L}^{-1}$			Um Anreicherungs-faktor korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in $\text{ng L}^{-1}$													
						1	2a	2b	3	5a	6	9	10	11		
						VK	KA SZ	KA SZ	PB	GH	PP	OE	DH	WH		
Metamitron						0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
Desaminometamitron						3.2	0.0	0.0	3.7	0.0	8.6	6.7	6.2	6.6		
Chloridazon						0.0	0.0	0.0	0.0	5.3	3.9	0.0	0.0	0.0		
Chinolin						6.5	0.0	0.0	5.6	0.0	0.0	0.0	4.7	8.9		
2-Methylchinolin						6.1	87.8	110.5	19.2	0.0	15.9	13.6	14.6	19.3		
4-Chinolinon						12.2	51.5	0.0	10.4	9.0	12.5	12.5	14.0	13.5		
Acridin						0.0	52.4	52.5	11.1	0.0	13.5	13.6	13.9	13.1		
Carbamazepin						0.0	963.1	1096.2	194.8	0.0	221.3	214.3	206.8	188.9		
(D) Verbindung			Berücksichtigung der Wiederfindung				Um Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in $\text{ng L}^{-1}$									
			Wiederfindung vom 12.4.2016				1	2a	2b	3	5a	6	9	10	11	
			WF Fluss in %	Faktor WF Fluss	WF KA in %	Faktor WF KA	VK	KA SZ	KA SZ	PB	GH	PP	OE	DH	WH	
Metamitron			84.0	1.19	76.0	1.32	0	0	0	0	0	0	0	0		
Desaminometamitron			85.0	1.18	83.0	1.20	4	0	0	4	0	10	8	7		
Chloridazon			92.0	1.09	99.0	1.01	0	0	0	0	6	4	0	0		
Chinolin			99.0	1.01	107.0	0.93	7	0	0	6	0	0	0	5		
2-Methylchinolin			101.0	0.99	102.0	0.95	6	83	105	19	0	16	14	14		
4-Chinolinon			98.0	0.99	114.0	0.85	12	44	0	10	9	12	12	14		
Acridin			96.0	1.04	99.0	1.01	0	53	53	12	0	14	14	15		
Carbamazepin			95.0	1.05	98.0	1.02	0	983	1119	205	0	233	226	218		

Tabelle 17: Konzentrationen in der Kampagne vom 20.4.2016. Für den Standort Pegel Peine (PP) wurden unerklärlich, aber in drei unabhängig voneinander genommenen Proben konsistent hohe Konzentrationen an Metamitron und Desaminometamitron gefunden. Eine Kontamination im Labor wurde aufgrund der unterschiedlichen Proben und den übereinstimmenden Ergebnissen ausgeschlossen.

Probenahme: 20.4.2016															
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>														
	1	2	3	5	6 (I)	6 (II)	6 (III)	7	8	9	10	11	12	13	14
	VK	KA SZ	PB	AB	PP	PP	PP	KAP	SB	OE	DH	WH	KA U	SH	PW
Metamitron	0	29	0	0	186	208	213	0	0	0	0	0	182	37	0
Desaminometamitron	5	0	0	25	137	169	164	0	0	9	9	14	224	9	12
Chloridazon	4	0	4	9	5	6	9	0	0	4	0	0	0	4	0
Chinolin	0	0	0	0	6	8	8	0	0	6	9	7	0	13	10
2-Methylchinolin	23	150	35	9	30	28	31	83	10	24	30	24	59	12	16
4-Chinolinon	8	0	0	37	12	15	17	30	9	11	11	9	40	27	15
Acridin	4	42	13	0	21	25	26	65	0	18	18	20	59	18	15
Carbamazepin	0	1084	257	4	308	369	399	1183	3	271	266	241	1768	71	158

Tabelle 18: Konzentrationen der Kampagne vom 23.5.2016.

Probenahme: 23.5.2016																	
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>																
	1	2	3	5	6 (I)	6 (II)	7	8	9 (I)	9 (II)	10 (I)	10 (II)	11	12	13 (I)	13 (II)	14
	VK	KA SZ	PB	AB	PP	PP	KAP	SB	OE	OE	DH	DH	WH	KA U	SH	SH	PW
Metamitron	50	179	53	20	13	18	740	7	50	56	29	28	7	687	14	27	13
Desaminometamitron	89	45	36	135	326	442	1267	8	408	466	395	466	219	984	53	87	155
Chloridazon	7	0	4	18	8	9	0	0	8	7	8	8	8	23	3	0	7
Chinolin	18	0	26	0	13	12	0	0	10	9	14	13	12	0	17	17	14
2-Methylchinolin	11	117	37	18	26	26	125	8	30	28	29	26	25	66	0	10	19
4-Chinolinon	141	0	13	15	22	24	29	7	15	14	8	8	13	0	12	15	12
Acridin	6	115	93	0	27	28	163	0	51	45	27	27	34	80	20	22	25
Carbamazepin	0	1150	225	14	442	438	1359	0	445	409	395	373	357	1578	95	97	241

Tabelle 19: Konzentrationen der Kampagne vom 20.6.2016.

Probenahme: 20.6.2016														
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>													
	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	VK	KA SZ	PB	AB	PP	KAP	SB	OE	DH	WH	KA U	SH	PW	
Metamitron	11	20	15	135	8	27	7	12	18	19	0	9	10	
Desaminometamitron	57	0	85	270	34	103	43	80	74	70	88	70	83	
Chloridazon	8	0	24	31	7	0	12	18	14	16	0	12	13	
Chinolin	0	0	0	0	0	0	0	7	9	7	0	54	27	
2-Methylchinolin	3	66	13	5	13	42	7	13	12	11	40	0	83	
4-Chinolinon	9	0	8	6	6	33	8	8	8	7	0	18	15	
Acridin	2	34	39	0	27	67	0	42	45	45	28	18	17	
Carbamazepin	0	680	233	0	172	679	34	221	146	177	1153	125	118	

Tabelle 20: Konzentrationen der Kampagne vom 25.7.2016.

Probenahme: 25.7.2016								
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>							
	2	5	6	7 (I)	7 (II)	7 (III)	8	12
	KA SZ	AB	PP	KAP	KAP	KAP	SB	KA U
				nach Bio	nach Absetz	nach Teich		
Metamitron	288	64	2	67	57	0	0	0
Desaminometamitron	5	151	30	0	7	7	11	7
Chloridazon	239	22	10	0	0	0	2	0
Chinolin	0	0	12	0	0	0	0	0
2-Methylchinolin	70	8	20	110	93	95	0	65
4-Chinolinon	0	14	10	0	0	42	5	0
Acridin	30	0	13	0	29	52	0	28
Carbamazepin	1023	11	251	1211	1056	1050	81	1512

Tabelle 21: Konzentrationen der Kampagne vom 21.9.2016.

<b>Probenahme: 21.9.2016</b>				
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>			
	6 (I)	6 (II)	8a (I)	8a (II)
	PP	PP	KF	KF
Metamitron	0	0	0	0
Desaminometamitron	12	10	0	0
Chloridazon	6	5	0	0
Chinolin	13	20	9	8
2-Methylchinolin	33	32	13	11
4-Chinolinon	11	11	20	20
Acridin	35	32	44	44
Carbamazepin	489	512	1499	1476

Tabelle 22: Konzentrationen der Kampagne vom 11.10.2016.

<b>Probenahme: 11.10.2016</b>						
Verbindung	Um BG, Blind, Anreicherung und Wiederfindung korrigierte Konzentrationen aus der LC-MSMS in ng L <sup>-1</sup>					
	1	3	6	9	11	14
	VK	PB	PP	OE	WH	PW
Metamitron	0	0	0	0	0	0
Desaminometamitron	12	7	14	10	9	8
Chloridazon	5	4	7	5	5	4
Chinolin	9	9	7	8	7	10
2-Methylchinolin	4	31	20	27	23	24
4-Chinolinon	9	10	14	15	12	25
Acridin	0	21	27	27	26	25
Carbamazepin	0	365	413	454	420	305

## 5.2 Vorort-Parameter, Schwebstoffkonzentrationen und Konzentrationen der anorganischen Komponenten

Tabelle 23: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 30.3.2016.

30.03.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
1	VK	10:57	7.6	8.1	994	10.8	4.8	48	127	14	154	54
2	KA SZ	11:54	11.6	7.6	1220	9.9	10	52	167	28	181	2.2
3	PB	10:25	8.1	7.7	1134	9.7	5.9	54	145	17	175	3.0
5a	GH	12:34	8.3	8.6	1030	14.6	5.6	59	109	33	142	16
6	PP	13:30	8.6	8.1	1290	11.4	6.4	60	156	17	199	2.6
9	OE	13:55	9.2	8.6	1203	11.4	6.8	54	144	16	195	3.9
10	DH	14:25	9.2	8.4	1071	13.1	7.4	45	126	18	180	2.5
11	WH	15:45	8.8	8.4	1048	13.2	7.8	45	127	19	181	4.1

Tabelle 24: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 20.4.2016.

20.04.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
1	VK	11:05	9.0	8.1	1496	13.1	4.1	75	200	15	228	1.1
2	KA SZ	10:20	13.7	7.3	1268	7.6	12	63	170	30	181	1.1
3	PB	10:45	10.0	8.3	1474	12.9	5.9	72	195	19	224	0.6
5	AB	12:00	9.1	8.5	1708	17.5	7.0	78	250	7.1	276	4.7
6	PP	12:30	10.7	8.2	1346	11.9	6.7	69	169	15	219	1.5
7	KA P	12:56	12.9	7.6	1077	9.2	10	53	150	18	170	1.1
8	SB	12:18	11.9	7.7	698	8.6	13	38	67	14	138	3.2
9	OE	12:05	11.2	7.9	1205	11.1	6.5	63	146	12	205	2.0
10	DH	11:15	11.1	8.3	1177	11.8	6.8	61	142	12	204	1.9
11	WH	10:20	10.4	8.2	1109	11.3	7.1	58	135	14	198	3.8
12	KA U	10:55	12.8	7.1	1088	7.3	13	51	192	4.6	128	5.2
13	SH	10:40	10.2	8.1	1301	10.4	6.8	50	183	14	258	2.6
14	WT	09:55	10.8	7.9	1090	10.0	7.1	53	133	12	213	6.6

Tabelle 25: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 23.5.2016.

23.05.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
1	VK	10:45	16.6	7.7	985	9.4	16	53	130	11	145	15
2	KA SZ	10:10	17.1	7.5	1233	6.7	11	60	167	19	192	< 1
3	PB	10:30	17.2	7.8	1146	10.8	12	60	158	13	176	3.3
5	AB	11:30	17.5	7.7	1368	10.8	10	79	260	<0.1	214	113
6	PP	11:55	18.8	8.1	1376	11.8	7.9	68	179	13	222	4.5
7	KA P	12:17	19.1	6.7	1158	4.7	11	44	176	55	163	1.0
8	SB	11:20	16.6	6.9	713	5.8	15	47	64	8.1	139	6.0
9	OE	11:45	19.0	7.7	1247	8.1	7.2	61	163	17	209	3.4
10	DH	10:55	18.3	7.7	1215	8.5	8	59	152	16	208	1.2
11	WH	09:53	18.5	7.8	1161	7.4	7.8	54	146	16	202	6.4
12	KA U	10:30	17.2	6.9	1053	6.1	15	53	155	10	136	5.1
13	SH	10:10	16.9	7.2	1347	7.4	7.6	44	196	8.1	283	3.4
14	WT	09:35	17.3	7.7	1161	8.0	7.5	53	149	13	228	4.9

Tabelle 26: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 20.6.2016.

20.06.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
1	VK	10:48	14.1	7.7	1416	10.4	4.6	76	182	11	207	5.0
2	KA SZ	10:15	17.6	7.5	1146	6.9	9.7	65	142	18	146	2.7
3	PB	10:33	15.6	7.8	1368	11.3	5.5	73	175	13	198	3.4
5	AB	11:19	14.1	7.7	1264	5.5	12	87	132	10	159	11
6	PP	12:09	16.5	8.1	1130	9.6	6	67	127	13	159	4.3
7	KA P	12:30	19.6	6.7	896	6.2	8.5	47	122	20	116	2.1
8	SB	12:20	15.9	6.9	728	6.4	18	55	73	2.5	97	288
9	OE	11:45	17.1	7.7	847	10.6	6	54	87	12	123	3.1
10	DH	11:25	17.1	7.7	864	12.6	6.6	53	93	10	131	2.9
11	WH	11:00	16.7	7.8	971	11.8	7.1	56	102	13	142	4.2
12	KA U	10:45	18.8	6.9	1021	7.4	17	52	156	3.6	123	8.1
13	SH	10:30	16.7	7.2	1169	11.2	7.3	44	153	10	225	6.8
14	WT	09:45	16.5	7.7	1039	12.1	6.7	52	123	12	179	6.5

Tabelle 27: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 25.7.2016. KA P (Peine) 7a: nach der biologischen Reinigung, KA P (Peine) 7b: nach dem Absetzbecken, KA P (Peine) 7c: Ablauf Schönungsteich

25.07.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
2	KA SZ	10:25	20.2	7.2	1198	6.6	9.7	10	149	18	162	1.1
5	AB	10:56	19.8	7.7	1488	3.2	12	9.4	177	3.2	219	8.6
6	PP	11:25	21.7	7.5	859	5.7	6	7.3	84	10	116	1.1
7a	KA P	11:58	20.6	6.6	960	0.2	8.5	11	132	4.4	113	3112
7b	KA P	12:10	20.9	6.7	845	3.1	8.5	7.5	115	19	104	2.4
7c	KA P	12:20	22.9	6.8	870	4.8	8.5	8.5	113	17	110	1.4
8	SB	13:15	18.8	6.4	775	4.3	18	12	73	6.2	126	17
12	KA U	13:40	21.7	6.9	1040	5.4	17	12	144	10	134	4.9

Tabelle 28: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 21.9.2016.

21.09.2016													
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff	
			°C		µS cm <sup>-1</sup>								mg L <sup>-1</sup>
6	PP (I)	13:38	15.7	8.0	1187	9.0	6.6	63	134	13	168	4.7	
	PP (II)	2. Probe zur Kontrolle Anionenanalytik + Schwebstoff								135	13	170	3.7
	PP (III)	3. Probe Schwebstoff											5.3
	PP (IV)	4. Probe Schwebstoff											6.7
8a	KF (I)	13:10	18.6	7.6	1343	6.8	8.5	35	232	5.7	183	33	
	KF (II)	2. Probe zur Kontrolle Anionenanalytik + Schwebstoff								231	5.7	183	8.1

Tabelle 29: Zeiten der Probenahmen, Vor-Ort Parameter, DOC, DIC, Anionenkonzentrationen und Schwebstoffkonzentrationen der Kampagne vom 11.10.2016.

11.10.2016												
Nr.	Stelle	Zeit	T	pH	LF	c(O <sub>2</sub> )	DOC	DIC	c(Cl <sup>-</sup> )	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Schwebstoff
			°C		µS cm <sup>-1</sup>							
1	VK	10:16	9.3	8.0	1463	13.9	4.6	72	196	12	197	2.7
3	PB	10:43	11.5	7.9	1436	13.5	6.2	68	193	16	196	3.3
6	PP	11:30	10.5	8.3	1321	14.3	6.5	66	165	14	189	4.6
9	OE	12:07	11.0	7.8	1142	12.3	6.1	58	137	16	176	5.2
11	WH	13:35	10.4	8.3	1069	16.0	6.1	54	130	17	170	6.9
14	WT	14:12	10.7	8.1	1208	16.3	5.7	51	153	15	223	1.3

### 5.3 Volumenströme an den Pegeln in der Fuhse

Tabelle 30: An den Kampagentagen 2016 gemessene Volumenströme an den Pegeln in der Fuhse und Erse [45] [46] [47] und aus Korrelationen (Zeitraum 2010 – 2015 [13] [40] [45]) mit dem Pegel Peine erhaltene Schätzungen und deren Übereinstimmung in % mit den Messdaten.

Hilfspegel Heerte (Fuhse)							
Volumenstrom m <sup>3</sup> /s				Lineare Korrelationen Volumenströme 2010 - 2015			
Datum	Messdaten	Schätzung		bis Q(max, Peine) = 2 m <sup>3</sup> /s			
30.03.2016		0.25		Heerte vs. Peine (x)			
20.04.2016		0.12		Achsenabschnitt ± σ =	-0.058	±	0.022
23.05.2016		0.08		Steigung ± σ =	0.193	±	0.023
08.06.2016		0.12		N =	35		
20.06.2016		0.13		r <sup>2</sup> =	0.6771		
25.07.2016		0.08					
21.09.2016		0.04					
11.10.2016		0.07					
Pegel Broistedt (Fuhse)							
Volumenstrom m <sup>3</sup> /s				Lineare Korrelationen Volumenströme 2010 - 2015			
Datum	Messdaten	Schätzung	%	bis Q(max, Peine) = 2 m <sup>3</sup> /s			
30.03.2016	1.13	0.98	87	Broistedt vs. Peine (x)			
20.04.2016	0.627	0.60	95	Achsenabschnitt ± σ =	0.101	±	0.010
23.05.2016	0.577	0.50	86	Steigung ± σ =	0.552	±	0.009
08.06.2016	0.524	0.62	118	N =	1835		
20.06.2016	0.48	0.63	131	r <sup>2</sup> =	0.6488		
25.07.2016	0.428	0.49	115				
21.09.2016	0.355	0.38	106				
11.10.2016	0.449	0.45	101				
Pegel Peine (Fuhse)							
Volumenstrom m <sup>3</sup> /s				Lineare Korrelationen Volumenströme 2010 - 2015			
Datum	Messdaten	Schätzung		Peine vs. Peine (x)			
30.03.2016	1.59			Achsenabschnitt =			
20.04.2016	0.897				0.0000		
23.05.2016	0.721			Steigung =	1.0000		
08.06.2016	0.938			N =	1835		
20.06.2016	0.953						
25.07.2016	0.706						
21.09.2016	0.498						
11.10.2016	0.637						
Pegel Wathlingen (Fuhse)							
Volumenstrom m <sup>3</sup> /s				Lineare Korrelationen Volumenströme 2010 - 2015			
Datum	Messdaten	Schätzung	%	bis Q(max, Peine) = 2 m <sup>3</sup> /s			
30.03.2016	4.47	4.86	109	Wathlingen vs. Peine (x)			
20.04.2016	3.2	2.65	83	Achsenabschnitt ± σ =	-0.201	±	0.057
23.05.2016	1.82	2.09	115	Steigung ± σ =	3.183	±	0.054
08.06.2016	2.63	2.79	106	N =	1835		
20.06.2016	2.58	2.83	110	r <sup>2</sup> =	0.6570		
25.07.2016	1.87	2.05	109				
21.09.2016	1.25	1.38	111				
11.10.2016	1.35	1.83	135				
Pegel Eltze (Erse)							
Volumenstrom m <sup>3</sup> /s				Lineare Korrelationen Volumenströme 2010 - 2015			
Datum	Messdaten	Schätzung	%	für Q(max, Peine) = 2 m <sup>3</sup> /s			
30.03.2016	0.81	0.90	111	Eltze vs. Peine (x)			
20.04.2016	0.64	0.52	81	Achsenabschnitt ± σ =	0.032	±	0.011
23.05.2016	0.71	0.42	60	Steigung ± σ =	0.544	±	0.010
08.06.2016	0.55	0.54	99	N =	1835		
20.06.2016	0.67	0.55	82	r <sup>2</sup> =	0.6064		
25.07.2016		0.42					
21.09.2016		0.30					
11.10.2016		0.38					

## 5.4 Volumenströme der Kläranlagen

In der Tabelle 31 sind verfügbare Jahresmittelwerte zu den Kläranlagen im Gebiet der Fuhse dargestellt. Neben den Jahresmittelwerten wurden für Modellrechnungen für die beiden größten kommunalen Kläranlagen Salzgitter Nord und Peine Tagesmittelwerte verwendet.

Einige Kläranlagen sind nicht mehr im Betrieb, spielen in der Fuhse keine Rolle oder für die Kläranlagen waren keine Daten vorhanden. Diese Kläranlagen sind aber der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Tabelle 31: Volumenströme der Kläranlagen in die Fuhse. Abschnitt Fuhse = Nummer des im Modell [40] verwendeten Fuhseabschnitts. Vorfluter = Name des Vorfluters. Q(Mittel) = Volumenstrom des Jahresmittelwerts in m<sup>3</sup>/s für das Jahr 2013[48]. L = Ungefähre Entfernung des Ablaufs der Kläranlage in m bis zum Zulauf in die Fuhse. Zulauf / Lage = Lage des Zulaufs in die Fuhse (rechts/links in Fließrichtung). Vorhandene Daten und Mittelwerte = Zeitraum der vorhandenen Daten und Art des Mittelwerts (Tagesmittel oder Monatsmittel). n.a. = in [48] nicht angegeben

Abschnitt Fuhse	Name Vorfluter in Fuhse		Q(Mittel) Jahr 2013 m <sup>3</sup> /s	L Zulauf in Fuhse / m	Zulauf / Lage zur Fuhse	vorhandene Daten	Mittelwerte	
							Tag	Mon
16	Salzgitter Nord	Krähenriede	0.200	565	rechts	1/2011 - 12/2016	X	
18	Lengede	Fuhse	0.034	0	links	1/2014 - 11/2016		X
21	Groß Lafferde	Groß Lafferder Riete	0.013	1200	rechts	1/2014 - 12/2016		X
22	Söhle (Steinbrück)	NNN	0.021	200	links	1/2013 - 12/2015		X
25	Gadenstedt	Fuhse	0.005	0	rechts	1/2014 - 12/2016		X
26	Adenstedt	Beeke	0.006	5600	links	1/2014 - 12/2016		X
28	Münstedt	Woystgraben -> Pisserbach	0.013	7900	rechts	1/2014 - 12/2016		X
30	Peine	Fuhse	0.212	0	links	1/2011 - 11/2016	X	
	Schmedenstedt	nicht mehr in Betrieb						
35	Sievershausen	NNN -> Katje-Fuhse	0.006	2800	links			
36	Sievershausen	NNN -> Katje-Fuhse ->Sieverhäuser Bach		4100	links			
37	Abbensen	Kanalgraben	0.007	2900	rechts	1/2013 - 12/2015		X
38	Edemissen	Schwarzwasser	0.020	8800	rechts	1/2013 - 12/2015		X
39	Katensen	Katenser Graben -> Kanalgraben Dollbergen	0.0007	3600	links			
39	Dollbergen	Kanalgraben Dollbergen	0.010	3600	links	1/2013 - 12/2015		X
41	Plockhorst	Plockhorster-Eltzer Graben	n.a.	2200	rechts	1/2013 - 12/2015		X
46	KA-Zuflüsse Erse	Erse			rechts			
	SZ Flachstahl	Aue (Qelle) -> Erse	0.425	50555		1/2010 - 12/2015	X	
	Wahle	Aue (rechts) -> Erse	0.033	35595				
	(Wense)	NNN -> Aue (links) -> Erse	n.a.	23778				
	Alvesse	Alvesser Bach -> Erse (links)	n.a.	18222		1/2013 - 12/2015		X
	Uetze	Erse (links)	0.018	4202		1/2013 - 12/2015		X
49	Wathlingen	Wathlinger Poldergraben	0.025	1300	links			
	Hänigsen	Thöse -> Aue -> Fuhsekanal -> Aller	0.012	Ohne Einfluss auf die Fuhse		1/2013 - 12/2015		X