

April 2015

Konzentrationen, Einträge und Frachten von Stickstoffheterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern

C. Hillebrecht, W.-U. Palm, B. Hensen (Leuphana Universität Lüneburg)

D. Steffen (NLWKN)

Zusammenfassung

Der Einfluss kommunaler Kläranlagen auf die Konzentrationen und Frachten von 31 Stickstoffheterocyclen in Oberflächengewässern wurde niedersachsenweit untersucht. Hierzu wurden Abläufe großer Kläranlagen in Niedersachsen sowie angrenzende Oberflächengewässer beprobt und auf Stickstoffheterocyclen analysiert. Die Anreicherung der Proben erfolgte über eine Festphasenextraktion (SPE), die anschließende Analytik mittels LC-MSMS. Stickstoffheterocyclen konnten im Ablauf kommunaler Kläranlagen in z. T. hohen Konzentrationen nachgewiesen werden, wobei die höchsten Konzentrationen, neben den Arzneimitteln Carbamazepin und Diclofenac, die Substanzen Acridin und 2-Methylchinolin aufweisen. In Oberflächengewässern zeigt sich insbesondere in kleineren Flüssen lokal ein deutlicher Einfluss der Kläranlagen auf die Konzentrationen der Stickstoffheterocyclen. Die Hintergrundbelastung der Gewässer mit den untersuchten Verbindungen ist gering und unsicher, muss jedoch für einige Verbindungen zur Berechnung der Frachten in großen Flüssen berücksichtigt werden.

Summary

The impact of municipal waste water treatment plants on concentrations and loads of 31 nitrogen-heterocyclic compounds (N-HET) was investigated in surface waters in Lower Saxony. Samples were taken and analyzed from effluents of various, mostly large waste water treatment plants as well as the adjacent surface waters. Enrichment was carried out by solid-phase extraction (SPE) and subsequent analysis by LC-MSMS. N-HET were found in high concentrations in effluents of waste water treatment plants. Besides carbamazepine and diclofenac, highest concentrations were found for acridin and 2-methylquinoline. In surface waters, especially in small rivers, a significant impact from waste water treatment plants on concentrations of nitrogen-heterocyclic compounds is obvious. Background contamination of surface waters for the compounds investigated is low and highly uncertain. However, for load calculations in large rivers background concentration for some compounds have to be considered.

1. Einleitung

Stickstoffheterocyclen (N-HET) sind organische Verbindungen, deren Struktur dadurch gekennzeichnet ist, dass ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch ein Stickstoffatom substituiert werden (s. Abbildung 1).

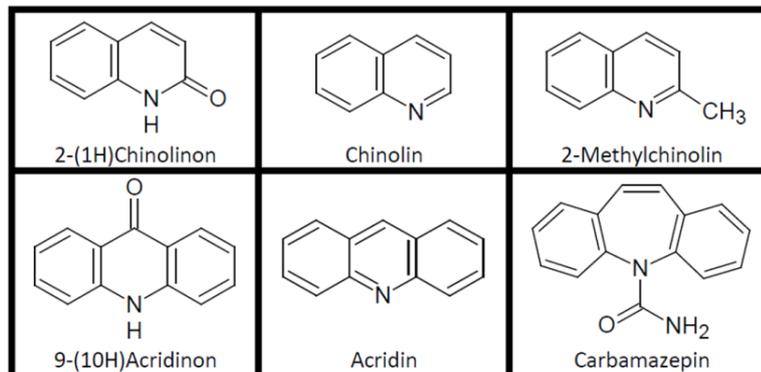


Abbildung 1: Beispielhafte Strukturen einiger untersuchter N-HET

N-HET sind in der Umwelt weitverbreitet und werden in erster Linie bei unvollständigen Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe freigesetzt. Darüber hinaus lassen sie sich in vielen Industrieabwässern nachweisen, ebenso stellen Ölbohrungen, Raffinerien und die Destillation von Kohlenteer eine weitere Quelle für N-HET dar. Des Weiteren sind N-HET auch in Pestiziden, Farbstoffen und Holzschutzmitteln enthalten und stellen, wie im Falle des Antiepileptikums Carbamazepin, Wirkstoffe von Medikamenten dar [1] [2] [3]. N-HET wurden infolgedessen bereits in hohen Konzentrationen im Abwasser von Kokereien und kohleverarbeitenden Betrieben gefunden [4]. Auch im Zulauf kommunaler Kläranlagen sowie in Oberflächengewässern konnten N-HET nachgewiesen werden [5]. In einer 2012 vom Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie der Leuphana Universität Lüneburg durchgeführten Messkampagne in niedersächsischen Flüssen und Kläranlagen konnten Kläranlagen als eine bedeutende Quelle für die teilweise in hohen Konzentrationen in Oberflächengewässern gefundenen toxikologisch bedeutsamen N-HET identifiziert werden [6] [7]. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in dieser Studie der Einfluss kommunaler Kläranlagen auf die Konzentrationen und Frachten an N-HET in niedersächsischen Gewässersystemen untersucht.

2. Material und Methoden

2.1 Beprobte Kläranlagen und Oberflächengewässer

Im Rahmen dieses Projekts wurden im Jahr 2014 die Abläufe der größten Kläranlagen Niedersachsens sowie die angrenzenden Oberflächengewässer beprobt. Ziel bei der Auswahl der Kläranlagen war es, möglichst aussagekräftige Kläranlagen zu untersuchen, um die Ergebnisse auf gesamt Niedersachsen extrapolieren zu können. Die Auswahl wurde dabei auf Grundlage des Koeffizienten der Gewässerabflüsse [m^3/s] und der Kläranlagen-Nominalbelastung [EW] getroffen, wobei die Kläranlagen mit dem kleinsten Verhältnis aus Abfluss und Nominalbelastung (m^3/s zu EW) beprobt wurden. Neben den im Jahr 2014 untersuchten Kläranlagen wurden auch Ergebnisse aus früheren Messungen in niedersächsischen Kläranlagenabläufen berücksichtigt und in die Auswertung einbezogen. Die Standorte der beprobten Kläranlagenabläufe sind in der Abbildung 2 dargestellt.

Die Proben aus Oberflächengewässern wurden in Flüssen mit großem Volumenstrom vor dem Zulauf (oberhalb) der Kläranlage entnommen, in kleinen Flüssen erfolgte darüber hinaus eine Probenahme nach Einleitung (unterhalb) der Kläranlage. Dabei lässt sich ein direkter Einfluss der Kläranlagen auf das angrenzende Oberflächengewässer nur in Flüssen mit einem geringen Volumenstrom erkennen. Weiterhin wurden Wasserproben aus Oberflächengewässern oberhalb der ersten an den Fluss angeschlossenen Kläranlage entnommen, um die Hintergrundbelastung niedersächsischer Gewässer zu ermitteln.

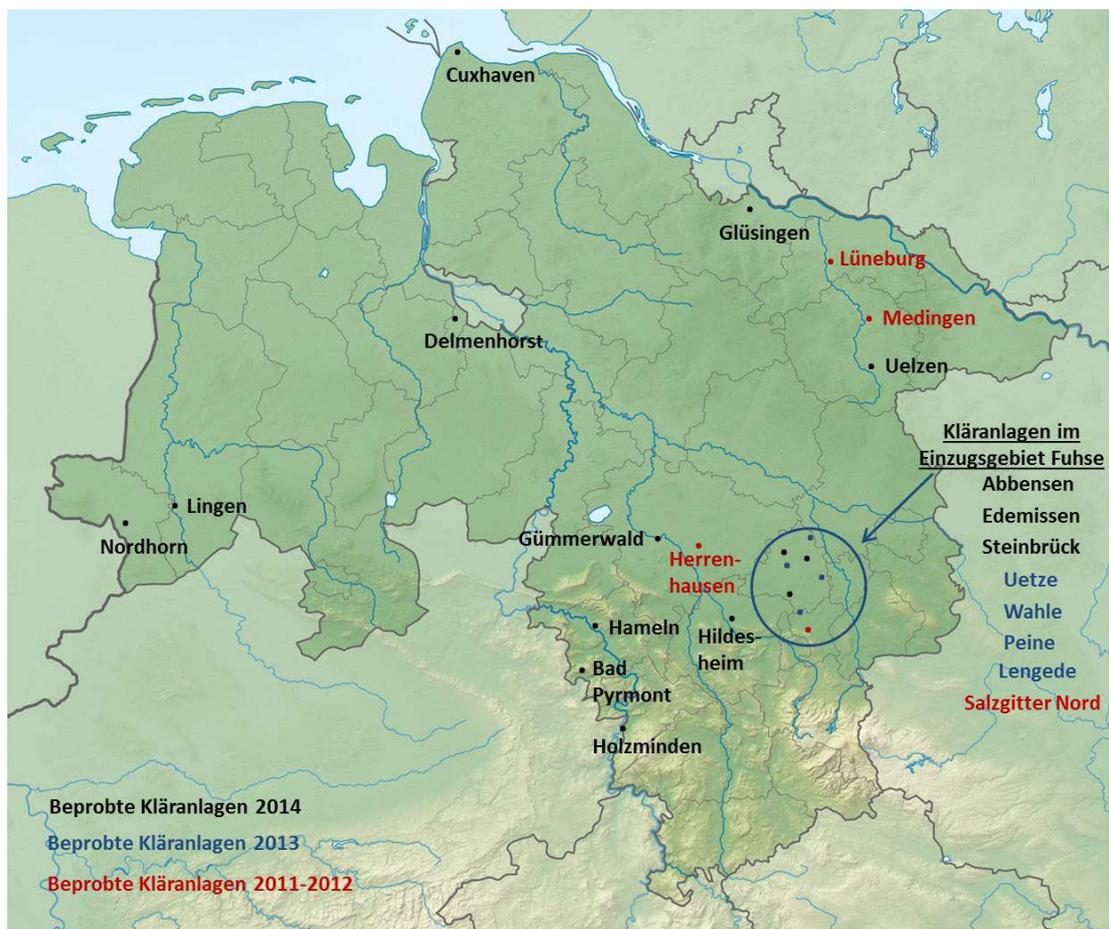


Abbildung 2: Übersicht der beprobten Kläranlagen. Zusätzlich zu den aufgeführten Kläranlagen wurden vier weitere Kläranlagen beprobt, die aufgrund einer gewünschten Anonymisierung hier nicht dargestellt werden.

Eine Übersicht der beprobten Kläranlagen ist in der Tabelle 1 und der beprobten Flüsse in der Tabelle 2 zusammengefasst. Bei 4 der insgesamt 33 untersuchten Kläranlagen wurde auf Wunsch der jeweiligen Betreiber der Name der Kläranlage nicht genannt, sondern in Tabelle 1 lediglich mit einer Nummer versehen anonymisiert.

Tabelle 1: Übersicht der beprobten Kläranlagen.

Übersicht der Probenahmestellen Kläranlagen					
Name	Beprobte Kläranlage	Datum der Probenahme	Vorfluter	Breitengrad	Längengrad
K1	Lüneburg	06.06.2011	Ilmenau	53.268144	10.424814
K2	Salzgitter Nord	06.12.2011	Krähenriede	52.188514	10.369028
K3	Salzgitter Nord	06.12.2011	Krähenriede	52.188514	10.369028
K4	Lüneburg	17.01.2012	Ilmenau	53.268144	10.424814
K5	Kläranlage 1	26.01.2012	Ilmenau	---	---
K6	Medingen	26.01.2012	Ilmenau	53.092156	10.573839
K7	Salzgitter Nord	07.02.2012	Krähenriede	52.188514	10.369028
K8	Kläranlage 2	07.02.2012	---	---	---
K9	Herrenhausen	07.02.2012	Leine	52.398222	9.662639
K10	Uetze	22.10.2013	Erse	52.481947	10.210669
K11	Wahle	22.10.2013	Erse	52.279133	10.376261
K12	Lengede	12.11.2013	Fuhse	52.214358	10.284778
K13	Peine	12.11.2013	Fuhse	52.334183	10.199203
K14	Uelzen	22.04.2014	Ilmenau	52.983583	10.5661
K15	Glüsing (Seevetal)	12.05.2014	Seeve	53.407961	10.0395
K16	Kläranlage 3	12.05.2014	Schwinge	---	---
K17	Cuxhaven	12.05.2014	Elbe	53.842497	8.7417
K18	Nordhorn	16.06.2014	Vechte	52.446667	7.044967
K19	Lingen	16.06.2014	Ems	52.525881	7.296394
K20	Delmenhorst	14.07.2014	Weser	53.066503	8.649717
K21	Holzminden	04.11.2014	Weser	51.846872	9.444042
K22	Bad Pyrmont	04.11.2014	Emmer	51.981944	9.287172
K23	Hameln	04.11.2014	Weser	52.124225	9.330831
K24	Lengede	02.12.2014	Fuhse	52.214358	10.284778
K25	Steinbrück	02.12.2014	Fuhse	52.2217	10.206828
K26	Peine	02.12.2014	Fuhse	52.334183	10.199203
K27	Edemissen	02.12.2014	Schwarzwasser	52.377483	10.264664
K28	Abbensen	02.12.2014	Fuhse	52.388992	10.183156
K29	Uetze	02.12.2014	Erse	52.481947	10.210669
K30	Hildesheim	09.12.2014	Innerste	52.180308	9.924558
K31	Kläranlage 4	09.12.2014	Wietze	---	---
K32	Gümmerswald	09.12.2014	Leine	52.416708	9.511511
K33	Lüneburg	27.01.2015	Ilmenau	53.268144	10.424814

Tabelle 2: Übersicht der beprobten Flüsse.

Übersicht der Probenahmestellen Fluss					
Name	Beprobter Fluss	Ort	Datum der Probenahme	Breitengrad	Längengrad
F1	Fuhse	Heerte	25.03.2013	52.121789	10.386644
F2	Fuhse	Heerte	22.04.2013	52.121789	10.386644
F3	Fuhse	Heerte	17.06.2013	52.121789	10.386644
F4	Fuhse	Heerte	12.08.2013	52.121789	10.386644
F5	Erse	Vor KA Uetze	22.10.2013	52.476097	10.227972
F6	Erse	Nach KA Uetze	22.10.2013	52.498967	10.167403
F7	Erse	Vor KA Wahle	22.10.2013	52.26375	10.378494
F8	Erse	Nach KA Wahle	22.10.2013	52.298739	10.368056
F9	Fuhse	Vor KA Lengede	12.11.2013	52.207786	10.294103
F10	Fuhse	Nach KA Lengede	12.11.2013	52.215844	10.278825
F11	Fuhse	Vor KA Peine	12.11.2013	52.325156	10.214372
F12	Fuhse	Nach KA Peine	12.11.2013	52.353167	10.179433
F13	Fuhse	Heerte	07.01.2014	52.121789	10.386644
F14	Hardau	Sudenburg	07.04.2014	52.970973	10.660858
F15	Gerdau	Bohlsen	07.04.2014	52.965414	10.457228
F16	Luhe	Bispingen	07.04.2014	53.103947	10.056767
F17	Seeve	Ramelsloh	07.04.2014	53.344283	10.002731
F18	Ilmenau	Vor KA Uelzen	22.04.2014	52.973672	10.563978
F19	Ilmenau	Nach KA Uelzen	22.04.2014	52.992550	10.559400
F20	Seeve	Vor KA Glüsingen	12.05.2014	53.408625	10.043606
F21	Seeve	Nach KA Glüsingen	12.05.2014	53.4106	10.062719
F22	Schwinge	Vor KA 3	12.05.2014	53.602803	9.478828
F23	Grodener Wettern	Vor KA Cuxhaven	12.05.2014	53.839192	8.734822
F24	Vechte	Vor KA Nordhorn	16.06.2014	52.44385	7.046669
F25	Vechte	Nach KA Nordhorn	16.06.2014	52.448411	7.043833
F26	Ems	Vor KA Lingen	16.06.2014	52.524078	7.296103
F27	Ems	Nach KA Lingen	16.06.2014	52.525633	7.29325
F28	Weser	Vor KA Delmenhorst	14.07.2014	53.010361	8.926958
F29	Fuhse	Vor Krähenriede	06.10.2014	52.176353	10.319061
F30	Weser	Vor KA Holzminden	04.11.2014	51.818378	9.432486
F31	Emmer	Vor KA Bad Pyrmont	04.11.2014	51.983131	9.285644
F32	Emmer	Nach KA Bad Pyrmont	04.11.2014	51.988192	9.310847
F33	Weser	Vor KA Hameln	04.11.2014	52.109661	9.348081
F34	Innerste	Vor KA Hildesheim	09.12.2014	52.170067	9.922953
F35	Innerste	Nach KA Hildesheim	09.12.2014	52.192117	9.920122
F36	Wietze	Vor KA 4	09.12.2014	52.439736	9.787617
F37	Wietze	Nach KA 4	09.12.2014	52.455417	9.771433
F38	Leine	Vor KA Gümmerwald	09.12.2014	52.40505	9.561472

2.2 Substanzspektrum

Das Substanzspektrum besteht insgesamt aus 31 Verbindungen, die, neben Diclofenac, der Substanzgruppe der N-HETs zugeordnet werden können und 3 deuterierten internen Standards (Acridin-D9, Chinolin-D7 und Carbamazepin-D10). Die Substanzen lassen sich unter anderem den Gruppen der Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Acridine und Phenanthridine zuordnen und rückten ursprünglich bei der Untersuchung von Grundwässern an Altlaststandorten in den Fokus. Dabei bilden die in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungen den Grundstock des Substanzspektrums und wurden in allen Proben quantifiziert. In Tabelle 4 sind Verbindungen des erweiterten Substanzspektrums dargestellt, die aus unterschiedlichen Gründen nur in einigen Proben analysiert wurden.

Tabelle 3: Grundstock des Substanzspektrums (19 Verbindungen) der Stickstoffheterocyclen. Diese Substanzen wurden in allen Proben analysiert.

Chinoline + Isochinoline	Pyridine
Chinolin	2-Phenylpyridin
Isochinolin	3-Phenylpyridin
2-Methylchinolin	4-Phenylpyridin
3-Methylchinolin	
4-Methylchinolin	Acridine
6-Methylchinolin	Acridin
7-Methylchinolin	9(10H)-Acridinon
8-Methylchinolin	
1-Methylisochinolin	Phenanthridine
3-Methylisochinolin	Phenanthridin
2,6-Dimethylchinolin	6(5H)-Phenanthridinon
2(1H)-Chinolinon	

Tabelle 4: Erweitertes Substanzspektrums (12 Verbindungen). Diese Substanzen wurden nur in einigen Proben analysiert oder nicht quantifiziert.

Substanz	Kommentar
Carbamazepin	Nicht in Regenproben analysiert
Diclofenac	Aus einigen Rückstellproben, Vergleich zu Carbamazepin
Benzo(a)acridin	Wurde dem Substanzspektrum später hinzugefügt
Benzo(c)acridin,	Wurde dem Substanzspektrum später hinzugefügt
4(1H)-Chinolinon	Wurde dem Substanzspektrum später hinzugefügt
2,4-Dimethylchinolin	Wurde dem Substanzspektrum später hinzugefügt
9-Methylacridin	Wird in der Aufbereitung in 9-Acridinaldehyd umgewandelt
9-Acridinaldehyd	Wird aus 9-Methylacridin in der Aufbereitung gebildet
Indol	Analysiert über GC-MS, aber nicht quantifiziert
Carbazol,	Analysiert über GC-MS, aber nicht quantifiziert
Hydroxycarbazol	Analysiert über GC-MS, aber nicht quantifiziert
9-Methylcarbazol	Analysiert über GC-MS, aber nicht quantifiziert

Erweitert wurde das Substanzspektrum aus den in allen Proben gemessenen 19 N-HETs um die Verbindungen Carbamazepin und Diclofenac. Carbamazepin kann auf Grund seiner Struktur ebenfalls der Substanzgruppe der N-HETs zugeordnet werden. Diclofenac unterscheidet sich von allen anderen Verbindungen, da der Stickstoff als Anilinderivat nicht Teil eines Ringsystems ist. Carbamazepin und Diclofenac sind Wirkstoffe von Arzneimitteln, die sich in hohen Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen nachweisen lassen und im Rahmen dieser Studie als Tracer für einen anthropogenen Einfluss dienen.

Weitere Substanzen, die im Vorfeld und während des Projektes in das Substanzspektrum aufgenommen und daher nur in einem Teil der Proben untersucht wurden sind Benzo(a)-acridin, Benzo(c)acridin, 4(1H)-Chinolinon sowie 2,4-Dimethylchinolin.

Darüber hinaus wurden bei jeder Messung die Verbindungen Indol, Carbazol, Hydroxycarbazol und 9-Methylcarbazol analysiert, wobei die Analytik für diese Verbindungen über GC-MS erfolgte. Alle vier Verbindungen bereiteten in den verwendeten Proben bei der Analytik jedoch Probleme und wurden aus diesem Grunde nicht quantifiziert.

9-Acridinaldehyd wird mit dem verwendeten Verfahren in der Aufbereitung der Proben über Festphasen heterogen aus 9-Methylacridin gebildet. Beide Verbindungen wurden aus diesem Grunde nicht quantifiziert.

2.3 Probenaufbereitung und Analytik

Die Aufbereitung der Wasserproben erfolgte mit Hilfe eines SPE-Extraktionsverfahrens, dabei wurden die Wasserproben direkt nach der Probenahme mit Salzsäure konserviert und im Labor mit Hilfe einer Filtrationseinheit und Glasfaserfiltern (1,6 µm) filtriert.

Anschließend wurden die Proben mit Hilfe einer Vakuumextraktionseinheit auf Festphasenkartuschen (LiChrolut EN, Merck) angereichert und fraktioniert. Hierfür wurden die Kartuschen mit Salzsäure gespült und anschließend mit Dichlormethan eluiert. Diese erste Fraktion enthält Phenole, EPA-PAK, S- und O-HET sowie vier N-HET und wird mittels GC-MS analysiert. Die in dieser Fraktion analysierten Verbindungen sind jedoch nicht Gegenstand dieses Berichts.

Die zweite Fraktion wurde nach Spülen der Kartuschen mit 5 %igem Ammoniakwasser und der Elution der N-HET mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Aceton (2:1 v/v) erhalten. Eine weitere Aufkonzentrierung der Proben erfolgte mit Hilfe eines Rotationsverdampfers. Anschließend wurde die erste Fraktion mittels GC-MS und die Fraktion der N-HET über LC-MSMS analysiert. Details zur Analytik über GC-MS und LC-MSMS sind kürzlich von uns veröffentlicht worden [8] und für die Analytik über LC-MSMS im Anhang zu diesem Bericht zusammengestellt.

3. Ergebnisse

3.1 Kläranlagen

3.1.1 Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen

Die in den untersuchten Kläranlagenabläufen gemessenen Konzentrationen der N-HET sind in Abbildung 3 - Abbildung 6 dargestellt. Die Konzentrationen der Verbindungen Carbamazepin und Diclofenac sind dabei gesondert aufgeführt, da diese Verbindungen, verglichen mit den übrigen N-HET, ein höheres Konzentrationsniveau im Ablauf der Kläranlagen aufweisen.

Die Abbildungen zeigen, dass sich die Konzentrationen der einzelnen N-HET in den Kläranlagenabläufen z. T. stark unterscheiden. Dennoch lässt sich im Ablauf aller Kläranlagen ein Muster im Substanzpattern erkennen. So weisen die Verbindungen Carbamazepin und Diclofenac mit zumeist weit über 1000 ng/L in allen Kläranlagenabläufen die höchsten Konzentrationen im untersuchten Substanzspektrum auf. Auffällig sind hier die geringen Diclofenac-Konzentrationen in den im Jahr 2012 beprobten Kläranlagen (K3-K9). Da die Proben erst im Rahmen dieses Projekts auf Diclofenac untersucht wurden, könnte die lange Lagerungszeit der Proben eine mögliche Erklärung für die geringeren gefundenen Konzentrationen liefern.

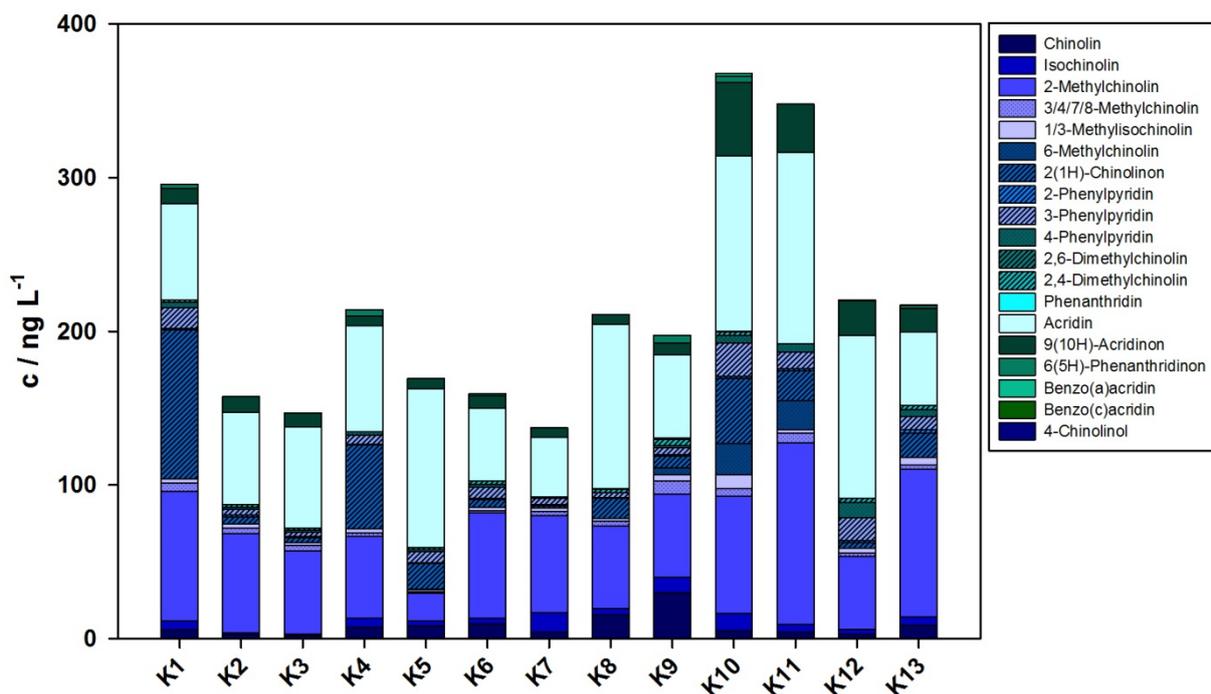


Abbildung 3: Konzentrationen der N-HET im Ablauf der 2011 bis 2013 beprobten Kläranlagen.

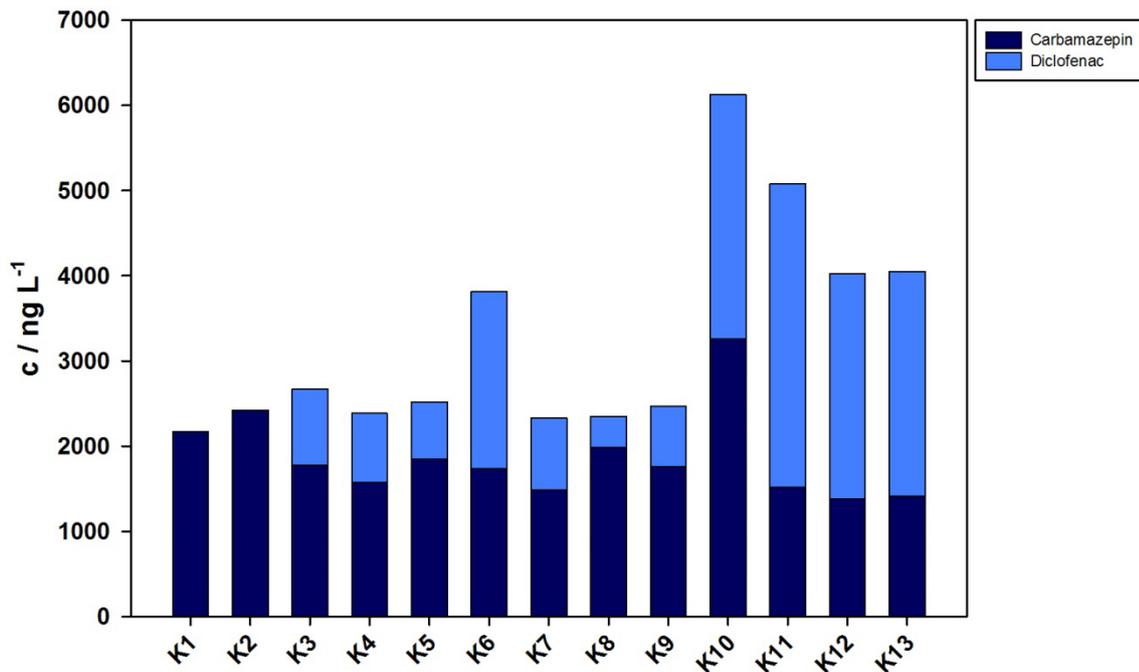


Abbildung 4: Konzentrationen der Substanzen Carbamazepin und Diclofenac im Ablauf der 2011 bis 2013 beprobten Kläranlagen. Die Kläranlagen K1 (Lüneburg) und K2 (Salzgitter Nord) wurden nicht auf Diclofenac untersucht.

Weitere Verbindungen, die sich in allen Kläranlagenabläufen in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachweisen lassen sind Acridin und 2-Methylchinolin mit mittleren Konzentrationen im Bereich von 70 - 90 ng/L. Ebenfalls in (fast) allen Kläranlagen konnten die Substanzen 2(1H)-Chinolinon, Chinolin und 9(10H)-Acridinon in geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden.

Insbesondere in der Abbildung 5 lassen sich jedoch deutlich Ausreißer einzelner Substanzen in den Konzentrationsniveaus einiger Kläranlagen erkennen. So fallen bei der Kläranlage K20 (Delmenhorst) die hohen Konzentrationen der Verbindungen 2-Methylchinolin und 2(1H)-Chinolinon auf, bei der Kläranlage K21 (Holzminden) die sehr hohe Konzentration des 3-Phenylpyridins und bei der Kläranlage K22 (Bad Pyrmont) sind die 2-Methylchinolin-Konzentrationen stark erhöht. Die hohe Summenkonzentration aller N-HET ist hingegen bei der Kläranlage K29 (Uetze) auffällig.

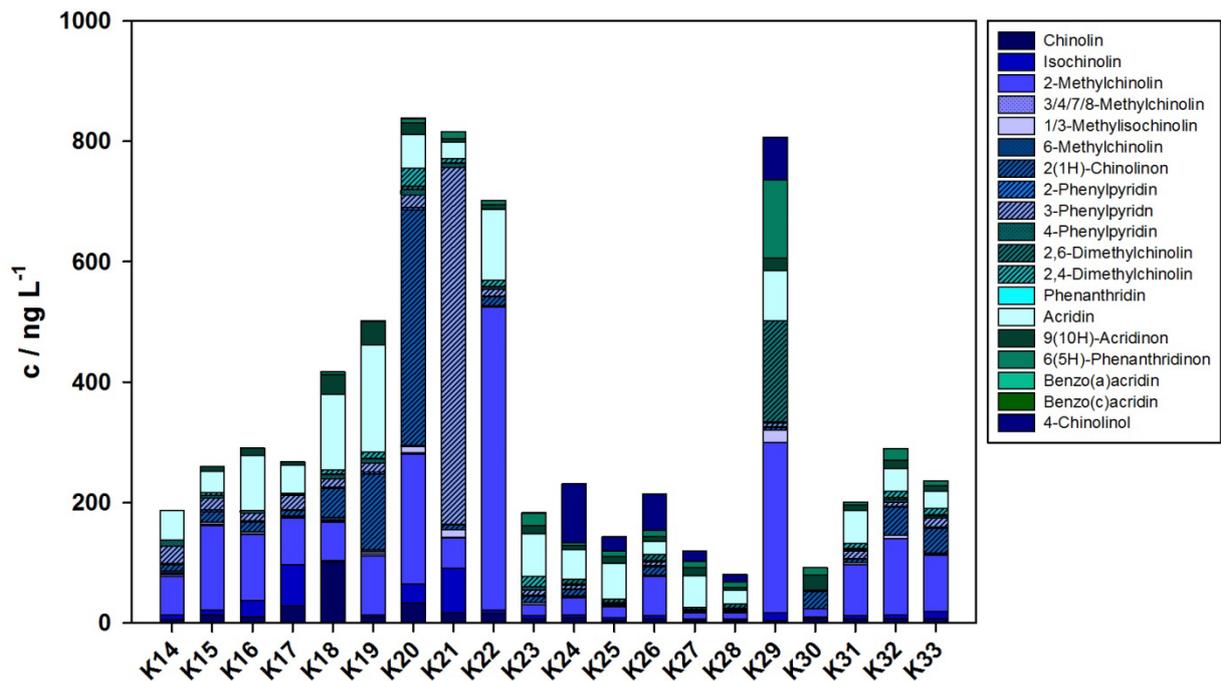


Abbildung 5: Konzentrationen der N-HET im Ablauf der 2014 und 2015 beprobten Kläranlagen. Die Substanz 4-Chinolinol wurde erst im Laufe der Messungen in das Substanzspektrum aufgenommen, es wurden daher nur die Kläranlagen K24-K29 auf diese Verbindung untersucht.

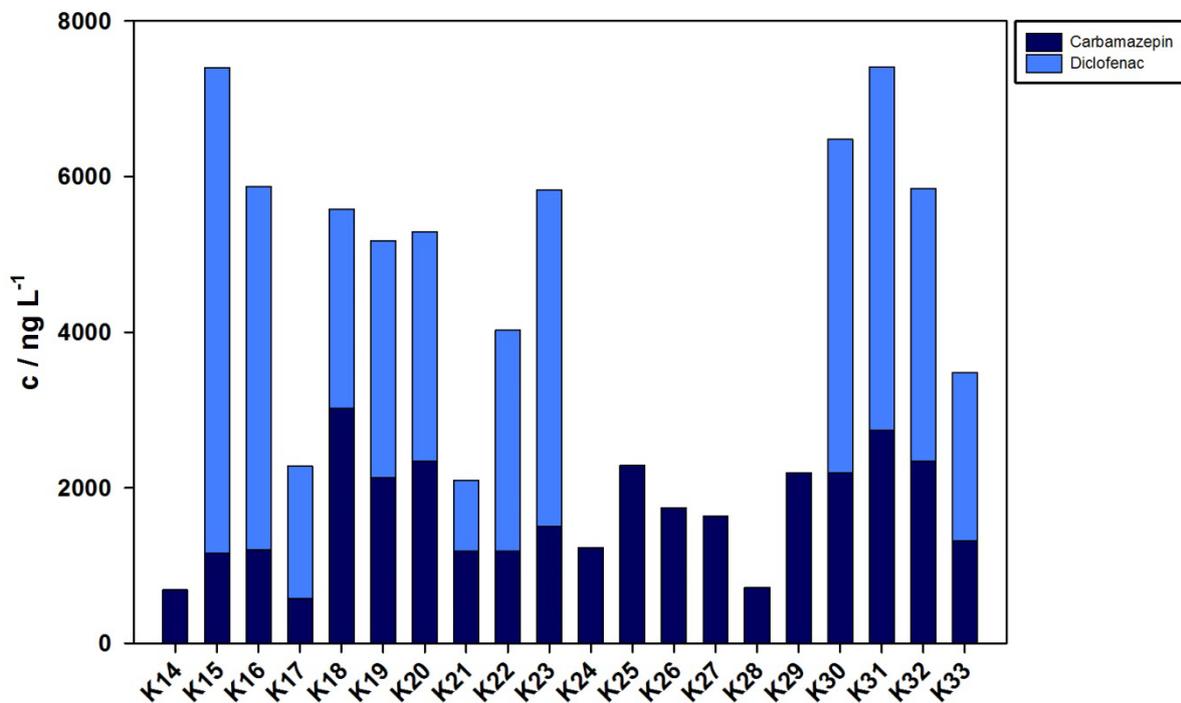


Abbildung 6: Konzentrationen der Substanzen Carbamazepin und Diclofenac im Ablauf der 2014 und 2015 beprobten Kläranlagen. Die Kläranlagen K14 sowie K24-K29 wurden nicht auf Diclofenac untersucht.

3.1.2 Ausreißer, mittlere Konzentrationen und Frachten in den Kläranlagenabläufen

Zur Vergleichbarkeit der verfügbaren Daten aus allen Kläranlagenabläufen und zum Erkennen eines Konzentrationsniveaus der Verbindungen in *typischen kommunalen Abläufen* aus den Kläranlagen wurden die Daten einem Ausreißertest unterzogen [9]. Die Ausreißer werden demnach als normalerweise nicht vorhandene hohe Konzentrationen aufgrund des Eintrags industrieller Abwässer im Zulauf der Kläranlagen interpretiert, die im Ablauf entsprechend zu erhöhten Konzentrationen führen. Dabei wurden die in Tabelle 5 zusammengestellten Ausreißer gefunden.

Tabelle 5: Erkannte Ausreißer im gesamten Datensatz (24 Substanzen bzw. Substanzgruppen aus 32 Messungen in Kläranlagenabläufen mit insgesamt 637 Konzentrationswerten) der untersuchten N-HET in niedersächsischen Kläranlagen. Weiterhin angegeben ist die jeweilige Konzentration, die als Ausreißer identifiziert wurde.

Substanz	Kläranlage	c/ng L ⁻¹	Substanz	Kläranlage	c/ng L ⁻¹
Chinolin	Herrenhausen	29,9	2(1H)-Chinolinon	Lüneburg	97,0
Chinolin	Baumrönne	28,5	2(1H)-Chinolinon	Lingen	126,0
Chinolin	Nordhorn	101,0	2(1H)-Chinolinon	Delmenhorst	390,2
Chinolin	Delmenhorst	32,4	2-Phenylpyridin	Glüsing	3,6
Isochinolin	Baumrönne	68,0	2-Phenylpyridin	Delmenhorst	4,2
Isochinolin	Anonym	27,2	3-Phenylpyridin	Holzminden	592,0
Isochinolin	Delmenhorst	32,5	2,6-Dimethylchinolin	Uetze	167,6
Isochinolin	Holzminden	74,2	2,4-Dimethylchinolin	Delmenhorst	30,1
2-Methylchinolin	Delmenhorst	215,8	2,4-Dimethylchinolin	Hameln	16,9
2-Methylchinolin	Bad Pyrmont	502,3	Phenanthridin	Lüneburg	0,2
2-Methylchinolin	Uetze	282,7	Phenanthridin	Anonym	0,4
3/4/7/8-Methylchinolin	Herrenhausen	8,8	Phenanthridin	Herrenhausen	0,8
1/3-Methylisochinolin	Uetze	9,2	Phenanthridin	Uetze	0,7
1/3-Methylisochinolin	Delmenhorst	10,2	Phenanthridin	Nordhorn	0,1
1/3-Methylisochinolin	Holzminden	12,7	Phenanthridin	Delmenhorst	0,2
1/3-Methylisochinolin	Uetze	20,7	Acridin	Lingen	178,1
6-Methylchinolin	Herrenhausen	4,5	9(10H)-Acridinon	Uetze	47,7
6-Methylchinolin	Uetze	20,4	6(5H)-Phenanthridinon	Uetze	130,2
6-Methylchinolin	Wahle	18,7	Benzo(a)acridin	Uetze	2,0
6-Methylchinolin	Lingen	3,7	Benzo(c)acridin	Lengede	0,4
6-Methylchinolin	Nordhorn	3,8			
6-Methylchinolin	Delmenhorst	2,5			

Bis auf die Verbindungen 4(1H)-Chinolinon, 4-Phenylpyridin und Carbamazepin wurde in allen anderen Verbindungen mindestens ein Ausreißer gefunden.

Unter Berücksichtigung der gefundenen Ausreißer soll eine Übersicht zum mittleren Konzentrationsniveau der untersuchten Verbindungen in niedersächsischen Kläranlagen angegeben werden. Dafür wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen sowie die Medianwerte der Konzentrationen aus allen gemessenen Kläranlagenabläufen mit und ohne die gefundenen Ausreißer ermittelt (s. Tabelle 6). Mit Ausnahme des Wertes für Acridin in der Kläranlage Hildesheim (K30), der einen unerklärlichen und offensichtlichen Minderbefund

um mehr als einen Faktor 20 im Vergleich zu allen anderen Kläranlagen zeigte, wurden in der Berechnung der Mittelwerte alle gemessenen Daten verwendet.

Tabelle 6: Mittlere Konzentrationen mit Standardabweichungen und Medianwerte der untersuchten N-HET in niedersächsischen Kläranlagen ohne und mit Ausreißer. Die Konzentrationen ohne Ausreißer werden als typische Werte eines kommunalen Ablaufwassers in den niedersächsischen Kläranlagen angesehen. Die Anzahl der Messungen (N) variiert im 1. Datensatz, da einige Verbindungen nicht zu allen Zeitpunkten analysiert wurden und im 2. Datensatz relativ zum 1. Datensatz aufgrund der gefundenen Ausreißer.

Substanz	alle Daten, d.h. mit Ausreißer				Daten ohne Ausreißer			
	N	c ± σ		Median	N	c ± σ		Median
		ng / L				ng / L		
Chinolin	32	12.6	17.9	7.4	28	7.6	4.0	6.8
Isochinolin	32	10.9	17.2	5.3	28	5.3	3.1	4.8
2-Methylchinolin	32	87.5	95.3	64.5	29	62.0	35.8	63.1
3/4/7/8-Methylchinolin	32	1.9	2.2	1.3	31	1.7	1.8	1.3
1/3-Methylisochinolin	32	3.7	4.2	2.5	28	2.4	1.3	2.3
6-Methylchinolin	32	1.9	4.8	0.0	26	0.3	0.6	0.0
2(1H)-Chinolinon	32	32.4	71.1	11.8	29	14.6	15.1	10.2
4(1H)-Chinolinon	7	46.4	31.4	41.5	7	46.4	31.4	41.5
2-Phenylpyridin	32	1.4	0.9	1.3	30	1.2	0.6	1.2
3-Phenylpyridin	32	27.3	103.3	7.4	31	9.1	6.6	7.4
4-Phenylpyridin	32	3.6	2.5	2.9	32	3.6	2.5	2.9
2,6-Dimethylchinolin	16	14.3	41.1	3.1	15	4.1	4.2	3.0
2,4-Dimethylchinolin	25	5.1	6.7	2.3	23	3.5	3.5	2.2
Phenanthridin	32	0.1	0.2	0.0	26	0.0	0.0	0.0
Acridin	31	72.8	37.5	60.1	30	69.3	32.6	60.0
9(10H)-Acridinon	32	15.2	11.6	10.1	31	14.2	10.1	9.8
6(5H)-Phenanthridinon	32	9.2	22.8	4.1	31	5.3	5.8	4.1
Benzo(a)acridin	23	0.2	0.4	0.0	22	0.1	0.1	0.0
Benzo(c)acridin	23	0.1	0.1	0.0	22	0.1	0.1	0.0
Carbamazepin	32	1807	611	1751	32	1807	611	1751

Offensichtlich wird in den Daten ohne Ausreißer ein zum Teil erstaunlich ähnliches Konzentrationsniveau in den Einzelverbindungen gefunden. Dies zeigt sich in den wesentlich geringeren Fehlern in den Mittelwerten (verglichen mit dem Mittelwert über alle Konzentrationen) und einem im Mittel um 20% höheren Mittelwert verglichen mit dem Median. Dagegen wird unter Berücksichtigung aller Daten (d.h. auch mit den gefundenen Ausreißern) ein um den Faktor 2 größerer Mittelwert verglichen mit dem Median ermittelt. Die Konzentrationen ohne Ausreißer werden demnach als typische Konzentrationsniveaus in den Abläufen niedersächsischer kommunaler Kläranlagen angesehen ohne Einfluss eventueller industrieller Einleiter.

Mit der somit ermittelten Konzentration im Ablauf der kommunalen Kläranlagen kann demnach die insgesamt eingetragene Fracht der untersuchten Verbindungen in die niedersächsischen Oberflächengewässer berechnet werden. Die Übertragung der vorliegenden Konzentrationswerte auf alle Kläranlagen Niedersachsens stützt sich dabei auf die folgenden Argumente:

- Die Konzentrationsniveaus sind von Ausreißern bereinigt worden. Dadurch kann eine repräsentative, mittlere Fracht angegeben werden.
- Die Interpretation der Frachtberechnung unter Berücksichtigung der Ausreißer ist dagegen unsicher. Unter Einbezug der Ausreißer kann über die vorliegenden Daten eine maximale Fracht bestimmt werden, die jedoch offensichtlich abhängig ist von den ausgewählten Kläranlagen.
- Insgesamt wurden 2012 in Niedersachsen über 449 Kläranlagen $Q=17.24 \text{ m}^3/\text{s}$ gereinigtes Ablaufwasser in die Oberflächengewässer eingeleitet (s. Abbildung 7). In dieser Untersuchung wurden zwar nur 25 Kläranlagen in Niedersachsen betrachtet, die jedoch 30% des gesamten Ablaufvolumens ($Q=5.3 \text{ m}^3/\text{s}$) repräsentieren. Aus diesem Grunde werden die ermittelten Frachten repräsentativ für Niedersachsen angesehen.

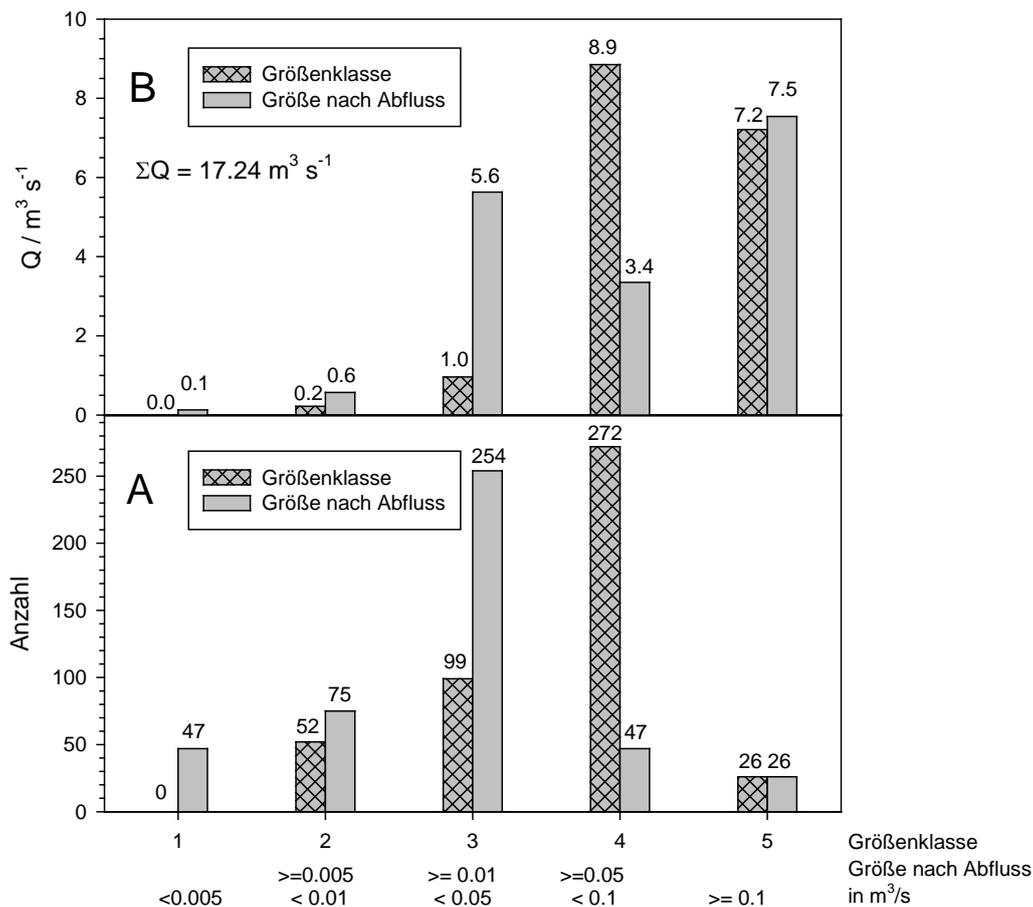


Abbildung 7: Kenngrößen niedersächsischer Kläranlagen für das Jahr 2012 [12]. A) Anzahl nach Größenklasse und dem Abfluss. B) Gesamtabfluss in m^3/s für die unter A definierten Größenklassen. Insgesamt betrug im Jahresmittel für 2012 der Abfluss $Q = 17,24 \text{ m}^3/\text{s}$.

Die ermittelten landesweiten Frachten sind in der Tabelle 7 zusammengestellt und gelten ausnahmslos für die gelöste wässrige Phase. Für den Fall der mittleren Konzentrationen (d.h. ohne Ausreißer und vorerst ohne Berücksichtigung des Carbamazepins) wird, wie schon aus den ermittelten Konzentrationen ersichtlich, die Fracht der Verbindungen 2-Methylchinolin, 4(1H)-Chinolinon und Acridin in ähnlicher Größenordnung wie für alle anderen N-HET zusammen gefunden. Die Frachten der Verbindungen 6-Methylchinolin, Phenanthridin, Benzo(a)acridin und Benzo(c)acridin sind praktisch vernachlässigbar und spielen keine Rolle. Die Summenfracht aller N-HET beträgt nur knapp 15% der Fracht des

Carbamazepins. Wie schon aus den Konzentrationen der Tabelle 6 weiterhin ersichtlich, zeigt sich in den Frachten aus den Konzentrationen unter Berücksichtigung der Ausreißer, dass 4(1H)-Chinolinon, Acridin und Carbamazepin wenig oder gar nicht durch die Ausreißer beeinflusst werden.

Tabelle 7: Frachten der untersuchten N-HET im Ablauf niedersächsischer Kläranlagen (in kg/Jahr) in die Oberflächengewässer niedersächsischer Flüsse. Berechnet wurden die Frachten über die mittleren Konzentrationen ohne und mit den gefundenen Ausreißern. Zugrunde liegen Ablaufdaten aller niedersächsischer Kläranlagen aus dem Jahr 2002 [12].

Substanz(en)	Frachten Kläranlagen Niedersachsen in kg/Jahr	
	ohne Ausreißer	Mit Ausreißer
untersuchte N-Heterocyclen <u>ohne</u> 2-Methylchinolin, 4(1H)-Chinolinon, Acridin (N=20) und Carbamazepin,	40	76
2-Methylchinolin	34	48
4(1H)-Chinolinon	38	40
Acridin	25	25
Summe aller untersuchten N-HET	136	189
Carbamazepin	982	982
Summe aller untersuchten Verbindungen	1118	1171

3.1.3 Liegen Korrelationen zwischen den ermittelten Konzentrationen vor?

Im Rahmen des Projektes wurde neben den N-HET die Verbindung Diclofenac in Rückstellproben aus Kläranlagenabläufen analysiert. Diese Messungen wurden durchgeführt, um neben Carbamazepin einen weiteren typischen, anthropogenen Marker für eventuelle Korrelationen mit den gefundenen Konzentrationen der N-HET zu verwenden.

Schwache Trends einer Korrelation der Konzentrationen in den untersuchten Kläranlagenabläufen wurden für die Paare 3-Phenylpyridin/2-Methylchinolin, 9(10H)-Acridinon/Acridin und 3-Phenylpyridin/4-Phenylpyridin gefunden. Es zeigte sich jedoch in den systematischen Untersuchungen der Korrelationen aller Verbindungen untereinander, dass für kein Verbindungspaar ein Zusammenhang der Konzentrationen vorhanden ist, dies galt auch für das Paar Carbamazepin und Diclofenac.

Die nicht gefundenen Korrelationen sind kein Widerspruch zu den gefundenen ähnlichen Konzentrationsniveaus der untersuchten Verbindungen, sondern belegen die zufällige Streuung um den mittleren Konzentrationswert der entsprechenden Verbindung in den einzelnen Proben. Dies gilt auch für die Verbindungen Carbamazepin und Diclofenac, die ausnahmslos auf einem hohen Konzentrationsniveau gefunden wurden. Auch hier wird eine vermutete Korrelation durch zufällige Schwankungen in den in allen Proben gefundenen ähnlichen, hohen Konzentrationen unterbunden.

3.2 Oberflächengewässer

3.2.1 Konzentrationen in Oberflächengewässern

Die Konzentrationen der N-HET in sieben niedersächsischen Oberflächengewässern sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Für weitere, hier nicht näher diskutierte Konzentrationen, meist vor den Kläranlagen, sei auf den Anhang verwiesen. Weiterhin werden weiter unten die Konzentrationen an unbelasteten Probestellen für Hintergrundmessungen dargestellt. Im Folgenden werden Konzentrationen im Fluss jeweils vor und nach Einleitung einer kommunalen Kläranlage diskutiert, so dass sich ein möglicher Einfluss der Kläranlagen auf die Konzentrationen der N-HET in Oberflächengewässern erkennen lässt.

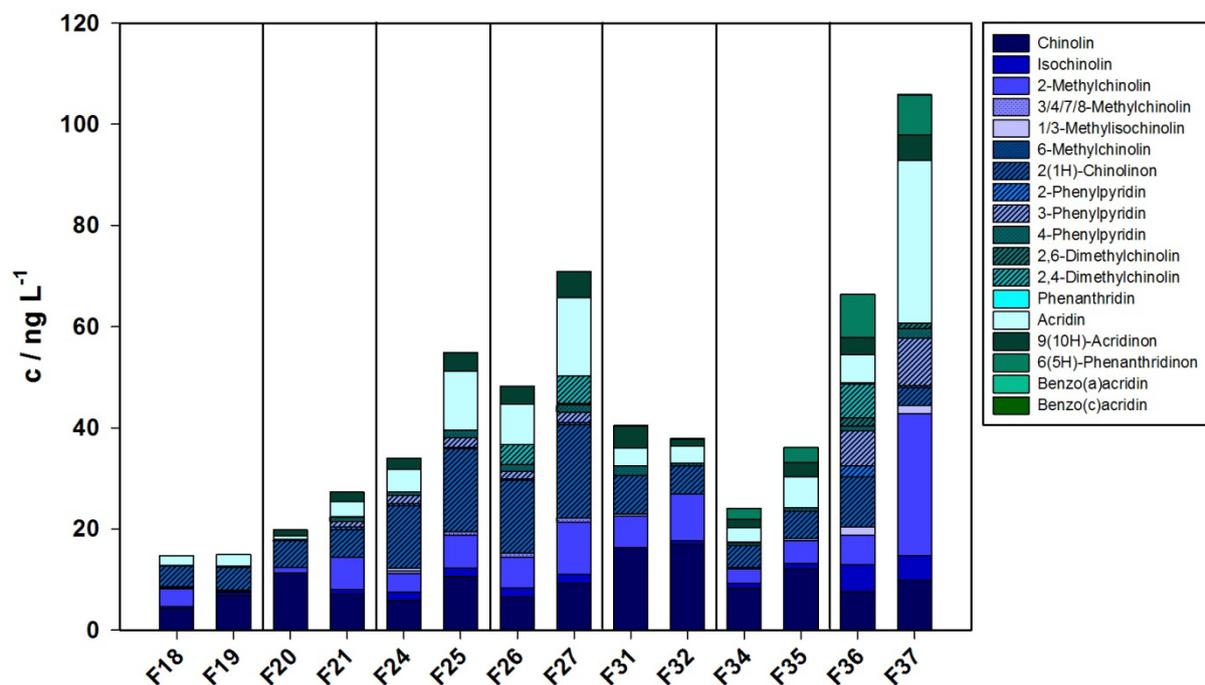


Abbildung 8: Konzentrationen der N-HET in Oberflächengewässern. Dargestellt sind die Konzentrationen jeweils vor und nach Einleitung einer kommunalen Kläranlage.

Besonders deutlich lässt sich der Einfluss des Kläranlagenablaufs schon *einer einzelnen Kläranlage* auf die Konzentrationen im Oberflächengewässer in den Konzentrationen des Carbamazepins erkennen (siehe Abbildung 9). Hier zeigen alle sieben Oberflächengewässer einen deutlichen Anstieg der Konzentrationen nach Einleitung der kommunalen Kläranlage. In den Konzentrationen der anderen N-HET lässt sich meist nur ein leichter Anstieg der Konzentrationen oder an den Probenahmestellen F18 und F19 (Ilmenau) sowie F31 und F32 (Emmer) kein Anstieg bzw. sogar ein leichter Abfall in den Konzentrationen erkennen. Auffällig ist der starke Anstieg sowohl in den Carbamazepin-Konzentrationen als auch in den Konzentrationen der übrigen N-HET zwischen den Probenahmestellen F36 und F37 (Wietze). Diese Konzentrationsanstiege lassen sich durch den geringen Abfluss des Flusses Wietze und die damit verbundene geringere Verdünnung des Kläranlagenablaufs erklären.

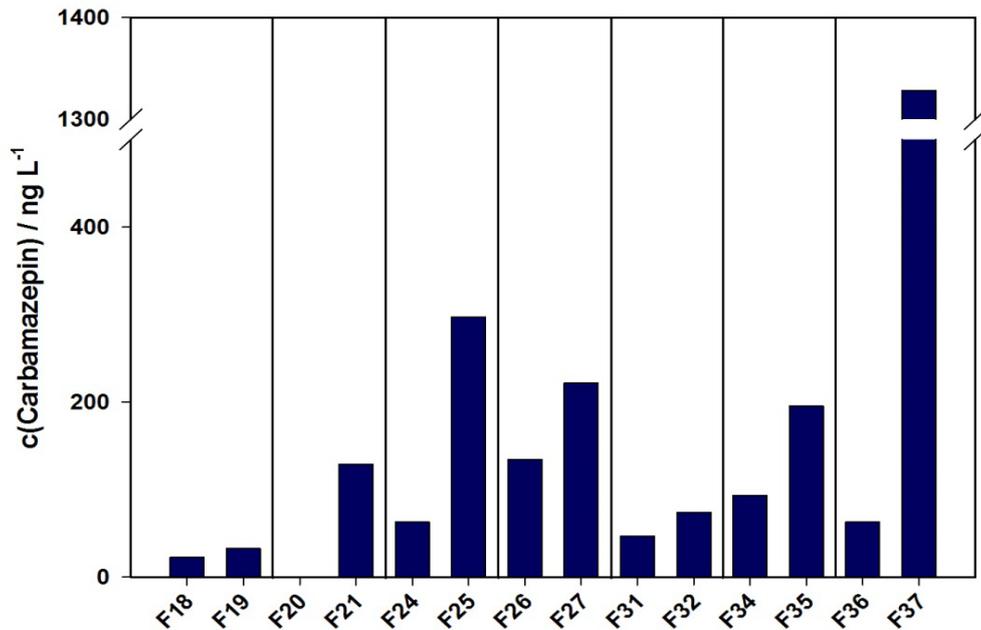


Abbildung 9: Carbamazepin-Konzentrationen in Oberflächengewässern. Dargestellt sind die Konzentrationen jeweils vor und nach Einleitung einer kommunalen Kläranlage. An der Messstelle F20 (Seeve) ist die gemessene Konzentration < BG.

3.2.2 Beurteilung der Güte der Analysen in der wässrigen Phase

Unter Voraussetzung einer konservativen Mischung zweier sich vereinigender Volumenströme $Q_1 + Q_2 = Q_3$ mit den Konzentrationen c_1 , c_2 und c_3 gilt nach der Massenbilanz die einfache Bedingung:

$$c_3 = \frac{c_1 \cdot Q_1 + c_2 \cdot Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

Sind die Volumenströme Q_1 und Q_2 sowie die Konzentrationen c_1 und c_2 bekannt, kann aus diesen Daten die Konzentration c_3 berechnet und mit einer entsprechend gemessenen Konzentration c_3' (oder einem geeigneten Parameter wie z.B. der Leitfähigkeit) verglichen werden. Aufgrund der großen Dynamik der Werte werden die logarithmischen Werte verwendet.

Beispielhaft sind Ergebnisse einer solchen Massenbilanz für die Messkampagne am 9.12.2014 in der Wietze ca. 15 km vor dem Pegel Meitze in der Abbildung 10 dargestellt. Die Messungen erfolgten ca. 100 m vor (Volumenstrom Q_1) und ca. 500 m nach (Volumenstrom Q_3) der Einleitung einer Kläranlage sowie im Zulauf dieser Kläranlage selbst (bekannter Volumenstrom zur Zeit der Probenahme $Q_2 = 0.25 \text{ m}^3/\text{s}$). Für die Rechnung wurden neben den Konzentrationen auch die Vor-Ort-Parameter (s. Anhang) verwendet. In diesem Fall ist der Volumenstrom Q_1 nicht bekannt und wurde in einer nichtlinearen Anpassung ermittelt ($Q_1 = (0.32 \pm 0.1) \text{ m}^3/\text{s}$ und damit $Q_3 = (0.57 \pm 0.1) \text{ m}^3/\text{s}$). Ein direkt gemessener Volumenstrom hinter der Kläranlage liegt nicht vor, jedoch für das 5-Jahresmittel (2009-2013) am 15 km flussabwärts gelegenen Pegel Meitze ist $Q = (1.27 \pm 0.37) \text{ m}^3/\text{s}$, gültig für den Messtag. Die ungefähre Verdopplung des Volumenstroms ist durch die diversen Zuflüsse in die Wietze (z.B. Mühlengraben, Hengstbeeke) erklärbar und vernünftig.

Die Daten belegen, dass

- einerseits die Probenahme korrekt aus dem vermischten Oberflächengewässer entnommen wurde und andererseits
- die Analytik in sich konsistente Konzentrationen des Oberflächengewässers und des Ablaufwassers der Kläranlage liefert, die darüber hinaus in guter Übereinstimmung mit den weiteren Parametern wie z.B. Leitfähigkeit oder Anionenkonzentrationen bestimmt wurden.

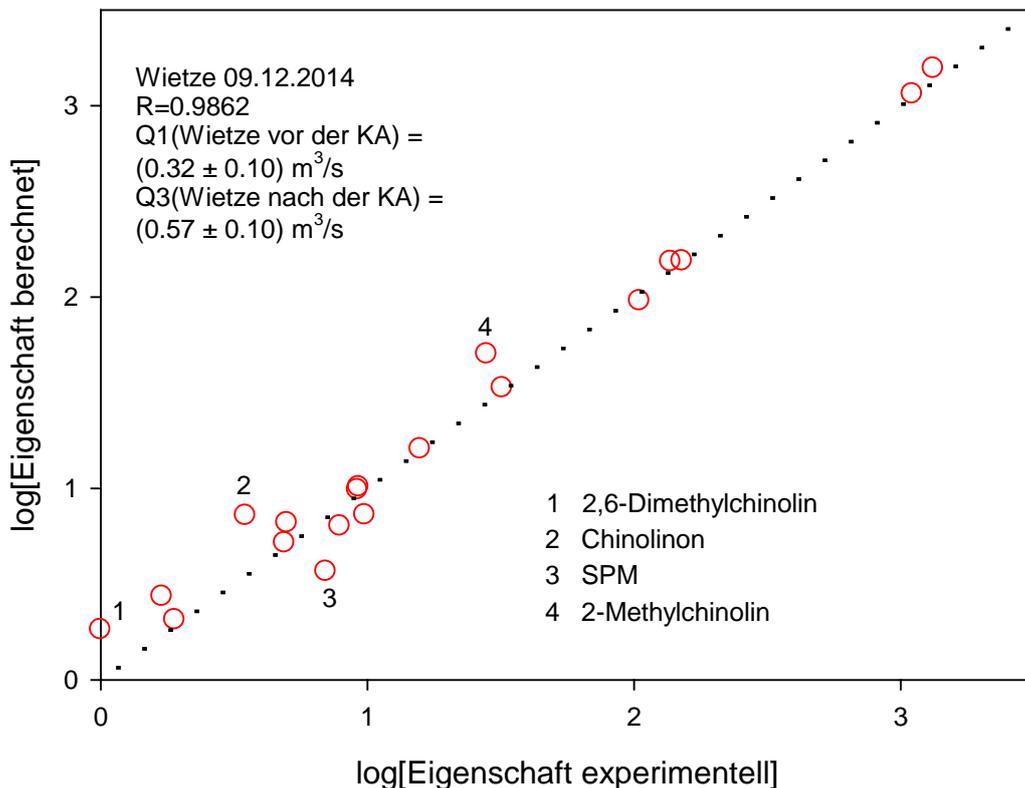


Abbildung 10: Ergebnis der Verdünnungsrechnung in der Wietze vor, aus und nach einer Kläranlage an der Wietze. Die 4 gekennzeichneten Werte für 2,6-Dimethylchinolin, 2(1H)-Chinolinon, SPM und 2-Methylchinolin erfüllen die Korrelation nur schlecht.

3.2.3 Konzentrationen an unbelasteten Messstellen und Einfluss der Kläranlagen

Für die Beurteilung der Punktkonzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen und in den durch Kläranlagen beeinflussten Oberflächengewässern (s. Abbildung 8 und Abbildung 9 und Daten im Anhang) und zur Abgrenzung eines diffusen Eintrags wurden Messungen an Hintergrundmessstellen und im Regen [13] durchgeführt. Eine Hintergrundmessstelle zeichnet sich naturgemäß durch einen geringen Abfluss aus (d.h. ein kleiner Fluss oder ein Oberlauf eines Flusses), ohne Kläranlage am Oberlauf vor der Messstelle und einer nicht messbaren Konzentration an Carbamazepin ($c < BG$). Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Abbildung 11 dargestellt. Die Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern und im Regen zeigen ähnliche Konzentrationsniveaus mit bemerkenswert höheren Konzentrationen im Regen für die Isochinoline und für die (analytisch nicht getrennten) 3/4/7/8-Methylchinoline. Der Grund für diese Abweichungen ist jedoch nicht bekannt.

Aus dem Vergleich der mittleren Konzentrationen der Hintergrundmessstellen aus den Flussproben mit den Daten aus den Kläranlagenabläufen (ohne Ausreißer, s. Tabelle 6) ergibt sich der potentielle Einfluss der Kläranlagen bezüglich der untersuchten Verbindungen auf die Konzentrationen im Oberflächengewässer. Der entsprechende Vergleich ist in der Tabelle 8 mit den Daten aus der Tabelle 6 und der Abbildung 11 zusammengestellt.

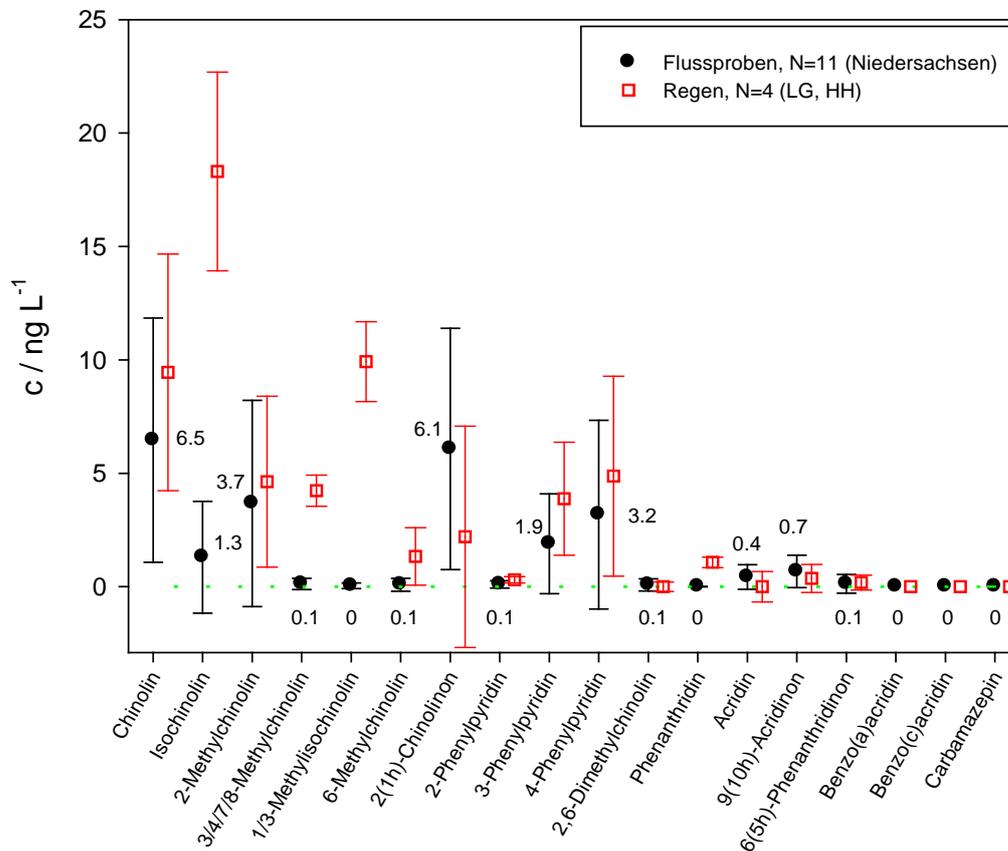


Abbildung 11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen an Messstellen, die als Hintergrund definiert wurden (N=11) und aus Regenproben in Lüneburg und Hamburg (N=4). Eine Hintergrundmessstelle zeichnet sich durch einen geringen Abfluss aus (d.h. ein kleiner Fluss), ohne Kläranlage am Oberlauf vor der Messstelle und einer nicht messbaren Konzentration an Carbamazepin ($c < BG$). Die angegebenen Zahlenwerte der Konzentrationen beziehen sich auf die Flussproben.

- Die Substanzen 4(1H)-Chinolinon und 2,4-Dimethylchinolin wurden nicht in den Hintergrundmessungen analysiert und eine Aussage zu diesen Verbindungen ist nicht möglich. Die Substanzen 6-Methylchinolin, Phenanthridin, Benzo(a)acridin und Benzo(c)acridin wurden allgemein in nur sehr geringen Konzentrationen in der gelösten, wässrigen Phase gefunden und spielen keine weitere Rolle.
- Die Substanzen 2(1H)-Chinolinon, Chinolin und 4-Phenylpyridin werden sowohl in Kläranlagenabläufen als auch an den Hintergrundmessstellen in ähnlicher Konzentration gefunden, Kläranlagen besitzen demnach keinen Einfluss auf die Konzentrationen dieser Verbindungen in den Oberflächengewässern.
- Die Substanzen 3-Phenylpyridin und Isochinolin könnten einen lokalen Einfluss besitzen, alle anderen Verbindungen werden in zum Teil wesentlich höheren Konzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen verglichen zu den Konzentrationen der Hintergrundmessstellen gemessen, Kläranlagen besitzen demnach potentiell

einen hohen Einfluss auf die Konzentrationen dieser Verbindungen im Oberflächengewässer.

Die gefundenen Erhöhungen der Konzentrationen in den Oberflächengewässern durch den Zulauf aus den Kläranlagen sind für die hier durchgeführten Messungen in der Abbildung 8 und der Abbildung 9 dargestellt. Die Konzentrationserhöhung und damit die Zunahme der Fracht einzelner Verbindungen ist für kleine Oberflächengewässer mit geringen Volumenströmen naturgemäß hoch und sogar der Einfluss einer einzelnen Kläranlage auf die Konzentrationen und Frachten im Oberflächengewässer ist messbar. Im Gegensatz dazu wird im Mittel- bzw. Unterlauf für die großen Flüsse in Niedersachsen (Ems, Weser (sowie Aller) und Elbe) aufgrund der hohen Verdünnung eine Konzentrations- bzw. Frachtzunahme maskiert. Der Volumenstrom im Fluss liegt hier in allen Fällen wesentlich höher als das Ablaufvolumen einer Kläranlage [14], so dass gemessene Konzentrationsdifferenzen normalerweise im Rahmen der Unsicherheiten der Analytik liegen.

Die Konzentrationen der diffus eingetragenen Verbindungen in den Hintergrundmessungen sind mit sehr hohen Fehlern (im Bereich von 100%, s. Abbildung 11) behaftet und eine Beurteilung der daraus folgenden Frachten ist höchst unsicher. Werden die mittleren Hintergrundkonzentrationen jedoch für alle Oberflächengewässer unterstellt, so ergibt sich im Unterlauf der großen Flüsse auf Grund der großen Volumenströme ein nicht vernachlässigbarer Einfluss einiger diffus eingetragener Verbindungen auf die Gesamtfracht. Im Folgenden wird eine grobe Schätzung gegeben, die den Anteil der diffus eingetragenen Verbindungen auf die Gesamtfracht verdeutlichen soll.

Insgesamt betrug im Jahr 2012 der Volumenstrom des Ablaufwassers aller niedersächsischer Kläranlagen $Q = 17,2 \text{ m}^3/\text{s}$ (berechnet aus den verfügbaren Daten der einzelnen Kläranlagen [12], s.a. Abbildung 7). Ein geringer Anteil dieses Ablaufvolumens (10%) wird von der Elbe aufgenommen, 17% von der Ems und knapp 70% von der Weser (ein geringer Anteil von 3% wird in die Vechte bzw. direkt in die Nordsee eingeleitet). Der mittlere Abfluss an der Mittelweser beträgt $325 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Intschede, 1941-2011 [10]) und an der Mittleren Ems $80,1 \text{ m}^3/\text{s}$ (Versen-Wehrdurchstich 1941-2011 [10]). Daraus ergibt sich sowohl für die Ems als auch für die Weser ein geschätzter Faktor 27 für die mittlere, jährliche Verdünnung des Ablaufwassers der niedersächsischen Kläranlagen in den aufnehmenden großen Flüssen an diesen beiden Pegeln. Weiterhin wird unterstellt, dass ein Abbau der untersuchten Verbindungen im Bereich von Tagen im Oberflächengewässer vernachlässigt werden kann. Erste, hier nicht näher diskutierte Ergebnisse legen nahe, dass für einen Großteil der untersuchten Verbindungen diese Annahme erfüllt ist [11], jedoch liegen keine weiteren detaillierten Untersuchungen vor. Damit ergibt sich auch für einige Verbindungen wie 9(10H)-Acridinon und 2-Methylchinolin, die zwar in hohen Konzentrationen in Kläranlagenabläufen, aber auch in den Hintergrundmessstellen gefunden werden, für die Gesamtfracht in die Nordsee mit den Daten der Tabelle 8 ein beträchtlicher Anteil von > 50% für den diffusen Eintrag. Es muss jedoch nochmals betont werden, dass diese Schätzung der Frachten durch diffuse Einträge im Gegensatz zu den Frachten über Kläranlagen aufgrund der geringen Konzentrationen der Hintergrundwerte mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist.

Tabelle 8: Vergleich der mittleren Konzentrationen (ohne Ausreißer) der analysierten N-HET in den Kläranlagen (s. Tabelle 6, siehe dort auch angegebene Fehler) und den mittleren Konzentrationen mit Standardabweichungen der Hintergrundmessungen in den Oberflächengewässern (s. Abbildung 11).

Substanz	Kläranlagen c / ng L ⁻¹	Hintergrund c ± σ / ng L ⁻¹	Verhältnis c(Hintergrund) zu c(KA) in %	Beurteilung
Carbamazepin	1807	0,0 ± 0,0	0	Diese Substanzen besitzen potentiell einen Einfluss auf die Konzentration im Oberflächengewässer
Acridin	69	0,4 ± 0,5	1	
1/3-Methylisochinolin	2.4	0,0 ± 0,1	2	
2,6-Dimethylchinolin	4.1	0,1 ± 0,3	2	
6(5H)-Phenanthridinon	5.3	0,1 ± 0,4	2	
9(10H)-Acridinon	14	0,7 ± 0,7	5	
2-Methylchinolin	62	3,7 ± 4,5	6	
3/4/7/8-Methylchinolin	1.7	0,1 ± 0,2	7	
2-Phenylpyridin	1.2	0,1 ± 0,2	8	
3-Phenylpyridin	9.1	1,9 ± 2,2	21	Möglicher lokaler Einfluss auf die Konzentration im Oberflächengewässer
Isochinolin	5.3	1,3 ± 2,5	25	Kein Einfluss auf die Konzentration im Oberflächengewässer
2(1H)-Chinolinon	15	6,1 ± 5,3	40	
Chinolin	7.6	6,5 ± 5,4	85	
4-Phenylpyridin	3.6	3,2 ± 4,2	88	Substanzen nicht bedeutend in der gelösten, wässrigen Phase
6-Methylchinolin	0.3	0,1 ± 0,3		
Phenanthridin	0.0	0,0 ± 0,1		
Benzo(a)acridin	0.1	0,0 ± 0,0		
Benzo(c)acridin	0.1	0,0 ± 0,0		im Hintergrund nicht bestimmt
4(1H)-Chinolinon	46	---		
2,4-Dimethylchinolin	3.5	---		

4. Zusammenfassung und Bewertung

Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen konnten Stickstoffheterocyclen (N-HET) in zum Teil hohen Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen und den angrenzenden Oberflächengewässern nachgewiesen werden. Sowohl in Kläranlagenabläufen als auch in Oberflächengewässern nach Einleitung kommunaler Kläranlagen wurden die höchsten Konzentrationen für das Antiepileptikum Carbamazepin mit bis zu 3250 ng/L in Kläranlagenabläufen und 1300 ng/L im Oberflächengewässer ermittelt. Ebenfalls hohe Konzentrationen mit bis zu 6000 ng/L wurden im Kläranlagenablauf für Diclofenac gefunden. Für die übrigen N-HET liegt das Konzentrationsniveau in Kläranlagenabläufen und Flusswasserproben niedriger. Höhere Konzentrationen zeigten hier die Verbindungen Acridin und 2-Methylchinolin mit Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen von im Mittel 69 ng/L und 62 ng/L. Der lokale Einfluss kommunaler Kläranlagen auf die Gewässergüte angrenzender Oberflächengewässer zeigt sich dabei deutlich durch einen Vergleich der Konzentrationen der N-HET vor und nach Zufluss der Kläranlagen. Insbesondere Gewässer mit einem geringen Volumenstrom weisen naturgemäß nach Zulauf einer großen Kläranlage deutlich erhöhte Konzentrationen einiger N-HET auf, wie beispielsweise in der Fuhse oder Wietze. In großen Flüssen wie der Weser werden die Konzentrationen auf Grund des großen Volumenstroms hingegen stark verdünnt, der Einfluss einer kommunalen Kläranlage zeigt sich hier weniger deutlich bzw. wird aufgrund der hohen Verdünnung maskiert. Weiterhin weisen einige Kläranlagenabläufe außergewöhnlich hohe Konzentrationen einzelner Verbindungen auf (z.B. für 2-Methylchinolin in der Kläranlage Bad Pyrmont mit $c = 502$ ng/L oder für 3-Phenylpyridin in der Kläranlage Holzminden mit $c = 592$ ng/L). Diese ungewöhnlich hohen Konzentrationen werden auf einen Eintrag industrieller Abwässer im Zulauf der Kläranlage zurückgeführt.

Einige Verbindungen der untersuchten N-HET werden jedoch nicht nur durch Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen, sondern lassen sich bereits durch einen diffusen Eintrag an Hintergrundmessstellen, ohne Kläranlagen vor der Messstelle, nachweisen. Ein für alle Messungen gültig erkanntes Kriterium eines anthropogen durch Zufluss einer Kläranlage nicht belasteten Oberflächengewässers ist die Abwesenheit von Carbamazepin ($c < 0,1$ ng/L). Die höchsten Konzentrationen im Hintergrund weisen die Substanzen Chinolin, 2(1H)-Chinolinon und 4-Phenylpyridin auf mit mittleren Konzentrationen im Bereich von 6 – 7 ng/L bzw. 3,5 ng/L, vergleichbar mit den gefundenen mittleren Konzentrationen in Kläranlagen. Die Fehler in den Hintergrundkonzentrationen aller Verbindungen sind außerordentlich hoch (≥ 100 %) und verglichen mit den Konzentrationen der meisten untersuchten N-HET im Ablauf einer Kläranlage sind diese Hintergrundkonzentrationen gering. Für die Frachtberechnung in einem Gewässer mit hohem Volumenstrom kann sich jedoch ein (bisher höchst unsicherer) Beitrag der diffus eingetragenen N-HET im Bereich von 50% zur Gesamtfracht im Oberflächengewässer ergeben.

Allgemein werden durch kommunale Kläranlagen lokal z.T. hohe Konzentrationen der N-HET in Oberflächengewässer eingetragen mit einer damit verbundenen starken Erhöhung der Frachten im entsprechenden Flussabschnitt, die somit potentiell zu einer Beeinträchtigung der Gewässergüte führen. Dies gilt auch für den niedersachsenweiten Einfluss kommunaler Kläranlagen auf die Gesamtfracht für die Verbindungen Carbamazepin, Acridin, 1/3-Methylisochinolin, 2,6-Dimethylchinolin und 6(5H)-Phenanthridinon. Für alle anderen N-HET spielt die Hintergrundbelastung (wahrscheinlich, aber mit bisher hohen Fehlern behaftet) in

niedersächsischen Oberflächengewässern eine große Rolle in der Berechnung der Gesamtfracht im Unterlauf in den großen Flusssystemen Ems, Weser und Elbe.

Eine Bewertung der in Oberflächengewässern gefundenen Konzentrationen gestaltet sich als schwierig, da für N-HET in Oberflächengewässern bislang keine gesetzlich gültigen Umweltqualitätsnormen (Grenzwerte) vorliegen. Studien zur Toxizität dieser Substanzen zeigen jedoch eine ökotoxikologische Relevanz. So konnte bereits in den 70er und 80er Jahren eine kanzerogene Wirkung der Substanzen Chinolin, 3-Methylchinolin und 4-Methylchinolin an Ratten und Mäusen nachgewiesen werden [15] [16]. Auch die Verbindung Acridin zeigt eine embryotoxische Wirkung auf Zebraquarienfische [17] sowie ökotoxische Effekte bei Kieselalgen und Daphnien [18] und wird damit als toxikologisch relevant eingestuft. Darüber hinaus zeigten toxikologische Studien mit Fischleberzellen und heterocyclischen PAK das höchste genotoxische Potential für die Substanzgruppe der N-HET [19]. Weiterhin konnten von Brinkmann et al. [20] Estradiol-Äquivalenzfaktoren für die N-HET Acridin, Indol, Chinolin und 6-Methylchinolin bestimmt werden, diese sind mit den Faktoren anderer endokrin wirksamer Substanzen (wie beispielsweise Alkylphenole oder Bisphenol A) vergleichbar.

Für den Großteil der hier untersuchten N-HET sind das Verhalten und die Auswirkungen auf die Umwelt jedoch noch nicht ausreichend untersucht. Für das Antiepileptikum Carbamazepin, welches sowohl in diesem Projekt als auch in weiteren Studien in hohen Konzentrationen in Oberflächengewässern nachgewiesen werden konnte [21] [22] [23], wurde bislang keine toxische Wirkung nachgewiesen [24]. Um eine toxische Wirkung auf lebende Organismen auszuschließen, liegen diesbezüglich bislang jedoch zu wenige Studien vor.

Von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden 2010 Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für NSO-Heterocyclen festgelegt. Die GFS-Werte werden definiert als eine „Konzentration, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxikologischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden“ [25]. GFS-Werte gelten zwar für Grundwässer, können bei der Bewertung der in Oberflächengewässern gefundenen Konzentrationen der N-HET jedoch als eine Orientierungshilfe dienen. Für die Verbindung Acridin wurde von der LAWA auf Grund der hohen Ökotoxizität ein GFS-Wert von 80 ng/L festgelegt. Der GFS-Wert von Chinolin beträgt 10 ng/L und stellt damit den niedrigsten vom LAWA festgelegten GFS-Wert dar. Vergleicht man diese GFS-Werte mit den in Oberflächengewässern gefundenen Konzentrationen der beiden Substanzen, so liegen die Konzentrationen des Acridins in allen beprobten Oberflächengewässern unterhalb des GFS-Wertes. Für Chinolin weisen einige Probenahmestellen mit bis zu 60 ng/L jedoch deutlich höhere Konzentrationen als den GFS-Wert von 10 ng/L auf. Einige dieser Messstellen mit hohen Chinolin-Konzentrationen fallen sogar in die Kategorie der Hintergrundmessstellen.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz und bei den Betreibern der betrachteten Kläranlagen für ihre Unterstützung.

5. Literatur

- [1] BLEEKER, E. A. J.; VAN DER GEEST, H. G.; KLAMER, H. J. C.; DE VOOGT, P.; WIND, E.; KRAAK, M.H.S. (1999): Toxic and genotoxic effects of azaarenes: Isomers and metabolites. *Polycyclic Arom. Comp.*, 13, 191-203.
- [2] ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. (2002): Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.*, 36, 2869-2877.
- [3] KAISER, J.-P.; FENG, Y.; BOLLAG, J.-M. (1996): Microbial Metabolism of Pyridine, Quinoline, Acridine, and Their Derivatives under Aerobic and Anaerobic Conditions. *Microbial Rev.*, 60, 483-498.
- [4] STEINHEIMER, T. R.; ONDRUS, M. G. (1986): Determination of Selected Azaarenes in Water by Bonded-Phase Extraction and Liquid Chromatography. *Analyt. Chem.* 58, 1839-1844.
- [5] MÄNZ, J. S. ; SIEMERS, A.-K.; PALM, W.-U.; RUCK, W.; STEFFEN, D. (2010): Orientierende Untersuchungen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern – Betrachtung von Sediment- und Wasserproben. Leuphana Universität Lüneburg, NLWKN.
- [6] MÄNZ, JAN SEBASTIAN (2012): NSO-Heterocyclen und verwandte Verbindungen im Grundwasser von teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden Fließgewässern – Analytik, Vorkommen und Adsorption auf Aktivkohle. Dissertation. Leuphana Universität Lüneburg.
- [7] KERSBAUM, MENO-ALEXANDER (2012): Polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen im Ablauf von Kläranlagen analysiert mittels GC-MS und LC-MS-MS. Masterarbeit. Leuphana Universität Lüneburg.
- [8] SIEMERS, A.-K.; MÄNZ, J. S.; PALM, W.-U.; RUCK, W. (2015): Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere* 122, 105-114.
- [9] EPA (2006). Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners EPA QA/G-9S (EPA/240/B-06/003). Environmental Protection Agency, Office of Environmental Information. Washington, DC 20460.
- [10] NLWKN (2014). Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch. Weser- und Emsgebiet 2011. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (Herausgeber), Norden.
- [11] HENSEN, BIRTE (2014). Untersuchungen zum Abbau- und Adsorptionsverhalten von Stickstoffheterocyclen im Flusssystem der Fuhse mittels LC-MS/MS. Masterarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg.
- [12] REINKE, E. (2014). ArcGIS shape Dateien Niedersachsen (2012)– Flusssystem,

Kläranlagen, Pegel. Zentraler Service GIS & Daten, Verwaltung und Betriebswirtschaft, NLWKN Norden.

- [13] GRÖGER, ALEXANDER (2012). Analyse von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen in Regenwasserproben, Bachelorarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg.
- [14] GRÖGER, ALEXANDER (2014). Eintrag von N-Heterocyclen durch Kläranlagen in niedersächsische Fließgewässer – Analytik der wässrigen Phase mittels LC-MSMS. Masterarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg.
- [15] HIRAO, K.; SHINOHARA, Y.; TSUDA, H.; FUKUSHIMA S.; TAKAHASHI, M. (1976): Carcinogenic Activity of Quinoline on Rat Liver. *Cancer Res.*, 36, 329-335.
- [16] LA VOIE, E. J.; DOLAN, S.; LITTLE, P.; WANG, C.-X.; SUGIE, S.; RIVENSON, A. (1988): Carcinogenicity of Quinoline, 4- and 8-Methylquinoline and Benzoquinolines in Newborn Mice and Rats. *Chemic. Toxic.*, 26, No. 7, 625-629.
- [17] PEDDINGHAUS, S.; BRINKMANN, M.; BLUHM, K.; SAGNER, A.; HINGER, G.; BRAUNBECK, T.; EISENTRÄGER, A.; TIEHM, A.; HOLLERST, H.; KEITER, S. H. (2012): Quantitative assessment of the embryotoxic potential of NSO-heterocyclic compounds using zebrafish (*Danio rerio*). *Repro. Tox.*, 33, 224-232.
- [18] EISENTRÄGER, A.; BRINKMANN, C.; HOLLERT, H.; SAGNER, A.; THIEM, A.; NEUWOEHNER, J. (2008): Heterocyclic Compounds: Toxic Effects Using Algae, Daphnids, and the Salmonella/Microsome Test Taking Methodical Quantitative Aspects Into Account. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 1590-1596.
- [19] BRINKMANN, M.; BLENKLE, H.; SALOWSKY, H.; BLUHM, K.; SCHIWY, S.; TIEHM, A.; HOLLERT, H. (2014): Genotoxicity of Heterocyclic PAHs in the Micronucleus Assay with the Fish Liver Cell Line RTL-W1. *PLoS One*, 9, e85692/1-e85692/8.
- [20] BRINKMANN, M.; MALETZ, S.; KRAUSS, M.; BLUHM, K.; SCHIWY, S.; KUCKELKORN, J.; TIEHM, A.; BRACK, W.; HOLLERT, H. (2014): Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons Show Estrogenic Activity upon Metabolization in a Recombination Transactivation Assay. *Environ. Sci. Technol.* 48, 5892-5901.
- [21] TERNES, T. A. (1998): Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Res.* 32, 3245-3260.
- [22] GIRBIG, A.-K., STEFFEN, D. (2013): Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf bestimmte Humanarzneimittel (Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol). Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim.
- [23] LÓPEZ-SERNA, R.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. (2012): Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). *Sci. Total Environ.* 440, 280-289.

- [24] ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. ; PINTO, G. ; POLLIO, A. (2002): Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Res. 36, 2869-2877.
- [25] BUND-/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA) (2010): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – NSO-Heterozyklen. http://www.lawa.de/documents/Bericht_NS0_Heterozyklen_9f8.pdf (Stand: 14.6.2013).
- [26] PALM, W.-U. (2013). Unveröffentlichte Ergebnisse, Leuphana Universität, Lüneburg.
- [27] HILLEBRECHT, CHRISTINA (2013). Vorkommen und Quellen von N-HET im Gewässersystem der Fuhse – Analytik der wässrigen Phase über LC-MSMS. Masterarbeit, Leuphana Universität, Lüneburg.

Verfasser

Christina Hillebrecht
Dr. Wolf-Ulrich Palm
Birte Hensen
Leuphana Universität Lüneburg – Fakultät III
Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie (Bereich Umweltchemie)
Scharnhorststraße 1
21335 Lüneburg

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

6. Anhang: Analytik, Vor-Ort Parameter und Konzentrationen der untersuchten Verbindungen an allen Messstellen

6.1 Experimentelles

6.1.1 Verwendete Geräte und Materialien

DOC/DIC	Shimadzu TOC-VWS/TOC-VWP –Analyzer
Ionenchromatographie	Ionenchromatograph der Fa. Dionex, Typ DX120
GC-MS	Thermo Scientific Trace GC 1310 mit ISQ Massenspektrometer
LC-MSMS	Agilent 1200 Infinity LC-System, Agilent 6430 Triple Quad
Leitfähigkeiten	WTW LF 197 mit Elektrode TetraCon 325 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)
pH-Messungen	WTW pH 197 mit Elektrode Sentix 41 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)
Sauerstoffmessungen	WTW Oxi 197 mit Elektrode CelloX 325 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim). Weiterhin Ausgabe der Temperatur über diese Messung.
Reinstwasseranlage	TOC Monitoring Ultra Clear UV TM (Siemens)
Rotationsverdampfer	Heidolph Laborota 4003 Control
Trockenschrank	Fa. Memmert
Waage	Sartorius MC1 Analytik AC 210S Mettler Toledo AT 261 Deltarange
Muffelofen	Fa. Gerhardt
Braunglasflaschen	Enghals mit Schliffstopfen (VWR)
Braunglasvials	1,5 ml, Rollrand (Macherey Nagel)
Crimp Caps	N11 silber/rot 1.3 mm (Macherey Nagel)
Crimpzange	VWR
Einmalfilter	Mackerey Nagel
Eppendorfpipetten	Research (variable) 500-5000 µL (Eppendorf Research) Research (variable) 100-1000 µL (Eppendorf Research) Research (variable) 10-100 µL (Eppendorf Research) Research 100 µL (Eppendorf Research)
Eppendorf Tubes	Eppendorf Research
Filterpapier	Glasfaser Mikrofilter 691, Porengröße 1,6 µm (VWR) GF/A 1820047, Porengröße 1,6 µm (Whatman)
Filtrationseinheit	Fa. Sartorius
Inserts	100 µl, 200 µl (Macherey Nagel)
Messkolben	100 ml (Schott)
Mikroliterpritzen	10 µL, 100 µL, 250 µL (Hamilton)
SPE-Kartuschen	LiChrolut EN 200 mg (Merck) LiChrolut EN 500 mg (Merck)
Spitzbodenvials	Glas, 10 ml

6.1.2 Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit (in %)
Stickstoff-Heterocyclen		
Acridin	Sigma Aldrich	97
9-Acridinaldehyd	Synthese	>99 [26]
9(10H)-Acridinon	Sigma Aldrich	99
Benzo[a]acridin	Sigma Aldrich	98 [27]
Benzo[c]acridin	Sigma Aldrich	97 [27]
Carbamazepin	Sigma Aldrich	98
Carbazol	Merck	95
Chinolin	Sigma Aldrich	98
2(1H)-Chinolinon	Sigma Aldrich	98
4(1H)-Chinolinon	Fluka	>97
Diclofenac	Dr. Ehrenstorfer	99
2,4-Dimethylchinolin	Alfar Asear	95
2,6-Dimethylchinolin	Sigma Aldrich	98
2-Hydroxycarbazol	Sigma Aldrich	97
Indol	Merck	99
Isochinolin	Sigma Aldrich	97
9-Methylacridin	Sigma Aldrich	95
9-Methylcarbazol	Sigma Aldrich	99
2-Methylchinolin	Sigma Aldrich	95
3-Methylchinolin	Sigma Aldrich	99
4-Methylchinolin	Sigma Aldrich	99
6-Methylchinolin	Alfar Asear	98
7-Methylchinolin	Sigma Aldrich	97
8-Methylchinolin	Alfar Asear	97
1-Methylisochinolin	Sigma Aldrich	97
3-Methylisochinolin	Sigma Aldrich	98
Phenanthridin	Sigma Aldrich	99
6(5H)-Phenanthridinon	Sigma Aldrich	99
2-Phenylpyridin	Alfar Asear	97
3-Phenylpyridin	Alfar Asear	97
4-Phenylpyridin	Alfar Asear	97
Interne Standards		
Acridin-D9	Cambridge Isotopes	98
Acenaphthen-D10	Dr. Ehrenstorfer	99
Anthracen-D10	Dr. Ehrenstorfer	99
Chinolin-D7	CDN-Isotops	99
Carbamazepin-D10	Neochema	99
Dibenzofuran-D8	CDN-Isotopes	99
Dibenzothiophen-D8	CDN-Isotopes	99

Naphthalin-D8	Cambridge Isotopes	99
Perylen-D12	CDN-Isotopes	99
Phenol-D6	Dr.Ehrenstorfer	99
Lösungsmittel, Extraktionsmittel		
Aceton	VWR	> 99,7
Acetonitril	VWR	> 99,9
Ameisensäure	Merck	98 – 100
Ammoniakwasser (25%)	Merck	Suprapur
Ammoniumacetat	Merck	98
Dichlormethan	VWR	> 99,8
Methanol	VWR	>99,9
Reinstwasser	TOC Monitor Ultra Clear UV TM	18,2 MΩ cm
Salzsäure (30%)	Merck	Suprapur
Toluol	VWR	99,7

6.1.3 Substanzspektrum

Das untersuchte Substanzspektrum umfasst insgesamt 31 Verbindungen, die (neben Diclofenac) der Substanzgruppe der Stickstoffheterocyclen (N-HET) zugeordnet werden können. Dabei bilden die in Tabelle 9 dargestellten Substanzen den Grundstock des Substanzspektrums. Diese Substanzen lassen sich sehr empfindlich mittels LC-MSMS analysieren und wurden in allen Proben untersucht. Auf Grund von Coelution in der LC-MSMS können die Verbindungen 3-/4-/7- und 8-Methylchinolin sowie die Verbindungen 1- und 3-Methylisochinolin nur in Summe erfasst werden. Als Interne Standards dienten die Substanzen Chinolin-D7, Acridin-D9 und Carbamazepin-D10, wobei Chinolin-D7 als Interner Standard zur Analyse verwendet wird. Die Verbindungen Acridin-D9 und Carbamazepin-D10 dienten hingegen als Interne Standards zur Extraktion.

Tabelle 9: Grundstock des Substanzspektrums

Grundstock Substanzspektrum	
Chinoline	Pyridine
Chinolin	2-Phenylpyridin
Isochinolin	3-Phenylpyridin
2-Methylchinolin	4-Phenylpyridin
3-Methylchinolin	
4-Methylchinolin	Acridine
6-Methylchinolin	Acridin
7-Methylchinolin	9(10H)-Acridinon
8-Methylchinolin	
1-Methylisochinolin	Phenanthridine
3-Methylisochinolin	Phenanthridin
2,6-Dimethylchinolin	6(5H)-Phenanthridinon
2(1H)-Chinolinon	

Im Laufe der Zeit wurde das in Tabelle 9 dargestellte Substanzspektrum erweitert. Die Verbindungen Benzo(a)- und Benzo(c)acridin, Carbamazepin sowie 4(1H)-Chinolinon und 2,4-Dimethylchinolin wurden erst im Laufe der Messungen in das Substanzspektrum aufgenommen. Des Weiteren wurde im Rahmen dieses Projekts eine Analytik für die

Substanz Diclofenac entwickelt, welche jedoch nur in Kläranlagenproben gemessen wurde. Bei den Verbindungen Carbamazepin und Diclofenac handelt es sich um Wirkstoffe von Arzneimitteln, welche sich in hohen Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen nachweisen lassen und als Tracer für einen anthropogenen Einfluss in das Substanzspektrum aufgenommen wurden.

Darüber hinaus wurden bei jeder Messung die Verbindungen Indol, Carbazol, Hydroxycarbazol und 9-Methylcarbazol analysiert, wobei die Analytik dieser Verbindungen über GC-MS erfolgt. Hierbei dienen die Substanzen Naphthalin-D8, Anthracen-D10 sowie Perylen-D12 als Interne Standards zur Analytik, während Phenol-D6, Acenaphthen-D10, Dibenzofuran-D8 und Dibenzothiophen-D8 als Interne Standards zur Extraktion verwendet werden. Diese vier Verbindungen lassen sich jedoch in den Proben nur mit einer hohen Bestimmungsgrenze über GC-MS analysieren und konnten in den vorliegenden Realproben nicht quantifiziert werden. Ebenso bereitet die Quantifizierung der Verbindung 9-Methylacridin und 9-Acridinaldehyd aufgrund von Artefakten in der Probenaufbereitung Probleme. Konzentrationen für diese sechs problematischen Verbindungen werden daher nicht angegeben.

6.1.4 Anionen

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

6.1.5 DOC

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

6.1.6 Vor-Ort-Parameter

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

6.1.7 Probenahme

Zwischen April 2014 und Januar 2015 wurden aus den Kläranlagenabläufen der größten Kläranlagen Niedersachsens sowie an ausgewählten Stellen vor bzw. hinter dem Zufluss der beprobten Kläranlagen aus dem Vorfluter Proben der wässrigen Phase entnommen. Alle Proben wurden auf N-HET sowie DOC, Anionen und Vor-Ort-Parameter untersucht.

Die in diesem Projekt beprobten Kläranlagen und Oberflächengewässer sind in der Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt. Darüber hinaus wurden an der Leuphana Universität Lüneburg bereits im Zeitraum 2011-2013 in früheren Projekten Kläranlagenabläufe auf N-HET analysiert, diese sind ebenfalls in der Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt. Im Rahmen dieses Projekts wurden demnach die Ergebnisse der bisher analysierten Kläranlagenabläufe

zusammengeführt und somit eine genauere Abschätzung der Gesamtfracht an N-HET in niedersächsische Oberflächengewässer ermöglicht.

Bei der Probenahme wurden je Standort mit Schliffstopfen versehene, vorbereitete Braunglasflaschen (1-1,1 L) befüllt und mit jeweils 5 ml konz. HCl versetzt. Die Verdünnung um max. 0,5 % wurde nicht korrigiert. Zum Teil wurden Mehrfachproben genommen zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Messungen. Proben für DOC und für die Anionenanalyse wurden ohne weitere Stabilisierungsmittel genommen und in separate Plastikflaschen (250 ml) gefüllt. Die Proben wurden gekühlt transportiert und bei 4 °C bis zur Analyse eingelagert. In der Regel wurden die Proben noch am gleichen Tag filtriert, die Aufbereitung der Proben erfolgte in allen Fällen max. 24 Stunden nach der Probenahme.

6.1.8 Probenvorbereitung und Analytik der N-HET

Die Extraktion und Anreicherung der Flusswasserproben erfolgte mit einem SPE-Extraktionsverfahren wie bereits in Siemers et al. [8] beschrieben. Die Proben werden dabei nach Filtration mit Hilfe von SPE-Kartuschen angereichert und fraktioniert. Anschließend erfolgten eine weitere Anreicherung der Proben mit einem Rotationsverdampfer und die Messung der Proben in der GC-MS und LC-MSMS. Das Verfahren der Probenaufbereitung sowie die Messmethode in der LC-MSMS werden in diesem Abschnitt beschrieben.

6.1.8.1 Filtration der Proben und Bestimmung des Schwebstoffgehalts

Die angesäuerten Proben wurden mit Hilfe einer Filtrationseinheit und Glasfaserfiltern mit einer Porengröße von 1,6 µm filtriert. Dabei wurden zur Filtration von Flusswasserproben (ohne erhöhten Schwebstoffgehalt) die Glasfaserfilter der Firma VWR benutzt, die Filter der Firma Whatman wurden hingegen zur Filtration von Kläranlagenabläufen und für die stark mit Schwebstoff belasteten Proben verwendet. Die Filter wurden vor der Filtration auf einer Analytikwaage gewogen, nach der Filtration über Nacht in einem Trockenschrank bei 100°C getrocknet und am nächsten Tag erneut gewogen, um den Schwebstoffgehalt der gefilterten Proben zu bestimmen.

6.1.8.2 Extraktion der Flusswasserproben

Die gefilterten Proben wurden über Festphasenkartuschen mit Hilfe einer Vakuumextraktionseinheit angereichert und anschließend fraktioniert. Als Verfahrensblank diente bei allen Analysen ein Liter Leitungswasser, welcher mit 5 ml konz. HCl angesäuert und anschließend parallel zu den Realproben extrahiert und analog behandelt wurde. Vor Beginn der Anreicherung wurden die gefilterten Wasserproben mit 25 µl Extraktionsstandard (IS-Ex, bestehend aus Acridin-D9, Carbamazepin-D10, Phenol-D6, Dibenzofuran-D8, Dibenzothiophen-D8 und Acenaphthen-D10) aufgestockt und gut geschüttelt.

Im nächsten Schritt wurden die Festphasenkartuschen nacheinander mit den folgenden Lösungsmitteln konditioniert:

- 3 ml Dichlormethan (DCM)
- 3 ml Methanol/Aceton (1:1)
- 3 ml Reinstwasser

Anschließend wurden die Kartuschen für ca. 2 Minuten bei 7 bar mit einem Volumenstrom von 13,5 L/Min. bzw. 3,4 L/Min. (bei 4 angeschlossenen Kartuschen) im Stickstoffstrom getrocknet, um die Lösungsmittel aus den Kartuschen auszutreiben bzw. zu verdampfen.

Die Extraktion der Flusswasserproben erfolgte mit Hilfe von Edelstahlkapillaren über die konditionierten SPE-Kartuschen, dabei wurde ein Fluss eingestellt, bei dem die Proben tropfenweise auf das Adsorbiermaterial der Kartuschen gelangten. Nach Ende der Extraktion (ca. 2-3 Stunden) wurden die Kartuschen mit 3 ml HCl (1 M) gespült, um die N-HET kationisch an das Festphasenmaterial der Kartuschen zu binden. Danach wurden die Kartuschen für ca. 20 Minuten im Stickstoffstrom bei 7 bar mit einem Volumenstrom von 13,5 L/Min. bzw. 3,4 L/Min. (bei 4 angeschlossenen Kartuschen) getrocknet.

Die Elution der nicht kationisch gebundenen ersten Fraktion erfolgte daraufhin mit 2 x 2,5 ml DCM, die Fraktion wurde in Spitzbodenvials aufgefangen und mit 150 µl Toluol als Keeper versetzt. Diese Fraktion enthält EPA-PAK, Phenole, alkylierte PAK sowie S-, O- und vier N-Heterocyclen und wurde mittels GC-MS analysiert.

Nach Elution der ersten Fraktion wurden im Stickstoffstrom die Kartuschen für etwa 2 Minuten bei 7 bar mit einem Volumenstrom von 13,5 L/Min. bzw. 3,4 L/Min. (bei 4 angeschlossenen Kartuschen) getrocknet. Anschließend wurden die Kartuschen mit 3 ml 5%igem Ammoniakwasser gespült und erneut im Stickstoffstrom getrocknet. Die Fraktion der N-HET wurde anschließend mit 2 x 2,5 ml eines Gemisches aus DCM und Aceton (Verhältnis 2:1 v/v) eluiert und ebenfalls in Spitzbodenvials aufgefangen. Die Spitzbodenvials wurden mit Schliffstopfen und Parafilm verschlossen und bis zur weiteren Bearbeitung bei 4 °C kühl und dunkel gelagert.

6.1.8.3 Anreicherung der Proben

Nach Extraktion und Elution der ersten Fraktion wurde diese mit einem Rotationsverdampfer auf 100-200 µL eingeeengt. Die Proben der N-HET Fraktion wurden hingegen in einem ersten Schritt auf ca. 100 µl eingeeengt. Anschließend wurde ein Lösungsmittelwechsel durch Zugabe von 5 ml Acetonitril vorgenommen und das Volumen erneut mit dem Rotationsverdampfer auf 100-200 µL eingeeengt. Die angereicherten Proben beider Fraktionen wurden jeweils mit Hilfe einer Mikroliterspritze aufgenommen, das Volumen abgelesen und die Probe anschließend in ein Vial mit Insert überführt. Mit einer zweiten Mikroliterspritze wurden die Proben der ersten Fraktion mit Toluol und die Proben der N-HET Fraktion mit ACN auf das Zielvolumen von 200 µl aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben zur Messung abgefüllt, hierbei wurden 100 µl der Probe in ein Braunglasvial mit Insert gegeben und mit jeweils 5 µl des Internen Standards versetzt (für die erste Fraktion wurden Naphthalin-D8, Anthracen-D10 und Perylen-D12 als Interne Standards verwendet, für die N-HET Fraktion Chinolin-D7). Das verbliebene Volumen von 100 µL wurde eingefroren (T=-18 °C) und diente als Rückstellprobe. Bei einem Ausgangsvolumen von 1 L beträgt der Anreicherungsfaktor der Proben somit 5000.

6.1.8.4 Analyse der Proben

Die angereicherten Proben wurden mittels LC-MSMS auf die N-HET analysiert. Die Geräteparameter und Einstellungen der Messmethode sind im Folgenden aufgeführt.

HPLC-System	Agilent 1200 Infinity LC-System
Massenspektrometer	Agilent 6430 Triple Quad
Trennsäule	Macherey Nagel Nucleodur C18 PAH 125 mm x 3 mm ID, 3 µm Partikelgröße
Vorsäule	Macherey Nagel Nucleodur C18 PAH 10 mm x 3 mm ID, 3 µm Partikelgröße

Ofentemperatur	40 °C
Injektionsvolumen	5 µl
Eluent	A: Acetonitril B: 1 mM Ammoniumacetat in Wasser (pH 7)
Gradient	90 % B → 20 % B in 12.0 min, 20 % B für 2.0 min, 20 % B → 90 % B in 0.1 min, 90 % B für 5.9 min
Derivatisierung	Nachsäulenderivatisierung mit 10 µl/min Ameisensäure (1%ig)
Ionisierung	electrospray ionization (Positivmodus)
Kollisionsgas	Stickstoff 5.0 (99.999 %, Air Products)
Trocknungsgas	Stickstoff (aus N ₂ -Generator, > 99 %)
Gastemperatur	350 °C
Gasfluss	10 l/min
Nebulizer	35 psi

Tabelle 10: Übersicht der Retentionszeiten (RT), Massenübergänge, Fragmentor und Kollisionsenergie der gemessenen Substanzen. Übergang 1 = Quantifier, Übergang 2 = Qualifier, U(Frag) = Fragmentorspannung, U(Koll) = Kollisionsenergie, die Substanzen 3-, 4-, 7- und 8-Methylchinolin sowie die Substanzen 1- und 3-Methylisochinolin haben jeweils identische Retentionszeiten und werden daher in Summe erfasst, Diclofenac wurde im Gegensatz zu allen übrigen Verbindungen mit einer Methode mit einem geänderten Gradienten analysiert.

Verbindung	RT Min	Quantifier Übergang 1	Qualifier Übergang 2	U(Frag) V	U(Koll) V
Diclofenac	4,4	296 → 214	296 → 250	78	8
4(1H)-Chinolinon	5,6	146 → 77	146 → 91	166	32
2(1H)-Chinolinon	7,1	146 → 128	146 → 101	120	17
9(10H)-Acridinon	8,7	196 → 167	196 → 139	160	37
Carbamazepin-D10	9,6	247 → 204	247 → 202	150	18
Carbamazepin	9,6	237 → 194	237 → 179	140	20
Chinolin-D7	10,2	137 → 109	137 → 133	160	30
Chinolin	10,3	130 → 77	130 → 103	140	37
6(5H)-Phenanthridinon	10,3	196 → 178	196 → 151	140	20
Isochinolin	10,9	130 → 77	130 → 103	152	37
2-Methylchinolin	11,3	144 → 77	144 → 51	152	40
2-Phenylpyridin	11,6	156 → 78	156 → 51	128	28
3-Methylchinolin	11,8	144 → 115	144 → 91	152	36
4-Methylchinolin	11,8	144 → 115	144 → 91	152	36
7-Methylchinolin	11,8	144 → 115	144 → 91	152	36
8-Methylchinolin	11,8	144 → 115	144 → 91	152	36
3-Phenylpyridin	11,9	156 → 78	156 → 51	152	36
6-Methylchinolin	12,2	144 → 115	144 → 91	152	36
1-Methylisochinolin	12,4	144 → 77	144 → 103	152	40
3-Methylisochinolin	12,4	144 → 77	144 → 103	152	40
4-Phenylpyridin	12,5	156 → 78	156 → 51	152	36
Acridin-D9	12,9	189 → 159	189 → 133	180	42
Acridin	12,9	180 → 152	180 → 128	152	40
9-Acridinaldehyd	13,0	208 → 180	208 → 152	122	30
Phenanthridin	13,3	180 → 152	180 → 127	158	36
2,4-Dimethylchinolin	13,1	158 → 143	158 → 115	68	28
2,6-Dimethylchinolin	13,6	158 → 115	158 → 91	128	36
9-Methylacridin	13,9	194 → 193	194 → 179	152	32
Benzof[a]acridin	16,0	230 → 202	230 → 151	150	46
Benzof[c]acridin	16,8	230 → 202	230 → 128	150	46

In der Tabelle 10 sind die Retentionszeiten und Massenübergänge sowie Fragmentor und Kollisionsenergie der N-HET, gemessen über LC-MSMS, zusammengefasst (ein typisches Chromatogramm der MRM-Spuren ist in der Abbildung 12 dargestellt). Dabei dient der Massenübergang 1 zur Quantifizierung, der Übergang 2 zur Qualifizierung der Substanzen.

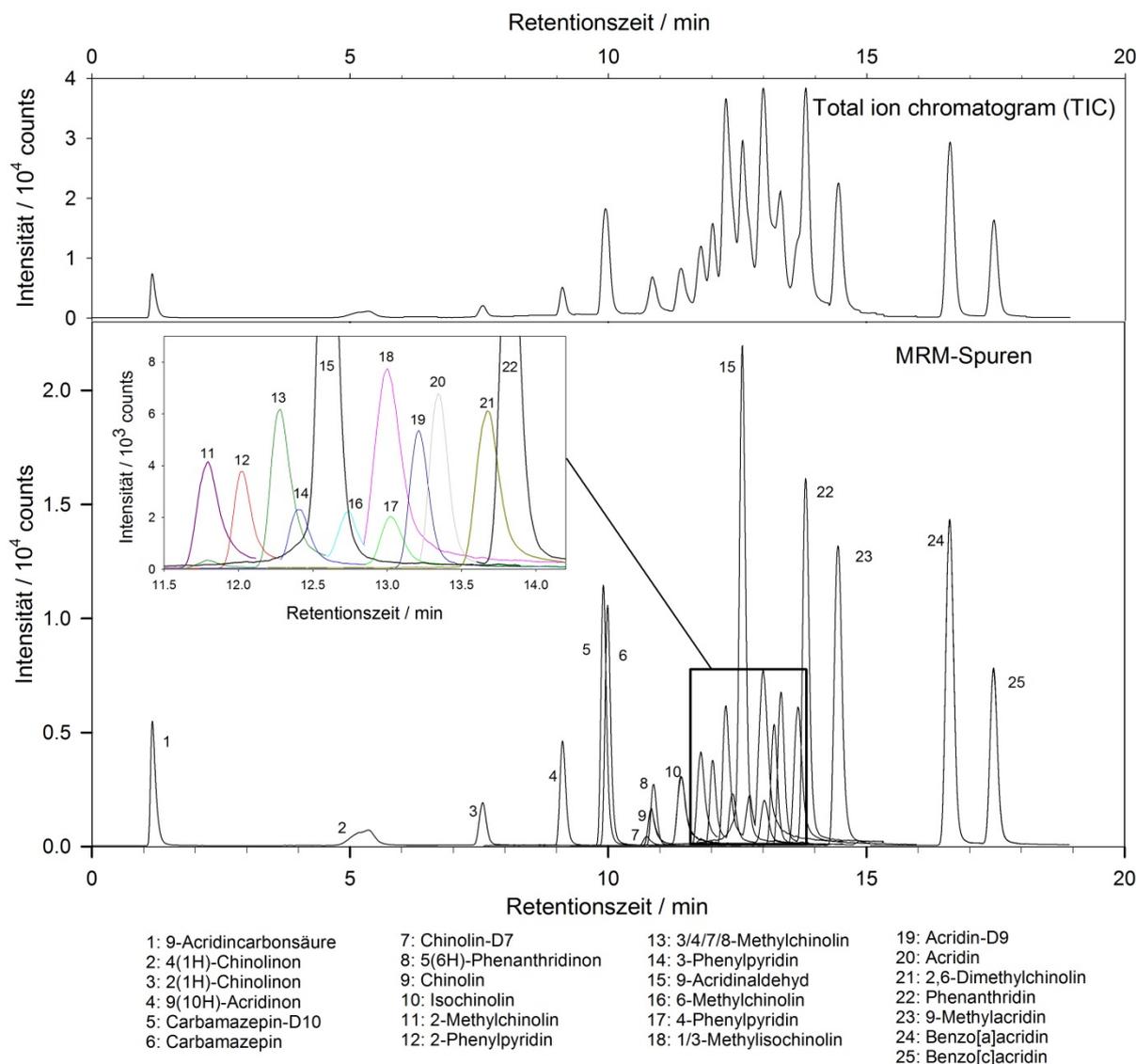


Abbildung 12: LC-MSMS Chromatogramm (MRM-Modus) der untersuchten N-HET [11].

6.2 Übersicht der Ergebnisse

Die untersuchten Standorte wurden schon im Haupttext in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt. Zur besseren Lesbarkeit der folgenden Tabellen sind diese untersuchten Standorte mit den in den Tabellen verwendeten Kürzeln der Messstandorte nochmals hier wiedergegeben (Tabelle 11 und Tabelle 12). In der Tabelle 13 sind die mittleren Wiederfindungen, in der Tabelle 14 bis Tabelle 28 die Konzentrationen (in ng/L) der N-HET in den untersuchten Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern zusammengestellt. Neben den organischen Komponenten wurden Vorortparameter (Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit), der DOC, die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat (jeweils

über 1 µm Glasfaserfilter gefilterte Wasserproben) sowie der Schwebstoffanteil ermittelt (über Gravimetrie der im Trockenschrank über Nacht bei 100°C getrockneten Filter aus einer 1 L Wasserprobe) und in die Tabellen aufgenommen.

In der verwendeten SPE-Methode wurde demnach durch Filtration der Feststoff abgetrennt und **alle Konzentrationen beziehen sich auf die gelöste, flüssige Phase ohne eventuelle auf Partikeln adsorbierte Anteile**. Die nach der SPE-Extraktion über LC-MSMS erhaltenen Konzentrationen wurden folgendermaßen verwendet und in den nachfolgenden Tabellen angegeben:

- Kalibrationen, Blankmessungen, Wiederfindungen und Extraktionseffizienzen wurden für jede Messkampagne individuell ausgeführt.
- Aus den Kalibrationen an der LC-MSMS wird die Rohkonzentration $c(\text{Roh})$ erhalten. Die Rohkonzentrationen beziehen sich dabei auf den internen Standard Chinolin-D7.
- Weiterhin werden aus den Kalibrationen die Bestimmungsgrenzen $c(\text{BG})$ erhalten.
- Aus Blankmessungen (Leitungswasser) über das Gesamtverfahren wird die Blankkonzentration $c(\text{Blank})$ erhalten
- Ist $c(\text{Blank}) > c(\text{BG})$, dann wird eine Blindkonzentration definiert nach $c(\text{Blind}) = 3 \times c(\text{Blank})$.
- Ist $c(\text{Blank}) < c(\text{BG})$, dann wird die Blindkonzentration definiert nach $c(\text{Blind}) = c(\text{Blank})$.
- Die Rohkonzentrationen werden nun um den Blindwert korrigiert: $c(\text{korr}) = c(\text{Roh}) - c(\text{Blind})$. Ist $c(\text{Blind}) > c(\text{Roh})$, wird $c(\text{korr})=0.0$ gesetzt.
- Der Anreicherungsfaktor AF aus der SPE-Extraktion wird berücksichtigt (im Mittel beträgt der Anreicherungsfaktor $AF=5000$; 1 L Wasserprobe wird auf ein Volumen von 200 µL für die Messprobe angereichert), d.h. $c(\text{Anreicherung}) = c(\text{korr})/AF$.
- Die über Aufstockung der Realproben erhaltene Wiederfindung wird berücksichtigt, d.h. $c(\text{Wiederfindung}) = c(\text{Anreicherung})/Wiederfindung$.
- Letztendlich wird über die Extraktionsstandards Acridin-D9 und Carbamazepin-D10 die individuelle Extraktionseffizienz berücksichtigt. Dabei wird ein Faktor der Wiederfindung des Extraktionsstandards in der SPE-Aufbereitung aus Standardproben mit der individuellen Wiederfindung aus den aufbereiteten Realproben erhalten (EF) und auf die Konzentration $c(\text{Wiederfindung})$ angewendet: $c(\text{final}) = c(\text{Wiederfindung}) \times EF$.

Alle anderen Konzentrationen wurden über Kalibrierungen der entsprechenden analytischen Verfahren (Vorort-Parameter, DOC und Ionenchromatographie) erhalten. Die Blindwerte in der Bestimmung des DOC und in der Ionenchromatographie waren in allen Messungen geringer als 1% und die Konzentrationen wurden ohne Korrektur übernommen.

In einigen Fällen wurde mehrmals der Schwebstoffanteil ermittelt. Fehler in der Angabe des Schwebstoffgehalts im Gewässer (in mg/L) liegen nach diesen Messungen im Bereich von 10%.

Tabelle 11: Übersicht der beprobten Kläranlagen.

Übersicht der Probenahmestellen Kläranlagen				
Name	Beprobte Kläranlage	Datum der Probenahme	Breitengrad	Längengrad
K1	Lüneburg	06.06.2011	53.268144	10.424814
K2	Salzgitter Nord	06.12.2011	52.188514	10.369028
K3	Salzgitter Nord	06.12.2011	52.188514	10.369028
K4	Lüneburg	17.01.2012	53.268144	10.424814
K5	Kläranlage 1	26.01.2012	---	---
K6	Medingen	26.01.2012	53.092156	10.573839
K7	Salzgitter Nord	07.02.2012	52.188514	10.369028
K8	Kläranlage 2	07.02.2012	---	---
K9	Herrenhausen	07.02.2012	52.398222	9.662639
K10	Uetze	22.10.2013	52.481947	10.210669
K11	Wahle	22.10.2013	52.279133	10.376261
K12	Lengede	12.11.2013	52.214358	10.284778
K13	Peine	12.11.2013	52.334183	10.199203
K14	Uelzen	22.04.2014	52.983583	10.5661
K15	Glüsing (Seevetal)	12.05.2014	53.407961	10.0395
K16	Kläranlage 3	12.05.2014	---	---
K17	Cuxhaven	12.05.2014	53.842497	8.7417
K18	Nordhorn	16.06.2014	52.446667	7.044967
K19	Lingen	16.06.2014	52.525881	7.296394
K20	Delmenhorst	14.07.2014	53.066503	8.649717
K21	Holzminden	04.11.2014	51.846872	9.444042
K22	Bad Pyrmont	04.11.2014	51.981944	9.287172
K23	Hameln	04.11.2014	52.124225	9.330831
K24	Lengede	02.12.2014	52.214358	10.284778
K25	Steinbrück	02.12.2014	52.2217	10.206828
K26	Peine	02.12.2014	52.334183	10.199203
K27	Edemissen	02.12.2014	52.377483	10.264664
K28	Abbensen	02.12.2014	52.388992	10.183156
K29	Uetze	02.12.2014	52.481947	10.210669
K30	Hildesheim	09.12.2014	52.180308	9.924558
K31	Kläranlage 4	09.12.2014	---	---
K32	Gümmerwald	09.12.2014	52.416708	9.511511
K33	Lüneburg	27.01.2015	53.268144	10.424814

Tabelle 12: Übersicht der beprobten Flüsse.

Übersicht der Probenahmestellen Fluss					
Name	Beprobter Fluss	Ort	Datum der Probenahme	Breitengrad	Längengrad
F1	Fuhse	Heerte	25.03.2013	52.121789	10.386644
F2	Fuhse	Heerte	22.04.2013	52.121789	10.386644
F3	Fuhse	Heerte	17.06.2013	52.121789	10.386644
F4	Fuhse	Heerte	12.08.2013	52.121789	10.386644
F5	Erse	Vor KA Uetze	22.10.2013	52.476097	10.227972
F6	Erse	Nach KA Uetze	22.10.2013	52.498967	10.167403
F7	Erse	Vor KA Wahle	22.10.2013	52.26375	10.378494
F8	Erse	Nach KA Wahle	22.10.2013	52.298739	10.368056
F9	Fuhse	Vor KA Lengede	12.11.2013	52.207786	10.294103
F10	Fuhse	Nach KA Lengede	12.11.2013	52.215844	10.278825
F11	Fuhse	Vor KA Peine	12.11.2013	52.325156	10.214372
F12	Fuhse	Nach KA Peine	12.11.2013	52.353167	10.179433
F13	Fuhse	Heerte	07.01.2014	52.121789	10.386644
F14	Hardau	Suderburg	07.04.2014	52.970973	10.660858
F15	Gerdau	Bohlsen	07.04.2014	52.965414	10.457228
F16	Luhe	Bispingen	07.04.2014	53.103947	10.056767
F17	Seeve	Ramelsloh	07.04.2014	53.344283	10.002731
F18	Ilmenau	Vor KA Uelzen	22.04.2014	52.973672	10.563978
F19	Ilmenau	Nach KA Uelzen	22.04.2014	52.992550	10.559400
F20	Seeve	Vor KA Glüsing	12.05.2014	53.408625	10.043606
F21	Seeve	Nach KA Glüsing	12.05.2014	53.4106	10.062719
F22	Schwinge	Vor KA 3	12.05.2014	53.602803	9.478828
F23	Grodener Wettern	Vor KA Cuxhaven	12.05.2014	53.839192	8.734822
F24	Vechte	Vor KA Nordhorn	16.06.2014	52.44385	7.046669
F25	Vechte	Nach KA Nordhorn	16.06.2014	52.448411	7.043833
F26	Ems	Vor KA Lingen	16.06.2014	52.524078	7.296103
F27	Ems	Nach KA Lingen	16.06.2014	52.525633	7.29325
F28	Weser	Vor KA Delmenhorst	14.07.2014	53.010361	8.926958
F29	Fuhse	Vor Krähenriede	06.10.2014	52.176353	10.319061
F30	Weser	Vor KA Holzminden	04.11.2014	51.818378	9.432486
F31	Emmer	Vor KA Bad Pyrmont	04.11.2014	51.983131	9.285644
F32	Emmer	Nach KA Bad Pyrmont	04.11.2014	51.988192	9.310847
F33	Weser	Vor KA Hameln	04.11.2014	52.109661	9.348081
F34	Innerste	Vor KA Hildesheim	09.12.2014	52.170067	9.922953
F35	Innerste	Nach KA Hildesheim	09.12.2014	52.192117	9.920122
F36	Wietze	Vor KA 4	09.12.2014	52.439736	9.787617
F37	Wietze	Nach KA 4	09.12.2014	52.455417	9.771433
F38	Leine	Vor KA Gümmerwald	09.12.2014	52.40505	9.561472

Tabelle 13: Wiederfindungen der N-HET aus einem Liter Probe über das Gesamtverfahren für Flusswasserproben aus der Weser (F28) und Kläranlagenablauf der Kläranlage Delmenhorst (K20). Zusätzlich wurde eine Wiederfindung für die Verbindung Diclofenac aus einem Liter Probe aus dem Kläranlagenablauf der Kläranlage Lüneburg (K33) durchgeführt. n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Wiederfindungen				
Parameter	Einheit	F28	K20	K33
CHINOLIN	%	25	43	n.d.
2-METHYLCHINOLIN	%	68	55	n.d.
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	%	69	54	n.d.
6-METHYLCHINOLIN	%	58	41	n.d.
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	%	70	47	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	%	74	51	n.d.
2(1H)-CHINOLINON	%	48	40	n.d.
ISOCHINOLIN	%	34	44	n.d.
1/3-METHYLISOCHINOLIN	%	70	52	n.d.
2-PHENYLPYRIDIN	%	64	50	n.d.
3-PHENYLPYRIDIN	%	55	49	n.d.
4-PHENYLPYRIDIN	%	76	62	n.d.
ACRIDIN	%	78	49	n.d.
9(10H)-ACRIDINON	%	52	48	n.d.
PHENANTHRIDIN	%	79	55	n.d.
6(5H)-PHENANTHRIDINON	%	23	27	n.d.
BENZO[a]ACRIDIN	%	68	55	n.d.
BENZO[c]ACRIDIN	%	69	65	n.d.
CARBAMAZEPIN	%	27	23	n.d.
DICLOFENAC	%	n.d.	n.d.	26

Tabelle 14: Konzentrationen der im Jahr 2011 beprobten Kläranlagen. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Beprobte Kläranlagen 2011				
Parameter	Einheit	K1	K2	K3
CHINOLIN	ng/L	5,7	2,7	2,0
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	84,0	64,6	54,0
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	5,6	3,7	3,5
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	1,3	1,5	1,2
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	97,0	4,5	3,3
ISOCHINOLIN	ng/L	6,0	1,1	1,3
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	2,8	2,6	1,8
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,6	1,2	1,0
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	13,9	3,8	2,5
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	3,5	1,6	1,7
ACRIDIN	ng/L	62,8	60,1	65,6
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	9,8	10,5	9,4
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	2,8	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.
CARBAMAZEPIN	ng/L	2167,7	2422,5	1775,9
DICLOFENAC	ng/L	n.d.	n.d.	894,8
DATUM_PROBENAHE		06.06.2011	06.12.2011	06.12.2011
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	n.d.	n.d.	n.d.
TEMPERATUR	°C	n.d.	n.d.	n.d.
PH-WERT		n.d.	n.d.	n.d.
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	n.d.	n.d.	n.d.
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.
DOC	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.
NITRATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.
SULFATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 15: Konzentrationen der im Jahr 2012 beprobten Kläranlagen. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Beprobte Kläranlagen 2012							
Parameter	Einheit	K4	K5	K6	K7	K8	K9
CHINOLIN	ng/L	7,4	8,5	9,6	4,5	15,6	29,9
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	53,3	18,0	68,6	63,1	53,6	54,1
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,1	1,1	1,4	2,9	2,9	8,8
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	4,5
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	1,3	2,1	0,0	2,3	4,1
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	54,6	16,6	5,3	1,4	13,0	7,5
ISOCHINOLIN	ng/L	6,0	2,9	3,7	12,5	4,2	10,0
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	2,6	1,5	2,0	2,3	2,2	3,9
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,4	0,5	0,7	0,7	0,4	1,2
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	6,1	6,9	7,4	3,9	3,0	4,3
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	2,2	1,6	1,9	1,2	0,0	1,5
ACRIDIN	ng/L	68,9	103,1	47,5	38,6	106,7	53,8
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	6,3	6,7	8,1	6,4	6,6	7,8
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,8
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	3,8	0,0	1,2	0,0	0,0	5,1
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CARBAMAZEPIN	ng/L	1574,5	1849,3	1735,2	1486,5	1988,7	1758,2
DICLOFENAC	ng/L	810,8	669,5	2077,5	845,2	362,3	713,3
DATUM_PROBENAHE		17.01.2012	26.01.2012	26.01.2012	07.02.2012	07.02.2012	07.02.2012
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TEMPERATUR	°C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PH-WERT		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DOC	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NITRATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SULFATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 16: Konzentrationen im Regenwasser 2012 an den Standorten Lüneburg und Hamburg. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Regen Kampagnen 2012					
Parameter	Einheit	Lüneburg I	Lüneburg II	Lüneburg III	Hamburg
CHINOLIN	ng/L	8,9	13,4	2,1	13,4
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,2	11,7	1,2	3,4
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	1,8	11,6	1,5	2,1
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	5,3	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	4,8	1,1	0,4	2,5
ISOCHINOLIN	ng/L	15,0	41,8	6,3	10,1
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	5,4	26,6	2,6	5,1
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,2	0,6	0,2	0,2
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,6	10,3	2,4	1,3
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,3	16,7	0,0	1,5
ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	0,2	0,2	0,0	0,7
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,4	2,7	0,3	0,9
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	0,7	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CARBAMAZEPIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DICLOFENAC	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DATUM_PROBENAHE		27.04.- 13.05.12	06.06.- 07.06.12	13.07.- 14.07.12	27.04.- 13.05.12
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TEMPERATUR	°C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PH-WERT		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DOC	mg/L	3,3	4,5	---	2,9
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NITRATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SULFATKONZENTRATION	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	8,1	2,7	0,7	11,9

Tabelle 17: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Hintergrund Fuhse aus den Jahren 2013-2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.
 *9-Acridinaldehyd wird während der Aufbereitung aus 9-Methylacridin gebildet.

Hintergrund Fuhse 2013-2014							
Parameter	Einheit	F1	F2	F3	F4	F13	F29
CHINOLIN	ng/L	0,0	9,6	2,6	2,5	9,3	3,7
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	5,0	14,8	5,9	7,6
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	3,6	6,5	11,7	3,7	7,1	1,5
4-CHINOLINOL	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,3
ISOCHINOLIN	ng/L	0,6	1,4	0,0	0,0	8,5	1,1
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,2
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	6,9	3,3	0,0	4,1	1,5	1,9
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	11,6	8,0	1,9	8,4	0,0	2,8
ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	1,8	0,4	0,5	0,0
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	0,0	0,0	1,1	0,4	0,5	0,7
9-ACRIDINALDEHYD*	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	(0,4)
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DICLOFENAC	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DATUM_PROBENAHE		25.03.2013	22.04.2013	17.06.2013	12.08.2013	07.01.2014	02.12.2014
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	10:25	10:08	11:14	10:10	10:32	11:50
TEMPERATUR	°C	0,1	9,0	14,6	16,6	7,2	12,2
PH-WERT		7,9	8,0	8,1	8,2	8,8	8,14
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1375	1512	1316	1174	1178	1592
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	14,72	15,5	n.d.	13,0	11,0	11,5
DOC	mg/L	6,34	7,6	4,7	4,1	2,8	4,68
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	172,0	209,4	145,6	140,8	183,9	237,2
NITRATKONZENTRATION	mg/L	32,4	22,2	20,1	19,1	13,1	12,5
SULFATKONZENTRATION	mg/L	178,0	192,8	144,1	148,8	162,7	242,9
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	3,6	3,0	3,9	5,6	8,7	5,7

Tabelle 18: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Erse aus dem Jahr 2013. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne Erse 2013							
Parameter	Einheit	K10	K11	F5	F6	F7	F8
CHINOLIN	ng/L	5,4	4,5	38,5	61,9	53,8	49,4
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	76,0	118,2	88,3	93,8	157,6	126,8
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	4,9	6,4	86,0	78,3	175,4	147,8
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	20,4	18,7	22,7	20,2	45,4	40,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	2,2	0,0	158,7	111,6	275,5	260,6
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	42,2	19,3	70,8	72,7	145,9	119,1
ISOCHINOLIN	ng/L	11,2	4,7	59,2	57,2	134,7	108,3
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	9,2	2,5	213,3	169,7	424,0	454,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,5	1,4	49,3	49,6	119,2	112,1
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	21,4	11,0	154,5	176,2	219,1	204,2
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	5,1	5,3	33,2	31,2	52,3	51,1
ACRIDIN	ng/L	113,7	124,4	39,1	31,9	50,9	69,9
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	47,7	31,6	44,2	37,1	49,0	42,4
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,7	0,0	4,1	3,5	12,7	11,2
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	4,1	0,0	20,5	12,7	23,7	35,6
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	2,0	0,4	6,7	4,7	25,3	18,6
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,3	0,2	1,9	1,4	14,1	8,7
CARBAMAZEPIN	ng/L	3256,4	1515,2	81,9	116,9	18,7	71,3
DICLOFENAC	ng/L	2870,3	3561,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DATUM_PROBENAHE		22.10.2013	22.10.2013	22.10.2013	22.10.2013	22.10.2013	22.10.2013
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	11:13	13:20	11:30	10:18	13:37	12:50
TEMPERATUR	°C	16,0	15,7	13,0	12,9	14,5	14,7
PH-WERT		7,1	7,0	7,5	7,4	7,4	7,4
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1170	1718	1368	1321	1576	1578
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	5,9	6,0	9,2	8,7	7,7	8,6
DOC	mg/L	11,7	12,9	6,6	6,5	6,9	7,3
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	186,5	294,0	193,4	181,6	221,2	228,7
NITRATKONZENTRATION	mg/L	17,8	3,1	21,0	18,5	19,4	19,2
SULFATKONZENTRATION	mg/L	141,4	194,3	257,2	250,1	290,2	286,3
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	7,9	4,7	2,85	2,13	4,71	4,26

Tabelle 19: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Fuhse aus dem Jahr 2013. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne Fuhse 2013							
Parameter	Einheit	K12	K13	F9	F10	F11	F12
CHINOLIN	ng/L	3,1	8,9	2,5	1,7	3,1	3,3
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	47,1	95,8	19,1	9,7	9,0	10,5
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,1	2,7	1,3	1,0	1,3	1,6
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	2,7	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	3,6	15,6	3,9	2,9	4,2	4,7
ISOCHINOLIN	ng/L	3,3	5,6	1,2	0,5	1,3	1,5
1/3-METHYLIsoCHINOLIN	ng/L	3,4	5,2	1,0	0,7	1,3	1,4
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,5	2,4	0,6	0,4	0,8	1,0
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	14,6	8,5	0,0	0,0	0,0	0,0
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	10,1	4,6	2,8	0,0	0,0	0,0
ACRIDIN	ng/L	105,7	47,5	15,5	14,2	15,5	15,8
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	22,4	15,3	8,5	8,3	6,4	6,1
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1
CARBAMAZEPIN	ng/L	1381,2	1417,3	147,5	166,0	134,3	150,5
DICLOFENAC	ng/L	2639,0	2632,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DATUM_PROBENAHE		12.11.2013	12.11.2013	12.11.2013	12.11.2013	12.11.2013	12.11.2013
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	10:55	12:48	10:43	11:07	11:42	12:07
TEMPERATUR	°C	12,8	10,7	8,1	8,1	7,1	7,2
PH-WERT		7,8	7,1	7,8	8,4	8,2	8,5
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1121	948	1470	1467	1406	1291
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	6,7	3,5	10,5	11,3	10,9	10,2
DOC	mg/L	7,5	7,5	6,2	6,2	6,7	6,7
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	153,4	138,2	177,6	177,8	178,0	169,8
NITRATKONZENTRATION	mg/L	31,4	22,2	19,0	19,5	18,7	18,5
SULFATKONZENTRATION	mg/L	154,0	141,0	230,6	230,8	242,4	237,8
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	5,2	4,2	1,96	4,27	3,64	4,54

Tabelle 20: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Hintergrund vom 07.04.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne Hintergrund 07.04.2014					
Parameter	Einheit	F14	F15	F16	F17
CHINOLIN	ng/L	0,9	7,9	8,1	18,9
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	4,5	1,5	0,0	0,0
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	3,1	3,7	4,9	5,8
ISOCHINOLIN	ng/L	0,3	0,6	0,5	0,3
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	0,5	0,0	0,0	0,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,2	0,1	0,0	0,0
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,1	0,0	0,0	0,0
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,6	0,0	0,0	0,0
ACRIDIN	ng/L	0,2	1,5	0,2	0,2
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	0,4	0,5	0,2	0,2
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	0,0	53,8	0,0	0,0
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	08:55	09:35	10:30	11:20
TEMPERATUR	°C	10,2	11,5	10,7	11,3
PH-WERT		6,7	7,3	6,8	7,1
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	161,0	291,0	218,0	249,0
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	10,0	9,9	11,0	11,1
DOC	mg/L	1,1	4,1	1,4	2,6
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	13,8	21,8	18,2	17,3
NITRATKONZENTRATION	mg/L	9,2	8,1	3,2	5,0
SULFATKONZENTRATION	mg/L	23,1	38,8	29,8	24,8
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	2,6	11,1	n.d.	6,0

Tabelle 21: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Uelzen vom 22.04.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne Uelzen 22.04.2014				
Parameter	Einheit	K14	F18	F19
CHINOLIN	ng/L	5,4	4,3	6,8
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	64,4	3,4	0,0
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	3,0	0,0	0,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	3,0	0,3	0,3
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,4	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	11,1	4,1	4,5
ISOCHINOLIN	ng/L	8,1	0,4	0,5
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	2,2	0,2	0,3
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	2,3	0,1	0,3
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	28,0	0,0	0,0
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	10,5	0,0	0,0
ACRIDIN	ng/L	49,1	1,9	2,3
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	0,6	0,0	0,0
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	685,6	22,6	32,6
DICLOFENAC	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	14:40	15:09	15:45
TEMPERATUR	°C	16,7	13,1	13,3
PH-WERT		6,9	7,0	7,4
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	832	334	374
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	6,02	9,90	9,63
DOC	mg/L	10,1	5,1	4,7
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	46,8	11,7	13,8
NITRATKONZENTRATION	mg/L	1,0	3,5	3,2
SULFATKONZENTRATION	mg/L	24,9	23,2	24,8
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 22: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 1 vom 12.05.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne 1 12.05.2014								
Parameter	Einheit	K15	K16	K17	F20	F21	F22	F23
CHINOLIN	ng/L	13,7	10,5	28,5	11,2	7,1	9,7	6,9
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	140,3	109,2	78,3	1,2	6,4	2,7	2,3
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,1	1,3	1,1	0,0	0,0	0,5	0,7
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	5,5	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	17,3	15,5	9,2	5,2	5,5	9,7	19,5
ISOCHINOLIN	ng/L	8,3	27,2	68,0	0,0	0,9	3,9	2,0
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	2,8	3,9	1,4	0,0	0,0	0,8	0,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	3,6	1,8	1,4	0,0	0,5	0,9	0,3
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	20,0	13,2	24,5	0,0	1,1	2,5	2,3
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	3,6	4,3	1,7	0,3	0,8	2,0	2,0
ACRIDIN	ng/L	34,8	91,6	46,9	0,6	3,0	1,6	0,9
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	7,6	11,9	5,3	1,3	1,9	1,6	2,4
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	1158,4	1200,0	571,1	0,0	129,0	11,4	0,0
DICLOFENAC	ng/L	6241,8	4674,0	1705,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	09:35	13:12	12:20	10:25	10:58	12:45	15:15
TEMPERATUR	°C	14,4	14,5	15,8	10,8	11,2	11,6	13,1
PH-WERT		6,6	6,9	7,6	7,3	7,0	8,4	8,5
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	839	944	1361	269	319	339	588
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	5,04	3,76	n.d.	9,80	10,04	8,23	6,62
DOC	mg/L	9,6	9,3	9,0	5,7	6,0	15,4	15,7
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	143,2	133,3	196,9	19,5	27,8	26,0	36,5
NITRATKONZENTRATION	mg/L	26,4	18,2	3,1	4,7	6,1	11,9	32,5
SULFATKONZENTRATION	mg/L	59,2	115,2	114,7	30,2	32,2	40,6	32,2
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	4,8	5,6	5,7	5,2	6,1	20,8	39,8

Tabelle 23: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 2 vom 16.06.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze.

Kampagne 2 16.06.2014							
Parameter	Einheit	K18	K19	F24	F25	F26	F27
CHINOLIN	ng/L	101,0	9,5	5,8	10,7	6,6	9,2
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	64,6	98,1	3,7	6,5	6,2	10,3
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,2	3,4	0,5	0,7	0,7	0,7
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	3,8	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	6,4	10,3	0,0	0,0	3,9	5,4
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,7	0,8	0,0	0,0	0,0	0,3
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	48,2	126,0	12,4	16,4	14,4	18,5
ISOCHINOLIN	ng/L	2,1	4,0	1,7	1,7	1,7	1,8
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	1,4	2,9	0,5	0,0	0,0	0,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	2,0	2,7	0,4	0,4	0,3	0,4
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	13,8	14,8	1,5	1,9	1,6	2,1
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	7,4	7,3	0,7	1,4	1,4	1,4
ACRIDIN	ng/L	125,6	178,1	4,5	11,7	8,1	15,5
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	33,5	38,8	2,2	3,7	3,4	5,1
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	4,1	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	3017,7	2127,4	63,0	297,3	134,7	222,3
DICLOFENAC	ng/L	2563,6	3048,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHEME	Stunde	11:05	13:00	11:25	11:30	13:25	13:35
TEMPERATUR	°C	18,4	20,0	18,1	18,1	18,5	18,4
PH-WERT		7,2	6,9	7,6	7,5	7,6	7,5
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1024	2260	693	705	1396	1408
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	3,70	6,77	8,05	7,87	8,63	8,57
DOC	mg/L	11,8	41,6	5,7	6,5	6,5	7,6
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	165,5	309,1	34,7	41,6	261,5	260,8
NITRATKONZENTRATION	mg/L	38,8	35,5	36,8	37,1	27,9	27,7
SULFATKONZENTRATION	mg/L	53,6	417,9	51,5	52,2	68,6	83,0
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	5,3	19,2	5,6	6,9	3,9	3,3

Tabelle 24: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 3 vom 14.07.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne 3		14.07.2014	
Parameter	Einheit	K20	F28
CHINOLIN	ng/L	32,4	0,0
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	215,8	4,0
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,0	0,6
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	2,5	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	30,1	0,0
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	4,8	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	390,2	8,1
ISOCHINOLIN	ng/L	32,5	0,2
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	10,2	1,0
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	4,2	0,2
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	21,4	1,4
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	9,1	1,2
ACRIDIN	ng/L	55,6	8,3
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	19,6	5,7
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,2	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	7,2	0,0
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	2341,2	165,5
DICLOFENAC	ng/L	2950,8	n.d.
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	10:15	12:00
TEMPERATUR	°C	19,9	20,7
PH-WERT		7,3	7,5
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	858	1315
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	n.d.	7,50
DOC	mg/L	14,7	6,1
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	87,1	229,9
NITRATKONZENTRATION	mg/L	2,6	11,1
SULFATKONZENTRATION	mg/L	98,5	123,9
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	7,1	12,4

Tabelle 25: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 4 vom 04.11.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne 4 04.11.2014								
Parameter	Einheit	K21	K22	K23	F30	F31	F32	F33
CHINOLIN	ng/L	17,3	15,4	6,6	18,7	16,3	17,0	8,7
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	49,8	502,3	18,5	2,2	6,2	9,2	3,8
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	6,4	9,7	16,9	0,0	0,0	0,0	0,0
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,9	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	7,8	15,0	10,5	6,4	7,6	5,5	4,7
ISOCHINOLIN	ng/L	74,2	6,5	5,8	0,8	0,0	0,7	1,6
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	12,7	2,3	3,0	0,0	0,5	0,0	0,4
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,7	1,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	592,0	11,5	8,5	0,0	0,0	0,0	1,8
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	6,6	4,3	5,2	0,8	1,8	0,5	1,0
ACRIDIN	ng/L	28,3	117,6	70,7	2,6	3,6	3,4	3,4
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	5,4	7,8	14,0	1,6	4,4	1,4	3,1
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	11,3	7,3	21,3	2,3	0,0	0,0	2,3
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	1188,3	1184,3	1497,4	102,9	46,5	74,2	94,8
DICLOFENAC	ng/L	907,4	2837,2	4330,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHEME	Stunde	10:50	12:05	14:50	11:15	12:30	12:45	14:25
TEMPERATUR	°C	18,5	15,3	17,5	11,8	11,2	11,5	13,6
PH-WERT		7,6	7,5	7,6	8,1	8,1	8,1	8,3
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1049	1647	1507	1972	736	768	1843
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	7,21	7,10	7,58	9,77	9,17	9,55	9,72
DOC	mg/L	12,5	7,0	11,4	2,6	3,1	3,2	2,9
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	170,5	244,5	232,0	418,8	24,2	30,9	368,3
NITRATKONZENTRATION	mg/L	5,6	8,0	16,3	14,5	16,7	17,1	14,2
SULFATKONZENTRATION	mg/L	83,0	163,9	162,0	191,9	124,4	126,8	176,7
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	4,8	4,9	7,2	8,4	4,3	7,9	9,8

Tabelle 26: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne Fuhse vom 02.12.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.
 *9-Acridinaldehyd wird während der Aufbereitung aus 9-Methylacridin gebildet.

Kampagne Fuhse 02.12.2014							
Parameter	Einheit	K24	K25	K26	K27	K28	K29
CHINOLIN	ng/L	8,6	4,6	6,6	4,1	4,1	4,8
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	29,1	18,2	64,4	9,8	10,6	282,7
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	1,2	1,8	0,9	1,4	1,4	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	8,3	6,0	10,1	3,2	6,6	167,6
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	10,2	0,0	14,2	0,0	0,0	5,1
4-CHINOLINOL	ng/L	97,4	24,4	60,3	17,7	12,2	71,1
ISOCHINOLIN	ng/L	4,8	4,0	5,8	2,8	2,6	12,4
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	1,3	0,5	1,8	0,6	1,1	20,7
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,3	0,8	1,9	0,7	0,8	0,9
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	5,4	1,9	6,1	1,8	2,3	5,1
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	2,4	1,9	2,0	1,8	2,4	3,1
ACRIDIN	ng/L	48,5	59,9	22,3	52,3	22,5	83,4
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	7,0	11,5	7,6	14,2	5,1	20,1
9-ACRIDINALDEHYD*	ng/L	(46,7)	(85,4)	(44,3)	(77,1)	(37,0)	(49,6)
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	5,2	8,1	10,3	9,4	9,0	130,2
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	1228,4	2287,0	1743,7	1636,1	719,6	2192,2
DICLOFENAC	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHEME	Stunde	09:23	09:44	10:25	11:06	11:29	11:50
TEMPERATUR	°C	10,6	9,0	6,3	8,0	9,0	10,8
PH-WERT		6,9	8,0	7,2	7,1	7,2	6,4
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	977	1130	1330	1004	970	1018
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	7,4	3,3	7,7	4,3	4,4	6,1
DOC	mg/L	9,81	7,39	8,74	7,94	8,26	10,81
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	0,0	184,7	0,0	0,0	145,0	134,1
NITRATKONZENTRATION	mg/L	0,0	3,9	0,0	0,0	18,9	37,8
SULFATKONZENTRATION	mg/L	0,0	125,2	0,0	0,0	130,0	146,4
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	8,0	6,6	4,7	8,7	7,5	15,1

Tabelle 27: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 5 vom 09.12.2014. 0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze; n.d. bedeutet kein Wert vorhanden.

Kampagne 5 09.12.2014									
Parameter	Einheit	K30	K31	K32	F34	F35	F36	F37	F38
CHINOLIN	ng/L	7,4	7,0	6,7	8,3	12,1	7,6	9,8	7,6
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	13,6	85,0	127,1	2,8	4,5	5,8	28,1	5,8
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	7,6	10,7	0,0	0,0	6,6	0,0	6,6
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	0,0	2,0	3,0	0,2	0,0	1,6	1,0	1,6
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	28,0	5,1	46,3	4,3	5,4	9,9	3,5	9,9
ISOCHINOLIN	ng/L	2,8	5,1	6,8	0,9	1,1	5,3	4,9	5,3
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	0,0	3,6	5,3	0,4	0,4	1,6	1,7	1,6
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,0	0,8	1,4	0,0	0,0	2,2	0,4	2,2
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,0	12,7	7,5	0,0	0,0	6,9	9,3	6,9
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	0,0	2,8	4,5	0,6	0,7	1,1	1,9	1,1
ACRIDIN	ng/L	2,5	55,3	37,3	2,9	6,1	5,5	32,1	5,5
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	24,5	9,1	13,6	1,6	2,9	3,4	5,0	3,4
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	12,4	4,6	19,1	2,2	3,0	8,6	7,9	8,6
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	2186,5	2738,4	2339,4	93,4	195,3	63,2	1328,5	63,2
DICLOFENAC	ng/L	4292,8	4670,9	3503,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZEIT_PROBENAHEME	Stunde	10:30	12:00	13:45	10:45	11:10	12:40	13:03	14:15
TEMPERATUR	°C	9,0	12,2	14,8	4,8	5,0	4,4	9,1	5,2
PH-WERT		7,5	7,4	6,9	9,0	8,3	7,6	7,7	8,1
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1054	1300	1194	996	994	951	1107	1187
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	7,60	8,40	3,51	12,24	11,90	11,02	8,23	11,17
DOC	mg/L	13,7	11,1	9,2	1,5	1,8	8,2	9,2	3,4
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	140,9	159,3	186,1	122,0	121,4	144,6	137,6	145,1
NITRATKONZENTRATION	mg/L	8,5	21,4	20,7	15,3	14,9	9,2	15,8	16,1
SULFATKONZENTRATION	mg/L	107,4	170,0	153,5	125,4	120,8	133,4	151,7	185,3
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	2,9	4,2	3,1	3,1	6,0	3,0	7,0	4,3

Tabelle 28: Konzentrationen und Vor-Ort Parameter der Kampagne 6 vom 27.01.2015.
0,0 bedeutet c < Bestimmungsgrenze.

Kampagne 6 27.01.2015		
Parameter	Einheit	K33
CHINOLIN	ng/L	8,3
2-METHYLCHINOLIN	ng/L	94,0
3/4/7/8-METHYLCHINOLIN	ng/L	1,0
6-METHYLCHINOLIN	ng/L	0,0
2,4-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	10,3
2,6-DIMETHYLCHINOLIN	ng/L	1,4
2(1H)-CHINOLINON	ng/L	41,4
ISOCHINOLIN	ng/L	10,6
1/3-METHYLISOCHINOLIN	ng/L	2,3
2-PHENYLPYRIDIN	ng/L	1,8
3-PHENYLPYRIDIN	ng/L	14,7
4-PHENYLPYRIDIN	ng/L	4,2
ACRIDIN	ng/L	28,9
9(10H)-ACRIDINON	ng/L	8,5
PHENANTHRIDIN	ng/L	0,0
6(5H)-PHENANTHRIDINON	ng/L	8,8
BENZO[a]ACRIDIN	ng/L	0,0
BENZO[c]ACRIDIN	ng/L	0,0
CARBAMAZEPIN	ng/L	1317,9
DICLOFENAC	ng/L	2156,7
ZEIT_PROBENAHE	Stunde	10:35
TEMPERATUR	°C	11,7
PH-WERT		7,2
LEITFAEHIGKEIT	µS/cm	1022
SAUERSTOFFKONZENTRATION	mg/L	10,47
DOC	mg/L	10,3
CHLORIDKONZENTRATION	mg/L	137,7
NITRATKONZENTRATION	mg/L	24,4
SULFATKONZENTRATION	mg/L	70,4
SCHWEBSTOFFGEHALT	mg/L	6,1