

**Supplement zum
Endbericht**

Konzentrationen und Umweltverhalten von Produkten bedeutsamer Pharmazeutika und von Coffein in der Wietze

Wolf-Ulrich Palm[†], Mario Schaffer[‡], Klaus Kümmerer[†]

[†] Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Nachhaltige Chemie
Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

[‡] NLWKN – Betriebsstelle Hannover-Hildesheim, Aufgabenbereich: Oberirdische Gewässer
An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim

Version vom 1. Januar 2022

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

Anschrift: Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

Tel.: 04131-677 2874 / 2893

Fax: 04131-677 2822 / 2848

E-Mail: palm@uni.leuphana.de
klaus.kuemmerer@leuphana.de

Laufzeit: 1.7.2019 - 30.06.2021

1	Karten zur Messregion Wietze und spezieller Messkampagnen	3
2	Untersuchte Substanzen mit grundlegenden Eigenschaften	6
2.1	Herkunft und Reinheit der verwendeten Zielsubstanzen	14
2.2	Gründe für Abweichungen der geplanten Substanzen in Realproben.....	15
2.3	Änderungen zu einigen Verbindungen ab 1. 7. 2020.....	17
3	Analytik.....	18
3.1	Zusammenfassung der Probenahme und des SPE-Verfahrens	18
3.2	Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungen	23
3.3	LC-MS/MS Parameter und Chromatogramme	25
4	pKs-Messung von 4-Hydroxyantipyrin.....	32
5	Daten zur Sonnenkampagne am 28.6.2021	33
5.1	Messstellen und Konzentrationen	33
5.2	Pegeldaten, Daten zur Wietze	33
5.3	Meteorologische Daten am 28.6.2021.....	35
5.4	Globalstrahlung	36
5.5	Ergebnisse und Diskussion.....	37
5.5.1	Konzentrationsänderungen.....	37
5.5.2	Beurteilung der gefundenen Konzentrationsverläufe.....	37
6	Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse	42

1 Karten zur Messregion Wietze und spezieller Messkampagnen

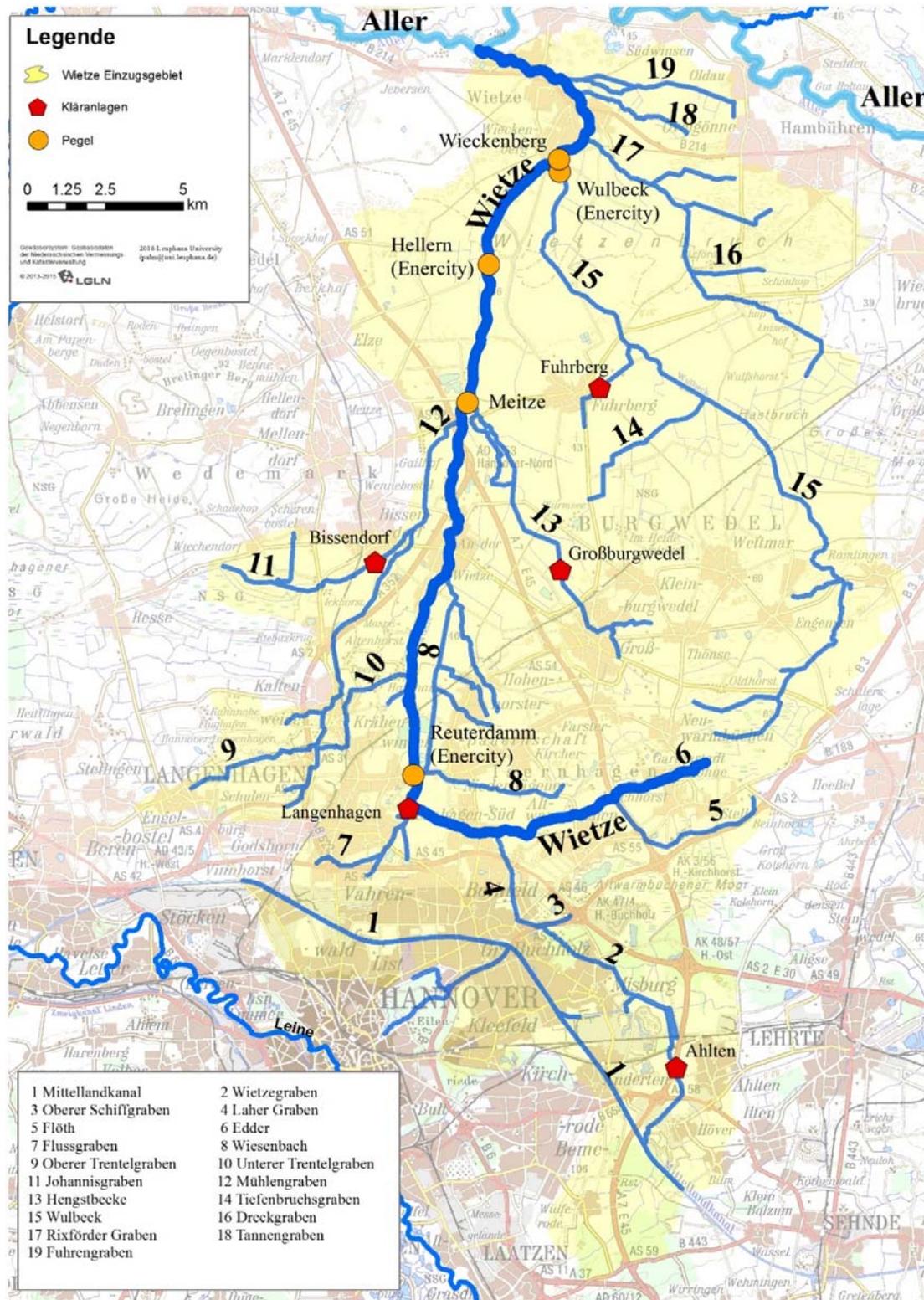


Abbildung 1: Einzugsgebiet der Wietze mit den wichtigsten Zuflüssen, Pegeln und Kläranlagen.

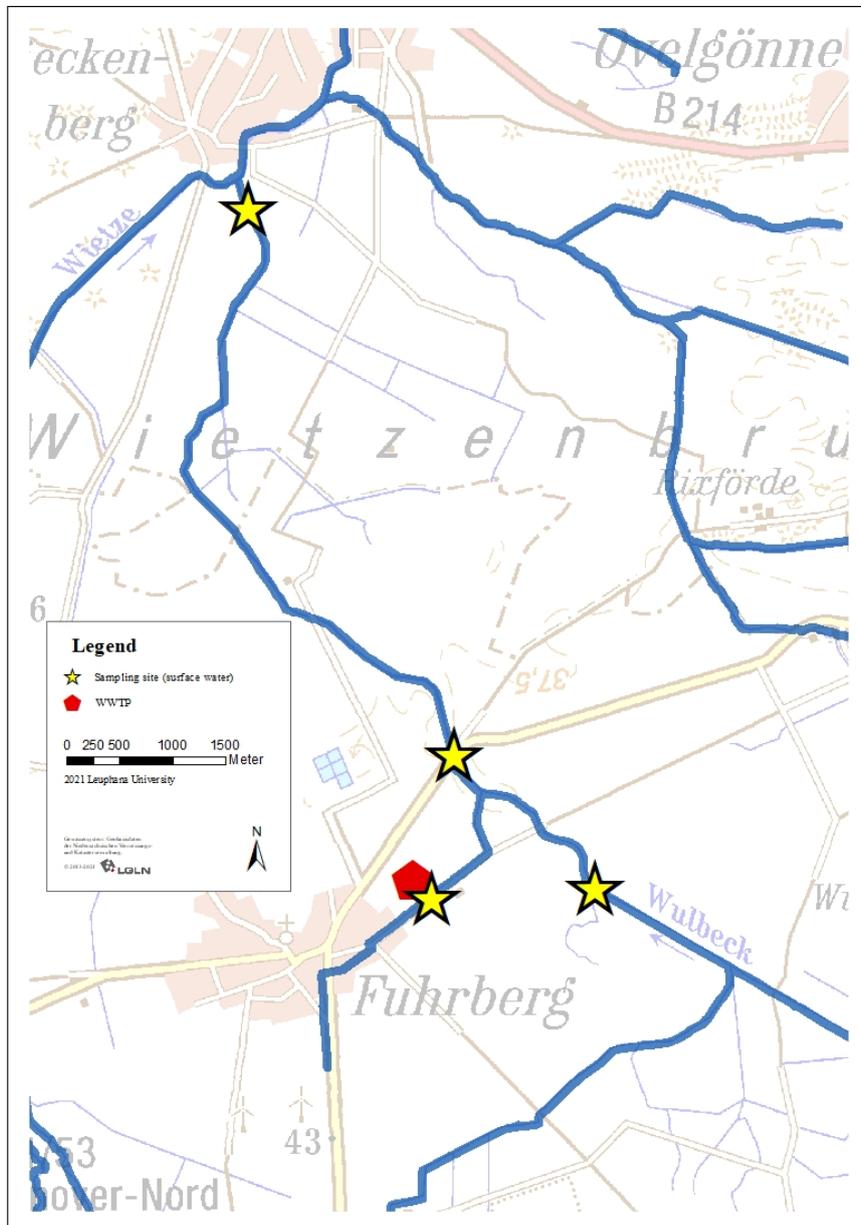


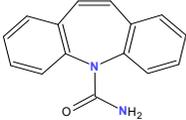
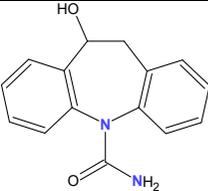
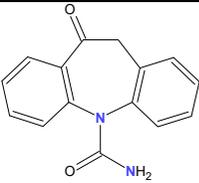
Abbildung 2: Messtellen in der Wulbeckkampagne am 2.6.2021

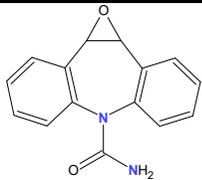
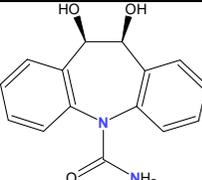
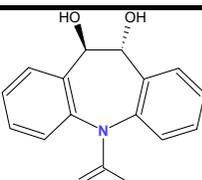
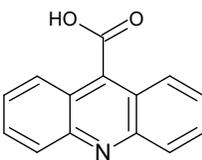
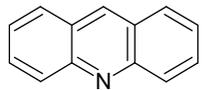


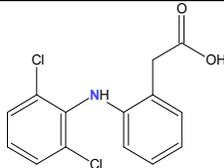
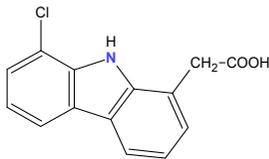
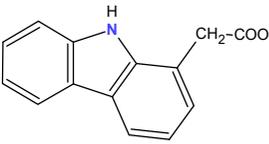
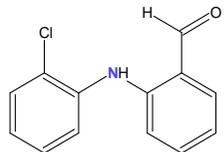
Abbildung 3: Messtellen in der Sonnenkampagne am 28.6.2021. Insgesamt wurden 10 Messtellen beprobt, die Stelle 6 auf der Karte wurde ausgelassen.

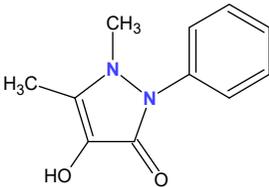
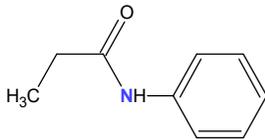
2 Untersuchte Substanzen mit grundlegenden Eigenschaften

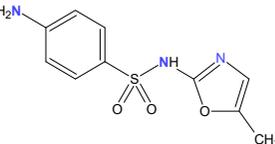
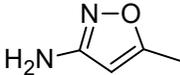
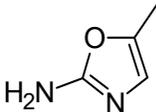
Tabelle 1: Untersuchte Substanzen mit einigen grundlegenden Eigenschaften. #CAS = Anzahl CAS-Einträge, L = Geschätzte Löslichkeit (SciFinder) in Wasser am pH=7.

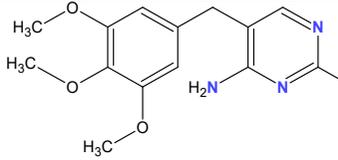
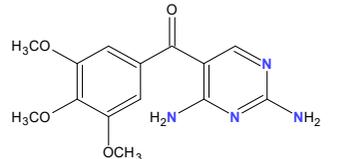
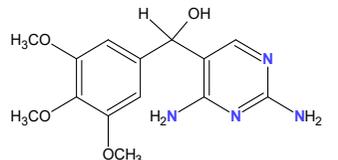
Carbamazepin (CBZ)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
C0	Carbamazepin		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O (15762)	236.3	298-46-4	13.9 -0.5 (Base)	220
C1	10,11-Dihydro-10-hydroxy-carbamazepin		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ (308)	254.3	29331-92-8	13.8 -0.5 (Base)	1100
C2	Oxcarbazepin		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ (2349)	252.3	28721-07-5	13.7 -0.5 (Base)	200

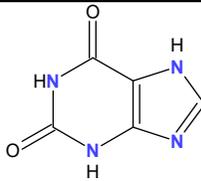
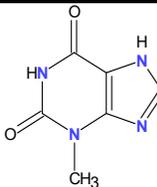
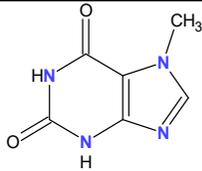
C3	Carbamazepin 10,11-Epoxid		$C_{15} H_{12} N_2 O_2$ (948)	252.3	36507-30-9	13.9 -0.5 (Base)	1900
C4	cis-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin		$C_{15} H_{14} N_2 O_3$ (17)	270.3	58955-94-5	12.9 -0.6 (Base)	4100
C5	trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin		$C_{15} H_{14} N_2 O_3$ (150)	270.3	58955-93-4	12.9 -0.6 (Base)	4100
C6	9-Acridincarbonsäure		$C_{14} H_9 NO_2$ (272)	223.3 241.3 (Hydrat)	5336-90-3 332927-03-4 (Hydrat)	0.7 5.4 (Base)	16000
C7	Acridin		$C_{13} H_9 N$ (6549)	179.2	260-94-6	5.6 (Base)	90

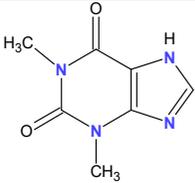
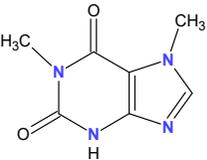
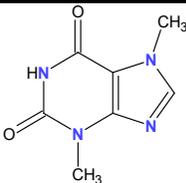
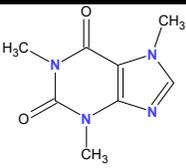
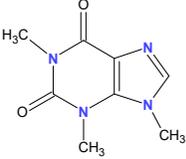
Diclofenac (DCF)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
D0	Diclofenac		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ N O ₂ (14550)	296.2	15307-86-5	4.2 -2.3 (Base)	2300
D1	8-Chlorcarbazol-1-essigsäure		C ₁₄ H ₁₀ Cl N O ₂ (22)	259.7	131023-44-4	4.4 -5.6 (Base)	960
D2	Carbazol-1-essigsäure		C ₁₄ H ₁₁ N O ₂ (14)	225.2	131023-43-3	4.5 -2.7 (Base)	3600
D3	2-[(2-Chlor-phenyl)amino]-benzaldehyd		C ₁₃ H ₁₀ Cl N O (14)	231.7	71758-44-6	-2.8 (Base)	5.8

Phenazon bzw. Antipyrin (PNZ)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
P0	Phenazon		C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O (6159)	188.2	60-80-0	0.7 (Base)	15000
P1	4-Hydroxyantipyrin		C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (369)	204.2	1672-63-5	12.0 2.7 (Base)	7100
P2	Propionanilid		C ₉ H ₁₁ N O (497)	149.2	620-71-3	15.1 0.5 (Base)	2200

Sulfamethoxazol (SMX)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
S0	Sulfamethoxazol (SMX)		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (14724)	253.3	723-46-6	5.8	28000
S1	Isomer von SMX		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (8)	253.3	51821-47-7	7.1 (7.0)	2400
S2	AMI 5-Methyl-3-Isoxazolamin		C ₄ H ₆ N ₂ O (1115)	98.1	1072-67-9	2.4	30000
S3	AMO 5-Methyl-2-Oxazolamin		C ₄ H ₆ N ₂ O (13)	98.1	33124-04-8	6.2 (Base)	54000

Trimethoprim (TMP)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
T0	Trimethoprim (TMP)		C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃ (14571)	290.3	738-70-5	7.0 (Base)	1000
T1	5-(3,4,5-Trimethoxy benzoyl)-2,4-pyrimidine diamine		C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ (20)	304.3	30806-86-1	4.7 (Base)	610
T2	α-Hydroxy Trimethoprim		C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₄ (16)	306.3	29606-06-2	12.0 6.6 (Base)	7000

Xanthine und Coffein (COF)							
Abk	Name	Struktur	Summenformel (# CAS 10/19)	M / g mol ⁻¹	CAS	pKs	L / mg L ⁻¹ (am pH=7)
XAN	Xanthin		C ₅ H ₄ N ₄ O ₂ (8574)	152.1	69-89-6	7.6 1.0 (Base)	880
1MX	1-Methylxanthin		C ₆ H ₆ N ₄ O ₂ (658)	166.1	6136-37-4	7.7 1.2 (Base)	16000
3MX	3-Methylxanthin		C ₆ H ₆ N ₄ O ₂ (907)	166.1	1076-22-8	10.3 1.5 (Base)	2200
7MX	7-Methylxanthin		C ₆ H ₆ N ₄ O ₂ (510)	166.1	552-62-5	7.6 0.1 (Base)	3200

TP	Theophyllin 1,3-Dimethylxanthin		$C_7H_8N_4O_2$ (20707)	180.2	58-55-9	8.6 1.0 (Base)	14000
PX	Paraxanthin 1,7-Dimethylxanthin		$C_7H_8N_4O_2$ (1333)	180.2	611-59-6	8.5 0.2 (Base)	8300
TB	Theobromin 3,7-Dimethylxanthin		$C_7H_8N_4O_2$ (5308)	180.2	83-67-0	9.9 0.4 (Base)	9700
CAF	Coffein		$C_8H_{10}N_4O_2$ (41775)	194.2	58-08-2	0.5 (Base)	58000
ICA	Isocoffein		$C_8H_{10}N_4O_2$ (102)	194.2	519-32-4	0.74 (Base)	45000

2.1 Herkunft und Reinheit der verwendeten Zielsubstanzen

Tabelle 2: Herkunft und Reinheit der verwendeten Analyten

Int. Nr	Substanz	Reinheit in %	Herkunft
C0	Carbamazepin	98	Sigma
C1	10,11-Dihydro-10-hydroxy Carbamazepin	97	BLDpharm
C2	OxCarbamazepin	98	Aldrich
C3	Carbamazepin-10,11-epoxid	>98	Sigma
C4	cis-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepin	98	Biozol
C5	rac trans-10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepin	98	Biozol
C6	Acridin-9-carbonsäure	97	Alfa Aesar
C7	Acridin	97	Aldrich
C8	9-Acridinaldehyd	97	Aldrich
D0	Diclofenac	99	Dr. Ehrenstorfer
D1	8-Chlorocarbazol-1-essigsäure	Synthese, Leuphana	
D2	Carbazol-1-essigsäure	Synthese, Leuphana	
D3	2-[(2-Chlorophenyl)amino]-benzaldehyd	90	Synchem
P0	Phenazon-D3	> 99	HPC
P1	4-Hydroxyantipyrin	> 98,5	Sigma
P2	Propionanilid	98	Alfa Aesar
S0	Sulfamethoxazol	99	Dr. Ehrenstorfer
S1	Iso-Sulfamethoxazol	99,6	TLC
S2	3-Amino-5-methylisoxazol (AMI)	> 97	TCI
S3	2-Amino-5-methylisoxazol (AMO)	> 95	Fluorochem
S4	Sulfanilsäure	> 99	TCI
T0	Trimethoprim	99,1	Dr. Ehrenstorfer
T1	5-(3,4,5-Trimethoxybenzoyl)-2,4-pyrimidinediamin	98	Biozol
T2	alpha-Hydroxy-Trimethoprim	97,4	Biozol
X0	Xanthin	98	Acros Organics
X1	1-Methylxanthin	> 95	Molecula
X2	3-Methylxanthin	97	Acros Organics
X3	7-Methylxanthin	98	Alfa Aesar
X4	Theophyllin	98	Alfa Aesar
X5	Paraxanthin	98	Sigma-Aldrich
X6	Theobromin	99	Alfa Aesar
X7	Coffein	> 98,5	Merck
X8	Isocoffein	> 97	Santa Cruz

Fortsetzung Tabelle 2: Herkunft und Reinheit der verwendeten Analyten

Int. Nr	Substanz	Reinheit in %	Herkunft
IS1	Carbamazepin-D10	99	HPC
IS2	Diclofenac-D4	99 %	HPC
IS3	Phenazon-D3	> 99	HPC
IS4	Sulfamethoxazol-D4	99,5	Dr. Ehrenstorfer
IS5	Trimethoprim-D3	99,5	Dr. Ehrenstorfer
IS6	Coffein-[15N]2	Certified	Ultra Scientific
IS7	Acridin-D9	98	CDN
IS8	Sulfanilsäure-D4	98	TRC
IS9	4-Hydroxyantipyrine-D3	99.7	Honeywell
IS10	1-Methylxanthin-C13D3	98	Sigma-Aldrich
IS11	3,7-Dimethylxanthin-D6	98	Sigma-Aldrich

2.2 Gründe für Abweichungen der geplanten Substanzen in Realproben

Carbamazepin

- **Zusätzlich:** Hydroxycarbamazepin, Oxcarbamazepin, 9-Acridincarbonsäure
- **Entfernt:** 9-Acridinaldehyd
- **Gründe:** Hydroxycarbamazepin und Oxcarbamazepin sind bedeutsame Metabolite und potentielle Produkte des Carbamazepins und wurden deshalb aufgenommen. 9-Acridinaldehyd ist im Prinzip in Realproben kaum zu messen (extrem schneller Abbau zu Acridin). Dagegen ist 9-Acridincarbonsäure ein bekanntes und stabiles Abbauprodukt des Carbamazepin und wurde zusätzlich aufgenommen.

Diclofenac

- **Zusätzlich:** Carbazol-1-essigsäure
- **Entfernt:** 4,9-Dihydro-1,4-dioxo-1H-carbazol-8-essigsäure
- **Gründe:** Die Produkte von Carbazol waren entgegen den zum Zeitpunkt der Projektstellung vorhandenen Informationen tatsächlich nach konkreter Beauftragung nicht zu erhalten. Überraschenderweise sind Produkte des Diclofenacs generell nur schwer und nur zu hohen Kosten erhältlich. Weiterhin wurde aus durchgeführten Photolysen an der Leuphana aus Diclofenac Carbazol-1-essigsäure (wie in der Literatur berichtet) erhalten, nicht jedoch die Dioxo-Verbindung (auch in der Literatur eher unklar). Daraufhin wurde 8-Chlor-carbazol-1-essigsäure und Carbazol-1-essigsäure von uns aus dem Natriumsalz von Diclofenac synthetisiert und quantifizierbar als Gemisch direkt verwendet. Erst im Januar 2021 war 8-Chlor-carbazol-1-essigsäure kommerziell erhältlich und wurde aus Mitteln des Projektes bezogen und in einer Bachelorarbeit verwendet.

Phenazon (Antipyrin)

- Produkte wie beantragt verwendet.

Sulfamethoxazol

- **Zusätzlich:** 5-Methyl-2-Oxazolamin
- **Entfernt:** Sulfanilsäure, Anilin
- **Gründe:** Eines der Hauptprodukte des Isomers von Sulfamethoxazol ist 5-Methyl-2-Oxazolamin. Diese Verbindung war überraschenderweise kommerziell erhältlich und wurde deshalb aus Projektmitteln erworben und zusätzlich verwendet.

Anilin ist analytisch sehr empfindlich zu messen, wurde bei uns in der wässrigen Phase künstlicher Proben aus dem Labor für $\lambda > 290$ nm (d.h. Sonnenlicht) jedoch in keiner Photolyse gefunden. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit diversen anderen Literaturstellen. Warum Anilin jedoch auch in einigen wenigen Publikationen in der Literatur als Produkt in der Photochemie von Sulfamethoxazol berichtet wurde, ist unklar (Verwendung von Lichtquellen mit $\lambda \ll 290$ nm?). Anilin und der vorhandene deuterierte interne Standard Anilin-D5 wurden deshalb nach den ersten prospektiven Messungen nicht weiter verwendet. Darüber hinaus ist Anilin ein sehr allgemeines Produkt mit völlig unklarer Quellenlage.

Sulfanilsäure ist zwar über die LC-MSMS (wenn auch mit hoher Bestimmungsgrenze) zu analysieren, für die notwendigen pH-Werte zur Analytik der anderen Verbindungen im Bereich um pH = 7 mit HLB-, HRX- oder HR-XC-Phasen über SPE jedoch nicht anzureichern (Wiederfindung 0 %). Weiterhin sind neben Sulfamethoxazol sehr viele andere Quellen für Sulfanilsäure denkbar und die Quelllage damit unklar. Aus diesen Gründen wurde Sulfanilsäure in Realproben nicht analysiert (jedoch in Untersuchungen im Labor).

Trimethoprim

- **Produkte wie beantragt verwendet.**

Xanthinderivate (d.h. auch Coffein)

- **Zusätzlich:** Isocoffein
- **Entfernt:** 7-Methylharnsäure
- **Gründe:** 7-Methylharnsäure als Harnsäurederivat ist ein spezieller Metabolit, der über die verwendete Methode nur unzureichend quantifiziert werden kann. Isocoffein wurde als interessanter weiterer Metabolit ab Januar 2020 untersucht.

Interne Standards

- **Zusätzlich:** Anilin-D5, Acridin-D9, Sulfanilsäure-D4, 4-Hydroxyantipyrine-D3, 1-Methylxanthin-D6, 3,7-Dimethylxanthin-D6
- **Gründe:** Neben den 6 internen deuterierten Standards der untersuchten Pharmazeutika wurden zur Verbesserung der quantitativ bestimmbar Konzentrationen der Produkte die obigen deuterierten Verbindungen kommerziell erworben und verwendet.

2.3 Änderungen zu einigen Verbindungen ab 1. 7. 2020

- Sulfanilsäure ist in Realproben mit den verwendeten Methoden nicht anzureichern. Wurde aus dem Programm für Realproben (!) entfernt.
- Hydroxyphenazon ist zwar empfindlich zu messen, wird aber unter allen Bedingungen (d.h. saurer und basischer pH) schnell abgebaut. Wiederfindung in Realwasser nach Anreicherung ist praktisch Null. Überraschenderweise wurde Hydroxyphenazon in einigen Flussproben jedoch in hohen Konzentrationen gefunden. Der Grund liegt im Vorliegen als Konjugat, das im sauren Milieu auf der Säule gespalten und damit messbar wird.
- Im sauren Milieu ist das Epoxid des Carbamazepins instabil und wird bei Raumtemperatur nach grob 2 Tagen vollständig abgebaut. Dabei wird ca. 50 % trans-Dihydroxycarbamazepin gebildet. Umgekehrt entsteht im ESI-Kopf zum Teil aus trans-Dihydroxycarbamazepin das Oxocarbamazepin und nicht das Epoxid (Ergebnisse aus der Theoretischen Chemie um Prof. S. Grimme der Universität Bonn).
- Diverse Methylxanthine wurden erstmalig in einem Oberflächengewässer untersucht (und gefunden). Xanthin selbst als außerordentlich polares Molekül konnte jedoch unter keinen Umständen angereichert werden. Ein Additionsverfahren in realen Proben als direkte Analytik des Xanthins ohne Anreicherung gelang nur in einigen wenigen Fällen. Xanthin selbst ist für kleine Konzentrationsniveaus (5 µg/L) in Wasser schon bei Raumtemperatur instabil. Xanthin kann demnach nicht quantifiziert werden.
- Isocoffein wird nur an Messstellen gefunden, die durch eine Kläranlage beeinflusst sind. Dieses Konzentrationsmuster ist genau entgegengesetzt zu Coffein und den Di- und Monomethylxanthinen.

3 Analytik

3.1 Zusammenfassung der Probenahme und des SPE-Verfahrens

Tabelle 3: Probenahme, Vor-Ort Parameter und Vorbereitung der Proben für die Analytik

Probenahme:

Alle Glasflaschen werden vor der Probenahme mit Aceton gereinigt und im Trockenschrank bei $T = 80\text{ °C}$ oder auch bei Raumtemperatur im Abzug getrocknet. Kunststoffgefäße werden mit dest. Wasser gereinigt und ohne Trocknung verwendet. Jede Probeflasche wird an der Messstelle mit dem Realwasser mindestens 3 x gespült.

Probe 1 für organische Komponenten: 1 L Braunglasflasche mit Schliffstopfen.

Probe 2 für anorganische Komponenten: 250 mL Kunststoffflasche.

Es wird immer eine Braunglasflasche und eine Kunststoffflasche mit dem Probewasser gefüllt. Wenn möglich wird die Probe aus der Mitte des Flusses ca. 10-20 cm unter der Oberfläche gegen die Strömungsrichtung genommen.

Es werden keine Konservierungsmittel wie z.B. Säuren in die Proben gegeben. Alle Gefäße werden in Kühlboxen eisgekühlt transportiert und im Labor für maximal 24 Stunden bei $4-8\text{ °C}$ gelagert. Die Aufbereitung erfolgte in allen Fällen am Tag nach der Probenahme.

Vor-Ort Parameter:

Vorort-Parameter (T , pH , $c(\text{O}_2)$, Leitfähigkeit) werden über WTW-Elektroden erhalten: WTW Taschen-pH-Meter MultiLine Multi 3630 IDS SET KS2, WTW IDS pH-Elektrode SenTix 940-3, WTW Digitaler IDS-Gelöstsauerstoff-Sensor FDO, WTW IDS Leitfähigkeitsmesszelle Tetra-Con 925. Alle Messungen erfolgten parallel innerhalb von max. 10 Minuten aus einem 3 x vorher mit dem Realwasser gespülten 5-L Eimer.

Weiterverarbeitung der Proben im Labor:

1 L Braunglasflaschen: Es werden exakt 250 mL für die Flussproben und 100 mL für die Kläranlagenproben für die SPE verwendet (erhalten über eine Wägung). Dafür werden jeweils 250 mL bzw. 100 mL der Proben entweder noch am selben Tag abends oder spätestens am Vormittag des nächsten Tages in einer Filtrationsapparatur mit 1 μL Glasfaserfilter (VWR) in mit Aceton gereinigte (und danach getrocknete) 500 mL-Glasflaschen filtriert.

Diese filtrierten Proben werden maximal über Nacht bei $4-8\text{ °C}$ gelagert und dann über SPE angereichert. Direkt vor der SPE werden die Proben jeweils mit einem Phosphatpuffer ($c=0.1\text{ M}$, $\text{pH}=6.5$, 5 mL) und 50 μL des Gemisches der internen Standards (jeweils $c = 1\text{ mg/L}$) versetzt und über Teflonschläuche und einem anliegenden Vakuum im Bereich von $p = 25\text{ mbar}$ auf die SPE-Kartuschen gegeben.

250 mL Kunststoffflaschen: Es werden pro Probe (d.h. Kunststoffflasche) 2 x 40 mL Glasvials mit Schraubkappen für die Messung des DOC und DIC bereitgestellt. Weiterhin wird ein Kunststoffvial mit Filterkappe für die Ionenchromatographie mit 4 mL dest. Wasser gefüllt und bereitgestellt. Aus der Probe wird über eine 25 mL Glasspritze (Optima) 1 x 25 mL Wasser zum Spülen aufgezogen und verworfen. Dann wird ein 1 μm Vorsatzfilter (Glasfaser, Macherey Nagel) 2 x mit 25 mL des Probewassers gespült. Erst danach werden 35 mL des filtrierten Probewassers in die beiden Vials für DIC und DOC gefüllt. Weiterhin werden 2 mL filtrierte Probe in das Vial für die Ionenchromatographie gegeben, mit einem Headspace die Filterkappe aufgesetzt, gut geschüttelt (Verdünnung Faktor 3) und dann die Filterkappe bündig in das Vial gedrückt.

Tabelle 4: Zusammenfassung des verwendeten SPE-Verfahrens (s.a. Abbildung 4)

SPE-Verfahren erfolgt mit zwei in Reihe geschaltete Kartuschen:

Obere Kartusche (direkter Kontakt zur anzureichernden Lösung) HLB, 60 μm , 3 mL, 200 mg (Macherey-Nagel) direkt gesteckt auf die zweite

Untere Kartusche (direkter Kontakt zur Anreicherungsapparatur) HR-XC, starker mixed-mode Kationenaustauscher, 6 mL, 500 mg (Macherey-Nagel)

Zuvor separate Konditionierung der Kartuschen:

HLB: 2 x 3 mL Methanol und danach 2 x 3 mL dest. Wasser.

HR-XC: 2 x 3 mL Methanol und danach 2 x 3 mL dest. Wasser.

Vorbereitung Wasserprobe, anzureicherndes Volumen, Anreicherungsfaktor:

Eine in der Literatur berichtete Anreicherung ohne Filtration (d.h. nur Sedimentation z.B. über Nacht) hat sich als schlecht erwiesen (nicht selten Verstopfung der Kartuschen) und ist nicht zu empfehlen.

Proben werden demnach in einer Filtrationsapparatur filtriert (1 μm , Glasfaser, VWR)

(A) $V=500$ mL, Anreicherungsfaktor 1000. Dieses Volumen ist mit dem 2-Kartuschen-Aufbau und dem geringem Flow (ca. 2 mL/min) nur mit sehr langer Anreicherungszeit möglich.

(B) $V = 250$ mL, Anreicherungsfaktor 500. Dieses Volumen ist mit dem 2-Kartuschen-Aufbau in vertretbarer Anreicherungszeit im Bereich von 2-3 Stunden möglich.

Die wässrige Probe wird vor dem Anreichern über SPE mit einem Phosphatpuffer $\text{pH}=6.5$ ($c=0.1$ M, in einem Verhältnis von 1:50) und mit 50 μL eines Gemischs der internen Standards (jeweils $c=1000$ $\mu\text{g/L}$) versetzt. Da immer letztendlich auf 500 μL eingengt wird, liegen die internen Standards in den messfertigen Proben theoretisch in Konzentrationen von $c=100$ $\mu\text{g/L}$ vor.

Anreicherung:

Die gesamte Anreicherung erfolgte auf zwei Anreicherungsapparaturen bei einem Vakuum von $p = 100$ mm Hg) und benötigt zur Anreicherung von 250 mL ca. 2 Stunden. Die Anreicherung der Wasserproben erfolgt über das anliegende Vakuum über Adapter und Teflonschläuche auf die zwei übereinander gesteckten Kartuschen.

Trocknung und Elution der Kartuschen:

HLB: Trocknung im kräftigen Stickstoffstrom (ca. 20 Minuten), Elution mit 3 x 3 mL Methanol in graduierte Spitzbodenvials (A).

HR-XC: Elution der noch feuchten Kartuschen mit 2 mL Methanol in Spitzbodenvials (B), dann Trocknung im kräftigen Stickstoffstrom (20 Minuten), Elution mit 2 x 3 mL 95/5 % (v/v) Methanol/Ammoniakwasser (25 %ig) wiederum in die Spitzbodenvials (B)

Einengen des Eluats am Rotationsverdampfer:

Aus dem Spitzbodenvial (B) wird über einen Stickstoffstrom das Ammoniak bei 65 °C im Wasserbad ausgetrieben (notwendig zum Vorbeugen von Siedeverzügen am Rotationsverdampfer). Eluat aus Spitzbodenvial (A) wird auf 500 - 1000 μL am Rotationsverdampfer eingengt ($p(\text{min}) = 150$ mbar), Dauer ca. 7 Minuten. Das über Stickstoff schon um ca. 20-30 % eingengte Eluat aus dem Spitzbodenvial (B) wird dazu gegeben, ebenso die ca. 1 mL des zum Spülen dieses Vials verwendeten Methanols. Dann wird das Eluat des Spitzbodenvials (A) auf 250 – 400 μL am Rotationsverdampfer ($p(\text{min}) = 150$ mbar) eingengt (Dauer ca. 20 - 25 Minuten). Aus IR-Messungen kann geschlossen werden, dass das Eluat zum Schluss aus wenig Methanol und Ammoniumhydroxid und überwiegend Wasser besteht. Auslitern auch zur möglichen Neutralisation eventuell noch vorhandenen Ammoniumhydroxids durch Zugabe von 1 %iger Ameisensäure (LC-Laufmittel) auf exakt 500 μL mit Hamiltonspritzen.

Tabelle 5: Geräteparameter zur Analytik der organischen Verbindungen über LC-MSMS

Proben und Kalibrierungen:			
Aus der SPE-Anreicherung und dem Einengen liegen 500 µL Probe vor. In diese Proben werden vor der SPE die internen Standards mit theoretisch jeweils 100 µg/L gegeben. Von dieser Probe werden 100 µL in 200 µL-Inserts verwendet, 400 µL sind Rückstellproben gelagert bei T = -25 °C. Für die Kalibrierproben werden 12 HPLC-Braunglas-Vials (1.5 mL) bereitgestellt und in Vial 2-12 ein Volumen von V = 750 µL einer Methanol/Wasser Mischung 1:1 gegeben. In Vial 1 werden V = 1500 µL einer Stammlösung aller Analyten mit jeweils 1000 µg/L (in Methanol/Wasser =1:1) gegeben. Nun werden V = 750 µL aus Vial 1 in Vial 2 transferiert, gut geschüttelt und dieser Verdünnungsschritt bis Vial 11 wiederholt. Vial 12 ist reines Lösungsmittel ohne Analyte. Aus diesen Vials werden 90 µL in Vials mit 200 µL-Insert und 10 µL einer IS-Stammlösung (je 1000 µg/L) gegeben. Die Konzentrationen der Analyte betragen danach 1 - 900 µg/L und die der internen Standards immer konstant 100 µg/L. Alle Kalibrierlösungen werden bei T = - 25 °C gelagert.			
Methode A für Xanthine (Proben aus SPE-Anreicherung, Positiv-Modus):			
LC: Agilent Technologies Series 1200, LC-MSMS: Agilent Technologies 6430 Triple Quad. Elektrospray-Ionisation (ESI), Modus positiv, MRM.			
LC-Säule Eclipse XDB-C18, 4.6x50mm, 1.8 µm, 600 bar (Agilent), Inj. Vol 5 µL, Laufzeit 21 min, Fluss 0,8 mL/min, Säulentemperatur 25 °C, Probentemperatur im Autosampler 20 °C			
Gradient mit Laufmittel (A) Methanol, (B) Ameisensäure (0,1%)			
0,0	A 10 %, B 90 %	12.0 min	A 60 %, B 40 %
4.0 min	A 10 %, B 90 %	16.0 min	A 60 %, B 40 %
4.1 min	A 20 %, B 80 %	16.1 min	A 10 %, B 90 %
8.0 min	A 20 %, B 80 %	21.0 min	A 10 %, B 90 %
Methode B für Pharma-Substanzen (Proben aus SPE-Anreicherung, Positiv-Modus):			
LC: Agilent Technologies Series 1200, LC-MSMS: Agilent Technologies 6430 Triple Quad. Elektrospray-Ionisation (ESI), Modus positiv, MRM. Zwei Zeitfenster, Trennung bei 6.2 Minuten.			
LC-Säule Poroshell 120,SB-C18, 4,6 x 30mm, 2,7 µm, 600 bar (Agilent), Inj. Vol 5 µL, Laufzeit 16 min, Fluss 0,4 mL/min, Säulentemperatur 25 °C, Probentemperatur im Autosampler 20 °C			
Gradient mit Laufmittel (A) Acetonitril, (B) Ameisensäure (0,1%)			
0.0	A 15 %, B 85 %	11.0 min	A 80 %, B 20 %
3.0 min	A 15 %, B 85 %	11.1 min	A 15 %, B 85 %
6.0 min	A 60 %, B 40 %	16.0 min	A 15 %, B 85 %
Methode C für Produkte Diclofenac (Proben aus SPE-Anreicherung, Negativ-Modus):			
LC: Agilent Technologies Series 1200, LC-MSMS: Agilent Technologies 6430 Triple Quad. Elektrospray-Ionisation (ESI), Modus positiv, MRM.			
LC-Säule Poroshell 120,SB-C18, 4,6 x 30mm, 2,7 µm, 600 bar (Agilent), Inj. Vol 5 µL, Laufzeit 16 min, Fluss 0,4 mL/min, Säulentemperatur 25 °C, Probentemperatur im Autosampler 20 °C			
Gradient wie Methode B mit Laufmittel (A) Acetonitril, (B) Ameisensäure (0,1%)			
Methode D Additionsverfahren für Xanthin:			
LC: Agilent Technologies Series 1200, LC-MSMS: Agilent Technologies 6430 Triple Quad. Elektrospray-Ionisation (ESI), Modus positiv, MRM.			
LC-Säule Eclipse XDB-C18, 4.6x50mm, 1.8 µm, 600 bar (Agilent), Inj. Vol 100 µL, Laufzeit 21 min, Fluss 0,8 mL/min, Säulentemperatur 25 °C, Probentemperatur im Autosampler 20 °C			
Gradient wie Methode A mit Laufmittel (A) Methanol, (B) Ameisensäure (0,1%)			

Tabelle 6: Parameter zur Analytik der anorganischen Parameter

Dissolved Inorganic Carbon (DIC) und Dissolved Organic Carbon (DOC)

Vials DIC: In allen Glasvials liegt ein identischer Füllstand vor (35 mL). Es liegt für jede Probe ein Vial vor, weiterhin zwei Vials mit dest. Wasser (Blank) und zwei Vials mit einer Stammlösung aus Natriumhydrogenphthalat gelöst in Wasser mit $c(C) = 100 \text{ mg/L}$. Insgesamt liegen demnach für die DIC-Messungen für N Proben N+4 Vials vor.

Vials DOC: In allen Glasvials liegt ein identischer Füllstand vor (35 mL). Es liegt für jede Probe ein Vial vor, weiterhin zwei Vials mit dest. Wasser (Blank) und zwei Vials mit einer Stammlösung einer Mischung aus Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat gelöst in Wasser mit $c(C) = 100 \text{ mg/L}$. Insgesamt liegen demnach für die DOC-Messungen für N Proben N+4 Vials vor.

Kalibrierung: Der DIC und DOC wird über ein Standardverfahren zur Bestimmung des NPOC (Non Purgable Organic Carbon) an einem TOC-VCPN Analyzer (Shimadzu) ermittelt. Die Kalibrierung für DIC und DOC erfolgt intern im Analysegerät über Verdünnungen der beiden Kohlenstoff-Stammlösungen im Bereich von jeweils 0 – 100 mg/L. Es wird ausnahmslos für jede Kampagne eine neue Kalibrierung durchgeführt.

Konzentrationen werden immer als Massenkonzentration $\beta(C) / \text{mg L}^{-1}$ angegeben. Alle Konzentrationen werden über den Mittelwert der Blankmessungen im Bereich um $\beta(C, \text{Blank}) = 0.5 \text{ mg/L}$ korrigiert. Blankkorrekturen für den DOC liegen dabei im Bereich um 5-10 %, für den DIC im Bereich um 1 %.

Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat

Vials: Neben den N Probevials (Verdünnung Faktor 3) werden 4 Vials mit dest. Wasser und 11 Vials mit Kalibriermischungen analysiert.

Kalibrierung: In 11 IC-Vials werden jeweils 5 mL dest. Wasser gegeben. Nun werden aus einem Multielementstandard (für Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} mit jeweils 1000 mg/L, Fa. Merck) folgende Volumina gegeben: 1000, 500, 400, 300, 200, 100, 50, 40, 20, 10, 5 μL , d.h. es werden Konzentrationen von: 167, 91, 74, 57, 38.5, 19.6, 9.9, 7.9, 4.0, 2.0, 1.0 mg/L hergestellt und 4 x 0 mg/L über die 4 Blankproben analysiert.

Die Analytik über einen Leitfähigkeitsdetektor erfolgt mit einem Ionenchromatographen DX120 (Dionex) mit einem Standardverfahren für Anionen. Analytische Säule IonPac AS14 (4x250mm) mit Vorsäule IonPac AG14 (4x50mm), Flow = 1 ml/min, Inj.-Volumen 25 μL , Eluent 3.5 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat.

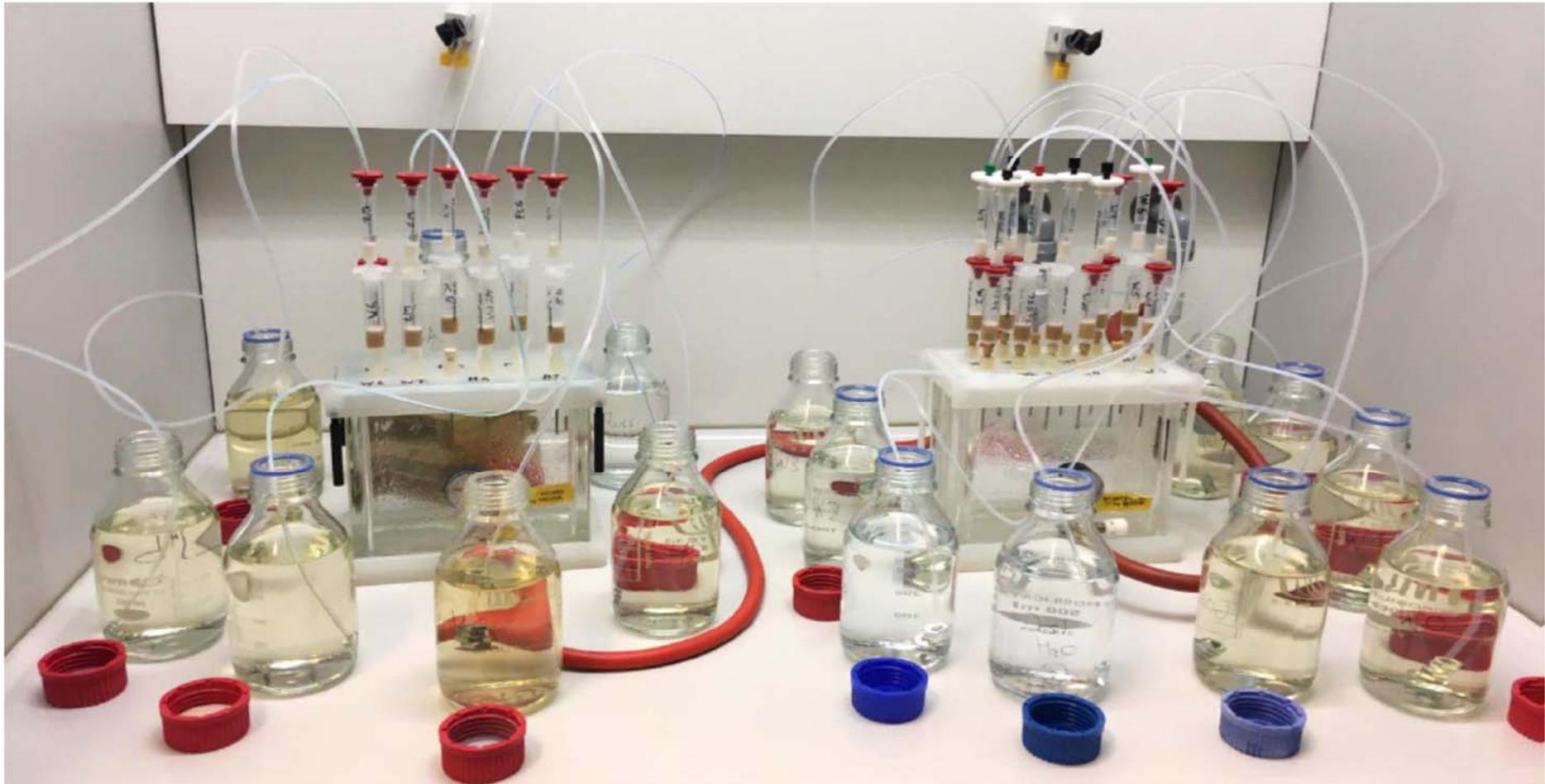


Abbildung 4: Verwendeter Aufbau der SPE-Anreicherung mit Doppelkartuschen (unten 500 mg HR-XC, oben 200 mg HLB, beide Macherey Nagel). Hier Anreicherung von 500 mL (auf letztendlich 0.5 mL), ab Juni 2020 wurden nur 250 mL verwendet.

3.2 Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungen

Tabelle 7: Instrumentelle Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG, jeweils in $\mu\text{g/L}$) und Wiederfindungen ($N=3$) über das SPE-Gesamtverfahren. Die Bestimmungsgrenzen gelten für ein Injektionsvolumen von $5 \mu\text{L}$ aus einer methanolisch/wässrigen (50/50 v/v) Lösung und für ein Injektionsvolumen von $100 \mu\text{L}$ direkt aus den wässrigen Reallösungen. n.a. = nicht anwendbar, Ergebnisse nicht verwendbar.

In-terne Nr	Substanz	NWG	BG	BG	Kläranlage					
		5 μL Inj.Vol		100 μL Inj.Vol	Zulauf		Ablauf		Fluss	
		$\mu\text{g/L}$			(WF \pm σ) %		(WF \pm σ) %		(WF \pm σ) %	
C0	CBZ	1	3	0.02	Für die Pharmazeutika wurden keine Wiederfindungen im Zulauf ermittelt.		83	4	98	6
C1	OH-CBZ	1	4	0.02			109	12	108	8
C2	Ox-CBZ	1	4	0.04			27	15	44	6
C3	Epoxy-CBZ	1	3	0.04			74	10	77	22
C4	cis-2OH CBZ	1	3	0.06			99	10	103	26
C5	trans-2OH CBZ	1	4	0.02			120	17	113	20
C6	9-Acridincarbonsäure	2	7	0.09			146	15	122	15
C7	Acridin	2	8	0.16			82	4	74	4
D0P	Diclofenac (pos)	2	7	0.07			91	23	94	7
D0N	Diclofenac (neg)	2	6	0.41			85	20	81	11
D1	P1-DCF	1	4	0.05			83	8	83	15
D2	P2-DCF	3	10	0.05			74	6	43	19
D3	P3-DCF ALD	2	8	0.47			27	4	26	10
P0	Phenazon	2	6	0.06			81	6	94	8
P1	OH-Antipyrin	3	9	0.07			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P2	Propionanilid	1	5	0.08			66	5	73	17
S0	Sulfamethoxazol	1	2	0.05			88	4	97	3
S1	ISO-Sulfamethoxazol	1	4	0.04			96	7	89	11
S2	AMI	1	5	0.07			41	26	58	7
S3	AMO	3	9	0.08			56	8	77	23
S4	Sulfanilsäure	5	16	2.80			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T0	Trimethoprim	1	2	0.08			85	4	99	9
T1	TMP Prod 1	1	4	0.07	81	9	100	15		
T2	OH-TMP Prod 2	2	5	0.78	93	12	107	7		
X0	Xanthin	1	5	0.08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
X1	1-Methylxanthin	1	2	0.19	97	5	116	8	99	12
X2	3-Methylxanthin	1	5	0.63	114	30	115	17	108	30
X3	7-Methylxanthin	1	3	0.15	107	25	98	12	69	7
X4	Theophyllin	1	2	0.06	128	8	110	9	105	11
X5	Paraxanthin	1	2	0.15	102	7	114	6	106	12
X6	Theobromin	4	14	0.42	103	8	115	10	99	21
X7	Coffein	1	4	0.21	89	2	107	9	97	14
X8	Isocoffein	2	6	0.20	177	21	160	10	115	15

Tabelle 8: Wiederfindungen (N=3) der Xanthine über das SPE-Gesamtverfahren in dest. Wasser.

Interne Nr	Substanz	dest. Wasser	
		(WF ± σ) %	
X0	Xanthin	n.a.	n.a.
X1	1MeXa	97	8
X2	3MeXa	98	18
X3	7MeXa	90	16
X4	Theophyllin	98	5
X5	Paraxanthin	89	6
X6	Theobromin	95	17
X7	Coffein	88	7
X8	Isocoffein	100	11

3.3 LC-MS/MS Parameter und Chromatogramme

Tabelle 9: LC-MS/MS Parameter für die Analytik aller untersuchten Verbindungen. Nr=Laufende Nummer; Abk = Abkürzung; Name = Name der Verbindung für den dargestellten Übergang; I = Verwendeter interner Standard, wie in dieser Tabelle unten dargestellt; M = Methode (A, B oder C, siehe Tabelle 5); P = Ionisierungsmodus (pos = positiv, neg = negativ); TS = Zeitsegment in der entsprechenden Methode (die Methoden A und C haben jedoch nur ein Zeitsegment); Q = Quantifier (QN) oder Qualifier (QL); PREC = m/z des Precursor-Ions; PROD = m/z des Produkt-Ions; Frag = Fragmentorspannung; Coll = Kollisionsspannung; Dwell = Dwellzeit; RT = Retentionszeit auf der Säule Eclipse XDB-C18 (Methode A) oder auf der Poroshell 120,SB-C18 (Methoden B und C). * = Sulfanilsäure wurde auf beiden verwendeten Säulen analysiert. Die hier angegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf Direktmessungen mit der Säule Eclipse XDB-C18. Sulfanilsäure wurde in Realproben im Jahr 2020 jedoch nicht mehr analysiert.

Nr	Abk	Name	I	M	P	TS	Q	m/z PREC	m/z PROD	Frag V	Coll V	Dwell ms	RT min
1	C0	CBZ	IS1	B	pos	2	QN	237.1	194.2	140	20	50	8.69
	C0	CBZ	IS1	B	pos	2	QL	237.1	179.2	140	20	50	8.69
2	C1	OH-CBZ	IS1	B	pos	2	QL	255.1	237.0	74	8	50	7.20
	C1	OH-CBZ	IS1	B	pos	2	QN	255.1	194.0	74	20	50	7.20
3	C2	Ox-CBZ	IS1	B	pos	2	QN	253.1	180.0	128	32	50	8.23
	C2	Ox-CBZ	IS1	B	pos	2	QL	253.1	152.0	128	64	50	8.23
4	C3	Epoxy-CBZ	IS1	B	pos	2	QN	253.1	180.0	128	32	50	8.00
	C3	Epoxy-CBZ	IS1	B	pos	2	QL	253.1	152.0	128	64	50	8.00
5	C4	cis-2OH CBZ	IS1	B	pos	1	QL	271.1	253.1	79	0	50	2.00
	C4	cis-2OH CBZ	IS1	B	pos	1	QN	271.1	180.1	79	36	50	2.00
6	C5	trans-2OH CBZ	IS1	B	pos	1	QL	271.1	253.1	79	0	50	5.04
	C5	trans-2OH CBZ	IS1	B	pos	1	QN	271.1	180.1	79	36	50	5.04
7	C6	9-Acridincarbonsäure	IS4	B	pos	1	QN	224.1	196.1	132	28	50	1.30
	C6	9-Acridincarbonsäure	IS4	B	pos	1	QL	224.1	180.1	132	30	50	1.30
8	C7	Acridin	IS7	B	pos	1	QN	180.1	152.0	158	36	50	2.35
	C7	Acridin	IS7	B	pos	1	QL	180.1	128.1	158	40	50	2.35

Fortsetzung Tabelle 9:

Nr	Abk	Name	I	M	P	TS	Q	m/z PREC	m/z PROD	Frag V	Coll V	Dwell ms	RT min
9	D0	Diclofenac	IS2	B	pos	2	QL	296.0	250.0	78	8	50	10.17
	D0	Diclofenac	IS2	B	pos	2	QN	296.0	214.0	78	36	50	10.17
10	D0	Diclofenac	IS2	C	neg	1	QN	294.0	250.0	39	8	50	10.16
	D0	Diclofenac	IS2	C	neg	1	QL	294.0	214.0	39	16	50	10.16
11	D1	DCF-Carba P1	IS2	C	neg	1	QN	258.0	214.1	39	8	50	9.80
	D1	DCF-Carba P1	IS2	C	neg	1	QL	258.0	178.1	39	32	50	9.80
12	D2	DCF-Carba P2	IS2	C	neg	1	QN	224.1	180.1	108	16	50	9.35
	D2	DCF-Carba P2	IS2	C	neg	1	QL	224.1	179.1	108	32	50	9.35
13	D3	DCF_Alde P3	IS2	B	pos	2	QN	232.1	214.0	98	12	50	11.13
	D3	DCF_Alde P3	IS2	B	pos	2	QL	232.1	151.0	98	44	50	11.13
14	P0	Phenazon	IS3	B	pos	1	QL	189.1	77.1	112	40	50	3.74
	P0	Phenazon	IS3	B	pos	1	QN	189.1	56.1	112	40	50	3.74
15	P1	OH-Antipyrin	IS9	B	pos	1	QL	205.1	51.0	112	84	50	5.21
	P1	OH-Antipyrin	IS9	B	pos	1	QN	205.1	56.1	112	16	50	5.21
16	P2	Propionanilid	IS3	B	pos	2	QN	150.1	94.1	84	16	50	6.95
	P2	Propionanilid	IS3	B	pos	2	QL	150.1	77.1	84	36	50	6.95
17	S0	Sulfamethoxazol	IS4	B	pos	2	QN	254.1	156.0	103	12	50	7.13
	S0	Sulfamethoxazol	IS4	B	pos	2	QL	254.1	92.1	103	24	50	7.13
18	S1	ISO-Sulfamethoxazol	IS4	B	pos	1	QN	254.1	156.0	103	12	50	1.99
	S1	ISO-Sulfamethoxazol	IS4	B	pos	1	QL	254.1	92.1	103	24	50	1.99
19	S2	AMI	IS4	B	pos	1	QN	99.1	44.1	49	12	50	1.58
	S2	AMI	IS4	B	pos	1	QL	99.1	72.1	49	12	50	1.58
20	S3	AMO	IS4	B	pos	1	QN	99.1	56.1	54	16	50	0.99
	S3	AMO	IS4	B	pos	1	QL	99.1	44.1	49	12	50	0.99
21	S4	Sulfanilsäure	IS8	B	pos	1	QN	174.0	93.2	98	20	50	1.29*
	S4	Sulfanilsäure	IS8	B	pos	1	QL	174.0	50.2	98	96	50	1.29*

Fortsetzung Tabelle 9:

Nr	Abk	Name	I	M	P	TS	Q	m/z PREC	m/z PROD	Frag V	Coll V	Dwell ms	RT min
22	T0	Trimethoprim	IS5	B	pos	1	QN	291.2	123.0	172	24	50	1.84
	T0	Trimethoprim	IS5	B	pos	1	QL	291.2	110.0	172	32	50	1.84
23	T1	TMP Prod 1	IS5	B	pos	1	QN	305.1	137.0	143	24	50	2.75
	T1	TMP Prod 1	IS5	B	pos	1	QL	305.1	95.1	143	40	50	2.75
24	T2	OH-TMP Prod 2	IS5	B	pos	1	QL	307.1	243.1	128	24	50	1.39
	T2	OH-TMP Prod 2	IS5	B	pos	1	QN	307.1	259.1	128	24	50	1.39
25	X0	Xanthin	IS10	A	pos	1	QN	153.0	110.0	123	16	75	1.19
	X0	Xanthin	IS10	A	pos	1	QL	153.0	55.1	123	32	75	1.19
26	X1	1MeXa	IS10	A	pos	1	QL	167.1	55.1	108	36	75	2.71
	X1	1MeXa	IS10	A	pos	1	QN	167.1	110.0	108	20	75	2.71
27	X2	3MeXa	IS10	A	pos	1	QL	167.1	69.1	108	32	75	2.24
	X2	3MeXa	IS10	A	pos	1	QN	167.1	124.0	108	16	75	2.24
28	X3	7MeXa	IS10	A	pos	1	QN	167.1	124.0	108	16	75	1.89
	X3	7MeXa	IS10	A	pos	1	QL	167.1	69.1	108	32	75	1.89
29	X4	Theophyllin	IS6	A	pos	1	QN	181.1	124.1	103	20	75	6.57
	X4	Theophyllin	IS6	A	pos	1	QL	181.1	69.1	103	36	75	6.57
30	X5	Paraxanthin	IS6	A	pos	1	QN	181.1	124.1	103	20	75	6.21
	X5	Paraxanthin	IS6	A	pos	1	QL	181.1	69.1	103	36	75	6.21
31	X6	Theobromin	IS11	A	pos	1	QL	181.1	69.1	103	36	75	3.59
	X6	Theobromin	IS11	A	pos	1	QN	181.1	67.2	123	36	75	3.59
32	X7	Coffein	IS6	A	pos	1	QN	195.1	138.0	103	16	75	8.42
	X7	Coffein	IS6	A	pos	1	QL	195.1	110.0	103	24	75	8.42
33	X8	Isocoffein	IS10	A	pos	1	QN	195.1	138.0	142	20	75	3.29
	X8	Isocoffein	IS10	A	pos	1	QL	195.1	69.1	142	36	75	3.29

Fortsetzung Tabelle 9:

Nr	Abk	Name	I	M	P	TS	Q	m/z PREC	m/z PROD	Frag V	Coll V	Dwell ms	RT min
34	IS1	CBZ-D10	-	B	pos	2	QN	247.2	204.2	132	20	50	8.65
	IS1	CBZ-D10	-	B	pos	2	QL	247.2	202.2	132	36	50	8.65
35	IS2	Diclofenac-D4	-	B	pos	2	QL	302.0	218.0	103	40	50	10.20
	IS2	Diclofenac-D4	-	B	pos	2	QN	302.0	220.0	103	36	50	10.20
36	IS2	Diclofenac-D4	-	C	neg	1	QN	302.0	258.0	39	8	50	10.15
37	IS3	Phenazon-D3	-	B	pos	1	QL	192.1	77.0	117	48	50	3.68
	IS3	Phenazon-D3	-	B	pos	1	QN	192.1	59.0	117	36	50	3.68
38	IS4	Sulfamethoxazol-D4	-	B	pos	2	QN	258.1	160.1	117	12	50	7.06
	IS4	Sulfamethoxazol-D4	-	B	pos	2	QL	258.1	96.1	117	28	50	7.06
39	IS5	Trimethoprim-D3	-	B	pos	1	QN	294.2	230.1	166	24	50	1.82
	IS5	Trimethoprim-D3	-	B	pos	1	QL	294.2	123.1	166	24	50	1.82
40	IS6	Coffein [15N]2	-	A	pos	1	QN	197.1	139.1	122	16	75	8.41
41	IS7	Acridin-D9	-	B	pos	1	QN	189.1	159.1	180	42	50	2.24
	IS7	Acridin-D9	-	B	pos	1	QL	189.1	133.1	180	42	50	2.24
42	IS8	Sulfanilsäure D4	-	B	pos	1	QN	178.1	97.1	128	24	50	1.27*
43	IS9	4OH-Antipyrin-D3	-	B	pos	1	QN	208.1	59.1	103	20	50	5.02
	IS9	4OH-Antipyrin-D3	-	B	pos	1	QL	208.1	51.1	103	88	50	5.02
44	IS10	1MeXa 13CD3	-	A	pos	1	QL	171.1	110.1	98	20	75	2.67
	IS10	1MeXa 13CD3	-	A	pos	1	QN	171.1	55.1	98	36	75	2.67
45	IS11	Theobromin-D6	-	A	pos	1	QN	187.1	70.1	103	40	75	3.67
	IS11	Theobromin-D6	-	A	pos	1	QL	187.1	45.1	103	40	75	3.67

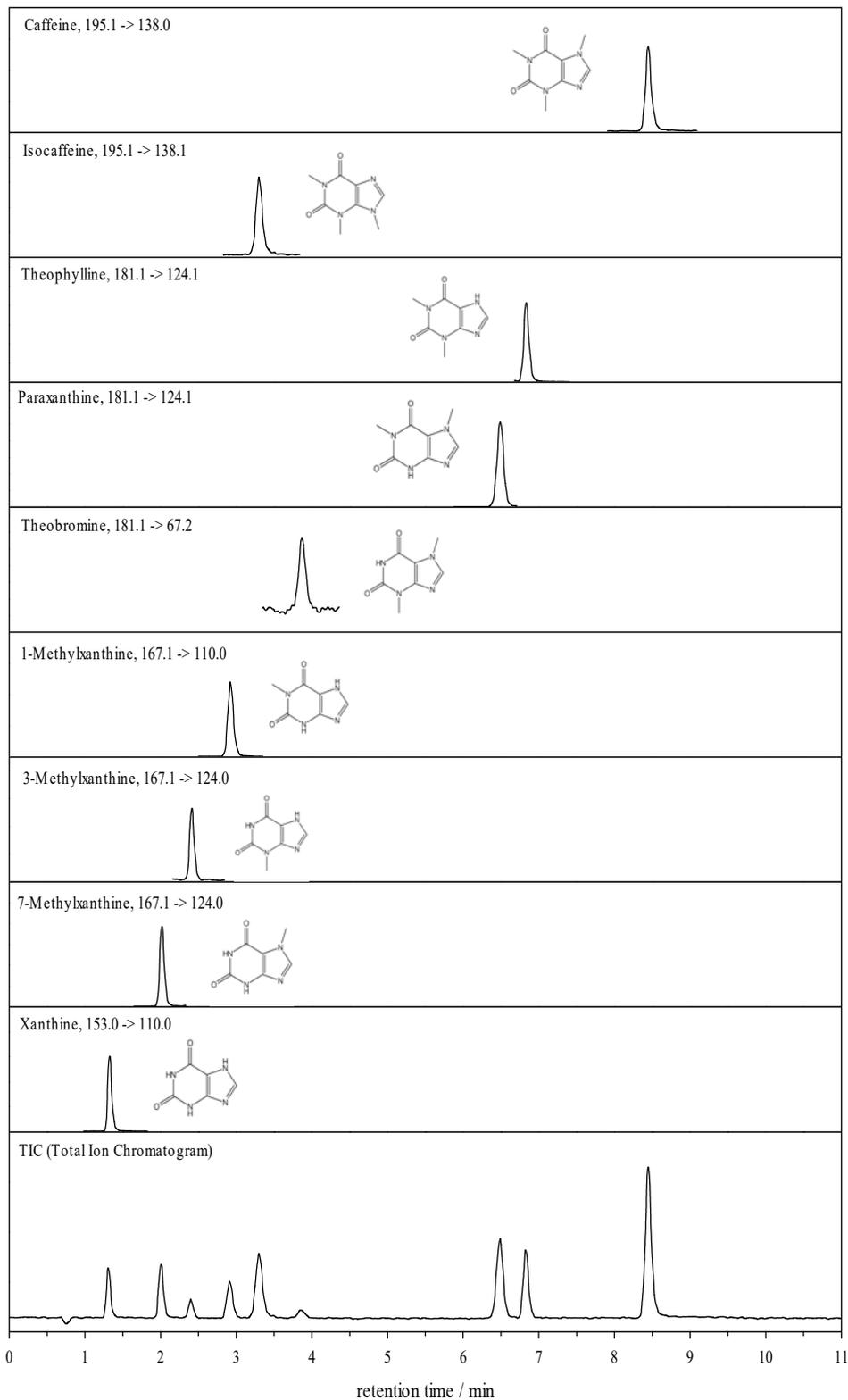


Abbildung 5: LC-MSMS MRM-Chromatogramme im Positivmodus der Xanthinderivate (Methode A, siehe Tabelle 5). Konzentrationen jeweils $c = 100 \mu\text{g/L}$.

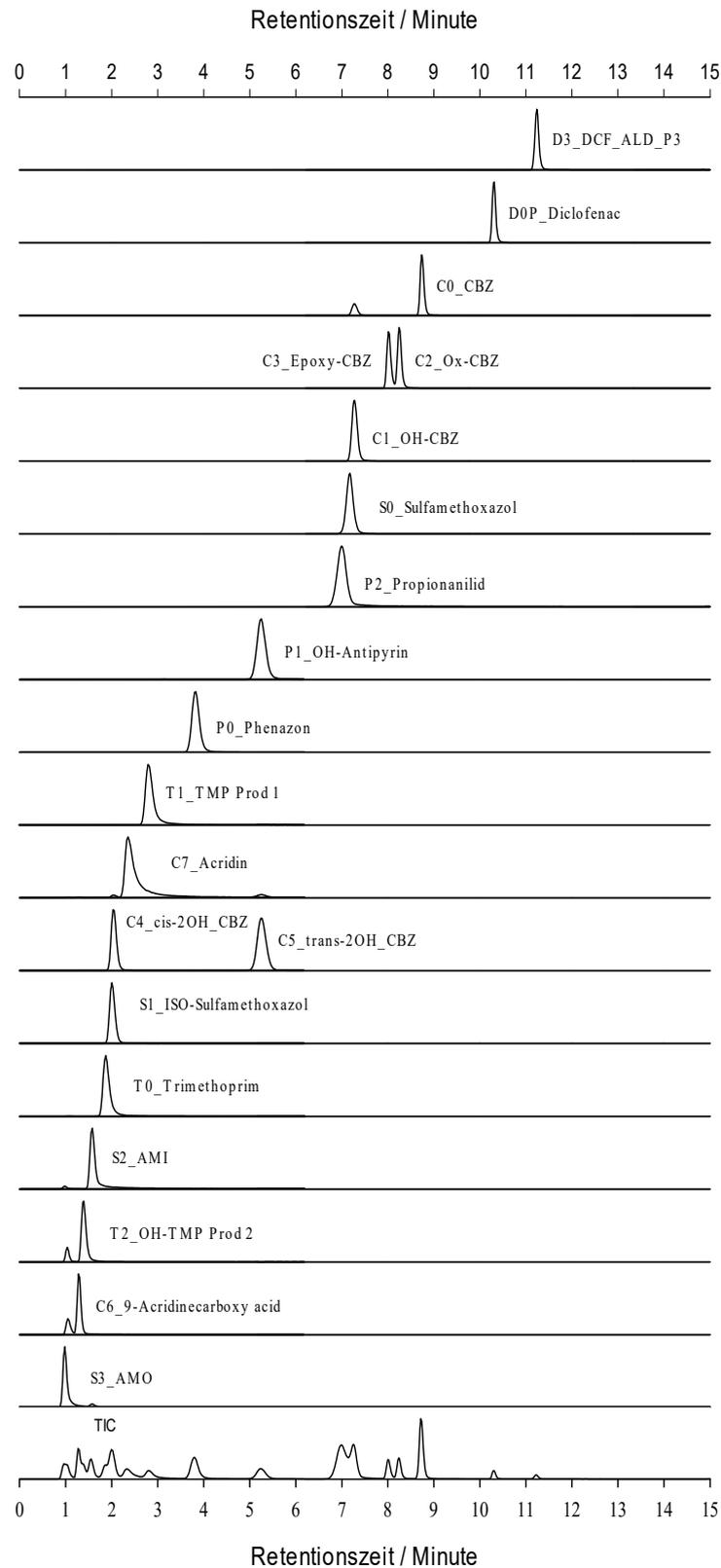


Abbildung 6: LC-MSMS MRM-Chromatogramme im Positivmodus der Pharmazeutika und deren untersuchte Produkte (Methode B, siehe Tabelle 5). Int. Standards nicht gezeigt. Konzentrationsniveau jeweils $c=900 \mu\text{g/L}$.

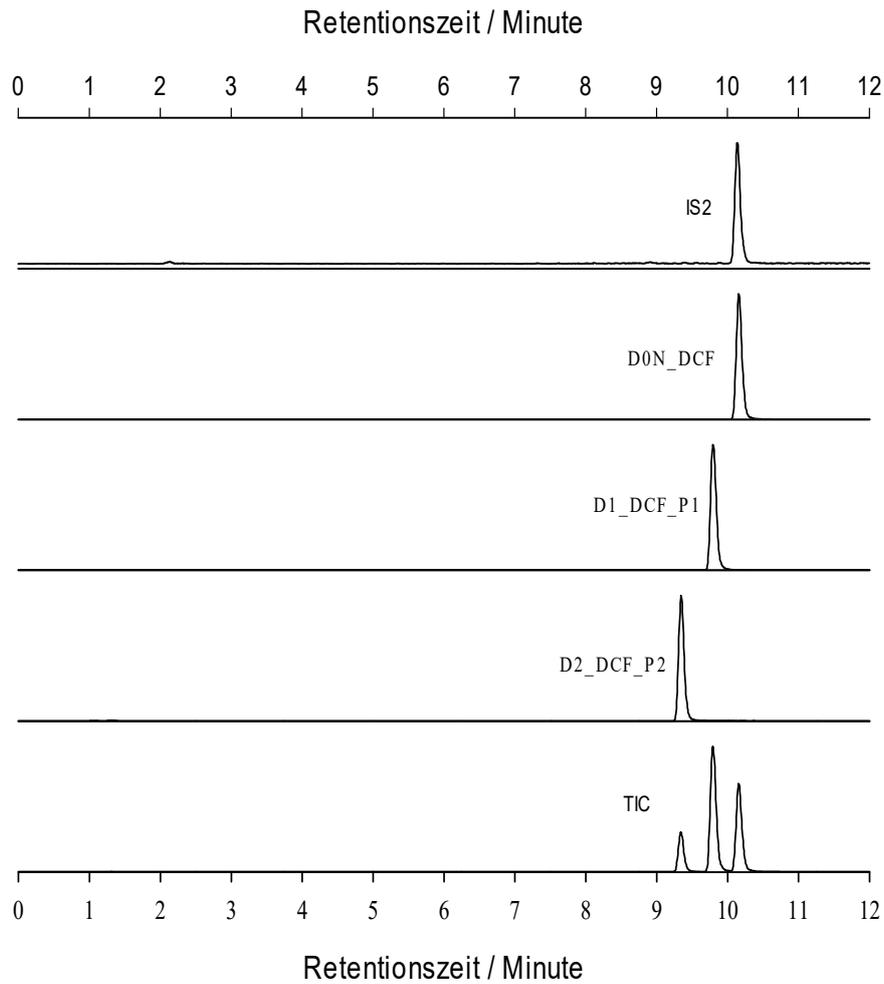


Abbildung 7: LC-MSMS TIC-Chromatogramme der Diclofenac-Produkte im Negativ-Modus (Methode C, siehe Tabelle 5). D2 = Photolyseprodukt 2 von Diclofenac ($c= 32 \mu\text{g/L}$), D1 = Photolyseprodukt 1 von Diclofenac ($c= 104 \mu\text{g/L}$), D0N = Diclofenac ($c= 112.5 \mu\text{g/L}$), IS2 = Diclofenac-D4 ($c= 100 \mu\text{g/L}$).

4 pKs-Messung von 4-Hydroxyantipyridin

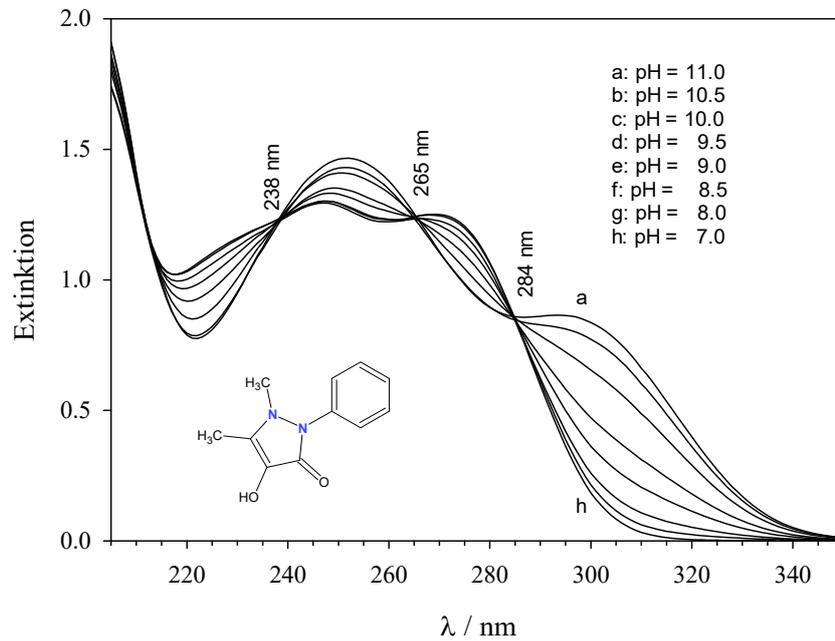


Abbildung 8: pH-abhängige UV-Spektren von 4-Hydroxyantipyridin.

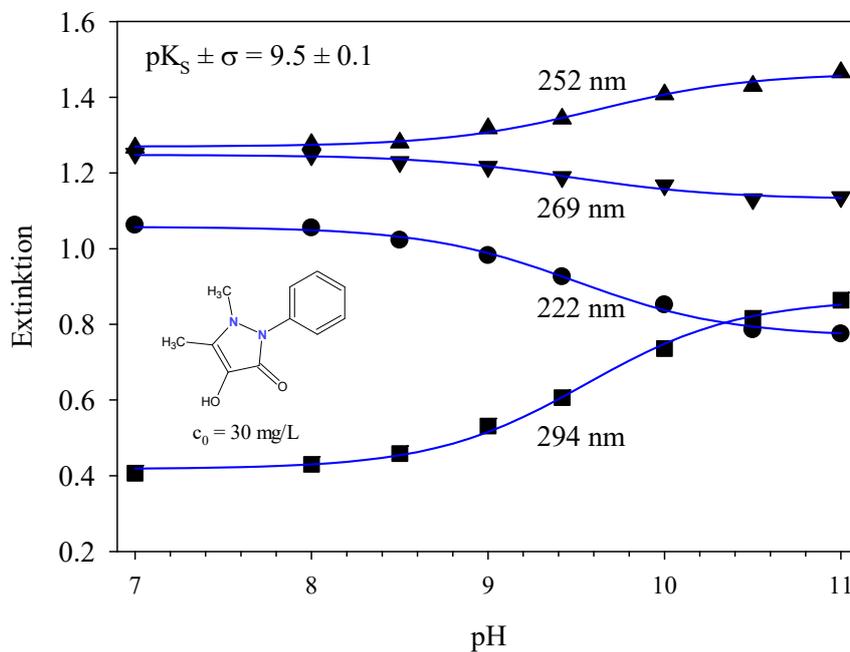


Abbildung 9: Auswertung der pH-abhängigen Extinktionen von 4-Hydroxyantipyridin an 4 Wellenlängen. Der gemessene pK_s von 4-Hydroxyantipyridin beträgt $pK_s \pm \sigma = 9.5 \pm 0.1$.

5 Daten zur Sonnenkampagne am 28.6.2021

5.1 Messstellen und Konzentrationen

- Alle Messstellen sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.
- Alle Messwerte sind im Anhang in der Tabelle 32 (Organik) und der Tabelle 22 und der Tabelle 23 (Anorganik) zusammengestellt.
- Von den insgesamt vorliegenden 31 organischen Komponenten und den 9 anorganischen Komponenten bzw. Parametern wurden 30 in der Auswertung verwendet (10 Substanzen lieferten also c praktisch = 0 an allen Messstellen).
- Aus der maximalen Entfernung von $\Sigma L = 9339$ m (siehe Tabelle 10) ergibt sich mit einer mittleren, generischen Fließgeschwindigkeit von $v = 0.5$ m/s eine Aufenthaltszeit zwischen dem Pegel Meitze und Wieckenberg von $t = 5.2$ h.

5.2 Pegeldaten, Daten zur Wietze

- Allgemeine Daten (Pegelstände, Durchfluss, Fließgeschwindigkeiten) zum Pegel Meitze wurden von den NLWKN Betriebsstelle Hildesheim (Frau Aurich) und zum Pegel Wieckenberg von der NLWKN Betriebsstelle Verden (Herr Neubauer) zur Verfügung gestellt.
- Die mittlere Tiefe in der Wietze am Pegel Meitze beträgt 0.2 m, in Wieckenberg 0.5 m mit einem Mittelwert von $T=0.35$ m (alle Werte sind Mittelwerte aus mehrjährigen Messungen)
- Die mittlere Breite in der Wietze am Pegel Meitze beträgt 5.9 m, in Wieckenberg 10.6 m mit einem Mittelwert von $B=8.25$ m. (alle Werte sind Mittelwerte aus mehrjährigen Messungen)
- Die Geschwindigkeit in der Wietze am Pegel Meitze für $Q = 0.67$ m³/s beträgt ca. $v = 0.5$ m/s, in Wieckenberg für $Q = 0.51$ m³/s ca. $v = 0.3$ m/s mit einem Mittelwert von $v = 0.4$ m/s. Es wurde im Folgenden jedoch immer mit einem generischen Wert von $v = 0.5$ m/s gerechnet.

Tabelle 10: Messstellen und Entfernungen zwischen den Messstellen (s in m) und die daraus berechneten Summen der Entfernungen Σs / m. Aus der maximalen Entfernung von $\Sigma L = 9339$ m ergibt sich mit einer mittleren, generischen Fließgeschwindigkeit von $v = 0.5$ m/s eine Fließdauer zwischen dem Pegel Meitze und Wieckenberg von $t = 5.2$ h.

Nr	Stelle	Adresse	BG °N	LG °O	s / m	Σs / m	Anmerkung
1	WS1	PEGEL Meitze, Fuhrberger Weg	52.56381	9.799948	0	0	
2	WS2	Meitzer Busch	52.571009	9.801499	805	805	Zu den 2 Seen, dann rechts bei den Seen
3	WS3	Bekante Messstelle	52.581119	9.805364	1196	2001	am Spargelfeld
4	WS4	Feldweg am Spargel lang	52.590270	9.807568	1097	3098	Problemfall, Feldweg
5	WS5	Weiter von WS4 Feldweg	52.599520	9.808579	1114	4212	Problemfall, Feldweg
6	WS7	Wald	52.610157	9.808687	372	5440	Von WS5 Umweg linksseitig über WS6
7	WS8		52.616993	9.814409	856	6296	Linksseitig von WS7
8	WS9		52.626023	9.826933	1349	7645	Rechtsseitig von WS8
9	WS10		52.631462°	9.837576°	960	8605	Rechtsseitig von WS9
10	WS11	PEGEL Wieckenberg Stechinellstraße 29323 Wietze	52.634142°	9.843753°	734	9339	

5.3 Meteorologische Daten am 28.6.2021

Einige grundlegende meteorologische Daten am 28.6.21 sind in der Abbildung 10 dargestellt für die zwei LÜN-Stationen Allertal nordwestlich und Braunschweig südöstlich des Messgebietes. Die Messungen am 28.6.21 wurden zwischen 10 – 12 Uhr (MESZ) durchgeführt. In diesem Zeitraum betrug die mittlere Lufttemperatur für Allertal $T=24\text{ °C}$ und für Braunschweig $T=26\text{ °C}$, als Mittelwert für das Kampagnengebiet wird demnach $T=25\text{ °C}$ verwendet. Die mittlere rel. Feuchte betrug in Allertal 59 % und in Braunschweig 52 %, für das Kampagnengebiet demnach ca. 55 %. Die mittlere Windgeschwindigkeit im Kampagnengebiet ist höchst unsicher und betrug in Allertal 0.8 m/s und in Braunschweig 4 m/s.

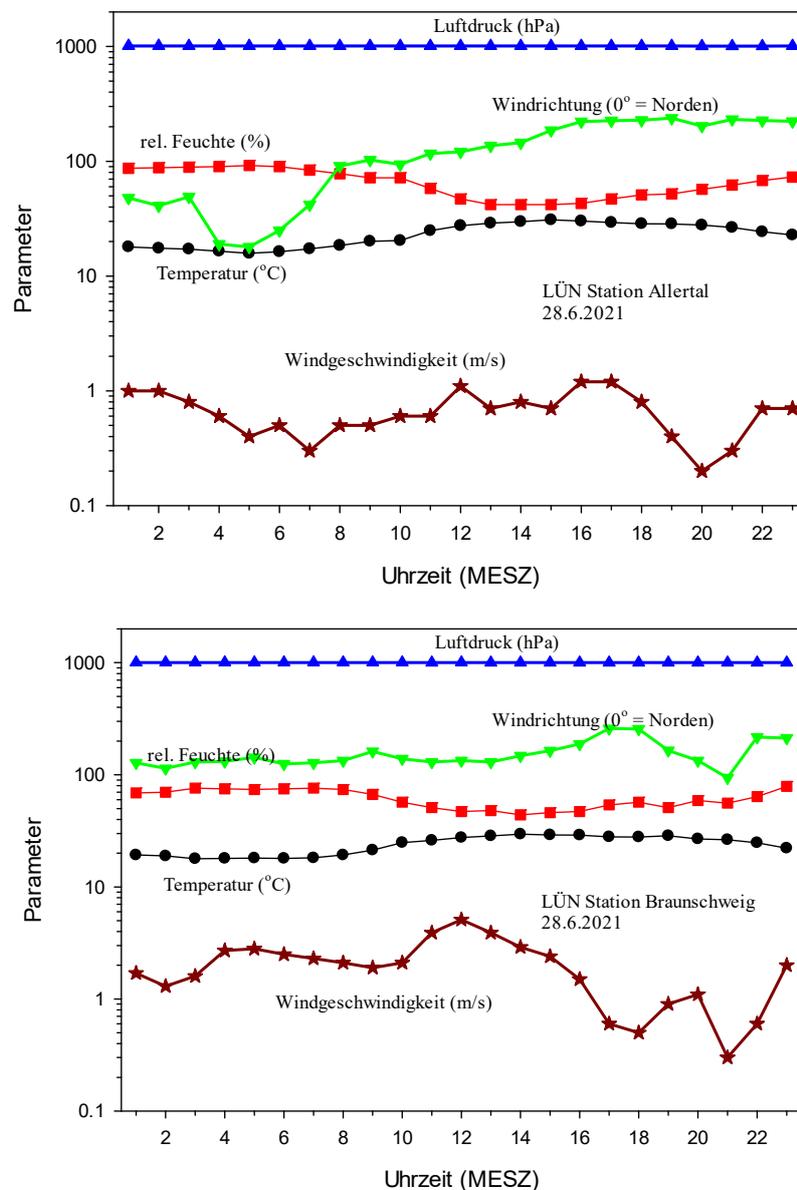


Abbildung 10: Stundenmittelwerte der Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit an den LÜN-Stationen Allertal (ca. 30 km entfernt von Wieckenberg) und Braunschweig (ca. 65 km entfernt von Wieckenberg). Daten Gewerbeaufsicht Niedersachsen

5.4 Globalstrahlung

Für die Globalstrahlungsdaten wurden Daten der DWD-Station Braunschweig und der LÜN-Station Lüneburg verwendet. Die Daten sind in der Abbildung 11 dargestellt. Als Mittelwert für die Globalstrahlung zwischen 10 – 12 Uhr MESZ wurde aus den beiden Datenreihen ein Wert von $G = 711 \text{ W/m}^2$ verwendet.

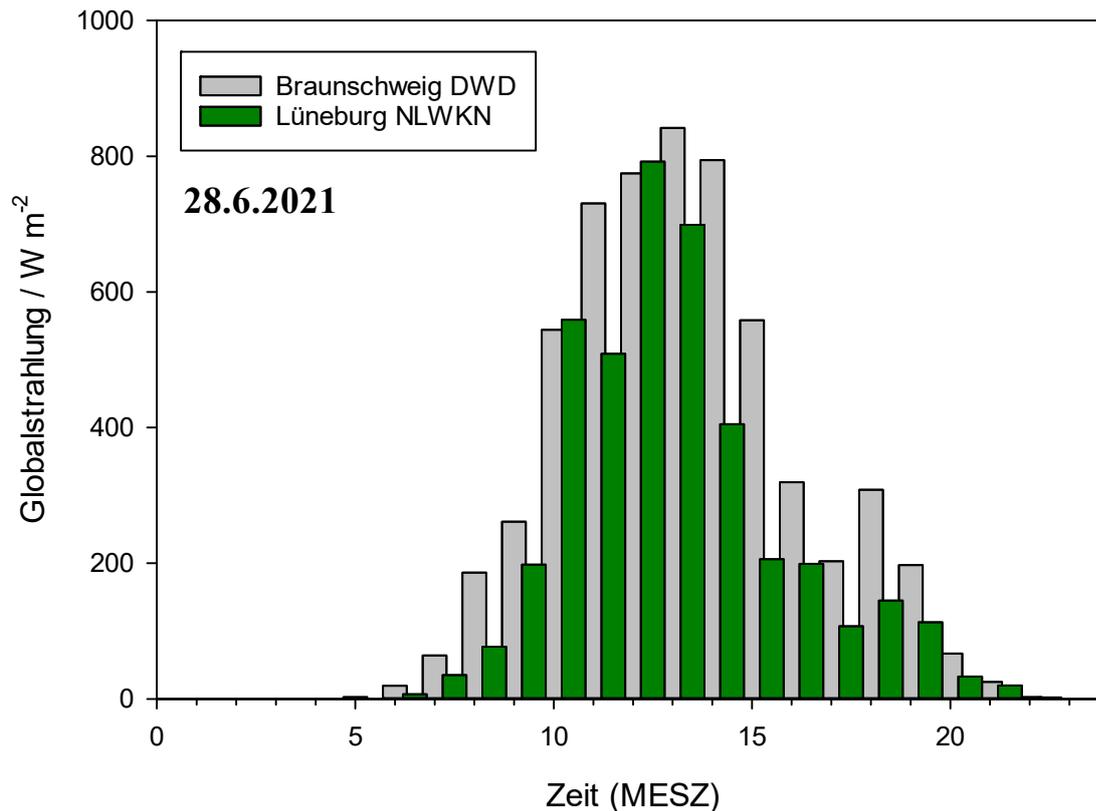


Abbildung 11: Stundenmittel der Globalstrahlungswerte für den 28.6.2018 an der DWD-Station Braunschweig und der LÜN Station in Lüneburg (Gewerbeaufsicht Niedersachsen).

5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Konzentrationsänderungen

Aus jedem Datensatz mit jeweils allen verfügbaren Datenpunkten für jeden Parameter (N=8) wurde eine lineare Regression durchgeführt, hier für den Großteil der Daten als Konzentration c simpel nach Gleichung (1).

$$c = A + t \times B \quad (1)$$

Das verwendete Auswerteprogramm NLREG liefert auch die Standardabweichungen der Fitparameter σ_A für den Achsenabschnitt A und σ_B für die Steigung B. Der Fehler in c wird aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhalten zu

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_A^2 + t^2 \times \sigma_B^2} \quad (2)$$

- Aus Gleichung (1) kann die Konzentration c mit der Standardabweichung an der letzten Messstelle nach $t = 5.2$ h berechnet werden ($c(5.2$ h) und $\sigma_c(5.2$ h)).
- Da $A = c(0$ h) dem berechneten Wert der 1. Messstelle und $c(5.2$ h) dem berechneten Wert der letzten Messstelle entspricht, ist die absolute Differenz $\Delta c = c(5.2$ h) – $c(0$ h) und
- der prozentuale Fehler für die Zu- oder Abnahme an c an der letzten Messstelle $\% \Delta c = \sigma_c(5.2$ h) \times 100 / Δc .
- Die berechnete, tatsächliche prozentuale Zu- oder Abnahme an der letzten Messstelle ist dann
„ $\%c$ nach 5.2 h“ = 100 \times ($c(5.2$ h) / $c(0$ h) – 1)

Alle Daten wurden auch mit einem exponentiellen Ansatz (Reaktion 1. Ordnung) ausgewertet. Die Änderung ist jedoch sehr gering und eine Annahme einer linearen Änderung ist gerechtfertigt. Davon abgesehen ist die korrekte mathematische Funktion zur Beschreibung einer eventuellen Änderung der Konzentrationen unbekannt.

5.5.2 Beurteilung der gefundenen Konzentrationsverläufe

Alle berechneten Werte sind in der Tabelle 11 und der Tabelle 12 zusammengestellt. Die Daten in der Tabelle 11 umfassen die Parameter, die zwischen den Pegeln zu Konzentrationsänderungen mit prozentualen Fehlern von $\% \Delta c < 100$ % führen. Alle anderen Daten in der Tabelle 12 liefern Werte für $\% \Delta c > 100$ % und wurden aufgrund des hohen Fehlers in jedem Fall als nicht signifikant bezüglich einer Änderung in der Konzentration angesehen. Einige Daten sind darüber hinaus offensichtlich inkonsistent oder wenig brauchbar.

- Die Temperatur nimmt linear zu von Messstelle 1 bis Messstelle 11 mit einer außerordentlich signifikanten Korrelation. Dieser Effekt ist erwartet, da die Sonneneinstrahlung ebenfalls zunimmt, da von Messstelle 1- 11 chronologisch Proben genommen wurden. Überraschend jedoch nimmt auch der (jedoch nicht konservative) Tracer $c(\text{O}_2)$ ebenfalls zu, obwohl mit steigender Temperatur eine Abnahme (Henry-Gesetz) gefunden werden

sollte. Die Leitfähigkeit nimmt leicht ab, obwohl die Konzentrationen der Anionen (Chlorid ist praktisch konstant) Nitrat und Sulfat zunehmen.

- Die absolute Änderung des pH-Wertes ist sehr gering und der pH-Wert sollte prinzipiell nicht verwendet werden.
- Für Sulfamethoxazol wird ein Sprung der Konzentration nach dem Datenpunkt 6 gefunden (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), danach sind die Konzentrationen konstant. Der Grund für diesen Sprung ist unbekannt, liefert jedoch eine Zunahme der Konzentration, die als Artefakt angesehen wird.

Abbau, Verdunstung und Zulauf liefern Konzentrationsänderungen, Versickerung und Wasserentnahme jedoch verändern die Konzentration nicht. Da kein Kläranlagenzufluss vorhanden ist, ist die in einigen Fällen vorliegende Zunahme der Konzentration der Pharmazeutika nicht zu erklären. Eine Verdunstung als möglicher Einflussfaktor ist zu vernachlässigen. Eine mögliche Schätzung der Verdunstungsrate ist in Gleichung (3) dargestellt¹.

$$ET = (0.025 \times T_A + 0.08) \times \frac{R}{28.5} \quad (3)$$

ET = Potentielle Rate der Evapotranspiration (Einheit ist $\text{mm d}^{-1} = \text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

TA = Mittlere Lufttemperatur in 2 m Höhe (Einheit $^{\circ}\text{C}$)

R = kurzweilige Globalstrahlung (Einheit W m^{-2})

Mit den verfügbaren Daten ($T_A=25^{\circ}\text{C}$, $R=711 \text{ W m}^{-2}$) folgt $ET = 18 \text{ L m}^{-2} \text{d}^{-1} = 18 \text{ mm d}^{-1}$. Zur sehr groben Schätzung ist ersichtlich, dass innerhalb von 2 h (das ist jedoch mit den Daten nicht abgedeckt, da ein Tagesmittelwert verwendet wird) keine nennenswerte Verdunstung erfolgt. Für 2 Stunden ist $ET = 1.5 \text{ mm}$. Bei einer Tiefe von grob 350 mm ist das weniger als 0.5 % Verlust. Nach dieser (jedoch sehr groben) Schätzung spielt eine Verdunstung sicher keine Rolle.

Wie im Abschnitt 5.2 beschrieben gilt für den 28.6.2021 der Volumenstrom für Meitze $Q_M = 0.67 \text{ m}^3/\text{s}$ und für Wieckenberg $Q_W = 0.51 \text{ m}^3/\text{s}$. Damit war am 28.6.21 tatsächlich auch die nicht seltene Situation gegeben, dass in Wieckenberg weniger Wasser abläuft als in Meitze, in diesem Fall $0.51/0.67=0.76$ entsprechend 24 %. Eine sehr simple Massenbilanz liefert für den Versickerungsanteil α die Konzentration c_N :

$$\alpha = 1 - \frac{c_W}{c_M} \cdot \frac{Q_W}{Q_M} \quad (4)$$

$$c_N = \frac{c_{N-1} \cdot Q_{N-1} \cdot [1 - \alpha]}{Q_N} \quad (5)$$

¹ Es gibt sehr viele Beziehungen zur Berechnung bzw. Schätzung der Verdunstung des Wassers (Evapotranspiration). Eine einfache Abschätzung nach Jensen-Haise (siehe H. P. Ritzema (Ed.). Drainage Principles and Applications (2nd Ed.), ILRI Publication 16, Wageningen, The Netherlands, 1994) ist in Gleichung (3) dargestellt.

Mit den Daten aus Tabelle 11 und Tabelle 12 wird überwiegend innerhalb der Fehler der Messungen keine Konzentrationsänderung gemessen. Diese konstante Konzentration zwischen den beiden Pegeln ($c_w/c_M = 1$) steht demnach nicht im Widerspruch einer Versickerung im Bereich von 24 %. Eine weitere Aussage zu eventuellen Konzentrationsänderungen ist innerhalb der Fehler der Messungen leider nicht möglich.

Tabelle 11: Parameter zur Beurteilung der Zu- und Abnahme der Konzentrationen zwischen der letzten und ersten Messstelle. Hier die nach % Δc geordneten Daten für Werte % $\Delta c < 100$. A, σ_A , B und σ_B sind die Parameter der linearen Regression. c(5.2 h) und $\sigma_c(5.2 h)$ sind die berechneten Konzentrationen nach 5.2 h (letzte Messstelle), Δc die entsprechende Differenz, % Δc der prozentuale Fehler und „%c nach 5.2 h“ die prozentuale Abnahme zwischen der ersten und letzten Messstelle. Als Mittelwert aller positiven Werte in der letzten Spalte (ohne pH und Ox-CBZ) werden 32 ± 25 %, als Mittelwert der negativen Werte der letzten Spalte ohne Leitfähigkeit wird -16 ± 1 % gefunden. Zur Begründung des Auslassens einiger Werte siehe Text.

Substanz	Abk	A	σ_A	B	σ_B	c(5.2 h)	$\sigma_c(5.2 h)$	Δc	% Δc	%c nach 5.2 h
Temperatur	T	18.94	0.13	0.34	0.04	20.7	0.2	1.8	13.3	9.4
NO3	NO3	8.83	0.11	0.26	0.03	10.2	0.2	1.3	15.4	15.1
Sulfamethoxazol	D0	99.13	3.82	7.87	1.15	140.1	7.1	40.9	17.3	41.3
Acridin	A7	18.29	0.99	1.56	0.30	26.4	1.8	8.1	22.6	44.4
CBZ	A0	235.18	5.94	6.95	1.78	271.3	11.0	36.2	30.4	15.4
pH	pH	7.69	0.03	0.03	0.01	7.8	0.0	0.2	30.9	2.0
Leitfähigkeit	L	778.96	2.92	-3.27	0.88	762.0	5.4	-17.0	31.9	-2.2
O2	O2	7.40	0.08	0.09	0.03	7.9	0.2	0.5	33.7	6.3
1MeXa	F1	96.93	9.15	9.16	2.75	144.6	17.0	47.6	35.6	49.1
Ox-CBZ	A2	7.95	4.08	3.44	1.23	25.8	7.6	17.9	42.3	225.0
Trimethoprim	E0	21.74	0.93	-0.67	0.28	18.2	1.7	-3.5	49.4	-16.1
SO4	SO4	96.27	0.76	0.54	0.23	99.1	1.4	2.8	50.4	2.9
P1-DCF	B1	27.04	3.42	2.37	1.03	39.4	6.3	12.3	51.4	45.6
Paraxanthin	F5	25.77	6.54	3.73	1.96	45.2	12.1	19.4	62.5	75.3
Phenazon	C0	63.10	2.41	1.32	0.72	69.9	4.5	6.8	65.4	10.8
Diclofenac Mittel	B0	562.13	32.26	-16.07	9.69	478.6	59.8	-83.5	71.6	-14.9
Theophyllin	F4	25.31	6.93	3.35	2.08	42.7	12.9	17.4	73.7	68.9

Tabelle 12: Parameter zur Beurteilung der Zu- und Abnahme der Konzentrationen zwischen der letzten und ersten Messstelle. Hier die nach % Δc geordneten Daten für Werte % $\Delta c > 100$. A, σ_A , B und σ_B sind die Parameter der linearen Regression. c(5.2 h) und $\sigma_c(5.2 h)$ sind die berechneten Konzentrationen nach 5.2 h (letzte Messstelle), Δc die entsprechende Differenz, % Δc der prozentuale Fehler und „%c nach 5.2 h“ die prozentuale Abnahme zwischen der ersten und letzten Messstelle. Aufgrund der hohen Fehler und den eher stochastischen Zu- und Abnahmen (letzte Spalte) werden diese Parameter (1. Spalte) als konstant angesehen. Dies ist auch in der extrem hohen Standardabweichung des Mittelwerts aller Werte in der letzten Spalte von 3 ± 14 % sichtbar.

Substanz	Abk	A	σ_A	B	σ_B	c(5.2 h)	$\sigma_c(5.2 h)$	Δc	% Δc	%c nach 5.2 h
Coffein	F7	76.70	7.38	2.63	2.22	90.4	13.7	13.7	100.1	17.8
cis-2OH_CBZ	A4	10.15	1.38	0.49	0.41	12.7	2.6	2.5	100.7	25.0
Epoxy-CBZ	A3	22.30	2.42	-0.83	0.73	18.0	4.5	-4.3	104.1	-19.3
9-Acridincarbonsäure	A6	59.84	8.05	2.35	2.42	72.1	14.9	12.2	122.0	20.4
Cl	Cl	89.52	0.79	-0.20	0.24	88.5	1.5	-1.0	141.3	-1.2
OH-CBZ	A1	78.40	3.89	0.94	1.17	83.3	7.2	4.9	148.0	6.2
trans-2OH_CBZ	A5	484.38	16.25	-3.83	4.88	464.5	30.1	-19.9	151.3	-4.1
DOC	DOC	9.76	0.08	0.02	0.02	9.9	0.2	0.1	165.6	1.0
3MeXa	F2	86.29	11.55	-2.31	3.47	74.3	21.4	-12.0	178.2	-13.9
ISO-Sulfamethoxazol	D1	6.97	1.60	0.28	0.48	8.4	3.0	1.5	204.6	20.8
Isocoffein	F8	92.49	12.04	-1.93	3.62	82.4	22.3	-10.0	222.3	-10.9
DIC	DIC	35.85	0.17	0.01	0.05	35.9	0.3	0.1	508.9	0.2
Theobromin	F6	71.54	12.74	-0.51	3.83	68.9	23.6	-2.6	892.9	-3.7

6 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

Tabelle 13: Tagesmittelwerte der Volumenströme zu den Messkampagnen vom 11.9.2019 (Testkampagne) bis zum 31.9.2021. Daten für W1 und W2 berechnet aus Verdünnungsrechnungen. * = Dieser Wert wurde aus Korrelationen mit dem vorhandenen Pegelwert am Pegel Meitze berechnet.

Datum \ Pegel	Q in m ³ /s				
	W1	KA Langenhagen	W2	Meitze	Wieckenberg
10.09.2019				0.235	0.095
11.09.2019	0.017	0.18	0.21	0.235	0.11
12.09.2019				0.235	0.095
18.11.2019				1.26	0.87
19.11.2019	0.22	0.20	0.58	1.281	1.00
20.11.2019				1.281	1.20
16.02.2020				2.762	3.02
17.02.2020	0.57	0.243	1.36	2.582	2.85
18.02.2020				2.762	2.85
07.06.2020				0.538	0.42
08.06.2020	0.15	0.16	0.39	0.489	0.37
09.06.2020				0.443	0.35
30.08.2020				0.249	0.13
31.08.2020	0.15	0.144	0.39	0.250	0.11
01.09.2020				0.252	0.11
08.12.2020	0.05	0.149	0.59	0.455	0.29
01.03.2021	0.31	0.195	0.64	1.665	1.89
02.06.2021	Nur Messung an der Wulbeck			0.609	0.52
28.06.2021	Nur Messung zwischen Meitze und Wieckenberg			0.67	0.51
13.09.2021	0.	0.156	0.	0.561	0.367

Tabelle 14: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 11.9.2019

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 11.9.2019 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.18 \text{ m}^3/\text{s}$				
		W1	F1	KA	W2	W7
Zeit		10:10	11:35	11:16	10:40	13:13
Temperatur	°C	12.5	13.7	18.9	17.5	17.3
pH		7.07	7.25	7.44	7.38	7.97
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	416	633	1294	1159	784
O ₂	mg/L	7.8	6.2	7.6	6.5	8.9
DOC	mg/L	4.7	5.6	9.1	8.4	6.8
DIC	mg/L	8.0	41.1	61.0	56.5	37.0
Cl ⁻	mg/L	40.6	208.9	310.1	287.2	188.1
NO ₃ ⁻	mg/L	58.8	68.3	176.7	158.4	114.1
SO ₄ ²⁻	mg/L	3.1	1.5	34.5	31.5	10.1

Tabelle 15: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 19.11.2019.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 19.11.2019 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.199 \text{ m}^3/\text{s}$						
		W1	F1	KA	W2	B	H	W7
Zeit		10:00	11:00	10:48	10:23	11:39	12:55	13:37
Temperatur	°C	7.6	8.0	11.7	9.2	8.0	7.9	7.5
pH		7.85	6.11	6.09	7.96	7.73	7.970	8.11
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	640	642	1242	868	527	655	747
O ₂	mg/L	9.1	8.3	8.6	9.2	8.0	10.1	10.9
DOC	mg/L	9.0	7.6	13.3	10.5	10.5	12.4	10.3
DIC	mg/L	18.3	36.5	57.9	36.8	23.5	17.5	28.5
Cl ⁻	mg/L	92.9	185.4	294.2	186.9	119.3	88.8	144.7
NO ₃ ⁻	mg/L	80.1	56.7	149.4	101.1	50.7	73.5	84.9
SO ₄ ²⁻	mg/L	13.7	2.1	27.6	16.7	3.9	20.1	12.9

Tabelle 16: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 17.02.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 17.02.2020 Tagesmittelwert Q(KA) = 0.243 m ³ /s						
		W0	W1	KA	FG	W2	BL	W3
Zeit		09:30	09:55	11:00	11:20	10:15	11:50	12:25
Temperatur	°C	7.1	7.4	11.2	8	8.4	6.5	8.3
pH		6.79	8.46	7.79	8.15	8.25	8.13	8.02
Leitfähigkeit	µS/cm	639	799	1068	730	798	547	693
O ₂	mg/L	8.5	10.2	9.2	10.9	10.4	10.0	10.2
DOC	mg/L	12.5	15.3	13.8	7.1	11.8	11.8	12.4
DIC	mg/L	18.3	46.7	96.2	67.6	61.1	38.9	51.7
Cl ⁻	mg/L	50	77	107	64	78	50	62
NO ₃ ⁻	mg/L	38	24	19	4	16	11	15
SO ₄ ²⁻	mg/L	140	98	125	95	102	68	96

Fortsetzung Tabelle 16: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 17.02.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 17.02.2020 Tagesmittelwert Q(KA) = 0.243 m ³ /s						
		MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
Zeit		12:15	12:35	12:50	13:05	13:55	13:45	14:40
Temperatur	°C	7.2	8.1	7.7	8.1	8	8.5	8.5
pH		7.92	8.14	7.86	8.26	7.6	8.35	8.52
Leitfähigkeit	µS/cm	556	661	545	656	477	673	674
O ₂	mg/L	10.8	10.5	10.8	11.4	7.2	11.4	12.1
DOC	mg/L	17.6	13.8	16.4	13.9	22.5	14.2	14.4
DIC	mg/L	34.3	47.9	26.4	46.2	26.2	46.4	44.3
Cl ⁻	mg/L	54	60	55	60	32	62	63
NO ₃ ⁻	mg/L	14	15	20	16	14	17	16
SO ₄ ²⁻	mg/L	77	91	80	91	91	98	95

Tabelle 17: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 08.06.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 08.06.2020 Tagesmittelwert Q(KA) = 0.16 m ³ /s						
		W0	W1	KA	FG	W2	BL	W3
Zeit		09:19	10:18	11:07	11:21	10:46	12:00	13:24
Temperatur	°C	13:12	03:36	09:36	20:24	20:24	19:12	07:12
pH		6.62	7.35	7.28	7.38	7.45	7.498	7.638
Leitfähigkeit	µS/cm	706	706	1215	806	884	637	869
O ₂	mg/L	7.1	10.2	7.4	6.4	7.0	8.1	8.4
DOC	mg/L	7.0	11.6	15.6	9.0	11.2	10.8	11.3
DIC	mg/L	10.8	21.0	62.9	48.6	41.7	26.5	42.7
Cl ⁻	mg/L	55.1	106.7	319.8	247.1	212.0	134.7	217.1
NO ₃ ⁻	mg/L	52.7	120.1	136.6	76.3	110.5	74.2	92.5
SO ₄ ²⁻	mg/L	2.0	6.4	20.6	1.1	11.9	2.3	9.8

Fortsetzung Tabelle 17: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 08.06.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 08.06.2020 Tagesmittelwert Q(KA) = 0.16 m ³ /s						
		MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
Zeit		13:15	13:40	13:52	14:09	14:56	15:06	15:22
Temperatur	°C	08:24	13:12	15:36	12:00	20:24	13:12	22:48
pH		7.567	7.68	7.81	7.73	6.87	7.71	7.53
Leitfähigkeit	µS/cm	705	831	721	791	419	759	834
O ₂	mg/L	8.1	8.5	9.0	8.8	5.0	9.0	8.9
DOC	mg/L	11.8	11.1	11.9	10.5	18.8	11.2	11.2
DIC	mg/L	27.6	39.7	23.3	36.3	27.5	34.8	32.9
Cl ⁻	mg/L	140.3	201.8	118.5	184.6	139.8	176.9	167.3
NO ₃ ⁻	mg/L	79.0	90.4	89.8	80.2	28.9	79.3	104.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	6.2	9.5	9.5	8.3	1.1	8.6	8.0

Tabelle 18: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 31.08.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 31.08.2020 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.144 \text{ m}^3/\text{s}$						
		W0	W1	KA	FG	W2	BL	W3
Zeit		09:30	10:00	10:50	11:05	10:30	11:45	13:00
Temperatur	°C	13.8	15.8	15.9	20.5	18.1	16.8	18.4
pH		6.9	7.2	7.4	7.3	7.5	7.5	7.8
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	592	537	748	1262	1050	570	972
O ₂	mg/L	8.0	4.6	6.6	6.9	6.0	7.8	8.8
DOC	mg/L	4.4	12.7	8.7	12.4	11.0	8.9	10.5
DIC	mg/L	11.7	17.3	43.2	64.7	54.3	23.9	48.4
Cl ⁻	mg/L	57.2	66.2	69.8	153	113	64.1	106
NO ₃ ⁻	mg/L	1.3	1.5	1.8	21.0	16.8	0.4	12.6
SO ₄ ²⁻	mg/L	130	68.1	92.7	152	126	79.8	123

Fortsetzung Tabelle 18: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 31.08.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 31.08.2020 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.144 \text{ m}^3/\text{s}$						
		MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
Zeit		13:10	13:20	13:30	13:45	14:40	14:50	15:20
Temperatur	°C	17.8	17.8	16.5	17.9	17.6	18.2	16.8
pH		7.6	7.8	7.8	7.9	6.9	8.1	7.6
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	762	942	794	939	924	898	817
O ₂	mg/L	8.0	8.6	8.5	10.0	6.3	11.8	9.2
DOC	mg/L	9.5	10.4	10.5	10.4	19.3	10.9	10.1
DIC	mg/L	26.9	45.5	23.4	45.4	28.1	41.8	35.4
Cl ⁻	mg/L	89.6	101	103	103	31.1	98.3	96.2
NO ₃ ⁻	mg/L	10.8	12.3	10.2	12.3	0.9	10.5	4.8
SO ₄ ²⁻	mg/L	109	120	117	121	45.3	113	103

Tabelle 19: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 08.12.2020.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 08.12.2020 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.149 \text{ m}^3/\text{s}$			
		W1	KA	FG	W2
Zeit		09:55	11:00	11:20	10:15
Temperatur	°C	7.4	11.2	8	8.4
pH		8.46	7.79	8.15	8.25
Leitfähig-	$\mu\text{S}/\text{cm}$	799	1068	730	798
O ₂	mg/L	10.2	9.2	10.9	10.4
DOC	mg/L	15.3	13.8	7.1	11.8
DIC	mg/L	46.7	96.2	67.6	61.1
Cl ⁻	mg/L	77	107	64	78
NO ₃ ⁻	mg/L	24	19	4	16
SO ₄ ²⁻	mg/L	98	125	95	102

Tabelle 20: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 01.03.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 01.03.2021 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.195 \text{ m}^3/\text{s}$						
		W0	W1	KA	FG	W2	BL	W3
Zeit		09:40	10:10	11:15	10:50	10:30	11:50	13:00
Temperatur	°C	6.8	5.5	7.9	10.9	7.6	6.5	7.5
pH		6.78	7.68	7.69	7.40	7.55	7.48	7.62
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	597	1029	862	1127	1023	681	871
O ₂	mg/L	7.8	11.1	10.7	8.5	10.0	8.5	10.0
DOC	mg/L	6.4	11.6	7.8	14.6	11.2	9.6	10.8
DIC	mg/L	13.2	31.2	46.9	61.7	43.6	27.2	36.1
Cl ⁻	mg/L	48.9	149.3	99.8	132.4	129.2	90.2	96.8
NO ₃ ⁻	mg/L	14.7	15.1	2.0	21.3	14.7	9.3	11.7
SO ₄ ²⁻	mg/L	150.3	146.9	111.3	134.1	132.0	73.2	122.7

Fortsetzung Tabelle 20: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 01.03.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 01.03.2021 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.195 \text{ m}^3/\text{s}$						
		MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
Zeit		13:05	13:15	13:30	13:45	14:30	14:40	15:15
Temperatur	°C	6.9	7.5	6.4	7.4	9.2	7.2	7.2
pH		7.98	7.59	7.63	7.71	6.96	7.75	7.61
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	653	794	629	774	417	776	796
O ₂	mg/L	7.8	9.8	11.6	10.5	3.6	10.6	10.6
DOC	mg/L	14.7	11.3	15.4	11.8	18.9	12.6	12.1
DIC	mg/L	25.9	33.0	17.6	32.2	27.1	32.6	31.9
Cl ⁻	mg/L	77.9	92.2	74.0	88.4	33.5	88.9	97.4
NO ₃ ⁻	mg/L	13.2	12.0	17.7	12.6	4.0	12.5	12.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	85.8	112.5	101.4	111.2	64.8	109.8	111.6

Tabelle 21: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 02.06.2021 an der Kläranlage Fuhrberg und an der Wulbeck.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 02.06.2021			
		Klintsgraben Ablauf KA Fuhrberg	Wulbeck		
			Vor Zufluss Klintsgraben	Celler Straße	Zufluss Wietze
Zeit		09:48	11:12	11:37	12:10
Temperatur	°C	16.5	15.1	15.8	14.3
pH		7.46	7.39	7.43	6.87
Leitfähigkeit	µS/cm	1046	411	404	409
O ₂	mg/L	2.5	7.8	8.2	3.5
DOC	mg/L	19.4	16.8	16.2	18.5
DIC	mg/L	41.9	19.0	19.1	27.7
Cl ⁻	mg/L	124.3	29.8	30.1	28.3
NO ₃ ⁻	mg/L	10.5	0.5	0.3	1.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	136.2	69.3	71.1	49.8
Schwebstoff	mg/L	245.8	4.6	4.4	16.9
Fe(II)	mg/L	0.77 ± 0.05	1.03 ± 0.02	0.75 ± 0.02	4.22 ± 0.03
Fe(III)	mg/L	0.84 ± 0.30	0.62 ± 0.03	0.46 ± 0.03	1.64 ± 0.02
Fe(gesamt)	mg/L	1.62 ± 0.46	1.65 ± 0.05	1.21 ± 0.05	5.86 ± 0.05

Tabelle 22: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der „Sonnen“-Kampagne vom 28.06.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 28.06.2021				
		WS1 Pegel Meitze	WS2	WS3	WS4	WS5
Breite O	Grad	52.56381	52.571009	52.581119	52.59027	52.59952
Länge N	Grad	9.799948	9.801499	9.805364	9.807568	9.808579
S	Km	0	805	1196	1097	1114
Σs	Km	0	805	2001	3098	4212
Zeit		09:30	09:52	10:05	10:22	10:34
Tempera-	oC	19.0	19.1	19.4	19.5	19.6
pH		7.67	7.67	7.70	7.77	7.78
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	779	779	775	774	773
O ₂	mg/L	7.3	7.4	7.6	7.7	7.7
DOC	mg/L	9.9	9.6	9.6	9.8	9.7
DIC	mg/L	35.9	35.6	35.8	36.0	36.0
Cl-	mg/L	90.2	89.6	89.3	88.4	88.7
NO ₃ -	mg/L	8.9	8.9	9.0	9.3	9.3
SO ₄ ²⁻	mg/L	96.9	96.6	96.3	96.0	97.2

Tabelle 23: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der „Sonnen“-Kampagne vom 28.06.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 28.06.2021				
		WS6	WS7	WS8	WS9	WS10 Pegel Wieckenberg
Breite O	Grad	52.610157	52.616993	52.626023	52.631462°	52.634142°
Länge N	Grad	9.808687	9.814409	9.826933	9.837576°	9.843753°
S	Km	372	856	1349	960	734
Σs	Km	5440	6296	7645	8605	9339
Zeit		11:12	10:58	11:45	11:53	12:05
Temperatur	°C	20.0	20.0	20.8	20.4	20.7
pH		7.82	7.79	7.85	7.85	7.77
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	769	762	758	767	767
O ₂	mg/L	7.7	7.7	7.7	8.0	7.7
DOC	mg/L	9.8	9.7	9.5	9.7	9.8
DIC	mg/L	36.2	35.8	36.4	35.7	35.7
Cl ⁻	mg/L	89.3	89.6	86.6	88.4	90.2
NO ₃ ⁻	mg/L	9.9	9.9	9.6	10.2	10.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	98.7	99.9	96.9	98.7	99.9

Tabelle 24: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 13.09.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 13.09.2021 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.156 \text{ m}^3/\text{s}$						
		W0	W1	KA	FG	W2	BL	W3
Zeit		09:46	10:18	11:17	11:00	10:38	11:47	13:15
Temperatur	°C	13.2	15.5	17.1	19.7	17.5	16.8	17.1
pH		7.34	7.98	7.77	7.89	7.82	7.94	7.97
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	555	686	754	1201	969	479	863
O ₂	mg/L	7.4	7.4	7.2	7.2	6.7	6.9	7.2
DOC	mg/L	2.4	8.5	5.2	8.7	7.0	4.3	6.6
DIC	mg/L	9.5	21.3	44.9	64.9	52.0	23.1	45.6
Cl ⁻	mg/L	49.1	87.9	65.9	135.5	119.9	44.6	103.7
NO ₃ ⁻	mg/L	14.3	7.1	2.3	20.3	15.5	2.9	9.8
SO ₄ ²⁻	mg/L	149.7	85.5	93.6	131.7	117.6	59.1	119.7

Fortsetzung Tabelle 24: Ergebnisse zu den anorganischen Parametern der Kampagne vom 13.09.2021.

Größe	Einheit	Messstelle, Kampagne vom 13.09.2021 Tagesmittelwert $Q(KA) = 0.156 \text{ m}^3/\text{s}$						
		MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
Zeit		13:07	13:26	13:37	13:50	14:41	14:52	15:15
Temperatur	°C	16.6	17.1	16.7	17.1	14.3	17.8	17.3
pH		7.96	8.03	8.17	8.03	7.58	8.20	7.96
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	578	810	815	767	423	775	716
O ₂	mg/L	8.1	7.5	8.7	8.3	2.3	9.7	7.8
DOC	mg/L	4.9	6.2	8.1	6.1	13.0	6.4	6.3
DIC	mg/L	23.7	41.0	25.8	38.9	29.0	36.8	34.3
Cl ⁻	mg/L	57.8	104.3	102.5	81.2	23.0	89.6	83.3
NO ₃ ⁻	mg/L	10.7	11.3	12.5	9.2	2.6	10.4	8.0
SO ₄ ²⁻	mg/L	77.7	116.1	115.8	110.1	37.8	109.5	90.9

Tabelle 25: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 11.09.2019. n.b. = nicht bestimmbar. Diese Kampagne wird hier nur zur Vollständigkeit angegeben, da hier noch HRX-Kartuschen in der Anreicherung verwendet wurden. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W1	F1	KA	W2	W7
C0	CBZ	0	0	0	1027	991	477
C1	OH-CBZ	0	0	0	309	170	34
C2	Ox-CBZ	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C3	Epoxy-CBZ	0	0	0	0	0	0
C4	cis-2OH_CBZ	0	0	0	0	0	0
C5	trans-2OH_CBZ	0	0	0	2329	875	518
C6	9-Acridincarbonsäure	3	0	0	0	0	0
C7	Acridin	0	0	0	46	26	22
D0P	Diclofenac (pos)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D0N	Diclofenac (neg)	40	0	0	2876	2240	305
D1	P1-DCF	2	0	0	67	67	21
D2	P2-DCF	2	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	0	0	13	243	251	49
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	0	0	723	0	0	0
S0	Sulfamethoxazol	0	0	0	508	512	254
S1	ISO-Sulfamethoxazol	2	0	0	0	0	0
S2	AMI	0	0	0	0	0	0
S3	AMO	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T0	Trimethoprim	0	0	0	96	88	0
T1	TMP Prod 1	1	0	12	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	6	23	0	0	34	0
X0	Xanthin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X1	1MeXa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X2	3MeXa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X3	7MeXa	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X4	Theophyllin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X5	Paraxanthin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X6	Theobromin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X7	Coffein	7	206	80	0	43	13
X8	Isocoffein	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 26: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 19.11.2019.
 n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W1	F1	KA	W2	BL	HB	W7
C0	CBZ	0	15	5	1093	346	15	45	189
C1	OH-CBZ	0	0	0	377	157	0	97	56
C2	Ox-CBZ	0	0	0	198	183	0	25	36
C3	Epoxy-CBZ	0	0	0	42	31	0	22	11
C4	cis-2OH_CBZ	4	0	0	0	13	0	21	0
C5	trans-2OH_CBZ	1	29	11	1456	680	29	87	340
C6	9-Acridincarbonsäure	1	0	0	88	22	0	32	21
C7	Acridin	3	0	35	0	0	0	21	0
D0P	Diclofenac (pos)	1	28	0	3335	1153	28	71	519
D0N	Diclofenac (neg)	1	35	13	3680	1364	35	73	621
D1	P1-DCF	0	0	0	0	0	0	0	8
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	3	35	0	0	665	35	0	39
P0	Phenazon	2	0	20	601	59	0	57	24
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	0	0	19	0	0	0	0	0
S0	Sulfamethoxazol	1	9	2	514	158	9	12	95
S1	ISO-Sulfamethoxazol	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	3	0	31	0	0	0	6	0
S3	AMO	15	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T0	Trimethoprim	1	3	1	229	70	3	38	17
T1	TMP Prod 1	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X1	1MeXa	1	49	41	190	150	15	14	115
X2	3MeXa	1	24	103	225	102	35	46	72
X3	7MeXa	0	19	31	115	54	22	40	31
X4	Theophyllin	1	6	3	67	16	3	8	9
X5	Paraxanthin	4	45	11	71	42	0	18	30
X6	Theobromin	12	36	33	86	38	19	21	25
X7	Coffein	14	230	467	0	220	179	93	97
X8	Isocoffein	0	0	0	93	217	0	11	137

Tabelle 27: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 17.02.2020. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. * = Wert ist zweifelhaft. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
C0	CBZ	0	0	7	0	989	169	0	79	59	76	213	95	0	125	124
C1	OH-CBZ	1	0	0	0	606	126	0	49	35	47	83	56	0	75	69
C2	Ox-CBZ	2	0	0	0	218	14	0	10	11	23	27	38	0	46	15
C3	Epoxy-CBZ	0	0	0	0	65	13	0	5	0	6	13	9	0	11	8
C4	cis-2OH_CBZ	1	0	0	0	26	5	0	4	0	4	16	6	0	7	6
C5	trans-2OH_CBZ	3	0	20	15	1885	424	1	182	154	191	515	243	5	316	286
C6	9-Acridincarbon- säure	2	0	0	0	40	11	0	10	12	13	25	20	0	18	17
C7	Acridin	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0
D0P	Diclofenac (pos)	6	0	12	11	1727	556	0	270	305	270	405	323	15	421	403
D0N	Diclofenac (neg)	1	0	12	0	3425	n.a.	0	286	347	245	357	302	0	445	406
D1	P1-DCF	1	0	0	0	0	n.a.	0	0	0	0	9	4	0	4	4
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	n.a.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	9	0	0	10	0	0	70*	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	0	0	0	14	582	82	0	21	20	17	25	19	0	24	21
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 27: Konzentrationen (in ng/L) der organischen Verbindungen in der Kampagne vom 17.02.2020. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
S0	Sulfamethoxazol	1	6	6	0	319	58	0	27	15	27	54	28	0	38	39
S1	ISO-Sulfamethoxazol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S3	AMO	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T0	Trimethoprim	4	0	0	0	191	45	0	0	0	0	0	15	0	17	14
T1	TMP Prod 1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	400	n.b.									
X1	1MeXa	0	0	23	28	124	63	15	32	37	37	51	53	5	47	36
X2	3MeXa	2	0	29	37	155	79	22	31	401	171	26	219	6	177	182
X3	7MeXa	1	0	15	17	120	23	9	11	51	35	14	60	0	46	31
X4	Theophyllin	1	0	1	3	53	10	3	4	83	26	6	16	0	29	23
X5	Paraxanthin	3	0	7	13	34	16	14	11	314	82	12	62	0	131	97
X6	Theobromin	9	0	0	21	0	16	11	11	64	28	17	22	0	37	31
X7	Coffein	11	0	106	28	0	152	145	107	410	199	56	178	0	234	164
X8	Isocoffein	0	0	5	0	60	39	0	16	15	19	29	41	7	16	19

Tabelle 28: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 08.06.2020. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
C0	CBZ	0	0	67	0	1231	386	0	421	207	369	837	336	0	303	322
C1	OH-CBZ	2	0	10	0	661	172	0	193	44	170	185	115	0	141	130
C2	Ox-CBZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	Epoxy-CBZ	0	0	0	0	0	17	0	25	0	0	47	16	0	0	0
C4	cis-2OH_CBZ	0	0	0	0	29	11	0	8	0	0	31	0	0	9	6
C5	trans-2OH_CBZ	4	0	177	36	2590	906	7	863	545	793	1888	715	5	722	711
C6	9-Acridincarbon-säure	1	0	0	0	89	47	0	38	27	38	64	36	0	32	31
C7	Acridin	3	0	0	0	76	18	0	32	0	31	55	32	0	21	30
D0P	Diclofenac (pos)	2	0	111	16	4125	1673	0	1328	1101	1198	1527	1020	0	750	721
D0N	Diclofenac (neg)	18	0	0	0	4901	1463	0	1157	973	1071	1405	781	0	655	606
D1	P1-DCF	0	0	0	0	112	37	0	63	38	57	70	38	0	42	35
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	1	0	0	27	604	170	0	149	69	142	76	106	0	115	82
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 28: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 08.06.2020. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit als 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
S0	Sulfamethoxazol	1	0	22	0	408	109	0	103	81	107	275	89	0	92	83
S1	ISO-Sulfamethoxazol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S3	AMO	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T0	Trimethoprim	1	0	0	0	67	25	0	16	41	18	42	18	0	15	10
T1	TMP Prod 1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
X1	1MeXa	0	4	54	12	127	81	13	114	82	114	110	100	0	100	93
X2	3MeXa	4	0	154	42	153	125	15	55	123	93	75	95	0	62	49
X3	7MeXa	3	0	51	0	58	41	0	25	31	30	17	29	0	23	20
X4	Theophyllin	1	0	25	0	90	42	9	31	30	35	45	30	0	49	31
X5	Paraxanthin	4	0	64	0	66	56	0	29	65	41	68	36	0	49	33
X6	Theobromin	5	0	78	0	94	66	30	52	76	32	83	41	0	48	45
X7	Coffein	3	17	325	10	121	198	118	109	133	116	112	114	0	163	74
X8	Isocoffein	1	0	12	0	53	26	0	33	27	28	57	26	0	15	23

Tabelle 29: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 31.08.2020. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
C0	CBZ	2	0	3	11	2013	1122	0	938	500	850	1440	894	0	846	520
C1	OH-CBZ	0	0	0	0	352	223	0	139	72	126	135	122	0	99	52
C2	Ox-CBZ	0	0	0	0	130	93	0	69	45	78	23	93	0	62	29
C3	Epoxy-CBZ	1	0	0	8	25	14	0	9	8	10	16	9	0	9	0
C4	cis-2OH_CBZ	1	0	0	0	23	14	0	11	6	13	28	10	0	11	7
C5	trans-2OH_CBZ	3	0	19	30	2555	1773	0	1411	1085	1223	2223	1338	2	1256	775
C6	9-Acridincarbonsäure	1	0	11	0	149	158	0	197	105	98	229	111	0	112	94
C7	Acridin	5	0	0	0	183	75	0	116	36	125	119	110	0	115	56
D0P	Diclofenac (pos)	2	0	0	0	5241	3756	0	1910	2687	1929	1320	1827	0	1066	478
D0N	Diclofenac (neg)	15	0	0	0	5321	3127	0	1449	2206	1562	955	1550	0	828	306
D1	P1-DCF	0	0	0	0	122	86	0	93	100	98	62	89	0	59	21
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	1	0	0	22	658	270	0	154	111	132	39	118	0	101	48
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 29: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 31.08.2020. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
S0	Sulfamethoxazol	5	0	0	0	748	476	0	376	220	325	377	331	0	337	177
S1	ISO-Sulfamethoxazol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	1	0	0	0	49	0	0	40	0	0	128	36	0	51	0
S3	AMO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T0	Trimethoprim	1	0	0	0	104	71	0	14	38	16	19	15	3	10	2
T1	TMP Prod 1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.a.	n.a.	n.a.	110 ± 50	970 ± 160	490 ± 20	n.a.	n.a.	60 ± 30	n.a.	370 ± 100	n.a.	n.a.	n.a.	90 ± 40
X1	1MeXa	2	1	9	32	97	99	1	124	120	109	116	127	0	169	82
X2	3MeXa	1	0	0	61	89	137	0	78	425	116	48	92	0	70	40
X3	7MeXa	2	0	0	0	39	42	0	23	94	31	16	26	0	24	11
X4	Theophyllin	0	0	4	11	83	50	10	45	47	39	46	40	0	44	31
X5	Paraxanthin	3	0	12	86	70	89	0	62	88	55	61	62	0	63	48
X6	Theobromin	3	0	0	59	0	67	0	53	74	49	50	48	0	43	32
X7	Coffein	13	0	86	286	0	153	61	86	106	67	89	54	0	58	51
X8	Isocoffein	1	0	0	0	28	29	0	27	30	21	35	34	0	27	15

Tabelle 30: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 01.03.2021. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
C0	CBZ	5	0	0	0	806	275	0	121	35	104	215	119	0	129	145
C1	OH-CBZ	1	0	0	0	436	151	0	57	31	53	76	59	0	66	82
C2	Ox-CBZ	1	0	0	0	102	26	0	0	0	0	42	0	0	0	36
C3	Epoxy-CBZ	3	0	0	0	13	4	0	0	0	3	5	1	0	2	3
C4	cis-2OH_CBZ	2	0	0	0	34	13	0	7	0	0	0	7	0	8	0
C5	trans-2OH_CBZ	5	0	26	22	1551	613	0	272	100	239	496	274	0	295	351
C6	9-Acridincarbonsäure	2	0	21	19	262	87	0	236	24	54	168	159	0	105	102
C7	Acridin	0	0	0	0	70	0	0	24	0	0	22	0	0	0	24
D0P	Diclofenac (pos)	6	0	37	10	3152	1390	0	516	295	521	542	527	0	538	675
D0N	Diclofenac (neg)	1	0	36	0	3639	1510	0	507	292	500	584	604	0	606	608
D1	P1-DCF	1	0	0	0	0	8	0	0	0	0	13	0	0	11	9
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	4	0	0	17	493	179	0	69	14	47	808	37	41	44	55
P1	OH-Antipyrin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
P2	Propionanilid	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 30: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 01.03.2021. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt. * = Diese sehr hohe Konzentration der Xanthine setzt sich in den unabhängig genommenen Proben in der Wietze fort, nicht jedoch in den Zuflüssen HB und WB. Die Konzentrationen werden demnach nicht als Artefakte angesehen. Woher die sehr hohe Konzentration im Zufluss MG stammen, ist unbekannt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
S0	Sulfamethoxazol	3	0	23	0	495	166	0	99	44	60	58	81	0	88	125
S1	ISO-Sulfamethoxazol	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S3	AMO	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T0	Trimethoprim	0	0	5	0	261	86	0	33	17	31	33	30	0	33	31
T1	TMP Prod 1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
X1	1MeXa	2	1	8	9	165	65	30	36	1124*	312	80	410	1	445	472
X2	3MeXa	1	0	20	35	118	39	32	44	4783*	116	43	143	0	1881	1580
X3	7MeXa	2	0	0	3	73	24	7	6	4430*	901	34	115	7	1486	1469
X4	Theophyllin	1	0	4	0	67	17	3	12	350*	83	10	110	0	112	133
X5	Paraxanthin	3	27	0	0	55	25	19	22	2131*	473	30	570	0	633	687
X6	Theobromin	5	0	0	0	69	49	31	23	2970*	733	28	803	0	961	971
X7	Coffein	5	0	78	81	163	107	142	71	6278*	143	124	176	70	2157	2144
X8	Isocoffein	0	0	0	0	64	38	0	13	0	10	9	9	0	25	20

Tabelle 31: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng(L in der Kampagne vom 02.06.2021.
Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Klintsgraben Ablauf KA Fuhrberg	Wulbeck		
			Vor Zufluss Klintsgraben	Celler Straße	Zufluss Wietze
C0	CBZ	180	0	0	0
D0	Diclofenac	3047	0	0	0
P0	Phenazon	592	0	0	0
S0	Sulfamethoxazol	1455	0	90	0
T0	Trimethoprim	295	30	0	0
X7	Coffein	372	12	24	24

Tabelle 32: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der „Sonnen“-Kampagne vom 28.06.2021. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt. Die anfangs angedachte Stelle WS6 wurde nicht beprobt.

Nr	Verbindung	Blank	WS1	WS2	WS3	WS4	WS5	WS7	WS8	WS9	WS10	WS11
C0	CBZ	6	235	237	253	254	245	290	251	282	268	264
C1	OH-CBZ	1	84	81	84	68	79	100	83	88	81	84
C2	Ox-CBZ	1	4	8	0	23	15	17	15	32	20	23
C3	Epoxy-CBZ	2	20	25	26	18	25	21	14	22	19	17
C4	cis-2OH_CBZ	2	10	12	11	9	9	15	15	14	11	12
C5	trans-2OH_CBZ	6	498	493	486	426	501	603	459	473	473	467
C6	9-Acridincarbonsäure	2	69	65	66	51	57	84	78	51	77	83
C7	Acridin	4	16	20	23	21	24	30	24	26	25	25
D0P	Diclofenac (pos)	7	548	607	578	462	556	537	512	445	544	466
D0N	Diclofenac (neg)	48	496	328	588	419	441	370	546	364	432	360
D1	P1-DCF	0	31	20	42	32	34	28	40	39	41	32
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	2	64	65	67	61	68	77	67	66	76	67
P1	OH-Antipyrin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P2	Propionanilid	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 32: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der „Sonnen“-Kampagne vom 28.06.2021. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt. Die anfangs angedachte Stelle WS6 wurde nicht beprobt.

Nr	Verbindung	Blank	WS1	WS2	WS3	WS4	WS5	WS7	WS8	WS9	WS10	WS11
S0	Sulfamethoxazol	2	105	100	104	109	115	141	132	123	142	142
S1	ISO-Sulfamethoxazol	2	6	10	5	6	7	8	9	4	9	11
S2	AMI	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11
S3	AMO	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S4	Sulfanilsäure	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T0	Trimethoprim	1	20	23	20	21	19	23	21	20	18	17
T1	TMP Prod 1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	1	0	3	0	0	0	5	4	3	4	0
X0	Xanthin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
X1	1MeXa	1	104	96	81	100	114	144	156	140	126	143
X2	3MeXa	3	108	85	62	51	76	86	73	93	86	67
X3	7MeXa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X4	Theophyllin	1	24	28	25	27	31	39	39	62	34	32
X5	Paraxanthin	2	25	34	26	24	32	42	33	62	41	38
X6	Theobromin	11	59	107	87	46	62	71	66	76	82	63
X7	Coffein	12	69	94	72	72	75	114	88	101	94	79
X8	Isocoffein	2	96	78	47	76	113	107	108	63	91	72

Tabelle 33: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng/L in der Kampagne vom 13.09.2021. n.a. = nicht analysiert, n.b. = nicht bestimmbar. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
C0	CBZ	2	0	15	3	1093	554	0	345	152	308	880	283	0	330	248
C1	OH-CBZ	2	0	0	0	230	130	0	70	48	70	122	56	0	56	41
C2	Ox-CBZ	0	0	0	0	655	212	0	105	55	99	319	70	0	96	72
C3	Epoxy-CBZ	2	0	0	5	188	98	0	51	25	47	147	34	0	44	32
C4	cis-2OH_CBZ	2	0	3	0	50	24	0	21	8	16	101	19	0	20	18
C5	trans-2OH_CBZ	3	1	63	12	2119	1194	0	844	471	790	1487	581	0	741	594
C6	9-Acridincarbonsäure	2	0	13	0	274	281	0	220	91	167	288	135	0	152	152
C7	Acridin	2	0	0	0	57	27	0	31	0	31	65	31	0	31	23
D0P	Diclofenac (pos)	4	0	18	0	3182	2167	0	1124	651	998	1314	675	0	802	505
D0N	Diclofenac (neg)	0	0	21	0	3447	1879	0	985	605	854	1188	660	0	738	467
D1	P1-DCF	0	0	0	0	56	31	0	47	25	41	72	35	0	50	26
D2	P2-DCF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	P3-DCF_ALD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P0	Phenazon	2	0	0	0	229	137	0	72	65	74	17	73	0	57	37
P1	OH-Antipyrin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P2	Propionanilid	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 33: Konzentrationen der organischen Verbindungen in ng(L in der Kampagne vom 13.09.2021. Alle Werte < BG wurden zur besseren Lesbarkeit zu 0 gesetzt.

Nr	Verbindung	Blank	W0	W1	FG	KA	W2	BL	W3	MG	W4	HB	W5	WB	W6	W7
S0	Sulfamethoxazol	1	0	17	0	564	311	0	223	83	193	285	160	0	181	125
S1	ISO-Sulfamethoxazol	1	0	0	0	0	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	AMI	2	0	0	0	0	40	0	0	0	0	60	0	0	0	0
S3	AMO	3	0	0	0	0	32	0	16	27	0	0	0	0	16	0
S4	Sulfanilsäure	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T0	Trimethoprim	1	0	0	0	82	43	0	10	23	14	21	0	0	7	0
T1	TMP Prod 1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	OH-TMP Prod 2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X0	Xanthin	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
X1	1MeXa	0	0	43	23	115	75	7	85	70	86	131	65	7	117	75
X2	3MeXa	1	0	50	52	73	59	11	27	147	61	113	87	11	39	25
X3	7MeXa	0	0	32	0	52	28	0	17	92	34	30	39	0	23	15
X4	Theophyllin	0	0	10	5	65	27	4	24	30	24	30	46	0	23	19
X5	Paraxanthin	2	7	30	3	23	22	4	14	80	30	27	54	0	20	23
X6	Theobromin	3	0	61	22	79	56	0	53	74	33	52	33	0	43	50
X7	Coffein	6	0	13	207	106	115	53	87	131	100	175	324	0	51	87
X8	Isocoffein	0	0	0	0	85	47	0	45	19	22	67	16	0	34	26