

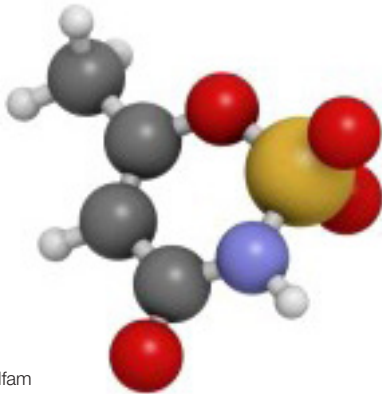


## Leitfaden

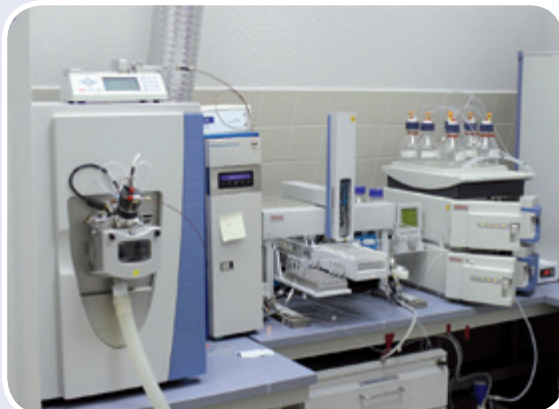
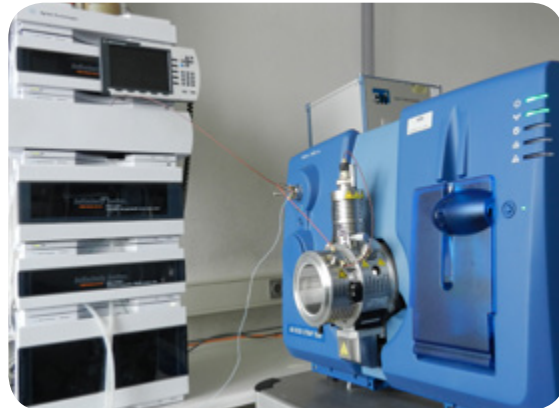
Polare organische Spurenstoffe  
als Indikatoren im anthropogen  
beeinflussten Wasserkreislauf

Ergebnisse des Querschnittsthemas  
„Indikatorsubstanzen“

Martin Jekel, Berlin; Wolfgang Dott, Aachen



Acesulfam



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**FONA**  
Nachhaltiges  
Wassermanagement  
BMBF

## IMPRESSUM

### Herausgeber:



DECHEMA e.V.  
Theodor-Heuss-Allee 25  
60486 Frankfurt am Main

### **Ansprechpartner für die BMBF-Fördermaßnahme „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ RiSKWa:**

Beim BMBF:  
Dr. Helmut Löwe  
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  
Referat 724 - Ressourcen und Nachhaltigkeit  
53170 Bonn  
Tel.: +49 (0)228 9957-2110  
Fax: +49 (0)228 9957-82110  
E-Mail: [helmut.loewe@bmbf.bund.de](mailto:helmut.loewe@bmbf.bund.de)

Beim Projektträger:  
Dr. Verena Höcke  
Projektträgerschaft Ressourcen und Nachhaltigkeit  
Projektträger Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen  
Tel.: +49 (0)721 608-24932  
Fax: +49 (0)721 608-924932  
E-Mail: [verena.hoecke@kit.edu](mailto:verena.hoecke@kit.edu)

### **Editor:**

Wissenschaftliches Begleitvorhaben der BMBF-Fördermaßnahme „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ (RiSKWa)

Verantwortlich im Sinne des Presserecht:

Dr. Thomas Track  
DECHEMA e.V.  
Tel.: +49 (0)69 7564-427  
Fax: +49 (0)69 7564-117  
E-Mail: [track@dechema.de](mailto:track@dechema.de)

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  
Förderkennzeichen: 02WRS1271

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren des Leitfadens.  
Der Leitfaden ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.

Erschienen im November 2013

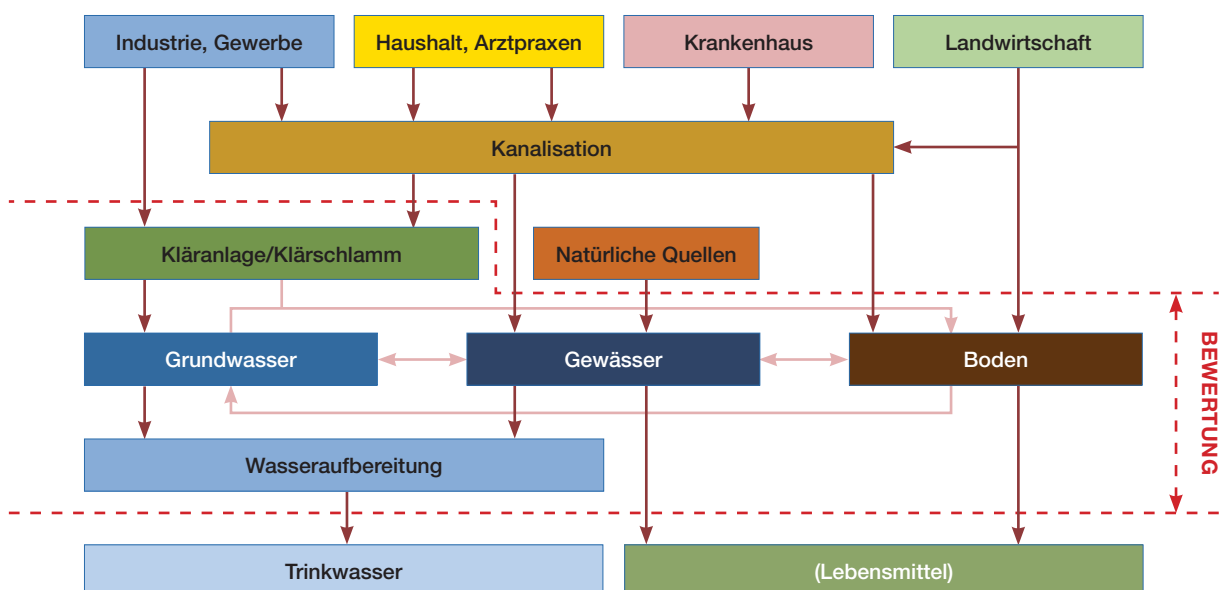
<b>1</b>	<b>Veranlassung</b>	2
<b>2</b>	<b>Voraussetzungen für Indikatoren</b>	3
<b>3</b>	<b>Vorgehensweise bei der Indikatorenauswahl</b>	4
<b>4</b>	<b>Funktionelle Indikatoren</b>	5
4.1	Häusliches Abwasser	5
4.2	Emissionen aus Siedlungsflächen	5
4.3	Landwirtschaft	6
4.3.1	Intensive Tierproduktion	6
4.3.2	Anbau von Pflanzen	6
4.4	Biologische Abwasserreinigung	9
4.5	Aktivkohleadsorption	10
4.6	Ozonung	11
4.7	Uferfiltration und Grundwasseranreicherung	12
4.8	Prozesse in Gewässern	13
<b>5</b>	<b>Ergänzende Hinweise</b>	14
	Autoren des Leitfadens	14
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	15
	Weitere Angaben zu den Indikatorsubstanzen in alphabetischer Reihenfolge	15
<b>7</b>	<b>Literaturnachweis</b>	18

# 1 Veranlassung

Im BMBF-Forschungsverbund „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf (RiSKWa)“ wurde die Definition von „Indikatorsubstanzen“ als ein interessantes Querschnittsthema identifiziert. Es wurde dazu eine Arbeitsgruppe gebildet, die sich die Aufgabe stellte, einen Leitfaden zur Zweckbestimmung, Auswahl, Bedeutung und Interpretation von **polaren organischen Spurenstoffen als chemische Indikatoren** zu verfassen. Mit Hilfe der Indikatoren sollten insbesondere anthropogene Veränderungen der Wasserqualität erkennbar sein, sowie natürliche Prozesse und technische Aufbereitungsverfahren überwacht und gesteuert werden können. Diese Indikatoren dienen nicht der Bewertung der Wasserqualität.

Mögliche **Anwender** sind die Bearbeiter in den Verbundvorhaben des RiSKWa-Programms und in weiteren Vorhaben in den Bundesländern, die sich mit Spurenstoffen befassen, Fachbehörden, Forschungseinrichtungen, Wasserlabors der Trinkwasserversorgung und Abwasserreinigung und Ingenieurfirmen, die wassertechnologische Themen der Spurenstoffentfernung bearbeiten.

Einen Überblick über mögliche Quellen, Eintragspfade und Barrieren im Wasserbereich zeigt die folgende Abbildung aus dem Bericht eines DECHEMA-Arbeitsausschusses „Pfad- und wirkungsspezifische Indikatoren für Wasser- und Bodensysteme“ (Leitung: W. Dott). Dieser Leitfaden wird dabei sehr wesentliche Teile des dargestellten Systems behandeln.



Quelle: DECHEMA-Arbeitsausschuss „Pfad- und Wirkungsspezifische Indikatoren für Wasser- und Bodensysteme“ 2002

## Voraussetzungen für Indikatoren 2

Die in diesem Leitfaden ausgewählten Indikatoren sollen **Leitstoffe für eine Substanzgruppe** vergleichbarer Charakteristik sein (Herkunft, Verwendungsprofil, Verhalten etc.). Sie sollten mindestens einige der folgenden Kriterien erfüllen:

- Die Stoffe sollten möglichst **dauerhaft und in Konzentrationen erheblich oberhalb der Bestimmungsgrenze** gefunden werden, auch wenn es in Gewässern zu höheren Verdünnungen kommt. Dies bedeutet, dass die Emissionsfrachten recht hoch sein sollten. Nur selten emittierte oder nur in geringen Mengen verwendete Stoffe eignen sich nicht.
- Gute Indikatoren sollten mit **vertretbarem Aufwand analytisch empfindlich nachweisbar und gut quantifizierbar** sein. Für die organischen Spurenstoffe in diesem Leitfaden beruht die Analytik überwiegend auf der LC-MS-Technik. Bei Bestimmungsgrenzen im Bereich von ca. 10 – 20 ng/l (wie bei vielen Routineanalysen) ergibt sich daraus ein Kriterium zu notwendigen Befunden im Bereich von 50 ng/l und höher. Zu geringe Konzentrationen erschweren die Nutzung und Funktionalität von Kandidatenstoffen.
- Es ist wünschenswert, dass die **Emissionsquellen bekannt**, möglichst eindeutig und weit verbreitet sind und die Quellstärken zeitlich oder örtlich relativ konstant sind. Es ist bekannt, dass die Emission einiger Stoffe z.B. ein saisonales Verhalten zeigt, nur lokal erfolgt oder auf Werkstage beschränkt ist. Diese Charakteristik ist zu beachten, würde aber Kandidatenstoffe nicht ausschließen.
- Die Verfolgung der Indikatoren im Wasserkreislauf setzt voraus, dass sie eine **merkliche bis hohe chemische und biologische Persistenz** aufweisen. Für besondere Aufgaben kann es aber auch sinnvoll sein, gut abbaubare Indikatoren zu verwenden (z.B. Kontrolle biologischer Stufen im Wasserkreislauf).
- Das Verhalten **der Indikatoren in natürlichen Kompartimenten des Wasserkreislaufs** sollte gut erforscht und bekannt sein, z.B. in Fließgewässern (photochemischer und biologischer Abbau, Adsorption und Abbau in der Uferfiltration oder der Grundwasseranreicherung).
- Da in vielen Forschungsvorhaben die **technische Entfernung von Spurenstoffen** bearbeitet wird, sollten geeignete Indikatoren auch bereits gut aus der konventionellen mechanisch-biologischen und der weitergehenden Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung bekannt sein.

Die Auswahl der chemischen Indikatoren erfolgt nicht aufgrund human- oder ökotoxikologischer Kriterien.

### 3 Vorgehensweise bei der Indikatorenauswahl

Die zahlreichen Kriterien in Kap. 2 für chemische Indikatoren sind nicht gleichzeitig zu erfüllen, d.h. es gibt nach dem derzeitigen Wissensstand keinen Satz weniger Indikatoren, der sich für alle Zwecke gleichermaßen eignet. Daher wird in diesem Leitfaden an erster Stelle eine Funktion bzw. Fragestellung definiert und spezifisch dafür eine begrenzte Zahl geeigneter Indikatorsubstanzen mit nachvollziehbarer, spezifischer Begründung genannt. Es werden also „Funktionsindikatoren“ abgeleitet, die dann aber auch den allgemeinen Kriterien (Kap. 2) soweit wie möglich genügen

(wie analytische Nachweisbarkeit, ausreichende Befunde, weite Verbreitung etc.). Die Arbeitsgruppe hat sich deshalb bemüht, möglichst große Übereinstimmungen in der Indikatorauswahl für verschiedene Funktionen zu erzielen, was die Nutzung dieser Indikatoren vermutlich begünstigt.

In der Folge werden abschnittsweise die Funktionen, für die Indikatoren gesucht werden, und die zugehörigen Indikatorsubstanzen jeweils kurz dargestellt.

## 4.1 Häusliches Abwasser

Häusliches Abwasser ist Wasser, das nach Gebrauch in Haushalten abgeleitet wird. Kommunales Abwasser enthält neben dem häuslichen auch gewerbliches Abwasser und möglicherweise auch Regenwasser. Die wesentlichen Eintragspfade für Spurenstoffe aus häuslichem Abwasser sind Reinigungsmittel, Medikamente, Körperpflegeprodukte und mit der Nahrung aufgenommene Stoffe.

Durch Indikatoren lassen sich die Fließwege eines Abwassers nachvollziehen und die Anteile häuslichen Abwassers in einem Wasserkörper quantifizieren. Alle diese Voraussetzungen erfüllt der künstliche Süßstoff Acesulfam in idealer Weise. Acesulfam wird zum Süßen in Speisen und Getränken eingesetzt, findet aber auch in Medikamenten und Körperpflegeprodukten Anwendung. Die weltweiten Verbrauchsmengen werden auf mehrere tausend Tonnen pro Jahr geschätzt [1]. Aufgrund seiner spezifischen Einsatzgebiete sind Acesulfam-Emissionen weitgehend auf den Eintrag über häusliches Abwasser zurückzuführen [2]. Diffuse Einträge in die aquatische Umwelt sind nach derzeitigem Kenntnisstand nur von untergeordneter Bedeutung.

Die bisher veröffentlichten Fachartikel belegen, dass Acesulfam eine ausgeprägte Persistenz während der biologischen Abwasserreinigung besitzt [1, 3, 4]. Die Konzentrationen in Kläranlagenzu- und -abläufen bewegen sich i. d. R. im zweistelligen  $\mu\text{g/L}$ -Bereich und damit in einer Größenordnung, wie sie nur für sehr wenige andere Mikroverunreinigungen bekannt ist. Allerdings gibt es Hinweise, dass durch den saisonal variierenden Verbrauch von Acesulfam (höher im Sommer) jahreszeitlich unterschiedliche Konzentrationen auftreten können. Bei Konzentrationen von  $20 \mu\text{g/L}$  und mehr in Kläranlagenabläufen und einer Bestimmungsgrenze von  $0,01 \mu\text{g/L}$  ist mit modernen LC-MS/MS-Systemen der Nachweis eines Abwasserinflusses von bis zu  $0,05\%$  möglich. In vielen Oberflächenwässern, die durch Einleitungen häuslichen

Abwassers beeinflusst werden, ist Acesulfam in Konzentrationen zwischen  $0,1$  und einigen  $\mu\text{g/L}$  nachgewiesen worden. Acesulfam kann auch tageszeitlich variieren, daher ist zu empfehlen, Tagesmischproben zu untersuchen.

Acesulfam wird in der Regel als Kaliumsalz eingesetzt und liegt über einen weiten pH-Bereich als Anion vor ( $\text{p}K_s \approx 3$ ,  $\log K_{OW} = -1,49$ ). Auf Grund der damit verbundenen Mobilität und seiner Persistenz kann die Verbindung nicht nur in Oberflächengewässern, sondern auch in anthropogen beeinflussten Grundwässern und Uferfiltraten nachgewiesen werden [1, 5]. Neueste Untersuchungen einer Abwasserfahne in einem kanadischen Grundwasserleiter lassen eine Halbwertszeit von  $>15$  Jahren erwarten [6].

In der Vergangenheit wurden auch andere Indikatoren verwendet, wie EDTA, Bor oder Carbamazepin. Bei EDTA ist die Analytik schwierig und die Nachweisgrenze nicht niedrig genug. Bor aus Waschmitteln hat keinen eindeutigen Bezug zu häuslichem Abwasser und kommt zudem natürlich vor. Carbamazepin kann unter anaeroben Bedingungen metabolisiert werden.

## 4.2 Emissionen aus Siedlungsflächen

Die Eintragspfade für Spurenstoffe aus Siedlungsflächen sind im wesentlichen Verkehr und Hausbrand, aber auch Dach- und Fassadenflächen und die Verwendung von Pestiziden. Spurenstoffe aus Siedlungsflächen gelangen über die Niederschläge entweder in den Regenwasserkanal bei der Trennkanalisation (Anteil von  $44\%$  [7]) oder in die Mischkanalisation und teilweise aus Mischwasserüberläufen in die Gewässer. Der Regenwasseranteil in der Mischkanalisation wird zur Kläranlage gefördert und behandelt und mit dem gereinigten Abwasser in die Gewässer eingetragen. Der Regenwasserabfluss aus der Trennkanalisation und die Mischwasserüberläufe werden z.T. unbehandelt in die Gewässer eingeleitet. Neue Studien zu ausgewählten organischen Spurenstoffen im Regen-

wasserabfluss und Gewässern zeigen zum Teil hohe Konzentrationen.

Neben unpolaren Stoffen werden auch polare Stoffe, die hauptsächlich in der Wasserphase gefunden werden, eingetragen. Aus Kunststoffen und Gummi werden organische Substanzen freigesetzt, wie beispielsweise Flammenschutzmittel, Weichmacher, Antioxidantien oder Bisphenol A, die als relativ polare Stoffe nachgewiesen werden. Die Quelle der Spurenstoffe aus Baustoffen wird vermutlich im Rahmen der energetischen Sanierung von Gebäuden noch weiter zunehmen. Biozide werden, wie z.B. Mecoprop ester als Durchwurzelungsschutz in Bitumendächern oder wie Diuron, Isoproturon, Terbutryn und Carbendazim, als Algenschutz in Häuserfassaden genutzt [8, 9]. Vor allem Mecoprop wurde in diesen Arbeiten mit den höchsten Gehalten (bis zu 1 µg/L in der Glatt, Zürich) in den untersuchten Oberflächengewässern nachgewiesen [9].

Es wird empfohlen, Mecoprop als Indikator für Einträge aus Siedlungsflächen in Abwässer zu verwenden. Mecoprop tritt in ausreichend hohen Konzentrationen auf, wird in der biologischen Abwasserreinigung nicht entfernt und ist in der Bodenpassage persistent.

### 4.3 Landwirtschaft

#### 4.3.1 Intensive Tierproduktion

Der deutsche Tierarzneimittelmarkt lässt sich in Bezug auf die Umsatzzahlen wie folgt einteilen: Antiinfektiva (28%), Antiparasitika (18%), Biologika (28%) und pharmazeutische Spezialitäten (26%). Hierbei werden in etwa die gleichen Umsätze bei Nutz- und Heimtieren erzielt [10]. Hinsichtlich der eingesetzten Präparate ist festzuhalten, dass der überwiegende Anteil der Antiinfektiva auf den Nutztierbereich entfällt.

Die absoluten Verbrauchsmengen für Tierarzneimittel lagen im Jahr 2011 in Deutschland bei 1.734 Tonnen [11]. Eine europäische Vergleichsstudie zeigte, dass Antibiotika in allen untersuchten Ländern eingesetzt

werden und die bedeutendsten Wirkstoffgruppen Tetracycline,  $\beta$ -Laktame und Sulfonamide darstellen [12].

Die starke Sorption von Tetracyclinen – aber auch von den nur in sehr geringen Mengen eingesetzten Fluorchinolonen – an den Oberboden ist schon längere Zeit bekannt und daher ist eine Verlagerung dieser Wirkstoffe in das Grundwasser nur in ganz seltenen Fällen nachgewiesen worden (Tab. 1) [13-15].

$\beta$ -Laktam-Antibiotika werden aufgrund der leichten enzymatischen Spaltbarkeit und der Säurelabilität des  $\beta$ -Laktamringes in Umweltmedien wie Gülle oder Abwasser relativ rasch inaktiviert und sind im Wasserpfad in der Regel nicht mehr nachweisbar [16].

Bestimmte Sulfonamide hingegen sind – trotz einer ebenfalls starken Sorption im Oberboden – wiederholt in Grund- und Oberflächengewässern gefunden worden [16-18]. Mengenmäßig bedeutende Wirkstoffe auf dem deutschen Markt sind insbesondere Sulfadiazin und Sulfa-methazin (Synonym: Sulfadimidin), die v.a. in der Schweinehaltung eingesetzt werden. Kürzlich erfolgte die Zulassung von Sulfamethoxazol, das bislang in Deutschland ausschließlich in der Humanmedizin Verwendung fand, für Geflügel. Der Wirkstoff wurde bereits in Nordrhein-Westfalen in Regionen mit besonders hoher Geflügelproduktion im Grundwasser gefunden [19]. Daher wäre auch hier eine gewisse Indikatorfunktion gegeben, allerdings mit der Einschränkung, dass keine Haushaltsabwässer bzw. Kläranlagenabflüsse den untersuchten Grundwasserleiter erreichen können.

#### 4.3.2 Anbau von Pflanzen

Das Auftreten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (hier abgekürzt PSM) in Grund- und Oberflächengewässern geht im Wesentlichen auf ihren Einsatz in der Landwirtschaft zurück. Die oberflächliche Auswaschung in Oberflächengewässer oder die Verlagerung in das Grundwasser werden oft als „diffuse Einträge“ bezeichnet. Hinsichtlich der eingesetzten Substanzen



gibt es jedoch Überschneidungen mit den Bioziden, die vor allem im urbanen Bereich, etwa im Bautenschutz, eingesetzt werden.

In Deutschland sind derzeit etwa 260 PSM zugelassen, verteilt auf verschiedenste Substanz- und Wirkstoffklassen [20]. Der Einsatz von PSM ist lokal stark differenziert und abhängig von der angebauten Kultur. PSM werden in der Regel saisonal eingesetzt, hauptsächlich im Frühjahr, sodass insbesondere in Oberflächengewässern zeitlich stark variable Belastungen auftreten können. Vor diesem Hintergrund ist die Auswahl einer kleinen Zahl an Indikatorsubstanzen für den Eintrag von PSM grundsätzlich schwierig und hinsichtlich ihrer Aussagekraft eingeschränkt. Insbe-

sondere ist zu beachten, dass aufgrund der lokal und zeitlich differenzierten Anwendung die Tatsache, dass ein bestimmter PSM-Wirkstoff in einer Wasserprobe nicht nachgewiesen werden kann, nicht als Beleg für einen fehlenden Einfluss landwirtschaftlicher Aktivitäten gewertet werden kann.

Die nachfolgende Auswahl beinhaltet ausschließlich polare Metabolite (Transformationsprodukte) solcher PSM, die in großer Menge eingesetzt und in weit verbreiteten Kulturen angewendet werden. Anders als für die PSM selbst ist für Metabolite das Auftreten in Oberflächengewässern weniger saisonal begrenzt. Zudem haben Untersuchungen in den vergangenen Jahren deutlich gemacht, dass es auf regionaler Ebe-

**Tabelle 1: Indikatoren der Intensivtierhaltung**

Substanzklasse	Indikator	Beispiele für andere Spurenstoffe	Pro/Kontra
Sulfonamide	<b>Sulfadiazin</b> <b>Sufamethazin</b> <b>(Sulfamethoxazol)*</b>	Sulfachloropyridazin Sulfadiazin Sulfadimethoxin Sulfaguanidin Sulfamerazin Sulfamethazin Sulfamethoxypyridazin Sulfapyridin Sulfathiazol	hohe Persistenz, spezifisch für Tierhaltung, bereits nachgewiesen
$\beta$ -Lactame	–		werden leicht abgebaut
Tetracycline	–	Chlortetraclin Doxycyclin Oxytetracyclin Tetracyclin	starke Adsorption an Oberboden
Fluorchinolone	–	Ciprofloxacin (als Enrofloxacinmetabolit) Enrofloxacin Lomefloxacin Norfloxacin Ofloxacin	starke Adsorption an Oberboden
Desinfektionsmittel	Kupfer Zink	quartäre Ammonium- verbindungen	nicht spezifisch

\*spezifisch mit Einschränkung (s. Text)

ne erkennbare Zusammenhänge zwischen großflächig angebauten Kulturen und dem Auftreten bestimmter PSM-Metabolite zumindest für das Grundwasser gibt (z.B. [21]). Die Auswahl der als Indikatorsubstanzen empfohlenen PSM-Metabolite erfolgt unter Berücksichtigung der in jüngster Zeit berichteten Häufigkeit der Befunde bestimmter Metabolite in Grund- und Oberflächenwässern [21-24].

Die Indikatorsubstanzen sollten grundsätzlich in der Lage sein, aktuelle Einträge aus der Landwirtschaft zu erfassen. Somit sind in Tab. 2 nur Metabolite von PSM berücksichtigt, die heute noch in Deutschland eingesetzt werden.

Der polare Metabolit Aminomethylphosphonsäure (AMPA) des mit Abstand meistverwendeten Herbizids

**Tabelle 2: Indikatorsubstanzen für Einträge aus der Landwirtschaft, in Abhängigkeit von der Anbaukultur**

Kultur	Indikator	Zugehöriges PSM	Weitere Indikatoren
Weizen	Chlorthalonil-Metabolit R417888	Chlorthalonil (Fungizid)	Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413161
Mais	Metolachlor-ESA (CGA354743 = CGA 380168)	S-Metolachlor (Herbizid)	Metolachlor-Metabolit NOA 413173 oder Metolachlor-OXA (CGA51202 = CGA 351916); Terbutylazine-2-hydroxy (MT13) oder Terbutylazin-Metabolit CGA324007
Raps, Ölsaaten	Metazachlor-ESA (BH 479-8)	Metazachlor (Herbizid)	Metazachlor-OXA (BH 479-4); Dimethachlor-Metabolit CGA369873; Quinmerac Metabolit BH 518-2
Rüben (Zucker-R., Futter-R.)	Desphenylchloridazon (Metabolit B)	Chloridazon (Herbizid)	Methyldesphenylchloridazon (Metabolit B1)
Kartoffel	Chlorthalonil-Metabolit R417888	Chlorthalonil (Fungizid)	

**Tabelle 3: Indikatorsubstanzen für Einträge in das Grundwasser aus früher verwendeten PSM**

Kultur	Indikator	Zugehöriges PSM*
Mais	Desethylatrazin	Atrazin (Herbizid, bis 1990)
öffentl. Bereich, Reben	Dichlorbenzamid (BAM)	Dichlobenil (Herbizid, bis 2001)
Obst, Reben, Hopfen	Dimethylsulfamid (DMS)	Tolyfluanid (Fungizid, 1977-2007)

\* Zeitangaben entsprechend BVL, für Tolyfluanid „Ruhezeit der Zulassung“ seit 2007 [25].

(Glyphosat) ist analytisch zu schlecht zugänglich, um als Indikatormaterialie zu fungieren. Zudem tritt AMPA auch als Transformationsprodukt organischer Phosphorsäuren auf; ihr Vorkommen kann daher nicht eindeutig auf landwirtschaftliche Aktivitäten zurückgeführt werden.

Einige früher in großer Menge eingesetzte, heute aber nicht mehr zugelassene PSM haben in der Vergangenheit zu verbreiteten Metaboliten-Befunden in Grundwässern geführt. Diese halten oft mehr als ein Jahrzehnt nach Aussetzen der Anwendung noch an. Die in Tab. 3 aufgeführten PSM-Metabolite können dementsprechend, bestimmungsgemäßen Einsatz vorausgesetzt, als Indikatoren für Einträge in Grundwässer aus früheren landwirtschaftlichen Aktivitäten dienen.

#### 4.4 Biologische Abwasserreinigung

Ein hoher Anschlussgrad und die vorwiegend eingesetzten Kanalisationssysteme in Deutschland bedingen den Eintrag neuer Schadstoffe und Krankheitserreger aus kommunalem Abwasser (häusliches und industrielles Abwasser) in die Gewässer auf drei Eintragungspfaden: (i) mit gereinigtem Abwasser als Haupteintragungsweg; (ii) mit Rohabwasser über Mischwasserentlastungen und (iii) mit Rohabwasser aus Leckagen der Kanalisation. In mechanisch-biologischen Kläranlagen, ausgelegt zur Kohlen- und Nährstoffelimination,

werden die Abwasserinhaltsstoffe teilweise eliminiert oder umgewandelt. Hierfür sind drei Hauptprozesse verantwortlich: (i) Verflüchtigung; (ii) biologischer Abbau und (iii) Sorption [26]. Der Eliminationsgrad in den Kläranlagen ist sowohl abhängig von den Stoffeigenschaften als auch von den Prozessbedingungen und kann je nach Einzelsubstanz zwischen 0 und 100% variieren [27-29]. Aufgrund geringer Henry-Koeffizienten und der Polarität der meisten Mikroverunreinigungen haben die Prozesse Verflüchtigung und Sorption nur für eine geringe Anzahl an Einzelsubstanzen eine Bedeutung [30]. Für die Mehrzahl der gelösten Inhaltsstoffe ist der biologische Abbau maßgebend.

Neben den spezifischen Substanzeigenschaften beeinflussen vor allem betriebliche Faktoren wie pH, Temperatur, Rohwasserqualität, hydraulische und Feststoffverweilzeit den Abbaugrad [28-31]. Dies erschwert eine pauschale Einordnung der Einzelsubstanzen bezüglich ihres biologischen Abbaus in Kläranlagen. Die bisher umfassendste Zusammenstellung wissenschaftlich publizierter Monitoring-Daten zum Verhalten von 118 Arzneimitteln auf 264 Kläranlagen findet sich im Review-Artikel von Verlicchi et al. [29]. Umfassende Monitoring-Daten zu Arzneimitteln, Kosmetika, Haushaltschemikalien und Industriechemikalien auf Kläranlagen finden sich bei UBA [32], Fattakassinos et al. [33], van Beelen [34], van der Aa et al. [35], MUNLV [36].

Tabelle 4: Indikatormaterialien für die biologische Abwasserreinigung

Biologischer Abbau	Indikator	Weitere Stoffvertreter
Unter 10 %	Acesulfam	Carbamazepin, EDTA, MTBE
30 – 80 %	Benzotriazol	Sulfamethoxazol, Bezafibrat Nicht geeignet: Diclofenac*
Über 95 %	Ibuprofen	Koffein, Bisphenol A

\* Die Elimination für Diclofenac variiert zwischen 0 und 80% (im Mittel 20-41%) [31] und ist kein Indikator für die biologische Wirksamkeit einer Kläranlage.

Für die Indikatorfunktion biologische Abwasserreinigung werden die in Tab. 4 aufgeführten Substanzen vorgeschlagen, die das gesamte Spektrum von gering bis sehr gut in mechanisch-biologischen Kläranlagen abbaubar abdecken. Alle in Tab. 4 gelisteten Verbindungen sind nicht flüchtig und schlecht sorbierend. Für eine ähnliche Klassifizierung bezüglich der Verflüchtigungs- und Sorptionsneigung müssten zusätzliche Substanzen ausgewählt werden [26, 28, 30, 34, 37].

Die Literatur zum Abbau von Sulfamethoxazol in Kläranlagen ist dabei nicht einheitlich [38, 39]. Dies lässt sich mit der möglichen Retransformation des humanen Hauptmetaboliten  $N_4$ -Acetylsulfamethoxazol zu Sulfamethoxazol erklären [40, 41], wodurch ein scheinbar geringerer Entfernungsgrad ermittelt wird. Studien, die auch den humanen Metaboliten  $N_4$ -Acetylsulfamethoxazol einbeziehen, zeigen einen mäßig bis guten biologischen Abbau [40].

#### 4.5 Aktivkohleadsorption

Eine Reihe von organischen Spurenstoffen und ein Teil des organische Hintergrunds (DOC) eines Wassers lassen sich über die Adsorption an pulverförmiger oder granulierter Aktivkohle (PAK, GAK) entfernen. Die sehr unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Polarität, Molekülgröße etc.) zeigen sich auch in einer sehr unterschiedlichen Adsorbierbarkeit an Aktivkohle, mit einem weiten Spektrum von sehr gut, gut, über mit-

tel, gering bis nicht adsorbierbar [42-44]. Als direkte Folge davon wird die notwendige Einsatzmenge von Pulveraktivkohle von der Festlegung des Zielstoffes und dessen Entfernungsgrad abhängen. Bei einem GAK-Filter werden der Durchbruchpunkt und damit der erreichte spezifische Durchsatz in  $m^3/kg$  von der Wahl des Zielstoffes und der angestrebten Ablaufkonzentration abhängen.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sehr gut und gut adsorbierbare Spurenstoffe mit hohem Wirkungsgrad (> 80%) entfernt werden. Bei mittel bis gering adsorbierbaren Stoffen sind derartige Entfernungsgrade unter den üblichen verfahrenstechnischen Randbedingungen nicht erreichbar. Die Adsorbierbarkeit der Stoffe kann dabei über die Parameter der Isothermengleichung nach Freundlich beschrieben werden, also den  $k_F$ -Wert und den Exponenten  $n$  [45].

Nach der bisherigen Kenntnis über die relative Adsorbierbarkeit von Spurenstoffen können daher die in Tabelle 5 aufgeführten Indikatorsubstanzen vorgeschlagen werden.

In DOC-armen Wässern (wie in der Trinkwasseraufbereitung) ist die Adsorbierbarkeit immer deutlich besser als in DOC-reichen Wässern (wie im Klarlauf der kommunalen Klärwerke), da weniger Konkurrenz mit dem Hintergrund-DOC auftritt. Die obige Bewertung der Adsorbierbarkeit schließt das dadurch ein, dass die bessere Einstufung immer für DOC-arme Wässer

Tabelle 5: Indikatoren für die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle	Indikator	Weitere Spurenstoffe
Sehr gut bis gut	Benzotriazol	Carbamazepin, Diclofenac
Mittel bis schlecht	Acesulfam	Sulfamethoxazol, Röntgenkontrastmittel, Primidon
Nicht adsorbierbar	EDTA*	MTBE, ETBE

\* Messungen zu EDTA sind nicht erforderlich zur Kontrolle der Aktivkohleanwendung.

gilt (DOC um und unter 2 mg/l, d.h. Benzotriazol ist hier sehr gut adsorbierbar, im Abwasser aber nur gut adsorbierbar).

Weil in der Adsorption auch eine Teilentfernung des organischen Hintergrundes stattfindet, kann der **spekt-ral Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK<sub>254</sub>)** als ein geeigneter Begleit- und Kontrollparameter verwendet werden. Hierzu können Korrelationen zwischen der relativen UV-Abnahme und der relativen Abnahme der Spurenstoffe etabliert werden (Hilfsbeziehungen). Damit ist eine recht einfache Überwachung der Wirkung der PAK bzw. der GAK-Filter zu erwarten.

## 4.6 Ozonung

Zur Entfernung von Spurenstoffen in der Wasser- und Abwasseraufbereitung wird Ozon als starkes Oxidationsmittel bereits erfolgreich eingesetzt. Die Ozonung führt zur Oxidation des organischen Hintergrundes (DOC) und zur oxidativen Transformation von organischen Spurenstoffen. Der Erfolg der Ozonung hängt im Wesentlichen von drei Größen ab: der Höhe der ins Wasser eingetragenen Ozonmenge, der Reaktivität

der zu entfernenden Spurenstoffe mit Ozon und dem zeitlich variablen Vorliegen von ozonverbrauchenden Verbindungen in Form von z.B. Nitrit, Eisen(II) und des Hintergrund-DOC.

Es werden vier Stoffe zur Kontrolle des Erfolgs einer Ozonung vorgeschlagen: Carbamazepin und Diclofenac als Vertreter für Stoffe mit einer hohen Reaktivität mit Ozon ( $k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) sowie Benzotriazol und Acesulfam als Vertreter für Stoffe mit einer mittleren Reaktivität ( $k_{O_3}: 10^2\text{-}10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Es genügt, nur je einen Vertreter aus jeder Kategorie regelmäßig zu überwachen. Wenn für diese Stoffe eine Entfernung  $> 80 \%$  bei den in Tab. 6 angegebenen spezifischen Ozonzehrungen nicht gegeben ist, liegen sehr wahrscheinlich Störungen durch andere Wasserinhaltsstoffe oder verfahrenstechnische Probleme wie z.B. eine Überschätzung des Ozoneintrags vor.

Zur Vereinfachung der möglichen Reaktivitäten sind in Tab. 6 verschiedene Bereiche für die Reaktionskonstanten  $k_{O_3}$  angegeben [46]. Für Stoffe in der gleichen Klasse können bei gleicher spezifischer Ozondosis ähnliche Entfernungsraten angenommen werden. Bei

Tabelle 6: Indikatoren für die Ozonung; Reaktionskonstanten aus [46, 47], Zehrung und SAK-Abnahme aus [48, 49]

Bereich Reaktionskonstante $k_{O_3}$ [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] bei pH 7	Indikator	Beispiele für andere Spurenstoffe mit vergleichbarer Reaktivität	Spezifische Zehrung [ $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ ] bzw. $\Delta\text{SAK}_{254}$ [%] für $> 80 \%$ Transformation
$> 10^4$ (hoch)	Carbamazepin* (Diclofenac)	Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Clindamycin, Estron, Estradiol, Ethinylestradiol, Erythromycin, iso-Nonylphenol, Roxithromycin, Trimethoprim	$Z = \approx 0,3$ $\Delta\text{SAK}_{254} = 30 - 40 \%$
$10 - 10^4$ (mittel)	Benzotriazol* (Acesulfam)	Atenolol, Bezafibrat, Isoproturon, Mecoprop, Metoprolol, Sotatol	$Z = 0,7 - 0,8$ $\Delta\text{SAK}_{254} = 50 - 60 \%$
$< 10$ (niedrig)	Nicht erforderlich	Röntgenkontrastmittel, Atrazin, Clofibrinsäure, Diuron, Ibuprofen	

\* Bei Bedarf kann auch auf andere Stoffe aus der jeweiligen Kategorie ausgewichen werden. Insbesondere wenn die Konzentration anderer Stoffe höher als die der vorgeschlagenen Indikatoren ist oder wenn bei der Trinkwasseraufbereitung andere Stoffe für das vorliegende Rohwasser relevant sind.

diesem Ansatz wird nur die Reaktion mit Ozon, nicht aber die mit OH-Radikalen berücksichtigt. Letztere hängt stark von der Wasserzusammensetzung und dem daraus resultierenden Ausmaß der Radikalbildung zusammen [47]. Für Stoffe mit  $k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  können höhere Stoffumsetzungen nur durch erweiterte Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOP) mit erhöhter OH-Radikalbildung erzielt werden.

Zusätzlich werden Bereiche für die spezifische Zehrung und der Abnahme des  $\text{SAK}_{254}$  angegeben, für die eine Entfernung der Spurenstoffe  $> 80 \%$  zu erwarten ist. Dabei ist zu beachten, dass der Parameter  $\text{SAK}_{254}$ -Abnahme primär für die Abwasserbehandlung, nicht aber für die Trinkwasseraufbereitung validiert wurde [48, 49].

#### 4.7 Uferfiltration und Grundwasseranreicherung

Generell verbessern Uferfiltration und Grundwasseranreicherung (GWA) über eine Kombination von Filtrations-, Sorptions-, Fällungs-, Abbau- und Mischungsprozessen beim Transport im Untergrund die Wasserbeschaffenheit erheblich. Erfahrungsberichte

von einer beträchtlichen Anzahl von Standorten lassen insbesondere auch die erhebliche Reinigungsleistung der Bodenpassage gegenüber organischen Spurenstoffen erkennen.

Untersuchungen belegen, dass ein Großteil der in den Oberflächengewässern detektierbaren polaren Mikroverunreinigungen über eine Uferfiltration/GWA entfernt oder zumindest signifikant in seiner Konzentration vermindert wird. Einzelne Spurenstoffe haben sich als persistent erwiesen und müssen entsprechend als wasserwerksrelevant eingestuft werden.

Neben der Verweilzeit ist vor allem das Redoxmilieu für die Eliminierung vieler Substanzen von Bedeutung. So wird ein Großteil der im Fluss detektierbaren pharmazeutischen Wirkstoffe und Röntgenkontrastmittel bei einer aeroben Uferfiltration am Rhein durch mikrobielle Abbauvorgänge entfernt. Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Iopamidol und Amidotrizoesäure werden hingegen kaum eliminiert. Letztere werden bei einer Uferfiltration unter anaeroben Bedingungen besser entfernt [50-53]. Gut geeignete Indikatorsubstanzen, die bei der Bodenpassage generell schlecht entfernt werden, sind EDTA, MTBE, Acesulfam und N,N-Dimethylsulfamid (Tab. 7).

Tabelle 7: Indikatoren für den redoxabhängigen Abbau in Uferfiltration und Grundwasserpassage

Abbau im Untergrund	Indikator	Weitere Stoffvertreter
Vollständig, aerob	Diclofenac	Ibuprofen, Trimethoprim und alle anderen Antibiotika, Phenazon, AAA
Teilweise, aerob/anoxisch	Sulfamethoxazol	FAA, 2,7 und 1,7-Naphthalinsulfonsäuren
Teilweise, nur anaerob	Carbamazepin	Iodierte Röntgenkontrastmittel, AOI, Clofibrinsäure
Kein Abbau, aerob/anoxisch/anaerob	Acesulfam*	1,5-Naphthalinsulfonsäure, EDTA, PFOA, PFOS, N,N-Dimethylsulfamid, MTBE

\* Acesulfam ist ein gut geeigneter Verdünnungstracer für die Uferfiltration und Grundwasseranreicherung.

## 4.8 Prozesse in Gewässern

Spurenstoffe unterliegen im Gewässer bzw. im System Gewässer/Sediment neben der biologischen Transformation auch abiotischen Reaktionen wie Hydrolyse und Photolyse. Der Abbau erfolgt meist in mehreren Stufen. In der ersten Stufe, dem so genannten Primärabbau, wird der Ausgangsstoff strukturell verändert, um ggf. in folgenden Stufen vollständig mineralisiert zu werden. Im nachfolgenden wird nur der Primärabbau betrachtet.

Das Ausmaß der jeweiligen Transformationsprozesse ist von vielen externen Faktoren sowie von der Natur der Substanz abhängig. Es lässt sich in genormten Testverfahren ermitteln, wie z.B. dem Wasser-Sediment-Test (OECD 308), der Hydrolyse als Funktion des pH-Wertes (OECD 111) und der Phototransformation von Chemikalien im Wasser (OECD 316).

Folgende Spurenstoffe, die in Tab. 8 aufgelistet werden, können das Verhalten im Gewässer als Indikatoren beschreiben und sollten immer gemeinsam mit Acesulfam als Verdünnungstracer bestimmt werden:

**Carbamazepin** wird schlecht biologisch abgebaut und nur geringfügig sorbiert. Zudem ist Carbamazepin sowohl in wässriger Lösung als auch in Suspension über

den umweltrelevanten pH-Bereich hydrolysestabil. Die Photolyse gilt als Hauptabbauweg von Carbamazepin in Oberflächengewässern. Andreozzi et al. [54] und Doll & Frimmel [55-57] stellten für Carbamazepin einen vergleichsweise guten photochemischen Abbau fest, wobei im Oberflächenwasser vorliegende gelöste organische Materie (DOM) diesen Abbau beeinflussen kann. Allerdings liegen die Halbwertszeiten im Bereich von Monaten bis Jahren [54, 58, 59], so dass Carbamazepin als persistente Substanz in der wässrigen Umwelt angesehen werden muss<sup>1</sup>.

**Diclofenac** wird biologisch nur mäßig abgebaut (stark schwankend, s. Kapitel 4.4 sowie [60, 61] und ist hydrolysestabil. Als Hauptabbauweg im Gewässer verbleibt die (direkte) Photolyse mit Halbwertszeiten von Stunden bis wenigen Tagen [62]. Diclofenac weist demzufolge nur eine geringe Persistenz in der wässrigen Umwelt auf.

**Sulfamethoxazol** wird im Wasser-Sediment-System relativ gut biologisch abgebaut [41]. Eine Hydrolyse im Gewässer ist nicht zu erwarten, wohingegen die Halbwertszeiten des photolytischen Abbaus im Bereich von Stunden bis Tagen liegen [58, 63, 64]. Damit ist die Persistenz von Sulfamethoxazol in natürlichen Gewässern insgesamt als mäßig anzusehen.

Tabelle 8: Indikatoren für Prozesse in Gewässern

Prozess im Gewässer	Elimination	Indikator
Biologischer Abbau	Gut Mäßig Schlecht	Sulfamethoxazol Diclofenac Carbamazepin
Hydrolyse	Stabil	Sulfamethoxazol, Diclofenac, Carbamazepin
Photolyse	Schnell Mittel Langsam	Diclofenac Sulfamethoxazol Carbamazepin

1) Im Rahmen der PBT-Bewertung gilt ein Stoff im Süßwasser als persistent, wenn seine Halbwertszeit mehr als 40 Tage beträgt.

## 5 Ergänzende Hinweise

- Die in diesem Leitfaden vorgeschlagenen Indikatoren sollen insbesondere anthropogene Veränderungen der Wasserqualität erkennbar machen sowie eine Bewertung und Steuerung natürlicher Prozesse und technischer Aufbereitungsverfahren ermöglichen. Diese Indikatoren dienen nicht der Bewertung der Wasserqualität.
  - Um verschiedene Prozesse miteinander zu vergleichen, lassen sich die vorgeschlagenen Indikatoren sinnvoll kombinieren. Möchte man beispielsweise Ozonung und AktivkohleadSORPTION vergleichen und hinsichtlich ihrer Funktionstüchtigkeit beurteilen, wäre eine Kombination aus Sulfamethoxazol (mittel bis schlecht adsorbierbar; gut oxidierbar) und Benzotriazol (gut bis sehr gut adsorbierbar; mittelmäßig oxidierbar) vorteilhaft.
- Sollen Aufbereitungsverfahren beurteilt werden, bei denen verschiedene natürliche oder technische Verfahren kombiniert werden (beispielsweise biologische Abwasserreinigung und Ozonung oder Ozonung und Aktivkohlefiltration) ist bei der Auswahl der Indikatorsubstanzen zu beachten, dass die Verbindungen im Ablauf der ersten Stufe (und damit im Zulauf der zweiten Stufe) noch nachweisbar sind.

### Autoren des Leitfadens:

Dr. Axel Bergmann	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Prof. Dr. Wolfgang Dott	RWTH Aachen, Universitätsklinikum Aachen
Dr. Uwe Dünnebier	Berliner Wasserbetriebe
Regina Gnirß	Berliner Wasserbetriebe
Dr.-Ing. Brigitte Haist-Gulde	DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW, Karlsruhe
Prof. Dr. Gerd Hamscher	Justus-Liebig-Universität Gießen
Prof. Dr. Martin Jekel	TU Berlin, Innovationszentrum „Wasser in Ballungsräumen“
Dr. Marion Letzel	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Wielenbach
Dr. Tobias Licha	Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen
Dr.-Ing. Sven Lyko	Emschergenossenschaft und Lippeverband
Dr. Ulf Miehe	Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Prof. Dr. Thorsten Reemtsma	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Leipzig
Dr. Frank Sacher	DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW, Karlsruhe
Dr. Marco Scheurer	DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW, Karlsruhe
Dr. Carsten Schmidt	RheinEnergie AG, Köln



## Weitere Angaben zu den Indikatorsubstanzen in alphabetischer Reihenfolge

Bezeichnung	Summenformel	CAS Nr.	IUPAC/CAS Name	Kapitel
1,5-Naphthalindisulfonsäure	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	211366-30-2	1,5-Naphthalenedisulfonic acid	4.7
2,7- und 1,7-Naphthalindisulfonsäuren	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	1655-35-2, 5724-16-3	2,7-Naphthalenedisulfonic acid, 1,7-Naphthalenedisulfonic acid	4.7
AAA	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	5102-83-0	2,2'-[(3,3'-Dichloro[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(azo)]bis[N-(2,4-dimethylphenyl)-3-oxo-butanamide	4.7
Acesulfam	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> S	33665-90-6	6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide	4.1, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8
Amidotrizoensäure	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	117-96-4	3,5-Bis(acetamido)-2,4,6-triiodobenzoensäure	4.5, 4.6, 4.7 (Röntgen- kontrastmittel)
Atenolol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29122-68-7	(±)-4-[(2-Hydroxy-3-isopropyl-aminopropoxy)-phenyl]-acetamid	4.6
Benzotriazol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	95-14-7	1H-Benzotriazole	4.4, 4.5, 4.6
Bezafibrat	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>	41859-67-0	2-(4-[2-[(4-Chlorobenzoyl)amino]ethyl]phenoxy)-2-methylpropanoic acid (IUPAC)	4.4
Bisphenol A	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	80-05-07	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-Isopropylidenediphenol	4.4, 4.6
Carbamazepin	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	298-46-4	5H-Dibenzo[b,f]azepine-5-carboxamide	4.1, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8
Carbendazim	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10605-21-7	Methylbenzimidazol-2-ylcarbamate	4.2
Chlorthalonil-Metabolit R417888	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	1418095-02-9	2-Carbamoyl-3,5,6-trichloro-4-cyano-benzene-1-sulfonic acid	4.3.2
Clarithromycin	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	81103-11-9	6-O-Methylerythromycin	4.6
Clindamycin	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	18323-44-9	Methyl-6-amino-7-chloro-6,7,8-trideoxy-N-[(2S,4R)-1-methyl-4-propylpropyl]-1-thio-β-L-threo-D-galactooctopyranosid	4,6
Desethylatrazin	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	6190-65-4	6-Chloro-N-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	4.3.2
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>3</sub> O	6339-19-1	5-Amino-4-chloro-3(2H)-pyridazinone	4.3.2
Dichlorbenzamid (BAM)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClNO	2008-58-4	2,6-Dichlorobenzamide	4.3.2
Diclofenac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	15307-86-5	{2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino]phenyl}acetic acid	4.5, 4.6, 4.7, 4.8
Dimethachlor-Metabolit CGA369873	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S	1418095-08-5	[(2,6-Dimethylphenylcarbamoyl)methanesulfonic acid	4.3.2, 4.7
Dimethylsulfamid (DMS)	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	3984-14-3	N,N-Dimethylsulfamide	4.3.2, 4.7
EDTA	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	60-00-4	2,2',2'',2'''-(1,2-Ethanediyldinitrilo)tetraacetic acid	4.1, 4.4, 4.5, 4.7
Erythromycin	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	114-07-8	6-(4-Dimethylamino-3-hydroxy-6-methyl-oxan-2-yl)oxy-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-(5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyl-oxan-2-yl)-oxy-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-1-oxacyclotetradecan-2,10-dion	4.6
Estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	50-28-2	17β-Estradiol	4.6

Bezeichnung	Summenformel	CAS Nr.	IUPAC/CAS Name	Kapitel
Estron	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	53-16-7	3-Hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-on	4.6
ETBE	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	637-92-3	2-Ethoxy-2-methylpropane	4.5
Ethinylestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	57-63-6	19-Nor-17 $\alpha$ -pregna-1,3,5(10)-trien-20-in-3,17-diol	4.6
FAA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40730-94-7, 3473-63-0	Formamidium acetate	4.7
Ibuprofen	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	15687-27-1	2-(4-Isobutylphenyl)propanoic acid	4.4, 4.6, 4.7
Iohexol	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	66108-95-0	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-[N-(2,3-dihydroxypropyl)acetamido]-2,4,6-triiodobenzene-1,3-dicarboxamid	4.5, 4.6, 4.7 (Röntgenkontrastmittel)
Iomeprol	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	78649-41-9	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-(2-hydroxy-N-methylacetamido)-2,4,6-triiodobenzene-1,3-dicarboxamid	4.5, 4.6, 4.7 (Röntgenkontrastmittel)
Iso-Nonylphenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	11066-49-2	3-Nonylphenol	4.6
Iopamidol	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	62883-00-5	1-N,3-N-bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-5-[(2S)-2-hydroxypropanamido]-2,4,6-triiodobenzene-1,3-dicarboxamid	4.5, 4.6, 4.7 (Röntgenkontrastmittel)
Iopromid	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	73334-07-3	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiodo-5-(2-methoxyacetamido)-1-N-methylbenzen-1,3-dicarboxamid	4.5, 4.6, 4.7 (Röntgenkontrastmittel)
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	34123-59-6	3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea	4.3
Koffein	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	58-08-2	1,3,7-Trimethyl-3,7-dihydro-2H-purin-2,6-dion	4.4
Mecoprop	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	7085-19-0	2-(4-Chloro-2-methylphenoxy)propanoic acid	4.2, 4.6
Metazachlor-ESA (BH 479-8)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	172960-62-2	N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)amino-carbonylmethylsulfonic acid	4.3.2
Metazachlor-OXA (BH 479-4)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamide	4.3.2
Methyldesphenylchloridazon (Metabolit B1)	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> O	17254-80-7	5-Amino-4-chloro-2-methyl-3(2H)-pyridazinone	4.3.2
Metolachlor-ESA (CGA354743 = CGA 380168)	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> S	171118-09-5	[(2-Ethyl-6-methylphenyl)-(2-methoxy-1-methylethyl)carbonyl]methanesulfonic acid	4.3.2
Metolachlor-Metabolit NOA 413173	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> S	1418095-19-8	2-[(S)-1-Carboxyethyl](2-ethyl-6-methylphenyl)amino]2-oxoethanesulfonic acid	4.3.2
Metolachlor-OXA (CGA51202 = CGA 351916)	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	152019-73-3	N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)oxalamic acid	4.3.2
Metoprolol	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	37350-58-6	1-(Isopropylamino)-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-2-propanol	4.6
MTBE	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1634-04-4	2-Methoxy-2-methylpropane	4.4, 4.5, 4.7
N,N-Dimethylsulfamid	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	3984-14-3, 22504-72-9	N,N-Dimethylsulfuric diamide	4.7
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	335-67-1	Perfluorooctanoic acid	4.7
PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	1763-23-1	Perfluorooctanesulfonic acid	4.7

Bezeichnung	Summenformel	CAS Nr.	IUPAC/CAS Name	Kapitel
Phenazon	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	60-80-0	1,5-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-on (IUPAC)	4.7
Primidon	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125-33-7	5-Ethyl-5-phenyldihydro-4,6(1H,5H)-pyrimidinedione	4.5
Quinmerac-Metabolit BH 518-2	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>4</sub>	90717-07-0	7-Chloroquinoline-3,8-dicarboxylic acid	4.3.2
Roxithromycin	C <sub>41</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	80214-83-1	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11S,12R,13S,14R)-6-[[[(2S,3R,4S,6R)-4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy]-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-[[[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy]-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-10-(2,4,7-trioxa-1-azaocan-1-ylidene)-1-oxacyclotetradecan-2-one	4.6
Sulfachloropyridazin	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	80-32-0	4-Amino-N-(6-chloro-3-pyridazinyl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfadiazin	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	68-35-9	4-Amino-N-(2-pyrimidinyl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfadimethoxin	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	122-11-2	4-Amino-N-(2,6-dimethoxy-pyrimidin-4-yl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfaguanidin	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	57-67-0	4-Amino-N-(diaminomethylene)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfamerazin	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	127-79-7	4-Amino-N-(4-methyl-2-pyrimidinyl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfamethazin (Sulfadimidin)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	57-68-1	4-Amino-N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfamethoxazol	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	723-46-6	4-Amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide	4.3.1, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8
Sulfamethoxy-pyridazin	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	80-35-3	4-Amino-N-(6-methoxy-3-pyridazinyl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfapyridin	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	144-83-2	4-Amino-n-(2-pyridinyl)benzenesulfonamide	4.3.1
Sulfathiazol	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	72-14-0	4-Amino-N-(1,3-thiazol-2-yl)benzenesulfonamide	4.3.1
Terbuthylazine-2-hydroxy (MT13)	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	66753-07-9	N4-tert-Butyl-N6-ethyl-2-hydroxy-1,3,5-triazine-4,6-diamine	4.3.2
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	309923-18-0	6-(tert-Butylamino)-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine-2,4-dione 6-(tert-Butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol	4.3.2
Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413161	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	E: 1367578-46-8 Z: 1367578-44-6	(E,Z)-{2-[Carboxy-(3-trifluoromethylphenyl)-methyleneamino-oxy-methyl]-phenyl}-methoxyiminoacetic acid	4.3.2
Trimethoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	E: 1367578-46-8 738-70-5	5-(3,4,5-Trimethoxybenzyl)-2,4-pyrimidinediamine	4.6, 4.7

## 7 Literaturnachweis

- [1] I.J. Buerge, H.R. Buser, M. Kahle, M.D. Muller, T. Poiger, Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 4381-4385.
- [2] F.T. Lange, M. Scheurer, H.J. Brauch, Artificial sweeteners-a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403 (2012) 2503-2518.
- [3] M. Scheurer, H.J. Brauch, F.T. Lange, Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394 (2009) 1585-1594.
- [4] M. Scheurer, F.R. Storck, C. Graf, H.J. Brauch, W. Ruck, O. Lev, F.T. Lange, Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (2011) 966-973.
- [5] M. Scheurer, F.R. Storck, H.J. Brauch, F.T. Lange, Performance of conventional multibarrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners, *Water Research*, 44 (2010) 3573-3584.
- [6] W.D. Robertson, D.R. Van Stempvoort, D.K. Solomon, J. Homewood, S.J. Brown, J. Spoelstra, S.L. Schiff, Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume, *Journal of Hydrology*, 477 (2013) 43-54.
- [7] H. Brombach, G. Gruber, M. Maurer, Kanalisation - Status quo und quo vadis? Tagung Aqua Urbanica 2011 Graz, Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft, TU Graz, A1-A42.
- [8] M. Burkhardt, T. Kupper, S. Hean, R. Haag, P. Schmid, M. Kohler, M. Boller, Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems, *Water Science and Technology*, 56 (2007) 63-67.
- [9] M. Burkhardt, S. Zuleeg, R. Vonbank, P. Schmid, S. Hean, X. Lamani, K. Bester, M. Boller, Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff, *Water Science and Technology*, 63 (2011) 1974-1982.
- [10] Bundesverband für Tiergesundheit, Tierarzneimittelmarkt 2010 in Deutschland, BfT Special, 53 (2011).
- [11] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Erstmals Zahlen über die Antibiotika-Abgabe in der Tiermedizin erfasst, Pressemitteilung vom 11.09.2012.
- [12] K. Grave, J. Torren-Edo, D. Mackay, Comparison of the sales of veterinary antibacterial agents between 10 European countries, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 65 (2010) 2037-2040.
- [13] G. Hamscher, S. Sczesny, H. Hoper, H. Nau, Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 1509-1518.
- [14] E.R. Campagnolo, K.R. Johnson, A. Karpati, C.S. Rubin, D.W. Kolpin, M.T. Meyer, J.E. Esteban, R.W. Currier, K. Smith, K.M. Thu, M. McGeehin, Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations, *Science of the Total Environment*, 299 (2002) 89-95.
- [15] E.M. Golet, A. Strehler, A.C. Alder, W. Giger, Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction, *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 5455-5462.
- [16] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.L. Kratz, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, 225 (1999) 109-118.
- [17] M.E. Lindsey, M. Meyer, E.M. Thurman, Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials, in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 4640-4646.
- [18] G. Hamscher, H.T. Pawelzick, H. Hoper, H. Nau, Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2005) 861-868.
- [19] A. Hembrock-Heger, M. Nießner, R. Reupert, Tierarzneimittel in landwirtschaftlich genutzten Böden und oberflächennahem Grundwasser in Nordrhein-Westfalen, *Bodenschutz*, 4 (2011) 109-113.
- [20] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß §64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2011., Braunschweig, 2012.
- [21] T. Reemtsma, L. Alder, U. Banasiak, Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites, *Water Research*, 47 (2013) 5535.
- [22] M. Gierig, Ergebnisse der Untersuchungen von PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser Bayerns, Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt: Pflanzenschutzmittel-Metaboliten: Vorkommen und Bewertung, Augsburg, 2009, Seiten 26-34.
- [23] S. Kowal, P. Balsaa, F. Werres, T.C. Schmidt, Fully automated standard addition method for the quantification of 29 polar pesticide metabolites in different water bodies using LC-MS/MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405 (2013) 6337-6351.
- [24] B. Schneider, Ergebnisse von Metaboliten im Grundwasser in Baden-Württemberg, Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt: Pflanzenschutz-Metaboliten: Vorkommen und Bewertung, Augsburg, 2009, Seiten 35-40.
- [25] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Bericht zu Pflanzenschutzmitteln 2009, BVL-Report, 5 (2010) Heft 10.
- [26] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions, *Water Research*, 44 (2010) 3214-3224.

- [27] C. Abegglen, H. Siegrist, Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Umwelt-Wissen, Bundesamt für Umwelt, Bern, Schweiz, 2012.
- [28] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Research*, 47 (2013) 957-995.
- [29] P. Vericchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review, *Science of the Total Environment*, 429 (2012) 123-155.
- [30] T. Ternes, A. Joss, *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances – The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*, IWA Publishing, London, 2006.
- [31] Y.J. Zhang, S.U. Geissen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151-1161.
- [32] Umweltbundesamt, Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, UBA-Texte 66, 2011.
- [33] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399 (2011) 251-275.
- [34] E.S.E. Van Beelen, *Municipal Waste Water Treatment Plant (WWTP) Effluents - A Concise Overview of the Occurrence of Organic Substances*, Association of River Waterworks (RIWA), 2007.
- [35] N.G.F.M. Van der Aa, E. Dijkman, L. Bijlsma, E. Emke, B.M. Van de Ven, A.L.N. Van Nuijs, P. De Voogt, *Drugs of abuse and tranquilizers in Dutch surface waters, drinking water and wastewater*, RIVM Report, National Institute for Public Health and the Environment, 2010.
- [36] MUNLV, *Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Güte- und Kostenbetrachtungen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben*, 2008.
- [37] L. Kovalova, H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, C.S. McArdell, Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 1536-1545.
- [38] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C.H. Lutzhoft, S.E. Jorgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review, *Chemosphere*, 36 (1998) 357-394.
- [39] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llonpart, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M. Gomez, T. Ternes, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*, 38 (2004) 2918-2926.
- [40] A. Gobel, A. Thomsen, C.S. McArdell, A. Joss, W. Giger, Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 3981-3989.
- [41] M. Radke, C. Lauwigi, G. Heinkele, T.E. Murdter, M. Letzel, Fate of the antibiotic sulfamethoxazole and its two major human metabolites in a water sediment test, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 3135-3141.
- [42] N. Nowotny, B. Epp, C. von Sonntag, H. Fahlenkamp, Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 2050-2055.
- [43] B. Zwickelpflug, M. Böhler, B. Sterkele, A. Joss, H. Siegrist, J. Traber, W. Gujer, M. Behl, F. Dorusch, J. Hollender, T. Ternes, G. Fink, *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Abschlussbericht der Eawag, Dübendorf, Schweiz*, 2010.
- [44] M. Boehler, B. Zwickelpflug, J. Hollender, T.A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon, *Water Science and Technology*, 66 (2012) 2115-2121.
- [45] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2012.
- [46] C. Abegglen, B. Escher, J. Hollender, S. Koepke, C. Ort, A. Peter, H. Siegrist, U. von Gunten, S. Zimmermann, M. Koch, P. Niederhauser, M. Schärer, C. Braun, R. Gälli, M. Junghans, S. Brocker, R. Moser, D. Rensch, *Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf, Eawag, Dübendorf, Schweiz*, 2009.
- [47] C. Von Sonntag, U. Von Gunten, *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment – From Basic Principles to Applications*, IWA Publishing, 2012.
- [48] C. Bahr, J. Schumacher, M. Ernst, F. Luck, B. Heinzmann, M. Jekel, SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent, *Water Science and Technology*, 55 (2007) 267-274.
- [49] D. Gerrity, S. Gamage, D. Jones, G.V. Korshin, Y. Lee, A. Pisarenko, R.A. Trenholm, U. von Gunten, E.C. Wert, S.A. Snyder, Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation, *Water Research*, 46 (2012) 6257-6272.
- [50] C.K. Schmidt, H.J. Brauch, Benefits of riverbank filtration and artificial groundwater recharge: The German experience, in: M. Dimkic, H.J. Brauch, M. Kavanough (Eds.) *Groundwater management in large river basins*, IWA Publishing, 2008, Seiten 310-331.
- [51] C.K. Schmidt, H.J. Brauch, Characteristics of natural attenuation processes for organic micropollutant removal during riverbank filtration, in: M. Dimkic, H.J. Brauch, M. Kavanough (Eds.) *Groundwater management in large river basins*, IWA Publishing, 2008, Seiten 332-352.
- [52] E. Denecke, C.K. Schmidt, *Langjährige Untersuchungen zur Calcitlösekapazität und Spurenstoffentfernung bei einer aeroben Uferfiltration am Niederrhein bei Wittlaer*, ARW-Jahresbericht, 2008, Seiten 61-84.

- [53] F.R. Storck, C.K. Schmidt, F. Lange, J.W. Henson, K. Hahn, Removal and Fate of EDCs and PPCPs in bank filtration systems, Abschlussbericht American Water Works Association Research Foundation, 2010.
- [54] R. Andreatto, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio, Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Research*, 36 (2002) 2869-2877.
- [55] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Verhalten von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid in der Umwelt – Fotochemischer Abbau mittels simulierter solarer UV-Strahlung, *Vom Wasser*, 100 (2003) 99-110.
- [56] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrin acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials – determination of intermediates and reaction pathways, *Water Research*, 38 (2004) 955-964.
- [57] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrin acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents, *Water Research*, 39 (2005) 403-411.
- [58] R. Andreatto, R. Marotta, N. Paxeus, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 50 (2003) 1319-1330.
- [59] M.W. Lam, C.J. Young, R.A. Brain, D.J. Johnson, M.A. Hanson, C.J. Wilson, S.M. Richards, K.R. Solomon, S.A. Mabury, Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (2004) 1431-1440.
- [60] J.E. Ongerth, S. Khan, Drug residuals: How xenobiotics can affect water supply sources, *Journal American Water Works Association*, 96 (2004).
- [61] S. Wiegel, H. Harms, B. Stachel, R. Brockmeyer, R. Schmidt, A. Aulinger, W. Tümping, *Arzneistoffe in Elbe und Saale, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe)*, 2003.
- [62] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Muller, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrin acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1061-1068.
- [63] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3933-3940.
- [64] M.W. Lam, S.A. Mabury, Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters, *Aquatic Sciences*, 67 (2005) 177-188.



