

TEXTE

54/2016

Aufklärung der Ursachen von Tierarzneimittel- funden im Grundwasser – Untersuchung eintragsgefährdeter Standorte in Norddeutschland

TEXTE 54/2016

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3714 23 210 0
UBA-FB 002344

Aufklärung der Ursachen von Tierarzneimittelfunden im Grundwasser – Untersuchung eintragsgefährdeter Standorte in Norddeutschland

von

Dr. Stephan Hannappel, M. Sc. Claudia Köpp
HYDOR CONSULT GmbH, Berlin

Dr. Sebastian Zühlke
Technische Universität Dortmund, Institut für Umweltforschung (INFU),
Dortmund

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

HYDOR CONSULT GmbH
Am Borsigturm 40
13507 Berlin

Abschlussdatum:

Mai 2016

Redaktion:

Fachgebiet II 2.9 Ländliche Entwicklung, Landwirtschaft und internationaler
Bodenschutz
Frederike Balzer

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/aufklaerung-der-ursachen-von-tierarzneimittelfunden>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juni 2016

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3714 23 2100 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB
Titel des Berichts	Ursachen der Funde von Tierarzneimitteln im Grundwasser –Untersuchung eintragsgefährdeter Standorte in Norddeutschland.
Autoren	Dr. Hannappel, Stephan (HYDOR) M.Sc. Köpp, Claudia (HYDOR) Dr. Zühlke, Sebastian (INFU TU Dortmund)
Durchführende Institutionen	HYDOR CONSULT GmbH Am Borsigturm 40 13507 Berlin und Institut für Umweltforschung (INFU), der Fakultät Chemie und Chemische Biologie Technische Universität Dortmund Otto-Hahn-Str. 6 44227 Dortmund in Kooperation mit: NLWKN -Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz Betriebsstelle Cloppenburg Drüdingstraße 25 49661 Cloppenburg
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2016
Forschungskennzahl (FKZ)	3714 23 210 0
Seitenzahl des Berichts	149
Zusätzliche Angaben	1 Anhang
Schlagwörter	Antibiotika, Grundwasser, Landwirtschaft, Gülle, Viehbesatzdichte, Sickerwasser, Verweilzeiten, Sulfonamide, Nitrat, Gärreste, Grundwassermessstellen, Indikator-Substanzen, Zustromgebiet, Niedersachsen, Nordrhein- Westfalen, Schleswig-Holstein, Landwirtschaftskammer, Landvolk, Kleinkläranlagen, Tracer, multiresistente Keime

Report Cover Sheet

Report No.	UBA-FB
Report Title	Causes of findings of veterinary antibiotics in groundwater samples- investigation of vulnerable locations in Northern Germany
Author(s) (Family Name, First Name)	Dr. Hannappel, Stephan (HYDOR) M.Sc. Köpp, Claudia (HYDOR) Dr. Zühlke, Sebastian (INFU TU Dortmund)
Performing Organisation (Name, Address)	HYDOR CONSULT GmbH Am Borsigturm 40 13507 Berlin Institut für Umweltforschung (INFU), der Fakultät Chemie und Chemische Biologie Technische Universität Dortmund Otto-Hahn-Str. 6 44221 Dortmund in cooperation with: NLWKN -Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz Betriebsstelle Cloppenburg Drüdingstraße 25 49661 Cloppenburg
Funding Agency	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Report Date (Year)	2016
Project No. (FKZ)	3714 23 210 0
No. of Pages	149
Supplementary Notes	1 annex
Keywords	Antibiotics, groundwater, live stock, agriculture, manure, vadose water, sulfonamide, nitrate, groundwater measurement points, tracer, indicator substances, Lower Saxony, North Rhine Westphalia, Schleswig-Holstein

Kurzbeschreibung

Um die Ursachen der Funde von Antibiotika-Wirkstoffen (Sulfonamide) im oberflächennahen Grundwasser aufzuklären, wurden an elf Standorten mit deutlich erhöhten Viehbesatzdichten in Nordwestdeutschland räumlich und zeitlich hochaufgelöste Untersuchungen durchgeführt. Die Auswahl der Standorte resultierte aus einem worst-case-Ansatz, bei dem unter ungünstigen Standortbedingungen der Eintrag von Antibiotika in das Grundwasser begünstigt wird. Es erfolgten Recherchen zum möglichen Stoffeintrag über organische Wirtschaftsdünger. An fast allen Standorten konnte eine weitgehende Kooperation der Landwirte unter Mithilfe der Landwirtschaftsverbände erreicht werden. Die Landwirte wurden befragt, welche und wie viele organische Wirtschaftsdünger in den letzten fünf Jahren auf die Schläge im Zustrom der Messstellen aufgebracht und welche Arzneimittel im Betrieb eingesetzt worden waren. Flankierend wurden die von Ihnen zur Verfügung gestellten Dünger beprobt und analysiert. Im Gelände wurden temporäre Grundwassermessstellen errichtet, die wiederholt beprobt und mit denen der Grundwasserzustrom zu den stationären Messstellen hochaufgelöst und zuverlässig ermittelt werden konnte. Dabei zeigten sich lokal große räumliche Unterschiede der Antibiotika-Funde in niedrigen Konzentrationen. Bei neun der elf Messstellen mit Funden waren die Konzentrationen zeitlich betrachtet über drei Jahre konstant. Bei allen elf Standorten wird davon ausgegangen, dass der Stoffeintrag der Antibiotika-Wirkstoffe durch die Düngung mit organischen Wirtschaftsdüngern verursacht worden war, auch wenn die Eintragspfade nicht überall komplett nachvollzogen werden konnten. Die an allen elf Standorten gefundenen Wirkstoffe Sulfadiazin und Sulfadimidin werden in Deutschland fast ausschließlich zur Behandlung von Tieren eingesetzt. Außerdem wurde an zwei Standorten wiederholt der Wirkstoff Sulfamethoxazol im Grundwasser in hohen Konzentrationen zwischen 100 und 300 ng/l gefunden. Dieser Stoff wird in Deutschland in der Humanmedizin in deutlich größeren Mengen als in der Tiermedizin eingesetzt. Dort wurden auch begleitende Wirkstoffe, Transformationsprodukte und Süßstoffe sowohl in Grundwasser- als auch in Abwasserproben lokal benachbarter Kleinkläranlagen gefunden, die direkt in den Boden emittieren. Daher wird hier von einem zusätzlichen Stoffeintrag über das Abwasser ausgegangen, der durch Modellrechnungen zum Verbleib der Wirkstoffe im Untergrund bestätigt werden konnte.

Abstract

The scope of the project is to understand the reasons for the detection of sulfonamides in shallow groundwater. Eleven sites with a significantly increased livestock density in the Northwest of Germany have been chosen for the study. A co-operation between local agriculture associations and farmers has been built, to understand the possible substance input from farmyard manure into the groundwater. At almost all locations, farmers' voluntarily provided information about kind and quantity of fertilisers used on their agricultural fields in the past years. Additionally, samples of provided fertilisers were analysed. A groundwater sampling program was initiated with a high level of temporal and spatial resolution. New temporary groundwater measuring points were built to determine the groundwater influx on the existing groundwater observation. The findings showed a high local variability of substances at the sites. At locations with a proven content of antibiotics, the concentrations were constant over the course of three years. It can be concluded that components enter the groundwater via organic manure, mostly slurry and rarely digestates. Nevertheless the pathways to the groundwater could not be enlightened completely. Two sulfonamides, namely sulfadimidine and sulfadiazine, are licensed in Germany for veterinary purposes only and have been identified in groundwater for many years. At two locations, sulfamethoxazole has been measured in concentrations between 100 and 300 ng/l. In Germany, this substance is currently used in larger quantities in human-, than in veterinary medicine. Further active substances (trimethoprim), transformation products of the sulfamethoxazole, as well as artificial sweeteners (tracer for waste water) have been found in waste water samples of neighbouring domestic sewage treatment plants, which are emitting directly into the soil. Thus, an alternative way of the compounds entering the groundwater could be shown.

Inhaltsverzeichnis

Anhang	8
Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis.....	12
Verzeichnis der Abkürzungen.....	14
Glossar	15
1 Zusammenfassung	19
1.1 Hintergrund, Ausgangssituation und Zielstellung.....	19
1.2 Projektdurchführung.....	20
1.3 Ergebnisse.....	22
1.4 Interpretation der Ergebnisse	25
1.5 Empfehlungen	26
2 Extended summary.....	27
2.1 Background and aims	27
2.2 Methods.....	28
2.3 Results	30
2.4 Interpretation.....	32
2.5 Recommendations.....	33
3 Veranlassung und Zielstellung	34
4 Kenntnisstand und methodisches Vorgehen	38
4.1 Aktuelle Informationen zum Einsatz von Tier- und Humanarzneimitteln in Deutschland.....	38
4.2 Kenntnisstand zum Verhalten von Sulfonamiden in der Gülle und in Untergrundmedien	42
4.3 Festlegung des geotechnischen Untersuchungsprogrammes	45
4.4 Hydrogeologische und hydrochemische Standortcharakterisierung.....	47
4.4.1 Überblick zu den Standorten in den drei Bundesländern	47
4.4.2 Standorte in Niedersachsen	49
4.4.3 Standorte in Nordrhein-Westfalen	54
4.4.4 Standorte in Schleswig-Holstein.....	57
4.5 Freiwillige Mitarbeit der Landwirte und Lieferung organischer Wirtschaftsdünger.....	58
5 Recherchen und Vorbereitung der Geländearbeiten	59
5.1 Vorbemerkungen zur Zielstellung der Recherche- und Geländearbeiten	59
5.2 Recherche nach Zusatzinformationen zu den untersuchten Standorten	59

5.3	Festlegung der Sondieransatzpunkte zum Bau von Grundwassermessstellen.....	62
5.4	Durchführung der Genehmigungsplanung zur Durchführung der Sondierungen	63
5.5	Festlegung eines zeitlich gestaffelten Beprobungsplanes	65
5.6	Hydraulische Grundlagen zur Festlegung von Zustromgebieten zu den Messstellen	66
5.7	Düngepraxis auf den Schlägen in den Zustromgebieten	70
5.8	Einsatz von Tierarzneimitteln in den Betrieben	77
5.9	Wasserwirtschaftliche Anlagen und Untersuchungen im Umfeld der Standorte	78
6	Durchführung von Geländearbeiten vor Ort	83
6.1	Probenahme von GülLEN, Gärresten und Klärschlamm im Jahr 2015	83
6.2	Probenahme von Sickerwasser	85
6.3	Rammkernsondierungen zur Errichtung temporärer Grundwassermessstellen	86
6.4	Festlegung der unterirdischen Zustromgebiete zu den stationären Messstellen	89
6.5	Probenentnahme an den stationären und temporären Grundwassermessstellen	94
6.6	Probenentnahme aus häuslichen Kleinkläranlagen.....	96
6.6.1	Veranlassung der Probenentnahmen aus Kleinkläranlagen	96
6.6.2	Aufbau und Funktion einer Kleinkläranlage	98
6.6.3	Modellrechnungen zum Transport von Arzneimitteln aus Kleinkläranlagen in das Grundwasser	99
6.7	Übersicht zur Probengewinnung pro Umweltmedium im Projekt	104
7	Chemische Laboranalytik.....	105
7.1	Haupt- und Nebeninhaltsstoffe des Grundwassers	105
7.2	Auswahl der Parameter für die Spurenstoffanalytik Grundwasser	105
7.3	Methoden der Sulfonamid-Bestimmung	107
7.3.1	Probenvorbereitung der Grund- und Sickerwasserproben	107
7.3.2	Probenvorbereitung von Abwasser	108
7.3.3	Probenvorbereitung von Gülle und Gärresten	108
7.3.4	Trennung und massenspektrometrische Detektion, HPLC-MS	108
7.4	Ergebnisse der chemischen Laboranalytik.....	109
7.4.1	Analytik von organischen Wirtschaftsdüngern.....	109
7.4.2	Analytik des Abwassers von häuslichen Kleinkläranlagen.....	110
7.4.3	Analytik des Sickerwassers am Standort Markhausen	112
7.4.4	Analytik des oberflächennahen Grundwassers auf Hauptinhaltsstoffe.....	112
7.4.5	Analytik des oberflächennahen Grundwassers auf Sulfonamide	116
8	Bewertung und Interpretation der Ergebnisse	122

8.1	Organische Wirtschaftsdünger.....	122
8.2	Häusliches Abwasser aus Kleinkläranlagen	123
8.3	Oberflächennahes Grundwasser.....	124
8.3.1	Plausibilität der Analytik der Hauptinhaltsstoffe	124
8.3.2	Genese der Grundwässer	124
8.3.3	Zeitliche Entwicklung von Indikatorparametern der landwirtschaftlichen Beeinflussung.....	125
8.3.4	Sulfonamid-Wirkstoffe	130
8.4	Standortbezogene Aufklärung der Ursachen der Funde	134
8.5	Stoffbezogene Aufklärung der Eintragspfade und -quellen	139
9	Resumé und Ausblick.....	141
9.1	Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf	141
9.2	Offene Fragen	142
10	Literaturverzeichnis.....	143

Anhang

Ergebnisse der Laboranalytik Grundwasser Oktober 2014 bis September 2015 (NI: bis Dezember 2015) sowie Sickerwasser Oktober und November 2015: vor-Ort-Parameter, Haupt- und Nebeninhaltsstoffe, Spurenelemente, Sulfonamide

sowie

Ergebnisse der Laboranalytik auf Sulfonamide von organischen Wirtschaftsdüngern (Gülle, Gärreste) sowie von Klärschlammen aus kommunalen Kläranlagen und aus Kleinkläranlagen aus dem Jahr 2015

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Regionale Zuordnung der Abgabemengen von Tierarzneimitteln 2014 ..	38
Abbildung 2: Tierarzneimittelmarkt Deutschland 2014.....	40
Abbildung 3: Verkaufte Mengen von SMX von SDZ und von SDM im Jahr 2013 in der Human- und Veterinärmedizin.....	40
Abbildung 4: Funde von Sulfonamiden im Grundwasser 2012 und 2013 in den drei Bundesländern	42
Abbildung 5: Anteile der stoffbezogenen Funde von Sulfonamiden im Grundwasser 2013 in NRW und NI sowie der messstellenbezogenen Funde in allen vier untersuchten Ländern in beiden Beprobungskampagnen 2012 und 2013.....	46
Abbildung 6: Nahaufnahme und Beprobung des Oberpegels in Bösel.....	50
Abbildung 7: Aufnahmen der dreifach ausgebauten Messstellengruppe in Wietmarschen-Lohne.....	51
Abbildung 8: Aufnahme der Messstellengruppe in Lohe	52
Abbildung 9: Foto der Messstellengruppe in Carum mit landwirtschaftlicher Nutzfläche im Grundwasserabstrom bzw. einer nicht mehr betriebenen Hofstelle im Anstrom	52
Abbildung 10: Foto der Messstellengruppe in Kleinringer Wösten	53
Abbildung 11: NLWKN-Messstelle Markhausen-BDF.....	54
Abbildung 12: Fern- und Nahaufnahme des Umfeldes und des Standortes der Messstelle HS/2 Nordick	55
Abbildung 13: Grundwassermessstelle Lowick des LANUV	56
Abbildung 14: Landwirtschaftlich geprägtes Umfeld der Messstelle Sutrum sowie der mit der Messstelle ausgebauten Kalkstein.....	56
Abbildung 15: Messstellen des LLUR in Hohenaspe-Rolloh und in Looft-Teichkate....	57
Abbildung 16: Exemplarische Darstellung der Messung der Grundwasserstände zwischen drei Messstellen	67
Abbildung 17: Schematische Darstellung zur Interpolation der Grundwassergleichen und Ermittlung der Fließrichtung.....	67
Abbildung 18: Anzahl der Schläge und der bewirtschaftenden Betriebe in den ermittelten Zustromgebieten der Grundwassermessstellen.....	71
Abbildung 19: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in Niedersachsen, 2009 - 2013.....	72
Abbildung 20: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in NRW, 2009 - 2013.....	72
Abbildung 21: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in Schleswig Holstein 2009 - 2013	72
Abbildung 22: Anteile der Feldfrüchte auf 40 Schlägen über einem Zeitraum von fünf Jahren	73

Abbildung 23: Düngemittel-Arten, die von 2009 bis 2013 auf den Schlägen in den Zustromgebieten aufgebracht wurden	73
Abbildung 24: Lagerung von Klärschlamm am Feldrand bei der Messstelle des LLUR .	74
Abbildung 25: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen der teilnehmenden Landwirte im Zustromgebiet der jeweiligen Messstelle in Niedersachsen.....	74
Abbildung 26: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen der teilnehmenden Landwirte im Zustromgebiet der jeweiligen Messstelle in Nordrhein Westfalen	75
Abbildung 27: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen im Zustromgebiet der Messstelle in SH.....	75
Abbildung 28: Mittlere Mengen der Gülle- / Gärrest- bzw. Mistaufbringung von 2009 bis 2013	76
Abbildung 29: Angaben zur Art der Tierhaltung pro Betrieb, differenziert nach Standort.....	76
Abbildung 30: Tierartenspezifische Gülleausbringung in den Zustromgebieten.....	77
Abbildung 31: Einsatz von SDM und SDZ von 2009 bis 2013 in den 22 befragten Betrieben	78
Abbildung 32: Grundwassergleichen im Einzugsgebiet des WW Liedern im Oktober 2014	79
Abbildung 33: Untersuchte GWM des OOWV im Jahr 2014 im WSG Thülsfelde auf Sulfonamide sowie Ganglinien von Nitrat der drei Messstellen mit Funden	81
Abbildung 34: Arten von Güllelagerstätten (Foto A: Blick in Güllekeller, Foto B: Güllehochbehälter.....	84
Abbildung 35: Lagerung von Stallmist und Biogasanlage	85
Abbildung 36: Messungen des LBEG auf Sulfadimidin bei der BDF Dinklage	85
Abbildung 37: Saugsondenanlage und Messstelle des LBEG an der BDF in Markhausen	86
Abbildung 38: Aufbau der Saugsondenanlage an der BDF Markhausen mit Saugkerze & Sammelflasche	86
Abbildung 39: Exemplarische Darstellung saisonal möglicher Variationen der Zustromgebiete an zwei verschiedenen Standorten in Niedersachsen.....	91
Abbildung 40: Ansichten der Kleinkläranlagen Bösel.....	97
Abbildung 41: Übersicht über die KKA-Verfahrenssysteme.....	98
Abbildung 42: Nachrüstsatz einer SBR-Anlage ¹⁹	99
Abbildung 43: Berechnung des unterirdischen Abbaus von SMX in der ungesättigten Zone	100

Abbildung 44: berechnete SMX-Konzentrationen in der ungesättigten Zone, differenziert nach verschiedenen DT_{50} und angeschlossenen Einwohnerzahlen.....	101
Abbildung 45: Berechnung der Stoff-Fließzeit sowie des Abbaus von SMX im Grundwasser am Standort Bösel	102
Abbildung 46: Entfernungsabhängiger Abbau von SMX im Grundwasser in Bösel	103
Abbildung 47: Berechnung der Stoff-Fließzeit sowie des Abbaus von SMX im Grundwasser am Standort Nordick	103
Abbildung 48: Entfernungsabhängiger Abbau von SMX im Grundwasser in Nordick..	104
Abbildung 49: Übersicht zur Probenvorbereitung, Trennung und Detektion von Grund- und Sickerwasserproben.....	108
Abbildung 50: Beispielchromatogramme einer Probe mit einem SDZ-Gehalt über der Bestimmungsgrenze	109
Abbildung 51: Übersicht zur Anzahl der entnommenen Wirtschaftsdüngerproben an neun der elf Standorte.....	110
Abbildung 52: Ganglinien der Flurabstände des oberflächennahen Grundwassers an den elf stationären Messstellen	113
Abbildung 53: Standortbezogene Spannweiten der Flurabstände des Grundwassers an allen Messstellen.....	113
Abbildung 54: Anteile der Funde von Wirkstoffen in den verschiedenen Arten der Wirtschaftsdünger	122
Abbildung 55: Anteile der Sulfonamid-Funde im Wirtschaftsdünger nach Tier- und Düngemittelart.....	122
Abbildung 56: Vergleich der SDZ- und SDM-Mediane in den Funden der Dünger mit Daten von Ratsak et al. (2013)	123
Abbildung 57: Nachweise von Sulfonamid-Wirkstoffen in KKA im Jahr 2015	123
Abbildung 58: Ergebnisse der Ionenbilanzrechnung als Plausibilitätsprüfung der analysierten Konzentrationen.....	124
Abbildung 59: PIPER-Diagramm mit Analysen von 2012 bis 2015 und der Einteilung in $Ca-SO_4$ - (grüner Kreis), $Ca-HCO_3$ - (blauer) und $Na-K-SO_4$ -Typ (roter Kreis)	125
Abbildung 60: PIPER-Diagramm der Analysen der stationären und temporären Messstellen	125
Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentrationen von 2001 bis 2015	126
Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf der Ammoniumkonzentrationen von 2001 bis 2015	126
Abbildung 63: Beziehung zwischen den Nitrat- und Ammoniumwerten bei zwei Beprobungen	127
Abbildung 64: Zusammenhang zwischen pH-Wert und der Aluminiumkonzentration	128
Abbildung 65: Zusammenhang zwischen Aluminium- und SMX-Konzentrationen.....	128
Abbildung 66: Bor-Konzentrationen seit 2012 bei den elf Standorten.....	129

Abbildung 67: Vergleich der Bor- mit den aktuell in Nordick gemessenen SMX-Gehalten	129
Abbildung 68: Anteile der Sulfonamid-Funde pro Grundwasserprobe von 2012 bis 201	130
Abbildung 69: Anteile der Funde pro Sulfonamid-Wirkstoff von 2012 bis 2015	130
Abbildung 70: Zeitlicher Verlauf der SDM-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten	131
Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf der SMX-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten	132
Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf der SDZ-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten	132
Abbildung 73: Zeitlicher Verlauf der 4-OH-SDZ-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten	133
Abbildung 74: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. im Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade bzw. -quellen für SDM	135
Abbildung 75: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade / -quellen für SDZ und 4-OH-SDZ	136
Abbildung 76: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. im Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade bzw. -quellen für SMX	137
Abbildung 77: Standort- und wirkstoffbezogene Identifizierung der Quellen des Eintrages der Sulfonamide	139
Abbildung 78: Aufgeklärte Eintragspfade für SMX	140
Abbildung 79: Aufgeklärte Eintragspfade für SDM	140
Abbildung 80: Aufgeklärte Eintragspfade für SDZ	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abgegebene Mengen antimikrobiell wirksamer Grundsubstanz und Abgabedifferenzen von 2011 bis 2014	39
Tabelle 2: Übersicht über die in der Veterinärmedizin für die einzelnen Tierarten zugelassenen Medikamente	41
Tabelle 3: Übersicht über die in der Humanmedizin zugelassenen Medikamente	41
Tabelle 4: Charakteristische Stamm- und Beschaffenheitsdaten zu den elf Grundwassermessstellen in den drei Ländern	48
Tabelle 5: Hydrochemische Daten der Messstellen Bösel I und Nordick	49

Tabelle 6: Planung der 26 Sondieransatzpunkte im Umfeld der 10 stationären Grundwassermessstellen.....	64
Tabelle 7: Probenahmeplan von Oktober 2014 bis September 2015 für Grundwasser, Gülle und Gärreste	65
Tabelle 8: Geohydraulische Grundlagendaten zur Ermittlung der Zustromgebiete ...	69
Tabelle 9: Angaben zum Einsatz der drei Einzelwirkstoffe der Sulfonamide der im Zustrom wirtschaftenden Betriebe.....	77
Tabelle 10: Zeitpunkt des Aufbringens organischer Düngemittel	83
Tabelle 11: Stammdaten zu den mit den Rammkernsondierungen errichteten temporären Grundwassermessstellen.....	88
Tabelle 12: Saisonale Variationen des Grundwasserstandes an den Messstellen von Oktober 2014 bis September 2015	90
Tabelle 13: Übersicht zur Probenentnahme und zu den vor-Ort-Parametern der von Juli bis Oktober 2015 entnommenen Proben	95
Tabelle 14: Übersicht der Retardation in Abhängigkeit von der Porosität an den Standorten in Bösel und Nordick	102
Tabelle 15: Übersicht zu allen an den elf Standorten im Projekt entnommenen Proben pro Medium.....	104
Tabelle 16: Ausgewählte Hauptinhaltsstoffe des Grundwassers.....	105
Tabelle 17: Nachweisgrenzen des INFU-Labors in den verschiedenen Umweltmedien.....	107
Tabelle 18: Gülle- und Gärrest- Proben vom Frühjahr 2015 mit Funden.....	110
Tabelle 19: Ergebnisse der Analytik aller entnommenen Proben der KKA an drei Standorten.....	111
Tabelle 20: Funde von Sulfonamiden und Tracern im Sickerwasser der BDF Markhausen (.....	112
Tabelle 21: Statistische Kennwerte der Konzentrationen von Indikatorparametern	114
Tabelle 22: Ergebnisse der auf Sulfonamide und Tracer an den elf Landes-Messstellen	117
Tabelle 23: Funde von Sulfonamiden und Tracern der temporären Messstellen.....	120

Verzeichnis der Abkürzungen

BDF	Bodendauerbeobachtungsfläche
BEW	Bocholter Energie- und Wasserversorgung GmbH
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CMZ	Carbamazepin
DIMDI	Deutsches Institut für medizinische Dokumentation und Information
GWM	Grundwassermessstelle
GOK	Geländeoberkante
GV	Großvieheinheit
HAM/TAM	Human- / Tierarzneimittel
KKA	Kleinkläranlage
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LAVES	Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
LBEG	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen
LF	Landwirtschaftsfläche
LK	Landkreis
LLUR SH	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein
LWK	Landwirtschaftskammer
NI	Niedersachsen
NRW	Nordrhein-Westfalen
NH ₄	Ammonium
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
NO ₃	Nitrat
NWG	Nachweisgrenze
OOWV	Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband
RKS	Rammkernsondierung
SDM	Sulfadimidin (synonym verwendet: Sulfamethazin)
SDZ	Sulfadiazin
SH	Schleswig-Holstein
SMX	Sulfamethoxazol
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
UBA	Umweltbundesamt
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WSG	Wasserschutzgebiet (der öffentlichen Trinkwasserversorgung)
WVU	Wasserversorgungsunternehmen

Glossar (die nachfolgend erläuterten Fachbegriffe sind im Text unterstrichen aufgeführt)

Abstandsgeschwindigkeit	Transportgeschwindigkeit von Wasserteilchen. Sie ist eine fiktive mittlere Geschwindigkeit und wird aus dem Quotienten der Länge des Stromabschnittes und der Zeit, die das Grundwasser zum Durchfließen braucht, berechnet.
Abstich	bei ungespannten Grundwasserleitern der terminbezogen gemessene, lotrechte Höhenunterschied zwischen der Rohroberkante der Grundwassermessstelle und der Grundwasseroberfläche.
Adsorption	bezeichnet die Anreicherung von Stoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche eines Festkörpers, allgemeiner an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen.
Bestimmungsgrenze	(limit of quantification) ist die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann. Sie ist genauer und höher als die Nachweisgrenze.
bindige Deckschichten	meist lehmig oder tonige, nicht- oder schwer wasserdurchlässige Deckschichten über der Grundwasseroberfläche.
Chromatogramm	graphische Darstellung der Messungen in der Chromatographie, also der Auftrennung der einzelnen Bestandteile eines Substanzgemisches.
Denitrifikation	ist die Umwandlung von im Nitrat gebundenem Stickstoff zu molekularem Stickstoff unter Sauerstoffabschluss bei Vorhandensein von Katalysatoren im gesättigten Grundwasserbereich (Pyrit oder organischer Kohlenstoff).
DT ₅₀	(disappearance time 50) ist die Zeit in der sich 50 % der Ausgangskonzentration eines Stoffes in einem Umweltmedium (ungesättigte / gesättigte Zone) reduziert hat (auch: „Halbwertszeit“).
Dränage	künstliche Bodenentwässerung, zum schnelleren Abfließen von Sickerwasser und der Regelung des Bodenwasserhaushaltes.
Feldkapazität	die „nutzbare“ F. kennzeichnet die pflanzenverfügbare Bodenwassermenge in bis zu 1 m Bodentiefe und gilt als indirektes Maß für das quantitative Rückhaltevermögen des Bodens gegenüber Sickerwasser. Sie hängt u. a. stark von der Bodenart ab. Die „gesamte“ F. wird aufsummiert über die gesamte ungesättigte Zone bis zur Grundwasseroberfläche.
Flurabstand	bei ungespannten Grundwasserleitern der terminbezogen gemessene, lotrechte Höhenunterschied zwischen der Geländehöhe und der Grundwasseroberfläche.
Fresser	beim Rind: Jungtiere im Alter von etwa vier bis zwölf Monaten.
Gärreste	flüssige oder feste Rückstände, die bei der Vergärung von Biomasse in einer Biogasanlage zurückbleiben. Wegen ihres hohen Gehalts an Nährstoffen werden sie meist als landwirtschaftlicher Dünger verwendet.
Großvieheinheit	Äquivalent für das Lebendgewicht eines Rindes (etwa 500 kg).
Grundwasser	unterirdisches Wasser, das die Hohlräume der Erdrinde zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegung ausschließlich von der

	Schwerkraft und den durch die Bewegung selbst ausgelösten Reibungskräften bestimmt wird (DIN 4049).
Grundwassergleichen	auch Isohypse, Verbindungslinie gleich hoher und gleichzeitig gemessener Grundwasserstände in Messstellen. Mit ihnen können z. B. Grundwasserfließrichtungen ermittelt werden.
Grundwasserleiter	ist ein Gesteinskörper, in dem sich das Grundwasser aufhält und fließt. Nach oben wird er von der Grundwasseroberfläche und nach unten durch einen wasserundurchlässigen Grundwasser-nichtleiter begrenzt.
Grundwassermessstelle	ist eine Einrichtung zur Erfassung hydrologischer und hydrochemischer Daten des Grundwassers.
Grundwasserneubildung	ein Maß für die Wassermenge, die in den Untergrund bzw. aus dem Boden heraus in die ungesättigte Zone unterhalb der Bodenoberfläche versickert und anschließend über die vertikale Fließkomponente dem Grundwasser Zutritt. Je höher diese Rate ist, desto schneller kann das Sickerwasser und die in ihm gelösten Stoffe das Grundwasser erreichen.
Grundwasseroberfläche	oft auch Grundwasserspiegel, ist die Ausgleichsfläche in dem der absolute Druck des Grundwassers gleich dem Druck der Atmosphäre ist und bildet die obere messbare Grenze des Grundwassers in den Grundwassermessstellen. Im Falle überlagernder bindiger Deckschichten ist die Grundwasseroberfläche identisch mit der unteren Grenzfläche der bindigen Bildungen.
Gülle	natürlich anfallender Wirtschaftsdünger, der hauptsächlich aus Urin und Kot landwirtschaftlicher Nutztiere besteht. Je nach Beigabe von Einstreu und Wasser spricht man von Dick- oder Dünngülle, Schwemmmist oder Flüssigmist.
Güllelagerstätte	Sammelbegriff für unterschiedliche Anlagen zur Lagerung von Jauche, Gülle und Silagesickersaft (Gülletank, -behälter, -grube, -kanal, -keller, -lager).
hydrodynamische Dispersion	bezeichnet den Prozess der Konzentrationsverminderung durch die laterale und vertikale Ausbreitung einer Stoffwolke im Grundwasserstrom. Die Dispersion beschreibt hierbei die nicht einfach zu trennenden Effekte der mechanischen Dispersion (laterale Ausbreitung) und Diffusion im Grundwasser.
Ionenbilanzen	ist die Gegenüberstellung der molaren Äquivalentkonzentrationen der Kationen und Anionen als einfache Form der Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse der chemischen Laboranalytik.
K_d	Dissoziationskonstante, Verhältnis der Konzentration eines Stoffes im Boden zu seiner Konzentration im Wasser. Der Sorptionskoeffizient gibt somit einen Anhaltspunkt dafür, wie stark ein Stoff durch Anlagerung an die Feststoffmatrix zurückgehalten bzw. wie stark er in seiner Ausbreitung verzögert werden kann.
k_{ow}	Der n-Oktaol-Wasser-Verteilungskoeffizient ist ein dimensionsloser Verteilungskoeffizient, der das Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie in einem Zweiphasensystem aus 1-Octanol und Wasser angibt. Er gibt das Verhältnis zwischen Lipophilie (Fettlöslichkeit) und Hydrophilie (Wasserlöslichkeit) an.

Klärschlamm	beschreibt eine Mischung aus Fest- und Flüssigstoffen, die bei der Abwasserreinigung durch Sedimentation gewonnen wird. Bei den Feststoffen handelt es sich um Schwebstoffe, die sich in der Kläranlage aus dem Wasser absetzen und zu Boden sinken. In dem Flüssigstoffanteil kann neben Wasser eine Vielzahl von chemischen Verbindungen in gelöstem Zustand vorliegen.
Kleinkläranlage	häusliche Abwasserbehandlungsanlage mit mechanischer und biologischer Reinigung, im ländlichen Gebiet noch häufig verwendet
Kombinationspräparat	Medikamente, die mehrere Wirkstoffe enthalten. Diese Wirkstoffe können in ihrer Zusammensetzung ähnliche oder vollkommen andere Wirkungen haben. Die Kombination von Wirkstoffen hat eine verbesserte Hauptwirkung oder eine Erweiterung des Wirkungsspektrums (z. B. die Kombination von Sulfonamiden mit Trimethoprim) und dient zur Verminderung der Nebenwirkungen, da die Wirkstoffe jeweils in niedrigeren Dosen enthalten sind.
Kreide	Erdzeitalter (von 142 bis 65 Millionen Jahre vor unserer Zeit).
Lysimeter	Gerät zur Ermittlung von Bodenwasserhaushaltsgrößen (Versickerungsrate, Verdunstung) und zur Beprobung von Sickerwasser, um dessen Quantität und Qualität zu bestimmen. L. werden zur Erfassung von Wechselwirkungen zwischen der Atmosphäre, den Pflanzen, dem Boden und dem Grundwasser verwendet.
Makroporenfluss	Makroporen entstehen durch biogene Aktivität (Maulwürfe, Mäuse, Regenwürmer, Pflanzenwurzeln), durch die Quellschrumpf-Dynamik austrocknender tonhaltiger Böden oder durch Verwitterungsprozesse.
Matrixabfluss	Stofftransport vorwiegend in sandigen Böden durch Fein- und Mittelporen.
Metabolismus	Stoffwechsel
Metabolit	entsteht im Körper des Zielorganismus und wird in die Umwelt exponiert (s. auch Transformationsprodukt).
Nachweisgrenze	(limit of detection), bezeichnet den unteren Wert eines Messverfahrens bis zu dem die Messgröße noch zuverlässig nachgewiesen werden kann. Sie liegt niedriger als die Bestimmungsgrenze.
Persistenz	dauerhaft feststehende, weitgehend immobile und nicht abbaubare Substanzen im Boden und der ungesättigten Zone.
Quartär	geologisches Erdzeitalter, von vor 2,58 Millionen Jahren bis heute.
Rammkernsondierung	technische Variante der Grundwassersondierung zur Erkundung des Bodenaufbaus und zur Entnahme von Boden- und Grundwasserproben aus Lockergesteinen, die in der Geologie, im Bauwesen und bei der Erkundung von Altlasten angewendet wird.
Redoxpotential	Hydrochemischer Parameter, der Auskunft über das Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten von Wässern gibt. Bei allen Oxidations- bzw. Reduktionsvorgängen werden Elektronen aufgenommen bzw. abgegeben. Sauerstoff gehört zu den oxidierenden Stoffen und puffert die negative Wirkung der reduzierenden Stoffe ab.
Reserveantibiotikum	ist ein Antibiotikum das wegen der Gefahr der Resistenzbildung nur unter strengen Auflagen eingesetzt werden darf.

Resistenzbildung	bezeichnet die Eigenschaft von Bakterien o. a. Organismen die Wirkung von antibiotisch wirkenden Substanzen durch Anpassung an extreme Umweltbedingungen abzuschwächen.
Rohwasser	ist ein unbehandeltes Grundwasser, bevor es (z. B. zur Trinkwassergewinnung) gereinigt oder aufbereitet wird.
Saugsondenanlage	zur Gewinnung von Sickerwasserproben, zumeist mit Saugkerzen, in der ungesättigten Zone
Schichtenverzeichnis	Dokumentation der geologischen Aufnahme der Bodenschichten, die bei einer Bohrung im Untergrund (z. B. für Grundwassermessstelle) angetroffen werden.
Sickerwasser	ist unterirdisches Wasser, das sich unter Einwirkung der Schwerkraft abwärts bewegt.
Sorption	ist eine Sammelbezeichnung für Vorgänge, die zu einer Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen führen.
Sulfonamide	Antibiotika-Wirkstoffgruppe (u. a. SMX, SDM und SDZ)
Tetrazykline	häufig im Boden nachgewiesene Antibiotika-Wirkstoffgruppe
Transformationsprodukt	entstehen in der Umwelt bzw. in den Ausscheidungsprodukten der Zielorganismen, z. B. der Gülle (s. auch Metabolit).
Umwidmung	ist für die Behandlung eines Tieres kein Arzneimittel zugelassen (sog. Therapienotstand), dürfen auch Arzneimittel die zur Behandlung anderer Anwendungsgebiete oder Tierarten oder des Menschen zugelassen sind, eingesetzt werden.
Viehbesatzdichte	Maß für die räumliche Dichte des Flächenbesatzes mit Nutztierhaltungen, ausgedrückt in Großvieheinheiten je Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche.
Vorfluter	oberirdische Gewässer, welche ober- und unterirdische Abflüsse aufnehmen.
Wiederfindungsrate	ist ein Kriterium zur Bewertung von analytischen Verfahren oder Messverfahren. Sie ist das Verhältnis eines Analyten, der vor der Probearbeitung zu einer Probe zugefügt wird und der Menge dieses Analyten, die als Messergebnis gefunden wird.
Wirtschaftsdünger	Wirtschaftseigener Dünger, organische Substanzen wie Gülle, Jauche, Mist, Stroh, Futterreste, Rindenmulch, Pflanzenrückstände, Gärreste aus Biogasanlagen.
Zustromgebiet	Teil des unterirdischen Einzugsgebietes einer GWM; hier verwendet für denjenigen Teil, in dem das Grundwasser vom Eintritt in das Gebiet 5 Jahre bis zur Messstelle strömt.

1 Zusammenfassung

1.1 Hintergrund, Ausgangssituation und Zielstellung

Der Verbrauch antibiotisch wirksamer Tierarzneimittel (TAM) in der Landwirtschaft ist aktuell in Deutschland - trotz eines Rückgangs um etwa 27 % von 2011 bis 2014 - mit 1238 Tonnen im Jahr 2014 (BVL¹) immer noch sehr hoch. Der Anteil abgegebener Reserveantibiotika stieg bis 2013 sogar noch an, bei Fluorchinolonen beispielsweise verdoppelte sich die Abgabe. Diese Entwicklung ist wegen möglicher Resistenzbildungen und nicht abschätzbarer ökotoxikologischer Wirkungen auf terrestrische und aquatische Nichtzielorganismen (Ji et al. 2012, Balzer & Schulz 2015, MKULNV 2014²) kritisch zu betrachten.

Die Auswirkungen des Einsatzes von Antibiotika-Einzelwirkstoffen in der Tiermedizin auf Umweltkompartimente sind bisher nicht umfassend untersucht. Bisherige Ergebnisse dokumentieren jedoch für die organischen Wirtschaftsdünger wie Gärreste und Gülle (Sattelberger et al. 2005, Harms 2006, LfL 2006, Ratsak et al. 2013) aber auch für Böden (Kim et al. 2011, Hembrock-Heger et al. 2011, Tauchnitz et al. 2013) und die ungesättigte Zone (Jechalke et al. 2014) häufige Funde von Antibiotika. Auch in Österreich sind Funde von Antibiotika im oberflächennahen Grundwasser bekannt (Umweltbundesamt & AGES 2015, Clara et al. 2010). Der wissenschaftliche Beirat für Agrarpolitik der Bundesregierung hält in seinem Gutachten vom März 2015 (BMEL 2015) die Kontrolle des Grundwassers in Deutschland auf antimikrobielle Substanzen für unverzichtbar.

Der Eintrag von Antibiotika-Wirkstoffen in das Grundwasser in Deutschland wird im Rahmen der Monitoring-Programme der Länder im Zusammenhang mit der Europäischen Grundwasser-Richtlinie (EG 2006) bzw. der deutschen Grundwasser-Verordnung (GrwV 2010) nicht systematisch untersucht, da zu diesen Stoffen bisher keine Normen oder Schwellenwerte vorhanden sind.

2008 wurde erstmals in Nordrhein-Westfalen (NRW) im Rahmen eines Boden- und Grundwasser-Screenings von mit Gülle gedüngten Böden unter worst-case-Bedingungen ein gesicherter Nachweis eines antibiotischen Wirkstoffes im oberflächennahen Grundwasser erbracht und anhand von Wiederholungsmessungen bestätigt (Hembrock-Heger et al. 2011). Darauf aufbauend hat das UBA in einem „Screening“-Programm 2012 und 2013 an 48 Standorten in vier Bundesländern in Nord- und Süddeutschland den möglichen Eintrag systematisch untersucht (Hannappel et al. 2014a). Der Auswahl der Messstellen lag ein sogenanntes „worst case“-Szenario zugrunde: hohe örtliche Viehbesatzdichten mit einem damit verbundenen hohen Wirtschaftsdüngeranfall, ein sandiger Aufbau der Versickerungszone, geringe Flurabstände des Grundwassers mit kurzen Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone und hohe Stickstoffgehalte im Grundwasser. Grundlage für die Auswahl der Antibiotika-Wirkstoffe war eine vorab durchgeführte, weltweite Literaturrecherche zum Einsatz, den Eigenschaften und dem Nachweis der Stoffe im Grundwasser. In dem Projekt wurden an neun der 48 Standorte (19 %) Funde von Sulfonamiden, einer Antibiotika-Wirkstoffgruppe festgestellt, die jedoch zeitlich großen Schwankungen unterworfen waren und in ihrer Mehrheit nur sehr geringe Konzentrationen von wenigen ng/l umfassten (Hannappel et al. 2014a). Zeitgleiche Untersuchungen in Schleswig-Holstein (SH) kamen zu einem ähnlichen Ergebnis, hier betrug der Anteil der Funde messstellenbezogen 20 % (2 von

¹ http://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/05_Tierarzneimittel/2015/2015_07_28_pi_Antibiotikaabgabemenge2014.html?nn=1401276 (02/2016)

² <https://www.foodnetcenter.uni-bonn.de/events/der-fachveranstaltung-keime-und-antibiotika-resistenzen-aus-der-tierhaltung-und-ihre-folgen-fur-die-menschliche-gesundheit> (03/2016)

10). Alle genannten Funde bezogen sich auf nur drei Einzelwirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonamide, alle anderen untersuchten Wirkstoffe (u. a. Tetrazykline) wurden nicht nachgewiesen.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte keine allgemeinproblematische Belastung des Grundwassers in Deutschland, unter besonders ungünstigen Standortbedingungen wurden in Einzelfällen jedoch Stoffe in teilweise sehr hoher Konzentration nachgewiesen. Im Mai 2014 bat schließlich die 53. Amtschefkonferenz der Umweltressorts der Länder den Bund aufgrund der bestehenden Kenntnisdefizite und der Neuartigkeit der Erkenntnisse um Fortführung der Untersuchungen.

In Niedersachsen (NI) wurden 2015 landesweite Sonderuntersuchungen zu Tierarzneimittelwirkstoffen im Grundwasser an ausgewählten Messstellen des Landesüberblicksmessnetzes durchgeführt. Bei 14 der 148 landesweit beprobten Messstellen (9,5 %) wurden im Frühjahr 2015 Sulfonamide gefunden (Germershausen 2015). In viehstarken Regionen traten deutlich mehr Funde auf (20 %). Allerdings gab es auch Funde außerhalb von Gebieten mit hoher regionaler Viehbesatzdichte, die notwendige Identifizierung der Eintragsquellen durch eine lokale Fundaufklärung fand dort bisher nicht statt. Durch aktuelle Untersuchungen eines großen Wasserversorgungsunternehmens (OOWV 2014, OOWV 2015) im Nordwesten von Niedersachsen wurden ergänzend dazu ebenfalls Funde im Grundwasser festgestellt. Die Anteile der Messstellen mit Funden liegen dort etwa gleich hoch (17 %) im Vergleich zu den Untersuchungen des UBA von 2012 und 2013. Die betroffenen Messstellen liegen alle in Wasserschutzgebieten, in denen es allerdings nur Kooperationsvereinbarungen mit der Landwirtschaft zum vorsorgenden Grundwasserschutz zur Senkung der Nitrat- und PSM-, jedoch nicht zur TAM-Belastungen des Rohwassers gibt.

Eine Identifizierung zur Herkunft der Funde wurde bei den genannten Projekten nicht durchgeführt, weil es sich hierbei zunächst nur um Screening-Untersuchungen handelte. Mit den Überblicksuntersuchungen zum Vorkommen von TAM-Rückständen im Grundwasser sollte die potenzielle Relevanz des Themas aus Sicht des vorsorgenden Grund- und Trinkwasserschutzes beurteilt werden. Das Ziel der hier vorliegenden Studie besteht darin, die bisher als Einzelfunde bekannte Nachweise der Wirkstoffe im Grundwasser an elf Standorten durch zeitlich und räumlich intensiviertere Beprobungen zu verifizieren und den Ursachen des Eintrages der Wirkstoffe nachzugehen. Da nicht alle drei nachgewiesenen Wirkstoffe ausschließlich in der Tiermedizin, einer der drei - Sulfamethoxazol - sogar zumeist als Humanarzneimittel (HAM) eingesetzt wird, wurden auch andere Eintragsquellen wie häusliche Kleinkläranlagen in die Untersuchungen einbezogen.

1.2 Projektdurchführung

Insgesamt wurden elf Standorte, zwei in SH, drei in NRW und sechs in NI im Rahmen dieses Projektes untersucht. Zu Beginn erfolgte eine gründliche Recherche bei den Behörden nach potentiellen lokalen Eintragsquellen von Antibiotika im Umfeld der Messstellen, die nicht der Landwirtschaft zugeordnet werden können (z. B. Kleinkläranlagen, Klärschlämme). Von öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen wurden Daten zu aktuellen Funden recherchiert.

Anschließend wurden die Zustromgebiete des Grundwassers zu den Messstellen zuverlässig identifiziert und Kontakt zu den Landwirten, die auf den dort befindlichen Schlägen wirtschaften, über die örtlich zuständigen Landwirtschaftsverbände aufgenommen. Um die nachgewiesenen Konzentrationen im Grundwasser zu erklären, mussten Informationen zu Mengen und Art der dort aufgebrauchten Wirtschaftsdünger in der Vergangenheit recherchiert und flankierend aktuell aufgebrauchte organische Dünger untersucht werden. Dies gelang an fast allen Standorten durch die freiwillige Mitarbeit der Landwirte, die über die Ziele des Projektes umfassend aufgeklärt wurden. Zudem konnten auch die Landwirtschaftsverbände (Bauernverband in SH, Land-

wirtschaftskammern in NI und NRW und Landvolk in NI) für die aktive Mitarbeit gewonnen werden, vor allem die betroffenen Kreislandvolkverbände in Niedersachsen und der Bauernverband in Schleswig-Holstein legten großen Wert auf eine konstruktive Zusammenarbeit.

An zehn der elf Standorte (Ausnahme: ein Standort mit Kluftgestein) wurden im Zustrom der stationären Grundwassermessstellen auf Wegegrundstücken im öffentlichen Besitz mindestens je zwei temporäre Messstellen mittels Rammkernsondierungen im oberflächennahen Grundwasserleiter gebaut. Mit den dort gemessenen Grundwasserständen sowie weiteren Daten wurde das Zustromgebiet zu jeder stationären Messstelle auf Grundlage einer einheitlichen Fließzeit von fünf Jahren ermittelt. Die temporären Messstellen wurden zudem zweimal in Ergänzung zu den stationären Messstellen beprobt und auf Sulfonamide untersucht, um für das Umfeld eine Erweiterung des Kenntnisstandes zu erlangen. Anschließend wurden sie wieder entfernt bzw. in Absprache mit den Behörden für deren weitere Nutzung im Gelände belassen.

Die stationären Grundwassermessstellen der Länder wurden monatlich bzw. vierteljährlich von Oktober 2014 bis September 2015 beprobt und auf Sulfonamide sowie die Haupt- und Nebeninhaltsstoffe des Grundwassers analysiert. Ebenfalls in die Beprobung einbezogen wurden geeignete Messstellen im nahen Umfeld der Standorte mit bisherigen Funden von Sulfonamiden, die im Besitz von Privatpersonen (Hausbrunnen) oder von Wasserversorgungsunternehmen (Vorfeldmessstellen) sind. Es wurde darauf geachtet, dass alle beprobten Messstellen im oberflächennahen Grundwasserleiter ausgebaut sind, um keine Verfälschungen der Analyseergebnisse zu erzeugen. Ebenso musste in jedem Fall die Zustimmung der jeweiligen Eigentümer vorliegen, die auf Wunsch die Ergebnisse auch vorab vertraulich übermittelt bekamen.

Ergänzend wurden an den beiden Standorten mit bereits 2012 und 2013 festgestellten hohen Sulfamethoxazol (SMX)-Konzentrationen im Grundwasser Proben von unmittelbar benachbarten, häuslichen Kleinkläranlagen entnommen und im Labor analysiert. Damit sollte ein möglicher Eintrag aufgrund der verbreiteten Verwendung von SMX in der Humanmedizin und des bekannten Auftretens von SMX im Grundwasser im Zusammenhang mit dem Eintrag von Kommunalabwässern (Heberer et al. 2008, Hein 2011) untersucht werden.

An einem Standort in NI betreibt das Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen (LBEG) als Langzeitprojekt das Niedersächsische Boden-Dauerbeobachtungsprogramm (Höper 2011, Höper 2016). Von dieser Bodendauerbeobachtungsfläche (BDF) wurden Sickerwasserproben einer dort fest installierten Saugsondenanlage entnommen. Dies war mit den Projektpartnern nachträglich vereinbart, da hier die Möglichkeit bestand, Prozessuntersuchungen des Verbleibs der im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen Sulfonamide von der Gülle über den Boden und das Sickerwasser bis zum Grundwasser vorzunehmen. Aufgrund der Witterung im sehr trockenen Frühjahr 2015 und dem Abklingen der Sickerperiode bereits im Spätwinter (März) des Jahres 2015 wurden diese Proben im Nachlauf zur Probenahme im November und Dezember 2015 entnommen und die analysierten Daten in die Projektergebnisse integriert.

Mit den Interessensvertretern der Landwirte wurden zu Beginn wiederholte Gespräche geführt. Ziel war die Zustimmung der Verbände und der betroffenen Landwirte, welche die Flächen im Umfeld der Messstellen bewirtschaften, zu den geplanten Untersuchungen. Dies wurde jeweils erreicht. Mit dem Landvolk in NI wurde dazu eine gemeinsame Vereinbarung mit präzise formulierten Bedingungen als Voraussetzung der Mitwirkung des Landvolks verfasst. Den in den Zustromgebieten der stationären Messstellen wirtschaftenden Landwirten wurde zu Beginn des Projektes zunächst ein Fragebogen mit der Bitte um Auskunft zu den in den vergangenen fünf Jahren im Betrieb eingesetzten Tierarzneimitteln und zu Art und Menge des aufgebrauchten Wirtschaftsdüngers auf den Schlägen im Zustromgebiet übersendet. Den Landwirten wurde strikte

Anonymität hinsichtlich der Veröffentlichung der übermittelten, personen- oder betriebsbezogenen Daten zugesichert. Zugleich wurden sie um Zustimmung zur Möglichkeit einer wiederholten Entnahme von Gülle- und/oder Gärrest-Proben im Frühjahr 2015 gebeten. Dies konnte realisiert werden. Durch die Landwirtschaftskammern NI und NRW sowie ein externes Ingenieurbüro in SH wurde die fachgerechte Beprobung der organischen Wirtschaftsdünger durchgeführt.

Der niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) nahm die bisher als Einzelfunde bekannten Nachweise der Sulfonamide im Grundwasser an den sechs Standorten in Niedersachsen zum Anlass, seinerseits ergänzende Untersuchungen an den betroffenen Standorten durchführen zu lassen und das hier dokumentierte Projekt damit im Rahmen einer Kooperation zu unterstützen. Durch die enge konzeptionelle Verzahnung beider Projekte wurden die Messstellen in räumlich intensiver Form beprobt und zeitlich im Anschluss an die Beprobungen ab September 2015 weiter fortgeführt. In diesem Rahmen konnte auch die Beprobung von Boden, Sickerwasser und Dränauslässen an den sechs niedersächsischen Standorten integriert sowie der Süßstoff Acesulfam-K als Tracer für potentielle Einflüsse von Abwassereinträgen eingeführt werden. Die Fortführung und Erweiterung der Arbeiten in NI (HYDOR 2016) tragen erheblich zur Ursachenaufklärung bei und werden ausdrücklich begrüßt.

Einem projektbegleitenden Arbeitskreis wurde während der Laufzeit des Projektes kontinuierlich die Zwischenergebnisse übermittelt und relevante fachliche Details mit ihm abgestimmt. Zu Beginn des Projektes im Oktober 2014 wurde nach intensiver Diskussion gemeinsam vereinbart, auf eine Entnahme und Analytik von Bodenproben zu verzichten, um das Grundwasser weiterhin im zentralen Fokus zu behalten, obgleich der Boden natürlich ein ebenso schützenswertes und wichtiges Umweltmedium darstellt, wie das Grundwasser. Einträge von TAM und deren Verhalten im Boden sollten daher in weiteren Projekten untersucht werden. Anlässlich einer abschließenden Präsentation der Ergebnisse im April 2016 wurden die Ergebnisse des Projekts einem erweiterten Kreis von Teilnehmern vorgestellt und gemeinsam mit ihm diskutiert.

Projektbegleitend wurden aufgrund des großen Interesses seitens der (Fach-)Öffentlichkeit zu dem Forschungsthema relevante Auszüge der Projektergebnisse vorab in Fachzeitschriften, auf Kolloquien (z. B. im Oktober 2015 auf dem Grundwasser-Workshop des NLWKN) und Kongressen, z. B. im September 2015 in Berlin (Balzer et al. 2015b) teilveröffentlicht. Die einheitliche und umfassende Bewertung aller Daten wurde damit jedoch nicht vorweggenommen. Mit diesem Vorgehen sollte dem in der Öffentlichkeit u. a. durch eine Reihe von Presseartikeln nach Beendigung und Veröffentlichung des Vorläuferprojektes im Frühjahr 2014 entstandenen Eindruck der nicht umfassenden Aufklärung der Ursachen der Funde der Antibiotika im Grundwasser entgegengetreten werden. Auch durch die intensive Kommunikation mit den Verbänden der Landwirtschaft konnte dies erreicht werden.

1.3 Ergebnisse

An den meisten Standorten haben sich die Landwirte durch die Mithilfe der örtlichen Landwirtschaftsverbände und der Landwirtschaftskammern, zur freiwilligen Mitarbeit bereit erklärt, so dass Wirtschaftsdüngerproben entnommen und analysiert werden konnten. Nur an einem der elf Standorte waren die in den Zustromgebieten zu den Messstellen wirtschaftenden Landwirte nicht zur Mitarbeit bereit. Hier wurden daher keine Wirtschaftsdünger zur Verfügung gestellt und die Fragebögen nicht ausgefüllt. An zwei weiteren Standorten waren die meisten der im Zustromgebiet wirtschaftenden Landwirte ebenfalls nicht zur Kooperation bereit, so dass die langjährigen Funde der Antibiotika im Grundwasser hier nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnten. Bei den übrigen acht Standorten mit Funden von Antibiotika hingegen konnte das Projektziel durch die aktive Mitarbeit aller betroffenen Personen und Institutionen erreicht werden.

In den Zustromgebieten der elf Messstellen befinden sich insgesamt - bei einer Variabilität von einem bis hin zu 18 Schlägen - 56 landwirtschaftlich genutzte Schläge, die von 30 Betrieben bewirtschaftet werden. 21 dieser 30 Betriebe (70 %) beantworteten die Fragebögen komplett, so dass hieraus u. a. Daten zur Bewirtschaftung für die Jahre von 2009 bis 2013 vorlagen. In SH wurden die Schläge in diesen Jahren überwiegend als Viehweide genutzt, während in den anderen beiden Ländern Ackerfrüchte angebaut wurden. In NRW war das etwa bei der Hälfte der Schläge Mais, in NI auch Getreide und Ackergras. Insgesamt wurde jeweils ein Drittel aller Schläge für den Maisanbau, ein Drittel als Viehweide und ein Drittel für den Anbau weiterer Früchte (u. a. Kartoffeln) genutzt. Bei den untersuchten Schlägen in SH halten die Betriebe überwiegend Rinder, in NRW Schweine und Rinder. In NI ist die Tierhaltung der im Projekt untersuchten Betriebe an den sechs Standorten mit allen vorkommenden Haupttierarten sehr heterogen, an einem Standort wurden auch Enten gehalten. Bei etwa drei Viertel der Betriebe wurden im Ergebnis der Fragebogenauswertung von 2009 bis 2013 keine Sulfonamide in der Tierhaltung eingesetzt, beim restlichen Viertel etwa zu je gleichen Anteilen Sulfadimidin (SDM) und Sulfadiazin (SDZ) bzw. beide Wirkstoffe. Die Fragebögen enthielten auch detaillierte Angaben zu den eingesetzten Präparaten. Am häufigsten (41 % der Betriebe) wurden die sulfonamidhaltigen Arzneimittel bei Mast Schweinen eingesetzt, gefolgt von Kälbern (25 %) sowie Milchvieh und Sauen (jeweils 17 %).

Im Ergebnis der ortskonkreten Ermittlung der Zustromgebiete durch den Bau temporärer Messstellen, der zeitlich wiederholten Messung der Grundwasserstände und der Berechnung der hydrologischen Dreiecke zeigten sich saisonal zumeist leicht variierende Strömungsrichtungen des Grundwassers. Diese hatten jedoch keine Auswirkungen auf die Auswahl der betroffenen Schläge für die Güllebeprobung. Daher ergibt sich im Hinblick auf die Interpretation der Befunde aus der Analytik der Wirtschaftsdünger im Vergleich mit den Grundwasserproben bei nahezu allen Standorten eine große Sicherheit.

Die Beprobung und Analytik von häuslichem Abwasser aus benachbarten Kleinkläranlagen (KKA) wurde - auch nach Hinweisen der Landwirtschaftsverbände - mit in die Untersuchungen aufgenommen. Sie ergab an einem der Standorte wiederholte Funde sowohl von SMX als auch eines Transformationsproduktes (N-Ac-SMX) davon. Bei einer weiteren KKA zeigte sich durch den Fund des Wirkstoffes Trimethoprim zudem ein weiteres Indiz auf den Eintrag von SMX. Dieser wird in der Humanmedizin sehr häufig in Kombination mit SMX verabreicht. Die für KKA, aufgrund des kurzfristig im Stundenrhythmus wechselnden Zulaufwassers, charakteristisch hohen Schwankungen der Konzentrationen von SMX im Abwasser reichten von nicht nachgewiesen bis hin zu 8000 ng/l in kurzen Zeitabständen (wenige Wochen). An einem zweiten Standort mit langjährigen und hohen Nachweisen von SMX (und Bor) im Grundwasser hingegen wurde in mehreren Abwasserproben der KKA kein SMX nachgewiesen. Auch die vereinzelt zur Verfügung gestellten Proben von organischem Wirtschaftsdünger zu diesem Standort ergaben keine Befunde auf SMX.

Von neun der elf Standorte konnten Proben organischen Wirtschaftsdüngers analysiert werden. Bei sieben dieser neun Standorte wurden in den Proben SDM und SDZ sowie mit hoher Varianz als weiterer Sulfonamid-Wirkstoff Sulfathiazol gefunden. Die aktuell analysierten Konzentrationen der Sulfonamide sind mit denen aus der Literatur der vergangenen Jahre bekannten Gehalten von Antibiotika in organischen Wirtschaftsdüngern (Ratsak et al. 2013) vergleichbar. Der maximale Gehalt lag bei 1350 µg/kg Trockenmasse (TM) SDM in einem Gülle-/Gärrest-Gemisch. Bei den übrigen beiden Standorten erbrachten die Analysen der Wirtschaftsdünger keinen Nachweis, obwohl im Grundwasser kontinuierlich SDM gefunden wurde. Anteilig traten in Gülle-/Gärrest-Gemischen öfter Funde als bei reinen Güllen auf. Bei Schweinegüllen lag der Anteil der Funde höher als bei Rindergüllen. Wegen der niedrigen Anzahl der insgesamt nur 30 Proben kann jedoch nicht von repräsentativen Daten ausgegangen werden.

Die beiden aus einer mittleren Tiefe von einem Meter unter Gelände im Herbst 2015 mit Saugkerzen am Standort der BDF entnommenen Sickerwasserproben enthielten SDM-Konzentrationen von 24 (Oktober) bzw. 4 ng/l (Dezember). Alle anderen Sulfonamide wurden nicht nachgewiesen.

Von den als Tracer für den Eintrag von Human-Abwässern verwendeten Stoffen wurde Koffein in den Proben der KKA fast überall in sehr hohen Konzentrationen (bis zu 400.000 ng/l), Carbamazepin aber zumeist nicht und dann nur in sehr niedrigen Konzentrationen (unter 15 ng/l) gemessen. Hier besteht keine eindeutige Beziehung zu den Messstellen, da Koffein nur bei einer der beiden von Humanarzneimitteln (HAM) beeinflussten Messstellen nachgewiesen wurde, zudem in niedrigen Werten bis maximal 60 ng/l. Dies steht in Übereinstimmung mit dem bekannten, zumeist deutlichen Abbauverhalten von Koffein im oberflächennahen Grundwasser. Carbamazepin hingegen wurde nur sehr sporadisch in den KKA nachgewiesen, während es an einem Standort im Grundwasser, wenn auch in sehr niedrigen Konzentrationen von bis zu 4,6 ng/l, wiederholt gemessen wurde. Dieser Stoff ist ein guter Tracer bei kommunalen Kläranlagen mit einem großen Durchsatz an Einwohnerwerten, bei häuslichen KKA mit wenigen Privatpersonen gilt dies nur eingeschränkt. SDM als ausschließlich in der Tiermedizin verabreichter Wirkstoff wurde in den KKA gar nicht und SDZ nur einmalig nachgewiesen.

Im Ergebnis der über zwölf Monate durchgeführten Probenentnahmen bestätigte sich bei allen elf Messstellen der Landesmessnetze die im Vorläuferprojekt angenommene, landwirtschaftlich bedingte Belastungssituation des Grundwassers. So lagen z. B. die Stickstoffgehalte deutlich und anhaltend oberhalb der in der Anlage 2 der GrwV (2010) aufgeführten Schwellenwerte zur Beurteilung des chemischen Zustandes der Grundwasserkörper von Nitrat (50 mg/l) bzw. Ammonium (0,5 mg/l). Auch die Konzentrationen weiterer Indikatorparameter wie Kalium oder Phosphat liegen bei den Landesmessstellen deutlich über dem jeweiligen geogenen Hintergrund. Bestätigt werden konnte dieser Befund z.T. durch die ebenfalls wiederholt beprobten temporären Grundwassermessstellen. Auch dort belegen die Nährstoffe die Beeinflussung des oberflächennahen Grundwassers, während die Analytik auf die Antibiotika sehr große räumliche Unterschiede erkennen lässt.

Die beiden im Grundwasser analysierten Tracer als Hinweise auf den Einfluss menschlichen Abwassers - Koffein und Carbamazepin - wurden in sehr unterschiedlichen Anteilen an den untersuchten Standorten nachgewiesen. Die maximal ermittelte Konzentration von Koffein lag einmalig bei 60 ng/l, Carbamazepin wurde vor allen an einem Standort in fast allen Grundwasserproben mit im Mittel 3 ng/l nachgewiesen.

Bei den Sulfonamiden zeigten sich an zwei der elf Standorte - je einer in NRW und einer in NI - fast durchgängig hohe Konzentrationen (>100 ng/l) des auch in der Humanmedizin eingesetzten Wirkstoffes SMX im Grundwasser. Der einmalig hohe Spitzenwert der SMX-Konzentration vom August 2013 (950 ng/l) in NI wurde jedoch nicht mehr erreicht. Das Maximum lag im Februar 2015 mit 234 ng/l deutlich niedriger, auch Konzentrationen unter 100 ng/l traten zwischenzeitlich auf. Diese Schwankungen dokumentieren damit die große Variabilität der inzwischen seit drei Jahren an diesem Standort beobachteten SMX-Belastung des Grundwassers. Zusätzlich wurde hier auch SDM in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Am zweiten Standort mit hohen SMX-Werten liegen die Konzentrationen zwischen 150 ng/l und 300 ng/l etwas konstanter. Zusätzlich wurde dort auch Carbamazepin in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Außerdem sind auch die Bor-Gehalte - als typischer Tracer für Abwassereinfluss - deutlich erhöht. Auch hier wurde zusätzlich SDM im Grundwasser in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen.

Bei acht weiteren Standorten wurden wiederholt niedrige Konzentrationen der beiden Wirkstoffen SDZ und SDM deutlich unterhalb von 100 ng/l nachgewiesen. Die Werte lagen hier fast immer zwischen 10 und 20 ng/l. Bei SDM traten häufiger Funde als bei SDZ auf. Die maximal ermittelte

Konzentration von SDM betrug 69 ng/l und befindet sich damit im Bereich der höchsten in der Literatur dokumentierten gemessenen Konzentration dieses Wirkstoffes im Grundwasser (84 ng/l in Spanien, Qian Sui et al. 2015). Von SDZ wurde wiederholt an mehreren Standorten auch ein Transformationsprodukt (4-OH-SDZ) im Grundwasser nachgewiesen. Die Konzentrationen von 4-OH-SDZ reichten in NI bis 64 ng/l und in NRW bis 90 ng/l.

Bei einem weiteren Standort in NI lagen bereits 2012 und 2013 sehr niedrige Funde der beiden Wirkstoffe SDM und SDZ von 5 bzw. 10 ng/l vor. Das bestätigte sich auch 2014 und 2015 und im Ergebnis der landesweiten Screening-Untersuchungen des NLWKN (Germershausen 2015). Die Zu-
stromrichtung des Grundwassers ist hier aufgrund sehr niedriger hydraulischer Gradienten erheblichen Schwankungen unterworfen, so dass diese Funde bisher nicht zweifelsfrei einer Eintragsquelle zugeordnet werden konnten.

1.4 Interpretation der Ergebnisse

Bei acht der elf Standorte konnte durch die aktive Mitarbeit der Landwirte ein zuverlässiger Informationsstand zur Bewirtschaftung der vergangenen Jahre anhand der Auswertung der Antworten der übermittelten Fragebögen erreicht werden. Grundsätzlich ist beim Vergleich der Konzentrationen in den aktuell entnommenen, aber in der Vergangenheit neugebildeten Grundwasserproben mit den aktuell verbrachten Proben der Wirtschaftsdünger ein zeitlicher Verzug zu beachten. Durch diese Verzögerung ist eine direkte Zuordnung der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen in den Wirtschaftsdüngern zu den Ergebnissen der Grundwasser-Analysen nicht möglich. Die zeitliche Lücke konnte jedoch durch die Auswertung der Fragebögen zur Betriebspraxis der vergangenen Jahre geschlossen werden. Zudem wurde von den Landwirten angegeben, dass aufgrund der zumeist über Jahre stabilen Tierbestände Variationen in den Medikamentengaben zwischen den einzelnen Jahren zwar auftreten, aber nicht allzu deutlich ausgeprägt sind.

Die stoffbezogene Gegenüberstellung und Interpretation der Eintragspfade und Funde ergibt überwiegend ein kohärentes Bild, vom Einsatz im Betrieb und/oder dem Nachweis im Dünger sowie dem Nachweis im Grundwasser. Bei SDZ konnte an allen sieben auswertbaren und bei SDM an vier von sieben Standorten der Eintragspfad nachvollzogen werden. In mehreren Fällen wurden die Stoffe im Grundwasser, aber nicht in der Gülle gefunden und den vorliegenden Angaben zufolge weder in den vergangenen Jahren im Betrieb eingesetzt noch durch Güllezukäufe in den Betrieb importiert. Möglicherweise entstehen diese Diskrepanzen bei den niedrigen im Grundwasser nachgewiesenen Konzentrationen durch bestehende Vorbelastungen oder dem Zustrom aus größerer Entfernung und sind somit als diffuse Belastung einzustufen.

Die Funde von SDZ und 4-OH-SDZ bestätigen die Vermutung, dass beide Verbindungen nach Applikation belasteter Gülle an Bodenpartikel gebunden vorliegen, über längere Zeiträume dort verbleiben, aber auch in geringen Mengen in das Grundwasser ausgewaschen werden können.

An einem der beiden Standorte mit inzwischen langjährigen Funden von SMX im Grundwasser konnte durch die wiederholte Beprobung von zwei KKA mit Ableitung des häuslichen Abwassers in das Grundwasser im unmittelbaren Zustrom zu der Messstelle der kausale Zusammenhang des Eintrages von SMX in z. T. sehr hohen Konzentrationen erbracht werden. Recherchen ergaben, dass die KKA Abwasser in das Grundwasser ableiten, im unmittelbaren Zustrom zur Grundwasser-messstelle liegen und dadurch bedingt nur sehr kurze Verweilzeiten von wenigen Wochen bis Monaten im Untergrund aufweisen. Auch anhand einer numerischen Simulation des Eintrages von HAM über das Abwasser und den Boden in das oberflächennahe Grundwasser zeigte sich, dass die in der Humanmedizin eingesetzten Stoffe in annähernd vergleichbaren Größenordnungen der Konzentrationen im Grundwasser auftreten können, in denen sie dort bei den benachbarten

Messstellen gemessen wurden. Am zweiten Standort dagegen wurde SMX in das Grundwasser vermutlich durch eine frühere Leckage im häuslichen Abwassersystem eingetragen. Hierauf lässt die Tatsache schließen, dass das Grundwasser auch mit dem Abwasser-Indikator Bor belastet ist, dessen Konzentrationen in der Vergangenheit deutlich höher waren. Die deutlich über dem geogenen Hintergrund liegenden Bor-Werte korrelieren dabei mit den SMX-Konzentrationen über viele Jahre auf hohem Niveau. Klarheit hierzu können nur zukünftige Messungen in der Messstelle bei einem abnehmenden Trend der Konzentrationen von SMX und Bor ergeben, der sich in den letzten zehn Jahren bereits andeutet.

Bei den im Grundwasser kontinuierlich und langjährig nachgewiesenen Funden des Antibiotika-Wirkstoffs SDM kann von einem landwirtschaftlich bedingten Eintrag organischen Wirtschaftsdüngers ausgegangen werden. Der Stoff wird seit 2003, also seit 13 Jahren nur noch in der Tiermedizin eingesetzt und eignet sich somit sehr gut als Indikatorsubstanz für den landwirtschaftlichen Einfluss. Das gleichzeitige Auffinden von SDM und SMX legt hingegen die Vermutung nahe, dass eine doppelte Belastung des Grundwassers aus zwei unterschiedlichen Eintragsquellen - organische Wirtschaftsdünger und Abwasser aus häuslichen Kleinkläranlagen - vorliegt.

1.5 Empfehlungen

Das methodische Vorgehen zur Ursachenforschung und lokalen Fundaufklärung unter Einbeziehung der Landwirte vor Ort hat sich bewährt und sollte auch bei weiteren Funden von Antibiotika im Grundwasser mit primär landwirtschaftlichen Quellen durchgeführt werden. Dadurch soll eine Belastung des Grundwassers und eine mögliche Akkumulierung von Stoffdepots erkannt werden. Nach Identifizierung der Eintragsquellen, die auch der humanmedizinischen Anwendung und der Verbringung des Abwassers über häusliche KKA im ländlichen Raum entstammen können, sollte mit allen Verursachern inkl. der zuständigen Aufsichtsbehörden der Land- und Wasserwirtschaft und den Zulassungsbehörden nach Möglichkeiten der Minimierung des Eintrages gesucht werden.

Notwendig sind umweltkompartimentübergreifende Bewertungen der kompletten Abfolge des Weges der Antibiotika vom Einsatz im Betrieb bis zum Fund im Grundwasser. Wichtig ist die belebte Bodenzone, da dort die entscheidenden Akkumulations- und Abbauprozesse der antibiotischen Wirkstoffe stattfinden. Vorbild für eine solche Systembetrachtung könnten die niedersächsischen BDF sein, da dort günstige Voraussetzungen aufgrund der gründlichen Standortaufnahme und des Vorhandenseins langjähriger Datenreihen zum Boden und zum Sickerwasser bestehen. An einem dieser Standorte in einer viehstarken Region traten bereits erhöhte Sulfonamid-Konzentrationen auf, die weiterhin beobachtet werden sollten. Wie vom BMEL (2015) gefordert, ist die Kontrolle des Grundwassers in Deutschland auf Antibiotika angesichts der Messergebnisse unverzichtbar. In den Regionen mit hoher Viehbesatzdichte sollte eine länderübergreifende Harmonisierung (z. B. innerhalb der LAWA in Abstimmung mit dem UBA) zu den Kriterien der Messstellen- und Parameterauswahl stattfinden, um die Interpretation vergleichend zu ermöglichen.

Ergänzt werden sollte dies um die integrale Beprobung und Analytik aller Umweltkompartimente, also Boden und Sickerwasser, Drainagen und Vorfluter um die Eintrags- und Transportpfade der Stoffe nachvollziehen zu können. Ein Grenz- bzw. Schwellenwert für Arzneimittel im Grundwasser wird aus Vorsorgegründen für sinnvoll erachtet. Dieser sollte sich am Schwellenwert für Pflanzenschutzmittel und Biozide orientieren und bei 0,1 µg/l liegen. Das böte eine klare Rechtsgrundlage für den Schutz des Grundwassers (Zulassung / Maßnahmen). Unterhalb des Schwellenwertes würde das Immissionsschutzrechtliche Minimierungsgebot (Vorsorgeprinzip) gelten, was bedeutet, dass ein Monitoring zur Beobachtung der weiteren Entwicklung der Belastung in der Umwelt eingerichtet sowie längerfristig wirkende Strategien zur Minderung der Belastung entwickelt werden müssten.

2 Extended summary

2.1 Background and aims

In Germany, the consumption of antibiotic veterinary medicine products (Tierarzneimittel, TAM) remains with 1238 metric ton in 2014 (BVL¹) on a very high level at agriculture. However, between 2011 and 2014, the use of antibiotics shrunk by 27%. Up to 2013 the proportional administration of reserve antibiotics was increasing, e.g. the delivery of fluoroquinolones was doubled. The trend has to be considered critically with regards to the development of resistance and unknown eco-toxicological effects on terrestrial and aquatic non-target organisms (Ji et al. 2012, Balzer & Schulz 2015, MKULNV 2014²).

The effects of the veterinary antibiotics entering the environment have so far not been fully investigated. Recent detections of antibiotics in fermentation residues and slurry (Sattelberger et al. 2005, Harms 2006, LfL 2006, Ratsak et al. 2013) in soil (Kim et al. 2011, Hembrock-Heger et al. 2011, Tauchnitz et al. 2013) respectively in the unsaturated zone ((Jechalke et al. 2014). Also in Austria, antibiotics have been found in near-surface groundwater (Clara et al. 2010). The German Scientific Advisory Board classifies the control of groundwater on antibacterial substances as crucial (BMEL 2015).

Since there are no existing standards or thresholds on antibiotic residues in groundwater, the input of these substances into near-surface groundwater was not studied systematically within the monitoring programme of the EC Groundwater Directive (2006/118/EC) and the German Groundwater Directive (GrwV 2010).

In 2008 for the first time a reliable evidence of an antibiotic residue in the near-surface groundwater has been detected in line of a soil and groundwater screening in North Rhine-Westphalia (Nordrhein-Westfalen, NRW). A second analysis confirmed this result (Hembrock-Heger et al. 2011). The first systematic approach followed in 2012 and 2013 within a screening program (Hannappel et al. 2014a). At 48 locations in 4 federal states in Germany, the potential input of substances was determined. Observation wells based on a so-called "worst case" scenario were selected: high local livestock density associated with high amount of organic fertilizer, a sandy composition of the infiltration zone, low groundwater levels with short residence time of seepage water in the unsaturated zone as well as high nitrogen contents in the groundwater. Based on a world-wide literature study, the antibiotic substances have been selected with regards to usage, physicochemical characteristics and detection to the groundwater. Within this project at 9 of 48 locations (19 %) sulfonamide residues could be detected. They were highly variable in terms of time and mostly in very low concentrations of a few ng/l (Hannappel et al. 2014). Research in Schleswig-Holstein (SH) came to a similar conclusion with 2 positive detections at 10 observation wells (20 %). All results refer to only three single substances all of the group of sulfonamides. Other antibiotic substances (among others tetracycline) could not be detected in the groundwater investigated. The evaluation of the results does not represent a general problematic contamination of the groundwater. In individual cases under very adverse conditions higher concentration of a substance was measured. In May 2014 the 53rd conference headed by the environmental federal state departments (Amtschefkonferenz der Umweltressorts der Länder) asked the federal government to continue the investigation due to the lack of knowledge and the novelty of the issue.

In 2015 a state wide screening of antibiotics in groundwater in selected observation wells in Lower Saxony (NI) was performed. Sulfonamides were found in 14 of 148 locations (9,5 %) in spring 2015 (Germershausen 2015). The findings were significantly increased in areas with high livestock density (about 20 %). Indeed there were also positive detections in areas outside high

local livestock density, with no identification of the source of contamination yet. The main water supplier verified the content of medical substances in groundwater in 2014 and 2015 (OOWV 2014 and 2015). The percentage of the observation wells with positive results (17 %) was comparable to the UBA study in 2012 und 2013. The observation wells are located in water protection areas with a groundwater protection scheme. However, this relates to decrease the nitrate and pesticide values in groundwater, not antibiotics.

The origins of the findings were not identified at the previous projects because of their screening purposes. The intention was to get an overview about the occurrence of sulfonamides in groundwater and their potential relevance for ground- and drinking water protection scheme.

The main aim of the present study was, to examine the findings of antibiotic residues in groundwater, known as single spots, at eleven locations. A sampling with a high temporal and spatial resolution was initiated to identify the source and fate of the substances. However, not all of the three verified sulfonamides are used in veterinary medicine. Sulfamethoxazole (SMX) is used mostly in human medicine. Thus, other input sources, like wastewater treatment facilities, were analysed as well.

2.2 Methods

Altogether sampling sites at eleven locations, two in SH, three in NRW and six in Niedersachsen (NI) were investigated. At the beginning a comprehensive data analyses was performed. Aim was to identify the local and potential non-agricultural sources of antibiotics surrounding the observation wells, i.e. domestic waste water treatment facilities or sewage sludge. To identify former appearance of antibiotic substances, water quality data of communal water suppliers in the recent past were analysed.

The groundwater influx direction of each observation well has been identified. With the help of the local agriculture associations, contact has been made to the farmers, cultivating on the sampling sites of interest. Information about the quantities and content of organic fertiliser used in the past was inquired in order to correlate the data with the content and concentration on antibiotics measured in groundwater. At almost all locations, farmers' voluntarily provided these information and were co-operating at this project. Farmers Associations have been actively involved at this project and farmers were extensively informed about the aim of the study in advance.

At ten of the eleven locations, one site is located in a region of fissured rocks, a minimum of two temporary observation wells per existing groundwater measuring point have been built in October 2014. The percussion core drillings were performed on public alleys. Aim was to identify the influx area of the near-surface groundwater of the stationary observation wells. With the information gained (e.g. groundwater level) the groundwater influx area and the flow regime was investigated to identify the five-year-travel-time at each observation well. Additionally, at the temporary wells, two samples have been taken to analyse the sulfonamide residues and to gain more information about the surrounding of the stationary observation points. Finally, the temporary wells were removed or, as agreed with the local authorities, left in place for further usage.

At the state-owned observation wells, groundwater samples have been taken on a monthly or quarterly basis between October 2014 and September 2015. These samples were analysed on sulfonamide residues, as well as main and accessory solutes. Suitable samples of domestic wells or wells of water suppliers (groundwater monitoring sites) close to the observation points are also included. For comparison of samples analysed it was ensured, that all sampling was performed at the near-surface groundwater. All actions were made in agreement with the owner, with the option of early and confidential communication of the water quality results.

Supplementary, at two locations with high concentrations in sulfamethoxazole (SMX) in 2012 and 2013, waste water samples were taken at the domestic water treatment facilities in the neighbouring area of the observation wells. The samples were analysed on sulfonamides at the laboratory, and examined to understand the possible fate of sulfamethoxazole, used mainly in human medicine and entering the aquatic environment via municipal waste water (Heberer et al. 2008, Hein 2011).

The State Authority for Mining, Energy and Geology (Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen, LBEG) is running permanent soil observation programs (Höper 2011, Höper 2016). One of the soil observation areas (Bodendauerbeobachtungsfläche, BDF) is located near an observation well. Here seepage samples have been taken at a fixed suction probe in autumn 2015. Due to the investigation of the BDF it was possible to study the fate of the 29ulphonamide residues, found in near-surface groundwater, and to understand the pathways from slurry to soil and seepage water to groundwater. In spring 2015 the weather conditions were unusual dry and the period of seepage was subsiding at late winter (March) 2015. Thus, the samples were taken in November and December 2015 and integrated in project results.

Negotiations with the stakeholders of the farmers have been held at the beginning of the project. The aim was an agreement with associations and affected farmers, who are cultivating the surrounding areas of the observation wells. This could be reached for all sampling sites concerned. With some stakeholders (e.g. Landvolk NI) an agreement with precise conditions of the co-operation was arranged. A questionnaire was handed out to farmers, working on the influx areas of the groundwater observation wells. This required information of the used veterinary medicine products as well as kind and quantity of applied farmyard manure at the influx areas in the recent past. The gained data were anonymised and handled strictly confidential. It was also agreed, that further samples of manure and/or fermentation residues would be taken in spring 2015. The sampling of the organic fertilisers was professionally performed by the responsible Chambers of Agriculture (Landwirtschaftskammern in NI and NRW) and an extern engineering office (SH).

The Lower Saxony Water Management, Coastal Defence and Nature Conservation Agency (NLWKN), took the opportunity of the project, to initiate further own studies for its', known until then, single spot findings of substances of the sulfonamide group in groundwater at six locations in Lower Saxony (NI). The project runs until November 2016. The studies have a conceptual linkage, the same observation wells have been sampled with the same temporal and spatial range. At the NLWKN also soil, seepage and soil drainage water samples were taken at these six locations. As tracer for human impact, the sweetener acesulfame K was considered. The investigations in NI (HYDOR 2016) are very important to clarify the reasons of the observed contamination.

During the course of the project, interim results were continuously reported to the working group of the project and relevant technical details were coordinated. At the beginning of the project in October 2014, after intense discussions, it was mutually agreed to exclude the sampling and analysis of soil, the focus was concentrated on groundwater. However, soil is also a very important environmental compartment. In further investigation, contamination of soils by pharmaceuticals should also be observed. At the final presentation of the project in April 2016, the results of the study were presented to an extended circle of participants.

During the course of the project, relevant parts of the results have been published in scientific journals, on colloquiums (Groundwater workshop NLWKN) and congresses, i.e. Berlin September 2015 (Balzer et al. 2015b), partly published. However, consistent and complete interpretation of the data was ensured at the end of the project. At the end of the former project of UBA and its

publication in spring 2014, the impression in media occurred, that the sources of antibiotic substances in groundwater were not fully understood. To successfully deliberate this impression this time, it was focused on early communication to the professional public and agricultural associations.

2.3 Results

With assistance of the local agricultural associations and the Chamber of Agriculture, there was a high voluntary co-operation of farmers, who provided samples of slurry and digestates for analyses, at most of the locations.

Within the groundwater-influx areas of the observation wells, only at one of eleven locations, the cultivating farmer was not co-operating. Thus, at this location no information from questionnaires or manure samples were available. At two further locations in NRW, most of the farmers cultivating the influx area of the observation well were not co-operating. At these observation wells, the repeated findings of antibiotics detected in groundwater could not be clarified. However, the central target of the project was achieved with an active and complete co-operation of all relevant persons and institutions at the other eight locations with positive findings on antibiotic substances in groundwater.

The influx areas of the eleven observation wells are located on 56 agricultural parcels and cultivated by 30 farm businesses, with up to 18 parcels lying at the influx to one groundwater observation well. 21 farms (70 %) were completely answering the questionnaires. This built the data information base for the years 2009 to 2013. In SH, the parcels were used mainly as pastures. In NI and NRW the main use was growing arable crops. In NRW half of the parcels were used for corn, in NI additionally cereals and grass are grown. In total, one third of the parcels is used for growing corn, one third as pasture and one third for cultivation of other arable crops (for example potatoes). For the farms in SH cattle is the main type of livestock breeding, in NRW pig farming and cattle. At the six locations investigated in NI the husbandry is heterogenic, with all main types of breeding animals, at one location ducks are produced. At three quarters of the farms, no sulfonamides were used at factory farming between 2009 and 2013. At 25 % sulfamethazine and sulfadiazine were used with the same quantity or in combination. The questionnaires contained detailed information about the used medicines. Most commonly (41 % of farms) medicine with sulfonamides was used at porkers, followed by calves (25 %) and dairy cattle and sows (17 % each).

The precise locations of the influx areas were determined with the construction of temporary observation wells, repeated measurements of water tables and calculation of the hydrological triangle. They often showed slightly seasonal varying directions of groundwater flow. However, they had no effects on the selection of parcels for the sampling of manure. Thus, strong correlation between samples of farmyard and groundwater samples can be guaranteed.

The sampling and chemical analysis of sewage from surrounding domestic small waste water treatment works (Kleinkläranlage, KKA) showed at one location in NI recurrent findings of SMX and his transformation product (N-Ac-SMX). Another KKA presented the active substance trimethoprim, which is widely used in human medicine in combination with SMX. As characteristic for a domestic sewage system, the SMX concentrations are variable on an hourly basis. It shows concentrations from below detection limit up to 8000 ng/l in short time scale (a few weeks). At a second location with proven long term high concentrations of SMX (as well as boron) in groundwater (NRW), no SMX was detected in several samples of sewage. Additionally, a samples of farmyard manure provided by co-operating farmers at this area showed no SMX content.

At nine of the eleven locations samples of farmyard manure were provided and analysed. At seven of these, the samples showed the active substances sulfamethazine (SDM), sulfadiazine (SDZ) and additionally sulfathiazole. The results showed a high variation of concentrations between the samples and the locations. The analysed concentrations of sulfonamides at this project corresponds with the known content of antibiotic substances of farmyard manure from literature (Ratsak et al. 2013). The maximal content of 1350 µg/kg dry matter of SDM was measured at a mixture of slurry and digestate. At two locations, the analyses of manure showed no results although the groundwater confirms a content on SDM for many years. The findings in slurry-digestate-mixtures were higher than in pure slurry. The content of the sulfonamides in the manure of porkers was higher than in cattle. However, the data are not representative, as the database is only 30 samples.

Two samplings of seepage water at a depth of 1 m below surface using a suction probe at the soil observation area were performed in autumn 2015. A concentration of 24 ng/l (October 2015) and 4 ng/l (December 2015) SDM could be verified, other substances of the sulfonamide group could not be determined.

As tracer for human input of waste water into groundwater, caffeine was chosen. It was found in almost all KKA in high concentrations up to 400.000 ng/l. The anti-epileptic medicine carbamazepine was proven at very few samples and in low concentrations (up to 15 ng/l). It is understood that there is no clear relationship between the concentrations at the observation wells, influenced by human medicine, as caffeine was found in low concentrations of up to 60 ng/l in only one well. This corresponds with the known and comprehensive degradation behaviour of the substance caffeine at near-surface groundwater. Carbamazepine could be verified only sporadically at KKA, but at one location, it was repetitively found in groundwater in low concentrations up to 4.6 ng/l. Carbamazepine is a good tracer at municipal waste water treatment plants, which have a high number of connected inhabitants, but not at domestic waste water plants with few private persons and a high variability of medicine taken. SDM is exclusively administered as veterinary medicine and was not found in KKA. The agent SDZ was detected once in KKA.

Between October 2014 and September 2015, the samples taken at all eleven groundwater observation wells verified the results of the previous project from 2012 to 2013. The nitrogen content of the groundwater was mostly significantly above the threshold of the groundwater directive. This limits nitrate to 50 mg/l and ammonium to 0.5 mg/l. The concentrations of further indicator-parameter as potassium or phosphate are clearly higher than the natural background. This result could be proven with the repetitively samples taken at the temporary groundwater wells. The nutrients clearly indicate an influence of agricultural production of the near-surface groundwater. The results of antibiotic substances show a wide spatial range of heterogeneities.

The both tracer for the influence of wastewater - caffeine and carbamazepine - were found in very difficult proportions at the eleven observation wells. The maximum concentration of caffeine was uniquely at 60 ng/l. At one location carbamazepine was found regularly in groundwater on average 3 ng/l.

At two locations, one in NRW and one in NI, almost continuously high concentrations (> 100 ng/l) of the active substance SMX, also used in human medicine, were measured in groundwater. In August 2013, a maximum of 950 ng/l was measured at the sampling site in NI. The maximum concentration 2014/15 occurred in February 2015 with 234 ng/l. However, also concentrations below 100 ng/l have been measured. This documents a high variance of substance concentration in groundwater at this location within almost three years. SDM was constantly found in low concentrations.

At the second location with a high SMX load (NRW), the concentrations are more constant between 150 ng/l to 300 ng/l. In addition, carbamazepine has been determined in low concentrations and boron, also a tracer for the influence of wastewater, was significantly increased. SDM was found in low concentrations in the groundwater as well.

At further eight locations without detection of SMX, repetitively low concentrations on SDZ and SDM, clearly below 100 ng/l were proven. The values were almost between 10 and 20 ng/l. SDM was verified more often than SDZ. The maximum concentration of SDM was 69 ng/l and ranks amongst the highest documented concentrations in groundwater in literature (cf. 84 ng/l in Spain, Qian Sui et al. 2015). A transformation product of SDZ was repetitively found in groundwater on several locations. The concentrations of 4-hydroxy sulfadiazine (4-OH-SDZ) reached a peak of 64 ng/l in NI. In NRW a maximum of 90 ng/l was identified.

At a further location in NI, in 2012 and 2013 very low concentrations of SDM (5 ng/l) and SDZ (10 ng/l) were measured. This was also proved in 2014 and 2015 at the state-wide screening of NLWKN (Germershausen 2015). The influx direction of the groundwater is very variable, causing from a low hydraulic gradient, so the marginal finding could not be associate to a single source.

2.4 Interpretation

For eight of the eleven locations, a reliable database with information on cultivation of the last years, could be built. This could be reached with the active assistance of the farmers at the parcels of the influx areas, who were providing information through a questionnaire. Generally, the groundwater samples taken at the projects represent substance input of organic fertilisers in the past and do not correspond to the samples of farmyard manure taken at the same time within the project. Due to this time lag, a direct assignment between the concentrations in manure and in groundwater is not possible. To close this time gap, the questionnaires have been evaluated to gain more information about the operational practise of the last years. The farmers declared a mostly stable stock of animal husbandry with some small variations in veterinary medicines administered.

The substance based comparison and interpretation of the input pathways and the findings of the study are drawing mainly a coherent picture with usage at farmers, proof in fertiliser and verification in groundwater. For SDZ at all evaluable locations and for SDM at four of seven locations an uninterrupted input pathway could be detected. In some cases, the substance was found in groundwater, but not at manure and, based on the available data of the farmers, was not used within the last years. It is assumed, that this could be an effect of low concentrations in groundwater caused by existing environmental burdens or an influx from greater distance. Thus, the low concentrations could be classified as diffuse load.

The findings of SDZ and 4-OH-SDZ confirm the assumption, that both substances are bound onto soil particles after application of manure containing the antibiotic residues. They remain there for a longer period but also leak out into groundwater in small quantities.

At one of the two locations with a long term background of SMX in groundwater, the source could be identified from repetitively tested KKA. The KKA are located at the immediate influx of the observation well and is emitting its water into the groundwater. The small distance between the input source and the observation well is causing a short redemption time of a few weeks to months. A numeric simulation of human medicine intake over pathways of waste water, soil and the unsaturated zone to the near-surface groundwater showed concentrations of the substances, used in human medicine, in comparable dimensions to the concentrations found in groundwater at the nearby observation wells.

At the second location the input of SMX was probably caused due to a former leakage at a domestic waste water system. As indicator of waste water, the concentration of the element boron was measured. This was higher than in previous investigations of LANUV NRW. The boron concentration above the known geogenic background is correlating with the sulfamethoxazole concentrations, which are on a high level in the past years. To clarify the input, further studies should show the decrease of SMX and boron at the observation well, as indicated within the last ten years.

It is assumed that the antibiotic substance SDM, founding continuous and long-standing in groundwater, was the result of agricultural application of manure. Since 14 years it will be used exclusively in veterinary medicine and qualify it as tracer for agricultural influence. The identification of SDM and SMX at the same groundwater sample shows a possible exposure of two different input sources, farmyard manure and water emitted from domestic waste water treatment plants.

2.5 Recommendations

The methodical approach, to actively involve the local farmers at the investigation, was very successful. With their help, most of the input sources of antibiotic substances into groundwater could be verified on a local level. It is an advisable model for future investigations on primary agricultural substance input, to detect continuous intake and an accumulation within the underground. At rural areas, it is important to identify the origins of the substances, which may be also used in human medicine and could be transferred with the waste water. The aim should be, that all causer and the local authorities for agriculture and water management as well as the regulatory authorities would minimise the substance input into the groundwater.

Necessary is the evaluation of all environmental compartments and the complete process of the substance input, from the application in farm to the detection in groundwater. The biotic soil zone is important since here accumulation and degradation processes take place. A suitable model for such investigations could be the BDF in NI. It offers favourable conditions because of a thorough site survey and long-time-data of soil and seepage water. The increased sulfonamide concentrations found here, should furthermore be monitored.

Monitoring of antibiotics in groundwater in Germany is necessary as shown by the results and demanded by BMEL (2015). Regions with high livestock densities should coordinate and standardize their criterions to choose observation wells and parameter transnational (for example within LAWA in coordination with UBA).

It seems necessary to implement further groundwater monitoring programmes on antibiotic substances across the borders of the federal states. Additionally, other environmental compartments like soil and seepage water should be integrated to holistically understand the substance input and its fate.

A German threshold value for antibiotics in groundwater as precautionary principle is considered useful. It should be based on the threshold value for plant protection and biocides of 0,1 µg/l. This would provide a clear legal basis for the protection of groundwater (approval / measures). The legal immission protection minimization (precautionary principle) would apply below the threshold. Thus, a monitoring of the environmental development of the pollution level ought to be installed and sustainable strategies in order to reduce the pollution ought to be developed.

3 Veranlassung und Zielstellung

In der Tierhaltung wurden 2014 1238 Tonnen Antibiotika an Veterinäre abgegeben. Der hohe Einsatz von Antibiotika, sowohl in der Tier- als auch in der Humanmedizin, ist vor dem Hintergrund nicht auszuschließender Resistenzbildungen (Ungemach 1999, Mackie et al. 2006, van Rennings et al. 2013³, Gullberg et al. 2011, Kreuzig et al. 2014, Wallmann et al. 2015, Balzer & Schulz 2015, DBU 2015) und nicht abschätzbarer ökotoxikologischer Wirkungen auf Nichtzielorganismen terrestrischer und aquatischer Umweltkompartimente kritisch zu werten (Focke 2010, Ebert et al. 2014⁴, Straub 2015, Baresel et al. 2015). Die Abgabemengen in Deutschland sind nach Angabe des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) in den vergangenen vier Jahren um 27 % von 1706 Tonnen (2011) auf 1238 Tonnen (2014) zurückgegangen (s. Tabelle 1). Gleichzeitig stieg jedoch der Verbrauch der von der WHO als Wirkstoffe mit besonderer Bedeutung für die Therapie beim Menschen („critically important antimicrobials“) eingestuften Antibiotikaklassen wie Fluorchinolone und Cephalosporine der 3. und 4. Generation. Die Abgabemenge von Fluorchinolonen erhöhte sich gegenüber dem Jahr 2011 um mehr als vier Tonnen bzw. 50 % (BVL 2014). Bereits vor der erstmaligen Veröffentlichung der Abgabemengen von Antibiotika durch das BVL zeigten Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen (NRW) und Niedersachsen (NI) den intensiven Einsatz von Antibiotika in der Masttierhaltung. Bei Puten wurden in NRW im Jahr 2013 in fast 93 % aller Durchgänge Antibiotika verabreicht (LANUV 2014).

Am 13.5.2015 beschloss das Bundeskabinett die Deutsche Antibiotika-Resistenzstrategie „DART“ 2020. Erklärtes Ziel ist es, Antibiotika-Resistenzen in der Human- und Tiermedizin einzudämmen. Die DART 2020 ist darauf ausgerichtet, die Entstehung und Ausbreitung von Antibiotika-Resistenzen durch verschiedene, parallel in der Human- und Veterinärmedizin anzusetzende Maßnahmen, zu verhindern. Außerdem soll die Strategie dazu beitragen, die Forschung und Entwicklung neuer Antibiotika, alternativer Therapiemethoden und schnellerer Testverfahren zu verstärken. Die DART ist eine gemeinsame Strategie des BMG, des BMEL und des BMBF⁵. Auch in der Schweiz wird aktuell eine vergleichbare Strategie verfolgt (StAR“: Strategie Antibiotikaresistenzen). Ziel ist dort eine Gesamtstrategie und darauf abgestimmte Vorgehensweisen in den einzelnen Bereichen Mensch, Tier, Landwirtschaft und Umwelt. Bei der Erarbeitung der Strategie sollen die betroffenen Branchen und Bereiche einbezogen und die relevanten Handlungsfelder, strategischen Zielsetzungen und Schlüsselmaßnahmen gemeinsam definiert werden. Als oberstes Ziel ist die Wirksamkeit der Antibiotika zur Erhaltung der menschlichen und tierischen Gesundheit langfristig sicherzustellen. Weiter sollen die Auswirkungen des Antibiotikaeinsatzes auf die Umwelt und dessen Rolle in der Weiterverbreitung antibiotikaresistenter Bakterien untersucht werden.

Substanzspezifisch werden bis zu 90 % der verabreichten Medikamente von den Tieren verändert (metabolisiert) oder unverändert wieder ausgeschieden (Kim et al. 2011). Mit dem Wirtschaftsdünger werden sie auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht. Generell verhalten sich die unterschiedlichen Gruppen der Tierarzneimittel in den Umweltmedien sehr spezifisch (Qian Sui et al. 2015): Tetrazykline werden z. B. sehr oft im Boden und fast nie im Grundwasser, Sulfonamide hingegen werden fast nie im Boden, jedoch gehäuft in niedrigen Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen.

³ <http://vetline.de/dosis-dosierung-einzelgabe-therapiehaeufigkeit/150/3216/70375/> (Februar 2016)

⁴ <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/arzneimittel-in-der-umwelt-vermeiden-reduzieren> (Februar 2016)

⁵ <http://www.bmg.bund.de/themen/praevention/krankenhausinfektionen/antibiotika-resistenzstrategie.html> (Februar 2016)

Durch die Versickerung der Niederschläge können sie in den Boden, die ungesättigte Zone und das Grundwasser eingetragen werden. Im Boden ist das Transportverhalten der Antibiotika abhängig von der Polarität der Substanz und dem Sorptionsverhalten, aber auch von den Bodeneigenschaften (Bialk-Bielinska et al. 2012). Adsorptionsreaktionen werden durch aerobe Bedingungen begünstigt (Dorival-García et al. 2014). Viele Antibiotika-Wirkstoffe adsorbieren zwar stark an Bodenpartikel, es ist jedoch nicht geklärt in wieweit diese Wirkstoffe remobilisierbar sind. Auch die Umweltwirkungen der Wirkstoffe und ihrer Metaboliten sind bislang nicht hinreichend bekannt. Untersuchungen an Bodenbakterien belegen z. B. Verschiebungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Lebensgemeinschaft (Hammesfahr et al. 2011) und eine Beeinträchtigung der physiologischen Pedofunktionen. Auch über Gärreste aus Biogasanlagen können Tierarzneimittelrückstände in den Boden eingebracht werden, da in den Anlagen unter anderem auch Gülle eingesetzt wird. Über den Boden können die Rückstände von Pflanzen aufgenommen werden und damit nichttierische Lebensmittel kontaminieren (Ullrich 2015, BMEL 2015). Antimikrobielle Substanzen im Boden können die Bodenflora beeinflussen, die für einen fruchtbaren und gesunden Boden essentiell ist. Eine Resistenzentwicklung durch den Eintrag ist möglich (BMEL 2015). Inwieweit Rückstände von Antibiotika im Boden zur Resistenzselektion beitragen und welche Bedeutung dieser Selektionseffekt auch im Verhältnis zum Selektionseffekt am Ort des Einsatzes hat, ist derzeit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen (DBU 2015).

Die bei der vertikalen Untergrundverlagerung stattfindenden Abbau- und Umwandlungsprozesse der Wirkstoffe sowie ihrer Metabolite und Transformationsprodukte sind zwar teilweise bekannt, ihr Vorkommen in den Umweltkompartimenten, ihr Verhalten und ihre Wirkung in der Umwelt sind jedoch zumeist unerforscht. Dies gilt vor allem für die Altwirkstoffe, die bereits vor der Einführung der verbindlichen Umwelt-Risiko-Bewertung durch das UBA auf dem Markt erhältlich waren. Zu diesen gehören alle vor 2006 zugelassenen Tierarzneimittel, deren Anteile in der Veterinärmedizin aktuell am höchsten sind. Zu ihnen gehören auch Tetrazykline und Sulfonamide. Mögliche Risiko-Minderungs-Strategien zum Verbleib von Tierarzneimitteln in der Umwelt (Römbke et al. 2014) sind bisher jedoch in der landwirtschaftlichen Praxis nicht umgesetzt. Für Tierarzneimittel wurden 19 Vorsichtsmaßnahmen in Bezug auf die Verbringung von Restmengen nicht benötigter Mittel und die Optimierung des Einsatzes beim Tier bzw. der Behandlung von Ausscheidungsprodukten (z. B. die längere Lagerung und Behandlung von Gülle) entwickelt bzw. vorgeschlagen. Über die Wirtschaftlichkeit, Wirksamkeit und Praxistauglichkeit von Minderungsstrategien, die zudem auch im Feldversuch erprobt werden sollten, gibt es bislang nur vereinzelt Untersuchungen, vom UBA ist dazu in Kürze die Veröffentlichung einer Fachbroschüre geplant.

Aufbereitungs- und Transportverfahren von Wirtschaftsdüngern, die bisher kaum zum Einsatz kommen, da die geltenden Auflagen zur Ausbringung von Nährstoffen nicht strikt genug sind und darüber hinaus die ökonomischen Rahmenbedingungen der Aufbereitung und des Transportes einen wirtschaftlichen Einsatz der Techniken nicht erlauben, wurden in einer aktuellen Studie im Auftrag des UBA analysiert (Schießl et al. 2015). Auch technische Möglichkeiten der Aufbereitung sowie ökonomische Rahmenbedingungen der Wirtschaftsdüngeraufbereitung werden analysiert. Darüber hinaus werden politische und ökonomische Rahmenbedingungen und deren notwendige Weiterentwicklung betrachtet, da Aufbereitung und Transport von Wirtschaftsdüngern unter veränderten Rahmenbedingungen durchaus wirtschaftlich sein kann.

Untersuchungen zum Eintrag von Antibiotika und insbesondere von Tierarzneimitteln in das oberflächennahe Grundwasser liegen in Deutschland nur vereinzelt vor. Ziel des UBA-Forschungsvorhabens „Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte“ (Hannappel et al. 2014a & b) war es, zu untersuchen, ob an prädestinierten Standorten und Messstellen der Eintrag ausgewählter Antibiotika aus der Tierhaltung in das oberflächennahe Grundwasser nachgewiesen werden kann. Analog zum zuvor bereits in Österreich praktizierten

Vorgehen (Clara et al. 2010) wurde ein „worst-case-Ansatz“ zugrunde gelegt. Unter „oberflächennah“ wurde in den Projekten - und auch hier - ungespanntes Grundwasser in Sanden verstanden, das nicht durch lateral aushaltende, bindige Deckschichten überlagert wird. Überlagert wird das oberflächennahe Grundwasser durch das Sickerwasser in der ungesättigten Zone. Unterlagert wird es durch das wasserwirtschaftlich genutzte Grundwasser in tieferen, oftmals durch bindige Deckschichten geschützten Schichten mit gespanntem Grundwasser.

Bis 2014 wurden in den vier Ländern NI, NRW, Bayern und Sachsen zur Untersuchung relevanter Wirkstoffe im Grundwasser 48 Messstellen ausgewählt. Die Auswahl erfolgte als worst-case-Ansatz in Gebieten, in denen der Eintrag von Tierarzneimitteln aufgrund der Standort- und Untergrundeigenschaften möglich erschien. Dazu gehören eine hohe Viehbesatzdichte, intensive Ausbringung von organischem Wirtschaftsdünger, sorptionsschwache und gut belüftete Böden, hohe Stickstoffgehalte, geringer Flurabstand sowie hohe Neubildungsraten des Grundwassers und kurze Verweilzeiten des Sickerwassers. Die Auswahl der Wirkstoffe für die Analytik erfolgte nach einer Literaturrecherche zum aktuellen Forschungsstand (Hannappel et al. 2014a). Hierbei wurden Angaben zur Löslichkeit, Abbaubarkeit, Abbaugeschwindigkeit unter aeroben und anaeroben Bedingungen und Sorptionseigenschaften sowie dokumentierte Funde zur Abschätzung herangezogen. Damit wurde beurteilt, ob eine Substanz das Risikopotenzial hat, in das oberflächennahe Grundwasser zu gelangen. Im Ergebnis einer vorab durchgeführten Literaturstudie (Hannappel et al. 2014) wurden insgesamt 23 Veterinär-Einzelwirkstoffe für die Analytik ausgewählt. Den 48 Messstellen wurde 2012 und 2013 jeweils eine Probe entnommen. Bei zwei Messstellen mit hohen Konzentrationen wurden ab 2013 die Probenentnahmen zudem zeitlich intensiviert.

Von den 23 untersuchten Wirkstoffen wurden nur drei Einzelwirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonamide nachgewiesen. Die festgestellte Befundlage ist vor dem Hintergrund der Literaturrecherche jedoch eindeutig. Die im Grundwasser nachgewiesenen Sulfonamide sind die am häufigsten analysierte TAM-Wirkstoffgruppe weltweit und werden auch in den Zielregionen eingesetzt. Die Ergebnisse zeigten bei 39 der 48 Messstellen keinen Nachweis von Arzneimittel-Wirkstoffen. Bei sieben Messstellen wurden die Einzelwirkstoffe SDM und SDZ in sehr niedrigen Konzentrationen (max. 11 ng/l) nahe der Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) analysiert. Bei zwei Messstellen in NI und NRW wurde zusätzlich SMX in hohen Konzentrationen von mehreren hundert Nanogramm/l analysiert (s. Abb. 4 in Kap. 4.3).

Bei den sieben Messstellen mit Funden von Sulfonamiden im niedrigen Konzentrationsbereich konnten keine eindeutigen standortbezogenen Charakteristika festgestellt werden, die sie von den übrigen 39 Standorten ohne Funde signifikant unterscheiden. Bei den beiden Messstellen mit hohen Funden hingegen deuteten sich standortspezifische Eigenschaften des Untergrundes an, vor allem geringe pedologisch und lithologisch bedingte Sorptionskapazitäten sowie eine gute Belüftung mit resultierenden hohen Redoxpotentialen, die den Eintrag von SMX in das Grundwasser befördern. Dies sollte durch die im vorliegenden Projekt intensiv durchgeführten Recherchen im Sinne einer lokalen Fundaufklärung verifiziert werden. Insgesamt und vor dem Hintergrund des worst case - Ansatzes wurde geschlussfolgert, dass der Eintrag in das oberflächennahe Grundwasser unter den hydrogeologischen Bedingungen in Deutschland keineswegs ubiquitär stattfindet. Dennoch ist er bei besonders ungünstigen Standortbedingungen wie sorptionsschwachen und gut belüfteten Böden und in Gebieten mit sehr hoher Viehbesatzdichte und daraus resultierender intensiver Ausbringung von Wirtschaftsdüngern möglich. In Einzelfällen ist der Eintrag auch in sehr deutlicher Ausprägung vorhanden. Eine eindeutige Interpretation der Ursachen und Gründe sowie der Faktoren und Mechanismen, die zu Einträgen unterschiedlicher Wirkstoffe in hohen und geringen Konzentrationen führen, konnte aufgrund der Struktur und der Ergebnisse des ersten Projektes nicht sicher durchgeführt werden. Die Studie (Hannappel et al. 2014a) benannte zudem eine Vielzahl offener und zu klärender fachlicher Fragen, z. B.:

- nicht bekannte Daten zu tierartbezogenen Einsatzmengen über die 2. PLZ-Ziffer hinaus;
- die Unkenntnis über die konkrete TAM-Zusammensetzung der Wirtschaftsdünger;
- standortspezifische Ursachen für die TAM-Funde an den Grundwassermessstellen;
- der Abbau im Sickerwasser in der ungesättigten Zone unterhalb des Bodens;
- die Umwandlung von TAM in der Umwelt in Transformationsprodukte;
- der Einfluss der beprobten, stationären Grundwassermessstellen der Länder hinsichtlich ihrer Lage und Positionierung des Filterausbaus;
- die Bedeutung des Zeitpunktes der Verbringung der Gülle sowie
- die Rolle häuslicher Abwässer infolge der Versickerung nach Ablauf aus Kleinkläranlagen

welche mit den aktuellen Untersuchungen möglichst geklärt werden sollten.

Anlässlich der Veröffentlichung der Untersuchungsergebnisse am 21.03.2014 empfahl das Umweltbundesamt im Rahmen einer Presseinformation die Einführung eines „Grenzwertes“ für Tierarzneimittelwirkstoffe aus Vorsorgegründen⁶. Der Vizepräsident des UBA riet dazu, den Grenzwert für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe von 0,1 µg/l im Grundwasser auch auf (Tierarzneimittel zu übertragen. Bei Überschreitungen hätten die Länder so eine Rechtsgrundlage für adäquate Maßnahmen, um das Grundwasser zu schützen. Im Einzelfall denkbar sei etwa mit der Gülle-ausbringung zu warten, ganz auf sie zu verzichten oder mit antibiotikafreiem Mineraldünger zu düngen. Diese Empfehlung bezog sich nicht auf die Einführung eines Grenzwertes im Rahmen der Trinkwasserverordnung, sondern eines „Schwellenwertes“ in der Grundwasserverordnung (GrundwV 2010) für Grundwasser im Zusammenhang mit der europäischen Grundwasserrichtlinie.

Die Veröffentlichung wurde in den Medien durch Berichterstattungen begleitet: am 20.03.2014 gab es einen Fernsehbeitrag des NDR („Hallo Niedersachsen“), am 21.03.2014 ein Radio-Interview im DLF und auch Spiegel-online berichtete über die Ergebnisse. Im Mai 2014 bat die 53. Amtschefkonferenz der Umweltressorts der Länder den Bund, die Arbeiten „durch ein Folgevorhaben möglichst mit dem Ziel fortzusetzen, die Messstellen mit Funden zeitlich differenzierter zu untersuchen, um Ursachen und Mechanismen für hohe und niedrige Tierarzneimittelinträge in das Grundwasser zu klären. Gülle und Gärrestproben sollten in die Auswertung integriert werden“ (TOP 20: Gesamtkonzept Gewässerschutz / Gesundheit / Tierhaltung). Schließlich wurden die Ergebnisse des Projektes auch durch den Wissenschaftsrat der Bundesregierung im November 2014 als positiv evaluiert und zur Veröffentlichung empfohlen. Dieses hier dokumentierte Folgevorhaben begann im August 2014 und erstreckte sich bis Juni 2016. Neben den neun Standorten in NI und NRW wurden zusätzlich zwei Standorte aus SH mit eingebunden. Da zwei der elf Standorte sich innerhalb von Wasserschutzgebieten (jeweils Zone III) der öffentlichen Trinkwasserversorgung befanden, wurde im Projektverlauf zudem eine intensive Kooperation mit den in NRW und NI betroffenen WVU durchgeführt.

Projektbegleitend wurde eine fachberatende Arbeitsgruppe eingerichtet, die sich aus den Vertretern der von den Untersuchungen betroffenen Länder sowie weiteren externen Experten aus Deutschland und aus Österreich zusammensetzte. Anlässlich des Abschlussgesprächs wurde der Teilnehmerkreis der Arbeitsgruppe nochmals erweitert, um die Ergebnisse fachlich breit diskutieren zu können. Erste aktuelle Zwischenergebnisse aus dem Projekt mit ergänzenden Informationen aus NRW und NI wurden bereits vorab publiziert (Balzer et al. 2015a), um dem Informationsbedarf der Fachöffentlichkeit an dem brisanten Thema nachzukommen.

⁶ <http://www.umweltbundesamt.de/themen/tierarzneimittel-im-grundwasser-grenzwert> (Februar 2016)

4 Kenntnisstand und methodisches Vorgehen

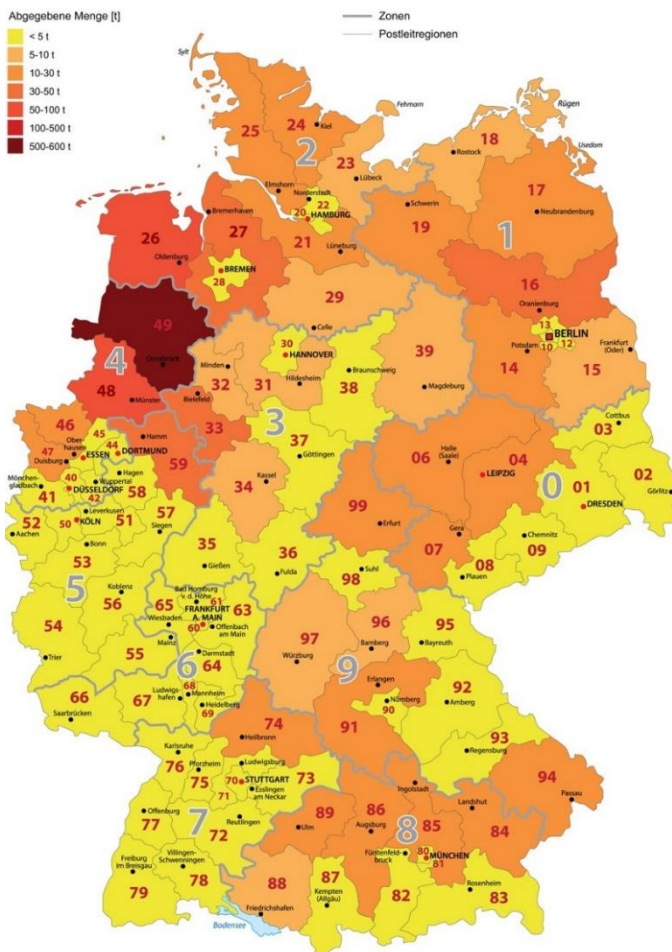
4.1 Aktuelle Informationen zum Einsatz von Tier- und Humanarzneimitteln in Deutschland

Am 1. April 2014 ist in Deutschland das 16. Gesetz zur Änderung des Arzneimittelgesetzes (die 16. AMG-Novelle) in Kraft getreten (BGBl I S. 3813). Übergeordnetes Ziel der Novelle ist es, den Einsatz von Antibiotika in der Nutztierhaltung deutlich zu minimieren. Im Einzelnen soll:

- die Reduktion des Antibiotika-Einsatzes in der Tierhaltung,
- die Förderung bzw. Verbesserung des sorgfältigen Einsatzes und des verantwortungsvollen Umgangs mit Antibiotika zur Behandlung von erkrankten Tieren,
- die Begrenzung des Risikos der Entstehung und Ausbreitung von Antibiotika-Resistenzen,
- eine effektivere Aufgabenwahrnehmung der Überwachung in Tierhaltungsbetrieben

erreicht werden. Alle antibiotisch wirksamen TAM sind in Deutschland seit vielen Jahren verschreibungspflichtig. Bereits seit Januar 2006 gilt EU-weit das Verbot, Antibiotika als leistungsfördernde Futtermittelzusatzstoffe einzusetzen. Bei der Abgabe von TAM durch den Tierarzt an den Tierhalter sorgen strenge Fristenregelungen und Dokumentationspflichten des Tierhalters dafür, dass ein enger Zusammenhang zwischen Diagnose und Behandlung der Tiere besteht.

Abbildung 1: Regionale Zuordnung der Abgabemengen von Tierarzneimitteln 2014⁷



Erstmals wird durch die AMG-Novelle versucht, eine flächendeckende Minimierung der Behandlungshäufigkeit mit Antibiotika in Betrieben zu erreichen, die Rinder, Schweine, Hühner und Puten zur Mast halten. Abbildung 1 zeigt die regionale Verteilung der im Jahr 2014 abgegebenen Mengen in Deutschland, differenziert nach den ersten beiden Ziffern der Postleitzahlen. Deutlich erkennbar sind die sehr hohen Mengen in den beiden Bundesländern NRW und NI entlang der deutsch-holländischen Grenze (PLZ-Ziffern 48 und 49). In diesen Regionen wurden auch die meisten Funde von Antibiotika im Grundwasser in den Jahren 2012 und 2013 konstatiert (Hannappel et al. 2014a). In keinem anderen Bundesland werden in dieser Dichte TAM abgegeben. Die Übersichten aus den Vorjahren zeigten vergleichbare räumliche Cluster, sie korrelieren auch mit der regionalen Verteilung der Viehbesatzdichte in Deutschland (Bäurle & Tamásy 2012). Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Wirkstoffklassen von TAM, die von 2011 bis 2014 an die Tierärzte abgegeben wurden:

⁷ http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Bilder/09_Presse/Download_Bilddateien_Presse_Hintergrundinformationen/20150728_Grafik_Antibiotika_Abgabemenge2014_Web.jpg?__blob=poster&v=5 (02/2016)

Tabelle 1: Abgegebene Mengen antimikrobiell wirksamer Grundsubstanz und Abgabedifferenzen von 2011 bis 2014⁸

Wirkstoffklasse	Menge [t] 2011	Menge [t] 2012	Menge [t] 2013	Menge [t] 2014	Δ 2011 minus 2014 [t]
Tetracycline	564	566	454	342	-222
Penicilline	528	501	473	450	-78
Sulfonamide	185	162	152	121	-64
Makrolide	173	145	126	109	-64
Polypeptid-Antibiotika	127	124	125	107	-20
Aminoglykoside	47	40	39	38,0	-9,0
Trimethoprim	30	26	24		
Lincosamide	17	15	17	15,0	-2,0
Pleuromutiline	14	18	15	13,0	-1
Fluorchinolone	8	10	12	12,3	+4,1
Phenicol	6	6	5	5,3	-0,8
Ionophore	-	-	1,8		-
Cephalosp., 1. Gen.	2	2	2	2,1	0,1
Cephalosp., 3. Gen.	2	2,5	2,3	2,3	+0,2
Cephalosp., 4. Gen.	1,5	1,5	1,5	1,4	-0,1
Fusidinsäure	<1t	<1t	<1t		
Nitrofurane	<1t	<1t	<1t		
Nitroimidazole	<1t	<1t	<1t		
Summe	1.706	1.619	1.452	1.238	-468

Die Hauptabgabemengen bilden, wie in den vergangenen Jahren, Penicilline mit etwa 450 t und Tetracycline mit etwa 342 t, gefolgt von Sulfonamiden mit 121 t, Makroliden mit 109 t und Polypeptidantibiotika (Colistin) mit 107 t. Von den von der WHO und der Weltorganisation für Tiergesundheit (OIE) als Wirkstoffe mit besonderer Bedeutung für die Therapie beim Menschen eingestuft Antibiotikaklassen (Highest Priority Critically Important Antimicrobials) wurden im Vergleich zum Vorjahr weiterhin gleichbleibende Mengen abgegeben (rund 12 t Fluorchinolone und etwa 4 t Cephalosporine der 3. und 4. Generation). Die Abgabe von Fluorchinolonen hat auf hohem Niveau weiter leicht zugenommen und zeigt gegenüber dem ersten Erfassungsjahr 2011 eine Steigerung von nunmehr 50 Prozent. Die gemeldeten Wirkstoffmengen lassen sich nicht einzelnen Tierarten zuordnen, da die Mehrzahl der Wirkstoffe für die Anwendung bei verschiedenen Tierarten zugelassen ist.

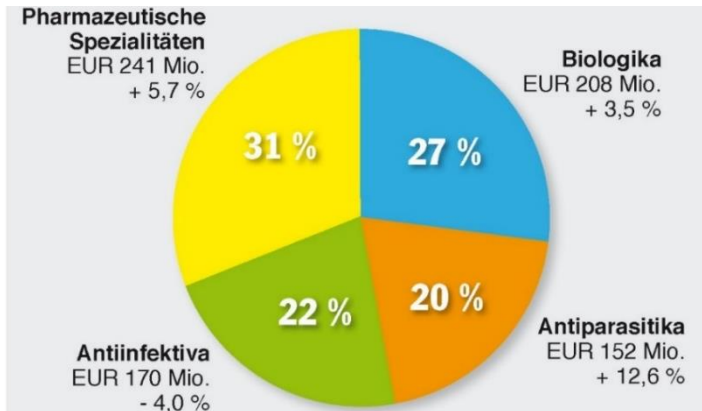
Auf dem vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) veranstalteten internationalen Symposium „Antibiotikaresistenz in der Lebensmittelkette“ am 2. und 3. November 2015 in Berlin⁹ wurde ebenfalls festgestellt, dass der Einsatz von Antibiotika in der Landwirtschaft zwar weiter rückläufig ist, Antibiotikaresistenzen jedoch stagnieren. Die Resistenzraten gegen Fluorchinolone z. B., einer therapeutisch besonders wichtigen Antibiotikaklasse, blieben auf dem seit Jahren beobachteten hohen Niveau. In der Hähnchenfleischkette sank die Rate von 48,8 % (2013) auf 46,3 % (2014), in der Putenfleischkette stieg dagegen die Rate von 37,4 % (2012) auf 40,6 % (2014) an. Es zeigte sich also kein einheitlicher Trend. Insgesamt, also nicht nur in Bezug auf die in der Tiermedizin eingesetzten Antibiotika, entwickelte sich der Tierarzneimittelmarkt nach Angaben des Bundesverbandes für Tiergesundheit (BfT) von 2013 zu 2014 mit einem Umsatzzuwachs von geschätzt 4,2 % auf den Gesamtmarkt¹⁰. Zum Wachstum und dem Umsatz von 771 Mio. Euro trugen in 2014 vor allem Impfstoffe, Antiparasitika und die Pharmazeutischen Spezialitäten bei (s. Abbildung 2). Antibiotika gehören zu der Gruppe der Antiinfektiva, die im Jahr 2014 einen Anteil von nur 22 % des gesamten Tierarzneimittelmarktes umfassten.

⁸ http://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/05_Tierarzneimittel/2015/2015_07_28_pi_Antibiotikaabgabemenge2014.html (Februar 2016)

⁹ http://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/2015/32/einsatz_von_antibiotika_in_der_landwirtschaft_ruecklaeufig_antibiotikaresistenzen_stagnieren-195493.html (Februar 2016)

¹⁰ <http://www.bft-online.de/fileadmin/bft/tiergesundheit-im-blickpunkt/bp1578.pdf> (Februar 2016)

Abbildung 2: Tierarzneimittelmarkt Deutschland 2014¹¹

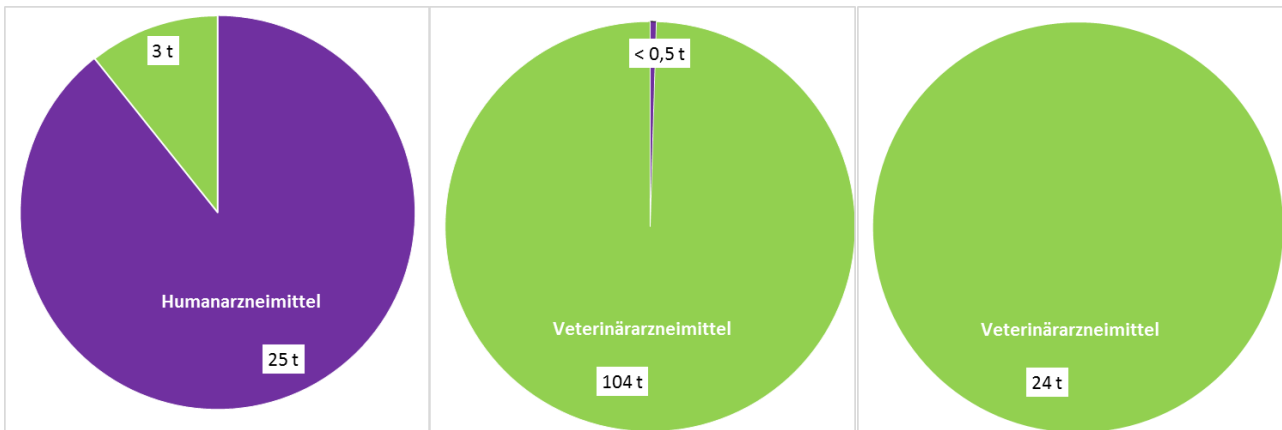


In einer in NI durchgeführten Erhebung (LAVES 2011) wurde der Einsatz verschiedener Antibiotika in der Nutztierhaltung untersucht. Diese zeigte, dass Sulfonamide in 28 % der Masthuhn-Durchgänge als Einzel- oder Kombipräparat verabreicht wurden. Bei den Mastschweinen erhielten knapp 6 %, bei den Mastkälbern 11 % und in der Fresser-Aufzucht 13 % der Durchgänge ein Antibiotikum aus dieser Wirkstoffgruppe. Angaben zu den Einzel-

wirkstoffen sind nicht aufgeführt. Eine Untersuchung des Antibiotikaeinsatzes in der Hähnchenmast in NRW (LANUV 2012) zeigte, dass SMX als Kombinationspräparat in 78 von 168 durchgeführten Antibiotikaawendungen verabreicht wurde, das sind etwa 46 %. Eine weitere Studie (LANUV 2014) untersucht den Antibiotikaeinsatz in der Putenmast. Für diese Tierart sind Arzneimittel mit den Wirkstoffen Sulfadiazin (SDZ), Sulfadimidin (SDM) und Sulfamethoxazol (SMX) nicht zugelassen, wurden aber durch Umwidmung, wenn auch in geringem Umfang (2 %), eingesetzt.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war der Einsatz von Tierarzneimitteln und deren Verlagerung in das Grundwasser an Standorten mit hoher Viehbesatzdichte (s. Kapitel 3). Gefunden wurden die Sulfonamid-Einzelwirkstoffe SDZ, SDM und SMX, von denen SDZ, vor allem aber SMX auch in der Humanmedizin breite Verwendung finden. Abbildung 3 dokumentiert die verkauften Mengen von SMX und von SDZ in der Human- und Veterinärmedizin.

Abbildung 3: Verkaufte Mengen von SMX (links), von SDZ (Mitte) und von SDM (rechts) im Jahr 2013 in der Human- und Veterinärmedizin (¹²)



Dabei findet SMX deutlich mehr Anwendung als Humanarzneimittel (HAM), im Vergleich mit TAM sind es 89 %. Demgegenüber ist der HAM-Verbrauch von SDZ mit etwa 0,3 % vernachlässigbar. Auch der häufig im Grundwasser gefundene Wirkstoff Trimethoprim wird in der Veterinärmedizin deutlich häufiger eingesetzt, 2013 lag der Verbrauch in Deutschland etwa viermal höher als in der Humanmedizin. Tabelle 2 zeigt die in der Veterinärmedizin zugelassenen TAM-Wirkstoffe für die jeweilige Tierart und Tabelle 3 die HAM-Wirkstoffe mit den jeweiligen Anwendungsgebieten.

¹¹ <http://www.bft-online.de/fileadmin/bft/tiergesundheit-im-blickpunkt/bp1578.pdf> (Februar 2016)

¹² http://www.bundestieraerztekammer.de/index_dtbl_presse_details_gs.php?X=20140930135458 (Februar 2016)

Tabelle 2: Übersicht über die in der Veterinärmedizin für die einzelnen Tierarten zugelassenen Medikamente mit den Sulfonamid-Einzelwirkstoffen SDZ, SMX und SDM (Zusammenstellung UBA nach Vetidata-Datenbank)

Einzelwirkstoff	Anzahl der Medikamente	zugelassene Tierarten	Art
Sulfadiazin	2	Rinder, Schweine, Pferde, Schafe, Ziegen, Hunde	Kombi
	1	Schweine, Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde	Kombi
	2	Rinder, Pferde, Schweine	Kombi
	1	Rinder, Schweine	Kombi
	2	Schweine	Kombi
	1	Pferde	Kombi
	1	Hunde, Katzen	Kombi
	2	Hunde	Kombi
Sulfadimidin	1	Rinder, Pferde, Schweine, Schafe, Ziegen, Hühner, Tauben, Hunde, Katzen	
	2	Rinder, Schweine	Kombi
	4	Pferde, Rinder, Schweine	Kombi
	1	Rinder, Schafe, Ziegen, Schweine, Pferde, Hunde	
	4	Schweine	
	2	Rinder, Schafe, Ziegen, Schweine, Hühner	
	2	Rinder, Schweine, Hühner	
Sulfamethoxazol	1	Schweine, Hühner	Kombi
	1	Hühner	Kombi

Tabelle 3: Übersicht über die in der Humanmedizin zugelassenen Medikamente mit den Sulfonamid-Einzelwirkstoffen SDZ, SMX und SDM (Zusammenstellung UBA nach DIMDI-Datenbank)

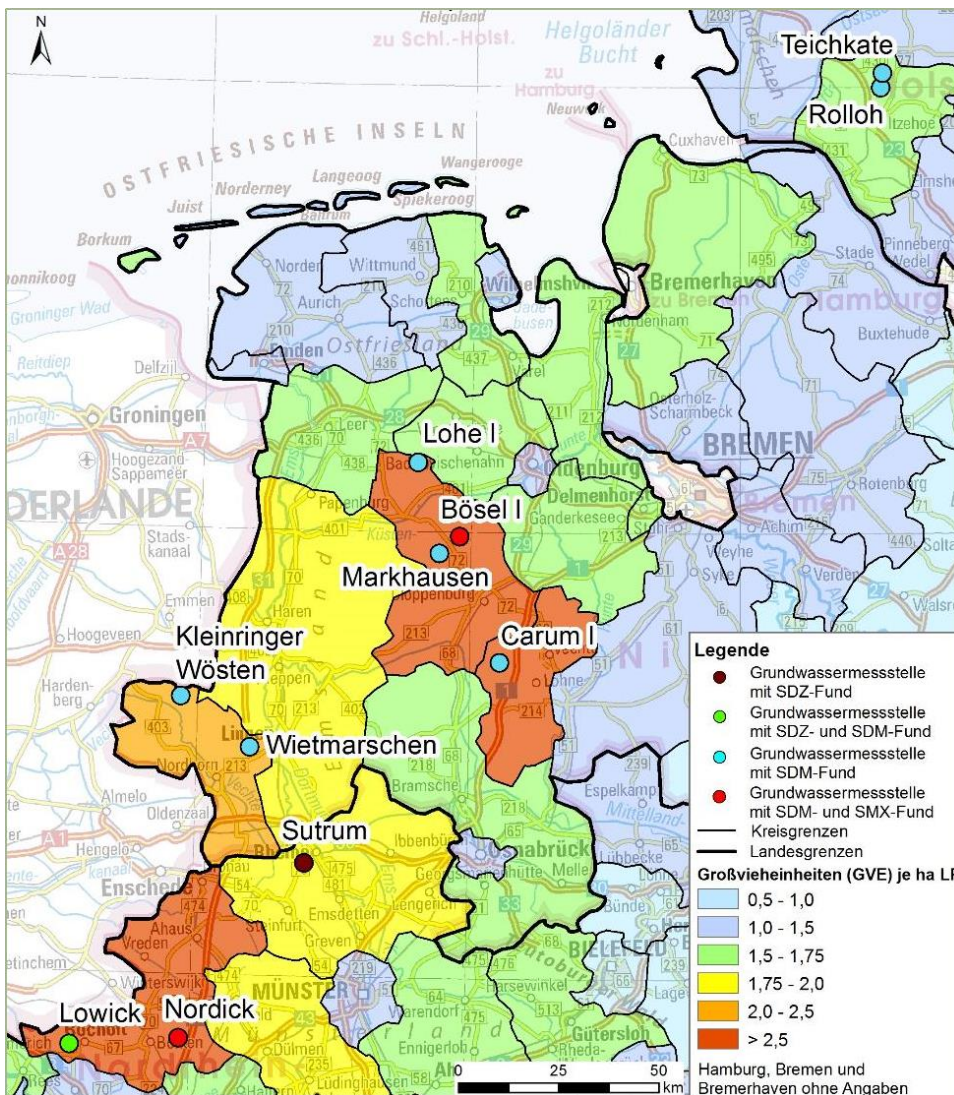
Einzelwirkstoff	Medikament	Anwendungsgebiet
Sulfamethoxazol	17 Medikamente in Tablettenform	Hamwegsinfekte, Atemwegsinfekte, Lungenentzündung durch den Erreger Pneumocystis carinii, Infektionen des Urogenitalsystems und des Magen-Darm-Traktes u.U. auch bei Typhus, Paratyphus A und B, Salmonellendurchfall mit septischem Krankheitsverlauf
	7 Medikamente als Suspension	
	1 Medikament als Konzentrat	
	überwiegend in Kombination mit Trimethoprim	
Sulfadiazin	1 Medikament in Tablettenform	Toxoplasmose
	2 Salben	Verbrennungen, Verbrühungen
Sulfadimidin: alle Zulassungen erloschen, einige Präparate waren bis 2003 verkehrsfähig		

Alle im Grundwasser bei den Untersuchungen 2012 und 2013 gefundenen Substanzen gehören zu den Sulfonamiden. Die Einzelsubstanzen dieser Wirkstoffgruppe wurden am dritthäufigsten in den vergangenen Jahren abgegeben, jedoch in deutlich geringeren Mengen als Tetracycline und Penicilline. Diese konnten im Grundwasser aufgrund ihres Metabolismus im Tier bzw. Transformationsverhaltens in der Gülle sowie ihres Lösungs- und Sorptionsverhaltens in der ungesättigten Zone bisher nicht nachgewiesen werden.

Ziel der 16. AMG-Novelle ist es, den Einsatz von TAM auf das notwendige Maß zu beschränken, wobei keine absoluten Grenzen festgelegt wurden. Angestrebt wird die halbjährliche Berechnung des mittleren Therapiehäufigkeitsindexes auf Basis der übermittelten Daten (Art, Menge, Zeitraum, Tierart) sowie Minderungsmaßnahmen bei Überschreitung der mittleren Kennzahlen.

Die auf die Gemeindeflächen bezogenen Viehbesatzdichten zur räumlichen Verbreitung dieser Kennzahl mit Stand der letzten Tierzählung von 2010 in der Untersuchungsregion werden nur alle fünf bis sieben 7 Jahre aktualisiert, das ergaben Rücksprachen bei den statistischen Landesämtern. In Niedersachsen z. B. liegen erst im Frühjahr 2017 aktuellere Daten im Ergebnis der Viehzählung 2016 vor. Abbildung 4 zeigt für alle elf Standorte in den drei Ländern die Viehbesatzdichten auf Landkreisebene sowie die Funde im Grundwasser:

Abbildung 4: Funde von Sulfonamiden im Grundwasser 2012 und 2013 in den drei Bundesländern



An den drei Standorten in NRW liegen die Viehbesatzdichten über 2,5 GV/ha*LF, also etwa ein doppelt so hoher Wert wie im Bundesdurchschnitt. Nur in Sutrum sind sie etwas niedriger, der Mittelwert für den Landkreis (LK) Steinburg liegt sogar unterhalb von 2,0. In Niedersachsen variieren die gemeindlichen und auch die landkreisbezogenen Besatzdichten bis hin zu Werten über 2,5 bzw. 3,0 GV/ha*LF (gemeindlich), vor allem in den LK Cloppenburg und Vechta. In Schleswig-Holstein hingegen liegen sie mit Werten unterhalb von 1,75 GV/ha*LF deutlich niedriger.

4.2 Kenntnisstand zum Verhalten von Sulfonamiden in der Gülle und in Untergrundmedien

Ausgehend von der in Hannappel et al. (2014a) dokumentierten Literaturrecherche zum Stand der Forschung zum Verhalten von Sulfonamiden in der Umwelt mit dem Schwerpunkt Grundwasser wird ergänzend dazu und getrennt nach den relevanten Umweltkompartimenten - nachfolgend eine Aktualisierung dieses Kenntnisstandes für die letzten zehn Jahre vorgenommen. Sie bezieht sich ausschließlich auf das Verhalten von Sulfonamiden, da nur diese im Vorläuferprojekt im Grundwasser nachgewiesen wurden und daher in den aktuellen Untersuchungen Gegenstand der Analytik waren. Primär werden nachfolgend - medienbezogen und chronologisch - aktuelle Arbeiten beschrieben, die den potentiellen Eintrag der Stoffe in das Grundwasser zum Gegenstand haben, daneben wurden untergeordnet auch Arbeiten berücksichtigt, die das Verhalten von Sulfonamiden in der Gülle, im Boden und in der ungesättigten Zone beschreiben. Zudem wird auch über das Auftreten von Tracer-Wirkstoffen zur Erkennung des anthropogenen Einflusses im Grundwasser berichtet.

Organische Wirtschaftsdünger (Gülle / Gärreste)

In NRW wurde vom LANUV (2014) - ergänzend zu der 2011 durchgeführten Arbeit zu Hähnchen - eine Evaluierung des Einsatzes von Antibiotika in der Putenmast durchgeführt. Von den betrach-

teten 516 Durchgängen wurden 479 (92,8 %) antibiotisch behandelt. Es wurden 22 verschiedene Wirkstoffe eingesetzt, Sulfonamide gehörten nicht zu den am Häufigsten eingesetzten Wirkstoffen. Unter den vier am häufigsten eingesetzten Wirkstoffen befanden sich mit Colistin und Enrofloxacin jedoch zwei Wirkstoffe aus Substanzklassen, die erhebliche Bedeutung für den Menschen haben und als sog. „Reserveantibiotika“ bezeichnet werden

Kreuzig et al. (2014) konnten zeigen, dass genau die Antibiotika-Wirkstoffe in Schweinegülle analytisch nachgewiesen werden können, die vermehrt an größere Tiergruppen über Futter und Wasser verabreicht werden. Sie kamen zu dem Schluss, dass eingetragene Antibiotika durch die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen nicht vollständig eliminiert werden. Das gilt auch für Antibiotika-Resistenzgene und mobile genetische Elemente, die in allen Schweinegülleproben teilweise in sehr hohen Mengen nachgewiesen werden. Über Fermenter- und Nachgärermaterialien nehmen diese zwar ab, steigen in den Gärresten aber wieder annähernd auf das Niveau der Schweinegülle an. Die Autoren konstatieren, dass die anaerobe Stoffumwandlung in Biogasanlagen eine vollständige Elimination von Antibiotika und Antibiotika-Resistenzgenen nicht sicherstellen kann. Bei der Verwendung von belasteten Schweinegülle und Gärresten als Dünger auf landwirtschaftlich genutzten Böden bestehe damit die Möglichkeit eines Resistenztransfers auf die bakterielle Bodengemeinschaft. Auch Schwarz (2014) weist darauf hin, dass Abbau- und Transformationsprozesse unter aeroben Bedingungen in Wirtschaftsdüngern schneller ablaufen als unter anaeroben Bedingungen.

Spielmeyer et al. (2014) berichten über die Entwicklung einer neuen Methode („liquid-liquid-extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry“) zur Bestimmung von Sulfonamiden und Tetrazyklinen in Gärresten aus Biogasanlagen. Anhand eines Screenings von 15 Proben aus deutschen Biogasanlagen wurden Konzentrationen verschiedener Antibiotika-Wirkstoffe bis zu 9 mg/kg bzw. von bis zu 201 mg/kg Trockenmasse nachgewiesen. Während der Fermentation in der Biogasanlage wurde Elimination beobachtet. Die Konzentrationen verbleiben dabei jedoch - mit Ausnahme der Tetrazykline - in der gleichen Größenordnung.

In Österreich wurde von Sattelberger et al. (2005) SDM in der Schweinegülle und SDZ in Hühner- und Putenmistproben in nennenswerten Konzentrationen gefunden. Im Boden waren alle analytisch erfassten Sulfonamide nur vereinzelt und in geringen Konzentrationen (< 0,1 mg/kg TS) auffindbar. Die erhobenen Befunde deuten nach Ansicht der Autoren auf Abbauvorgänge dieser Wirkstoffe in der Gülle sowie bei der Zwischenlagerung des Hühner- und Putenmistes hin. Für SDZ wurde die Bildung von gebundenen Rückständen im Boden nachgewiesen. Prinzipiell bestehe die Gefahr der Abschwemmung und der Kontamination von Grundwasser. Für SDM wurde dies bereits in Österreich nachgewiesen.

Boden / Pflanzen

Michelini et al. (2015) berichten über einen Versuch der Aufzucht von Haselnusspflanzen in einem Boden, der 64 Tage lang mit SDZ mit 0,01 bis 100 mg/kg versetzt wurde. Am Ende des Experiments wurde SDZ aus dem Boden in Konzentrationen ≥ 1 mg/kg extrahiert, zudem wurde der Metabolit 4-OH-SDZ nachgewiesen. Es wurde geschlussfolgert, dass die Haselnusspflanze zur Reduktion von Sulfonamiden (hier SDZ) in der Umwelt beitragen kann, wenngleich der Stoff und seine Abbauprodukte in hohen Konzentrationen stabil nachgewiesen werden kann.

Simon et al. (2015) führten einen Pflanzentest für Tierarzneimittel mit einem realistischen Expositionsszenario über die Gülleapplikation durch und entwickelten darauf basierend einen Leitfaden nach anaerober Inkubation für die Verwendung in der Umweltrisikobewertung von TAM.

Aus China wird 2015 über Sorption und Transport von fünf Sulfonamid-Wirkstoffen in landwirtschaftlich genutzten Böden aufgrund der Begüllung der Böden berichtet (Wang et al. 2015). Klar wird, dass Güllegabe die Sorptionskapazität der Sulfonamide im oberen Bodenhorizont erhöht.

Dabei beschreibt die Freundlich-Gleichung nach Auskunft der Autoren gut das Sorptions-Verhalten der Stoffe, wobei pH-Wert und Kohlenstoff-Gehalt des Bodens entscheidend für die Verlagerung ist. Eine Begüllung erhöht dabei die K_d -Werte der Substanzen (sechsmal höher bei SDZ mit einem $\log k_{ow}$ -Wert von -0,09 und 2,5mal höher für SMX mit einem $\log k_{ow}$ -Wert von 0,89). Dennoch haben - bei einem Niederschlag von 180 mm - Sulfonamide ein hohes Potential der Grundwasserkontamination, besonders in Böden mit niedrigem C-Gehalt und bei hohen pH-Werten. Die schwache Sorptionsneigung von SDM wird auch von Mitchell et al. (2013) beschrieben.

Aus dem Norden Chinas wird 2010 über das Auftreten und die Verteilung typischer landwirtschaftlicher Antibiotika-Wirkstoffe im System Gülle-Pflanzen-Boden-Grundwasser berichtet (Xiangang, 2010). Eine biologische Akkumulation in Pflanzen wurde genauso beobachtet wie höhere Konzentrationen im Winter im Vergleich zum Sommer. Die Autoren verstehen ihre Arbeiten als Grundlage zum Verständnis der ökotoxikologischen Risiken von Antibiotika und deren Wirkungen auf die menschliche Gesundheit über die Nahrungskette.

Aus Korea wird über die Mobilität von Veterinär-Antibiotika im Boden nach der Begüllung berichtet (Kwon 2011). Sulfonamide zeigten dabei in der Bodenlösung eines lehmigen Siltbodens neun Tage nach der Begüllung zehnmal höhere Konzentrationen im Vergleich zu Tetrazyklinen und SDM war dabei nach Sulfathiazol der Wirkstoff mit den höchsten Konzentrationen. Sulfonamiden wurde vom Autor daher ein hohes Grundwassergefährdungspotential zugeschrieben. Anhand einer Feldstudie aus dem Osten von China wird über das Auftreten von Veterinär-Antibiotika in Schweinegülle sowie im Boden berichtet (Luo et al. 2012¹³). Aus der Gruppe der Sulfonamide wurde SDZ mit den höchsten Konzentrationen ($> 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$) in der Gülle nachgewiesen. Lagerung und Vermischung der Gülle führte nicht zu signifikanten Abnahmen der Konzentrationen. In den von der Güllebeaufschlagung betroffenen Böden wurden korrespondierende Gehalte (bis zu $200 \mu\text{g}/\text{kg}$) der Stoffe nachgewiesen. SDM und SMX wurden aktuell in einer Studie im Auftrag der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Hamscher et al. 2013) als schnell verlagerbare Substanzen in Lysimeterversuchen identifiziert. Aus China und Frankreich wird 2013 über den Abbau von SMX im Grundwasser in Abhängigkeit des Vorhandenseins von zweiwertigen Eisen-Ionen im reduzierten Milieu berichtet (Ji, Y. et al. 2013). Beim Vorhandensein von abwasserbürtigen EDTA-Verbindungen zeigte sich dabei ein verstärkter Abbau von SMX bei neutralen pH-Werten. Aus der Yangtze River Delta Region in China wurde 2013 von Autoren der Universität Shanghai über das Auftreten von Veterinär-Antibiotika im oberflächennahen Grundwasser berichtet (Lü et al. 2013). In einer ländlich geprägten Region wurden innerhalb einer Transekte an einem Fluss Konzentrationen von Sulfonamid-Wirkstoffen von 41 bis $253 \text{ ng}/\text{l}$ nachgewiesen.

Sickerwasser / Grundwasser

Aus der Schweiz wird 2007 über die Tiefenverteilung von Sulfonamiden im Porenwasser in einem lehmigen Boden unter Grasland berichtet¹⁴. SDM und SDZ wurden in Form flüssiger Gülle dem Boden appliziert. Nach einem und nach drei Tagen wurde der Boden bewässert. Einen Tag danach wurden Bodenproben entnommen und Porenwasserbestimmungen der ungesättigten Zone durchgeführt. Die mittleren Konzentrationen der Sulfonamide lagen im Oberboden zwischen 40 und $60 \mu\text{g}/\text{l}$, die Fracht-Wiederfindungsraten lagen jedoch nur zwischen 2 und 14% . Darunter zeigte sich ein bevorzugter Fluss mit annähernd genauso hohen Konzentrationen in 30 bis 50 cm Tiefe. Vermutlich 10 bis 25% der Sulfonamid-Wirkstoffe wurden zu Acetyl-Metaboliten transformiert. Ebenfalls aus der Schweiz wird von einem Feldversuch berichtet (Zimmermann-Steffens et al.

¹³ <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11434-011-4830-3#/page-1> (Februar 2016)

¹⁴ https://www.researchgate.net/publication/6474936_Depth_Distribution_of_Sulfonamide_Antibiotics_in_Pore (Februar 2016)

2015), bei dem nach dem Aufbringen von Gülle (nicht näher charakterisierte) Sulfonamide im Boden nachgewiesen wurden. Die Konzentrationen nahmen im Boden zur Tiefe hin deutlich ab, dennoch blieben Rückstände über Monate hinweg nachweisbar.

Im Rahmen einer Lysimeter-Studie zum Verhalten von Antibiotikawirkstoffen in Sickerwasser und Boden stellten Gans & Stadlbauer (2009) in der Steiermark fest, dass Sulfonamide im Gegensatz zu Tetrazyklinen im Boden nicht fest gebunden sind und somit ins Grundwasser ausgewaschen werden können. Dies ist insbesondere nach Starkregenereignissen kurz nach erfolgter Düngung mit Gülle sowie bei Makroporenabflüssen im Boden der Fall. Letzteres trifft primär auf lehmig-tonige und weniger auf sandige Böden zu, in denen der Matrixabfluss dominiert.

Aus einer intensiv landwirtschaftlich genutzten Karstlandschaft in China wird von deutschen (Universität Bonn) und chinesischen Autoren über die Auswaschung von Veterinär-Antibiotika unter Grasland berichtet. Beobachtet wurde, dass Sulfonamide bei hier dominierenden hohen pH-Werten bevorzugt ausgewaschen werden können. SDM wurde in der Bodenlösung der ungesättigten Zone bei standardgemäßer landwirtschaftlicher Praxis in Konzentrationen bis zu 120 ng/l nachgewiesen. Unter worst case - Bedingungen (hohe Antibiotikagaben infolge der organischen Düngung und hohe Grundwasserneubildung sowie zusätzliche landwirtschaftliche Bewässerung der Pflanzen) wurde SDM jedoch bis zu 653 µg/l in der Bodenlösung nachgewiesen.

Mahtab et al. (2014)¹⁵ berichten aus Korea über einen Zusammenhang zwischen der Nitratabbaukapazität (DWA 2015) und Antibiotika-Funden im Grundwasser. Bei einer Zugabe von SDM in einer Konzentration von 10 µg/l und Chlortetrazyklin von 1000 µg/l wurde nach sieben Tagen die maximale Reduktion der Nitratabbaukapazität festgestellt. Die Autoren erklären das mit der verhinderten Möglichkeit des Wachstums der denitrifizierenden Bakterien, so dass die Gefahr des Nitratdurchbruchs im Grundwasser bei Anwesenheit der Antibiotika-Wirkstoffe steigt.

Aus dem Zentrum von China wird von der Jiangnan Ebene 2014 über das Auftreten von insgesamt 10 Antibiotika-Wirkstoffen in der aquatischen Umwelt und auch im Grundwasser berichtet (Lei 2014). Die Konzentrationen im Grundwasser lagen zwischen 0,2 und 135 ng/l, wobei die höchsten Werte nicht auf Sulfonamid-Wirkstoffe entfielen. Im Grundwasser lagen die Konzentrationen bei einigen Wirkstoffen sogar höher im Vergleich zu den oberirdischen Gewässern. Zwischen beiden Umweltmedien wurden dabei signifikante Korrelationen der Werte gefunden.

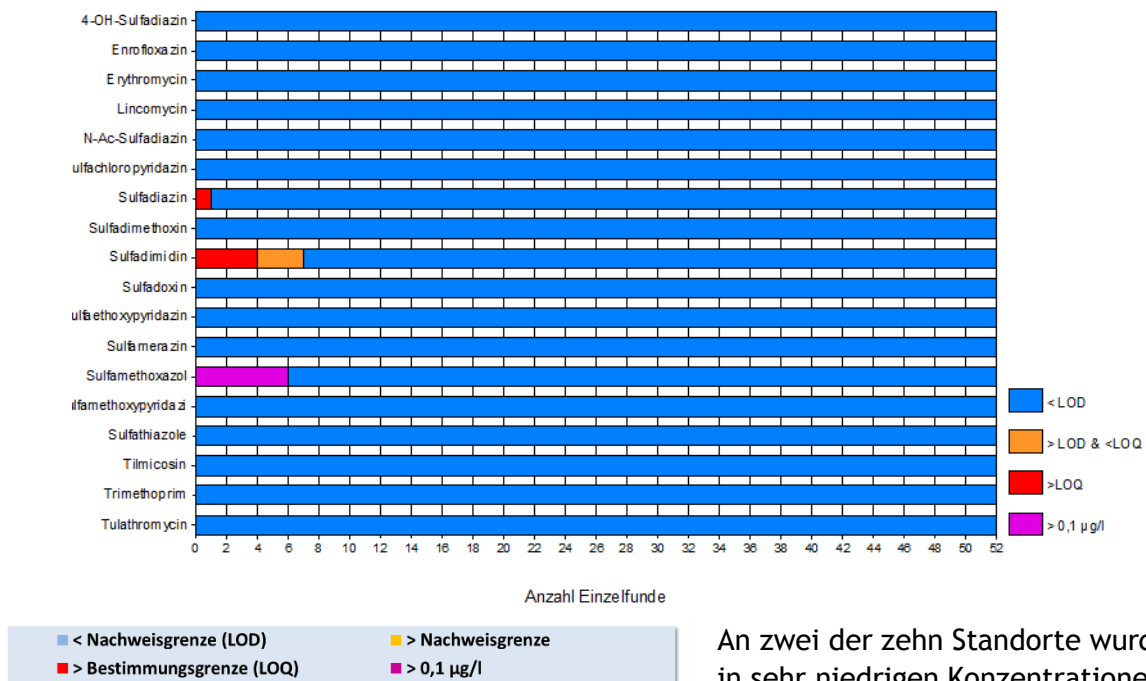
In Frankreich wurde anhand eines aktuell durchgeführten Screenings von sog. neuartigen Spurenstoffe festgestellt, dass unter landwirtschaftlich geprägten Standorten das Grundwasser durch den Einsatz von Tierarzneimitteln in der Nutztierhaltung signifikant beeinflusst ist, verschiedene Antibiotika aus der Gruppe der Makrolide (Metronidazole und Erythromycin) wurden z. B. wiederholt nachgewiesen (Lopez et al. 2015).

4.3 Festlegung des geotechnischen Untersuchungsprogrammes

Abbildung 5 dokumentiert die stoff- (oben) und messstellenbezogenen (unten links) Anteile der Funde im Ergebnis der Untersuchungen 2012 und 2013 (Hannappel et al. 2014a). In SH fanden im gleichen Zeitraum äquivalente Untersuchungen statt. Hier wurden zehn Messstellen nach dem worst case-Ansatz auf Standorten errichtet, bei denen keine Denitrifikation vermutet wurde.

¹⁵ <http://dx.doi.org/10.1155/2014/879831> (Februar 2016)

Abbildung 5: Anteile der stoffbezogenen Funde von Sulfonamiden im Grundwasser 2013 (oben) in NRW und NI sowie der messstellenbezogenen Funde (Kreisdiagramm) in allen vier untersuchten Ländern in beiden Beprobungskampagnen 2012 und 2013 (LOD: Nachweisgrenze, LOQ: Bestimmungsgrenze)



An zwei der zehn Standorte wurde SDM in sehr niedrigen Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser gefunden. Diese beiden wurden zusammen mit den neun Standorten in NI und NRW mit Funden in das aktuelle Projekt übernommen. Bisher konnten keine eindeutigen standortbezogenen Charakteristika festgestellt werden, es deutete sich aber an, dass eine geringe pedologisch und lithologisch bedingte Sorptionskapazität des Untergrundes den Eintrag von Antibiotika in das

Grundwasser begünstigen könnte. Saure und überwiegend aerobe Milieuverhältnisse des Grundwassers erscheinen außerdem günstig für die Persistenz der Stoffe in der gesättigten Zone.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurde als Kenntnisstanddefizit abgeleitet, dass Ursachen und Mechanismen der mengenmäßig und zeitlich schwankenden Einträge in das Grundwasser besser verstanden und die dafür verantwortlichen Faktoren und Prozesse lokal identifiziert werden sollten. Daraus wurden folgende Handlungsstrategien abgeleitet:

- Laboranalytisch untersucht werden sollten nur noch Einzelwirkstoffe aus der Gruppe der Sulfonamide, da es zu allen übrigen Wirkstoffen keinen Fund im Grundwasser gab und dies auch in Übereinstimmung mit den in der Literatur dokumentierten Funden stand;
- Es sollten Grundwassersondierungen mit der Möglichkeit einer tiefenangepassten Beprobung des oberflächennahen Grundwassers und dem Ausbau zu einer „temporären“ Grundwassermessstelle (GWM) durchgeführt werden, da die benachbarten „stationären“ Messstellen der Länder durch ihre unverrückbare räumliche Lage und vertikale Verfilterung nicht optimal an die Fragestellung angepasst sind. Diese temporären Messstellen unterscheiden sich in ihrer technischen Funktionsweise nicht von den stationären Messstellen;

- Die temporären Messstellen sollten am Ende der Felduntersuchungen wieder rückstandslos entfernt werden. Anhand der 2012 und 2013 gefundenen Stoffkonzentrationen im Grundwasser wurden die Standorte klassifiziert und vereinbart, die Sondierungen an Standorten mit Funden unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen nach einmaliger Beprobung nicht zu einer temporären Messstelle auszubauen. Diese Methodik ließ sich nicht durchhalten, wie in Kapitel 5.3 genauer dargelegt;
- Anhand der lokalen Messungen des Grundwasserstandes an den Sondierungen sollten gesicherte Kenntnisse zur Grundwasserströmung im Umfeld der Messstellen abgeleitet sowie die Zustromgebiete des Grundwassers zu den Messstellen mit einem standardisierten Verfahren - unter Berücksichtigung saisonaler Schwankungen - räumlich ausgewiesen werden;
- An den temporären wie auch den stationären GWM sollten die Probenentnahmen zeitlich intensiviert - monatlich bzw. quartalsweise differenziert, je nach der bisherigen Fundhöhe der Konzentrationen - durchgeführt werden, um kurzfristige und saisonal wirksame, jahreszeitliche Schwankungen erkennen zu können (nähere Erläuterung s. Kap. 5.3);
- Zu den elf Standorten der bisherigen Funde (sechs in NI, drei in NRW, zwei in SH) wurde eine intensive Fundstellenaufklärung unter Einbeziehung von Informationen der Unteren Wasserbehörden durchgeführt. Diese bezog sich u. a. auf das Vorhandensein von Kleinkläranlagen (KKA), Güllebehälter und zur Klärschlammverbringung;
- Unter Einbeziehung der Verbände der Landwirtschaft wurden die Flächenbewirtschafter im Zustrom der Messstellen identifiziert und um Informationen zu Art und Menge der aufgebrauchten Gülle der vergangenen Jahre mittels eines Fragebogens gebeten, die u. U. Rückschlüsse auf die aktuell gefundenen Antibiotika im Grundwasser geben können;
- Die Flächenbewirtschafter wurden um Überlassung von Gülle- und Gärrestproben gebeten, die aktuell auf die Flächen in den Zustromgebieten aufgebracht werden. Diese Proben sollten ebenfalls der laborchemischen Analyse unterzogen werden;
- Abgeleitet werden sollten abschließend möglichst praktische Handlungsempfehlungen für die Bewirtschafter zur Vermeidung von Antibiotika-Einträgen in das Grundwasser.

Nicht durchgeführt wurden Feststoff-Beprobungen des Bodens, da hierfür die mit organischem Dünger beaufschlagten landwirtschaftlichen Nutzflächen selber hätten betreten und die Zustimmung der Landwirte dazu vorab hätten eingeholt werden müssen. Zudem sind aus der Literatur bisher nur sehr wenige Funde von Sulfonamiden im Boden bekannt.

4.4 Hydrogeologische und hydrochemische Standortcharakterisierung

4.4.1 Überblick zu den Standorten in den drei Bundesländern

Im Folgenden werden die Standorte in NRW, NI und SH näher charakterisiert. Tabelle 4 zeigt ausgewählte Stamm- und Beschaffenheitsdaten der elf Messstellen, die von den Ländern zur Verfügung gestellt bzw. anhand der Messungen aus den Jahren 2012 bis 2015 ermittelt wurden. Die Viehbesatzdichten sind bei den neun Standorten in NRW und NI gegenüber dem bundesweiten Durchschnitt von etwa 1 Großvieheinheit (GV) pro Hektar Landwirtschaftsfläche (LF) mit Werten bis 3,0 deutlich erhöht. Bei den beiden Standorten in SH sind sie nur geringfügig erhöht, zudem sind die Standorte hier primär durch Milchviehhaltung geprägt. Diese Daten wurden auf Gemeindeebene erhoben.

Tabelle 4: Charakteristische Stamm- und Beschaffenheitsdaten zu den elf Grundwassermessstellen in den drei Ländern (SW: Sickerwasser; der Suffix „I“ hinter dem Namen bezieht sich auf den oberen Ausbau)

Standort / GWM	Land	Viehbesatz (GV/ha*LF)	FOK (m u. GOK)	Flurabstand (m u. GOK)	Verweilzeit SW (Monate)	Redox mV	O ₂ mg/l	NO ₃ mg/l	NH ₄ mg/l
Bösel I	NI	2,9	2,6	2,42	23	577	1,4	137	0,7
Lohe I	NI	2,1	3,1	1,49	12	458	0,2	210	0,2
Markhausen	NI	2,3	6,2	2,48	20	455	0,3	60	0,04
Carum I	NI	3,0	2,5	1,28	17	305	0,1	10	3,9
Kleinringer Wösten	NI	1,8	5,0	1,37	10	528	0,2	167	0,2
Wietmarschen-Lohne I	NI	1,8	2,8	1,24	12	27	0,1	5,5	3
Lowick	NRW	2,4	2,0	1,79	30	180	0,1	59	1,1
Nordick	NRW	2,3	5,0	2,84	9	424	1,3	75	0,02
Sutrum	NRW	2,1	4,5	2,13	n.b.	372	3,0	99	0,03
Hohenaspe	SH	1,6	3,0	2,41	18	460	4,7	92	0,01
Looft	SH	1,6	3,0	2,49	17	499	8,0	85	0,01
Mittelwert		2,2	3,6	1,99	17	390	1,8	91	0,8

Bei allen elf Standorten wird oberflächennahes Grundwasser mit geringen Flurabständen und u. a. daraus resultierenden relativ kurzen Verweilzeiten des Sickerwassers untersucht. Genaue Erläuterungen hierzu finden sich in Kapitel 5.6. Am Standort Sutrum konnten keine Verweilzeiten berechnet werden, da hier kein dominant abwärts gerichteter Matrixabfluss des Sickerwassers in der ungesättigten Zone stattfindet. Es handelt sich hier um einen Kluft-Grundwasserleiter. Auch die Filterstrecken der Messstellen befinden sich nur wenige Meter unterhalb der Geländeoberfläche, zumeist auch nur wenige Dezimeter bis Meter unterhalb der Grundwasseroberfläche.

In diesen Teufenintervallen wird beispielsweise SMX, das bisher in den höchsten Konzentrationen gefunden wurde, im Grundwasser nur schwach mikrobiell abgebaut. Anhand von Untersuchungen an vergleichbaren Standorten ist bekannt, dass der Abbau von SMX - im Gegensatz zu allen anderen diesbezüglich untersuchten Pharmaka - verstärkt unter stärker reduzierenden bzw. anoxischen Bedingungen ohne Nitrat und in größeren Tiefen stattfindet (Heberer et al. 2008, Massmann et al. 2009). Bei einigen Messstellen reichen die Filterstrecken auch in größere Tiefenlagen (z.B. in Wietmarschen-Lohne), so dass hier ein beginnender oder fortgeschrittener Abbau im Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann. Demgegenüber stellt Baumgarten (2013) in seiner Langzeitstudie fest, dass Widersprüche zwischen Labor- und Felduntersuchungen überwiegend aus der unterschiedlich langen Adaptionszeit resultieren. Die mikrobielle Entfernungsleistung von SMX ist in unterschiedlicher Ausprägung (aerob bis über 90 %, anoxisch um 30 % und anaerob bis über 80 % unter günstigen Voraussetzungen) unter allen Redoxbedingungen gegeben.

Die Redoxpotentiale zeigen überwiegend oxidierende Milieuverhältnisse an. Das korrespondiert mit den überwiegend hohen bis sehr hohen Nitratkonzentrationen. Nur in Wietmarschen-Lohne I liegen die Potentiale deutlich niedriger und entsprechend wurden erhöhte Ammonium-Gehalte gemessen. Freier Sauerstoff wurde darüber hinaus im Wesentlichen nur bei den beiden Messstellen in SH gemessen. Zur näheren Untersuchung des möglichen Einflusses des Redoxmilieus zeigt Tabelle 5 für die beiden Standorte mit den hohen SMX-Konzentrationen die von Oktober 2012 bis Juli 2014 an den Proben der insgesamt jeweils fünf Probenahmeterminen gemessenen Konzentrationen der redoxsensiblen Parameter (die aktuell erhobenen Analyseergebnisse sind zusammen mit diesen Daten im Anhang dokumentiert und im Kapitel 8 bewertet).

Auffällig sind die großen Schwankungen der SMX-Werte (letzte Spalte) in Bösel, während die Werte in Nordick recht konstant sind und bereits 2008/2009 von Hembrock-Heger et al. (2011) in

dieser Größenordnung festgestellt wurden. Eindeutige Korrelationen zwischen SMX und den anderen Konzentrationen lassen sich nicht herstellen. Diesen offenen Fragen galt es, anhand der zeitlich intensivierten Beprobungen nachzugehen.

Tabelle 5: Hydrochemische Daten der Messstellen Bösel I und Nordick (Daten 2012 bis 2014; FA: Flurabstand)

Probenahmeterin	FA m	pH	O ₂ mg/l	Redox mV	Fe µg/l	Mn µg/l	Al µg/l	TOC mg/l	NO ₃ mg/l	NH ₄ mg/l	SMX ng/l
Bösel I (NI)											
16.10.2012	2,60	4,4	1,2	n.b.	<200	< 50	1400	7,1	168	5,9	< 4
27.05.2013	2,05	4,6	0,8	569	<200	< 50	840	6,3	132	3,2	138
25.09.2013	2,49	4,5	1,3	n.b.	<200	68	1100	3,7	138	1,3	950
23.07.2014	2,44	4,6	1,0	380	<200	57	1500	8,0	108	1,1	174
26.08.2014	2,62	4,5	1,5	392	<200	<50	920	6,4	115	0,1	150
Nordick (NRW)											
17.08.2012	2,75	6,0	0,6	n.b.	72	6,2	56	12,3	51,4	<0,05	230
15.03.2013	2,40	6,0	1,0	322	< 5,0	120	n.b.	13,0	68,7	0,02	229
17.07.2013	2,80	5,6	0,9	396	n.b.	n.b.	70	10,7	59,3	<0,06	227
13.08.2013	2,80	5,9	1,6	481	<5,0	75	n.b.	12,0	56,4	0,03	181
24.09.2013	2,80	6,0	1,7	540	5,0	87	n.b.	13,0	56,8	0,02	164

Im Folgenden werden standortspezifische Besonderheiten erläutert. Hierbei werden auch Informationen zu den geologischen Schichtenverzeichnissen und Ausbaurdarstellungen sowie den Lageplänen und Luftbildern berücksichtigt. Bei den in Kap. 4.4.2 vorgestellten sechs Standorten im nordwestlichen NI werden seit Juni 2015 ergänzende Untersuchungen im Auftrag des NLWKN durchgeführt. Diese beinhalten eine sich zeitlich bis Mai 2016 anschließende, monatliche Beprobung aller Messstellen an den sechs Standorten sowie die Einbeziehung weiterer Umweltmedien - neben Güllen und Gärresten auch Boden, Dränauslässe und Sickerwasser - zur möglichst umfassenden und schlüssigen Aufklärung des gesamten Eintragspfades. Zudem werden auch die betroffenen Landwirte umfassend in die Arbeiten einbezogen, damit ein Maximum an Informationen bilateral ausgetauscht werden kann. Diese Arbeiten werden Ende 2016 dokumentiert, HYDOR (2016) beschreibt den Zwischenstand.

4.4.2 Standorte in Niedersachsen

Am südlichen Ortsrand von **Bösel** im LK Cloppenburg liegt die Messstelle **Bösel I**. Es handelt sich um den oberen Ausbau einer doppelten Messstellengruppe in unmittelbarer Nähe einer Häusergruppe (s. Abbildung 6). Nach den Daten des NLWKN (StAWA 1992) ist eine Toplage der Grundwasseroberfläche von 16 m NHN wenige Hundert Meter nordwestlich der Messstelle dokumentiert. Anhand dieser Daten wurde bisher ein daraus resultierendes kleines Zustromgebiet mit entsprechenden Schwankungen der Grundwasserstände und ggf. des Stoffzustroms aus Nordwesten vermutet. Dies galt es durch die Sondierungen zu verifizieren und damit einen Erkenntniszuwachs zu erreichen. Die aktuellen Messungen der Grundwasserstände zeigen eine generalisierte Zustromrichtung aus Westen. In Kapitel 6.4 werden diese Daten genauer erläutert und saisonal modifiziert. Auch die Überprüfung des Einflusses eines - in Hannappel et al. (2014a) als einer möglichen Eintragsquelle genannten - Misthaufens westlich der NLWKN-Messstelle als Ursache für die sehr hohen Gehalte von SMX im Grundwasser wurde damit vorgenommen.

Das geologische Schichtenverzeichnis dokumentiert bis in eine Tiefe von 4,50 Meter unter Gelände ausschließlich pufferarme Fein- und Feinstsande, bindige Zwischenlagen sind in die sandigen Lagen nicht eingeschaltet. Es handelt sich um quartäre, altpleistozäne Sande, in

Abbildung 6: Nahaufnahme (links) und Beprobung (rechts) des Oberpegels in Bösel (Aufnahmen August 2015)



denen die C_{org} -Gehalte im Vergleich zu pleistozänen Bildungen niedrig sind und damit auch nur geringe Sorptionskapazitäten aufweisen. Die ungesättigte Zone ist, saisonal unterschiedlich, etwa 2,0 bis 2,5 Meter mächtig, die aus der Lithologie, dem Flurabstand und der Grundwasserneubildungsrate am Standort daraus resultierende Verweilzeit des Sickerwassers beträgt knapp 2 Jahre. Der durch die Messstelle Bösel I ausgebaute Grundwasserleiter ist nur etwa 4,5 Meter mächtig, der Filterausbau der Messstelle befindet sich nur knapp unterhalb der Grundwasser-oberfläche. An der Basis des Grundwasserleiters befinden sich stark bis schwach tonige Schluffe des Lauenburger Tones, eines regional bedeutsamen Grundwasserhemmers. Unterhalb davon befindet sich der Filterausbau der Messstelle Bösel II in 8,5 m bis elf m Tiefe in einem bedeckten und gespannten Grundwasserleiter.

Der aus der Schichtansprache abgeleitete Befund deckt sich mit den hydrochemischen Daten, vor allem den extrem niedrigen pH-Werten. Verursacht sein könnten diese durch den lithologischen Aufbau der altpleistozänen Feinsande, in denen aufgrund der langanhaltenden Auswaschung seit dem Ende der Eiszeit nur noch sehr wenig puffernde, karbonatische Bestandteile im Korngerüst enthalten sind. Eine weitere Ursache könnten aber auch Ammoniak-Einträge aus der Landwirtschaft sein, die zu einer starken Versauerung führen können (Mohr et al. 2005), was in der Region bekannt ist (Federolf et al. 2012). Im Mittel der Beprobungen lagen die pH-Werte bei 4,6, also im für Grundwasser extrem sauren Bereich. Das könnte die stark erhöhten Aluminium-Gehalte erklären. Sie lagen 2012 bei 1400 $\mu\text{g}/\text{l}$ und 2013 bei 840 bzw. 1100 $\mu\text{g}/\text{l}$. Das sind gegenüber dem geogenen Hintergrund (283 $\mu\text{g}/\text{l}$ für oberflächennahes Grundwasser in Norddeutschland, Kunkel et al. 2004) deutlich erhöhte Gehalte.

Problematisch sind die erhöhten Aluminium-Gehalte deswegen, weil der mikrobielle Abbau von Antibiotika-Wirkstoffen dadurch vermutlich behindert oder unterbunden werden kann. Bei pH-Werten unterhalb von pH 6 in der ungesättigten Zone, liegt das normalerweise nicht bioverfügbare Aluminium zunehmend in Form des sogenannten „freien“ Aluminiums vor. In dieser Bindungsform kann es auf Bodenbakterien toxisch wirken (Pina & Cervantes 1996). Bei einem pH-Wert von 4,6 im Grundwasser ist davon auszugehen, dass die pH-Werte in der ungesättigten Zone noch deutlich saurer sind. Diese Aluminium-Toxizität ist eine der Erklärungen für den im September 2013 gemessenen, extrem hohen Wert von 950 ng/l SMX im Grundwasser. Aber auch die Bedeutung einer sehr nahe gelegenen KKA mit einem Ablauf der gereinigten Abwässer in das Grundwasser wurde auf Anregung des ansässigen Kreislandvolkverbands Cloppenburg (s. Kapitel 6.4) in Betracht gezogen. Im Juli und August 2014 wurden zwei ergänzende Proben an der Messstelle entnommen. In beiden Proben wurden wiederum sehr hohe Konzentrationen von SMX

nachgewiesen mit 174 bzw. 150 µg/l. Auch zu diesen Zeitpunkten wurde SDM nachgewiesen und zwar mit 16 ng/l bzw. 20 ng/l, die Bewertung dieser Funde erfolgt in Kapitel 7.4 und 8.

Die Messstelle **Wietmarschen-Lohne I** (LK Grafschaft-Bentheim s. Abbildung 7) repräsentiert den oberen Ausbau einer Messstellengruppe mit Dreifachausbau.

Abbildung 7: Aufnahmen der dreifach ausgebauten Messstellengruppe in Wietmarschen-Lohne (linkes Foto im November 2012 von NLWKN, rechtes Foto im August 2015 aufgenommen)



Nach Auskunft des NLWKN findet im Umfeld der Messstelle eine intensive Landwirtschaft statt. Die Messstellengruppe liegt etwa 250 Meter westlich der Autobahn A 31, der Zustrom des Grundwassers erfolgt vorwiegend aus südwestlicher Richtung mit einem gering ausgeprägten hydraulischen Gradienten. Das Schichtenverzeichnis der Bohrung dokumentiert in dem vom Filterausbau betroffenen Tiefenbereich bis 16 Meter unter Gelände Fein-, Mittel- und Grobsande ohne bindige Deckschichten. Der untere Ausbau der Messstellengruppe befindet sich in einer größeren Tiefe von etwa 24 bis 39 Meter unter Gelände und wurde aus diesem Grund nicht für die Untersuchungen ausgewählt.

Der Flurabstand des Grundwassers lag im Mai 2013 bei nur 1,25 Meter unter Gelände, die Schwankungsamplitude der Wasserstände liegt bei nur 30 cm. Die ungesättigte Zone ist hier also sehr geringmächtig. Die mit dem Berechnungsalgorithmus der DIN 19732 berechneten Verweilzeiten des Sickerwassers liegen bei nur 12 Monaten und es handelt sich um ein Zehrgebiet, in dem das Grundwasser in die angrenzenden oberirdischen Gewässer, vor allem den Alten Diek als dem Gebiets-Vorfluter, entlastet.

Dazu passen auch die wiederholt gemessenen niedrigen Redoxpotentiale sowie die erhöhten Ammoniumgehalte. Diese Werte zeigen ein reduzierendes Milieu an, in dem der eingetragene Stickstoff mikrobiell nicht zu Nitrat umgewandelt wird, sondern primär als Ammonium stabil bleibt. Auffällig sind weiterhin sehr hohe TOC- und ortho-Phosphat-Gehalte, die wiederholt an der Messstelle analysiert wurden. Im Mai 2013 wurde im Grundwasser der Messstelle SDM in einer Konzentration von 6 ng/l gemessen, andere Stoffe wurden bisher nicht nachgewiesen.

Die Messstelle **Lohe I** (LK Cloppenburg, s. Abbildung 8) ist Teil einer im Jahr 1963 doppelt ausgebauten Messstellengruppe, die im Nahbereich einer Hofstelle auf privatem Gelände liegt. Hier sind beide Messstellen im oberen, unbedeckten zumeist aus Feinsanden aufgebauten Grundwasserleiter ausgebaut. Der obere Ausbau befindet sich jedoch innerhalb eines mittelsandigen Bereichs und hat damit eine deutlich bessere hydraulische Ergiebigkeit als der Unterpegel, der innerhalb von schwach schluffigen Feinsanden ausgebaut ist. Die Filterlage des oberen Ausbaus befindet sich mit 3,1 bis 4 Meter Tiefe nur etwa 1,50 Meter unterhalb der Grundwasseroberfläche. Die Verweilzeiten des Sickerwassers wurden mit 12 Monaten berechnet. Der

Abbildung 8: Aufnahme der Messstellengruppe in Lohe (Fotos anlässlich der Beprobung im September 2015)



Zustrom zur Messstelle erfolgt primär aus dem landwirtschaftlich genutzten Areal im Südosten. Nach den Daten zur Agrarstatistik des NLWKN sind Rinder in der betroffenen Gemeinde Barßel dominierend, im entfernten Zustrom zur Messstelle befindet sich auch ein größerer, neu gebauter Hähnchenstall.

Die Messstelle führt sehr stark nitrathaltiges Grundwasser, Ammonium wurde nur in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Die Redoxpotentiale bestätigen das oxidierende Milieu. Kalium, als möglicher Indikator für eine landwirtschaftliche Beeinflussung des Grundwassers, ist mit einer Konzentration von 17 mg/l deutlich erhöht. Im Mai 2013 wurde an der Messstelle Lohe I SDM in Konzentrationen unterhalb der BG von 3 ng/l nachgewiesen, in den weiteren Untersuchungen oberhalb der BG (s. Kapitel 7.4).

Die Messstelle Carum I (LK, Vechta, s. Abbildung 9) liegt im Randbereich einer Hofstelle, auf der seit etwa acht Jahren keine Viehhaltung mehr betrieben wird. Das Umfeld ist landwirtschaftlich geprägt. Die gemeindliche Viehbesatzdichte ist mit 3,0 GV/ha*LF extrem hoch (s. Tabelle 4), es

Abbildung 9: Foto der Messstellengruppe in Carum mit landwirtschaftlicher Nutzfläche im Grundwasserabstrom (Foto links) bzw. einer nicht mehr betriebenen Hofstelle im Anstrom (Foto rechts)



dominieren nach den Daten der Agrarstatistik des NLWKN Hühner. Der Zustrom des Grundwassers erfolgt vermutlich von Südosten aus Richtung der Ortschaft Carum. Die im Zuge der weiteren Untersuchungen ermittelte, saisonal variierende Grundwasserfließrichtung und die sich daraus ergebenden Auswirkungen sind in den Kapiteln 6.4 und 8.5 genauer ausgeführt. Das Schichtenverzeichnis dokumentiert für den ausgebauten Filterbereich in 2 bis 4 Meter Tiefe Mittel- und

Feinsande und damit eine gute hydraulische Durchlässigkeit. Die ungesättigte Zone darüber ist feiner ausgeprägt, hieraus resultiert auch die berechnete Verweilzeit des Sickerwassers von 17 Monaten. Die Stickstoff-Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle sind deutlich erhöht, jedoch unterschieden sich die einzelnen Spezies anlässlich der beiden Beprobungen sehr stark: 2012 lag Ammonium mit 4,6 mg/l dagegen 2013 Nitrat mit 47 mg/l jeweils erhöht vor. Das könnte ein Hinweis auf noch nicht abgeschlossene hydrochemische Gleichgewichtsreaktionen in dem jungen Grundwasser sein. Ebenfalls deutlich erhöht sind die Konzentrationen von Kalium, Sulfat und DOC. SDZ wurde 2012 mit 10 ng/l und SDM 2013 mit 5 ng/l jeweils einmalig analysiert, bestätigt werden konnten diese Funde anlässlich der Wiederholungsbeprobungen bisher nicht. Geklärt werden müssen die Eintragspfade von Kontaminanten in die Messstelle, da hier ein Abwassereinfluss aufgrund der Beschaffenheitsmuster und benachbarter KKA, die bis vor wenigen Jahren in das Grundwasser emittierten, nicht per se ausgeschlossen werden kann. Bor als häuslicher Abwasserindikator (TZW 2002, Schramm et al. 2006) wurde jedoch nicht in deutlich erhöhten Konzentrationen nachgewiesen.

In **Kleinringer Wösten** (LK Grafschaft Bentheim, s. Abbildung 10) liegt die Messstelle etwa 750 Meter nördlich des Coevorden-Piccardie-Kanals. Auch hier erfolgt der Zustrom des Grundwassers aus Südosten. Die Flächen im Umfeld der Messstelle werden landwirtschaftlich genutzt. Im nahen Zustrom liegt ein offenes Güllelager (s. Foto rechts), etwa 3 km entfernt befinden sich Masthähnchenställe und eine Naturdüngerfabrik. Es ist nach Auskunft des NLWKN davon auszugehen, dass die gesamte Menge an Hähnchenkot in der Fabrik zu Naturdünger verarbeitet wird. Zu den Schlägen im Zustrom beinhaltet die Agrarstatistik des NLWKN z.T. sehr hohe Anzahlen an Ferkeln, Mast- und Zuchtschweinen. Die nur etwas über einen Meter mächtige ungesättigte Zone mit Verweilzeiten von 10 Monaten ist fein- bis mittelsandig aufgebaut, der Grundwasserleiter darunter ist etwas gröber. Der Filterausbau befindet sich in 5 bis 6 Meter Tiefe und damit fast vier Meter unterhalb der Grundwasseroberfläche. Die Messstelle führt oxidiertes, stark nitrathaltiges Grundwasser, Ammonium wurde nur in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen (s. Tabelle 4). Auch Kalium lag mit 45 mg/l im Mai 2013 stark erhöht vor, die weiteren Analyseergebnisse bekräftigen das. Sowohl 2012 als auch 2013 wurde bei der Messstelle SDM oberhalb der BG nachgewiesen und zwar in Konzentrationen von elf bzw. 5 ng/l. Andere Wirkstoffe wurden nicht nachgewiesen. Auffällig ist der pH-Wert, der im Mittel bei 4,6 liegt, die Aluminiumkonzentrationen sind jedoch nicht erhöht.

Abbildung 10: Foto der Messstellengruppe (links; Unterflurausbauten) sowie des Umfeldes (rechts, die Pfeile markieren den Messstellenstandort und den Rand eines offenen Güllelagers) in Kleinringer Wösten



Die NLWKN-Messstelle **Markhausen-BDF** (LK Cloppenburg) in der Nähe der Bodendauerbeobachtungsfläche (BDF) des LBEG liegt nordöstlich der Ortschaft Markhausen (s. Abbildung 11) etwa

Abbildung 11: NLWKN-Messstelle Markhausen-BDF (Foto links: Messstelle des NLWKN; Foto rechts: Sickerwassersammler des LBEG zur Gewinnung von Proben aus der ungesättigten Zone)



250 Meter westlich des Kleinen Moors. Der Zustrom des Grundwassers erfolgt von Süden aus einer landwirtschaftlichen Nutzfläche heraus. Auch hier dominieren nach der Agrarstatistik des NLWKN Hühner innerhalb der Gemeindefläche.

Die Messstelle liegt in der Schutzzone III B des WSG Thülsfelde des OOWV und ist identisch mit der Grundwassermessstelle (GWM) 268 des OOWV. Im Schichtenverzeichnis sind für die Versickerungszone Fein- und Mittelsande ausgewiesen. Der Flurabstand liegt bei etwa 2,5 Meter und die berechneten Verweilzeiten bei 20 Monaten. Unterhalb der Grundwasseroberfläche sind stark schluffige Zwischenschichten mit einer Mächtigkeit von 2 Metern ausgewiesen, die den vertikalen Stofftransport nach unten zeitlich verzögern und die Sorption von Stoffen begünstigen können. Erst darunter befindet sich der Filterausbau der Messstelle in Fein- und Mittelsanden. Das Grundwasser ist stark nitrathaltig und oxidiert, im Mai 2013 enthielt es 62 mg/l Nitrat, auch Kalium liegt leicht erhöht vor. Im Mai 2013 wurde im Grundwasser der NLWKN-Messstelle Markhausen BDF SDM unterhalb der Bestimmungsgrenze (3 ng/l) analysiert, der durch die weiteren Analyseergebnisse bestätigt wurde.

Die BDF des LBEG ermöglicht es, mit einer weiteren Messstelle und der Gewinnung von Proben aus der ungesättigten Zone mittels einer Lysimeteranlage, den Eintragspfad - Wirtschaftsdünger - Boden - Sickerwasser - Grundwasser - genauer zu betrachten und damit ein höheres Prozessverständnis zu erlangen. In Kapitel 6.2 findet sich hierzu eine ausführliche Erläuterung. Der entsprechende Schlag der BDF liegt etwas weiter nördlich bzw. nordwestlich im Abstrom der Messstelle des NLWKN. Streng genommen handelt es sich hier also um zwei Standorte.

4.4.3 Standorte in Nordrhein-Westfalen

Die Messstelle HS/2 Nordick des LANUV im LK Borken liegt nördlich der Ortslage von Nordick innerhalb des Grundstücks eines freistehenden Hofes mit Wohn- und landwirtschaftlicher Nutzung (s. Abbildung 12) sowie einer häuslichen KKA (s. Kapitel 6.4). Im Umfeld der Messstelle befinden sich mehrere Höfe mit Viehbestand (Geflügel). Zusätzlich befinden sich dort Biogasanlagen sowie Reitställe mit Pferdehaltung. Der Standort befindet sich in einer Scheitellage der Grundwasseroberfläche. Der Zustrom erfolgt aus west-südwestlicher Richtung. Vom LANUV NRW wurden hier im Rahmen eines Screening-Programms in landwirtschaftlich intensiv genutzten Bereichen 2008 und 2009 hohe Funde von SMX festgestellt (Hembrock-Heger et al. 2011). Auf der landwirtschaftlichen Fläche im Zustromgebiet konnten im Boden weder SMX noch andere Sulfonamide, jedoch Tetrazykline nachgewiesen werden.

Die Werte im Grundwasser lagen 2008 und 2009 bei 300 bzw. 370 ng/l. Die Ergebnisse 2012 und 2013 befinden sich mit Werten zwischen 160 und 230 ng/l in der gleichen Skala. Der Befund der vier Jahre zurückliegenden Messungen konnte damit eindeutig bestätigt werden. Die Konzentrationen aller übrigen Sulfonamide lagen dagegen bis 2013 unter der BG. Seit 2014 wird neben den hohen SMX-Konzentrationen auch SDM knapp oberhalb der BG detektiert. Auffällig sind zudem die bereits seit vielen Jahren deutlich erhöhten Bor-Gehalte an der Messstelle, die deutlich über den regional bekannten Konzentrationen und auch über den Hintergrundgehalten des Grundwassers in Deutschland liegen. Seit einigen Jahren sind diese allerdings deutlich rückläufig. Mit im Mittel 0,12 mg/l seit 2012 liegen die Konzentrationen zwar noch erhöht vor, aber nicht mehr so hoch wie vor etwa 10 Jahren (Hannappel et al. 2014a). Die Probenahmeprotokolle der fünf Proben aus den beiden Jahren 2012 und 2013 dokumentieren eine nur geringe Absenkung des Ruhewasserspiegels sowie sauerstoffführendes Wasser und gemessene Redoxpotentiale um 400 mV, die nicht auf ein reduzierendes Milieu in der Messstelle hindeuten. Der Filterausbau der Messstelle befindet sich von 4,7 bis 7,7 m unter Gelände. Die Grundwasseroberfläche liegt zwischen 2 und 3 Meter unter Gelände. Die ungesättigte Zone sowie der obere Bereich des ausgebauten Grundwasserleiter werden im Ergebnis der Sieb- und Schlämmanalyse von Mittel- und Feinsanden aufgebaut, die den kreidezeitlichen Halterner Sanden zugeordnet werden können. Diese haben nach Wisotzky (2011) mit 0,02 Gew. % die mit Abstand niedrigsten C_{org} -Gehalte unter verschiedenen Lockergesteinen in NRW. Da der C_{org} -Gehalt für die Sorption eine große Rolle spielt, ist davon auszugehen, dass der Untergrund in der Umgebung der Messstelle insgesamt eine nur sehr geringe natürliche Sorptionskapazität besitzt. Dies wurde in Hannappel et al. (2014a) nach dem damaligen Kenntnisstand als eine der plausibelsten Erklärungen der hohen Konzentrationen der Sulfonamide über viele Jahre hinweg interpretiert.

Abbildung 12: Fern- (links) und Nahaufnahme(rechts) des Umfeldes und des Standortes der Messstelle HS/2 Nordick (eigene Fotos vom August 2014 bzw. Februar 2015)



Die Messstelle BO/4 A Lowick des LANUV im LK Borken (s. Abbildung 13) liegt auch auf einer landwirtschaftlichen Hofstelle. Der Zustrom zur Messstelle erfolgt primär von Südosten. Unsicherheiten aufgrund der Toplage der Grundwasseroberfläche konnten durch die Sondierungen geklärt werden (s. Kapitel 6.4). Der Standort liegt am östlichen Rand des WSG (Zone III B) des Wasserwerkes Liedern der Bocholter Energie- und Wasserversorgung GmbH (BEW). Nach Auskunft der BEW kann es in der Region zu temporären Änderungen der lokalen Fließrichtung des Grundwassers infolge von wasserhaushaltlichen Maßnahmen an der Bocholter Aa als dem relevanten Vorfluter in der Region kommen (s. Abbildung 32). Das Schichtenverzeichnis dokumentiert überwiegend Mittelsande, untergeordnet Feinsande, aber auch gröbere Kiese. Der Untergrund am

Standort besitzt also eine gute hydraulische Durchlässigkeit, die Verweilzeiten in der etwas geringeren durchlässigen Versickerungszone betragen 30 Monate. Der Filterausbau reicht von 2 bis 15 m unter Gelände, wodurch u. U. eine Unschärfe der eingetragenen Stoffkonzentrationen durch den lateralen Zustrom von Grundwasser in den tieferen Filterabschnitten erfolgt.

Abbildung 13: Grundwassermessstelle Lowick des LANUV (eigenes Foto vom Februar 2015)



Im Ergebnis der durchgeführten Recherchen dominieren Rinder in der Gemeinde. Die Nutzflächen wurden nach Angabe der LWK NRW in den letzten Jahren primär mit Rinder- und Schweinemastgülle behandelt, untergeordnet kam auch Milchviehgülle zum Einsatz, die nach Kemper et al. (2008) nicht stark mit Antibiotikarückständen belastet ist. Die Kalium- und Nitratwerte (s. Tabelle 4) weisen auf eine deutliche landwirtschaftliche Beeinflussung hin. Im Juli 2013 wurde bei der Messstelle SDZ mit 4 ng/l und SDM unterhalb der BG von 3 ng/l analysiert. Im Jahr zuvor jedoch konnten diese Stoffe nicht gefunden werden. SMX lag durchgängig unterhalb der NWG. 2008 wurden vom LANUV keine Sulfonamide im Grundwasser der Mess-

stelle nachgewiesen. Die weiteren Analyseergebnisse bestätigen die Funde von 2013.

Die Messstelle RH/4 Sutrum im LK Steinfurt befindet sich nahe einer Hofstelle mit Schweinemasthaltung. Die Messstelle ist oberflächennah von 4,50 bis 9,50 m Tiefe in einem Festgesteins-Grundwasserleiter aus Kalkstein ausgebaut.

Abbildung 14: Landwirtschaftlich geprägtes Umfeld der Messstelle Sutrum (links) sowie der mit der Messstelle ausgebauten Kalkstein (rechts); eigene Fotos vom August 2014



Der vertikale Zutritt des Sickerwassers zu der Messstelle erfolgt hier über Klüfte, dadurch unterscheidet sich die Messstelle von allen anderen untersuchten Messstellen, die in Poren-Grundwasserleitern ausgebaut sind. Abbildung 14 zeigt den Standort der Messstelle am Fuße eines sich nördlich anschließenden Hanges sowie den ausgebauten, kreidezeitlichen Kalkstein mit erkennbaren wasserwegsamem Klüfte.

Der Zustrom des Grundwassers erfolgt von Norden. Laut Landwirtschaftskammer (LWK) NRW wurde auf ca. 70 - 80 % der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsfläche im Zustrom langjährig Gülle aus einer Mast Schweinehaltung zur Düngung verwendet. Die Nitratkonzentrationen im Grundwasser liegen auf hohem Niveau bei im Mittel 99 mg/l konstant. 2008 wurden vom LANUV

NRW keine Sulfonamide im Grundwasser der Messstelle nachgewiesen. Im August 2012 wurden 4 ng/l SDZ gefunden, alle anderen Sulfonamide lagen unterhalb der NWG. Im Folgejahr konnte der Fund jedoch nicht bestätigt werden. Aufgrund der in kalkigen Kluft-Grundwasserleitern möglichen starken Schwankungen der Wasserwegsamkeiten besteht am Standort eine besondere Unsicherheit hinsichtlich der Zuverlässigkeit des Fundes. Da zudem technisch bedingt mit den Rammkernsondierungen (RKS) keine temporären GWM errichtet werden können, wird die stationäre Messstelle des LANUV NRW zu Beginn des Projektes zeitlich intensiviert beprobt. Damit sollten die bestehenden Unsicherheiten ausgeräumt werden.

4.4.4 Standorte in Schleswig-Holstein

Die beiden Messstellen in Schleswig-Holstein wurden 2012 im Rahmen eines Programms des Landesamts für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein (LLUR SH) zur Untersuchung der Nitratbelastung des Grundwassers unter nicht denitrifizierenden Standorten (DWA 2015) neu gebaut. Die Laboranalytik auf Antibiotika erfolgte methodisch analog zum UBA-Projekt. Aufgrund der Funde im Grundwasser in Hohenaspe-Rolloh und Looft-Teichkate wurden diese Messstellen 2014 ins UBA-Projekt integriert.

Die Messstelle des LLUR SH in **Hohenaspe-Rolloh** (s. Abbildung 15 links) liegt nordwestlich der Ortschaft Hohenaspe im LK Steinburg. Anhand des Lageplans ist der Zustrom des Grundwassers von Südosten deutlich erkennbar. Etwa 350 Meter weiter nördlich liegt im Abstrom der Messstelle die Rolloher Beek als der relevante oberirdische Vorfluter, hier befindet sich auch eine kommunale Kläranlage mit Klärteichen. Das Schichtenverzeichnis weist den Untergrundaufbau überwiegend als fein- bis mittelsandig aus. Unterhalb der Geländeoberfläche sind 0,5 Meter mächtige humose Bildungen dokumentiert. Der Flurabstand des Grundwassers lag im August 2012 bei 2,60 m, im Mittel bei 2,40 m. Der Filterausbau der Messstelle befindet sich in einer Tiefenlage von 3 bis 6 m Tiefe. Die terminbezogen berechneten Verweilzeiten des Sickerwassers betragen 18 Monate.

Die Messstelle wurde erstmals im November 2012 beprobt und auf die Hauptinhaltsstoffe untersucht, im Juni 2013 erfolgte dann die zweite Probenahme mit der Analytik auf Antibiotika. Anlässlich der Erstbeprobung zeigten sich deutlich erhöhte Kalium- (22,2 mg/l) und Nitratgehalte (93 mg/l), die bei der Folgebeprobung im Wesentlichen bestätigt werden konnten und das Grundwasser als landwirtschaftlich beeinflusst ausweisen. Es handelt sich um oxidiertes Grundwasser mit deutlich nachweisbaren Sauerstoffkonzentrationen (5 mg/l). In der Messstelle wurde im Juni 2013 SDM unterhalb der BG nachgewiesen, die übrigen Sulfonamide lagen alle unterhalb der jeweiligen NWG. Die Analytik erfolgte ebenfalls durch INFU, die Daten hierzu sind bisher nicht veröffentlicht, da die Messergebnisse nicht in das Projekt im Auftrag des UBA (Hannappel et al. 2014a) übernommen wurden. Die Folgemessungen bestätigen die SDM-Funde.

Abbildung 15: Messstellen des LLUR in Hohenaspe-Rolloh (links) und in Looft-Teichkate (rechts, Fotos September 2014)



Bei der zweiten Messstelle des LLUR im LK Steinburg mit Funden von Antibiotika im Grundwasser handelt es sich um den Standort **Looft-Teichkate** am Rand eines landwirtschaftlichen Betriebsweges (s. Abbildung 15 rechts). Der Zustrom zur Messstelle erfolgt von Osten aus einer landwirtschaftlichen, bzw. in weiterer Entfernung forstwirtschaftlichen Nutzfläche heraus. Der Untergrundaufbau ist mit Fein- bzw. Mittelsanden sowie einem Flurabstand von 2,50 m sehr ähnlich dem in Hohenasper. Die terminbezogen berechneten Verweilzeiten des Sickerwassers betragen 17 Monate. In Looft wurde im Juni 2013 SDM mit 4,5 ng/l analysiert, die übrigen Sulfoamide lagen unter der NWG. Das Grundwasser zeigt sich hier im Vergleich zu Hohenasper als etwas geringer landwirtschaftlich beeinflusst, die Nitrat- und Kaliumgehalte liegen jeweils etwas unter den Konzentrationen der benachbarten Messstelle. Sauerstoff ist hingegen in noch höheren Konzentrationen enthalten.

4.5 Freiwillige Mitarbeit der Landwirte und Lieferung organischer Wirtschaftsdünger

Die Aufklärung möglicher Ursachen des Eintrages von Antibiotika aus der Tiermedizin kann nur in Kooperation mit den Akteuren der Landbewirtschaftung und falls erforderlich mit den Betreibern von KKA im Umkreis der belasteten Standorte geschehen, da diese in der Vergangenheit maßgeblich die Stoffeinträge gesteuert haben bzw. dies auch zukünftig tun werden. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass auch die Landwirte und die Betreiber von KKA selbst ein großes Interesse haben, vermeidbare Stoffeinträge in die Umwelt die möglicherweise gesundheitliche Schäden bei Menschen hervorrufen könnten, zu vermeiden.

Im Rahmen der Veröffentlichung des vorangegangenen Projektes sowie begleitender Artikel (Hannappel et al. 2014b, BMUB & UBA 2014, Balzer & Hannappel 2014) waren lokale Presseartikel in den Untersuchungsregionen in NI erschienen. In denen äußerten sich Vertreter der Landwirtschaft z.T. kritisch über die Untersuchungen, obwohl bereits 2012 eine Information der Kammern in NI und NRW erfolgt war, die in NRW auch zu vertieften Gesprächen geführt hatte.

Es war also folgerichtig, auf die Vertreter der Landwirtschaftsakteure zuzugehen und diese um aktive Mitarbeit an dem Projekt zu bitten. Dies geschah bereits im Vorfeld des Projekts durch ein Gespräch beim Landvolk NI, der Interessensvertretung der niedersächsischen Landwirte, im Juni 2014 in Hannover. Hier wurden offene Fragen und Unstimmigkeiten diskutiert. Die Vertreter des Landvolks erklärten ihre Bereitschaft die Untersuchungen aktiv zu unterstützen und in die Untersuchungen eingebunden zu werden. Gleichzeitig formulierte das Landvolk Bedingungen, deren Einhaltung durch alle Beteiligten am Projekt für die Mitarbeit des Landvolks als bindend bezeichnet wurde. Nach Abstimmung dieser Bedingungen mit dem UBA wurde eine entsprechende Vereinbarung zur Kooperation getroffen.

Analoge Gespräche wurden mit der LWK NRW und dem Bauernverband SH im August und September 2014 an deren regionalen Dienststellen in Borken und Itzehoe geführt. Vorgestellt wurde jeweils der zeitliche und organisatorische Ablauf der Arbeiten im Zeitraum ab Oktober 2014. Ziel der Gespräche war jeweils die Gewährung der aktiven Mitarbeit der Landwirte mit der freiwilligen Übermittlung von Informationen zur Bewirtschaftungspraxis in der Vergangenheit sowie die Zustimmung zur Lieferung von Gülle und Gärrest-Proben im Frühjahr 2015 im Hinblick auf die Bewertung zukünftig zu erhebender Grundwasserdaten. Hierzu wurde jeweils strikte Anonymität vereinbart. Zur Übermittlung der Bewirtschaftungsdaten wurde ein Fragebogen entwickelt, der den Landwirten über die Verbände zur Verfügung gestellt wurde. Hinsichtlich der Lieferung von Gülle- und Gärrest-Proben wurde die Mithilfe entsprechend qualifizierter Probenehmer der LWK bzw. eines externen Ingenieurbüros vereinbart. Als Zeitraum für die Probenahmen wurde das Frühjahr 2015 vereinbart, um den Aufwand für die Landwirte zu minimieren (s. Kapitel 6.1).

5 Recherchen und Vorbereitung der Geländearbeiten

5.1 Vorbemerkungen zur Zielstellung der Recherche- und Geländearbeiten

Grundsätzlich wird aufgrund der Lage der Messstellen in viehstarken Regionen und der übrigen worst case-Kriterien (u. a. sehr hohe Stickstoffgehalte im Grundwasser) davon ausgegangen, dass der Eintrag aufgrund der Landbewirtschaftung sehr wahrscheinlich ist. Diese Hypothese galt es, durch die Recherche nach Zusatzinformationen zu erhärten bzw. durch Fakten zum Eintrag aus alternativen Quellen zu widerlegen. Ein unwiderlegbarer Beweis zur Quelle des Eintrages wird nicht immer möglich sein, da das den Messstellen zuströmende Grundwasser in zeitlicher und räumlicher Hinsicht einen langen Weg hinter sich hat (in Kapitel 5.6 wird dazu näheres ausgeführt). Es galt also, die Wahrscheinlichkeit der Identifizierung der Eintragspfade zu erhöhen.

Zudem sollten mit den Daten die Standorte der Ansatzpunkte für die RKS zur Errichtung der temporären GWM optimiert werden. Ziel der Datenerhebung an diesen Messstellen ist es, repräsentative Informationen zur lokalen Grundwasserbeschaffenheit in Ergänzung zu den stationären Messstellen zu erhalten, die unbeeinflusst von lokalen Punktquellen sind. Im unmittelbaren Anstrom zu den Ansatzpunkten sollten sich also z. B. keine KKA oder Güllebehälter befinden, deren Einfluss denjenigen der landwirtschaftlichen Flächenbewirtschaftung überdeckt.

Ebenfalls auf der 1. Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe wurde darüber diskutiert, inwiefern - zusätzlich zur Beprobung und Analytik des Grundwassers - eine separate und zusätzliche Beprobung des Bodens mit nachfolgender Analytik auf Sulfonamide durchgeführt werden sollte. In der Leistungsbeschreibung war dies nicht vorgesehen, da Sulfonamide eine hohe Mobilität haben und eher zur Verlagerung als zur Adsorption an die Bodenmatrix tendieren. Hinsichtlich einer Gefährdung des Grundwassers wurden SDM und SMX in der Studie von Hamscher et al. (2013) in Lysimeterversuchen als schnell verlagerbare Substanzen identifiziert. Einige Wirkstoffe gelangten erst nach deutlich längerer Zeit und in sehr niedrigen Konzentrationen in das Ablaufwasser der Lysimeter, während zwei Wirkstoffe innerhalb des Untersuchungszeitraums der Studie nicht im Lysimeterabfluss nachgewiesen werden konnten. Die Gesamtfrachten der verlagerten Sulfonamide betragen jedoch weniger als 1 % der ausgebrachten Wirkstoffmenge. Sulfonamide werden also offenbar sehr stark im Boden zurückgehalten, dort jedoch nur reversibel gebunden und nicht abgebaut. Hieraus resultiert die Gefahr der Akkumulierung und der Bildung von Stoff-Depots, ähnliches wurde auch aus NRW berichtet (Hembrock-Heger et al. 2011). Für SDZ konnte die Bindung im Boden mit starken Extraktionsmethoden nachgewiesen werden (Rosendahl et al. 2011). Somit besteht ein langfristiges Auswaschungspotenzial für das Grundwasser. Dies steht im Fokus der hier dokumentierten Untersuchungen.

Die RKS wurden jedoch aus Genehmigungsgründen nicht direkt auf landwirtschaftlichen Flächen, sondern an Wegrändern konzipiert. Eine Bodenprobenentnahme wäre daher hier nicht sinnvoll. Vielmehr hätte diese auf den benachbarten Ackerflächen ohne direkten räumlichen Bezug zur Grundwasserbelastung durchgeführt werden müssen. Dies wurde in der Diskussion der Arbeitsgruppe verworfen, so dass es bei der Beprobung des Grundwassers blieb. Im Rahmen der ergänzenden Untersuchungen des NLWKN hingegen werden diese - fachlich sinnvollen - Untersuchungen des Bodens und weiterer Umweltmedien (Gräben, Drainagen) durchgeführt (HYDOR 2016).

5.2 Recherche nach Zusatzinformationen zu den untersuchten Standorten

Von den Partnerinstitutionen in den Ländern (NLWKN, LLUR und LANUV) wurden die Daten zur Konfiguration der Schläge in der Umgebung der Messstellen und die darin erfolgte landwirtschaftliche Flächennutzung nach Feldfrüchten oder Grünlandnutzung der letzten 5 Jahre über-

mittelt. Die Unteren Wasserbehörden der sechs LK und die Bauämter der elf Gemeinden wurden ergänzend darum gebeten, zum Umfeld der betroffenen Standorte die behördlich dort vorliegenden Informationen inklusive von Metadaten zu folgenden Kategorien zu übermitteln:

- Privat betriebene Kleinkläranlagen mit Angaben zu den Einwohner(EW)-Werten,
- Kommunale (gemeindliche) Kläranlagen,
- Standorte der landwirtschaftlichen Betriebspraxis (z. B. Güllelagerstätten oder -silos),
- Aufbringung von Klärschlämmen aus kommunalen Anlagen sowie
- Maßnahmen zur landwirtschaftlichen Bewässerung.

Die Daten wurden von den Wasserbehörden und Bauämtern digital und georeferenziert übermittelt, so dass sie zur symbolhaften Darstellung in den Lageplänen in klassierter Form verwendet werden konnten. Vereinzelt enthielten die mitgelieferten Attribut-Tabellen weitere Informationen, darauf wird im Rahmen der standortbezogenen Erläuterungen im Folgenden eingegangen:

- In Hohenaspe liegen in etwa 200 Meter Entfernung zur Messstelle des LLUR innerhalb eines landwirtschaftlichen Betriebshofes eine Güllelagerstätte sowie ein Stall mit Freilaufhaltung von Milchkühen. Zudem befinden sich hier weitere Fahrsilos. Da die Daten der Wasserbehörde dazu keine näheren Informationen beinhalten, sollte durch Kontaktaufnahme mit dem Landwirt der Einfluss dieser Anlagen näher untersucht werden. Die Sondieransatzpunkte wurden in den Seitenstrom dieser potentiellen Punktquellen gesetzt, um eine Beeinflussung durch diese ausschließen zu können. Im direkten Anstrom zur Messstelle dominiert 2012 Maisanbau, im weiteren Zustromgebiet Grünlandnutzung.
- In Looft-Teichkate befindet sich im Zustrom zur Messstelle des LLUR keine potentielle Belastungsquelle. Die privat betriebenen KKA in der Nähe leiten zwar in das Grundwasser ein, liegen jedoch im Ab- bzw. im Seitenstrom. Gleiches trifft auch auf die Güllelagerstätte der Teichkate zu, die sich in etwa 100 Meter Entfernung im Abstrom befindet. Der flächenhafte Zustrom zur Messstelle wird bis in eine Entfernung von etwa 1 km landwirtschaftlich und dahinter forstwirtschaftlich genutzt. 2012 handelte es sich um unterschiedliche Feldfrüchte, primär Mais, aber auch Getreide.
- In Bösel befinden sich in unmittelbarer Nähe zur Messstelle des NLWKN sehr viele KKA, die nach Auskunft der Unteren Wasserbehörde vom LK Cloppenburg alle in das Grundwasser einleiten. Es sind sehr kleine Anlagen mit jeweils sehr wenigen angeschlossenen Einwohnern. Daten zur Beschaffenheit der geklärten Abwässer wurden nicht übermittelt, jedoch mündlich mitgeteilt, dass, sollten Unregelmäßigkeiten aufgetreten sein, diese umgehend behoben wurden. Es sind zumeist neue, in den letzten Jahren gebaute oder aufgerüstete Anlagen, bei denen von einem technisch einwandfreien Zustand ausgegangen werden kann. Eine Anlage im weiteren Anstrom entspricht nicht mehr den jetzigen Anforderungen und ist nach einem Bestandsschutz von 15 Jahren demnächst nachzurüsten. Dies ist jedoch für den Eintrag von Humanarzneimitteln (HAM) unerheblich, da eine KKA nicht darauf ausgelegt ist, diese Stoffe zu eliminieren (s. Kapitel 6.6). Somit ist ein zumindest periodischer Eintrag von Humanpharmaka entsprechend der Dimensionierung der Anlage nicht ausgeschlossen. Durch die zeitlich intensivierten, monatlichen Messungen an der GWM und an ausgewählten KKA sollte zu einem theoretisch möglichen Abwassereintrag über die KKA ein Erkenntnisgewinn geschaffen werden. In etwa 200 Meter Entfernung nordwestlich zur Messstelle befinden sich im Seitenstrom darüber hinaus verschiedene Güllelagerstätten im Umfeld einer Stallanlage.

- In Wietmarschen-Lohne befindet sich im unmittelbaren südöstlichen Anstrom zur Messstelle als potentiell punktbezogene Belastungsquelle ein offenes Gülleerdbecken. In das Grundwasser einleitende KKA liegen in jeweils etwa 500 Meter Entfernung nur im Seitenstrom, so dass eine Beeinflussung der Messstelle sehr unwahrscheinlich erscheint. Im Jahr 2012 wurde auf dem maßgebenden Schlag im Zustromgebiet Getreide angebaut.
- Auch in Kleinringer Wösten befinden sich im direkten Zustrom zur Messstelle keine erkennbaren Belastungsquellen. Das aufgrund des geringen hydraulischen Gradienten sehr kleine Zustromgebiet wurde 2012 für den Kartoffelanbau genutzt. Im weiteren Zustrom befindet sich eine KKA.
- In Lohe (bei Barßel) befindet sich die Messstelle des NLWKN auf einem privaten Grundstück mit einer Wohnbebauung sowie einer KKA. Sie liegt jedoch im seitlichen Nebenstrom zu der KKA, so dass eine punktbezogene Beeinträchtigung nicht zu erwarten ist. Das Zustromgebiet ist aufgrund des geringen hydraulischen Gradienten und der Durchlässigkeit des Untergrundes sehr klein und wird nur landwirtschaftlich genutzt. Die relevanten Schläge im Zustromgebiet wurden im Jahr 2012 für den Maisanbau genutzt.
- In Markhausen in der Nähe der BDF des LBEG befinden sich in etwa 100 Meter Entfernung im Zustrom und im seitlichen Zustrom zwei KKA im Bereich einer Wohnbebauung bzw. eines landwirtschaftlichen Betriebes. Im Zustromgebiet wurde 2012 messstellennah Getreide und messstellenfern Mais angebaut. Die Beeinflussung der Grundwasserqualität drückt sich hier neben erhöhten Nitrat- auch in erhöhten Kaliumgehalten aus. Bor dagegen als Abwasserindikator bei Abwesenheit geogen erhöhter Borgehalte infolge versalzten Tiefenwassers (Schramm et al. 2006) wurde nicht nachgewiesen. Auch der gefundene Sulfonamid-Wirkstoff SDM deutet eher auf die Beeinflussung durch den organischen Wirtschaftsdünger hin.
- In Carum befindet sich die Messstelle auf einem Hof mit Wohnbebauung. Innerhalb der Ortschaft Carum liegen viele KKA, die jedoch nach Auskunft der Wasserbehörde aktuell alle in oberirdische Gewässer einleiten, bis 2014 erfolgte jedoch auch der Eintrag in das Grundwasser. Die Grundwasserbeschaffenheit an der Messstelle unterliegt wahrscheinlich einer landwirtschaftlichen Beeinflussung. An diesem Standort ergaben die weiteren Untersuchungen eine deutliche Varianz der Grundwasserfließrichtung (s. Kapitel 6.4), die in der abschließenden Bewertung diskutiert werden (s. Kapitel 8.4). Das nun erweiterte Zustromgebiet wurde im Jahr 2012 für den Maisanbau genutzt.
- In Nordick befindet sich die Messstelle des LANUV auf einem Hof mit Wohnbebauung und Tierhaltung. In ihrer Nähe liegen mehrere KKA, die meisten davon befinden sich jedoch im Abstrom. Sie entwässern überwiegend in die nächstgelegenen oberirdischen Gewässer, so auch die direkt am Hof befindliche KKA. Nach Auskunft der Wasserbehörde handelt es sich um technisch intakte Anlagen, bei denen nicht von Leckagen o. ä. in das Grundwasser auszugehen ist. Die nächste in das Grundwasser einleitende KKA befindet sich erst in etwa einem km Entfernung am äußeren Rand des Zustromgebietes, dass aufgrund einer Grundwasserscheide (s. Kapitel 6.4) nur eine Fließzeit von 16 Monaten umfasst. Die Schläge in der Umgebung der Messstelle werden nach den Daten der Wasserbehörde zusätzlich in Höhe von etwa 100 mm/a, verteilt über drei Zeitpunkte innerhalb der Vegetationsperiode, bewässert. Im Ergebnis der Recherchen der LWK NRW im Jahr 2012 wurden in den fünf Jahren davor auf die Schläge überwiegend Biogas-Gärreste und Rindergülle aufgebracht.
- Auch in Lowick befindet sich die Messstelle des LANUV auf einem Hof mit Wohnbebauung und Tierhaltung. Im Zustromgebiet liegen keine KKA, die nächsten befinden sich außerhalb des Gebietes in mehr als 500 Meter Entfernung. Der Standort ist neben der Landwirtschaft

auch durch Siedlungseinfluss am westlichen Stadtrand von Bocholt-Lowick geprägt. Die Schläge im Zustromgebiet wurden von 2007 bis 2011 jeweils etwa anteilig mit Bullen- bzw. Rinder- und Schweinemast-Gülle gedüngt.

- In Sutrum befindet sich die Messstelle am Rand eines landwirtschaftlichen Betriebsgeländes. In oberirdische Gewässer einleitende KKA liegen nur im Abstrom der Messstelle. Auch der Betriebshof dürfte keinen Einfluss haben, da das Grundwasser von Norden her auf die Messstelle zuströmt. Das Zustromgebiet ist landwirtschaftlich geprägt. Auf die darin dominierende Ackerfläche werden nach den Recherchen der LWK seit mehreren Jahren zur Düngung Gärreste aus einer Biogasanlage (Mais mit Rindergülle) aufgebracht.

Außer in Nordick werden die Schläge im Umfeld der übrigen zehn Messstellen nach den Auskünften der Wasserbehörden nicht landwirtschaftlich bewässert. Auch eine Klärschlammverbringung aus kommunalen Kläranlagen findet nicht statt. Lediglich die Verbringung von Klärschlämmen aus KKA kann im Einzelfall möglich sein, hierzu gibt es jedoch keine systematischen Erhebungen bei den Wasserbehörden. Vollständige, offizielle Informationen zur Art des landwirtschaftlichen Anbaus der vergangenen Jahre auf den Schlägen in den Zustromgebieten können in NRW vom LANUV nicht übermittelt werden, da diese Daten nicht frei zur Verfügung stehen. Die Angaben hierzu werden daher mit Hilfe eines Fragebogens direkt von den Landwirten abgefragt.

5.3 Festlegung der Sondieransatzpunkte zum Bau von Grundwassermessstellen

Mit den Sondierungen wird einerseits die lokale Fließrichtung im Zustrom zur stationären Messstelle präzisiert und andererseits die Datenlage zur Grundwasserbeschaffenheit bzw. den Antibiotika-Konzentrationen verbessert. Standortbezogen stehen somit nicht nur die Messungen von einer, sondern von drei Messstellen zur Verfügung.

Auf Grundlage der recherchierten punkt- und flächenhaften Zusatzinformationen zu den elf Standorten wurden anschließend die Ansatzpunkte für die Grundwassersondierungen mit dem Rammkernverfahren festgelegt. Für jeden Standort wurden zunächst zwei Ansatzpunkte positioniert. In Nordick wurde aufgrund der Unsicherheiten der lokalen Grundwasserdynamik, die sich aus dem Grundwasser-Gleichenplan des LANUV ergeben, zusätzlich ein dritter Ansatzpunkt geplant.

Die Sondierungen wurden unmittelbar im Anschluss an die Bohrarbeiten zu temporären GWM ausgebaut. Darunter wird der Ausbau mit einem Durchmesser der Ausbaurohre von 50 mm und einer Verfilterung im oberflächennahen, unbedeckten Grundwasserleiter direkt unterhalb der Grundwasser Oberfläche verstanden. Auf eine gesonderte Hinterfüllung im Ringraum der Messstelle mit Fremdmaterial kann bei diesen Lagerungsbedingungen verzichtet werden. Ein Klarpumpen zur Herstellung der Schwebstofffreiheit im geförderten Volumenstrom erfolgt direkt im Anschluss an den Ausbau. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass der Eingriff in das Grundwasser möglichst gering gehalten - analog z. B. zu Direct-Push-Sondierungen (Hannappel & Braun 2010) - und somit eine Verfälschung der Probenahmebedingungen minimiert wird. Die Messstellen waren so konzipiert, dass sie bis zur zweiten Probenahme im Frühjahr 2015 erhalten und durch eine abschließbare Abschlusskappe geschützt blieben. Danach wurden sie rückstandslos zurückgebaut und der Standort wieder in den Ursprungszustand versetzt. Die temporären Messstellen in NI wurden mit Beginn des Ergänzungsprojektes vom NLWKN übernommen und bis Mai 2016 weiter beprobt.

In Sutrum wurden keine Ansatzpunkte geplant, da hier die Durchführung von RKS aufgrund der Festgesteine im Untergrund nicht möglich ist. Der Zustrom zur Messstelle erfolgt jedoch sicher aus den zwei Schlägen im nördlichen Zustrom heraus, so dass darauf bezogen keine Unsicherheiten entstehen. Auf die Gewinnung zusätzlicher Grundwasserproben muss hier jedoch verzichtet werden, da auch eine vertiefte geologische Recherche unter Mitwirkung des LANUV NRW zu

Grundwassergleichen-Plänen und zu geeigneten GWM des Kalkstein-Tagebaus im Norden der Messstelle kein Ergebnis brachte.

Die Standorte aller 21 Sondieransatzpunkte wurden so gelegt, dass sie für das Unternehmen GEO TECH Servicegesellschaft mbH Königs Wusterhausen, das die Sondierungen als Nachauftragnehmer durchführte, frei anfahrbar waren. Die Fa. GEO TECH ist für die Probenahme von Wässern, Böden und Bodenluft nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 durch den DAR akkreditiert. Die Ansatzpunkte wurden in keinem Fall mitten in eine landwirtschaftliche Nutzfläche gelegt, was neben zu zahlender Nutzungsentschädigungen aufgrund von Flurschäden auch für die Akzeptanz der betroffenen Landwirte nicht von Vorteil gewesen wäre. Vielmehr wurden sie an den Rand von Feldwegen oder Straßen gelegt, die im Besitz der Kommunen oder sonstiger öffentlicher Gebietskörperschaften sind, und wo die Arbeiten zu keinerlei Störungen der Nutzung führen. Ein weiteres Kriterium für die Festlegung des Standortes war die Möglichkeit der anschließenden Konstruktion des hydrologischen Dreiecks, das möglichst gleichschenkelig erfolgen sollte. Deshalb wurden in Ausnahmefällen und mit Zustimmung des betroffenen Landwirts Sondierungen auf Privatbesitz aber im Randbereich landwirtschaftlicher Bewirtschaftung durchgeführt.

Der Ausbau zu temporären GWM erfolgte anschließend an sieben der zehn Standorte (s. Tabelle 6). An den drei Standorten Lohe, Markhausen und Hohenaspe wurde auf den Ausbau zu einer Messstelle verzichtet, da hier bisher jeweils nur Konzentrationen der Antibiotika unterhalb der BG gefunden worden waren und die Befunde damit den Aufwand einer zweiten Wiederholungsbeprobung nicht rechtfertigten. Im Verlauf des Projekts wurden in Lohe, Markhausen, Bösel und Nordick aufgrund von wiederholten Funden und zu deren besserer Einordnung insgesamt fünf weitere Messstellen im April und Juni 2015 gebaut.

Der Messstellenneubau in Bösel erfolgte, um den Zustrom zu verifizieren und die Eintragsquelle v.a. des SMX zu identifizieren. In diesem Zusammenhang wurde die Ausbildung einer Grundwasserscheide sichtbar (s. Kapitel 6.4). In Lohe und Markhausen wurde durch weitere Antibiotikafunde oberhalb der BG und in Markhausen zusätzlich durch die Möglichkeit der Einbeziehung der Messstelle des LBEG, ein Neubau für sinnvoll erachtet. In Nordick wurden zwei temporäre Messstellen errichtet, um die vermutete Eintragsquelle einzugrenzen. Diese Messstellen wurden analog zu den bestehenden zweimalig beprobt und bis auf die niedersächsischen Standorte, die ins NLWKN-Projekt übernommen wurden, zurückgebaut.

5.4 Durchführung der Genehmigungsplanung zur Durchführung der Sondierungen

Für die letztlich 26 ausgewählten Ansatzpunkte wurden zunächst die Katasterinformationen (Gemarkung, Flur und Flurstück) zu den Standorten bei den zuständigen Ämtern kostenpflichtig eingeholt. Anschließend wurden die Eigentümer ermittelt und mit ihnen Kontakt aufgenommen, um eine Zustimmung für die Feldarbeiten zu erwirken. Bei 20 Standorten handelte es sich um Gemeinden, Landkreise oder Wegegemeinschaften die jeweils die Zustimmung erteilten. Von den anderen 6 Standorten konnte jeweils die Zustimmung des Privateigentümers eingeholt werden. In einem Fall musste aufgrund einer mächtigen Geschiebemergelschicht der Standort der Sondierung verschoben werden. Durch die kurzfristige Einverständniserklärung des Privateigentümers wurden letztlich sieben Sondierungen auf Privatgrundstücken durchgeführt.

Zudem mussten die Träger öffentlicher Belange (TÖB) über die Arbeiten informiert und Leitungsauskünfte eingeholt werden. Diese wurden dem durchführenden Unternehmen zur Verfügung gestellt, um keine Schäden am Leitungsbestand zu bewirken. In Ergänzung dazu wurde an jedem Ansatzpunkt eine Vorschachtung bis 50 cm Tiefe durchgeführt, um auch bei nicht dokumentierten Leitungen keine Schäden zu verursachen.

Zusätzlich wurden die Bohrarbeiten bei den zuständigen Unteren Wasserbehörden der Landkreise im Rahmen des behördlichen Genehmigungsverfahrens nach dem jeweiligem Landesrecht angezeigt. Tabelle 6 führt zu den 26 Standorten (Spalte: „RKS“-Nummer) sämtliche planungsrelevanten Informationen auf. Fünf der Standorte liegen in einem Trinkwasserschutzgebiet (Zone III von aktiven Wasserwerken), hier wurde seitens der Wasserbehörde auf Antrag jeweils eine gesonderte, z.T. kostenpflichtige Genehmigung erteilt.

Tabelle 6: Planung der 26 Sondieransatzpunkte im Umfeld der 10 stationären Grundwassermessstellen

Messstelle	Land	RKS-Nr	Eigentümer	Leitung ¹⁾	Geologie	Flurabstand (m)	FOK (m u GOK)	FUK (m u GOK)
Bösel 9700028	NI	RKS 1	privat	20 kV ²⁾ , Gas	ffS	3,50	3,80	4,80
		RKS 2 ³⁾	öffentlich	Wasser		3,00	3,30	4,30
		RKS 22 ³⁾	privat			3,00	3,50	4,50
Lohe 9700168	NI	RKS 3	öffentlich		mS	2,00	–	–
		RKS 4	öffentlich			2,00	–	–
		RKS 29 ³⁾	öffentlich			2,00	2,50	3,50
Markhausen (WSG) 9700171	NI	RKS 5	öffentlich		fS, mS	2,00	–	–
		RKS 6	öffentlich	Gas		2,00	–	–
		RKS 23	öffentlich			1,80	2,20	3,20
Carum 9700047	NI	RKS 7 ³⁾	öffentlich	nicht erfragt	fS, mS	1,50	1,80	2,80
		RKS 8	öffentlich	nicht erfragt		1,50	1,80	2,80
Kleinringer-W. 40507061	NI	RKS 9	öffentlich		mS	1,00	1,30	2,30
		RKS 10	öffentlich			1,00	1,30	2,30
Wietmarschen 40507661	NI	RKS 11	öffentlich	Wasser	mS, fS	1,50	1,80	2,80
		RKS 12	öffentlich	10 kV		1,50	1,80	2,80
Lowick (WSG) 060230058	NRW	RKS 13	privat	10 kV	fS, mS	2,00	2,30	3,30
		RKS 14	öffentlich			2,00	2,30	3,30
Nordick 060220028	NRW	RKS 15	öffentlich	nicht erfragt	mS, fS	3,00	3,30	4,30
		RKS 16	öffentlich	nicht erfragt		2,50	2,80	3,80
		RKS 17	öffentlich	nicht erfragt		4,00	4,30	5,30
		RKS 25	privat			2,80	3,20	4,30
		RKS 26	privat			2,40	2,80	3,80
Looft 10L61040006	SH	RKS 18	öffentlich	nicht erfragt	fS, mS, u1	4,00	–	–
		RKS 19	öffentlich	nicht erfragt		3,50	–	–
Hohenaspe 10L61066007	SH	RKS 20	privat		mS, fS, gS1	3,00	3,30	3,80
		RKS 21	öffentlich	nicht erfragt		3,50	3,80	4,30

¹⁾ Angaben ohne Gewähr, siehe beiliegende Leitungsauskünfte, nicht alle Versorgungsunternehmen angefragt

²⁾ Leitung wird abgeschaltet, bei vorheriger Ankündigung

³⁾ rot-weiß gestreiften Schilderpfosten setzen

Die Tabelle beinhaltet in den letzten drei Spalten die anhand der Auswertung der vorliegenden hydrogeologischen Daten ermittelten Angaben zu den zu erwartenden Flurabständen. Diese lagen bei durchschnittlich etwa 2,40 Meter unter Gelände. Anhand dieser Abstände wurde der Einbau der Filterstrecke geplant und die voraussichtlichen Filteroberkanten (FOK) bzw. Filterunterkanten (FUK) angegeben. Die in der Spalte Geologie angegebenen Daten ergeben sich aus dem Schichtenverzeichnis der Landesmessstellen. Aus den sich daraus ergebenden hydraulischen

Durchlässigkeiten wurden die Filteroberkanten 30 bis 50 cm unterhalb der Grundwasseroberfläche angesetzt, also bei im Mittel 2,70 Meter unter Gelände. Dieser Ausbau wurde gewählt um, aufgrund der bisher bekannten Abbaueigenschaften von SMX, möglichst junges und oxidiertes Grundwasser beproben zu können. Aus dem gleichen Grund betragen die vorgegebenen Filterlängen jeweils nur einen Meter (s. letzte beiden Spalten), die FUK waren also für 1,30 Meter unter der Grundwasseroberfläche geplant.

Von den im Oktober durchgeführten 21 RKS wurden 14 zu temporären Grundwassermessstellen (TGWM) ausgebaut. Im April 2015 fanden die Wiederholungsbeprobungen bei den Messstellen statt und es wurden die fünf zusätzlichen Messstellen gebaut.

5.5 Festlegung eines zeitlich gestaffelten Beprobungsplanes

Im Oktober 2014 begannen die Geländearbeiten an den elf Standorten. Tabelle 7 gibt einen Überblick zum zunächst geplanten zeitlichen Ablauf und zur Differenzierung der geplanten Arbeiten im Projekt in den zwölf Monaten von Oktober 2014 bis September 2015.

- Die Grundwasserprobenahmen erfolgten an den beiden Messstellen mit hohen Funden von Antibiotika in Nordick und Bösel im monatlichen Turnus, um hier eine qualitativ deutlich bessere Datenbasis im Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen zu erhalten. Im Ergebnis einer Abstimmung mit der LWK NRW wurde zugunsten von zwei weiteren Proben in Sutrum auf zwei Proben in Nordick verzichtet, da die bisherigen Kenntnisse zu Sutrum keine eindeutige Interpretation erlaubte. An allen übrigen Messstellen wurde eine quartalsweise Beprobung mit fünf Probenahmeterminen bis September 2015 vorgesehen.

Tabelle 7: Probenahmeplan von Oktober 2014 bis September 2015 für Grundwasser, Gülle und Gärreste

Standort	Landkreis	10/14	11/14	12/14	1/15	2/15	3/15	4/15	5/15	6/15	7/15	8/15	9/15
Grundwasser-Probenahme an Landes-Messstellen													
Bösel	Cloppenburg	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Markhausen	Cloppenburg	x			x			x			x		x
Lohe	Cloppenburg	x			x			x			x		x
Carum	Vechta	x			x			x			x		x
Kleinr. Wösten	Gr. Bentheim	x			x			x			x		x
Wietmarschen	Gr. Bentheim	x			x			x			x		x
Sutrum	Steinfurth	x	x	x	x			x			x		x
Lowick	Borken	x			x			x			x		x
Nordick	Borken	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x
Looft Teichkate	Steinburg	x			x			x			x		x
Hohenaspe	Steinburg	x			x			x			x		x
Rammkern-Grundwasser-Sondierungen und Errichtung von temporären Grundwassermessstellen													
Bösel	Cloppenburg	x						x					
Markhausen	Cloppenburg	x						x					
Lohe	Cloppenburg	x						x					
Carum	Vechta	x											
Kleinr. Wösten	Gr. Bentheim	x											
Wietmarschen	Gr. Bentheim	x											
Sutrum	Steinfurth												
Lowick	Borken	x											
Nordick	Borken	x						x					
Looft Teichkate	Steinburg	x											
Hohenaspe	Steinburg	x											
Probenahme an den temporären Grundwassermessstellen													

Standort	Landkreis	10/14	11/14	12/14	1/15	2/15	3/15	4/15	5/15	6/15	7/15	8/15	9/15
Bösel	Cloppenburg	x						x					
Markhausen	Cloppenburg	x						x					
Lohe	Cloppenburg	x						x					
Carum	Vechta	x						x					
Kleinr. Wösten	Gr. Bentheim	x						x					
Wietmarschen	Gr. Bentheim	x						x					
Sutrum	Steinfurth												
Lowick	Borken	x						x					
Nordick	Borken	x						x					
Looft Teichkate	Steinburg	x						x					
Hohenaspe	Steinburg	x											
Gülle- und Gärrest-Beprobung nach freiwilliger Lieferung durch den Landwirt													
Bösel	Cloppenburg				x	x	x						
Markhausen	Cloppenburg				x	x	x						
Lohe	Cloppenburg				x	x	x						
Carum	Vechta				x	x	x						
Kleinr. Wösten	Gr. Bentheim				x	x	x						
Wietmarschen	Gr. Bentheim				x	x	x						
Sutrum	Steinfurth				x	x	x						
Lowick	Borken				x	x	x						
Nordick	Borken				x	x	x						
Looft Teichkate	Steinburg				x	x	x						
Hohenaspe	Steinburg				x	x	x						

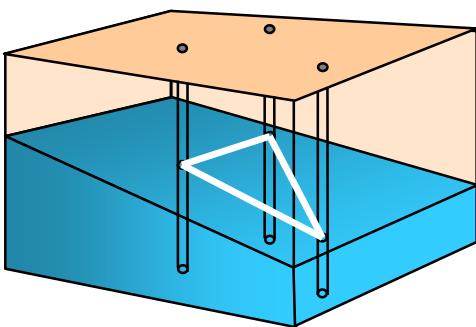
- Die RKS wurden mit Ausnahme des Festgesteins-Standortes in Sutrum an allen übrigen zehn Standorten mit jeweils mindestens zwei Sondierungen abgeteuft.
- Die weiteren Sondierungen sollten in Bösel und Nordick der Verbesserung des Informationsstandes zur Hydrodynamik und der Abgrenzung des Zustromgebietes dienen und zusätzlich, wie auch an den anderen Standorten, der Verbesserung der Datengrundlage.
- Im Oktober 2014 wurden nach der Grundwasserprobenahme an sieben der zehn Standorte die Sondierungen zu temporären GWM ausgebaut, an denen im April 2015 eine Wiederholungsbeprobung stattfand. Die drei hierbei nicht berücksichtigten Standorte hatten in den Jahren 2012 und 2013 Funde von Sulfonamiden unterhalb der BG.
- Nachträglich wurde vereinbart, zusätzliche Sondierungen und Probenentnahmen an Standorten durchzuführen, an denen der Kenntnisstand zum Eintrag der Sulfonamide in das Grundwasser besonders unsicher erschien. Das betraf die Standorte Nordick und Lowick in NRW sowie Bösel, Markhausen und Lohe in NI. Diese Zusatzarbeiten umfassten den Bau von fünf Messstellen und zusätzliche Probenentnahmen von Grundwasser, auch an geeigneten Messstellen und Entnahmebrunnen Dritter (Privatpersonen und WVU).
- Die Gülle- und Gärrest-Beprobung, die aufgrund der freiwilligen Beteiligung der Landwirte ermöglicht wurde, fand zu jeweils geeigneten Terminen im Frühjahr und Sommer 2015 kurz vor bzw. zeitgleich zur Wirtschaftsdüngerausbringung statt, um den Aufwand für die Landwirte zu minimieren (näheres dazu s. Kapitel 5.7).

5.6 Hydraulische Grundlagen zur Festlegung von Zustromgebieten zu den Messstellen

Auf Basis der im Gelände gewonnenen Messdaten zur Ermittlung der Fließrichtung des Grundwassers im Zustrom zu den stationären Messstellen wurden die daraus abgeleiteten linienhaften

Richtungsangaben flächenhaft in sog. „Zustromgebiete“ umgesetzt. Anschließend wurden in diesen Gebieten die weiteren Recherchen i. S. einer Fundstellenaufklärung (Hannappel et al. 2014c) zur Identifizierung der Grundwasserbelastung durch die Sulfonamiden vorgenommen. Methodisch einschränkend muss darauf verwiesen werden, dass damit grundsätzlich nur horizontale Fließkomponenten berücksichtigt werden können, die jedoch im Grundwasser dominieren. Vertikale Fließkomponenten des Grundwassers sind durch die Grundwasserneubildung und das dreidimensionale Geschwindigkeitsfeld bestimmt. Zugleich ist aber auch die Grundwasserfließrichtung in räumlicher und zeitlicher Hinsicht nicht konstant. Die Fließbewegungen sind keine Geraden, sondern Kurven, deren Nachbildung numerische Grundwasserströmungsmodelle erfordern würde. In jedem Fall unterliegen die ausgewiesenen Zustromgebiete räumlichen Unsicherheiten, die mit ansteigender Entfernung von den Messstellen zunehmen.

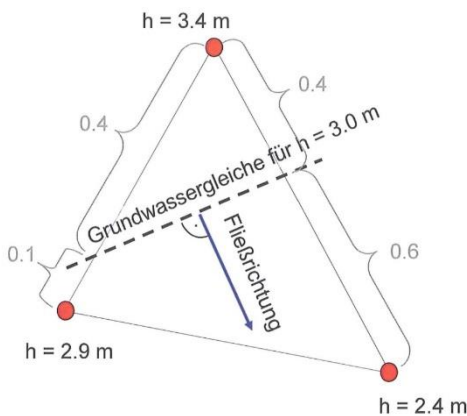
Abbildung 16: Exemplarische Darstellung der Messung der Grundwasserstände zwischen drei Messstellen



Bei der Konstruktion von Grundwassergleichen werden punktuell gewonnene Informationen über Grundwasserstände oder Druckspiegelhöhen durch Interpolation auf die Fläche bzw. den Raum übertragen. Dazu wird ein möglichst gleichschenkliges Dreieck zwischen drei Messstellen gelegt (s. Abbildung 16). Die verwendeten GWM müssen alle im gleichen Grundwasserstockwerk verfiltert sein und die Messung der Grundwasserstände sollte zu vergleichbaren Zeitpunkten erfolgen. Zu berücksichtigen sind zudem hydraulisch wirksame geologische Störungen und Gewässer mit

Grundwasseranschluss, die die Ausprägung der Grundwasseroberfläche beeinflussen. Die Grundwassergleichen zwischen den Messpunkten werden, wie in Abbildung 17 gezeigt, durch Interpolation der gemessenen Grundwasserstände auf die Seiten des Dreiecks gewonnen. Anschließend kann die Fließrichtung ermittelt werden.

Abbildung 17: Schematische Darstellung zur Interpolation der Grundwassergleichen und Ermittlung der Fließrichtung



Der Grundwassergleichenplan an den Messstellenstandorten wurde mit Hilfe des Interpolationsverfahrens Kriging erstellt. Dabei wird unter Einbeziehung der bekannten Punkte für jeden unbekannten Punkt der Fläche ein Wert berechnet. Kriging ist eine in der Hydrogeologie gebräuchliche geostatistische Methode (Schafmeister 1999) die auf der Annahme beruht, dass sich räumliche Verteilungen mit demselben Muster fortsetzen. Es ist ein lineares Schätzverfahren mit gewichteter räumlicher Mittelbildung. Zunächst erfolgt eine statistische Analyse der Daten (Semivariogrammanalyse), bei der ein möglichst guter Schätzer der Korrelation zwischen Entfernung und

Wichtung ermittelt wird. Mit Hilfe dieses Schätzers kann anschließend interpoliert werden. Somit wird, auf Grundlage der im theoretischen Variogramm beschriebenen räumlichen Zusammenhänge, die räumliche Verteilung der betrachteten Daten interpoliert.

Nach eingehender Diskussion mit allen Beteiligten am Projekt im Rahmen der Arbeitsgruppensitzung im September 2014 und auf Basis vergleichbarer Untersuchungen mit ähnlichen Fragestellungen in Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern (Hannappel et al. 2014c) wurde folgendes schematisches Vorgehen zur GIS-basierten Konstruktion der Zustromgebiete vereinbart:

- die Zustromgebiete werden in Form gleichschenkliger Dreiecke, beginnend an der Messstelle senkrecht zum nachgewiesenen Anstrom, erstellt;
- der Öffnungswinkel der Dreiecke wird konstant mit 45° festgelegt;
- die Reichweiten der Zustromgebiete (von der Messstelle bis zum äußeren Rand des Dreiecks) entsprechen einer einheitlichen summarischen Versickerungszeit in der ungesättigten Zone und der Fließzeit im Grundwasser von fünf Jahren,
- für die Berechnung der Fließzeiten werden die aus den geologischen Schichtenverzeichnissen abgeleiteten Daten zur Durchlässigkeit und die aus den Feldmessungen abgeleiteten Daten zur Fließrichtung verwendet;
- anschließend werden diese auf Basis der Feldmessungen zu den Fließrichtungen und -geschwindigkeiten konstruierten Zustromgebiete an erkennbaren Grenzen der Gebiete oder an morphologischen Hochlagen abgeschnitten, um keine Überinterpretation der schematisch ermittelten Daten in Kauf nehmen zu müssen.

Die auszuweisenden Zustromgebiete sind aufgrund der geohydraulischen Grundlegendaten alle unterschiedlich groß. Es wurde bewusst darauf verzichtet, die Gebiete gleich groß zu konstruieren, da dann die Fließzeiten z. T. extrem unterschiedlich lang mit Differenzen von mehreren Jahren ausgefallen wären. Beim hier durchgeführten Verfahren sind die Eintragszeiten mit den gewählten fünf Jahren gleich lang, was die Interpretation der Befunde erleichtert. Der Öffnungswinkel wurde mit 45° bewusst groß gewählt, um Unsicherheiten des Grundwasserzustroms im Ergebnis der Feldmessungen zu berücksichtigen. Zur Abschätzung der Verweilzeiten des Sickerwassers in der Grundwasserüberdeckung wurde die Methode der DIN 19732 angewendet.

Folgende Parameter gehen dabei ein:

- die Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung bzw. der Flurabstand des Grundwassers,
- die gesamte Feldkapazität der Grundwasserüberdeckung sowie
- die Grundwasserneubildungsraten.

Die Verweilzeit des Sickerwassers wird aus der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers und der Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung berechnet:

$$t_s = M/v_s \quad \text{oder}$$

$$t_s = \sum M_i \cdot FK_i / GWN = (M_1 \cdot FK_1 + M_2 \cdot FK_2 + \dots + M_n \cdot FK_n) / GWN$$

dabei ist:

t_s Verweilzeit des Sickerwassers

$v_s =$ GWN/B/FK (Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers, in $\text{dm} \cdot \text{a}^{-1}$)

GWN Grundwasserneubildungsrate in $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$

FK durchschnittliche Feldkapazität der gesamten Grundwasserüberdeckung in $\text{mm} \cdot \text{dm}^{-1}$

FK_i Feldkapazität der n-ten Schicht des Bodens bzw. der Grundwasserüberdeckung in $\text{mm} \cdot \text{dm}^{-1}$

M Mächtigkeit der gesamten Grundwasserüberdeckung in dm

M_i Mächtigkeit der n-ten Schicht des Bodens bzw. der tieferen Grundwasserüberdeckung in dm

Die Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers ist der Quotient aus der Sickerwasser- bzw. der Grundwasserneubildungsrate und dem Volumenanteil an Wasser im Boden bzw. der tieferen Grundwasserüberdeckung. Zur Charakterisierung des Wassergehaltes wird die Feldkapazität als Volumenanteil eingesetzt. Die Verlagerungsgeschwindigkeit beschreibt den Massenschwerpunkt einer Verlagerungsfront. Der durch hydrodynamische Dispersion verursachte voraus- oder nach-

eilende Stofffluss wird dabei nicht berechnet. Bevorzugte Fließwege (z.B. Makroporenfluss) können je nach Aufenthaltsort des Stoffes die Geschwindigkeit erhöhen (wenn der Stoff direkt an der Oberfläche von Poren vorliegt) oder verringern (wenn der Stoff in der Bodenmatrix vorliegt).

Tabelle 8 führt die für die Berechnung der Länge der Dreiecke notwendigen Grundlegendaten, getrennt nach Sickerwasser und Grundwasser, auf. Die Feldkapazitäts-Werte in der ungesättigten Zone wurden aufgrund der Lithologie nach der „Bodenkundlichen Kartieranleitung KA 5“ der ad-hoc-AG Bodenkunde vergeben. Die Flurabstände wurden der im Oktober 2014 durchgeführten Stichtagsmessung entnommen. Die Abstandsgeschwindigkeiten und das hydraulische Gefälle wurden ebenfalls anhand dieser Messungen ermittelt. Die Grundwasserneubildungsraten wurden anhand der in den Ländern verfügbaren GIS-Daten bzw. des Hydrologischen Atlas von Deutschland (HAD) ermittelt. In der gesättigten Zone wurde zur Ermittlung der Fließgeschwindigkeiten des Grundwasser das Darcy'sche Gesetz (Hölting & Coldewey 2009) verwendet, also

$$v_a = k_f \cdot i / n_e$$

mit: v_a : Abstandsgeschwindigkeit (m/s) der Durchlässigkeitsbeiwert wird anhand der lithologischen Schichtansprache der Bohrung und das hydraulische Gefälle anhand des Quotienten der lateralen Distanz zur vertikalen Differenz der Grundwasseroberfläche ermittelt)

k_f : Durchlässigkeitsbeiwert (m/s)

i : hydraulisches Gefälle (m/m)

n_e : effektive Porosität (%).

Tabelle 8: Geohydraulische Grundlegendaten zur Ermittlung der Zustromgebiete (GWN: Grundwasserneubildung, FK: Feldkapazität, k_f : Durchlässigkeitsbeiwert; n_e : nutzbare Porosität der Hohlräume)

Standortdaten		Parameter Sickerwasser				Parameter Grundwasser				Einzugsgebiet
Grundwasser-messstelle	Land	Flurabstand [m u. GOK]	GWN [mm/a]	FK [mm/dm]	Sickerwasser-verweilzeit [Monate]	k_f [m/s]	hydraulisches Gefälle i	effektive Porosität n_e	Abstandsgeschw. v_a [m/Monat]	Länge Zustromgebiet [m]
Bösel I	NI	2,94	175	14	28	7,E-05	0,0028	0,1	5,2	164
Lohe I	NI	2,00	175	12	16	6,E-04	0,0008	0,13	9,8	426
Markhausen-BDF	NI	2,75	175	12	23	2,E-04	0,0016	0,12	7,1	265
Carum I	NI	1,47	125	14	20	3,E-04	0,0003	0,12	2,2	89
Kleinringer Wösten I	NI	1,51	175	11	11	5,E-04	0,0002	0,13	1,9	90
Wietmarschen-Lohne I	NI	1,31	175	14	13	4,E-04	0,0007	0,15	4,7	224
Lowick	NRW	1,62	101	14	27	6,E-04	0,0012	0,14	13,6	451
Nordick	NRW	3,09	436	12	10	6,E-04	0,0051	0,12	66,5	3309
Hohenaspe Rolloh	SH	3,19	225	14	24	2,E-04	0,0076	0,12	32,7	1184
Looft Teichkate	SH	2,97	225	13	21	4,E-04	0,0026	0,14	19,3	760
Mittelwert		2,32	192	13	19	4,E-04	0,0030	0,13	16,3	696

Flächenhaft sind die Zustromgebiete zusammen mit der anhand der Feldmessungen im Oktober 2014 gewonnenen Daten zu den Grundwasserständen und den daraus abgeleiteten Grundwassergleichen in Lageplänen sowie Luftbildern dokumentiert. Standortbezogen erläutert werden sie in Kapitel 6.4. Für Sutrum lässt sich die Sickerwasserverweilzeit und Abstandsgeschwindigkeit wegen des Kluft-Grundwasserleiters nicht berechnen. Die Ausweisung der Länge des Zustromgebietes erfolgte nach geohydraulischen Erkenntnissen.

5.7 Düngepraxis auf den Schlägen in den Zustromgebieten

Eines der wesentlichen Ziele der Untersuchungen bestand darin, Informationen zur Düngepraxis in der Vergangenheit auf den Schlägen in den ausgewiesenen Zustromgebieten der Messstellen mit nachgewiesener Sulfonamid-Belastung zu erlangen und diese Daten mit zeitlichem Bezug zu den gemessenen Sulfonamid-Funden an den Messstellen auszuwerten. Ein weiteres Ziel war es, die Wirtschaftsdünger, die im Untersuchungszeitraum auf diese Schläge ausgebracht wurden, zu untersuchen, um u.a. hiermit auch zukünftige Messungen an den GWM bewerten zu können.

Zu beiden Aspekten liegen keine verfügbaren Daten in den Beständen der Aufsichtsbehörden vor, so dass nur die freiwillige Mitarbeit der Landwirte in Betracht kam. Nach entsprechenden Vorgesprächen mit den Verbänden bzw. Interessensvertreter der Landwirte wurde ein Fragebogen entwickelt. Dieser wurde über die Verbände (Bauernverband in SH, Landvolk in NI und Landwirtschaftskammer in NRW) im Dezember 2014 an die einzelnen Landwirte gesendet, nachdem diese zuvor durch die Verbände identifiziert und über das Vorgehen unterrichtet worden waren. Begleitend zum Fragebogen wurden den Landwirten standortbezogene Luftbilder mit anonymisiert eingetragenen Schlaggrenzen für die anhand der Geländearbeiten ermittelten Zustromgebiete zu den stationären Messstellen übermittelt.

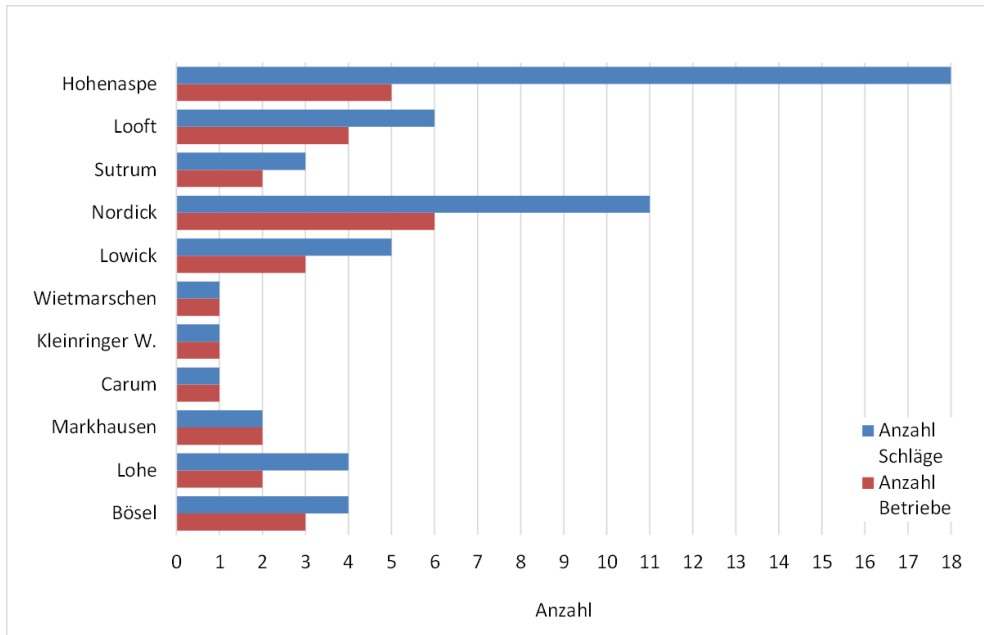
Jeder Fragebogen ist zweigeteilt und enthält betriebs- bzw. schlagbezogene Informationen, da teilweise ein Betrieb mehrere Schläge in einem Zustromgebiet bewirtschaftet. Abgefragt wurde aufgrund der durchschnittlichen Sickerwasserverweilzeit von 19 Monaten (siehe Tabelle 8) und der sich daran noch anschließenden Grundwasserfließzeit grundsätzlich der Zeitraum von 2009 bis 2013. Daten aus 2014 wurden nur von Landwirten erhoben, die sich zur Güllelieferung 2015 bereit erklärten.

Den Landwirten wurde strikte Anonymität der übermittelten Informationen zugesagt. Zugleich wurden sie um Überlassung von Gülle- bzw. Gärrestproben im Frühjahr / Sommer 2015 gebeten. Der Aufwand für die Güllelieferung wurde durch die direkte Probenahme unmittelbar vor der Ausbringung des organischen Düngers so gering wie möglich gehalten. Die Probenentnahme der Gülle wurde durch einen Vertreter der jeweiligen LWK durchgeführt, da dort das notwendige Fachwissen vorhanden ist und zudem ein Vertrauensverhältnis zu den Landwirten besteht. In Schleswig Holstein werden nach Aussage der Unteren Wasserbehörde keine routinemäßigen Gülleprobenahmen durch die LWK durchgeführt, hier beauftragt der Landwirt selber ein Ingenieurbüro. Mit der Firma INGUS (Ingenieurdienst Umweltsteuerung) wurde daraufhin ein Ingenieurbüro mit bestehenden Kontakten zu den dort wirtschaftenden Landwirten gefunden und mit der Probenahme beauftragt.

Die Landwirte wurden um Rücklauf der Informationen in den Fragebögen gebeten. Die Daten sollten rechtzeitig vor der ersten geplanten Probenentnahme der Gülle im Februar 2015 ausgewertet werden. Von der in allen drei Ländern bestehenden Regelung der Sperrfristverschiebung, bei der nach Antrag und unter bestimmten Voraussetzungen bereits eine Düngung ab 16.01. möglich ist, machte nur ein Landwirt in SH Gebrauch. Wegen der ungünstigen Wetterlage wurde allerdings zu diesem Zeitpunkt die Gülleausbringung nicht durchgeführt.

Um die Anonymität zu wahren, wurden die Schläge in den Zustromgebieten fortlaufend von 1 bis 56 durchnummeriert. Diese Nummern wurden dann durch die Landwirte jeweils auf den Fragebögen „Fläche“ und „Betrieb“ vermerkt. Abbildung 18 zeigt die Anzahl der Schläge und Betriebe an den elf Standorten. In Carum, Kleinringer Wösten und Wietmarschen-Lohne wird das Zustromgebiet jeweils durch nur einen Schlag repräsentiert, während es in Hohenaspe 18 Schläge sind, die sich auf 5 Betriebe verteilen.

Abbildung 18: Anzahl der Schläge (blaue Balken) und der bewirtschaftenden Betriebe (rote Balken) in den ermittelten Zustromgebieten der Grundwassermessstellen



Da bei einer TGWM in Bösel im Oktober 2014 SDM gefunden worden war, wurde dort ein zusätzlicher Schlag außerhalb des Zustromgebietes in die weiteren Untersuchungen mit aufgenommen. Ein weiterer Schlag im Zustrom auf die TGWM 16 in Nordick mit SDZ- und SDM-Funden war bereits in den Untersuchungen enthalten.

Die insgesamt 56 Schläge verteilen sich auf 30 Betriebe. Von diesen Betrieben haben 21 die Fragebögen - in unterschiedlicher Qualität ausgefüllt - zurückgeschickt. Als auswertbarer Rücklauf wurden alle zurück gesandten Fragebögen gewertet. Fehlende Angaben konnten nach persönlicher Rücksprache ergänzt werden.

Anhand der Fragebögen ließ sich ableiten, dass einige Flächen nur mineralisch gedüngt (drei Schläge, von denen einer in unregelmäßigen Abständen mit Klärschlamm begüllt wird) und andere in diesem Jahr aufgrund der Stickstoffbilanz nicht gedüngt werden. Folglich reduzierten sich die gewünschten Gülleproben von ursprünglich 30 auf 24 Betriebe, von denen 17 Betriebe einer Gülleprobenahme zustimmten.

In SH beteiligen sich alle Landwirte an dieser Studie, in NI 80 % und in NRW nur 45 %. Trotz eines kurzfristig angesetzten Vor-Ort-Termins bei der LWK in Borken im Februar 2015 konnte die Bereitschaft der dort persönlich anwesenden Landwirte zum Standort Nordick nicht weiter erhöht werden. Auch am Standort Lohe führten weitere Gespräche mit den Landwirten unter Moderation des Landvolkes im April 2015 in Cloppenburg nicht zur gewünschten Kooperation.

Abbildung 19 bis Abbildung 21 zeigen den Anbau auf den Schlägen im Zustromgebiet der jeweiligen Messstelle. Zwischenfrüchte (z. B. Ackergras) oder Wintergetreide wurden im Fragebogen zum Teil mit angegeben, sind hier aber wegen der nur teilweisen Erfassung und zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit angegeben.

In NI konnten acht (von 13), in NRW ebenfalls acht (von 19) und in SH alle 24 Schläge ausgewertet werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass einige Schläge ausschließlich mit Mais bestellt werden, teilweise im Wechsel mit Getreide. Der Anteil an Mais für alle auswertbaren Flächen über den gesamten Zeitraum liegt bei 34 %.

Abbildung 22 zeigt, dass in NI und NRW dieser Anteil bis zu 50 % beträgt. In SH überwiegt die

Abbildung 19: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in Niedersachsen, 2009 – 2013

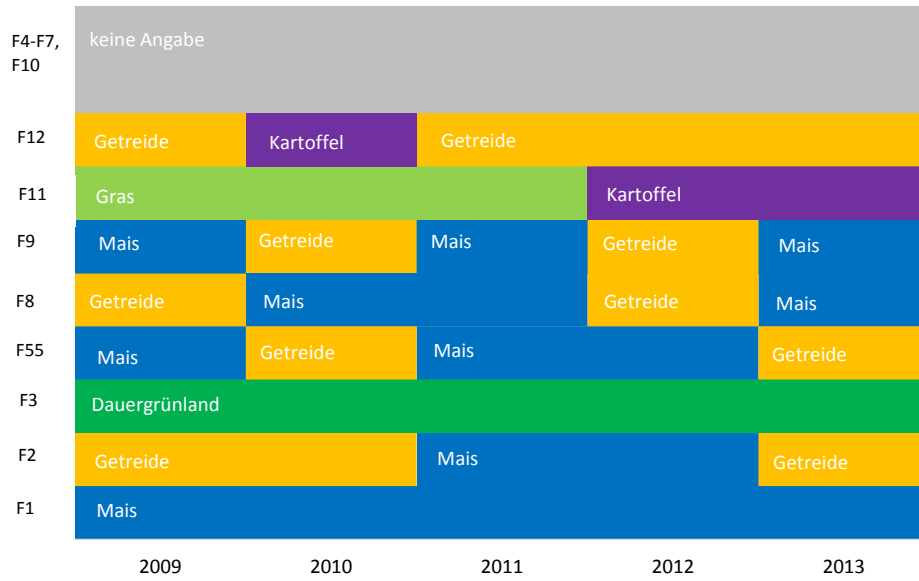


Abbildung 20: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in NRW, 2009 – 2013

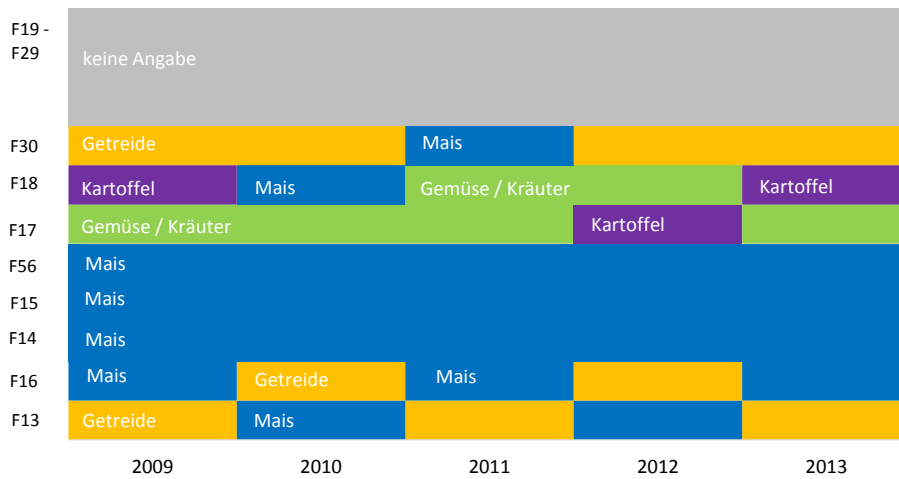


Abbildung 21: Anbau auf den Flächen in den Zustromgebieten der Messstellen in Schleswig Holstein 2009 - 2013

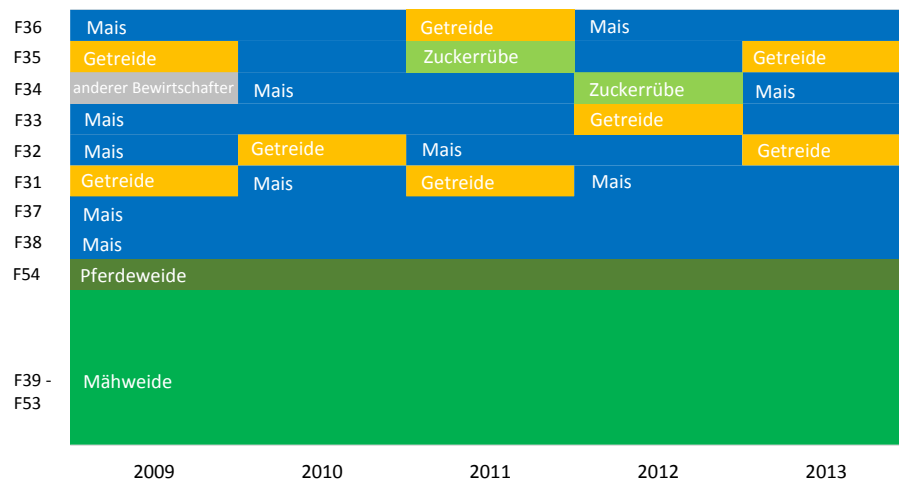
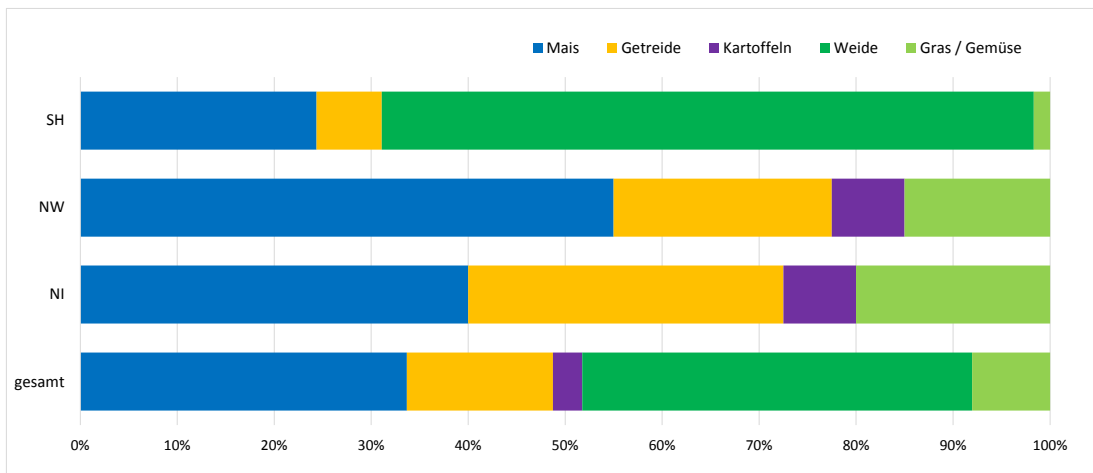


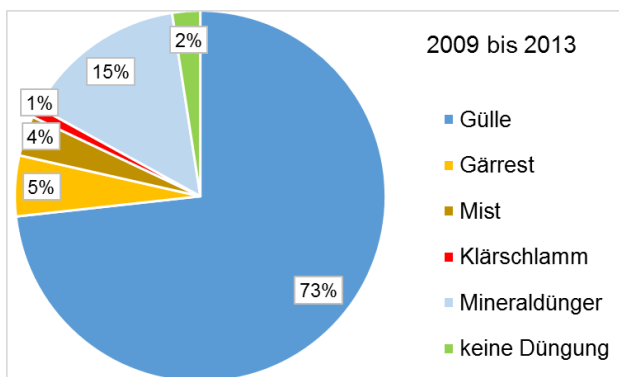
Abbildung 22: Anteile der Feldfrüchte auf 40 Schlägen über einem Zeitraum von fünf Jahren



Weidewirtschaft. Der Grünland- und Gemüseanbau liegt bei nur 11 %. Die Auswertung der Fragebögen ergab, dass abhängig von der Zwischenfrucht ein- bis zweimal jährlich gedüngt wird. Je nach Nährstoffgehalt des Bodens und des Wirtschaftsdüngers werden zwischen 25 und 50 m³ Gülle und/oder Gärreste pro Hektar aufgebracht.

Abbildung 23 zeigt, dass vorrangig Gülle als Düngemittel eingesetzt wird. Zusätzlich können Mist, Gärreste, Mineraldünger und Klärschlamm hinzukommen. Mineraldünger kommt neben seiner alleinigen Verwendung auch wetterbedingt im Februar zum Einsatz, wenn eine Gülleausfuhr nicht möglich ist oder als Unterfussdüngung bei der Maisaussaat. In NI ist Klärschlamm aus KKA als Düngemittel erlaubt, wurde aber auf Nachfrage bei der LWK sowie den Umweltämtern der Landkreise in einem Radius von 500 m um die jeweilige Messstelle herum in den letzten fünf Jahren nicht verbracht. In NRW gibt es Landwirte, die bei Bewirtschaftung entsprechend großer Ackerfläche privilegiert sind, den Klärschlamm ihrer KKA auf ihre Flächen zu verbringen. Hierzu liegen bei der Unteren Wasserbehörde aber keine genaueren Informationen vor. Die zurückerhaltenen Fragebögen ergaben in beiden Bundesländern keinen Einsatz von Klärschlamm (kommunal oder aus KKA) auf den betroffenen Schlägen.

Abbildung 23: Düngemittel-Arten, die von 2009 bis 2013 auf den Schlägen in den Zustromgebieten aufgebracht wurden



In SH ergab eine Nachfrage bei der Wasserbehörde und den Bauämtern, dass Klärschlamm abgefahren wird. Anhand der Fragebögen und nach Rückfrage beim Bauernverband zeigte sich jedoch, dass einzelne Landwirte in unregelmäßigen Abständen Klärschlamm bei einem Vermarkter kommunaler Klärdünger einkaufen und diesen zusätzlich zu Gülle oder Mineraldünger einsetzen. Der Klärschlamm wurde bis zur Verbringung auf der Fläche gelagert (s. Abbildung 24).

Der Zeitpunkt der organischen Düngung richtet sich neben der Witterung nach der Einsaat, so wird Mais erst im April gedüngt, Getreide schon im März. Beim Gemüsebau ist die Verwendung von Wirtschaftsdünger nach der Düngemittel-VO eingeschränkt möglich, so dass hier oft auf Mineraldünger zurückgegriffen wird. Werden Zwischenfrüchte angebaut, ist eine zweite Düngung im Februar oder auch im Spätsommer bis Herbst möglich. Mähwiesen werden je nach Häufigkeit der Schnitte, aber geringer Mengen begüllt, Mähweiden abhängig von der Beweidungsintensität.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Häufigkeit des Düngemiteleinsatzes, die in dem Jahr auf

den Flächen der an dieser Studie teilnehmenden Landwirte eingesetzt wurden. Hier sind auch die Mehrfachdüngungen auf einer Fläche mit enthalten. Insgesamt konnten 41 Schläge ausgewertet werden. Die Anzahl der Beaufschlagungen spiegeln nicht die Menge des eingesetzten Düngemittels wider, dies ist in Abbildung 28 dargestellt.

Abbildung 24: Lagerung von Klärschlamm am Feldrand bei der Messstelle des LLUR (Foto: Fa. INGUS, März 2015)



Abbildung 25 zeigt, dass der Einsatz des Düngemittels in NI jahresübergreifend konstant ist. Es wird weder Mist noch Klärschlamm ausgebracht. Für Bösel sind vier auswertbare Schläge dargestellt, für Markhausen zwei Schläge und für die anderen Standorte jeweils ein Schlag. In Wietmarschen-Lohne und ein Schlag in Markhausen wird im Frühjahr mineralisch gedüngt, später dann organisch. In Carum wird ausschließlich Mineraldünger verwendet. Da einzelne Schläge mehrfach gedüngt werden, ist die Anzahl der Ausbringung nicht mit der Anzahl der Schläge identisch. Auch in NRW (s. Abbildung 26) wurde kein Klärschlamm verbracht. Hier konnten für Lowick fünf, für Nordick zwei von elf und für Sutrum einer von drei Schlägen ausgewertet werden.

In Lowick werden einzelne Schläge zudem mit Mist oder Mineraldünger beaufschlagt, in Nordick

Abbildung 25: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen der teilnehmenden Landwirte im Zustromgebiet der jeweiligen Messstelle in Niedersachsen

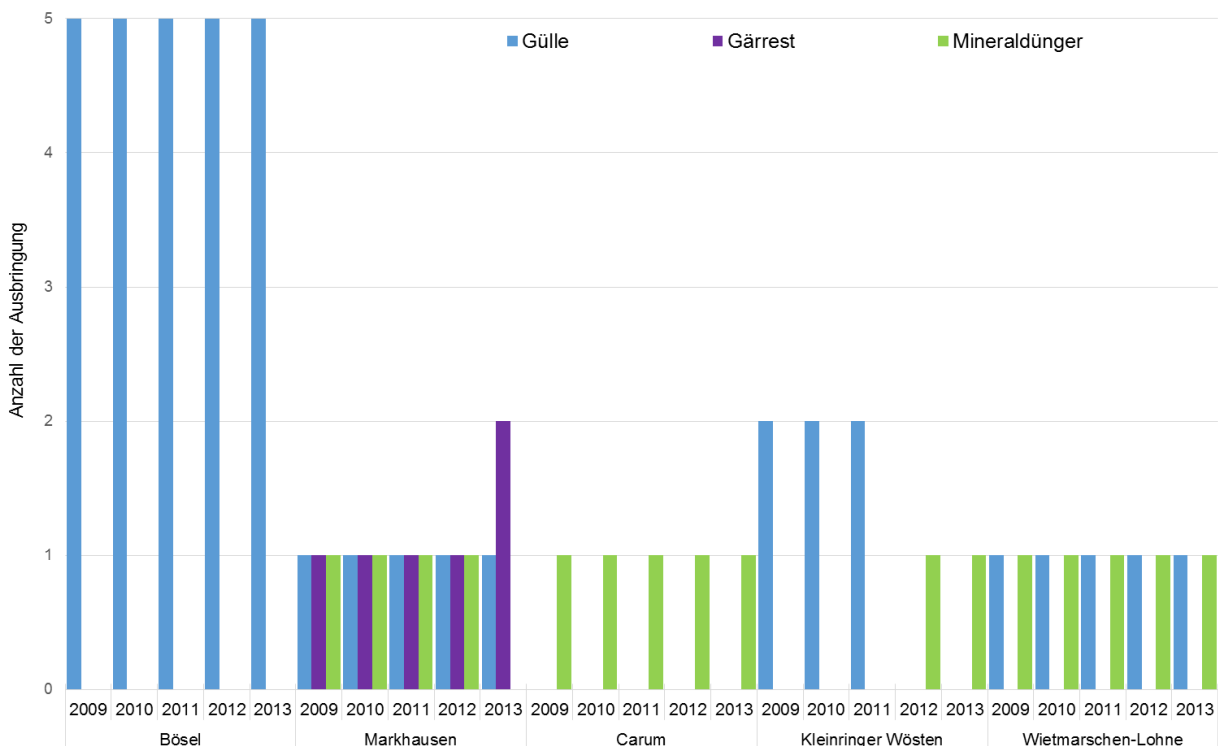
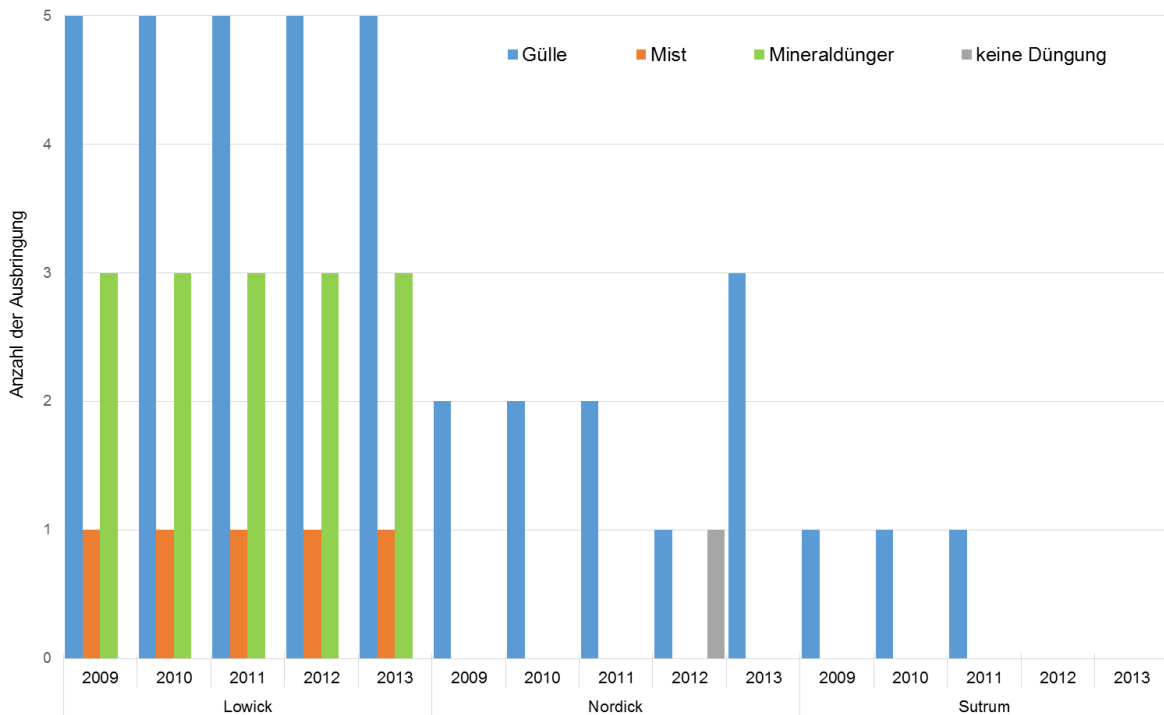
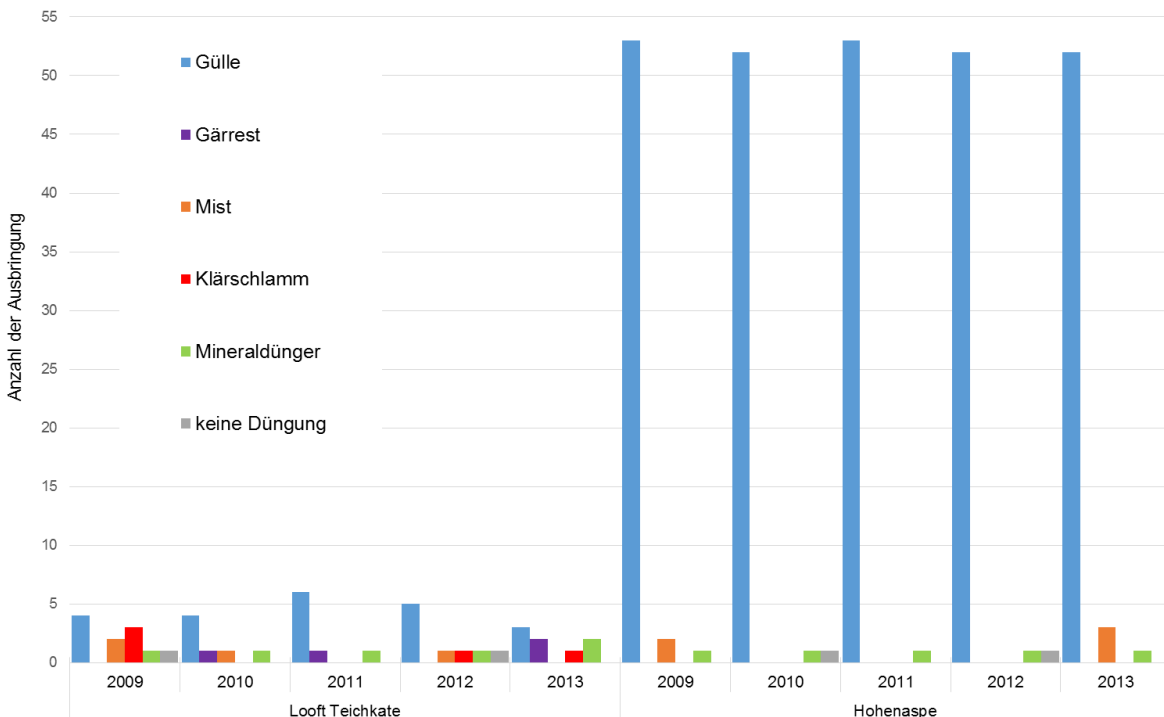


Abbildung 26: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen der teilnehmenden Landwirte im Zustromgebiet der jeweiligen Messstelle in Nordrhein Westfalen



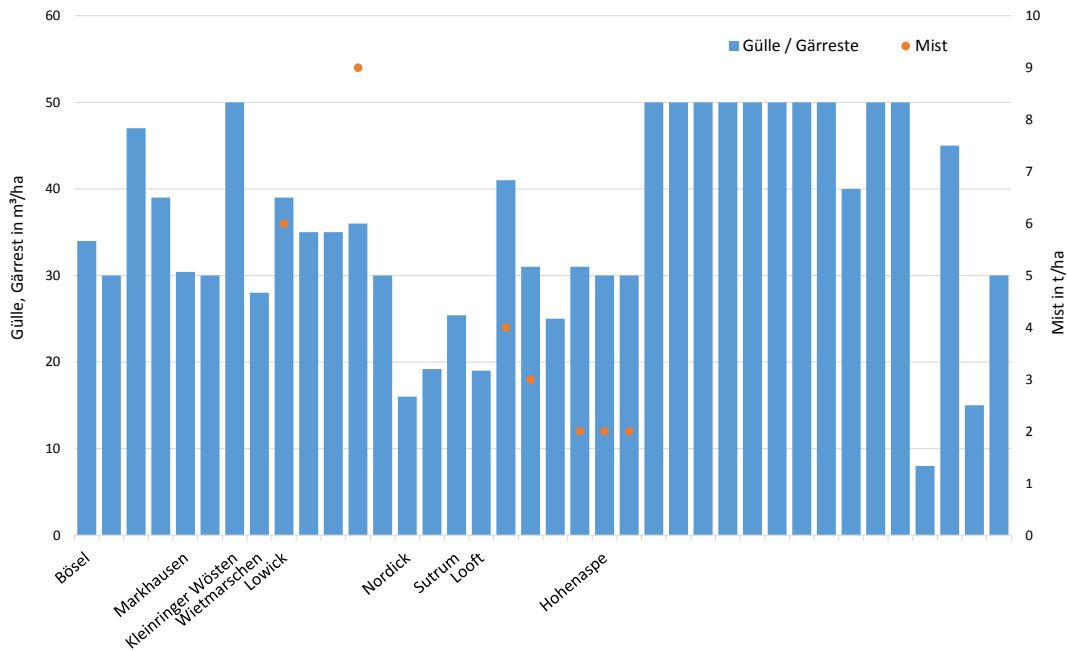
wird Gülle aufgebracht, in Sutrum Gülle oder Gärreste bzw. ein Gemisch aus beidem. In Hohenaspe (Abbildung 27) werden die Flächen als Mähweide genutzt. Hier wird je nach Häufigkeit der Schnitte bis zu viermal jährlich je 5 bis 20 m³/ha Gülle aufgebracht. Dies trifft auf elf der 18

Abbildung 27: Anzahl der ausgebrachten Düngemittel auf den Schlägen im Zustromgebiet der Messstelle in SH



Schläge zu, was zu dieser hohen Anzahl der Aufbringung an Gülle führt. Looft ist der einzige Standort, an dem Klärschlamm bei drei von fünf Schlägen als Dünger zum Einsatz kam. Abbildung 28 zeigt die eingesetzte Menge von Gülle bzw. Gärresten auf den einzelnen Schlägen im Anstrom auf

Abbildung 28: Mittlere Mengen der Gülle- / Gärrest- bzw. Mistaufbringung von 2009 bis 2013 auf den Schlägen an den jeweiligen Standorten (Mist wurde an 3 Standorten ein- bis zweimal in den 5 Jahren gefahren)



die Messstellen. Der Einsatz von Mineraldünger und Klärschlamm ist hier nicht mit eingegangen, weswegen der Standort Carum und jeweils ein Schlag in Looft und in Hohenaspe nicht mit abgebildet sind. Im Mittel werden 36 m³/ha Gülle bzw. Gärreste auf die Flächen aufgebracht. Dass die Mähweiden in Hohenaspe mit bis zu 50 m³/ha begüllt werden, ist auch darauf zurückzuführen, das Rinder-Gülle stickstoffärmer als Schweine-Gülle ist. Die Schläge in SH sowie in Kleinringer Wösten und Bösel mit durchschnittlichen Ausfuhrfrachten über 40 m³/ha werden mit Rinder-Gülle gedüngt. In Lowick, Looft und Hohenaspe wurde ein- bis zweimal in diesem Zeitraum auf insgesamt 7 Schlägen zusätzlich Mist in einer Größenordnung von 5 - 15 t/ha ausgebracht. Auch hier sind wieder die Mittelwerte des Düngemittelauftrages dargestellt.

Abbildung 29: Angaben zur Art der Tierhaltung pro Betrieb, differenziert nach Standort (Auswertung von 22 Betrieben)

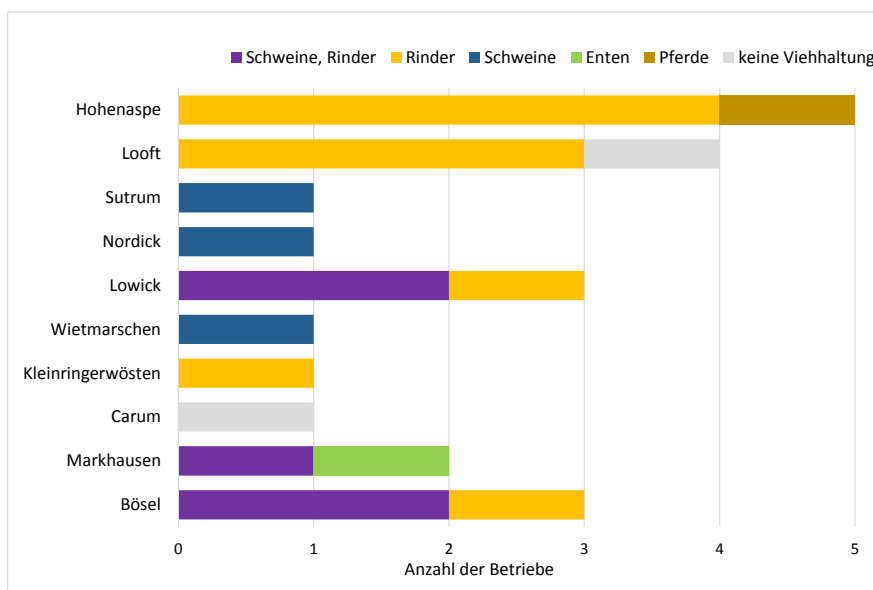
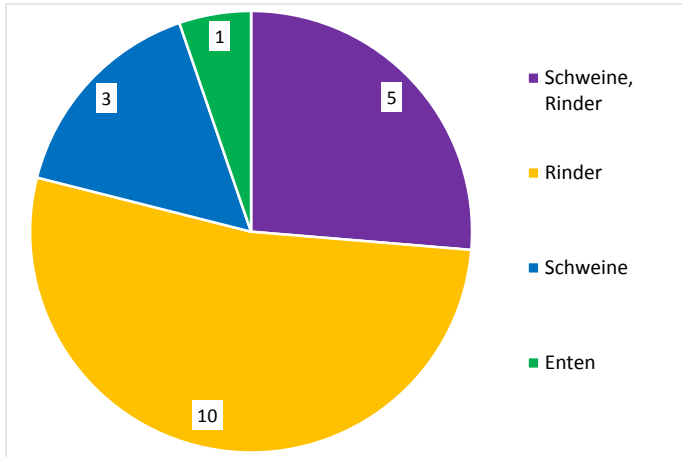


Abbildung 30 gibt einen Überblick über die Tierarten, deren Gülle auf den Schlägen in den Zustromgebieten an den zehn Standorten mit recherchierten Daten verbraucht wurde. In Schleswig-

Holstein überwiegt die Rinderhaltung, in NI und NRW werden zu etwa gleichen Teilen Rinder und Schweine gehalten. Auf eine Unterteilung nach Mast-, Zucht- und Milchvieh wurde hier verzichtet. Abbildung 30 zeigt, dass etwa die Hälfte der Schläge ausschließlich und einige weitere zum Teil mit Rinder-Gülle gedüngt werden.

Abbildung 30: Tierartenspezifische Gülleausbringung in den Zustromgebieten



Die Hühnerzucht und -mast spielt für die hier zu bewertenden Messstellen keine Rolle. Einzig bei Markhausen gibt es einen Entenzüchter. Für diese Tierart sind in Deutschland nach Vetidata¹⁶ keine Sulfonamid-Präparate zugelassen. Allerdings kann nach AMG §56 Abs.2 eine Umwidmung von Arzneimitteln für Hühner vorgenommen werden. Tabelle 2 listet die drei Sulfonamid-Einzelwirkstoffe und die Tierarten, für die eine Zulassung besteht, auf.

5.8 Einsatz von Tierarzneimitteln in den Betrieben

Tabelle 9 zeigt den recherchierten Einsatz der drei Sulfonamid-Einzelwirkstoffe der im Anstrom auf die Messstellen wirtschaftenden Betriebe. Die von den Landwirten übergebenen Daten waren

Tabelle 9: Angaben zum Einsatz der drei Einzelwirkstoffe der Sulfonamide der im Zustrom wirtschaftenden Betriebe

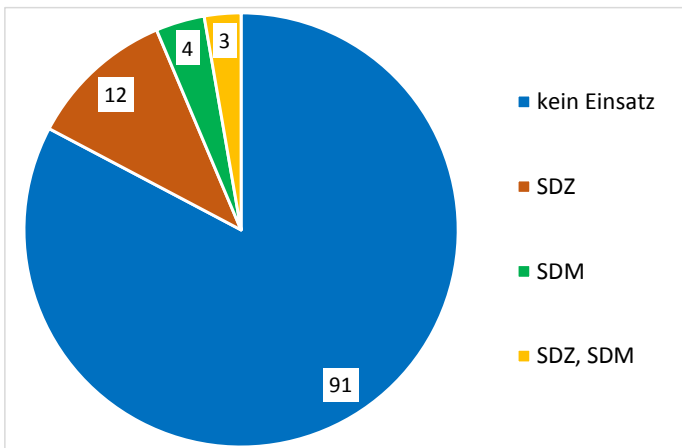
Betrieb	Medikation 2009	Medikation 2010	Medikation 2011	Medikation 2012	Medikation 2013
A	Sulfadiazin	Sulfadiazin	Sulfadiazin	Sulfadiazin	Sulfadiazin
B	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—
E	—	—	—	—	—
F	keine Viehwirtschaft				
G	—	—	—	Sulfadiazin	—
H	—	—	—	—	—
I	—	—	—	—	—
J	—	—	Sulfadimidin	Sulfadimidin	—
K	—	—	—	—	—
L	kein SDM	kein SDM	kein SDM	kein SDM	kein SDM
M	Sulfadimidin	—	—	Sulfadimidin	—
N	—	—	—	—	—
O	Sulfadiazin	—	Sulfadiazin	Sulfadiazin	Sulfadiazin
P	Sulfadimidin NA Sulfadiazin	Sulfadiazin	Sulfadimidin NA Sulfadiazin	Sulfadimidin NA Sulfadiazin	Sulfadiazin
Q	—	—	—	—	—

¹⁶ Veterinärmedizinischer Informationsdienst für Arzneimittel Anwendung, Toxikologie und Arzneimittelrecht

Betrieb	Medikation 2009	Medikation 2010	Medikation 2011	Medikation 2012	Medikation 2013
R	keine Viehwirtschaft				
S	—	—	—	—	—
T	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—

z. T. sehr ausführlich mit Auflistung aller verabreichten Medikamente, die hier nicht aufgeführt sind. Der schwarze Balken bedeutet, dass keine Medikamente mit einem der Einzelwirkstoffe SDZ, SDM oder SMX verabreicht wurden. Betrieb L gibt nur an, kein SDM eingesetzt zu haben. Betrieb F und R betreiben keine Viehwirtschaft. Hier wie auch in Betrieb I wird nur mineralisch bzw. zeitweise mit Klärschlamm gedüngt. In Betrieb G wurde 2011 Maternyl mit dem Wirkstoff Sulfadoxin eingesetzt. Dieser Stoff gehört zum laboranalytischen Spektrum (Tabelle 17), wurde aber im Grundwasser nicht gefunden. Erkennbar ist, dass SMX nicht verabreicht wurde.

Abbildung 31: Einsatz von SDM und SDZ von 2009 bis 2013 in den 22 befragten Betrieben



Insgesamt setzten sechs der 22 Betriebe entweder SDZ, SDM oder beide Wirkstoffe ein, das entspricht etwa 27 %. Nur bei zwei Betrieben erfolgte die Verabreichung von sulfonamidhaltigen Medikamenten kontinuierlich. Über die fünf Jahre gesehen wurden, wie in Abbildung 31 zu sehen, SDZ und SDM nur zu 16 % eingesetzt. Der Einsatz sulfonamidhaltiger Medikamente ist in den untersuchten Gebieten und für diesen Zeitraum damit sehr gering. SDZ ist ausschließlich als Kombi-Präparat mit Trimethoprim, einem weiteren Antibiotikum erhältlich.

Mit der Einführung der 16. AMG-Novelle zur Reduzierung des Antibiotikaeinsatzes ist bei Verabreichung von Kombi-Präparaten eine Überschreitung der Kennzahl bei der Berechnung der Therapiehäufigkeit schneller möglich. Daher dürfte sich der Einsatz dieser Wirkstoffe weiter reduzieren.

5.9 Wasserwirtschaftliche Anlagen und Untersuchungen im Umfeld der Standorte

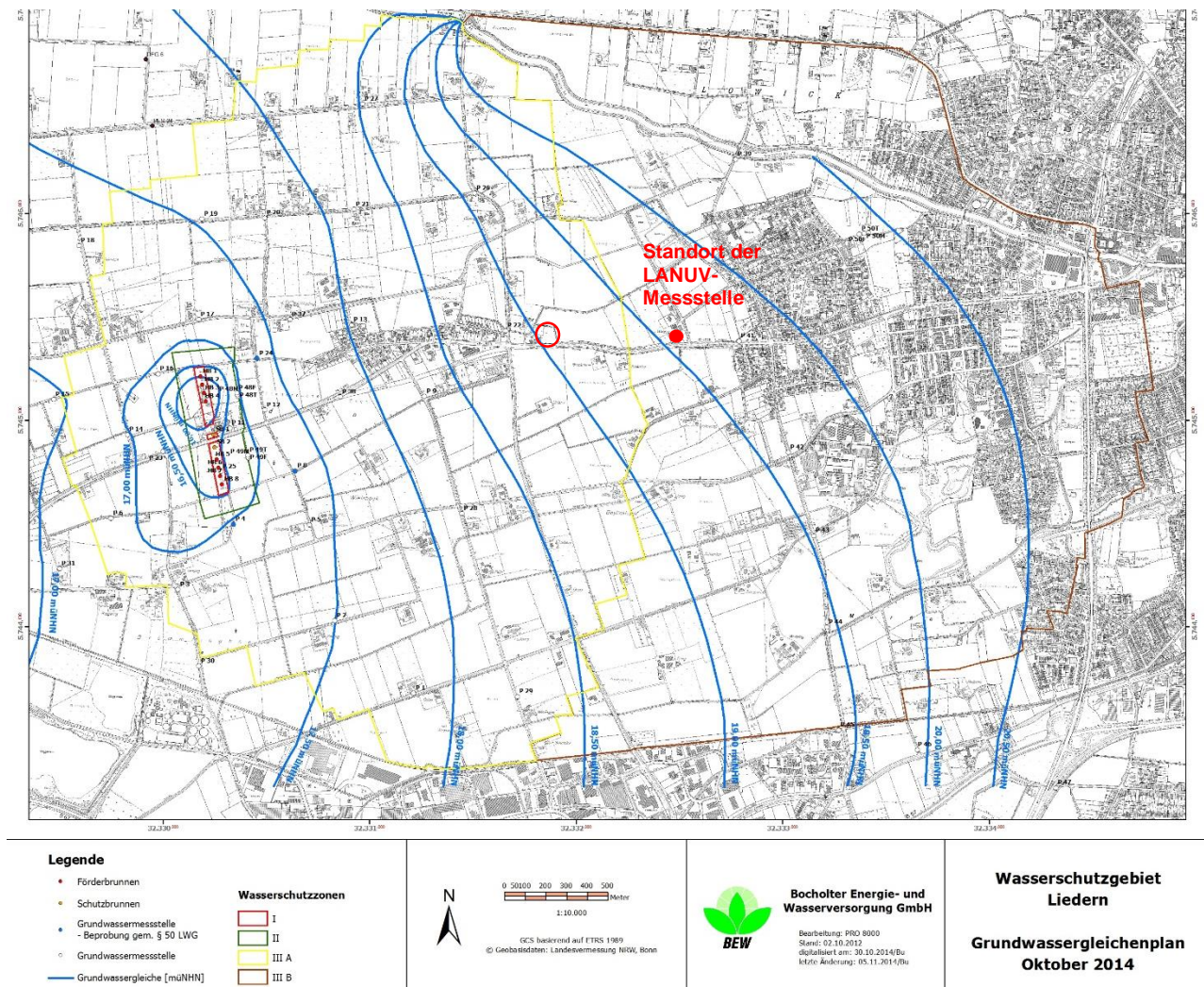
Für die Umgebung der elf stationären GWM wurden bei den Unteren Wasserbehörden der Landkreise Anfragen zur Lage der Messstellen innerhalb von (WSG) der öffentlichen Trinkwasserversorgung gestellt. Zwei der elf Messstellen sind davon betroffen, und zwar die Messstelle Markhausen BDF im LK Cloppenburg in NI und die Messstelle Lowick im LK Borken in NRW. Die übrigen neun Messstellen liegen außerhalb von WSG. Bei den zuständigen Wasserversorgungsunternehmen (WVU) für die beiden Standorte wurden Anfragen zu deren Anlagenbestand durchgeführt. Ziel dieser Recherchen war es, einen Überblick zu den Brunnen und Messstellen der Unternehmen mit hydraulischem Bezug zu den Untersuchungsstandorten zu erhalten und evtl. vorhandene Beprobungsergebnisse der Verbände in die Auswertung einbeziehen zu können. Außerdem wurden die Unternehmen gebeten, vorhandene Grundwassergleichnisse zu übermitteln. Folgende Unternehmen wurden in die Anfragen im Oktober 2014 einbezogen:

- Bocholter Energie- und Wasserversorgung GmbH (BEW) am Standort Lowick in NRW und
- Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband (OOWV) am Standort Markhausen in NI.

Seitens der BEW wurde für die Umgebung des Standortes in Lowick, der sich in der Zone III B des WW Liedern befindet (Denzig 2006), eine Übersicht zum Messstellenbestand übermittelt. Hieraus wird ersichtlich, dass im direkten hydraulischen Zustrom des Standortes keine Vorfeldmessstellen der BEW vorhanden sind. Eine Messstelle liegt im seitlichen Zustrom. Es ist der Pegel „P 41“ an der L 605 nach Lowick in einer Entfernung von etwa 250 Meter zur Landesmessstelle. Zum P 41 liegen jedoch nach Auskunft der BEW keine Beschaffenheitsdaten vor, da es sich nur um eine für die Wasserstandsmessung genutzte Vorfeldmessstelle handelt. Zudem ist die Messstelle in einer deutlich größeren Tiefe als die Landesmessstelle des LANUV NRW ausgebaut. Seitens der BEW wurde angeboten, diese Messstelle für eine Beprobung zur Verfügung zu stellen. Dazu bestand jedoch keine Notwendigkeit, da diese Messstelle aus dem Siedlungsbereich von Lowick angeströmt wird und somit kein landwirtschaftlicher Einfluss zu vermuten ist.

Aufgrund des vom LANUV erhaltenen Grundwassergleichenplans wurde bei der Vorbereitung der RKS davon ausgegangen, dass östlich der Messstelle eine Grundwasserscheide verläuft. Dies wurde durch die Auswertung der Daten nicht bestätigt. Das hydrologische Dreieck (s. Kapitel 5.6) - wie auch der auf Nachfrage übermittelte terminbezogene Grundwassergleichenplan der BEW für Oktober 2014 (s. Abbildung 32) - zeigen einen nordöstlichen Anstrom des

Abbildung 32: Grundwassergleichen im Einzugsgebiet des WW Liedern im Oktober 2014 (Daten BEW GmbH) mit dem Standort der LANUV-Messstelle (roter Punkt) und der beprobten Vorfeldmessstelle (roter Kreis)



Grundwassers auf die Messstelle. Die Karte zeigt alle Vorfeldmessstellen der BEW zum Wasserwerk Liedern. Etwa 600 Meter westlich der LANUV-Messstelle befindet sich die Messstelle „P 22“

(mit dem roten offenen Kreis in der Karte markiert). Auch zu dieser wurde von der BEW die Erlaubnis erteilt, eine Beprobung vorzunehmen. Die Daten zum Ausbau der Messstelle wurden übermittelt. Sie liegt im hydraulischen Abstrom der festgestellten Sulfonamid -Belastung und zugleich im Zustrom zu den Brunnen des WW Liedern. Daher wurde hier für April 2015 eine Beprobung genauso geplant wie die Beprobung eines geeigneten Hausbrunnens bei dem landwirtschaftlichen Betrieb, auf dessen Grundstück die LANUV-Messstelle liegt. Mit diesen geotechnischen Maßnahmen soll die räumliche Ausdehnung der Sulfonamide im Grundwasser weiter eingegrenzt werden. Eine weitere Beprobung der „P 22“ wurde im September 2015 vorgenommen. Zu diesem Zeitpunkt wurde in der Nähe der Messstelle eine Wasserhaltung betrieben. Die daraus folgende Grundwasserabsenkung kann zu einer kleinräumigen Änderung der Grundwasserfließrichtung führen, das ist bei der Bewertung zu beachten.

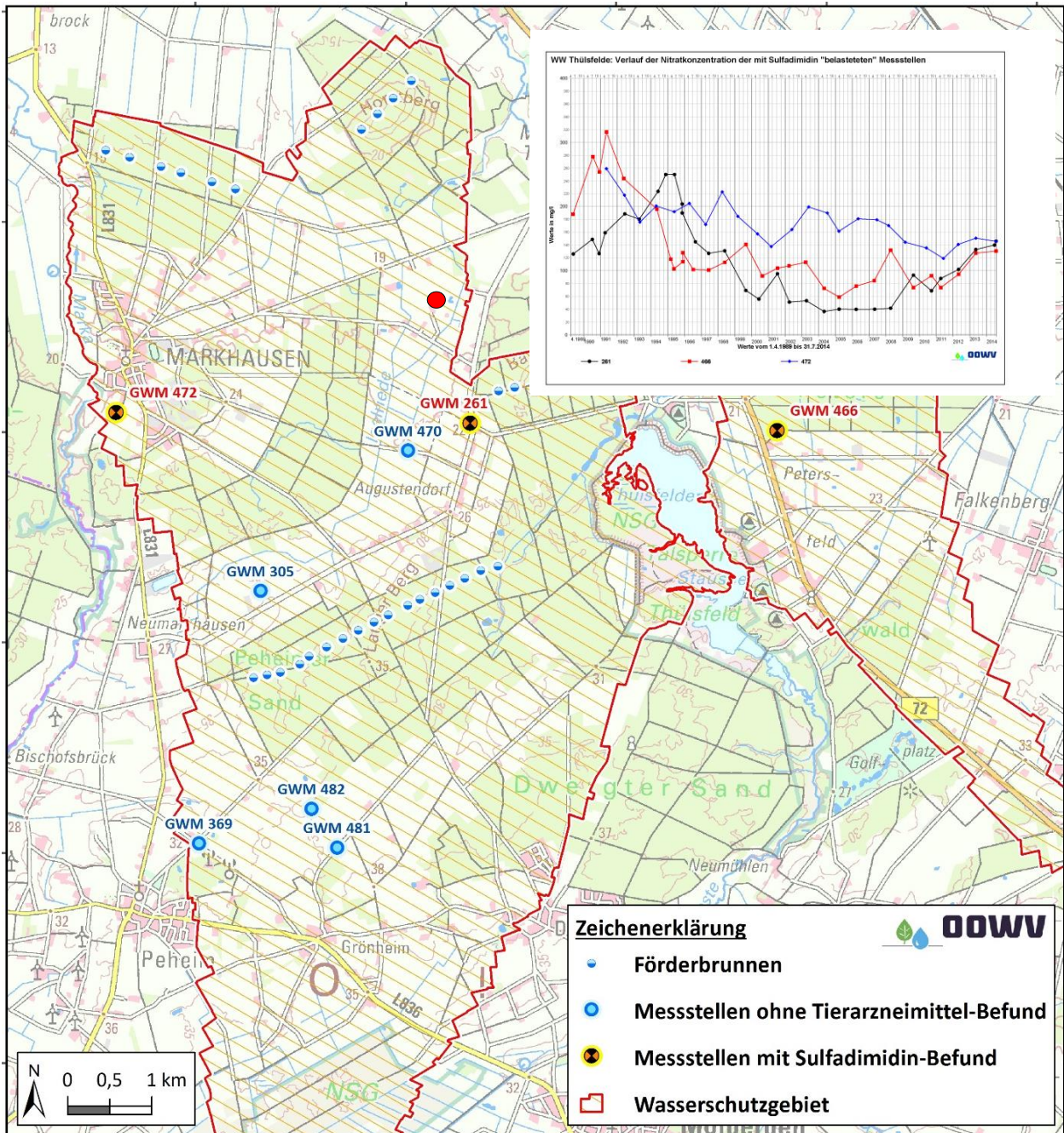
Vom OOWV aus Niedersachsen wurden im Ergebnis der Anfrage die Daten aktueller Untersuchungen auf die drei Sulfonamid-Wirkstoffe SMX, SDZ und SDM in ausgewählten Vorfeldesstellen zum WW Thülsfelde vom Juli und Oktober 2014 übermittelt (OOWV 2014). Das WW Thülsfelde liegt im LK Cloppenburg in unmittelbarer Nähe zu den zwei Standorten Bösel und Markhausen, wobei letzterer sich im WSG des Werkes und zwar in der Trinkwasserschutzzone III B befindet. Die Wassergewinnungsgebiete im Südoldenburgischen sind durch die Verbreitung von hoch durchlässigen, sandigen Böden bei gleichzeitiger, intensiver landwirtschaftlicher Nutzung geprägt, wobei die Landwirtschaft selbst von einer intensiven Tierhaltung und der zunehmenden Produktion von Biogas gekennzeichnet ist.

Dies führt zu hohen Nährstoffeinträgen, die sich oftmals in steigenden Nitratwerten im oberflächennahen Grundwasser äußern. Bei gleichzeitig hohen Grundwasserneubildungsraten liegt eine hohe Verlagerungsgeschwindigkeit in das Grundwasser vor. Neben Nitraten und Abbauprodukten von Pflanzenschutzmitteln zählen auch Rückstände von Tierarzneimitteln zu den Risiken für das Grundwasser. Der OOWV hat das Thema der möglichen Gefährdung des Grundwassers durch Tierarzneimittel bereits mehrfach zum Anlass genommen, Untersuchungen in Auftrag zu geben. Schon 1997 beteiligte sich das Unternehmen an Tierarzneimitteluntersuchungen des UBA, die keinen Befund ergaben. Im Jahr 2004 wurde das Trinkwasser aller elf Wasserwerke auf dem Festland sowie die Wässer von oberflächennah verfilterten Vorfeldmessstellen und das Rohwasser der Förderbrunnen mit hohen Nitratwerten aus dem südlichen Verbandsgebiet untersucht. Auch dabei wurden keine Rückstände von Tierarzneimitteln in den jeweiligen Wässern festgestellt. 2014 ließ der OOWV als Stichprobe an acht flach verfilterten GWM Untersuchungen auf drei Antibiotika (SDZ, SDM, SMX) durch das IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut) durchführen. Untersucht wurde dabei Grundwasser, das den worst case-Kriterien der Untersuchungen von 2012 und 2013 nahe kommt, also oberflächennahes junges Grundwasser, landwirtschaftliche Nutzung im Anstrom zur Messstelle und sehr hohe, langjährige Nitratwerte.

Im Ergebnis der im Juli und August 2014 durchgeführten Beprobungen wurde bei vier von acht GWM des OOWV SDM knapp oberhalb der BG von 10 ng/l nachgewiesen, und zwar bei 20 bzw. 30 ng/l. Eine der Messstellen liegt unmittelbar im Anstrom einer Wasserfassung des OOWV östlich der Thülsfelder Talsperre. Rohwasserproben wurden im Jahr 2015 hier auch erstmals auf Sulfonamide untersucht (OOW 2015), ohne dass es dort Funde gab. Die gefundenen Konzentrationen entsprechen denjenigen, die auch bei der NLWKN-Messstelle Bösel I im Juli und August 2014 analysiert wurden.

Die Anteile der Messstellen mit Funden (50 %) liegen jedoch deutlich über den Anteilen der Funde aus den Untersuchungen des UBA von 2012 und 2013. Hier wurden in den drei Landkreisen in NI bei sechs von 20 Messstellen (30 %) Funde ermittelt. Anlässlich einer Wiederholungsbeprobung des OOWV im Oktober 2014 an drei Messstellen wurden die Funde vom Juli 2014 mit Konzentrationen von 20 und 30 ng/l an diesen drei Messstellen bestätigt (s. Abbildung 33).

Abbildung 33: Untersuchte GWM des OOWV im Jahr 2014 im WSG Thülsfelde auf Sulfonamide sowie Ganglinien von Nitrat der drei Messstellen mit Funden (kleine Grafik; frdl. zur Verfügung gestellt vom OOWV); der rote Punkt markiert den Standort der NLWKN-Messstelle 268 mit Sulfonamid-Funden



Die aktuellen Daten des OOWV, die im Herbst 2014 sowie im Frühjahr 2015 in der lokalen (z. B. diverse Artikel in der Nordwest Zeitung und der Neuen Osnabrücker Zeitung), aber auch in der überregionalen¹⁷ Presse ihr Echo fanden, deuten darauf hin, dass in der Region die Belastung des oberflächennahen Grundwassers mit Sulfonamiden größere Ausmaße haben könnte als bekannt.

Im Rahmen von Wiederholungsbeprobungen des OOWV im Frühjahr und Sommer 2015 (OOWV 2015), bei denen wiederum das Labor des IWW die Analysen durchführte, ergab für 12 der 72

¹⁷ <http://www.taz.de/1/archiv/?dig=2014/11/11/a0061> (Februar 2016)

Grundwasserproben Nachweise von Arzneimitteln (11 Nachweise von SDM und 1 Nachweis von Sulfamethoxazol). Diese Messstellen befinden sich in den Gewinnungsgebieten Thülsfelde (n=6), Holdorf (n=3) und Großenkneten (n=3). Die ebenfalls untersuchten Trinkwässer von Brunnen waren alle frei von Arzneimittelrückständen.

Die im Juli 2015 durchgeführte Nachuntersuchung bestätigte die im April 2015 gemessenen Konzentrationen bei allen 12 Messstellen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde damit belegt. Darüber hinaus deckten sich die Ergebnisse des NLWKN-Labors in Größenordnung und Verteilung mit den Werten des IWW. Die gemessenen SDM-Konzentrationen liegen bei einer BG von 5 ng/l in einem Bereich von 6 ng/l bis 43 ng/l.

Damit wurde ein Auftreten des Tierarzneimittels SDM im Zustrom von elf GWM analytisch abgesichert. Die Erweiterung des Untersuchungsumfanges im Rahmen der Nachuntersuchung auf Parameter wie Diclofenac, Carbamazepin, Amidotrizoesäure, Iopamidol, Acesulfam und Koffein ergab keinen Hinweis auf Einträge aus häuslichen Abwässern. Nachgewiesene SDM-Konzentrationen sind nach der Bewertung der Autoren des Berichtes des OOWV mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Versickern von Wirtschaftsdünger zurückzuführen, da der Wirkstoff SDM seit mehr als 10 Jahren in Deutschland ausschließlich zum Einsatz in der Tiermedizin (Rinder, Schweine und Hühner) zugelassen sei. Die Autoren betonen jedoch in ihrem Ausblick, dass auch unter ungünstigen Bedingungen kein flächenhafter Eintrag von (Tier-)Arzneimittelrückständen in das Grundwasser erfolge. Da die Trinkwässer bisher frei von Arzneimittelrückständen und die im Grundwasser nachgewiesenen Konzentrationen sehr gering seien, sieht der OOWV diesbezüglich kein kurzfristig relevantes Problem für die Trinkwasserqualität.

Zugleich gab es aber in NI erstmals 2015 bei Untersuchungen des NLWKN (HYDOR 2016) bei einer Messstelle auch in einer größeren, wasserwirtschaftlich relevanten Tiefe (40 Meter) den erstmaligen Nachweis eines Sulfonamid-Fundes, der bislang nicht erklärbar ist. Hier besteht Aufklärungsbedarf, dem im Rahmen der aktuellen Untersuchungen des NLWKN durch wiederholte Beprobungen der betroffenen Messstelle in der Grafschaft Bentheim nachgekommen wird. Um die Trinkwasserversorgung in der Region perspektivisch nicht zu gefährden, aus Gründen des Reinheitsgebotes der TrinkwV (§ 1), aber auch um den analytischen Aufwand (Aufnahme von Sulfonamiden in die TrinkwV) auf das Mindestmaß zu reduzieren, muss sichergestellt werden, dass diese Stoffe nicht in das für die Trinkwasserversorgung genutzte, tiefere Grundwasser gelangen.

Da innerhalb der Zone III der Wasserschutzgebiete in Niedersachsen keine Anwendungseinschränkungen für die Düngung mit organischem Wirtschaftsdünger besteht, unterscheidet sich der Anteil von Messstellen mit Funden, die auf Tierarzneimittel zurückgeführt werden können, innerhalb der Zone III der vom OOWV untersuchten WSG nicht signifikant zu vergleichbaren Untersuchungen: er liegt bei 15 % und damit z. B. nahe bei demjenigen Anteil von Funden (22 %, neun von 40 Messstellen), die in den Untersuchungen des UBA in viehstarken Regionen zumeist außerhalb von WSG in NRW und NI festgestellt wurden. Auch innerhalb der WSG findet also der Eintrag von Sulfonamiden über Wirtschaftsdünger erwartungsgemäß in nahezu gleicher Größenordnung statt. Zudem ist die räumliche Heterogenität innerhalb der untersuchten WSG sehr deutlich ausgeprägt: im WSG Thülsfelde z. B. traten bei sechs der 17 untersuchten Messstellen, also mehr als einem Drittel Funde auf. Hier liegen die gemeindlichen Viehbesatzdichten deutlich höher als bei anderen WSG, in denen der Anteil der Messstellen mit Funden deutlich niedriger ist.

Zur Verifizierung der These können auch die ergänzenden Untersuchungen des niedersächsischen Landesbetriebes für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) im Auftrag des Umweltministeriums NI an den sechs Standorten mit Funden einen wichtigen Beitrag leisten. Derzeit in Bearbeitung (HYDOR 2016) sind Untersuchungen des Grundwassers (Verdichtung der Probenahmeintervalle), von Gülle und Gärresten sowie von KKA, Boden und Dränauslässen.

6 Durchführung von Geländearbeiten vor Ort

6.1 Probenahme von Gülle, Gärresten und Klärschlamm im Jahr 2015

Die Gülleprobenahme erfolgte in Absprache mit den Landwirten jeweils zeitgleich mit der Ausbringung bzw. dem damit verbundenem Aufrühren der Gülle in den Behältern. Tabelle 10 zeigt den jeweiligen Zeitpunkt des Aufbringens im Jahr 2015. Damit sollte der Aufwand für die Landwirte minimiert werden. Die Proben wurden in NI und NRW von der LWK und in SH von einem in der Landwirtschaftsberatung tätigem Ingenieurbüro entnommen (s. Kap. 5.7).

Tabelle 10: Zeitpunkt des Aufbringens organischer Düngemittel auf die landwirtschaftlich genutzten Schläge in den Zustromgebieten der elf Standorte

Fläche	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	
1	Gülle							
2							Gülle	
3							Gülle	
55			Gülle					
4 bis 7	keine Antwort							
8			Gärrest					
9			Gärrest					
80		Gülle/Gärrest					Gülle	
10	mineralische Düngung							
11			Gülle					
12		Gülle						
13			Gülle					
14			Gülle					
15			Gülle					
16		Gülle						
56			Gärrest					
17			nicht gegüllt					
18			Gülle					
19 bis 27	keine Antwort							
28/29	keine Antwort							
30	Gülle/Gärrest							
31	nicht gegüllt							
32		Klärschlamm	Gülle					
33			Gülle					
34				Gärrest				
35	mineralische Düngung							
36			Gülle					
37			Gülle					
38			Gülle					
39, 48, 49	Gülle				Gülle	Gülle		
47	Gülle					Gülle	Gülle	
50	nicht gegüllt							
51		Gülle		Gülle				
52		Gülle						
53		Gülle		Gülle				
54	mineralische Düngung							

Da auf vielen Flächen im Jahr 2015 Mais angebaut wurde, konnte mit der Probenentnahme dort erst im April begonnen werden. Gülle ist dabei der am häufigsten eingesetzte organische Dünger (s. Abbildung 23). Lagerstätten sind Güllekeller, Güllehochbehälter oder Güllelagunen, wie in Abbildung 34 zu sehen. Die Homogenisierung der Proben fand mit unterschiedlichen Methoden statt. So kann die Durchmischung der Gülle durch ein internes oder externes Rührwerk erfolgen, aber auch durch Umpumpen der Gülle vom Güllekeller in einen Hochbehälter oder Güllefass und zurück. Beim Wechselstauverfahren wird durch das wechselseitige Ziehen von Schiebern in den Güllekanälen und den Fall in den tiefer gelegenen Hauptkanal eine Durchmischung bewirkt.

Abbildung 34: Arten von Güllelagerstätten (Foto A: Blick in Güllekeller, Foto B: Güllehochbehälter (eigene Aufnahmen)



C: Gülle-Erdbecken (Foto: Fa. INGUS GmbH)

Bei Foto A ist Blasen- und Schaumbildung zu erkennen. Dies geschieht beim Mischen von Gülle mit unterschiedlicher Dichte und pH. Dadurch wird eine biologisch-chemische Reaktion in Gang gesetzt, bei der die Gärung den Rühreffekt bewirkt. Dieser Prozess findet in vielen Behältern statt, ist allerdings nicht die ideale Form der Güllehomogenisierung. An einer Güllelagerstätte ist dies die ausschließliche Art der Homogenisierung, an allen anderen Lagerstätten wurden die Proben, wie beschrieben, mechanisch durch Rührwerke oder Rundspülkanäle homogenisiert. Es wurde

jeweils eine Probe von mindestens 0,4 l gezogen, die lichtdicht verpackt und gekühlt an das Labor der TU Dortmund verschickt wurde.

Ebenso wurde mit der aus der Biogasanlage gezogenen Probe von ca. 1 l verfahren. Diese Anlage separiert die Gärreste in eine abgepresste dünne Phase und Feststoff. Die Probe wurde aus der dünnen Phase gezogen. In Abbildung 35 ist die Biogasanlage dargestellt. Die Biogasanlagen in Markhausen verfügen nach Aussage des Probennehmers nicht über eine solche Separation. Bei der in Sutrum gezogenen Probe, handelt es sich um eine Mischprobe aus Gülle und Gärrest. Bei noch freien Lagerkapazitäten wurden die Gärreste über den Winter mit im Güllebehälter gelagert. Die Klärschlammprobe bestand aus einer Mischprobe von 0,5 - 1 kg, die aus mindestens 5 Stichproben des Haufwerks bestand. Die Lagerstätte vom Klärschlamm nach der Anlieferung bis zur Aus-

bringung ist der Feldrain (s. Abbildung 24). Stallmist wird auf einer festen Platte mit Auffangvorrichtung für das Sickerwasser gelagert, wie Abbildung 35 zeigt. Hier konnte leider keine Probe mehr gezogen werden.

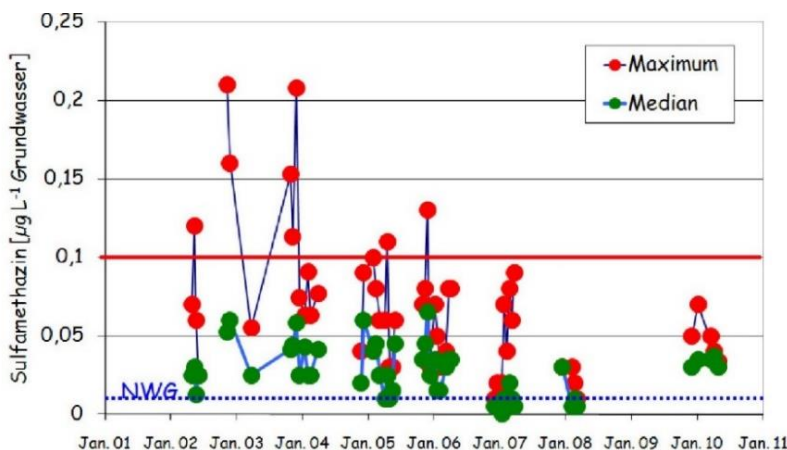
Abbildung 35: Lagerung von Stallmist (links) und Biogasanlage (rechts)



6.2 Probenahme von Sickerwasser

An dem Standort der BDF Markhausen des LBEG im LK Cloppenburg in NI sollten Sickerwasserproben einer dort fest installierten Saugsondenanlage im Frühjahr bzw. Herbst 2015 entnommen werden. Dies wurde mit den Projektpartnern projektintern nachträglich vereinbart, da hier durch die langjährigen Aktivitäten des LBEG die günstige Möglichkeit bestand, Prozessuntersuchungen des Verbleibs der hier im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen Sulfonamide von der Gülle über den Boden (LBEG-Analysen) und das Sickerwasser bis zum Grundwasser vorzunehmen. Die Daten sollten in Bezug zu langjährigen Messungen des Sickerwassers an Saugsonden in 1,4 m Tiefe von einer weiteren BDF des LBEG (Dinklage) gesetzt werden, bei der im Sickerwasser im Ergebnis der Messungen des LBEG Funde von SDM bis $> 0,1 \mu\text{g/l}$ vorhanden waren, jedoch kein SDM im oberflächennahen Grundwasser an einer benachbarten Messstelle.

Abbildung 36: Messungen des LBEG auf Sulfamidin (synonym: Sulfamethazin) bei der BDF Dinklage (Höper 2011)



Der Standort der BDF bietet zudem den Vorteil, dass direkt neben der Saugsondenanlage im Schlag eine Grundwassermessstelle des LBEG mit einer oberflächennahen Verfilterung beprobt werden konnte (s. Abbildung 37). Ergänzend wurde 2015 im Auftrag des NLWKN noch eine weitere TGWM in den Abstrom zur BDF errichtet, so dass eine sehr gute Infrastruktur zur Datengewinnung bestand.

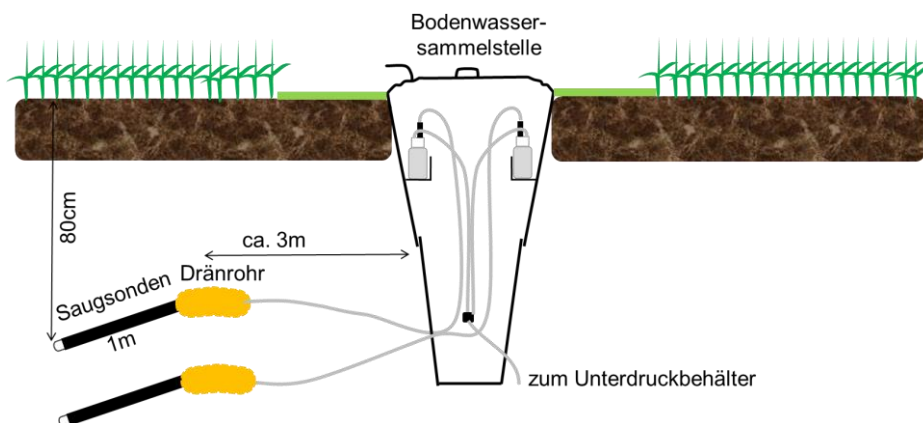
Der Aufbau der Saugsondenanlage an der BDF Markhausen ist in Abbildung 38 dargestellt. In 80 cm und 140 cm Tiefe befinden sich jeweils vier Saugkerzen aus Borosilikatglas mit spezieller Porenrung, die über einen Schlauch mit einer Vakuumpumpe verbunden sind. Das mittels der Saugkerzen geförderte Sickerwasser wird in einer Sammelflasche aufgefangen. Während der Sickerwasserperiode (Oktober bis April) werden die Flaschen alle zwei Wochen durch das LBEG entleert und die Proben im Labor analysiert. Aufgrund des trockenen Frühjahrs 2015 konnte leider

erst - nachträglich zur ansonsten im September 2015 abgeschlossenen Probenahme - ab Oktober 2015 die Probenahme mit zwei Sickerwasserproben realisiert werden.

Abbildung 37: Saugsondenanlage (links) und Messstelle des LBEG (rechts) an der BDF in Markhausen (Fotos 2015)



Abbildung 38: Aufbau der Saugsondenanlage an der BDF Markhausen mit Saugkerze & Sammelflasche (Schema: LBEG)



6.3 Rammkernsondierungen zur Errichtung temporärer Grundwassermessstellen

Im Oktober 2014 wurden an den zehn Standorten in den drei Ländern 22 RKS abgeteuft. Ursprünglich waren nur 21 RKS geplant, aber von den zwei Fehlbohrungen wurde eine etwas versetzt wieder abgeteuft. Im April 2015 wurden ergänzend an vier weiteren Standorten 5 Sondierungen durchgeführt. Insgesamt wurden 19 der 27 Sondierungen zu temporären Messstellen (TGWM) ausgebaut. Die geologischen Schichtenverzeichnisse der 27 Sondierungen wurden von der Fa. GEO TECH in Form von Säulendarstellungen inkl. von zwei Fehlbohrungen ohne Wasseranschnitt dokumentiert. Diese beinhalten nach EN ISO 14688 (ehemals DIN 4022) die tiefenbezogene lithologische Schichtansprache der Sedimente, Bemerkungen zu Besonderheiten (z. B. Kalkgehalt, vermutete Stratigraphie) der Schichten sowie die Tiefenlage des angetroffenen Grundwasserstandessowie den sich einstellenden Ruhewasserspiegel.

Die RKS wurden anschließend zu temporären GWM ausgebaut. Dafür wurde in das Bohrloch mit einem Durchmesser von 80 mm ein HDPE-Rohr mit einem Durchmesser von 50 mm eingebaut, das in der gewünschten Tiefenlage von etwa 50 cm unterhalb der Grundwasseroberfläche querschlitzt ist, so dass das Grundwasser dieses Filterrohr durchströmen kann. Der Ringraum der Bohrung wurde mit Bohrgut verfüllt. Anschließend wurde die Messstelle entsandet bzw. klargepumpt, so dass sich später bei der Probenahme keine Trübstoffe in der Probe befinden. Die

Messstellen erhielten zur temporären Sicherung für das halbe Jahr des Bestandes im Gelände eine fest verschraubte SEBA-Abschlusskappe sowie an gefährdeten Standorten eine Umfriedung zum Schutz gegen unbeabsichtigte Schäden an der Messstelle.

Abschließend erfolgte die Vermessung bzw. das Nivellement der Messstellenstandorte nach Lage und der Rohroberkante nach der absoluten Höhenlage in Meter +NHN, damit die gemessenen Abstiche umgerechnet werden können. Die Genauigkeit der Höhenvermessung betrug ± 1 mm.

An jedem Standort wurden zu den errichteten temporären GWM jeweils prägnante Fotos des Umfeldes aufgenommen. Diese sind in Form einer standortbezogenen Fotodokumentation mit jeweils vier Aufnahmen pro Standort inkl. der erbohrten Schichten beschrieben. Tabelle 11 dokumentiert zu den 27 RKS zusammenfassend die wichtigsten im Gelände erhobenen Daten.

Folgende Erläuterungen seien standortbezogen zu den RKS und unter besonderer Berücksichtigung der ungesättigten Zone gegeben:

- Die drei RKS in **Bösel** bestätigen den von der NLWKN-Messstelle bekannten Aufbau des Untergrundes. Oberflächennah wurden unter nur sehr geringmächtigen schluffigen Deckschichten Fein- und Mittelsande angetroffen, die den oberen Grundwasserleiter aufbauen. Die Flurabstände des Grundwassers waren bei den RKS etwas geringer als bei der Messstelle, da sie in den Anstrom zur Messstelle gesetzt worden waren. An der Basis des nur etwa 3,5 bis 4 m mächtigen Grundwasserleiters wurde bei der RKS 1 - wie auch bei der Messstelle des NLWKN - ein bindiger, grundwasserhemmender Horizont angetroffen.
- In **Lohe** wurden mit den drei RKS etwas feinere Sedimente im Vergleich zum Schichtenverzeichnis der Messstelle des NLWKN erbohrt. Im oberen Meter befanden sich bei den RKS mehrere Dezimeter mächtige Torfe bzw. Schluffmudden. Der darunter befindliche Grundwasserleiter ist überwiegend feinsandig bis schluffig aufgebaut und z. T. von Schluffbändern durchzogen. Die Flurabstände des Grundwassers wurden im Oktober 2014 saisonbedingt etwas tiefer als bisher bekannt angetroffen, auch bei der NLWKN-Messstelle. Die beiden im Oktober gesetzten RKS wurden nicht zu temporären Messstellen aufgrund der niedrigen Sulfonamid-Konzentrationen in der Messstelle des NLWKN ausgebaut, im April 2015 aber zu besserer Einordnung der wiederholten Funde eine neue Messstelle gebaut (s. Kapitel 5.3). Für die ergänzenden Untersuchungen des NLWKN wurde zusätzlich im Juni 2015 eine neue RKS abgeteuft und zu einer TGWM ausgebaut.
- Die Fein- und Mittelsande im Schichtenverzeichnis der Messstelle an der BDF im **Markhausen** konnten durch die beiden RKS bestätigt werden. Zusätzlich wurden noch bindige Deckschichten oberhalb des Grundwasserleiters von zwei bzw. sieben Dezimeter Mächtigkeit erbohrt. Die ungesättigte Zone erwies sich insgesamt als etwas feinkörniger, was zu längeren Verweilzeiten des Sickerwassers an den Standorten der RKS im Vergleich zur NLWKN-Messstelle führt. Die beiden RKS wurden nicht zu temporären Messstellen aufgrund der niedrigen Sulfonamiden-Konzentrationen in der Messstelle des NLWKN ausgebaut. Dafür wurde im April 2015 eine ergänzende TGWM im Abstrom neu gebaut.
- Am Standort **Carum** zeigt das Schichtenverzeichnis der NLWKN-Messstelle überwiegend Feinsande in der ungesättigten sowie Mittelsande in der gesättigten Zone des Grundwasserleiters bei einem Flurabstand von 1,43 Meter im Mai 2013. Bei beiden RKS wurden ebenfalls zumeist Feinsande angetroffen, die jedoch oftmals schluffig ausgebildet waren. Im Hangenden befand sich jeweils eine etwa 4 Dezimeter mächtige Schluffschicht. Die Flurabstände lagen mit 2 Meter unter Gelände etwas höher im Vergleich zum Mai 2013.

Tabelle 11: Stammdaten zu den mit den Rammkernsondierungen errichteten temporären Grundwassermessstellen (RKS: Rammkernsondierung, ROK: Rohroberkante; GOK: Geländeoberkante, NHN: Normal Höhen Null)

Standort RKS (fortlaufende Nummer)	Datum des Baus	Rechts [ETRS]	Hoch [ETRS]	ROK [m NHN]	Tiefe [m]	Filterlage [m u. GOK]	Flurabstand [m]	GW-Stand [m NHN]
RKS 1 Bösel	30.10.2014	32429552	5871897	18,97	4,0	2,47-3,47	1,82	16,62
RKS 2 Bösel	30.10.2014	32429689	5872024	17,43	4,0	2,03-3,03	1,51	15,45
RKS 22 Bösel	20.04.2015	32429656	5871730	17,70	4,0	1,70-2,70	1,00	16,40
RKS 3 Lohe	30.10.2014	32419679	5889782	4,11	4,0	2,79-3,79	2,00	1,89
RKS 4 Lohe	30.10.2014	32420584	5890285	4,50	4,0	2,61-3,61	2,22	1,89
RKS 29 Lohe	20.04.2015	32419467	5889857	4,1	4,0	1,75-2,75	1,60	2,33
RKS 5 Markhausen	29.10.2014	32424356	5866919	20,39	5,0	3,64-4,64	3,35	16,67
RKS 6 Markhausen	29.10.2014	32424973	5866848	19,29	5,0	2,88-3,88	2,42	16,75
RKS 23 Markhausen	20.04.2015	32424589	5868049	17,25	5,0	2,55-3,55	1,60	15,20
RKS 7 Carum	29.10.2014	32440099	5840018	27,27	5,0	2,96-3,96	2,00	24,73
RKS 8 Carum	29.10.2014	32440046	5840481	26,49	4,0	2,00-3,00	1,35	24,63
RKS 9 Kleinringer W.	28.10.2014	32360456	5831645	16,41	4,0	2,10-3,10	2,30	13,72
RKS 10 Kleinringer W.	28.10.2014	32361222	5832026	15,72	4,0	2,54-3,54	1,69	13,57
RKS 11 Wietmarschen	28.10.2014	32377445	5818822	23,81	4,0	1,62-2,62	1,20	22,24
RKS 12 Wietmarschen	28.10.2014	32378054	5819306	24,13	4,0	1,60-2,60	1,31	22,43
RKS 13 Lowick	27.10.2014	32332507	5745230	21,52	4,0	2,61-3,61	1,69	19,45
RKS 14 Lowick	27.10.2014	32332657	5745357	22,24	5,0	2,60-3,60	2,14	19,70
RKS 15 Nordick	28.10.2014	32359255	5746679	70,18	5,0	2,49-3,49	2,84	66,82
RKS 16 Nordick	28.10.2014	32359598	5746670	68,88	5,0	3,11-4,11	2,85	65,03
RKS 25 Nordick	22.04.2015	32359488	5746838	69,02	5,0	3,54-4,54	3,12	65,44
RKS 26 Nordick	22.04.2015	32359668	5746848	67,06	4,0	2,29-3,29	1,02	65,33
RKS 17 Nordick	28.10.2014	trocken, kein Ausbau			7,0	trocken, kein Ausbau		
RKS 18 Hohenaspe	31.10.2014	32534928	5983577	13,79	5,0	3,47-4,47	3,00	10,27
RKS 19-2 Hohenaspe	31.10.2014	32534973	5983728	11,90	4,0	2,25-3,25	2,18	9,47
RKS 19-1 Hohenaspe	31.10.2014	trocken, kein Ausbau			8,0	trocken, kein Ausbau		
RKS 20 Looft	31.10.2014	32535509	5987204	23,45	9,0	6,66-7,66	6,60	16,51
RKS 21 Looft	31.10.2014	32535519	5987389	23,00	8,0	6,68-7,68	6,27	16,40

- In Kleinringer **Wösten** dokumentiert das Schichtenverzeichnis der NLWKN-Messstelle den gleichen Aufbau des Untergrundes wie in Carum. Die beiden Sondierungen bestätigten das im Wesentlichen, zeigen aber auch leicht feinkörnigere Schichten im oberen Bereich der ungesättigten Zone. Die Flurabstände zeigten um mehr als einen Meter niedrigeres Grundwasser im Vergleich zum Mai 2013 an.
- In **Wietmarschen-Lohne** wurden bei den RKS bis in 4 Meter Tiefe zumeist Mittelsande erbohrt, das Schichtenverzeichnis der Messstelle des NLWKN zeigt hier mittelsandige Feinsande an. Die Flurabstände lagen im Oktober 2014 nur geringfügig tiefer.
- In **Lowick** bestätigten die beiden Sondierungen das Schichtenverzeichnis der Messstelle des LANUV und auch diejenigen der Vorfeldmessstellen der BEW. Angetroffen wurden quartäre Mittel- und Feinsande, die z. T. grobsandig und kiesig ausgebildet waren.
- In **Nordick** wurden insgesamt fünf RKS abgeteuft. Bei vier davon wurde Grundwasser bis in eine Tiefenlage von sieben Meter unter Gelände angetroffen. Bei der fünften Sondierung nordwestlich von der Messstelle des LANUV wurde in sieben Meter Tiefe ein bindiger

Horizont, vermutlich ein kreidezeitlicher Mergel, ohne überlagerndes Grundwasser angetroffen. Südöstlich der Messstelle wurde diese grundwasserhemmende Schicht ebenfalls angetroffen, hier in einer Tiefenlage von 3,3 Meter unter Gelände. Darüber befand sich eine geringmächtige Wassersäule, die, allerdings nur in einem geringeren Umfang, zur Probenentnahme verwendet werden konnte (1 Liter statt 2,5 Liter für die Sulfonamid-Bestimmung). Ein Durchbohren der bindigen Schicht, die im Schichtenverzeichnis der Messstelle des LANUV aus dem Jahr 1951 bis in eine Tiefenlage von 20 Meter unter Gelände nicht dokumentiert ist, wurde nicht erwogen, da für die Analytik auf die Sulfonamide gerade das oberflächennahe Grundwasser von Bedeutung ist. Das Schichtenverzeichnis der Ersatzbohrung von 1978 des LANUV dokumentiert ab einer Tiefe von 5,20 Meter die kreidezeitlichen, besonders C_{org} -armen und sorptionsschwachen Halterner Sande (Wisotzky 2011). In der Originalbohrung sind diese für das komplette Schichtpaket dokumentiert. Die beiden im April 2015 abgeteuften RKS sollten die Belastungssituation des Grundwassers mit SMX im Nahfeld des Hofes bzw. der LANUV-Messstelle klären.

- In **Hohenaspe** konnte ein ursprünglich geplanter Ansatzpunkt am Rand der Straße von Hohenaspe nach Rolloh nicht realisiert werden, da hier bis acht Meter Tiefe fast ausnahmslos bindige, sickerwasserhemmende Deckschichten erbohrt wurden. Das Grundwasser liegt hier in bedeckter und gespannter Lagerung unter dem Geschiebemergel vor. Das war nicht der Zielhorizont der Untersuchungen im Vergleich zur Messstelle des LLUR. Bei dieser sind Sande in unbedeckter Lagerung im Schichtenverzeichnis dokumentiert, zu denen das Sickerwasser von der Erdoberfläche her ungebremst zutreten kann. Daher wurden die Ansatzpunkte für die RKS kurzfristig gegenüber der Planung in Richtung der Messstelle verschoben. Sie befinden sich nun in einer Entfernung von jeweils etwa 150 Meter zur Messstelle an einem Wegrand und innerhalb einer landwirtschaftlichen Nutzfläche und wurden beide, aufgrund der niedrigen Sulfonamiden-Konzentrationen in der LLUR-Messstelle, nicht zu temporären Messstellen ausgebaut. Erbohrt wurden überwiegend Mittel- und Feinsande, die z. T. schluffig ausgebildet waren.
- Am Standort **Looft** wurden die beiden RKS in den westlichen Anstrom etwas hangaufwärts platziert. Das erbohrte Sediment war recht grobkörnig, in den ausgebauten Filterbereichen sind Feinkiese, ansonsten zumeist Mittelsande dokumentiert, wie auch bei der LLUR-Messstelle in jeweils etwa 250 Meter Entfernung.

Die zu temporären GWM ausgebauten RKS werden in den folgenden Tabellen und Karten jeweils fortlaufend mit den Ziffern 1 bis 29 dokumentiert.

6.4 Festlegung der unterirdischen Zustromgebiete zu den stationären Messstellen

In Lageplänen sind die anhand der Geländearbeiten im Oktober 2014 und April 2015 ermittelten Zustromgebiete auf die Landesmessstellen dokumentiert. Die Ausweisung der Gebiete erfolgte mittels der in Kapitel 5.6 erläuterten Verfahren des hydrologischen Dreiecks und der geostatistischen Kriging-Methode. Dazu sind in Tabelle 8 die im Oktober 2014 erhobenen Flurabstände zur Berechnung der Sickerwasserverweilzeit und des, mit Hilfe der Grundwassergleichen ermittelten, hydraulischen Gefälles dargestellt. Mit den Daten vom April 2015 wurde analog verfahren. Darauf basierend konnte anschließend die Fließrichtung des oberflächennahen Grundwassers abgeleitet und damit jeweils das flächenscharfe Zustromgebiet für die festgelegte Fließdauer von 5 Jahren ausgewiesen werden. Hinzuweisen ist darauf, dass aufgrund der saisonalen und zugleich räumlichen Variabilität der Grundwasserstände die Zustromgebiete nur für genau den Zeitraum gelten, mit dessen Werten sie ausgewiesen wurden. Da zu jedem Messzeitpunkt die Grundwasserstände sich auch zwischen den verwendeten Messstellen pro Standort unterschiedlich

entwickeln können (s. Tabelle 12, die Grundwasserstände der TGWM von Juli und September 2015 entstammen zumeist den ergänzenden Untersuchungen des NLWKN), weichen

Tabelle 12: Saisonale Variationen des Grundwasserstandes an den Messstellen von Oktober 2014 bis September 2015

Messstelle	stichtagsbezogener Grundwasserstand m u GOK				statistische Parameter			
	Okt 14	Jan 15	Apr 15	Jul 15	Sep 15	Minimum	Mittelwert	Maximum
Bösel								
9700028	2.83	2.09	1.81	2.59	2.85	1.81	2.43	2.85
TGWM 1	1.82		0.97	1.59	1.75	0.97	1.53	1.82
TGWM 2	1.51		0.52	1.18	1.37	0.52	1.15	1.51
TGWM 22			0.88	1.37	1.45	0.88	1.23	1.45
Lohe								
9700168	2.04	0.71	1.1	1.84	1.62	0.71	1.46	2.04
RKS 3	2						2.00	
RKS 4	2.21						2.21	
TGWM 29			1.52	1.73	1.54	1.52	1.60	1.73
Markhausen								
9700171	2.62	2.24	2.18	2.6	2.7	2.18	2.47	2.70
RKS 5	3.35						3.35	
RKS 6	2.41						2.41	
B032-P2			2.02	2.42	2.55	2.02	2.33	2.55
TGWM 23			1.59	1.94	2.02	1.59	1.85	2.02
Carum								
9700047	1.56	0.73	0.97	1.71	1.27	0.73	1.25	1.71
TGWM 7	2		1.12	1.97	1.75	1.12	1.71	2.00
TGWM 8	1.35		0.65	1.45	1.2	0.65	1.16	1.45
Kleinringer Wösten								
40507061	1.72	0.64	1.08	1.71	1.46	0.64	1.32	1.72
TGWM 9	2.29		1.65	2.32	2.13	1.65	2.10	2.32
TGWM 10	1.69		1.49	1.93	1.56	1.49	1.67	1.93
Wietmarschen								
40507661	1.34	1.05	1.21	1.36	1.33	1.05	1.26	1.36
TGWM 11	1.19		0.90	1.21	1.2	0.90	1.13	1.21
TGWM 12	1.30		1.15	1.34	1.3	1.15	1.27	1.34
Lowick								
60230058	1.64	1.36	1.61	2.29	1.94	1.36	1.77	2.29
TGWM 13	1.68		1.57			1.57	1.63	1.68
TGWM 14	2.14		2.09			2.09	2.12	2.14
Nordick								
60220028	3.08	2.78	2.69	3.06	3.11	2.69	2.94	3.11
TGWM 15	2.85		1.79			1.79	2.32	2.85
TGWM 16	3.40		2.96			2.96	3.18	3.40
TGWM 25			3.12	3.50		3.12	3.31	3.50
TGWM 26			1.02	1.23		1.02	1.13	1.23
Hohenaspe								
10L61040006	3.19	2.34	1.96	2.53	2.71	1.96	2.55	3.19
RKS 18	2.99						2.99	
RKS 19	2.18						2.18	
Looft								
10L61066007	2.98	2.72	2.20	2.46	2,73	2.20	2.62	2.98
TGWM 20	6.60		5.73			5.73	6.17	6.60
TGWM 21	6.27		5.40			5.40	5.84	6.27

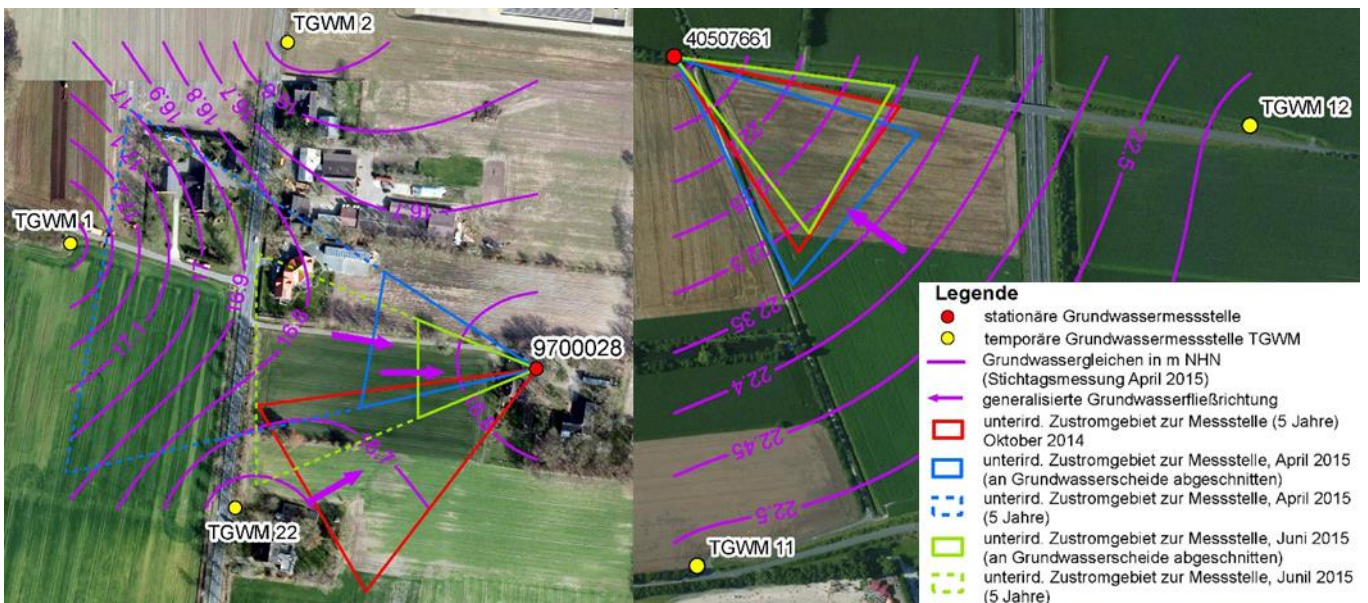
die Zustromgebiete, die anhand der Messwerte anderer Zeitpunkte festgelegt wurden, im Einzelfall auch geringfügig von denen für den Zeitraum Oktober 2014 dargestellten ab. Die temporären

Messstellen wurden im Rahmen dieses Projektes nur zweimal beprobt, zusätzlich vorhandene Grundwasserstände entstammen dem ergänzenden NLWKN-Projekt.

Für zehn Standorte wurden mit dieser Berechnung die unterirdischen Zustromgebiete festgelegt. Am Standort Sutrum war dies aufgrund des Kluft-Grundwasserleiters mit seinen nicht berechenbaren Fließzeiten nicht möglich. Hier wurde das Gebiet anhand der oberirdischen Wasserscheide abgegrenzt. Auch an anderen Standorten wurde das ursprünglich für eine Fließzeit von fünf Jahren berechnete Gebiet aufgrund einer oberirdischen oder sich in den Grundwassergleichen abzeichnenden unterirdischen Wasserscheide begrenzt (Abbildung 39).

Durch die intensivierete Datenerhebung wurden zur Darstellung der Variabilität der Zustromgebiete zwei Beispiele aus NI gewählt. Abbildung 39 zeigt saisonal zu drei Zeitpunkten jeweils variabel ausgewiesene Zustromgebiete die unterschiedlich gut übereinstimmen. Erkennbar in der linken Karte ist eine Variation der Richtungen der drei Zustromgebiete für Oktober 2014, sowie April und Juni 2015 von jeweils etwa 20°. Insgesamt weichen die drei Gebiete um etwa 45° voneinander ab. Zudem wurde für die beiden Zeitpunkte in 2015 dem Umstand Rechnung getragen, dass durch den Neubau einer TGWM eine Grundwasserscheide innerhalb der Zustromgebiete anhand der berechneten Isohypsen erkennbar ist. Deswegen mussten die Zustromgebiete „abgeschnitten“ werden (s. gestrichelte Linien), um keine Fläche anhand des schematisch vereinbarten Vorgehens auszuweisen, innerhalb derer das Grundwasser bereits in die andere Richtung fließt. In der rechten Karte hingegen zeigen sich zu allen drei Zeitpunkten homogene Zustromrichtungen. Auch die auf dem hydraulischen Gradienten basierenden Größen der Zustromgebiete sind sehr ähnlich.

Abbildung 39: Exemplarische Darstellung saisonal möglicher Variationen der Zustromgebiete an zwei verschiedenen Standorten in Niedersachsen



Da die Zustromgebiete verwendet wurden, um die landwirtschaftlichen Schläge zu identifizieren, zu denen die Bewirtschaftungsweise der vergangenen Jahre bei den Landwirten mittels der Fragebögen recherchiert werden sollten, wurden die erstmalig für Oktober 2014 ausgewiesenen Zustromgebiete als Referenzkulisse verwendet. Die durch die saisonalen Variabilitäten verursachten, möglichen Unschärfen der schlagbezogenen Ausweisung wurden in Kauf genommen. Standortbezogen seien zu der gewählten Vorgehensweise folgende Erläuterungen gegeben:

In Lowick konnte eine Verbesserung des Erkenntnisstandes erreicht und daraus eine Änderung der Grundwasserfließrichtung abgeleitet werden. Der Zustrom zur Messstelle erfolgt im Ergebnis

der lokalen Berechnung der Grundwassergleichen von Ost-Nord-Ost. Die in Karten eingetragenen Zustromgebiete von Oktober 2014 und April 2015 variieren um etwa 35°. Die Größe des Gebietes ist mit einer Entfernung von 380 bzw. 450 m zur Messstelle recht ähnlich. Es umfasst vier landwirtschaftlich genutzte Schläge.

- In Nordick konnte durch die beiden Sondierungen mit erfolgreich angetroffenem Grundwasserspiegel (die dritte Sondierung war trocken) die bisher vermutete Richtung der Grundwasserströmung und damit das Zustromgebiet im Wesentlichen bestätigt werden. Der Zustrom zur Messstelle erfolgt anhand der Messungen von Oktober 2014 und April 2015 übereinstimmend von West-Südwest. Das aufgrund des hohen hydraulischen Gradienten insgesamt mehr als 3 km lange Zustromgebiet wurde im Bereich der vermuteten Grundwasserscheide im Ergebnis der Auswertung des Gleichenplans des LANUV abgeschnitten. Durch die Begrenzung des Gebietes auf eine Entfernung von 800 m zur Messstelle beträgt die Gesamtfließzeit von Sicker- und Grundwasser nur noch 16 Monate. Es umfasst die landwirtschaftlich genutzten Schläge bis zu den nächsten Hofstellen im Südwesten bzw. bis zum Waldrand im Westen. An seinem äußeren Rand befindet sich eine in das Grundwasser einleitende KKA. Der Standort der landwirtschaftlichen Bewässerungsanlage befindet sich außerhalb des Zustromgebietes.
- In Sutrum wurde das Zustromgebiet anhand der vorhandenen Grundwassergleichen des LANUV und den morphologischen Gegebenheiten ausgewiesen. Der Zustrom erfolgt aus Norden aus drei landwirtschaftlich genutzten Schlägen heraus. Eine Angabe von Fließzeiten ist wegen des kluftigen Untergrundes und der damit verbundenen Anisotropie nicht möglich.
- In Wietmarschen erfolgt der Zustrom des Grundwassers zur stationären Messstelle aus Südosten. Durch die im Oktober 2014 und April 2015 erfolgten Messungen erfolgte eine lediglich geringfügig ausgeprägte Präzisierung des bisherigen Kenntnisstandes, der anhand der vorliegenden Grundwassergleichen des NLWKN für den oberen Grundwasserleiter (StAWA 1992) abgeleitet wurde. Im Zustromgebiet mit 224 m Länge befindet sich nur ein Schlag.
- In Kleinringer Wösten wurde ursprünglich von einem Zustrom zur stationären Messstelle von Südosten ausgegangen. Aufgrund der lokalen Messdaten der temporären Messstellen zeigte sich ein Zustrom von Südwesten. Das Zustromgebiet wurde im Oktober 2014 aufgrund des geringen hydraulischen Gradienten des Grundwassers mit einer Länge von nur 90 Metern ausgewiesen. Die im April 2015 ermittelten Daten zeigten die gleiche Fließrichtung bei einem, mit 340 m Länge, deutlich größeren Gebiet. Dies ist auf einen deutlich erhöhten hydraulischen Gradienten bei einer gleichzeitig durch geringeren Flurabstand verkürzten Sickerwasserverweilzeit zurückzuführen. Anstelle des einen landwirtschaftlich genutzten Schlages befindet sich nun ein weiterer im Zustromgebiet. Dieser neu hinzugekommene Schlag wird im Rahmen des Ergänzungsprojektes des NLWKN weiter untersucht.
- Hinsichtlich des Zustroms zu der Messstelle des NLWKN in Markhausen konnte eine Bestätigung des bisher bereits angenommenen Kenntnisstandes durch die Sondierungen erreicht werden. Der Zustrom erfolgt von Süden her aus zwei angrenzenden landwirtschaftlichen Nutzflächen heraus. Das 265 Meter lange Zustromgebiet reicht bis zur nächsten Hofstelle und umfasst auch eine KKA. Die Größe des Gebietes und die Zustromrichtung des Grundwassers stimmen an beiden Stichtagsmessungen überein.
- In Carum erbrachten die Sondierungen neue Erkenntnisse zum Fließgeschehen. Das Grundwasser strömt hier lokal nicht wie bisher angenommen nach Nordwesten, sondern nach Nordosten, da am Ansatzpunkt der nördlich befindlichen TGWM in etwa 400 Meter Entfernung zur Messstelle der niedrigste Grundwasserstand gemessen wurde. Das Grabensystem des Harmer Mühlenbaches scheint hier als lokale Vorflut des oberflächennahen Grundwassers zu wirken. Die sich im April 2015 darstellende Situation zeigt ein deutlich abweichendes Bild. Hier ist die

Zustromrichtung um 100° gegenüber der Messung von Oktober 2014 geändert und weist wieder ein nordwestliches Grundwasserfließen auf. Die im Ergänzungsprojekt des NLWKN ermittelten monatlichen Daten von Juni bis September zeigen wieder ein allmähliches Zurückschwenken des Zustromgebietes nach Nordosten. Diese Richtungsänderung weist auf eine stark ausgeprägte lokale Grundwasserdynamik. Zu der ursprünglich im Oktober 2014 ausgewiesenen südwestlich der Messstelle befindlichen landwirtschaftlichen Nutzfläche kommt eine weitere im Südosten hinzu. Beide Schläge werden vom NLWKN weiter untersucht.

- In Lohe erfolgt der Zustrom zur Messstelle von Südosten aus vier Schlägen heraus. Gegenüber dem bisherigen Kenntnisstand hat sich die Fließrichtung nur geringfügig geändert. Das Zustromgebiet ist aufgrund des deutlich ausgeprägten geohydraulischen Gradienten und der groben Lithologie 426 Meter lang. Mit Hilfe der im Juni vom NLWKN errichteten TGWM erfolgte eine Bestätigung der bisherigen Anstromrichtung. Etwas weiter südlich befinden sich nach Auskunft der Unteren Wasserbehörde Güllelager.
- In Bösel konnte durch die Sondierungen ein neuer Kenntnisstand hinsichtlich der Richtung des Zustroms erreicht werden. Dieser erfolgt aus westlicher Richtung mit einer Schwankungsbreite von 40° . Durch das Abteufen einer weiteren Sondierung im Anstrom im April 2015 bestätigt sich die Grundwasserfließrichtung. Zusätzlich konnte eine Grundwasserscheide ermittelt werden. Die Gesamtfließzeit des Grundwassers inklusive der Sickerwasserverweilzeit beträgt damit vom Rand des Zustromgebietes bis zur Messstelle nur noch 33 (April) bzw. 39 (Juni, Daten des Ergänzungsprojektes vom NLWKN) Monate. Zu den bisher ermittelten landwirtschaftlichen Nutzflächen innerhalb des Einzugsgebietes kommt ein weiterer Schlag hinzu. Zudem befinden sich im Zustrom eine KKA sowie eine weitere und diverse Güllelager knapp außerhalb.
- In Hohenaspe erfolgt der Zustrom des Grundwassers zur Messstelle des LLUR von Südosten. Der bisherige Kenntnisstand aufgrund des Gleichenplans des LLUR konnte damit bestätigt werden. Das Zustromgebiet ist vor allem aufgrund des starken hydraulischen Gradienten des Grundwassers mit mehr als 1 km sehr groß. In etwa 250 Meter Entfernung befinden sich innerhalb einer Hofstelle ein Güllebehälter, ein Stall-Neubau und mehrere Fahrsilos.
- In Looft-Teichkate erfolgt der Zustrom des Grundwassers zur Messstelle des LLUR von Osten. Auch hier konnte der bisherige Kenntnisstand bestätigt werden. Das Zustromgebiet ist mit 760 Meter leicht überdurchschnittlich groß. Es umfasst ausschließlich landwirtschaftlich genutzte Schläge ohne weitere potentielle Punktquellen der Belastung. Ein in etwa 130 m Entfernung befindlicher Güllebehälter liegt eindeutig im Abstrom.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die unterirdischen Einzugsgebiete der stationären Messstellen der Länder aufgrund der saisonal pro Standort unterschiedlichen Schwankungen der Grundwasserstände nur geringfügig ändern. Nur in Carum sind die Schwankungen etwas stärker ausgeprägt. Die Größe der Gebiete wurde jeweils über einen festen Zeitraum von 5 Jahren, inkl. der Sickerwasserverweilzeit berechnet. An zwei Standorten (Nordick und Bösel) wurde das Gebiet an einer Grundwasserscheide abgeschnitten, am Standort Sutrum war nur eine geomorphologische Abgrenzung möglich.

Steigt der Grundwasserspiegel aufgrund von Niederschlägen, wie dies typischerweise im Winterhalbjahr der Fall ist, verringert sich der Flurabstand. Dadurch erreicht das Sickerwasser schneller das Grundwasser und kann innerhalb der 5 Jahre eine längere Strecke zurücklegen, weswegen sich das Einzugsgebiet vergrößert. Die Abweichungen des Einzugsgebiets um einige Grad in eine andere Richtung liegen im natürlichen lokalen Schwankungsbereich. Mithilfe der Datenermittlung an den Messstellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten konnte ein deutlicher Kenntnisgewinn über die räumlich begrenzte Grundwasserdynamik erreicht werden.

6.5 Probenentnahme an den stationären und temporären Grundwassermessstellen

Unmittelbar im Anschluss an die RKS wurden die 20 Sondierungen beprobt und 14 zu temporären GWM ausgebaut. Die drei stationären GWM in NRW sowie die sechs Messstellen in NI wurden bereits in der 42. und 43. KW 2014 vom LANUV NRW und vom NLWKN NI beprobt. Die beiden Messstellen in SH wurden in der 44. KW zeitgleich zu den temporären GWM beprobt. Zusätzlich war die Messstelle in Bösel im Juli und im August 2014 vorab beprobt worden, um den bisher einmalig gemessenen Extremwert von 950 ng/l zu überprüfen.

Tabelle 13 zeigt die Mittel- bzw. Einzelwerte der ermittelten Vor-Ort-Parameter von 2012 bis September 2015, inklusiver derer vom NLWKN seit Juni 2015 genommenen Proben in NI. In die Tabelle eingetragen sind jeweils die Werte am Ende des Abpumpens der Messstelle, also zum Zeitpunkt der Befüllung der Flaschen. Folgende Erläuterungen seien dazu gegeben:

- In Lowick ist das Grundwasser der stationären Messstelle nahezu sauerstofffrei, pH-Wert-neutral und befand sich im Oktober 2014 im nur schwach oxidierten Zustand. Bei der Beprobung im August 2013 war das Grundwasser geringfügig stärker oxidiert. Bei den beiden temporären Messstellen konnten diese Werte bestätigt werden, das Grundwasser befand sich hier in einem etwas stärker oxidierten Zustand.
- In Nordick ist das Grundwasser auffällig niedrig mineralisiert und sauer. Das steht in Übereinstimmung mit der Schichtansprache und den bisherigen Kenntnissen zu den pufferarmen Halterner Sanden. Es hat ein hohes Redoxpotential, war aber im Oktober 2014 frei von Sauerstoff. Die Werte der verschiedenen Beprobungen im Jahr 2013 bestätigen diesen Befund, nur die Sauerstoffgehalte waren geringfügig höher (1 bis 2 mg/l). Die beiden temporären Messstellen bestätigen diese Werte mit auffallend hohen Temperaturen.
- In Sutrum führt das Grundwasser des kalkhaltigen Kluftaquifers deutlich höhere Sauerstoffwerte, ist neutral und oxidiert. Das war auch im Juni 2013 anlässlich der letzten Beprobung so. Vergleichswerte von temporären Messstellen im Anstrom existieren nicht. In dem kluftigen Kalkstein wurden die stärksten Schwankungen des Grundwasserstandes gemessen.
- An der Messstelle Bösel I zeigen die pH-Werte anlässlich der drei Beprobungen von Juli bis Oktober 2014 eine durchgängig starke Versauerung an (pH < 5). Das Grundwasser ist oxidiert, führt aber nur wenig Sauerstoff. Im Vergleich zu 2013 sind nahezu keine Veränderungen eingetreten, nur die Grundwasserstände liegen im Oktober 34 cm niedriger im Vergleich zu September 2013. Bei den beiden temporären Messstellen ist das Grundwasser auch stark sauer und oxidiert, bei Bösel 2 liegen die Sauerstoffgehalte etwas höher.
- Die Messstelle Carum I führt oxidiertes, pH-neutrales und sauerstofffreies Grundwasser, genauso wie auch im Mai 2013. Bei den beiden temporären Messstellen ist das Grundwasser etwas saurer und etwas weniger oxidiert.
- An der Messstelle Markhausen-BDF ist das Grundwasser, wie bei Bösel I, sauer, stark oxidiert und fast frei von Sauerstoff. Das war auch im Mai 2013 der Fall. Bei den beiden temporären Messstellen ist das auch so, hier wurden der niedrigste pH-Wert (3,9) und das höchste Redoxpotential (506 mV) bei gleichzeitig hohem Sauerstoffgehalt von allen Sondierungen gemessen.
- Die Werte der vor-Ort-Parameter von Lohe I zeigen nahezu das gleiche Milieu wie in Markhausen und auch hier besteht zu 2013 Übereinstimmung. Bei den beiden TGWM wurden noch niedrigere pH-, aber höhere Redoxwerte gemessen.

Tabelle 13: Übersicht zur Probenentnahme und zu den vor-Ort-Parametern der von Juli bis Oktober 2015 entnommenen Proben (Daten entstammen zum Teil den ergänzenden Untersuchungen des NLWKN; RWsp.: Ruhewasserspiegel, ROK: Rohroberkante; Redox: korrigiertes Redoxpotential)

Messstelle / TGWM	Anzahl der Probenahmen	Förder-rate [l/min]	Dauer [min]	RWsp. [m u. ROK]	Temp [°C]	pH	Leitf [µS/cm]	O ₂ [mg/l]	Redox [mV]
stationäre Grundwassermessstellen der Landesämter									
BO/4A Lowick	7	16	73	2,13	12,4	7,0	792	0,1	149
HS/2 Nordick	15	7	30	3,04	11,6	5,9	427	1,3	424
RH/4 Sutrum	9	6	51	2,84	11,5	6,9	814	3,0	372
Bösel I	17	4	36	2,83	11,2	4,6	563	1,4	577
Bösel II	2	10,5	40	6,42	10,9	6,4	263	0,4	112
Lohe I	9	3,8	30	2,02	10,6	5,1	606	0,2	445
Carum I	9	3,3	27	2,08	10,8	6,8	889	0,2	287
Wietmarschen	9	18,3	26	1,97	10,8	6,8	528	0,1	23
Kleinringer W. I	9	5,4	23	1,48	11,5	4,6	509	0,2	518
Markhausen	9	9,1	27	3,02	10,4	5,2	334	0,4	443
Mark B032 P2	4	2	20	1,6	10,3	4,6	267	2,8	389
Hohenaspe	6	14,2	25	3,4	9,9	5,4	374	4,7	460
Looft-Teichkate	6	14,3	26	3,5	9,8	5,2	315	7,8	499
temporäre Grundwassermessstellen (TGWM) und Sondierungen (RKS) (Durchmesser 50 mm)									
TGWM 1 Bösel	6	2,5	20	2,07	12,3	5,0	308	0,8	496
TGWM 2	6	1,0	20	1,62	13,8	4,3	398	2,8	543
TGWM 22	5	3,5	20	1,56	12,3	4,4	515	2,3	569
RKS 3 Lohe	30.10.2014	<1,0	5	2,22	13,8	4,3	156	2,2	158
RKS 4	30.10.2014	<1,0	20	2,61	13,2	4,3	155	1,8	153
TGWM 29	5	<1,0	40	1,80	13,4	4,7	380	3,9	381
5 Markhausen	29.10.2014	2,5	20	3,72	11,9	3,9	147	4,6	506
RKS 6	29.10.2014	3,0	20	2,54	14,1	4,8	413	0,1	421
TGWM 23	5	3,5	20	2,34	10,3	4,8	409	1,0	93
TGWM 7 Carum	6	<1,0	20	2,32	13,8	5,8	667	2,4	305
TGWM 8	6	<1,0	20	1,75	11,6	6,1	632	1,5	119
TGWM 9 Kl. W.	6	1,5	20	2,56	11,5	4,5	358	1,3	400
TGWM 10	6	3,0	20	2,22	11,2	4,8	238	0,3	83
TGWM 11 Wietm.	6	3,0	20	1,53	12,9	5,2	180	0,2	128
TGWM 12	6	3,0	20	1,69	12,9	5,4	514	0,3	379
TGWM 13 Lowick	2	2,5	20	2,02	12,2	6,8	1095	0,3	245
TGWM 14	2	1,5	20	2,52	12,3	7,1	1617	0,6	247
15 Nordick	2	3,9	20	2,83	11,5	6,7	296	n.b.	313
TGWM 16	2	4,4	20	3,57	12,2	6,1	336	0,3	360
TGWM 25	2	5,0	20	3,77	10,7	4,7	519	1,0	506
TGWM 26	2	4,0	20	1,84	7,8	4,9	253	n.b.	447
RKS 18 H'aspe	31.10.2014	3,0	20	3,53	11,9	5,9	396	0,1	341
RKS 19	31.10.2014	2,5	20	2,43	12,7	5,2	294	1,2	374
TGWM 20 Looft	2	3,0	20	6,51	9,7	4,7	240	11,0	515
TGWM 21	2	3,0	20	6,17	9,7	4,7	282	10,7	507

- In Wietmarschen ist das Grundwasser sauerstofffrei und reduziert. Der pH-Wert zeigt ein neutrales Milieu an, bei den Sondierungen ist es saurer und oxidierter.
- In Kleinringer Wösten ist das Grundwasser bei der Messstelle und den Sondierungen stark sauer (pH 4,5), nahezu sauerstofffrei, jedoch leicht oxidiert.

- In Hohenaspe ist das Grundwasser sauer, oxidiert und sauerstoffhaltig. Bei den Sondierungen ist es etwas sauerstoffärmer und reduzierter.
- In Looft ist das Grundwasser sauer, stark oxidiert und stark sauerstoffhaltig. Das wird durch die Sondierungen bestätigt, hier wurden die höchsten Sauerstoffwerte gemessen (11 mg/l).

6.6 Probenentnahme aus häuslichen Kleinkläranlagen

6.6.1 Veranlassung der Probenentnahmen aus Kleinkläranlagen

Da vor allem SMX in der Humanmedizin häufig verschrieben wird und vor dem Hintergrund der hohen SMX-Konzentrationen in Bösel und Nordick mussten alle denkbaren Eintragspfade abgeklärt werden. Probenentnahmen an relevanten KKA im Umfeld von Messstellen sollten dazu dienen, den Eintragsweg (human oder veterinär) der Arzneimittel ins Grundwasser zu klären. Dazu wurden Auskünfte zu den KKA in unmittelbarer Nähe bzw. im direkten Anstrom zur Messstelle von den Unteren Wasserbehörden des jeweiligen Landkreises eingeholt. An den Standorten Bösel, Lohe, Markhausen, Carum, Nordick und Hohenaspe befinden sich KKA im oder in unmittelbarer Nähe zum Zustromgebiet.

An den Messstellen Lohe I, Markhausen-BDF und Hohenaspe-Rolloh wurde ausschließlich SDM gefunden. Sulfadimidin ist in der Humanmedizin seit 2003 nicht mehr verkehrsfähig, weswegen hier die KKA nicht weiter berücksichtigt wurden. 2013 wurden an Tierärzte etwa 24 Tonnen SDM abgegeben¹⁸. Die KKA in Carum, die im Oktober 2014 technisch aufgerüstet wurde, entsprach nach Rücksprache mit der Wasserbehörde immer dem jeweilig gültigen Stand der Technik. Lediglich die Genehmigung für die biologische Nachreinigung war abgelaufen. Die SDZ-Konzentration im Grundwasser lag einmalig 2012 bei 10 ng/l. Bei den anschließenden Beprobungen von 2013 bis September 2015 wurden diese Werte bisher nicht bestätigt. Aufgrund der gefundenen Sulfonamid-Einzelwirkstoffe, von denen primär SMX auch in der Humanmedizin eine mengenmäßig relevante Verwendung findet, waren nur die KKA in Nordick, Bösel und untergeordnet auch Carum von Interesse für Beprobungen. Insgesamt handelt es sich an den drei Standorten um fünf Anlagen. Die privaten Betreiber der KKA in unmittelbarer Umgebung der Messstellen wurden gebeten, zeitlich wiederholte Proben des Klärschlammes zur Verfügung zu stellen. Die Proben wurden jeweils von den die Wartung und Probenahme für die Untere Wasserbehörde durchführenden Firmen genommen. Diese übernahmen auch zusätzlich die Beprobung einer bisher nicht wartungspflichtigen Anlage. Es wurde eine Schöpfprobe aus der Vorklärung entnommen, da anzunehmen ist, dass sich hier die Stoffe eher ansammeln als im geklärten Wasser, das zudem einem hohen Durchsatz unterliegt. Die erstmalig im Februar entnommene Probe aus der KKA I (s. Abbildung 40, oben links) musste allerdings aus dem Ablauf gezogen werden, da hier nicht genügend Probenmaterial in der Vorklärung zur Verfügung stand. Bei den weiteren Probenentnahmen im Jahr 2015 konnte dann die Vorklärung beprobt werden. Bei der beprobten KKA in Nordick (s. Abbildung 40, unten rechts) handelt es sich um ein Dreikammersystem in Zwei-Behälter-Ausführung, die 2002 mit einer „SBR-Anlage“ nachgerüstet wurde und somit dem Stand der Technik entspricht (s. Kapitel 6.4.2). Das geklärte Wasser wird in das nahe gelegene oberirdische Gewässer des Vennbaches eingeleitet. Die Anlage wird zweimal jährlich gewartet und beprobt, die Ergebnisse liegen der UWB vor.

¹⁸ http://www.bundestieraerztekammer.de/index_dtbl_presse_details_gs.php?X=20140930135458 (Februar 2016)

Abbildung 40: Ansichten der Kleinkläranlagen Bösel (oben links: KKA I; oben rechts: Versickerungsmulde KKA I, unten links: KKA II; unten rechts: KKA VI; jeweils eigene Aufnahmen im Jahr 2015 mit Zustimmung der privaten Eigentümer)



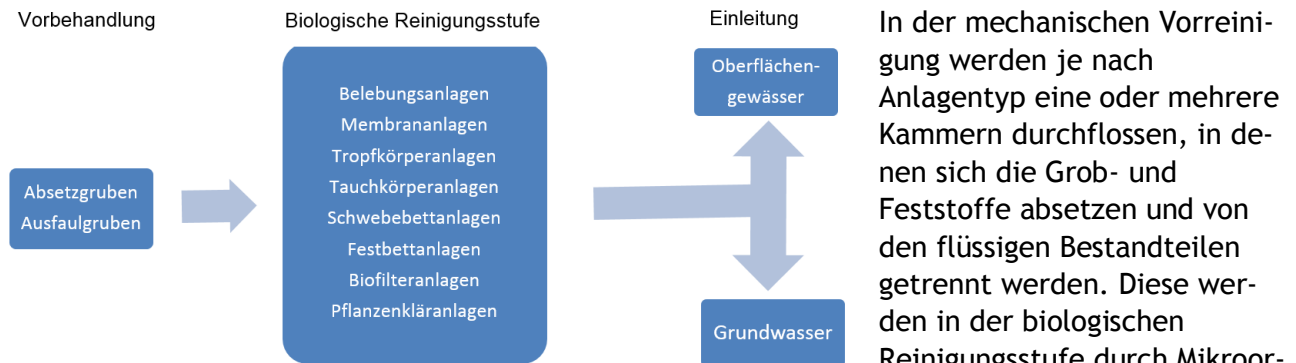
Nach deren telefonischer Auskunft und der Aussage des Eigentümers sowie der Wartungsfirma gab es bisher keine Beanstandungen der Messwerte. Vor der Umrüstung auf den SBR-Typ verrieselte das Klarwasser über Verrieselungsstränge in den Untergrund etwa 35 m vom Standort der Messstelle entfernt. Die KKA befindet sich in etwa 28 Meter Entfernung im Seitenstrom und zwei Stallgebäude mit Güllekellern liegen in etwa 50 Metern Entfernung im seitlichen Zustrom zur Messstelle. Bei der zweiten KKA am Standort Nordick (KKA VII) handelt es sich um eine SBR-Anlage mit Einleitung in das Grundwasser. Sie liegt 860 m südwestlich der Landesmessstelle am Rand des Zustromgebietes.

Am Standort Bösel wurden bisher zwei KKA beprobt. Eine der beiden Anlagen, die „KKA I“, befindet sich etwa 18 Meter von der Messstelle entfernt. Es handelt sich um eine Dreikammer-Kläranlage in Einbehälter-Ausführung mit SBR-Anlage, deren Klarwasser in einer Bodenmulde nordwestlich in einem Abstand von 18 m Entfernung zur Messstelle und außerhalb des Zustromgebietes in den Untergrund in etwa einem Meter Tiefe verrieselt, also unter Umgehung der belebten Bodenzone. Die „KKA II“ befindet sich etwas weiter entfernt im Zustromgebiet und ist mit dem unteren Foto abgebildet. Hierbei handelt es sich um eine gemauerte Dreikammergrube mit angeschlossenem Rieselrohrnetz. Diese Anlage entspricht nicht mehr dem Stand der Technik und ist nach Ablauf des Bestandschutzes 2016 aufzurüsten.

6.6.2 Aufbau und Funktion einer Kleinkläranlage

KKA sind Anlagen zur Behandlung häuslichen Schmutzwassers bis max. 8 m³/d (entspricht etwa 50 Einwohnern). Gemäß § 55 Abs. 1 WHG ist das Abwasser so zu sammeln, zu behandeln und zu beseitigen, dass das Wohl der Allgemeinheit und der einzelnen Umweltkompartimente nicht beeinträchtigt wird. Nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik (DIN 4261 Teil 1, 2 und 4) besteht sie mindestens aus einer mechanischen und einer biologischen Reinigungsstufe (Abbildung 41).

Abbildung 41: Übersicht über die KKA-Verfahrenssysteme (verändert nach¹⁹)



In der mechanischen Vorreinigung werden je nach Anlagentyp eine oder mehrere Kammern durchflossen, in denen sich die Grob- und Feststoffe absetzen und von den flüssigen Bestandteilen getrennt werden. Diese werden in der biologischen Reinigungsstufe durch Mikroorganismen, überwiegend Bakterien, aber auch Einzellern und Pilzen zu Biomasse umgesetzt. Dafür eignen sich verschiedene Verfahren, wie Filtergrabenanlagen (zweischichtiger Aufbau), Filterschachtanlagen, Abwasserteichanlagen oder Pflanzenbeet-Anlagen als Anlagen ohne technische Belüftung. Verfahren mit technischer Abwasserbelüftung sind Belebungsanlagen, Tropfkörperanlagen oder Tauchkörperanlagen. Schlamm und Wasser werden im nächsten Reinigungsschritt, meistens im Nachklärbecken, voneinander getrennt. Die sich absetzenden Schlammpartikel werden zurück in die Vorklärung oder in einen separaten Schlamm Speicher gepumpt. Das geklärte Abwasser kann in den Wasserkreislauf zurückgeführt werden. Dabei muss das Wasser nach § 4 Anlage 1 AbwV bestimmten Anforderungen entsprechen. Einzuhaltende Messwerte aus einer qualifizierten Stichprobe sind ein CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) von 150 mg/l und ein BSB₅ (biochemischer Sauerstoffbedarf) von 40 mg/l. Befindet sich die Anlage in einem WSG gelten weitere Richtwerte. Nach der Behandlung des Abwassers kann dieses über eine Sickermulde, Sickerschacht oder Verrieselungsstränge in den Untergrund eingeleitet werden, wobei ein Flurabstand von mindestens 1,5 m nach DIN 4261 einzuhalten ist. Die Einleitung in ein Oberflächengewässer ist nach § 9 WHG genehmigungspflichtig.

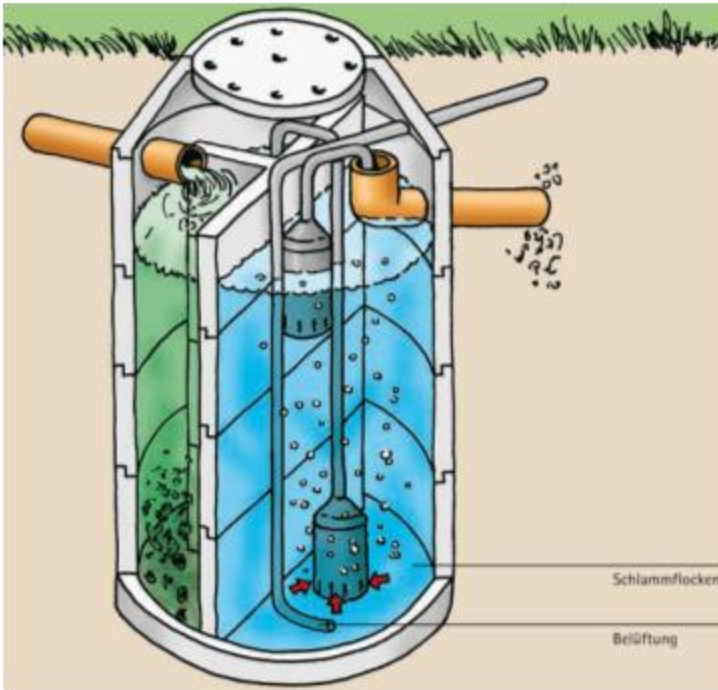
Im Abwasserbeseitigungskonzept der Gemeinden und Wasserverbände werden die Aufgaben geregelt, mit denen das Abwasser und der in den KKA anfallende Schlamm beseitigt werden. Zuständig für die Überwachung sind die unteren Wasserbehörden. Bei Zulassung einer KKA ist, je nach Anlagentyp, mindestens im Abstand von zwei Jahren eine Wartung durch einen Fachkundigen vorgesehen, Dichtheitsprüfungen sind nicht vorgeschrieben. Diese sind technisch möglich, im Betrieb aber mit erheblichem Aufwand zu realisieren. Undichtigkeiten können u.U. (abhängig vom Anlagentyp) über den Abfall des Wasserdrucks erkannt werden.

Eine SBR-Anlage (sequencing batch reactor) ist eine Belebungsanlage im Aufstaubetrieb. Die Abwasserreinigung erfolgt durch frei schwimmende Mikroorganismen, die Belebtschlammflocken bilden. Das Besondere an diesem Verfahren ist, dass die Behandlungsschritte, Beschickung des Reaktorbeckens (Füllphase), Umwälzung und Belüftung (Reinigungsphase), Sedimentation des

¹⁹ <http://www.umweltaktion.de/medien/suchergebnis.php?id=92> (Februar 2016)

Schlammes (Absetzphase), Klarwasserabzug und Überschussschlammabzug (Abzugsphase) zeitlich nacheinander in einem einzigen Becken ablaufen. Danach folgt ein neuer Zyklus (s. Abbildung 42). Insbesondere während und kurz vor der Sedimentation sowie während des Klarwasserabzuges darf kein Abwasser zugeführt werden. In dieser Zeit anfallendes Abwasser muss in der Vorbehandlung oder in einem gesonderten Behälter zwischengespeichert werden¹⁹.

Abbildung 42: Nachrüstsatz einer SBR-Anlage¹⁹



KKA die nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen, können unter bestimmten Voraussetzungen weitergenutzt und zu einer vollständigen biologischen KKA nachgerüstet werden. Dafür werden Nachrüstätze für verschiedene Verfahren angeboten, die die gleiche Funktionalität wie neu errichtete Anlagen aufweisen. Voraussetzung für die Nachrüstung ist ein guter baulicher Zustand der bestehenden Grube. Der vorhandene Betonbehälter sollte also keine starke Korrosion aufweisen, die Grube darf nicht gemauert sein, das Alter der vorhandenen Anlage muss eine langfristige Weiternutzung wirtschaftlich erscheinen lassen und die Außen- und Trennwände müssen dicht und statisch ausreichend sein. Letzteres ist vor

allem bei einer Nachrüstung mit einer SBR-Anlage zu beachten, da sich dort im Betrieb unterschiedliche Wasserstände in den einzelnen Behältersegmenten einstellen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass der Nachrüstatz eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung des Deutschen Instituts für Bautechnik hat. Die erteilte bauaufsichtliche Zulassung für KKA ist zeitlich befristet. Damit wird der Nachweis geführt, dass die Anlage den Regeln der Technik entspricht und die in der Zulassung beschriebene Reinigungsleistung erbracht wird. Das Erlöschen der allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung einer Anlage hat keine Konsequenzen. Anlagen mit einer biologischen Reinigungsstufe können solange weiterbetrieben werden, wie die Anforderungen der Abwasserverordnung erfüllt werden (Merkblatt KKA in SH²⁰) und durch eine Qualitätsüberwachung nachgewiesen werden kann. Nach Abnahme einer KKA durch die Untere Wasserbehörde hat diese nach Auskunft der Wasserbehörde des LK Cloppenburg 15 Jahre Bestandsschutz.

6.6.3 Modellrechnungen zum Transport von Arzneimitteln aus Kleinkläranlagen in das Grundwasser

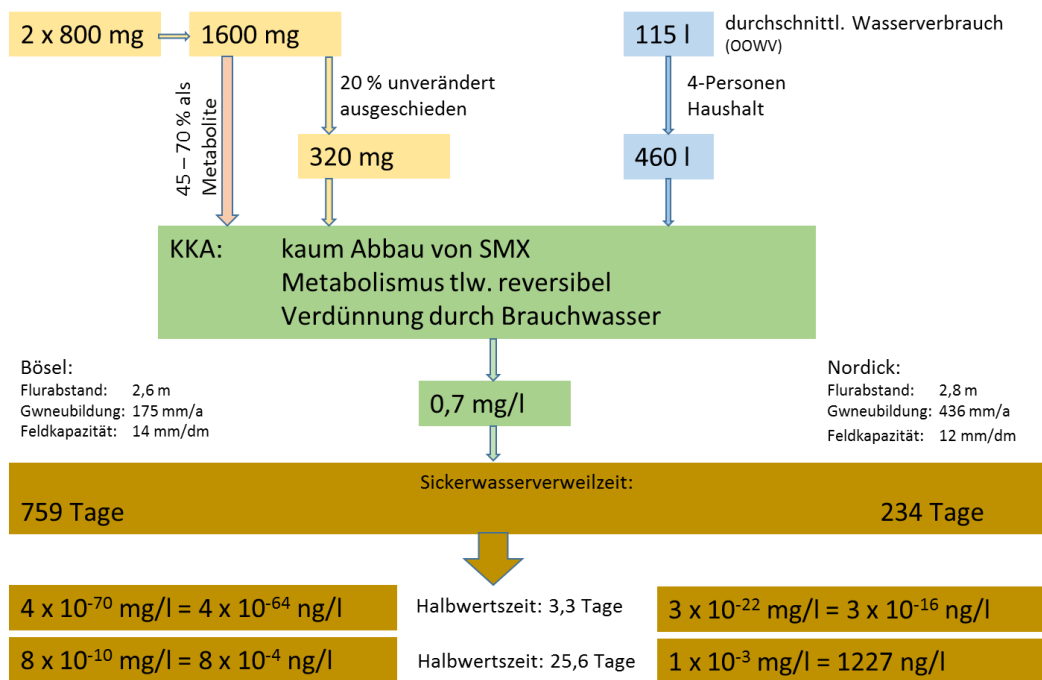
An den beiden Standorten in Bösel und Nordick wurden über längere Zeiträume SMX-Konzentrationen über 100 ng/l im Grundwasser gefunden. Mit vereinfachten Modellrechnungen wurde daher versucht zu ermitteln, ob dafür der Stoffeintrag aus den benachbarten häuslichen Kleinkläranlagen und die Untergrundpassage des Abwassers nach der Verrieselung verantwortlich sein kann.

²⁰ http://www.schleswig-holstein.de/DE/Fachinhalte/A/abwasser/Downloads/Kleinklaeranlagen.pdf?__blob=publicationFile&v=1
(Februar 2016)

Nach der Einnahme von SMX und der im Körper stattfindenden Transformation werden bis zu 20 % des Wirkstoffs unverändert ausgeschieden (Baumgarten 2013, UBA 2011, Graefe et al. 2011, LANUV 2007). Die durch Hydroxylierung, Acetylierung und Glucuronidierung entstandenen Metabolite können sich unter reduktiven Bedingungen wieder in die Ausgangssubstanz zurückwandeln (UBA 2011). Der Abbau von SMX wird sehr unterschiedlich beschrieben. Baumgarten (2013) führt dies auf unterschiedlich lange und u. U. zu kurze Untersuchungszeiträume zurück. So können die widersprüchlichen Ergebnisse der Labor- und der Felduntersuchungen einer ungenügenden Adaptionszeit der Mikroorganismen geschuldet sein. Baumgarten (2013) gibt diese Zeit mit zwei Jahren an. Weiter führt er aus, dass Abbau sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen und anaeroben Bedingungen stattfindet.

In diesem Kapitel wird der Abbau von SMX unter angenommenen Randbedingungen für die ungesättigte und die gesättigte Zone berechnet. Die Einnahme einer normalen Dosis von 2x täglich 800 mg SMX (Beipackzettel, Graefe et al. (2011)) ergibt als Gesamtdosis 1600 mg am Tag bei einer Person. Werden davon 20 % unverändert ausgeschieden und vermischen sich mit einem normalen Wasserverbrauch von vier Personen ergibt sich in der KKA eine Konzentration von 0,7 mg/l. In Abbildung 43 ist dies anhand eines Fließschemas dargestellt. Es handelt sich hier um den Eintrag einer Person an einem Tag in einem 4-Personen-Haushalt in eine KKA, die über eine Sickermulde in den Untergrund entleert. Das Abwasser durchfließt danach die ungesättigte Zone.

Abbildung 43: Berechnung des unterirdischen Abbaus von SMX in der ungesättigten Zone für die beiden Standorte Bösel (links) und Nordick (rechts)



Nach Verlassen der KKA benötigt das Abwasser je nach Standort sehr unterschiedlich lange Fließzeiten, um das Grundwasser zu erreichen. Diese Sickerwasserverweilzeit berechnet sich nach der in Kapitel 5.6 dargestellten Formel. Die Daten sind in der Grafik mit angegeben. Aufgrund der erheblich höheren Grundwasserneubildung in Nordick, ist die Sickerwasserverweilzeit hier deutlich geringer als in Bösel. Allerdings leitet die Anlage bei Nordick im Ergebnis der aktuellen Recherche in ein oberirdisches Gewässer ein. Das ist bei der Interpretation zu berücksichtigen.

In Radke et al. (2009) ist für den mikrobiologischen Abbau von SMX im Wasser-Sedimenttest eine große Spanne der Halbwertszeit DT_{50} - also der Zeit, nach der die Hälfte des Stoffes eliminiert ist - angegeben, die Werte reichen von 3,3 bis 25,6 Tagen. In Anlehnung an das Zerfallsgesetz

wurde - ausgehend von einem Eintrag von 0,7 mg/l SMX - mit diesen Werten die noch vorhandene Menge beim Erreichen der Grundwasseroberfläche berechnet.

$$C(t) = C_0 * 0,5^{\frac{t}{DT_{50}}}$$

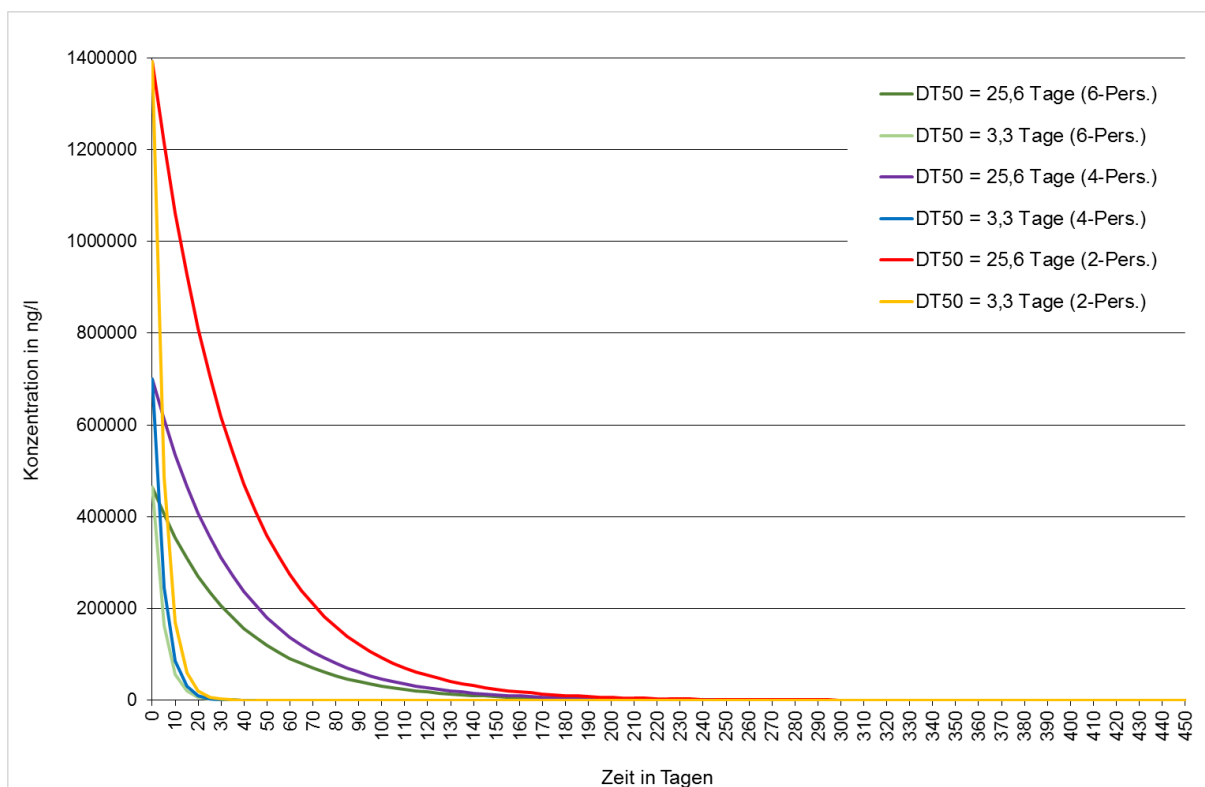
mit: C(t) = Menge des Stoffes nach einer Zeit t

C₀ = Ausgangskonzentration des Stoffes

DT₅₀ = Zeit, in der Hälfte des Stoffes abgebaut wurde

Wird die kürzere DT₅₀ von 3,3 Tagen zu Grunde gelegt, ist sowohl in Bösel als auch in Nordick SMX abgebaut. Bei der deutlich längeren Halbwertszeit von 25,6 Tagen erreicht in Nordick eine Konzentration von 1227 ng/l das Grundwasser. Vereinfacht ausgehend von einer gleichbleibenden Abbaurrate infolge eines relativ konstanten hydrochemischen Milieus, jedoch variierender Anwohnerzahl und damit variierender Verbrauchsmengen von Wasser, ändert sich der Verdünnungseffekt für SMX. Bei einem 2-Personen-Haushalt steigt die Eingangskonzentration von 0,7 mg/l auf 1,4 mg/l, bei einem 6-Personen-Haushalt sinkt sie auf 0,5 mg/l (s. Abbildung 44). Für die folgenden Berechnungen wurde die längere DT₅₀ von 25,6 Tagen und die kürzere Abbaupzeit - jeweils als worst-case-Ansatz - zu Grunde gelegt und miteinander verglichen.

Abbildung 44: berechnete SMX-Konzentrationen in der ungesättigten Zone, differenziert nach verschiedenen DT₅₀ und angeschlossenen Einwohnerzahlen



In Nordick nutzen sechs Personen die KKA, die in ein oberirdisches Gewässer einleitet. Nach 234 Tagen Sickerwasserverweilzeit und bei einer Halbwertszeit von 25,6 Tagen würden bei Einleitung ins Grundwasser 812 ng/l (0,0008 mg/l) das Grundwasser erreichen. Am Standort Bösel ist es ein Zwei-Personen-Haushalt, deren Abwasser über eine nahe Sickermulde in den sandigen Untergrund beseitigt wird. Hier wäre nach 759 Tagen (bei DT₅₀ = 25,6 Tage) eine Konzentration von 0,002 ng/l (2 x 10⁻⁹ mg/l) an der Grundwasseroberfläche messbar. Durch die ständige Beschickung über die Sickermulde ist an dieser Stelle allerdings die Grundwasserneubildung deutlich erhöht. Damit beträgt die Sickerwasserverweilzeit nur noch 1,5 Tage. Der daraus resultierende stark herabgesetzte Abbau in der ungesättigten Zone würde bei einer DT₅₀ von 25,6 Tagen zu einer SMX-Konzentration von 1.337.456 ng/l (1,34 mg/l) an der Grundwasseroberfläche führen.

Diese Konzentration wird durch den weiteren Weg im Grundwasser, dem dort stattfindenden Abbau und unter der Annahme einer geringfügigen Adsorption, die den Transport von SMX verlangsamt, verringert. Die Adsorption wird mit Hilfe des Sorptionskoeffizienten K_d beschrieben. Dieser ist bei Hannappel et al. (2014a) mit Spannweiten von 1,3 bis 2,9 l/kg angegeben. Im Vergleich dazu liegen die K_d -Werte von Tetrazyklinen doppelt bis dreifach so hoch (Hannappel et al. 2014a). Die Retardation wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$R_d = 1 + \left(\frac{1-n}{n} \right) * \rho_s * K_d$$

mit: R_d = Retardationsfaktor
 n = Porosität
 ρ_s = Dichte des Festgesteins (2,65 g/cm³)
 K_d = Sorptionskoeffizient (1,3 - 2,9 l/kg)

Tabelle 14: Übersicht der Retardation in Abhängigkeit von der Porosität an den Standorten in Bösel und Nordick

	Bösel I	HS/2 Nordick
Porosität	0,1	0,12
Retardation bei $K_d = 1,3$ l/kg	32,0 kg/l	26,3 kg/l
Retardation bei $K_d = 2,9$ l/kg	70,2 kg/l	57,4 kg/l

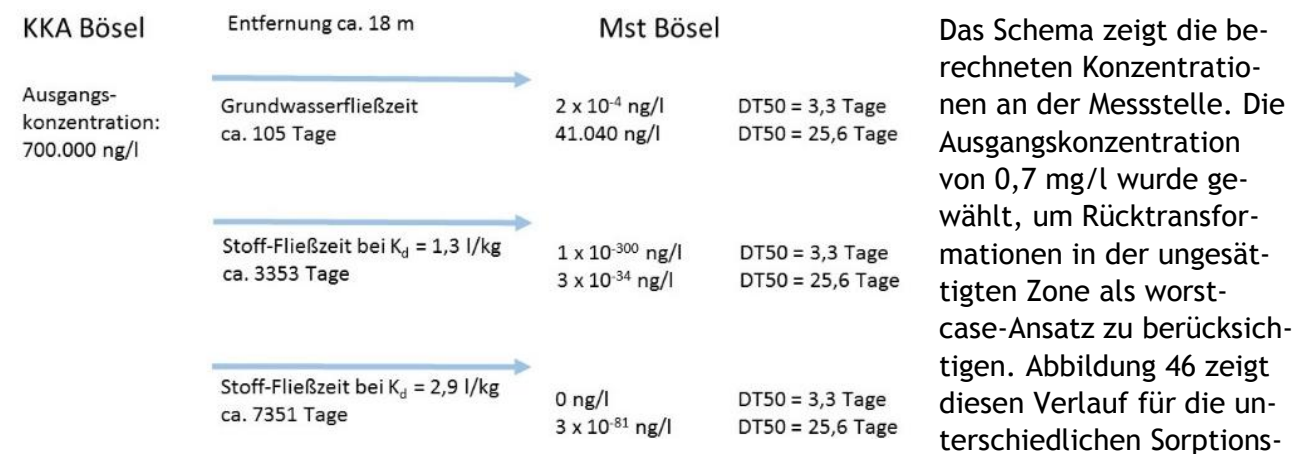
Tabelle 14 zeigt das Ergebnis der Berechnung der Retardation für die beiden Standorte bei verschiedenen Sorptionskoeffizienten. Die Berechnung der Fließgeschwindigkeit erfolgt nach dem Darcy-Gesetz (s. Kap. 5.6). Um zusätzlich die Retardation einzubauen, wird die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers durch den Retardationsfaktor nach folgender Formel dividiert:

$$v_{a,SMX} = \frac{v_{a,GW}}{R_d}$$

dabei ist $v_{a,GW}$ die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers und $v_{a,SMX}$ diejenige des Stoffes (SMX)

In Bösel ist die Messstelle etwa 18 m von der Einleitstelle der KKA entfernt. Das Grundwasserfließen benötigt für diese Strecke zirka 105 Tage. Durch den Sorptionskoeffizienten beträgt die Stoff-Fließzeit 3353 (bei $K_d = 1,3$ l/kg) bzw. 7351 Tage (bei $K_d = 2,9$ l/kg; s. Abbildung 45).

Abbildung 45: Berechnung der Stoff-Fließzeit sowie des Abbaus von SMX im Grundwasser am Standort Bösel



Deutlich erkennbar ist, dass bei Berücksichtigung der Retardation - unabhängig vom gewählten K_d -Wert - kein SMX mehr an der Messstelle zu erwarten ist.

Für Nordick wurden diese Berechnungen analog durchgeführt. Hier befindet sich die Messstelle in einer Entfernung von etwa 28 m zur KKA. Unberücksichtigt bleibt in Nordick, dass die aktuelle Einleitstelle des geklärten Wassers 107 m entfernt an einem Gewässer liegt, da von einem früheren Stoffeintrag von der KKA oder der Zuleitung zu ihr (ggf. Leckage) vom Gehöft in das Grundwasser ausgegangen wird. Die Grundwasserfließzeit für die 28 Meter beträgt etwa 13 Tage, bei einem K_d -Wert von 1,3 l/kg erhöht sich die Stofffließzeit auf 332 bzw. 725 (bei $K_d = 2,9$ l/kg) d.

Abbildung 46: Entfernungsabhängiger Abbau von SMX im Grundwasser in Bösel

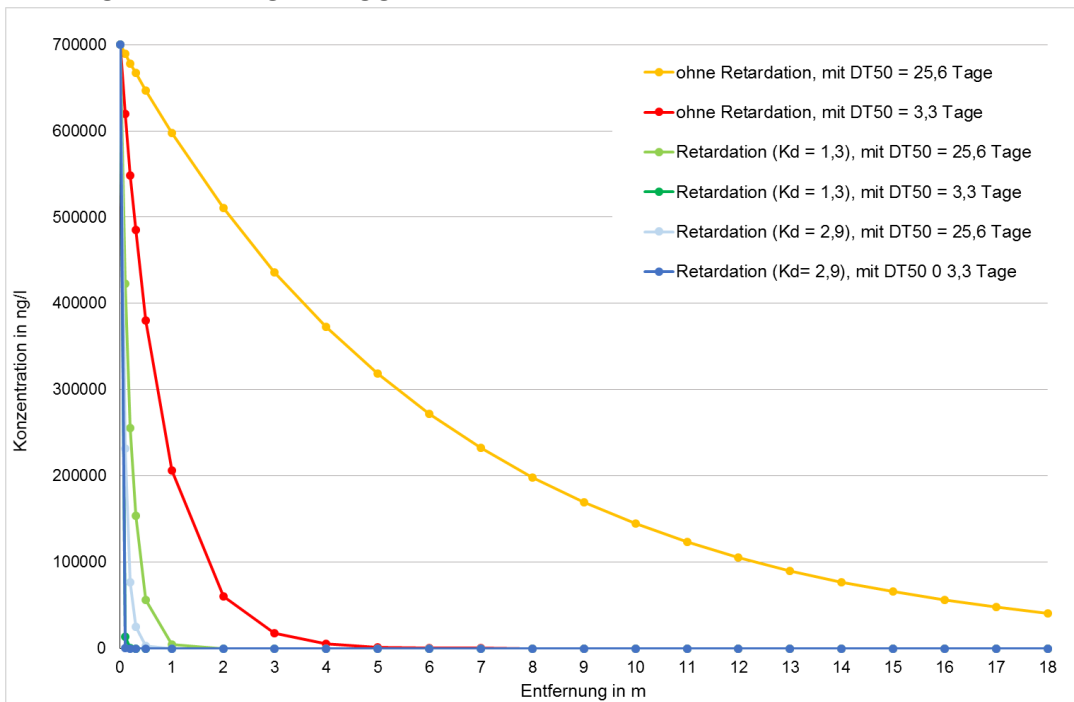


Abbildung 47 zeigt schematisch die sich ergebenden Konzentrationen für die Grundwassermessstelle in Nordick. Mit 87 ng/l wurde hier eine Konzentration ermittelt, die den gemessenen Werten in der Messstelle in etwa entspricht.

Abbildung 47: Berechnung der Stoff-Fließzeit sowie des Abbaus von SMX im Grundwasser am Standort Nordick

KKA Nordick	Entfernung ca. 28 m	Mst Nordick
Ausgangskonzentration: 700.000 ng/l	Grundwasserfließzeit ca. 13 Tage	49.222 ng/l 497.139 ng/l
	Stoff-Fließzeit bei $K_d = 1,3$ l/kg ca. 332 Tage	4×10^{-25} ng/l 87 ng/l
	Stoff-Fließzeit bei $K_d = 2,9$ l/kg ca. 725 Tage	5×10^{-61} ng/l 2×10^{-3} ng/l

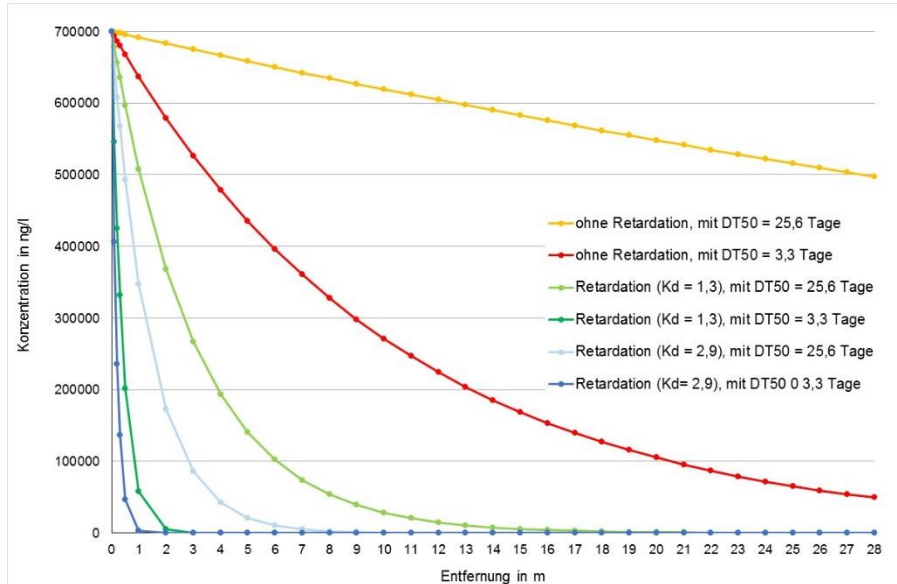
Abbildung 48 stellt den graphischen Verlauf in Nordick dar. Auch in Nordick ist deutlich der Einfluss der Retardation auf die Konzentrationsabnahme bei verschiedenen Halbwertszeiten zu sehen. Die im Vergleich höheren Werte zu Bösel sind durch die deutlich geringeren Fließzeiten des Grundwassers infolge der höheren geohydraulischen Gradienten zu erklären. Auch

die Grundwasserneubildung beträgt hier ein Vielfaches des Wertes in Bösel. Für diesen Standort konnten also mit den Berechnungen die gemessenen Werte bestätigt werden.

Für den Abbau in der gesättigten Zone wurde mit dem Modell SiMBaFi (Müller et al. 2010, Zippel et al. 2010) die Plausibilität der Berechnungen überprüft. Dieses Modell wurde zur Berechnung der Konzentrationen von Arzneimittelwirkstoffen bei der Uferfiltratpassage, also dem Eintritt von Grundwasser in Trinkwasserbrunnen über den Weg vom Flussbett bis zum Brunnen in der gesättigten Zone entwickelt. Analog dazu wurde es hier dafür verwendet, den Konzentrationsverlauf von SMX bei der Passage unterhalb der KKA bis in das Grundwasser zu verfolgen. Bei der Berechnung wurde ein K_d -Wert für SMX von 1,3 l/kg angenommen. Nach einer Fließzeit von 110 Tagen (entspricht etwa den Verhältnissen in Bösel) ist bei einer DT_{50} von 25,6 Tagen auch bei einer Verzehnfachung der Ausgangskonzentration kein SMX mehr im Grundwasser zu erwarten, das entspricht den analytischen Berechnungen an diesem Standort. Das Modell SiMBaFi ermöglicht es, durch Variationen der Randbedingungen die Empfindlichkeiten der Eingangsparameter zu testen. Vor allem die Halbwertszeit erwies sich hier als sehr sensitiv, da sie zu signifikanten Kon-

zentrationenänderungen führt. So wurde - unter Annahme eines worst-case-Szenarios - bei einer Dt_{50} von 50 Tagen, nach 110 Tagen Fließzeit und einer Ausgangskonzentration von 700.000 ng/l im Grundwasser 9 ng/l modelliert. Bei einer Dt_{50} von 100 Tagen sind es bereits 2486 ng/l.

Abbildung 48: Entfernungsabhängiger Abbau von SMX im Grundwasser in Nordick



Zusammenfassend kann im Ergebnis der Modellrechnungen bestätigt werden, dass - trotz der großen Unsicherheiten zu den in der Literatur vorhandenen Werten der beiden in das Modell eingehenden Parameter DT_{50} und K_d -Wert - die Konzentrationen, die an den beiden betroffenen Standorten jeweils im Grundwasser gemessen wurden, unter Annahme eines worst-case-Szenarios

von der Größenordnung her simuliert werden können. Somit ist - auch unter Berücksichtigung der großen Varianzen bei der Emission der Wirkstoffe über das Abwasser - der elle Eintrag von SMX über das Abwasser und die in das Grundwasser ableitenden Kleinkläranlagen möglich und plausibel.

6.7 Übersicht zur Probengewinnung pro Umweltmedium im Projekt

Tabelle 15 zeigt für die 66 zusätzlich zu den an den Grundwassermessstellen der Länder gewonnene Proben die Verteilung auf die elf Standorte. Mit „zusätzlich“ sind die Proben markiert, die nachträglich in das Untersuchungsspektrum des Projektes hineingenommen wurden.

Tabelle 15: Übersicht zu allen an den elf Standorten im Projekt entnommenen Proben pro Medium

Standort	Gülle	Gärrest	Gemisch Gülle/Gärrest	Klärschlamm	Zusätzliche Gülleproben	BEW, LBEG, Hausbrunnen	KKA	Sickerwasser	Zusätzliche TGWM	Gesamt
Bösel	3					2	8		2	15
Lohe									2	2
Markhausen	1	2	1			2		2	2	10
Carum							1			1
Kleinringer W.	2									2
Wietmarschen	1									1
Lowick	3	1				3				7
Nordick	1				2	1	7		4	15
Sutrum			1							1
Looft	1	1		1						3
Hohenaspe	9									9
gesamt	21	4	2	1	2	8	16	2	10	66

7 Chemische Laboranalytik

7.1 Haupt- und Nebeninhaltsstoffe des Grundwassers

Die bei der Probenentnahme vor Ort erhobenen Daten (s. Tabelle 13) sowie die im Labor ermittelten Konzentrationen zu den Haupt- und Nebeninhaltsstoffen des Grundwassers als Begleitstoffe zu den Sulfonamiden können wertvolle Informationen zur Interpretation des Beschaffenheitsstatus der Grundwässer insgesamt und damit auch zur Bewertung der analysierten Konzentrationen der Sulfonamid-Wirkstoffe liefern. So geben die gemessenen Sauerstoffgehalte und Redoxpotentiale, genauso wie die laboranalytisch bestimmten Stickstoff-Spezies, Auskunft über das hydrochemische Milieu der Probe (aerob, anoxisch oder anaerob). Die Konzentrationen der maßgebenden Hauptinhaltsstoffe (Salze) des Grundwassers können genetisch in Bezug auf die Lagerungsposition des Grundwassers bewertet werden. Auch geogene oder anthropogene Beeinflussungen sind anhand der Salze erkennbar. Aus diesen Gründen wurde diesen, parallel zur Analytik der Sulfonamide, erhobenen Daten besonderes Gewicht beigemessen.

Tabelle 16: Ausgewählte Hauptinhaltsstoffe des Grundwassers

Hauptinhaltsstoffe (Kationen)	Hauptinhaltsstoffe (Anionen)	Nebeninhaltsstoffe und TOC
Calcium	Hydrogencarbonat	Eisen
Magnesium	Chlorid	Mangan
Natrium	Sulfat	Bor
Kalium	Nitrat	TOC
Ammonium	Nitrit	ortho-Phosphat

Tabelle 16 führt die für die Analytik ausgewählten Hauptinhaltsstoffe auf. In allen drei Bundesländern waren die Landesämter (NLWKN NI, LANUV NRW; LLUR SH) an der Durchführung der Probenahme an den Landesmessstellen beteiligt. In NI und NRW wurden die von den Landesämtern genommenen Proben auch laboranalytisch untersucht. Weitere Grundwasserproben in NRW wurden von der Fa. Umweltlabor ACB GmbH

Münster im Rahmen eines Nachauftrages gezogen. Sie führten dann auch die Laboranalytik für diese und weitere Proben aus NRW und SH durch. Das Labor verfügt über die notwendige Akkreditierung nach DIN ISO / EC 17025 zur fachgerechten Durchführung der Grundwasseranalytik.

Die Probenahmen an den temporären und teilweise auch an den stationären Messstellen wurden von der Fa. GEO TECH Service GmbH, Königs Wusterhausen, durchgeführt und an das Umweltlabor ACB in Münster übergeben. Die Proben zur Untersuchung auf Sulfonamide wurden unverzüglich von allen Laboren bzw. Probenehmern gekühlt und lichtgeschützt zu INFU TU Dortmund für die weiteren Analyse geschickt.

Die geringfügig sich unterscheidenden Nachweisgrenzen (NWG) sind durch die unterschiedlichen Analysemethoden der beiden Landes- und des ACB-Labors bedingt, das ist jedoch ohne Belang für die Interpretation der analysierten Konzentrationen.

7.2 Auswahl der Parameter für die Spurenstoffanalytik Grundwasser

Als Quellen für Sulfonamid-Funde im Grundwasser kommen - neben landwirtschaftlich bedingten Emissionen - auch lokale Abwassereinträge über KKA bzw. Klärschlammverregnungen von kommunalen Kläranlagen in Frage, zu denen aktuell z.B. in NI Pharmaka-Funde im Grundwasser in der Region Braunschweig - Wolfsburg dokumentiert sind (NLWKN 2014).

Vor diesem Hintergrund wurde bei den Untersuchungen zusätzlich der Wirkstoff Carbamazepin (CMZ) untersucht, der in der Veterinärmedizin nicht zugelassen ist. Aufgrund seiner schlechten biologischen Abbaubarkeit und seinem geringen Hang zur Sorption (Jekel & Dott 2013) wird der Stoff im oberflächennahen Grundwasser in Deutschland gefunden. Bei Funden von CMZ in Kombination mit SMX hätte also auf den Einfluss kommunaler Abwässer aus gemeindlichen Kläranlagen

geschlossen werden können. Bei Funden von SMX ohne relevante Funde von CMZ kann jedoch umgekehrt nicht auf den eindeutigen Einfluss von Tierarzneimittel geschlossen werden. KKA im hydraulischen Zustromgebiet der Messstelle weisen aufgrund der wenigen an die KKA angeschlossenen Einwohner nicht unbedingt CMZ im Abwasser auf.

Eine parameterbezogene Erweiterung eines möglichst eindeutigen Erklärungsansatzes besteht in dem sog. „kombiniertem Ansatz“, bei dem mittels eines Indikatortests der Eintragspfad von Abwasser verifiziert bzw. ausgeschlossen werden soll (Humer et al. 2012, UMWELTBUNDESAMT & AGES 2015). Festgestellt wurde dabei, dass die Einträge vermutlich primär aus der Humanmedizin stammen, da nur Sulfamethoxazol gefunden wurde und der Stoff in niedrigen Konzentrationen bei nur etwa 13 % (7 von 54) der Messstellen auftritt. Die in Österreich ausgewählten acht Leitsubstanzen - die Zuckerersatzstoffe Acesulfam-K und Sucralose, die Industriechemikalien Benzotriazol und Tolyltriazol, sowie die Arzneimittelwirkstoffe bzw. Metaboliten Carbamazepin, 10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin, Metoprolol und Sotalol - sind polar und werden in der aquatischen Umwelt und im Abwasser kaum durch mikrobiologische Prozesse abgebaut, stellen also sehr gute Tracer dar. Das wurde auch in Baden-Württemberg (LUBW 2015²¹, Klinger 2007) und vom Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie²² festgestellt, in Südhessen fanden sich zumeist Konzentrationen von mehr als 10 µg/l im oberflächennahen Grundwasser. In der Schweiz wurde Acesulfam-K bis 4,7 µg/l gemessen (Buerge et al. 2009), allerdings im Grundwasser vorwiegend bei Uferfiltration in der Nähe von durch Abwassereinträge geprägten Flüssen. In Österreich wird davon ausgegangen, dass bei Negativbefunden der pharmazeutischen Substanzen des Abwasser-Indikatorentests nicht mit anderen Human-Arzneimittelwirkstoffen über den Abwasserpfad zu rechnen ist. Auch dieser Ansatz bezieht sich jedoch auf gemeindliche und nicht auf privat betriebene KKA.

Auf die Unsicherheiten der Verwendung von Leitparametern als möglichst eindeutige Tracer für den Eintrag von Human-Pharmaka in das Grundwasser wird in der Literatur wiederholt hingewiesen (Rushton et al. 2014, Scheurer et al. 2011, Schramm et al. 2006). Als Alternativ-Tracer werden der Süßstoff Acesulfam-K, der im Grundwasser über mehr als 15 Jahre persistent sein kann (Robertson et al. 2013) und Koffein vorgeschlagen. Letzterer wurde nach Diskussion auf der 1. Sitzung der projektbegleitenden AG im September 2014 in die Liste der Untersuchungsparameter nachträglich aufgenommen (s. Kapitel 7.2). Er kann laboranalytisch mit der gleichen Methode bestimmt werden wie die Sulfonamide. Auf Acesulfam-K oder einen anderen Süßstoff (z.B. Saccharin) trifft das nicht zu, so dass hier auf die Bestimmung verzichtet wurde.

Hohe SMX- in Verbindung mit niedrigen CMZ-Konzentrationen sind anhand der Untersuchungen von 2012 und 2013 dokumentiert. Bei allen Funden von SMX in hohen Konzentrationen an den beiden Messstellen in Bösel und Nordick wurde CMZ nicht oder nur in extrem niedrigen Konzentrationen (< 1 ng/l) analysiert. Aus diesem Grund wurden ergänzend zu den Tracer-Untersuchungen, die bei den zuständigen Behörden der LK vorliegenden Informationen zu potentiellen Eintragsquellen von Arzneimittel-Stoffen an den Standorten, die nicht mit der landwirtschaftlichen Praxis im Zusammenhang stehen könnten, zu ermitteln. Hierfür wurde die Amtshilfe des Umweltbundesamtes in Anspruch genommen.

Für die Laboranalytik wurden daher 13 Einzelwirkstoffe bzw. Transformationsprodukte aus der Gruppe der Sulfonamide sowie Trimethoprim als in der Human- und Tiermedizin eingesetztes Kombinationspräparat ausgewählt. Außerdem wurden Koffein und Carbamazepin als Tracer für

²¹ <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/252598/> (Februar 2016)

²² http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/das_hlug/jahresbericht/2012/jb2012_039-042_W4_Berthold_final.pdf (Februar 2016)

einen möglichen humanen Abwassereintrag (s. Kapitel 5.1) ausgewählt. Tabelle 17 beinhaltet Angaben zu den NWG des INFU-Labors zu den 12 Sulfonamid-Einzelwirkstoffen sowie den drei weiteren Stoffen. Die Tabelle zeigt die im hier dokumentierten Projekt verwendeten NWG für Grundwasser und Klärwasser sowie von Gülle und Gärresten. Letztere können je nach Beschaffenheit und Trockenmassegehalt der Dünger leicht variieren (Matrixeinfluss, s. Kapitel 7.3). Auch die NWG und BG von INFU im Vorläuferprojekt sowie des Labors des NLWKN bei den „ergänzenden Untersuchungen“ weichen geringfügig von den in Tabelle 17 dokumentierten Werten ab.

Tabelle 17: Nachweisgrenzen des INFU-Labors in den verschiedenen Umweltmedien zu den ausgewählten Stoffen

Sulfonamid-Einzelwirkstoff	NWG Grundwasser [ng/l]	NWG Abwasser [ng/l]	NWG Gülle [ng/g]	NWG Gärrest [ng/g]
Einzelwirkstoffe und deren Transformationsprodukte aus der Gruppe der Sulfonamide				
4-Hydroxy- Sulfadiazin	6	6	6	6
Sulfaethoxyipyridazin	2	6	3	3
Sulfamerazin	2	2	3	3
Sulfadiazin	2	2	3	3
Sulfathiazole	2	2	3	3
Sulfadimidin	2	2	3	3
Sulfadoxin	2	2	3	3
Sulfamethoxyipyridazin	2	6	3	3
N-Ac- Sulfadiazin	2	2	6	6
Sulfachloropyridazin	6	6	6	6
Sulfamethoxazol	4	4	3	3
Sulfadimethoxin	2	2	3	3
N-Ac- Sulfamethoxazol	6	15	6	6
weitere Inhaltsstoffe und Tracer				
Trimethoprim (Human- und Tierarzneimittel)	2	3	3	3
Koffein (Tracer für lokalen Abwassereintrag)	15	15	15	15
Carbamazepin (Tracer für Humanarzneimittel)	1	6	2	2

7.3 Methoden der Sulfonamid-Bestimmung

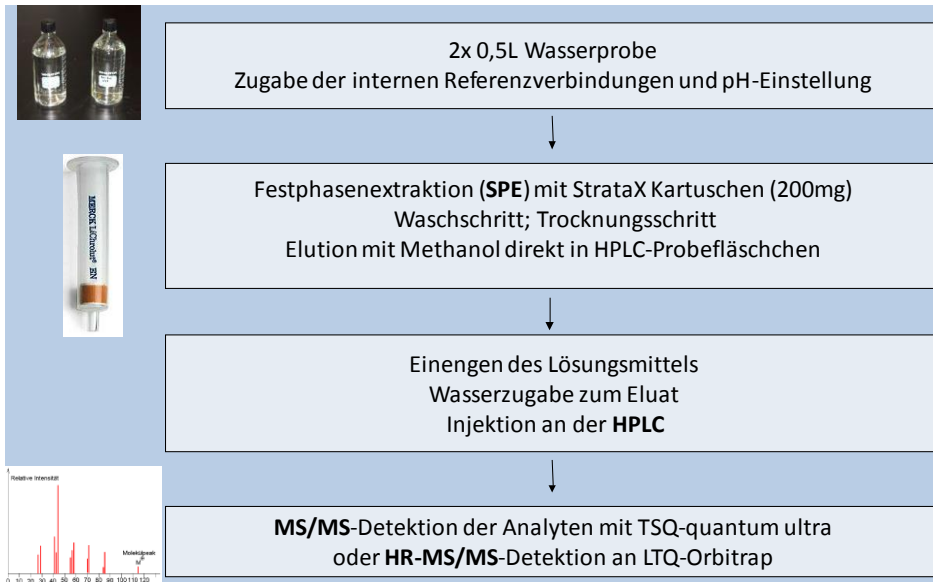
Aufgrund der Beschränkung der Analytik auf Sulfonamide konnten die im Vorgängerprojekt noch angewendeten drei Multimethoden (Hannappel et al. 2014a) auf eine einzige reduziert werden. Diese basiert im Wesentlichen auf der Festphasenextraktion (SPE; solid phase extraction) sowie der Kopplung von Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie (HPLC-MS). Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass von geringen Konzentrationen der Rückstände im Grundwasser ausgegangen werden muss (wenige ng/l), ähnliches wird für die Sickerwasserproben erwartet. Die Anforderungen an die Analytik sind deshalb besonders groß. Zusätzlich waren in diesem Projekt Abwasserproben, Gärreste und Gülle zu untersuchen. Hier waren besonders im Bereich der Probenvorbereitung erweiterte Maßnahmen notwendig um die in der LC-MS bekannten Matrixeffekte auszuschließen. Sämtliche Bestimmungen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Während die Grund- und Sickerwasserproben mittels externer Kalibrierung unter Einbeziehen von internen Standards (IS) quantifiziert wurden, erfolgte die Bestimmung der Abwässer, Gülle, Gärreste und Klärschlämme durch das Standardadditionsverfahren.

7.3.1 Probenvorbereitung der Grund- und Sickerwasserproben

Die Extraktion der Zielverbindungen erfolgte aus den homogenisierten Wasserproben. Vor der Extraktion wurde dem genau abgemessenen Probenvolumen (wenn vorhanden 500 ml) das Gemisch der internen Standardverbindungen zugesetzt, welche idealerweise deuteriert oder ¹³C-markiert

vorliegen. Die Anreicherung erfolgt auf SPE-Material (StrataX, Phenomenex). Es konnten jeweils sehr gute Wiederfindungsraten und die gewünschten niedrigen Nachweisgrenzen erzielt werden. Der schematische Ablauf der Probenvorbereitung für die Wasserproben und anschließende Messung ist in Abbildung 49 dargestellt:

Abbildung 49.: Übersicht zur Probenvorbereitung, Trennung und Detektion von Grund- und Sickerwasserproben



Es wurde bewusst auf weitere Aufreinigungsschritte der Extrakte verzichtet, da hierbei die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Analyten bei jedem Aufreinigungsschritt zu Verlusten bei einzelnen Verbindungen führen.

7.3.2 Probenvorbereitung von Abwasser

Die Extraktion der Zielverbindungen erfolgte aus homogenisierten Proben. Vor der Extraktion wurde Aliquote genau abgemessen und für das Standardadditionsverfahren vorbereitet. Je nach Feststoffgehalt wurden 100 oder 250 ml Probe eingesetzt und jeweils mit 0, 20, 50, 200 oder 800 ng der zu analysierenden Verbindungen und den internen Standards versetzt. Die Anreicherung erfolgte analog dem Verfahren der Grundwasserproben und der finale Extrakt wurde auf ca. 100 µl im Stickstoffstrom reduziert. Die Auswertung erfolgt ohne Bestimmung der Wiederfindungsraten direkt mit dem Standardadditionsverfahren, da nur so eine exakte Quantifizierung für die unterschiedlich matrixbelasteten Proben sichergestellt werden kann.

7.3.3 Probenvorbereitung von Gülle und Gärresten

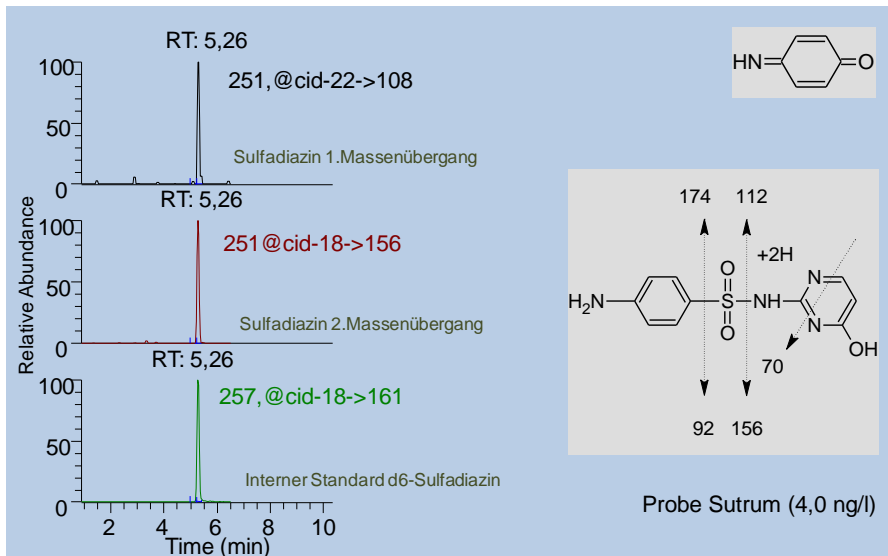
Die Analyse aus Klärschlamm, Gülle und Gärrest erfolgte nach etablierten Methoden unter Verwendung des Standardadditionsverfahrens. Die zuvor gefriergetrockneten Feststoffrückstände (0,1 oder 0,5 g) wurden jeweils mit 0, 20, 50, 200 oder 800 ng der zu analysierenden Verbindungen und den internen Standards versetzt. Anschließend wird mit einem etablierten Puffersystem (Mc Ilvaine) mittels Ultraschall extrahiert (Ratsak et al. 2013). Der Überstand wird nach Zentrifugation zur chromatografischen Trennung sowie massenspektrometrischen Detektion eingesetzt.

7.3.4 Trennung und massenspektrometrische Detektion, HPLC-MS

Die Trennung erfolgte mittels HPLC (Hochleistungsflüssigchromatographie) auf einer RP-Phase und die Analyten werden zunächst im multiple reaction monitoring (MRM) Modus mit 2 charakteristischen Massenübergängen (TSQ-Quantum Ultra, Thermo Fisher Scientific) detektiert. Auf Grund der strukturellen Eigenschaften der Verbindungen erfolgte die Ionisierung der Analyten im positiven (+) Elektrospraymodus. Die Auswertung der Verbindungen erfolgte in Korrelation zu

den jeweiligen internen Standards. Hierdurch wurden sowohl Unregelmäßigkeiten bei der Extraktion (Lösungsmittelverdunstung, Volumenfehler) als auch Probleme der Ionisierung („Matrizeffekt“) minimiert, um somit valide Ergebnisse zu erhalten. Der Nachweis der Verbindungen erfolgte ab einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 (LOD, limit of detection), die Bestimmungsgrenze lag bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 10:1 (LOQ, limit of quantitation). Für die untersuchten Verbindungen liegen die Nachweisgrenzen im unteren ng/l- bzw. ng/g-Bereich (s. Tabelle 17). Ein Beispiel für einen positiven Befund in einer Grundwasserprobe (mit den verwendeten 2 SRM-Übergängen) ist in Abbildung 50 dargestellt.

Abbildung 50: Beispielchromatogramme einer Probe mit einem SDZ-Gehalt über der Bestimmungsgrenze



Details zu den angewendeten Methoden können in zahlreichen Publikationen (Ratsak et al. 2013, Lamshöft et al. 2010a, Lamshöft et al. 2010b, Förster et al. 2008, Förster et al. 2009, Sukul et al. 2008, Lamshöft et al. 2007) nachgelesen werden. Hier finden sich insbesondere die Informationen zu den Bestimmungsmethoden von Tierarzneimitteln in Gülle, Gärresten und Boden.

7.4 Ergebnisse der chemischen Laboranalytik

Nachfolgend werden in diesem Kapitel zunächst die Ergebnisse der Laboranalytik in der Reihenfolge der beprobten Umweltkompartimente von den Wirtschaftsdüngern über das häusliche Abwasser und das Sickerwasser bis zum Grundwasser dokumentiert. Die Bewertung und Interpretation der Daten in Kap. 8 erfolgt dann primär standortbezogen.

Sämtliche Rohdaten der chemischen Laboranalytik befinden sich in aggregierter tabellarischer Form im Anhang. Ergänzend dazu werden in die Dokumentation und Interpretation - mit Genehmigung des NLWKN - Daten einbezogen, die im Auftrag des NLWKN von Juni bis Dezember 2015 bei der Beprobung des Abwassers und des Grundwassers gewonnen wurden. Der voraussichtlich im November 2016 erscheinende Abschlussbericht an das NLWKN wird im Gegenzug zu den sechs Standorten in NI auch alle im Auftrag des UBA erhobenen Daten enthalten.

7.4.1 Analytik von organischen Wirtschaftsdüngern

Insgesamt wurden von Februar bis August 2015 30 Proben von organischen Wirtschaftsdüngern genommen (s. Abbildung 51). Darunter sind 23 Gülle-, vier Gärrest-, zwei Gülle-Gärrest-Gemisch- und eine Klärschlammprobe. Der Anhang beinhaltet alle chemischen Daten der Analytik auf die organischen Wirtschaftsdünger sowie zusätzlich auch die Daten der beprobten KKA. Am Standort Nordick, wo sich nur ein Landwirt zur Mitarbeit und Probenabgabe bereit erklärt hatte, konnte aus zwei Güllelagern die sich im direkten Umfeld der Messstelle befinden, deren Gülle aber nicht im Zustromgebiet verbracht wird, die Probenahme realisiert werden. Tabelle 18 dokumentiert - als Auszug aus dem Anhang - ausschließlich die elf Proben mit Funden von Wirkstoffen.

Abbildung 51: Übersicht zur Anzahl der entnommenen Wirtschaftsdüngerproben an neun der elf Standorte

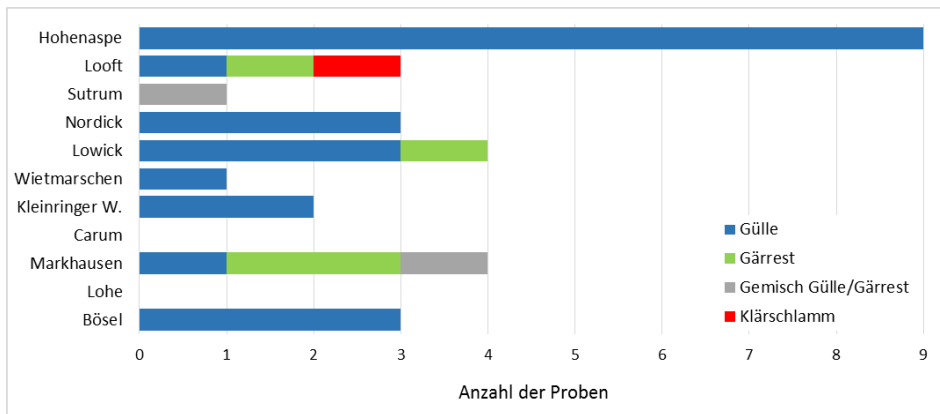


Tabelle 18: Gülle- und Gärrest- Proben vom Frühjahr 2015 mit Funden (gelb: Funde > NWG, orange: Funde > BG)

Datum	Art	Sulfadiazin µg/kg TM	Sulfadimidin µg/kg TM	SMX µg/kg TM	Sulfathiazol µg/kg TM
11.02.2015	Gülle	< 6	406	< 12	< 6
13.08.2015	Gülle	< 6	< 20	< 12	< 6
17.04.2015	Gärrest	165	< 6	< 12	< 6
16.04.2015	Gärrest	240	< 6	< 12	< 6
17.04.2015	Gülle/Gärrest	< 6	1350	< 12	< 6
12.03.2015	Gülle	690	1260	< 12	< 6
10.02.2015	Gärrest	44	< 6	< 12	< 6
10.02.2015	Gülle	46	< 6	< 12	< 6
18.02.2015	Gülle/Gärrest	28	14	< 12	< 6
16.02.2015	Gülle	64	< 6	< 12	< 6
29.05.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	60

Funde bei den Wirtschaftsdüngern gab es an den sieben Standorten Bösel, Markhausen, Wietmarschen-Lohe, Nordick, Sutrum, Lowick und Hohenaspe. Insgesamt wurden nur bei elf der 30 analysierten Proben SDZ und / oder SDM, in einem Fall auch Sulfathiazol gefunden. Damit sind 63 % der eingesetzten organischen Wirtschaftsdünger frei von Sulfonamiden. Hierbei ist jedoch die Belastung je nach Art des eingesetzten Düngemittels sehr unterschiedlich. Zudem ist die geringe Probenanzahl zu berücksichtigen. In Kap. 8.1 wird hierzu eine Einordnung vorgenommen, auch im Vergleich zu den bisher in Deutschland dazu vorhandenen und dokumentierten Kenntnissen.

7.4.2 Analytik des Abwassers von häuslichen Kleinkläranlagen

Im Zuge der Recherchen und unter Einbeziehung der an den Landesmessstellen gefundenen Sulfonamide im Hinblick auf ihre Verwendung als HAM wurden fünf KKA an drei Standorten als relevant für einen potentiellen Eintrag bewertet. Jeweils zwei Anlagen befinden sich an den Standorten in Bösel und Nordick, eine weitere in Carum. Aufgrund der zu erwartenden zeitlichen Variabilität der Inhaltsstoffe im häuslichen Abwasser und dem Fehlen bisheriger Daten zu Sulfonamiden in KKA wurden an den Standorten in Bösel und Nordick mehrere Wiederholungsbeprobungen als notwendig erachtet und realisiert. Wegen der geringen Humanabgabe von SDZ wurde die Anlage in Carum nur einmalig beprobt. Hier wurde SDZ letztmalig 2012 im Grundwasser analysiert, in den folgenden acht Probenahmen bis September 2015, inklusive derer im Auftrag des NLWKN (HYDOR 2016), nicht mehr. Anlässlich des Screenings des NLWKN im Frühjahr 2015 (Germershausen 2015) allerdings wurde SDZ erneut unterhalb der BG nachgewiesen. Die 31 Proben bei den sieben KKA (s. Tabelle 19) zeigen - mit einer Ausnahme - durchgängig den Nach-

Tabelle 19: Ergebnisse der Analytik aller entnommenen Proben der KKA an drei Standorten (inklusive der Daten des NLWKN bis Dezember 2015: Entnahme: A:-Ablauf, N: Nachklärung, V: Vorklärung; gelb: Funde > NWG, orange: Funde > BG)

Klein- klär- anlage	PN-Datum	Ent- nah- me	Sulfadi- azin [ng/l]	4-OH- SDZ [ng/l]	N-Ac- SDZ [ng/l]	Sulfadi- midin [ng/l]	SMX [ng/l]	N-Ac- SMX [ng/l]	Sulfado- xin [ng/l]	Trime- thoprim [ng/l]	Carba- mazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
Standort Bösel in NI												
KKA I	05.02.2015	A	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 10	< 6	160
KKA I	19.05.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	700
KKA I	09.06.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	300	< 6	4.100
KKA I	18.08.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	1,4	18.000
KKA I	18.08.2015	N	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	4,2	24.000
KKA I	24.08.2015	A	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	< 0,9	110
KKA I	28.09.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 15	< 2	< 3	< 6	10.000
KKA I	04.11.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	< 0,3	< 45
KKA I	07.12.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	< 0,9	820
KKA I	19.12.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	2,4	1.500
KKA II	11.03.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	45.000
KKA II	19.05.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 15	32.000
KKA II	09.06.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	8.000	3.400	< 2	< 3	< 15	40.000
KKA II	18.08.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	< 2	14	24.000
KKA II	28.09.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	50	< 15	< 2	< 3	< 6	30.000
KKA II	04.11.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	19	12	33.000
KKA II	07.12.2015	V	< 2	< 6	8	< 2	< 2	32	< 2	10	8	33.000
KKA II	19.12.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	17	26	35.000
KKA III	04.11.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	16	< 0,3	1.800
KKA III	07.12.2015	V	< 2	< 6	6	< 2	< 2	< 18	< 2	6	< 0,9	3.800
KKA III	19.12.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	9	1,4	33.000
KKA IV	07.12.2015	V	< 6	< 6	9	< 2	< 2	43	< 2	90	< 0,9	990
KKA IV	19.12.2015	V	6	< 6	< 2	< 2	< 2	< 6	< 2	89	1,4	< 15
Standort Carum (NI)												
KKA V	18.06.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 2	< 15	< 2	< 3	< 6	16.000
Standort Nordick (NRW)												
KKA VI	04.02.2015	V	< 4	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	50.000
KKA VI	01.06.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	50.000
KKA VI	14.09.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	60.000
KKA VI	12.10.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	16.000
KKA VII	01.06.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	14	< 3	< 6	10.000
KKA VII	14.09.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	400.000
KKA VII	12.10.2015	V	< 2	< 6	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 3	< 6	18.000

weis von Koffein. Die zeitlichen Schwankungen der Konzentrationen sind stark ausgeprägt, die Werte reichen bis maximal 0,4 mg/l. Carbamazepin als zweiter Tracer dagegen wurde zumeist nur im Bereich oder unterhalb der BG nachgewiesen. Maximal wurden Funde bis zu 26 ng/l nachgewiesen. Erläuterungen zu den Funden der Sulfonamid-Wirkstoffe und deren Interpretation werden in Kap. 8.2 vorgenommen.

7.4.3 Analytik des Sickerwassers am Standort Markhausen

Die beiden vom LBEG im Oktober und November 2015 am Standort der BDF in Markhausen entnommenen Proben sind Mischproben aus allen acht Sammelflaschen aus den beiden Tiefen (80 und 140 cm) der Saugkerzenanlage. Um die für die Laboranalytik notwendige Mindestmenge von 1 l Probenflüssigkeit zu erhalten, werden die Proben zusammengeführt. Die Probenahme und Analyse wurde zeitlich intensiviert in der Neubildungsperiode von Dezember 2015 bis zum Frühjahr 2016 im ergänzenden NLWKN-Projekt weitergeführt (HYDOR 2016). Die beiden Proben konnten dennoch erste Hinweise zum vertikalen Stoffeintrag unterhalb des Schlages geben, bei dem bereits im Boden und im oberflächennahen Grundwasser Sulfonamid-Wirkstoffe gefunden wurden. Die Ergebnisse der Analytik zeigt Tabelle 20. Die Interpretation der Daten wird in Kap. 8.3.4 zusammen mit den Daten der Sulfonamid-Bestimmung des Grundwassers vorgenommen.

Tabelle 20: Funde von Sulfonamiden und Tracern im Sickerwasser der BDF Markhausen (orange: Funde > BG)

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
NWG		2	2	4	6	1	15
BG		4	4	10	15	3	30
Sickerwasser BDF	06.10.2015	< 2	24	< 4	< 6	< 1	< 15
	02.12.2015	< 2	4	< 4	< 6	< 1	< 15

7.4.4 Analytik des oberflächennahen Grundwassers auf Hauptinhaltsstoffe

Der Anhang beinhaltet in tabellarischer Form alle Ergebnisdaten der Grundwasserprobenahme - also der vor-Ort-Parameter -der Fa. GEO TECH GmbH, des Umweltlabors ACB GmbH und der jeweiligen Landesämter. Weiter ist dort die Laboranalytik des Umweltlabors ACB GmbH, der beteiligten Labore des NLWKN NI und des LANUV NRW auf die Konzentrationen der Haupt- und Nebeninhaltsstoffe des Grundwassers sowie die Laboranalytik von INFU TU Dortmund auf die Sulfonamide im Grundwasser enthalten.

Abbildung 52 zeigt exemplarisch für einen der gemessenen vor-Ort-Parameter die zeitliche Entwicklung von 2012 bis 2015 bei den elf Landesmessstellen und Abbildung 53 die gesamten Spannweiten der Flurabstände des Grundwassers in Meter unter Gelände an allen Messstellen (s. auch Daten in Tabelle 12). Messstellenbezogen gemittelt reichen die Werte von etwa einem Meter in Wietmarschen bis mehr als sechs Meter unter Gelände in Looft. Dies sind für die Untersuchungsregionen im norddeutschen Flachland gewöhnliche Werte.

Die Schwankungsamplituden des Grundwassers unterscheiden sich zwischen den Standorten deutlich und widerspiegeln damit die geohydraulischen Besonderheiten von entlastungsgeprägten Standorten mit niedrigen Flurabständen und geringen Schwankungsamplituden (z. B. Wietmarschen) in der Nähe oberirdischer Gewässer bis hin zu neubildungsgeprägten Standorten mit höheren Flurabständen und Amplituden (z. B. Kleinringer Wösten). In Sutrum betragen sie im kalkigen Festgestein fast drei Meter und sind auch im zeitlichen Verlauf deutlich ausgeprägt, an den meisten übrigen Standorten im Lockergestein liegen sie oft bei nur etwa einem Meter. Überjährige zeitliche Trends sind nicht zu erkennen. Häufig sind die Flurabstände im Frühjahr klimatisch bedingt wenige Dezimeter geringer als im Sommer oder Herbst.

Tabelle 21 dokumentiert zur Beurteilung des anthropogenen bzw. landwirtschaftlichen Einflusses die gemessenen Konzentrationen für einige wichtige Indikator-Parameter mit den Medianen aller Probenentnahmen von 2012 bis 2015. Der Anhang beinhaltet alle gemessenen Einzelwerte.

Abbildung 52: Ganglinien der Flurabstände des oberflächennahen Grundwassers an den elf stationären Messstellen

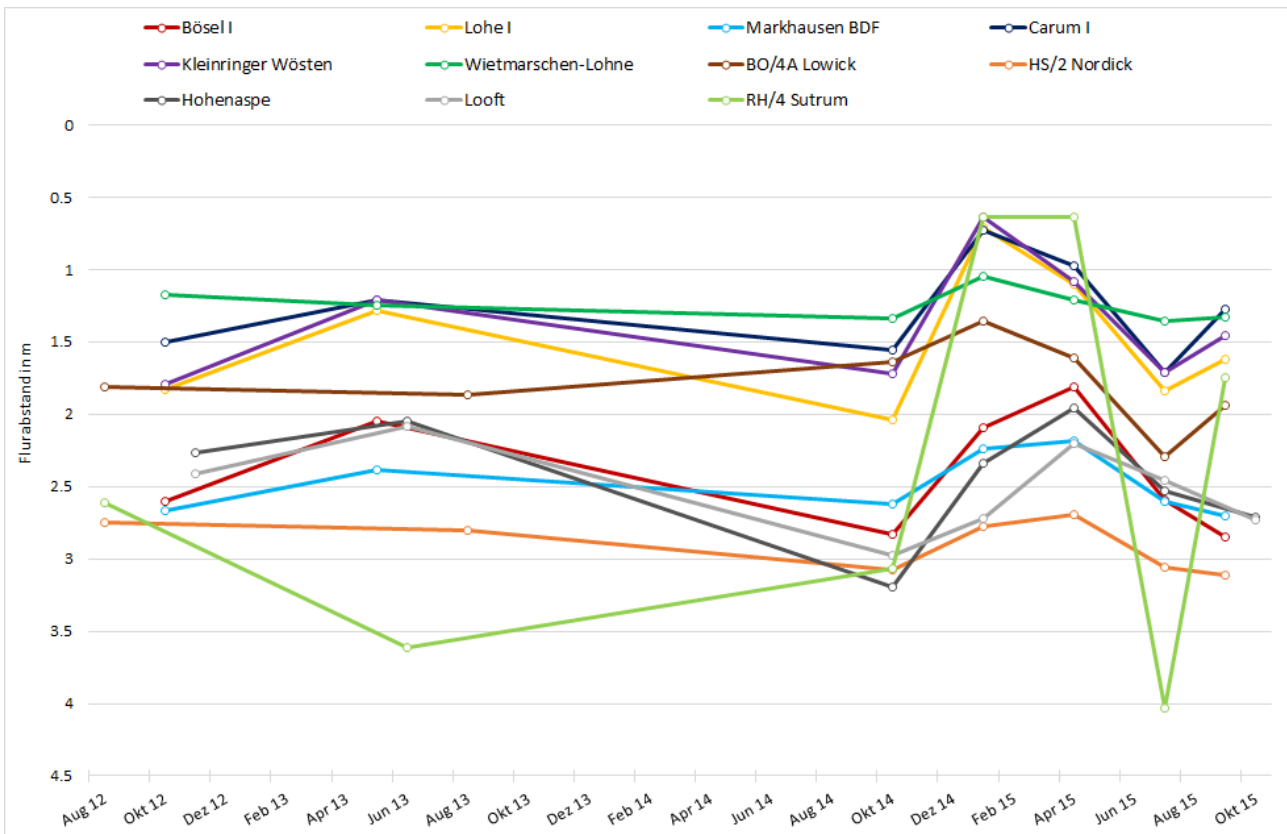


Abbildung 53: Standortbezogene Spannweiten der Flurabstände des Grundwassers an allen Messstellen (inkl. TGWM)

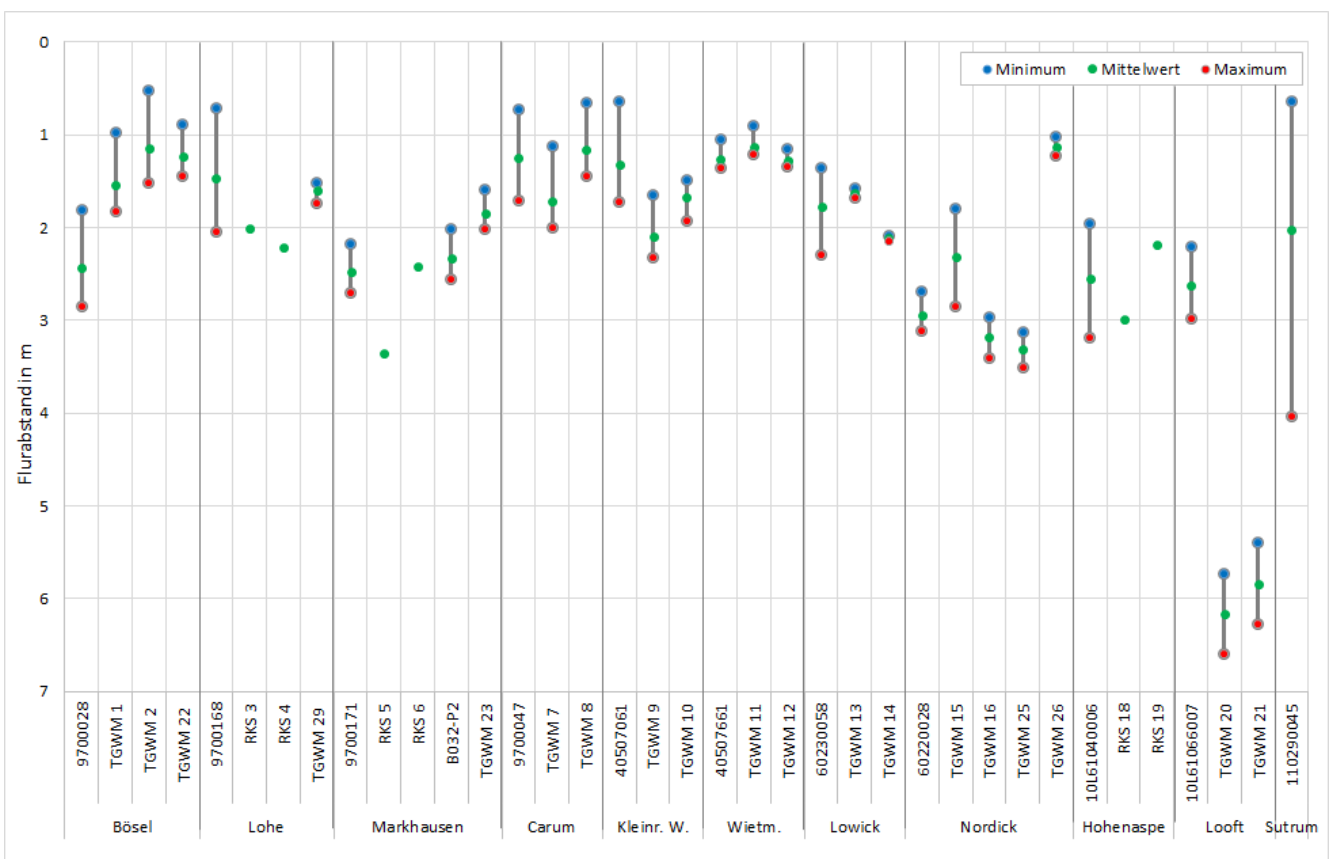


Tabelle 21: Statistische Kennwerte der Konzentrationen von Indikatorparametern (Daten 2012 bis Oktober 2015)

GWM	PN-Datum	NO3 [mg/l]	NH4 [mg/l]	SO4 [mg/l]		Cl [mg/l]	K [mg/l]	o-PO4 [mg/l]	DOC [mg/l]	TOC [mg/l]	B [mg/l]
stationäre (grün markierte Zeilen) und temporäre Grundwassermessstellen sowie Rammkernsondierungen (RKS)											
Bösel I	Median	132	0,12	54		42	17	<0,06	6,9	7,9	0,03
TGWM 1	Median	95	<0.03	26		19	13.6	<0.03		18	0.057
TGWM 2	Median	14	0.12	41		69	3.3	<0.03		2.1	0.027
TGWM 22	Median	104	0.09	39		84	16.7	<0.03		4.1	0.045
Lohe I	Median	211	0,22	59		15	27	<0,06	9,1	10	0,03
RKS 3	Okt. 2015	0.14	0.49	24		22	7.6	0.01		29	0.03
RKS 4	Okt. 2015	0.45	0.74	27		23	6.9	0.04		23	<0.01
TGWM 29	Median	128	0.07	28		18	17.9	0.03		38	0.054
Markhausen BDF	Median	62	0,03	47		20	23	<0,06	8,5	10	0,03
Mark B032-P2	Median	79	0,03	29		11	9,9	0,02		28,4	0,035
RKS 5	Okt. 2015	29	0.03	11		17	2.4	0.02		6.9	<0,01
RKS 6	Okt. 2015	74	0.04	26		51	14.9	0.02		31	0.02
TGWM 23	Median	0.67	12.03	82		32	12.7	0.05		59.5	0.051
Carum I	Median	1	4,64	72		12	80	0,15	34	34	0,03
TGWM 7	Median	<0.4	0.17	22		186	8.7	0.04		6.6	0.027
TGWM 8	Median	<0.4	1.88	168		38	43.4	0.55		49	0.083
Kleinringer Wösten I	Median	164	0,26	27		27	49	<0,06	4,4	7,5	0,03
TGWM 9	Median	82	0.05	29		21	30.5	0.03		24	0.032
TGWM 10	Median	<0.4	7.68	46		42	5.4	0.08		51	0.039
Wietmarschen-Lohne I	Median	<0,4	3,09	73		25	1,7	1,01	14,5	16,3	0,035
TGWM 11	Median	<0.4	0.5	24		26	2.5	0.43		18	0.052
TGWM 12	Median	49	0.03	58		71	25	0.05		16	0.069
BO4/A Lowick	Median	48	1,23	119		38	18	0,03	2,4	2,9	0,132
TGWM 13	Median	204	0.04	77		21	84.7	<0.01		7.3	0.079
TGWM 14	Median	13	<0.03	31		317	14.3	0.05		5.7	0.037
HS/2 Nordick	Median	80	0,03	50		26	14,1	0,85	9,8	12,3	0,118
TGWM 15	Median	37	0.03	22		10	10.7	0.04		9.2	0.032
TGWM 16	Median	78	<0.03	27		19	15.6	0.07		14	0.029
TGWM 25	Median	168	0.02	67		24	23.8	0.04		8.8	0.049
TGWM 26	Median	53	0.05	39		14	12.8	0.03		5.3	0.016
RH/4 Sutrum	Median	98	0,03	45		22	1,7	0,04	1,8	2,4	0,023
Hohenaspe Rolloh	Median	93	<0,01	23		28	20,6	0,03		7,4	0,031
RKS 18	Okt. 2015	22	0.03	35		43	13.5	0.04		4.9	0.02
RKS 19	Okt. 2015	36	0.04	20		33	13.1	0.04		5.7	0.02
Looft Teichkate	Median	80	<0,01	26		22	13,5	0,02		3,3	0,029
TGWM 20	Median	40	0.02	29		23	5.6	0.02		2.4	0.01
TGWM 21	Median	90	0.01	25		17	9.6	<0.01		3	0.023

Aufgeführt sind die stationären (pro Standort in der ersten Zeile farbig markiert) und temporären (darunter folgend) Messstellen. Bei den sechs niedersächsischen Standorten wurden zusätzlich auch alle Messungen im Auftrag des NLWKN bis Dezember 2015 berücksichtigt. Am Standort Sutrum wurden aufgrund der geologischen Gegebenheiten (Festgestein) keine Messstelle gebaut (siehe Kapitel 5.3). Bei nur einer Messung pro RKS ist das jeweilige Datum markiert. Alle stationären und die meisten temporären Messstellen zeigen deutlich erhöhte Stickstoffwerte im Grundwasser. Auch die Kaliumwerte liegen zumeist oberhalb des geogenen Hintergrundes von 5 mg/l (Kunkel et al., 2004) und weisen damit auf eine deutliche landwirtschaftliche Beeinflussung hin. Ausnahmen hiervon bilden die TGWM 2, RKS 5, TGWM 11 und TGWM 20, die ihrerseits aber

in der Nähe von beeinflussten Messstellen liegen und damit die kleinräumige Variabilität der Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers aufzeigen.

DOC zeigt gelöste organische Kohlenstoffverbindungen im Grundwasser an, TOC ist der Gesamtkohlenstoffgehalt des Grundwassers. Die Werte dieser beiden Parameter schwanken pro Messstelle zeitlich sehr stark in Abhängigkeit der temporären Redoxbedingungen. In oxidierten Grundwässern sind die Werte zumeist deutlich geringer. Konzentrationen oberhalb von 9 mg/l können anthropogene Beeinflussungen anzeigen, von den elf Messstellen ist das bei fünf der Fall, insbesondere in Carum und Wietmarschen.

Bei ortho-Phosphat (o-PO_4) liegt der Hintergrundgehalt im oberflächennahen Grundwasser Norddeutschlands bei 0,1 mg/l (Kunkel et al. 2014). An einzelnen Standorten wird dieser deutlich überschritten (z. B. bei den stationären Messstellen in Wietmarschen-Lohne und Nordick). Das sind zumeist Hinweise auf Abwasserbeeinflussung oder die direkte hydraulische Kommunikation mit oberirdischen Gewässern in unmittelbarer Nachbarschaft.

Bei den drei TGWM in Bösel liegen die Nitratgehalte deutlich niedriger im Vergleich zur Messstelle Bösel I des NLWKN in einigen Hundert Meter Entfernung. An der TGWM 2 liegen die Konzentrationen unterhalb des in der GrwV festgesetzten Schwellenwertes. Diese kleinräumigen Variationen des redoxsensitiven Parameters Nitrat können durch variable Standortbedingungen und Untergrundeigenschaften (pH-Werte, Fließpfade) hervorgerufen werden und sind nicht ungewöhnlich für mit Stickstoff hochbelastete Gebiete. Die beiden TGWM an der Straße zeigen zusätzlich die Beeinflussung durch den Winterdienst anhand hoher Chloridkonzentrationen.

In Lohe sind an der Messstelle des NLWKN die Nitratkonzentrationen deutlich höher und die Ammoniumkonzentrationen niedriger als bei den beiden RKS. Aus dem Schichtenverzeichnis ergibt sich für diese ein deutlich feinkörnigeres Sediment im Vergleich zur stationären Messstelle. Zudem zeigen beide reduzierende Redoxpotentiale um 150 mV, in Lohe I liegt er bei 445 mV. Die zusätzlich errichtete TGWM 29, die sich nahe der RKS 3 befindet, zeigt ein zur RKS gegensätzliches, aber zur Messstelle ähnliches Redoxmilieu mit 380 mV. Dies spiegelt sich auch in den Stickstoffgehalten wider.

Die beiden stationären Messstellen des NLWKN und des LBEG sowie die RKS 6 in Markhausen zeigen übereinstimmende Stickstoffgehalte. An der RKS 5 sind die Nitratgehalte, wie auch die Kalium-, Chlorid- und Sulfat-Konzentrationen geringer und spiegeln damit den Standort der Messstelle in einem Waldgebiet wider. Ammonium ist hier im Grundwasser ohne Bedeutung. Die zusätzlich im weiteren Abstrom errichtete TGWM zeigt die höchsten gemessenen Ammoniumgehalte bei kaum vorhandener Nitratbelastung.

In Carum sind die Stickstoffgehalte der TGWM mit denjenigen der Messstelle vergleichbar, aber insgesamt niedriger. Die Ammonium-, Kalium- und Phosphatgehalte weisen mit teilweise sehr hohen Konzentrationen auf eine vermutlich landwirtschaftliche Beeinflussung hin. Die TGWM 7 ist zusätzlich durch den Winterdienst beeinflusst, wie die Chloridwerte zeigen.

In Kleinringer Wösten zeigt die Messstelle eine sehr hohe Nitratbelastung. Dies ist auch bei der TGWM 9 so, während bei der TGWM 10 die Nitratkonzentration deutlich niedriger ist. Hier wurde jedoch Ammonium mit einem sehr hohen Wert gemessen. Auch sind die TOC-Gehalte sehr hoch. Die Beeinflussung des Grundwassers am Standort konnte also aktuell bestätigt werden.

In Wietmarschen-Lohne wurde bei der Messstelle des NLWKN eine hohe Ammonium-Konzentration gemessen, Nitrat war nicht im Grundwasser enthalten. Hier sind bei den beiden temporären Messstellen deutliche Unterschiede dazu zu erkennen: die Stickstoffgehalte bei der TGWM elf liegen insgesamt deutlich niedriger, bei der TGWM 12 liegt Nitrat vor und die Ammoniumgehalte

sind sehr niedrig. Kalium (GWM 12) und Phosphat (GWM 11) ebenso wie TOC ist bei beiden Messstellen gegenüber dem geogenen Hintergrund im Grundwasser von zumeist kleiner 2 mg/l (Stottmeister 2003, Kunkel et al. 2004) deutlich erhöht.

In Lowick schwanken bei den beiden TGWM die Nitratwerte stark und dokumentieren damit eine extrem große Variabilität des Nitratgehaltes am Standort. Diese Schwankungen zeigt auch der langjährige Verlauf an der Messstelle des LANUV mit einem Maximalwert von 104 mg/l und einem Minimalwert von 12 mg/l (2002-2015). Der zugleich hohe Ammoniumgehalt konnte bei den temporären Messstellen nicht bestätigt werden. Neben Nitrat wurde an der TGWM 13 auch ein extrem hoher Kaliumgehalt gemessen.

In Nordick sind die Nitratwerte der vier TGWM und der Messstelle des LANUV unterschiedlich ausgeprägt. Während die TGWM 15 und 26 nur geringe Konzentrationen aufweisen, sind sie an den anderen Standorten deutlich hoch. Ammonium ist nicht im Grundwasser enthalten. Eine landwirtschaftliche Beeinflussung ist durch die erhöhten Kaliumgehalte ableitbar.

Bei den beiden Messstellen in Schleswig Holstein, Hohenaspe-Rolloh und Looft-Teichkate, sind die Nitrat- und Kaliumkonzentrationen im Grundwasser sehr hoch und zeigen eine deutliche landwirtschaftliche Beeinflussung an. Bis auf die TGWM 21 ist dies bei den jeweils zwei RKS und TGWM nicht im gleichen Ausmaß der Fall, vor allem die Nitratwerte sind in Hohenaspe-Rolloh deutlich niedriger. Die Kaliumbelastung an der TGWM 20 liegt nur geringfügig über den geogenen Hintergrundgehalten. Das Ausmaß der Beeinflussung variiert hier also lokal erkennbar.

7.4.5 Analytik des oberflächennahen Grundwassers auf Sulfonamide

Die Ergebnisse der Analytik des Grundwassers auf Sulfonamide sind in aggregierter Form in Tabelle 22 - der besseren Nachvollziehbarkeit halber inkl. der Werte von 2012 und 2013 - dargestellt. Die farbigen Markierungen dienen der besseren Übersicht und beinhalten folgende Aussage: gelb markiert sind Funde unterhalb der BG, orange oberhalb der BG und rot markiert sind Funde > 100 ng/l in Anlehnung an den Grenzwert für Pflanzenschutzmittel bzw. den vom UBA vorgeschlagenen Schwellenwert für Antibiotika-Wirkstoffe im Grundwasser. Im Anhang sind alle Ergebnisse der Sulfonamid-Analysen aufgelistet.

Von den 13 Einzelwirkstoffen bzw. Transformationsprodukten wurden im Grundwasser der Landesmessstellen - ebenso wie bereits in den Jahren 2012 und 2013 - ausschließlich die Wirkstoffe SDZ, SDM und SMX gefunden. An einigen temporären Messstellen wurde zusätzlich 4-OH-Sulfadiazin gefunden. Alle anderen Sulfonamide lagen unterhalb der NWG. Exemplarisch wird im Folgenden primär auf die beiden Standorte mit sehr hohen Werten vertieft eingegangen, in Kap. 8.4 werden die Daten aller Standorte interpretiert.

Der im September 2013 in Bösel an der Messstelle des NLWKN (*Bösel I*) in NI mit 950 ng/l sehr hohe und damals sprunghaft angestiegene Wert konnte mit den Daten von Oktober 2014 bis Dezember 2015 nicht bestätigt werden. Die Konzentrationen liegen aber trotzdem über mehr als ein Jahr konstant hoch, zumeist über 100 ng/l, im Herbst 2015 auch phasenweise darunter. Im September 2015 wurde - bislang singulär - auch SDZ im Grundwasser unterhalb der BG nachgewiesen. Die Messstelle *Bösel II*, die etwas tiefer und unterhalb einer geringdurchlässigen Schicht verfiltert ist, führt keine Sulfonamide. Insgesamt bestätigt sich also das bekannte Belastungsbild der deutlichen Beeinflussung des Grundwassers durch Sulfonamide. In *Lohe* bestätigte bzw. erhärtete sich der SDM-Fund vom Mai 2013 mit durchweg nachgewiesenen Konzentrationen im Bereich von 10 ng/l, weitere Wirkstoffe wurden nicht nachgewiesen. In *Markhausen* liegt der gleiche Befund an der Messstelle des NLWKN vor, die auch vom OOWV als Vorfeldmessstelle des

Tabelle 22: Ergebnisse der Analytik auf Sulfonamide und Tracer an den elf Landes-Messstellen (gelb: Fund > Nachweis-, orange: Fund > Bestimmungsgrenzen, rot: Fund > 100 ng/l; Hinweis: die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wechselten im Projektverlauf sowie innerhalb der beteiligten Labore z. T. geringfügig)

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
Bösel I	16.10.2012	<2	<5	<1	<4	< 0,1	n.b.
	27.05.2013	<2	<5	4	138	< 0,1	n.b.
	25.09.2013	<2	<5	<3	950	< 0,1	n.b.
	23.07.2014	<2	<5	16	174	< 0,1	n.b.
	26.08.2014	<2	<5	20	150	< 0,1	n.b.
	23.10.2014	<2	<6	10	120	<1	<15
	11.11.2014	<2	<6	9	100	<1	<15
	09.12.2014	<2	<6	12	105	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	12	206	<1	<15
	11.02.2015	<2	<6	12	234	<1	<15
	11.03.2015	<2	<6	15	174	<1	<15
	21.04.2015	<2	<6	7	175	<1	<15
	19.05.2015	<2	<6	9	170	<1	<15
	17.06.2015	<2	<6	8	154	<1	<15
	15.07.2015	<2	<6	6	100	<1	<15
	04.08.2015	<2	<6	7	96	<1	<15
	14.09.2015	<4	<6	8	90	<1	<15
	20.10.2015	<2	<6	8	15	<0,3	<15
	10.11.2015	<2	<6	7	130	<0,3	<15
08.12.2015	<2	<6	8	120	<0,3	56	
Lohe I	16.10.2012	<2	<5	<1	<4	< 0,1	n.b.
	27.05.2013	<2	<5	<3	<4	< 0,1	n.b.
	23.10.2014	<2	<6	10	<4	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	11	<4	<1	<30
	21.04.2015	<2	<6	11	<4	<1	<15
	24.06.2015	<2	<6	9	<2	<0,3	<15
	15.07.2015	<2	<6	6	<4	<1	<15
	13.08.2015	<2	<6	12	<2	<0,3	<15
	14.09.2015	<2	<6	7	<4	<1	<15
	21.10.2015	<2	<6	9	<2	<0,3	<15
	11.11.2015	<2	<6	10	<2	<0,3	<15
09.12.2015	<2	<6	10	<2	<0,3	<45	
Markhausen-BDF	16.10.2012	<2	<5	<1	<4	< 0,1	n.b.
	27.05.2013	<2	<5	<3	<4	< 0,1	n.b.
	23.10.2014	<2	<6	12	<4	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	8	<4	<1	<15
	21.04.2015	<2	<6	7	<4	<1	<15
	24.06.2015	<2	<6	7	<2	<0,3	<15
	15.07.2015	<2	<6	4	<4	<1	<15
	13.08.2015	<2	<6	7	<2	<0,3	<15
	14.09.2015	<2	<6	6	<4	<1	<15
	20.10.2015	<2	<6	6	<2	<0,3	<15
	10.11.2015	<2	<6	<6	<2	<0,3	<15
08.12.2015	<2	<6	8	<2	<0,3	<15	
Carum I	15.10.2012	10	<5	<1	<4	< 0,1	n.b.
	29.05.2013	<2	<5	5	<4	< 0,1	n.b.

Aufklärung der Ursachen von Tierarzneimittelfunden im Grundwasser - Untersuchung eintragsgefährdeter Standorte in Norddeutschland

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
	23.10.2014	<2	<6	<2	<4	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	<2	<4	<1	<15
	21.04.2015	<2	<6	<2	<4	<1	<15
	23.06.2015	<2	<6	<2	<2	<0,3	<15
	15.07.2015	<2	<6	<2	<4	<1	<15
	12.08.2015	<2	<6	<2	<2	<0,3	<45
	14.09.2015	<2	<6	<2	<4	<1	<15
	20.10.2015	<2	<18	<6	<2	<0,3	<15
	10.11.2015	<2	<6	<2	<2	<0,3	<15
	08.12.2015	<2	<6	<2	<2	<0,3	<45
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	<2	<5	11	<4	<0,1	n.b.
	27.05.2013	<2	<5	5	<4	<0,1	n.b.
	21.10.2014	<2	<6	14	<4	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	18	<4	<1	<15
	21.04.2015	<2	<6	10	<4	<1	<15
	25.06.2015	<2	<6	15	<2	<0,3	<15
	16.07.2015	<4	<6	11	<4	<1	<15
	13.08.2015	<2	<6	14	<2	<0,3	<15
	15.09.2015	<4	<6	11	<4	<1	<15
	21.10.2015	<2	<6	12	<2	<0,3	<15
	09.11.2015	<2	<6	12	<2	<0,3	<15
07.12.2015	<2	<6	15	<2	<0,3	<15	
Wietmar- schen-Lohne I	16.10.2012	<2	<5	<1	<4	<0,1	n.b.
	27.05.2013	<2	<5	6	<4	<0,1	n.b.
	21.10.2014	<2	<6	8	<4	<1	<15
	27.01.2015	<2	<6	10	<4	<1	<15
	21.04.2015	<2	<6	10	<4	<1	<15
	25.06.2015	<2	<6	12	<2	<0,3	<45
	16.07.2015	<2	<6	8	<4	<1	<15
	14.08.2015	<2	<6	9	<2	<0,3	<15
	15.09.2015	<2	<6	10	<4	<1	<15
	21.10.2015	<2	<6	10	<2	<0,3	<15
	09.11.2015	<2	<6	9	<2	<0,3	<15
07.12.2015	<2	<6	10	<2	<0,3	<45	
BO/4 A Lowick	20.08.2012	<2	<5	<1	<4	<0,1	n.b.
	02.08.2013	4	<5	<3	<4	<0,3	n.b.
	22.10.2014	8	<6	<4	<4	<1	<15
	29.01.2015	6	<6	4	<4	<1	<15
	22.04.2015	16	<6	4	<4	<1	<15
	16.07.2015	6	<6	4	<4	<1	<15
	16.09.2015	7	<6	4	<4	<1	<15
HS/2 Nordick	17.08.2012	<2	<5	<1	230	0,4	n.b.
	15.03.2013	<2	<5	<1	229	<0,3	n.b.
	17.07.2013	<2	<5	<1	227	<0,3	n.b.
	13.08.2013	<2	<5	<1	181	<0,3	n.b.
	24.09.2013	<2	<5	<1	164	<0,1	n.b.
	23.10.2014	<2	<6	<4	176	<3	<30
	30.01.2015	<2	<6	4	272	3	<30
23.02.2015	<2	<6	<4	282	4	60	

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
	18.03.2015	< 2	< 6	< 4	186	< 1	< 15
	22.04.2015	< 2	< 6	< 4	202	< 3	< 15
	21.05.2015	< 2	< 6	4	244	4	< 15
	24.06.2015	< 2	< 6	4	252	< 3	< 15
	16.07.2015	< 2	< 6	< 4	186	4.6	< 15
	10.08.2015	< 2	< 6	< 4	176	3.6	< 15
	16.09.2015	< 2	< 6	< 4	144	3	< 15
RH/4 Sutrum	13.08.2012	4	< 5	< 1	< 4	< 0.1	n.b.
	20.06.2013	< 2	< 5	< 1	< 4	< 0.1	n.b.
	23.10.2014	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15
	24.11.2014	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 30
	17.12.2014	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15
	28.01.2015	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15
	21.04.2015	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15
	16.07.2015	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15
15.09.2015	< 2	< 6	< 2	< 4	< 1	< 15	
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	< 2	< 5	< 3	< 4	< 0.1	n.b.
	31.10.2014	< 2	< 6	10	< 4	< 1	< 15
	12.01.2015	< 2	< 6	10	< 4	< 1	< 15
	19.04.2015	< 2	< 6	4	< 4	< 1	< 15
	07.07.2015	< 2	< 6	< 3	< 4	< 1	< 15
07.10.2015	< 2	< 6	< 3	< 4	< 1	< 15	
Looft Teich- kate	04.06.2013	< 2	< 5	4.5	< 4	< 0.3	n.b.
	31.10.2014	< 2	< 6	8	< 4	< 1	< 15
	12.01.2015	< 2	< 6	6	< 4	< 1	< 15
	19.04.2015	< 2	< 6	6	< 4	< 1	< 15
	07.07.2015	< 2	< 6	< 3	< 4	< 1	< 15
07.10.2015	< 2	< 6	< 3	< 4	< 1	< 15	

WW Thülsfelde verwendet wird. Hier bestätigte sich der Fund vom Mai 2013, die Funde 2014 und 2015 liegen jedoch zumeist unterhalb von 10 ng/l, weitere Wirkstoffe wurde nicht nachgewiesen. In *Carum* wurde nur im Oktober 2015 der Fund vom Mai 2013 bestätigt, ansonsten gab es ebenfalls keine Nachweise. In *Kleinringer Wösten* traten zusätzlich zu den bereits aus 2012 und 2013 bekannten und aktuell bestätigten Funden von SDM sporadisch Funde von SDZ unter der BG auf. In *Wietmarschen* bestätigte sich der bisher einmalige Fund vom Mai 2013 bei allen weiteren, aktuellen Messungen, ohne dass jedoch der Fund eines weiteren Wirkstoffes dazu kam.

Bei den Messstellen des LANUV in NRW bestätigten sich in *Lowick* sowohl der SDM- als auch der SDZ-Fund von August 2013 mit durchgängigen Nachweisen dieser Stoffe. In *Nordick* ist SDM seit Oktober 2014 im Grundwasser enthalten, bei vorherigen Messungen wurde hier nur SMX detektiert. Die SMX-Gehalte schwanken weiter auf hohem Niveau. Auffällig ist der Nachweis der Tracer für anthropogenen Einfluss, die nirgendwo sonst so deutlich ausgeprägt sind. In *Sutrum* wurden von Oktober 2014 bis Dezember 2015 keine Sulfonamide mehr gefunden. In SH wurden sowohl in *Hohenaspe* als auch in *Looft* die Funde des LLUR von 2013 bei SDM bestätigt. Die Konzentrationen liegen jedoch durchweg unter 10 ng/l. Weitere Funde anderer Wirkstoffe gab es nicht.

Tabelle 23 dokumentiert Ergebnisse der zweimaligen Beprobung der temporären Messstellen und der Messstelle des LBEG sowie der BEW. Dargestellt sind nur Messstellen mit Sulfonamidfunden, alle hier nicht aufgeführten Messstellen wiesen keine Sulfonamid-Funde auf (s. Anhang). Die TGWM hatten bei ihrer Planung und Konzipierung eine Doppelfunktion zu erfüllen: neben ihrer

hydrochemischen Kontrollfunktion sollte mit den Grundwasserständen die lokale Anströmrichtung zu den stationären Messstellen der Länder überprüft und auf dieser Grundlage die Zustromgebiete für die anschließende Recherche nach den landwirtschaftlichen Betriebsdaten ausgewiesen werden. Hierdurch sowie die damit einhergehenden Restriktionen bei der Genehmigungsplanung und beim Bau der Messstellen, lagen Messstellen vereinzelt nicht innerhalb des landwirtschaftlich beeinflussten Gebietes. Dennoch zeigen die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe (s. Tabelle 21) die landwirtschaftliche Beeinflussung anhand der Nitrat- bzw. Ammoniumwerte deutlich an und übertreffen im Einzelfall sogar die Werte der stationären Messstellen.

Da der Filterausbau der Sondierungen zumeist nur wenige Dezimeter unter der Grundwasseroberfläche positioniert wurde, waren Sulfonamid-Funde durchaus zu erwarten. Durch die wiederholte Beprobung und Analytik der Messstellen zeigte sich aber, dass die Sulfonamid-Belastung ebenso kleinräumigen lokalen Schwankungen unterworfen ist, wie das z. B. bei Nitrat der Fall ist.

Tabelle 23: Funde von Sulfonamiden und Tracern der temporären Messstellen gelb: Funde > NWG, orange: Funde > BG; die Tabelle enthält nur Messungen mit Funden über der NWG- (gelb) oder über der BG (orange)

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
Bösel							
TGWM 1	30.10.2014	< 2	15	< 4	< 6	< 1	< 15
	20.04.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 1	< 15
	23.06.2015	< 2	10	< 2	< 6	< 0.3	< 45
	15.07.2015	< 2	14	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	12.08.2015	< 2	18	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	14.09.2015	< 2	18	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	20.10.2015	< 2	15	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	10.11.2015	< 2	15	< 2	< 6	< 0.3	< 15
08.12.2015	< 2	17	< 2	< 6	< 0.3	< 45	
TGWM 2	12.08.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 45
TGWM 22	20.04.2015	< 2	60	< 4	< 6	< 3	< 15
	23.06.2015	< 2	26	< 6	< 6	2.5	< 45
	15.07.2015	< 2	34	< 6	< 6	2	< 15
	12.08.2015	< 2	61	< 2	< 6	2.7	< 15
	14.09.2015	< 2	37	< 4	< 6	3.6	< 15
	20.10.2015	< 2	25	< 6	< 6	1.4	< 15
	10.11.2015	< 2	28	< 6	< 6	< 0.9	< 15
	08.12.2015	< 2	24	< 2	< 6	< 0.9	< 15
Lohe							
TGWM 29	13.08.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 45
Markhausen							
TGWM 23	24.06.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 45
	15.07.2015	< 2	< 2	< 2	< 18	< 0.3	< 15
	13.08.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 15
TGWM 24	14.09.2015	< 2	10	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	20.10.2015	< 2	11	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	10.11.2015	< 2	8	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	08.12.2015	< 2	11	< 2	< 18	< 0.3	< 15
B032-Mark-P2	20.04.2015	< 2	50	< 4	< 6	< 1	< 15
	24.06.2015	< 2	51	< 2	41	< 0.3	60
	15.07.2015	< 2	54	< 2	64	< 0.3	< 15
	14.09.2015	< 2	50	< 4	35	< 1	< 15
	20.10.2015	< 2	50	< 2	36	< 0.3	< 15
	10.11.2015	< 2	43	< 2	28	< 0.3	< 15
08.12.2015	< 2	69	< 2	40	< 0.3	< 15	
Carum							

Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin [ng/l]	Sulfadimidin [ng/l]	SMX [ng/l]	4-OH-SDZ [ng/l]	Carbamazepin [ng/l]	Koffein [ng/l]
TGWN 8	20.10.2015	< 2	< 2	< 2	< 18	< 0.3	< 15
Kleinringer Wästen							
TGWM 9	13.08.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	15.09.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	09.11.2015	< 2	< 6	< 2	< 6	< 0.3	< 15
	07.12.2015	< 2	6	< 2	< 6	< 0.3	< 15
Lowick							
BEW-P22	22.04.2015	13	< 4	< 4	< 6	< 1	< 15
	16.09.2015	7	4	< 4	< 15	8.2	< 15
Nordick							
TGWM 16	27.10.2014	< 4	12	< 4	< 6	< 1	< 15
	22.04.2015	5	5	< 4	< 6	< 3	< 15
TGWM 25	22.04.2014	< 2	5	< 4	< 6	< 1	< 15
	16.07.2015	< 2	4	< 4	< 6	< 1	< 15
TGWM 26	22.04.2015	5	5	< 4	< 6	< 1	< 15
	16.07.2015	6	6	10	90	< 1	< 15

Die beiden temporären Messstellen in Bösel führten nur SDM, die TGWM 22 zeigte mit CMZ-Funden eine Beeinflussung durch HAM. Keine der insgesamt drei TGWM wies jedoch SMX auf. In Nordick zeigten drei der vier TGWM Sulfonamide im Grundwasser, die zusätzliche Beprobung eines privaten Hauswasserbrunnens zeigte keine Funde. Die im Abstrom gelegene TGWM 26 wies im Juli SMX-Gehalte auf, wenn auch in deutlich geringerem Maße als die Landes-Messstelle. Hier wie auch an den Messstellen des LBEG und der BEW wurde zusätzlich 4-OH-Sulfadiazin gefunden. Diese beiden Messstellen beinhalten daneben auch SDM und die BEW-P22 noch SDZ. Die zusätzliche Beprobung eines Hauswasserbrunnens in Lowick in direkter Nähe zur Landesmessstelle wies keine Funde auf. Der Messstelle „P22“ der BEW befindet sich hydraulisch im weiteren Abstrom. Hier wurde über den Sommer durch Grundwasserhaltung das Strömungsregime zwischen den beiden Probenahme-Terminen geändert. Da der Pegel am Rand einer kleinen Siedlung liegt, könnte dies den hohen CMZ-Gehalt im September erklären.

Die Messstelle B032-Mark-P2 befindet sich direkt unter der bewirtschafteten Ackerfläche auf dem Schlag der BDF des LBEG. Bei dieser Messstelle - sowie auch bei den im Herbst 2015 im Auftrag des NLWKN (Hydor 2016) in unmittelbarer Nachbarschaft neu gebauten und direkt unterhalb der Grundwasseroberfläche verfilterten Messstellen mit den Bezeichnungen P 3 und TGWM 24, wurden relativ hohe SDM-Konzentrationen gemessen, auch bei 4-OH-SDZ, eines Metabolits von SDZ. Diese Ausgangssubstanz konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. SDM wurde auch in den Analysen der Sickerwasserproben nachgewiesen, ein Hinweis auf den kontinuierlichen Aufenthalt dieses Stoffes in der ungesättigten und gesättigten Zone an diesem Standort.

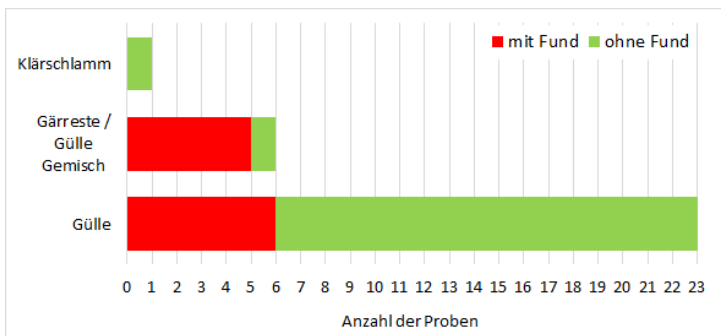
Im Vergleich zu den stationären zeigen die temporären Messstellen eine deutlich geringere Belastung des Grundwassers mit Antibiotika und weisen damit auf die für organische Spurenstoffe zu erwartende, kleinräumige hydrochemische Heterogenität im Grundwasserleiter hin, wie sie z. B. aus der Altlastenbearbeitung als charakteristisch („Schadstoff-Fahnen“) bekannt ist. Im Rahmen der integralen Standortbewertung in Kapitel 8.4 werden diese Erkenntnisse berücksichtigt. Der Fund eines Antibiotika-Wirkstoffes im Grundwasser bedeutet also nicht, dass der betroffene Standort und sein Umfeld großräumig mit den Mikroschadstoffen belastet ist, hierfür müssten vertiefende Untersuchungen als Detailerkundungen inkl. von Gefährdungsabschätzungen realisiert werden.

8 Bewertung und Interpretation der Ergebnisse

8.1 Organische Wirtschaftsdünger

Bei den 30 analysierten Proben gab es bei elf Proben Funde von drei Sulfonamid-Wirkstoffen. Zumeist wurde jeweils nur ein Wirkstoff nachgewiesen, nur bei zwei Proben gab es zweifache Nachweise unterschiedlicher Wirkstoffe (s. Tabelle 18). Allerdings konnte an fast jedem Standort (neun von elf) in mindestens einer der untersuchten Proben ein Wirkstoff nachgewiesen werden. Die Variation innerhalb der Standorte war erwartungsgemäß deutlich ausgeprägt: so erbrachte z. B. in Bösel eine Probe einer Gülle eine erhöhte Konzentration von SDM (406 µg/kg TM), während in der eines anderen Schläges der Stoff nicht nachgewiesen werden konnte. SDZ wurde in beiden Proben nicht nachgewiesen. Am eindeutigsten war die Situation in Wietmarschen mit klaren Nachweisen von SDM und SDZ in einer Probe (s. Tabelle 18). In Kleinringer Wösten und Looft gab es gar keine Nachweise. Abbildung 54 zeigt die Anteile der Funde pro Düngerart:

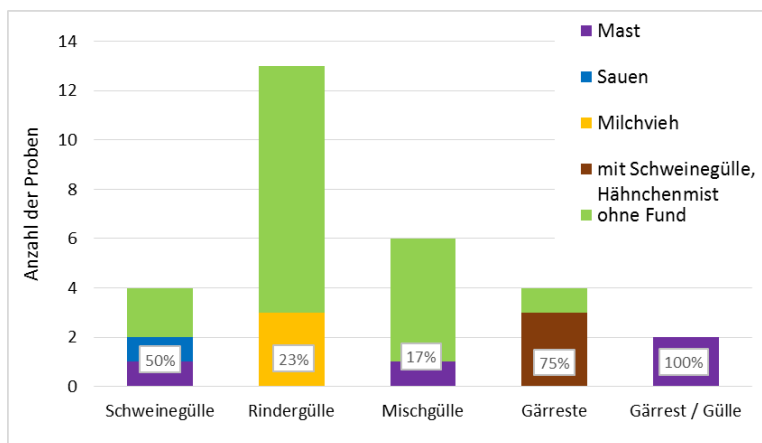
Abbildung 54: Anteile der Funde von Wirkstoffen in den verschiedenen Arten der Wirtschaftsdünger



17 der 23 untersuchten Güllen waren komplett frei von Wirkstoffen, bei den Gülle-/Gärrest-Gemischen war es nur eine der sechs Proben, hier zeigen sich also deutlich erkennbare Unterschiede. Insgesamt jedoch steht das Ergebnis der Analytik in Übereinstimmung mit den Angaben der Landwirte in den Fragebögen zum nur gering ausgeprägten Einsatz der

Sulfonamide in den Betrieben. Die Aufschlüsselung der Güllen nach Tierart sowie die Anteile der Funde nach eingesetztem Wirtschaftsdünger zeigt Abbildung 55.

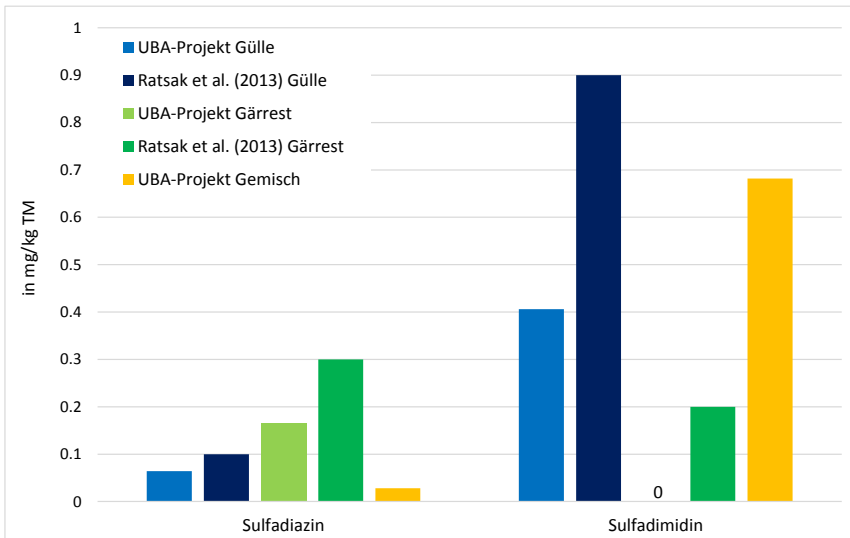
Abbildung 55: Anteile der Sulfonamid-Funde im Wirtschaftsdünger nach Tier- und Düngemittelart



Prozentual weisen Schweinegülle höhere Fundanteile (50 %) auf als Rindergüllen (23 %). Die Mischgüllen bestehen zu unterschiedlichen Anteilen aus Rinder- und Schweinegülle. Die Probe mit dem Sulfonamidfund ist nach Angaben des Landwirts aus 80 % Rinder- und 20 % Schweinegülle (jeweils Masttiere) zusammengesetzt. Drei der vier Gärrestproben enthalten neben den nachwachsenden Rohstoffen zusätzlich Rinder- und Schweinegülle sowie

Geflügelmist, bzw. Entenmist und -gülle. Diese Proben weisen Sulfonamidfunde auf. Ein weiterer Gärrest wurde ausschließlich mit Rindergülle versetzt und weist keine Funde auf. Die Anteile in den Gülle-Gärrest-Gemischen betragen jeweils etwa 50 %, wobei in einem Fall der Gülleanteil von Mastschweinen, im anderen Fall aus einer Schweine-Rind-Mischgülle besteht. Bei den drei Funden in Rindergüllen wurde jeweils einmal SDZ, einmal SDM und einmal Sulfathiazol nachgewiesen, die Mischgülle enthielt SDM. Zur Einordnung der Daten wurden diese mit den Funden von Ratsak et al. (2013) in NRW erhobenen Daten verglichen. Abbildung 56 zeigt dazu die Mediane

Abbildung 56: Vergleich der SDZ- und SDM-Mediane in den Funden der Dünger mit Daten von Ratsak et al. (2013)



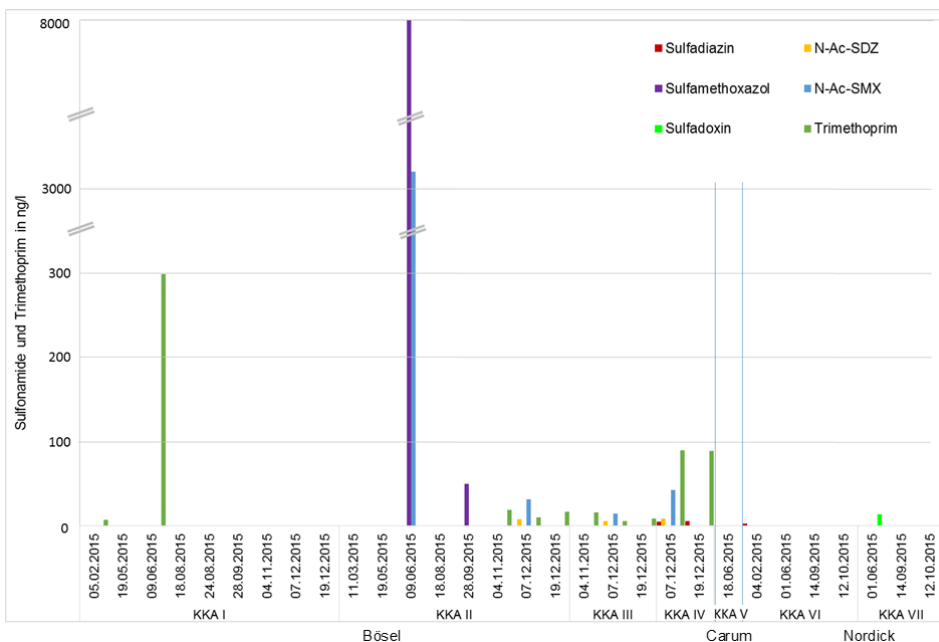
der Funde: Bei SDZ zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Konzentrationen, bei SDM lagen die Werte in der Gülle in NRW dagegen deutlich höher. Zu berücksichtigen sind jedoch bei den hier dokumentierten Daten die deutlich niedrigeren Fallzahlen. Harms (2006) untersuchte in Bayern das Vorkommen von Sulfonamiden in einer - ebenfalls deutlich höheren Anzahl von - Schweinegülle. Sie fand in 48 % aller Güllen SDM und in 5 % SDZ, die Konzentrationen lagen

in Bayern - bei einer breiten Streuung der Werte - allerdings höher.

8.2 Häusliches Abwasser aus Kleinkläranlagen

Abbildung 57 dokumentiert die in den fünf untersuchten KKA gefundenen Konzentrationen (s. Tabelle 19) der häuslichen Abwässer im zeitlichen Verlauf. Neben den Tracern CMZ und Koffein wurden fünf weitere Stoffe gefunden (SMX, SDZ, Sulfadoxin, Trimethoprim sowie N-Ac-SMX). Sulfadoxin wurde im Grundwasser bisher nicht nachgewiesen.

Abbildung 57: Nachweise von Sulfonamid-Wirkstoffen in KKA im Jahr 2015 (y-Achse unterbrochen)



Sehr deutlich erkennbar sind die ausgeprägten Schwankungen der Konzentrationen vor allem bei der „KKA II“ in Bösel mit Funden in sehr hohen Konzentrationen von SMX und N-Ac-SMX zu einem singulären Zeitpunkt. Dies kann durch die Herkunft der Probe aus einem einzigen Haushalt schlüssig erklärt werden. Der Fund passt zu dem einmalig hohen Fund von SMX an der

im Abstrom gelegenen Messstelle des NLWKN. Zudem wurde an einer weiteren KKA in der Nähe zweimal Trimethoprim analysiert, das in der Humanmedizin oft in Kombination mit SMX verschrieben wird. An diesem Standort (Bösel) ergibt sich also durch die Analytik der Abwässer eine schlüssige Erklärung für die Funde im Grundwasser, während dies in Nordick in NRW mit Funden von SMX im Grundwasser nicht der Fall ist, hier wird in Kap. 8.3.4 eine Erklärung vorgenommen.

8.3 Oberflächennahes Grundwasser

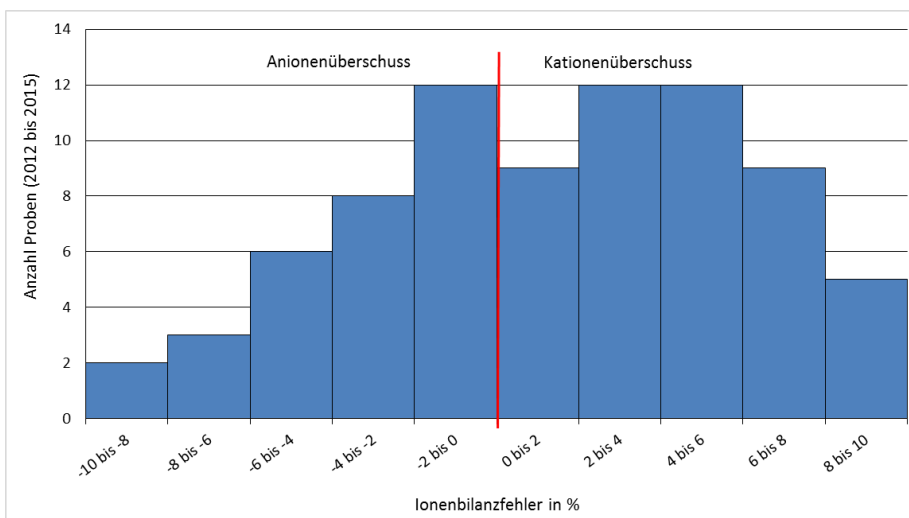
In diesem Kapitel werden alle von 2014 und 2015 erhobenen Daten zur chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und zusätzlich des Sickerwassers am Standort Markhausen interpretiert. Ergänzend werden Daten zu den Messstellen aus 2012 und 2013 (Hannappel et al. 2014a) oder auch davor (LANUV bzw. NLWKN) herangezogen, wenn dies zum Verständnis sinnvoll erscheint.

8.3.1 Plausibilität der Analytik der Hauptinhaltsstoffe

Die im Grundwasser ermittelten Konzentrationen der Haupt- und Nebeninhaltsstoffe können hilfreiche Informationen zur hydrogeochemischen Genese und zur Bewertung der im Grundwasser enthaltenen Arzneimittelkonzentrationen liefern. So lässt sich z. B. das hydrochemische Milieu einer Probe (aerob, anoxisch, anaerob) anhand der vor Ort ermittelten Kenngrößen Sauerstoff und Redoxpotential sowie der laboranalytisch ermittelten Stickstoffspezies (NO_3 , NH_4) ableiten.

Der Ionenbilanzfehler (IBF) dokumentiert die Plausibilität der analysierten Konzentrationen der Inhaltsstoffe. Ein Fehler von fünf bis zehn % kann in der Praxis als tolerabel angesehen werden (LUA 2002), da zumeist nicht alle ionaren Wasserinhaltsstoffe analysiert werden. Abbildung 58

Abbildung 58: Ergebnisse der Ionenbilanzrechnung als Plausibilitätsprüfung der analysierten Konzentrationen



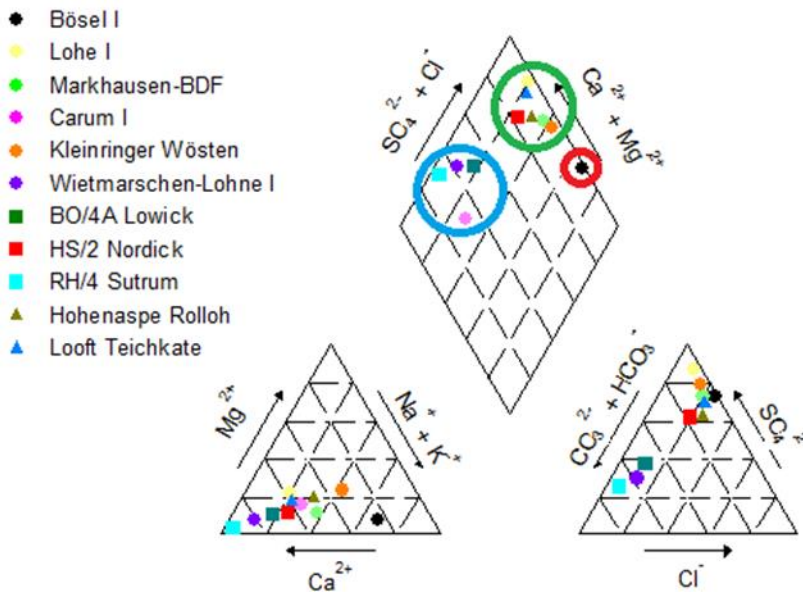
zeigt die Häufigkeitsverteilung des Bilanzfehlers aller von 2012 bis 2015 entnommenen Proben als Histogramm. Erkennbar ist eine bimodale Verteilung mit einem gering ausgeprägten Kationenüberschuss. Der aus den Beträgen der Mittelwerte errechnete IBF liegt bei 6,7 % und damit in einem plausiblen Bereich. Werden die Proben aus

Sutrum nicht gewertet, ergibt sich ein mittlerer IBF von nur 5,1 %. Am Standort Sutrum handelt es sich um einen Kluft-Grundwasserleiter im Kalkstein, dessen Wasser hoch mineralisiert ist und die höchsten Calcium-Gehalte aufweist.

8.3.2 Genese der Grundwässer

Mit Hilfe eines PIPER-Diagramms (Piper 1944) wird die chemische Zusammensetzung von Wasserproben grafisch dargestellt. Basis der Berechnungen bilden die Prozente der molaren Äquivalentkonzentrationen der sieben Hauptinhaltsstoffe Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium als Kationen sowie Sulfat zuzüglich Nitrat, Chlorid und Hydrogencarbonat als Anionen. Die Kationen und Anionen werden in zwei getrennten ternären Diagrammen dargestellt, die anschließend auf eine Raute projiziert werden. Aus der Positionierung des Grundwassers in den einzelnen Bereichen lassen sich Rückschlüsse auf die Lagerungsposition und mögliche geogene bzw. anthropogene Beeinflussungen ziehen. Abbildung 59 zeigt die Lagepunkte der Grundwasseranalysen (Mittelwerte der Analysen von 2012 bis 2015) an den elf Standorten. Es handelt sich um zumeist erdalkalische Wässer mit überwiegender Sulfat- bzw. Nitrat-Anteilen. In Lowick, Sutrum, Carum und Wietmarschen-Lohne ist das Wasser Hydrogencarbonat-geprägt.

Abbildung 59: PIPER-Diagramm mit Analysen von 2012 bis 2015 und der Einteilung in Ca-SO₄-(grüner Kreis), Ca-HCO₃-(blauer) und Na-K-SO₄-Typ (roter Kreis)



und oxidierte Grundwässer).

Überwiegend handelt es sich um Wässer des Ca-SO₄-Typs (grüner Kreis) und des Ca-HCO₃-Typs (blauer Kreis). In Bösel (roter Kreis) ist das Grundwasser alkalisch und entspricht dem Na-K-SO₄-Typ. Die Lage in der oberen Hälfte der Raute des aggregierten Kationen- und Anionen-Diagramms zeigt an, dass es sich um sehr junge Grundwässer mit einem deutlich erkennbaren Sickerwassereinfluss handelt. Das steht in Übereinstimmung mit den analysierten vor-Ort-Parametern (sauerstoffreiche

Abbildung 60: PIPER-Diagramm der Analysen der stationären (orangene) und temporären Messstellen (blaue Punkte)

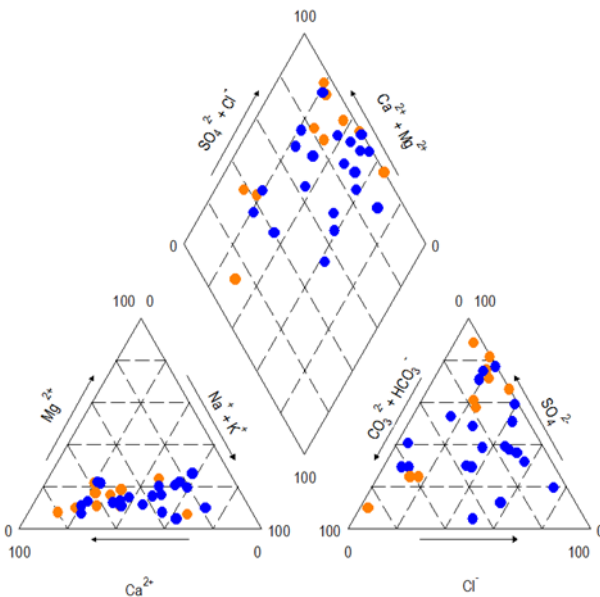
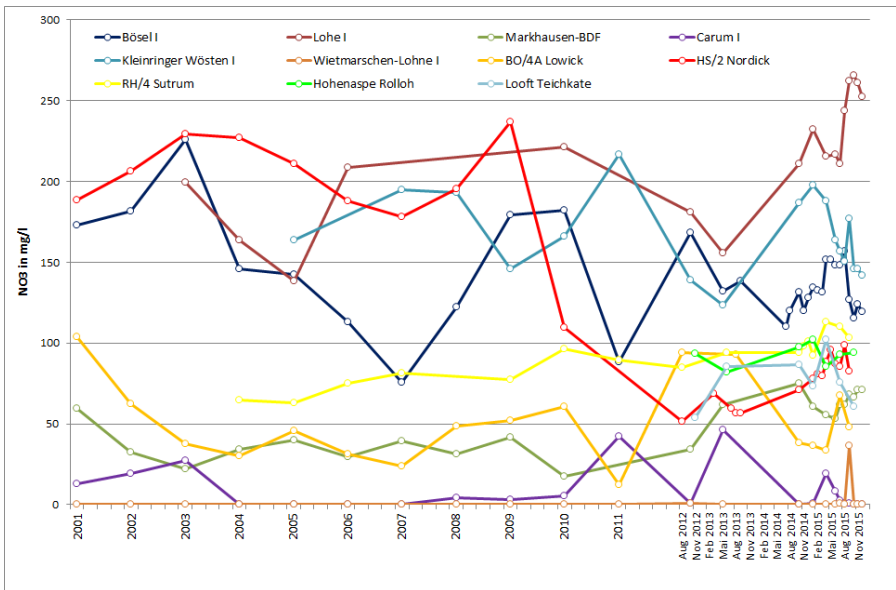


Abbildung 60 stellt die Genese der temporären und der stationären Messstellen gegenüber. Die im Oktober 2014 gebauten TGWM sollten räumlich variable Zusatzinformationen zum Umfeld der Standorte liefern. Dabei zeigt sich bei den TGWM eine deutlich größere Variabilität der Konzentrationen, insbesondere bei den Sulfat-, den Nitrat- und den Chlorid-Gehalten. Das ergibt sich durch den - im Vergleich zu den stationären Messstellen - Filterausbau mit geringeren Flurabständen und die doppelte Anzahl von Standorten mit dadurch heterogeneren Einflussfaktoren auf die Genese der Grundwässer. Insgesamt zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung der Lagepunkte zwischen den stationären Messstellen und den TGWM.

8.3.3 Zeitliche Entwicklung von Indikatorparametern der landwirtschaftlichen Beeinflussung

In allen drei Ländern sind die stationären Messstellen in die Monitoring-Kampagnen der Landesämter eingebunden. Für alle Standorte wurden die seit 2001 verfügbaren Nitrat- und Ammoniumgehalte zusammengestellt. Bei jeder Messstelle liegt entweder Nitrat über der europäischen Umweltqualitätsnorm von 50 mg/l (EG 2006) oder Ammonium über dem Grenzwert der deutschen TrinkwV von 0,5 mg/l. Dies war aufgrund der worst-case-Kriterien der Messstellenauswahl und der landwirtschaftlichen Beeinflussung zu erwarten. Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigen den zeitlichen Verlauf der Stickstoff-Werte. Die Daten von 2001 bis 2011 wurden von den Landesämtern in NRW und NI zu Verfügung gestellt, sie zeigen jeweils die Jahresmittelwerte. Die beiden Messstellen in SH (Hohenaspe und Looft) wurden erst 2013 gebaut, beide Messstellen zeigen aber

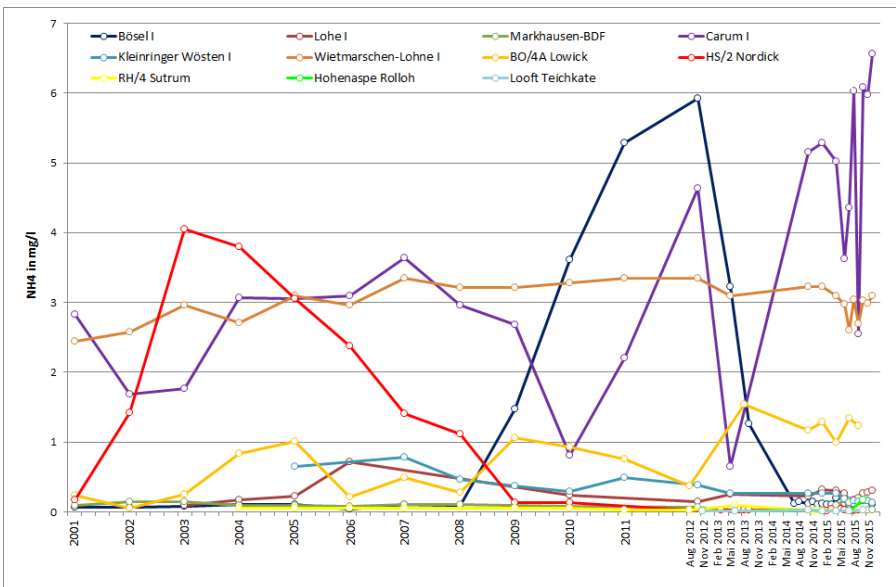
Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentrationen von 2001 bis 2015



hohe Nitrat- und niedrige NH_4 -Werte und damit ein oxidierendes Milieu an. In Lowick zeigt die Messstelle stark schwankende Nitratwerte von 12 - 104 mg/l, die NH_4 -Werte steigen zudem leicht an. In Nordick nimmt die Stickstoffbelastung insgesamt ab. Die sehr hohen Nitratwerte fielen von 204 mg/l in den Jahren 2001 bis 2010 auf etwa 60 mg/l. Von 2002 bis 2008 zeigte auch Ammonium eine Spitze mit bis zu 5 mg/l. In Sutrum ist ein kontinuierlicher Nitratanstieg zu verzeichnen bei

Ammoniumgehalten unterhalb der NWG. In Bösel schwanken die Nitratwerte auf hohem

Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf der Ammoniumkonzentrationen von 2001 bis 2015



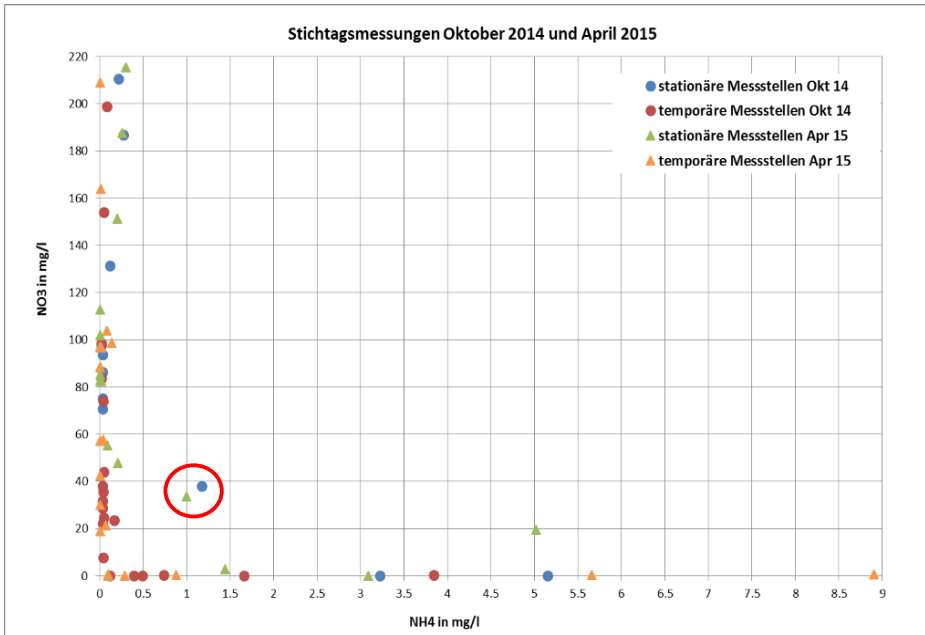
Niveau um 140 mg/l. Ammonium stieg in den Jahren 2009 bis 2013 auf knapp 6 mg/l stark an und fiel anschließend wieder ab. Lohe I zeigt ein ähnliches Bild mit Nitratwerten um 185 mg/l und einem Anstieg der Ammoniumkonzentration 2006 auf 0,7 mg/l auf die wiederum ein Abfallen erfolgte. In Markhausen-BDF stieg Nitrat kontinuierlich auf 75 mg/l an bei geringen Ammoniumgehalten, was auf ein

oxidierendes Milieu hindeutet. An der Messstelle Carum I zeigen Nitrat und Ammonium schwankende gegensätzliche Ganglinien, bei niedrigen Nitrat- und hohen Ammoniumwerte, die sich ändernde Redoxverhältnisse anzeigen. In Kleinringer Wösten ist der Nitratgehalt auf hohem Niveau konstant (170 mg/l) während Ammonium von 0,9 mg/l (2007) auf 0,26 (2015) abnimmt. Wietmarschen-Lohne I zeigt bei hohen NH_4 -gehalten um 3 mg/l und sehr niedrigen Nitratgehalten von 0,4 mg/l ein reduziertes Milieu.

Schwankungen der Stickstoffkonzentrationen sind typisch für die stark redoxabhängigen Stoffe Nitrat und Ammonium (Krajnov & Voigt 1990). Eine Änderung der Gehalte deutet auf eine Änderung des hydrochemischen Milieus hin. Vor allem junge, noch nicht im Gleichgewicht befindliche

Grundwässer zeigen starke Schwankungen oder auch das gleichzeitige Auftreten beider Stickstoff-Spezies. Die Werte vom Oktober 2014 und April 2015 zeigt Abbildung 63. Da diese beiden Stickstoffspezies jeweils für unterschiedliche Redoxpotentiale stehen, sollten sich die Punkte

Abbildung 63: Beziehung zwischen den Nitrat- und Ammoniumwerten bei zwei Beprobungen



entlang der beiden Achsen verteilen. Bis auf die Messstelle in Lowick (Kreis), die bei hohen Ammoniumgehalten auch deutliche Nitratgehalte aufweist, ist dies auch so. Die Messstelle in Lowick ist sauerstofffrei bei abnehmenden Redoxpotential. Die Eisen-II-Werte liegen mit 1,5 mg/l im unteren Bereich reduzierter Grundwässer (Kunkel et al. 2004) und sollten damit, wie auch die hohen Mangangehalte von 1,2

mg/l Nitratgehalte über 2 mg/l ausschließen (LUA 2002, Hölting & Coldewey 2009). Der in Abbildung 62 gezeigte zeitliche Verlauf der Stickstoffwerte scheint also auf eine Änderung der Redoxpotentiale hinzuweisen.

Die Sulfat- und Chloridwerte liegen im Bereich der von Kunkel et al. (2004) ausgewiesenen Hintergrundwerte und zeigen keinen Einfluss durch geogen-salinare Tiefenwässer, worauf auch die ermittelten Leitfähigkeiten (Mittelwert: 593 $\mu\text{S}/\text{cm}$) hindeuten. Der Ausreißer in Carum I mit im Mittel 777 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und einem Wert von 1670 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Jahr 2013 dokumentiert die hier vorhandene saline Beeinflussung des tieferen Grundwassers durch einen Salzstock.

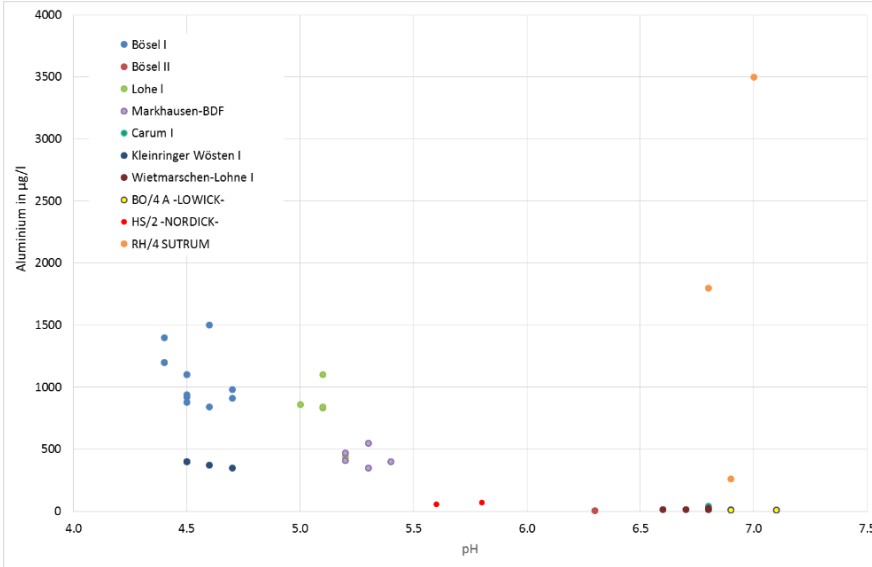
Die erhöhten Kalium- und / oder Phosphatgehalte an den Standorten sowie die - z. B. in Carum deutlich erhöhten - TOC-Konzentrationen lassen eine landwirtschaftliche Beeinflussung vermuten. Da bei Hannappel et al. (2014a) kein Zusammenhang von Kupfer und Zink als Gesundheitsförderer bzw. Antibiotikaersatz zu den Funden von Sulfonamiden hergestellt werden konnte, wurde auf diese Stoffe nicht weiter analysiert.

Anlässlich der Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen (Hannappel et al. 2014a) wurden die möglichen Auswirkungen hoher Aluminiumgehalte auf den mikrobiellen Abbau der Sulfonamid-Wirkstoffe diskutiert. Aluminium als dritthäufigstes Element der Erdkruste ist zumeist an Silikate und Oxide gebunden und hat nur eine geringe Bioverfügbarkeit (Pina & Cervantes 1996). In pH-neutralen Wässern ist es wenig mobil, kann in Gebieten mit deutlicher Versauerung aber Konzentrationen von mehreren hundert $\mu\text{g}/\text{l}$ erreichen (Kunkel et al. 2004). Durch sauren Regen (Pina & Cervantes 1996) kann das Metall gelöst werden und durch eine nicht ausreichende Pufferwirkung des Umgebungsgesteins (LUA 2002) hohe Konzentrationen erreichen. Die niedrigen pH-Werte könnten aber auch aus in der Region bekannten landwirtschaftlichen Ammoniak-Einträgen stammen (Mohr et al. 2005).

Abbildung 64 zeigt den Zusammenhang zwischen den pH- und Aluminium-Werten anhand aller erhobenen Daten bis 2015. In SH liegt jeweils nur ein Wert vor, sie sind deshalb nicht dargestellt.

Deutlich erhöht sind hohe Aluminiumgehalte in Bösel, Lohe, Markhausen, Kleinringer Wösten und Sutrum. Bis auf Sutrum korreliert dies mit den niedrigen pH-Werten, dort übt das Karbonatgestein eine Pufferwirkung aus.

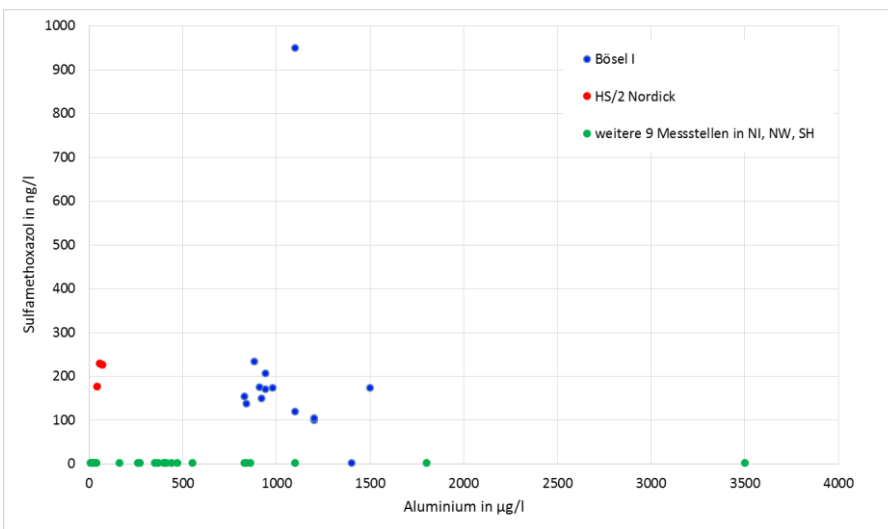
Abbildung 64: Zusammenhang zwischen pH-Wert und der Aluminiumkonzentration



Problematisch sind die erkennbar erhöhten Aluminiumwerte an mehreren Standorten, weil der mikrobielle Abbau von Sulfonamiden dadurch behindert werden kann. Nach Pina & Cervantes (1996) liegt ab einem pH < 5 Aluminium in bioverfügbarer Form vor und kann auf Bodenbakterien toxisch wirken. Hier stellte sich die Frage, ob in Bösel dies eine mögliche Ursache für die Funde der Sulfonamide sein könnte. Abbildung 65 zeigt dazu jedoch keinen deutlich erkennbaren kausalen Zusammenhang, eine Erhöhung der Aluminiumkonzentration geht keineswegs mit einer Erhöhung des SMX-Fundes einher. Die genannte Hypothese muss also verworfen werden. Die Ursachen für die hohen SMX-Werte liegen vielmehr im primär identifizierbaren Eintrag von Stoffen und nicht in einer sekundär induzierten Verhinderung des Abbaus dieser Stoffe.

Abbildung 65 zeigt dazu jedoch keinen deutlich erkennbaren kausalen Zusammenhang, eine Erhöhung der Aluminiumkonzentration geht keineswegs mit einer Erhöhung des SMX-Fundes einher. Die genannte Hypothese muss also verworfen werden. Die Ursachen für die hohen SMX-Werte liegen vielmehr im primär identifizierbaren Eintrag von Stoffen und nicht in einer sekundär induzierten Verhinderung des Abbaus dieser Stoffe.

Abbildung 65: Zusammenhang zwischen Aluminium- und SMX-Konzentrationen



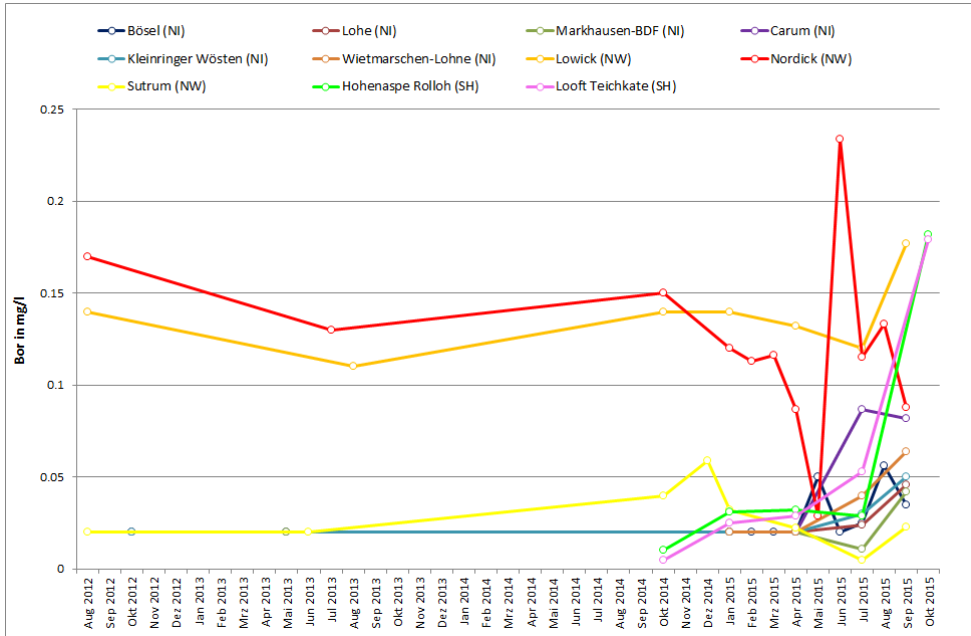
Das Spurenelement Bor gilt wegen seiner niedrigen geogenen Gehalte, seiner breiten anthropogenen Verwendung - vor allem langjährig in Waschmitteln - und seiner hohen Mobilität als Indikator für kommunale Abwässer und Siedlungsdeponien. Die Obergrenze der natürlichen Grundwasserbeschaffenheit für Sande und Kiese Norddeutschlands liegt nach Kunkel et al. (2004) bei 0,23 mg/l. An allen elf Standorten in den drei Ländern wurde Bor weder bei den stationären noch den temporären Messstellen oberhalb dieses Wertes nachgewiesen (s. Abbildung 66). Daraus lässt sich ableiten, dass die meisten Messstellen nicht oder nur gering abwasserbeeinflusst sind. Bestätigt wird das auch durch die TGWM, hier befinden sich alle Werte unterhalb von 80 µg/l.

Ausnahmen sind nur die beiden Standorte in NRW, Lowick und Nordick. In Lowick liegt die Konzentration bei der Messstelle des LANUV im Mittel bei 130 µg/l leicht erhöht vor, der Standort befindet sich direkt an einer Hofstelle und vor allem im hydraulischen Abstrom einer größeren

Ausnahmen sind nur die beiden Standorte in NRW, Lowick und Nordick. In Lowick liegt die Konzentration bei der Messstelle des LANUV im Mittel bei 130 µg/l leicht erhöht vor, der Standort befindet sich direkt an einer Hofstelle und vor allem im hydraulischen Abstrom einer größeren

Stadt (Bocholtz). Auch die Beeinflussung durch infiltrierendes Oberflächenwasser aus einem Vorfluter ist nicht ganz auszuschließen.

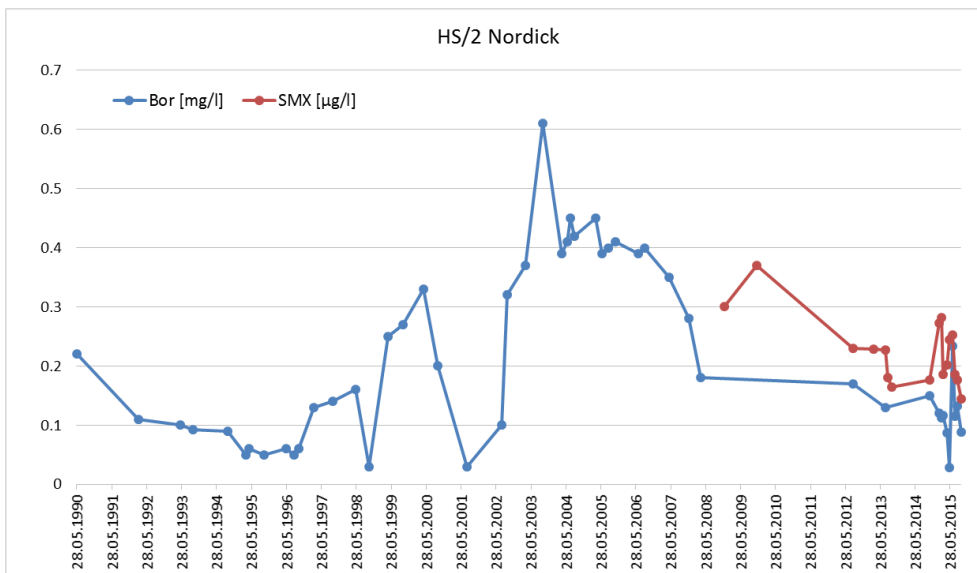
Abbildung 66: Bor-Konzentrationen seit 2012 bei den elf Standorten



In Nordick liegen die aktuellen Borwerte bei im Mittel 140 µg/l. In den vergangenen Jahren lagen sie allerdings deutlich höher, vor allem in den Jahren 2003 und 2004 (die Daten hierzu wurden vom LANUV zur Verfügung gestellt). Abbildung 67 zeigt das sehr deutlich und dokumentiert auch die großen Schwankungen der

Konzentrationen bis auf Werte über 0,6 mg/l. Insgesamt lässt das auf eine deutliche, langjährig vorhandene Abwasserbeeinflussung des Standortes schließen. Vermutet werden kann hier nur eine Leckage im häuslichen Abwassersystem des Einzelgehöftes, in dessen Garten die LANUV-Messstelle liegt, ohne dass dies heute noch überprüft werden kann.

Abbildung 67: Vergleich der Bor- mit den aktuell in Nordick gemessenen SMX-Gehalten



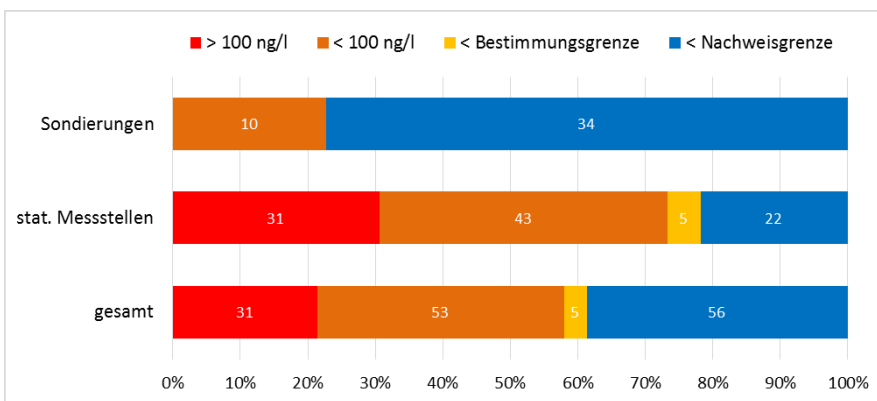
In der Grafik eingetragen sind zusätzlich zu den Borwerten die SMX-Konzentrationen, die aus 2008 und 2009 den Untersuchungen des LANUV entstammen (Hembrock-Heger et al. 2011) und mit den aktuellen Befunden übereinstimmen. Die SMX-Werte liegen also inzwischen seit sieben Jahren im er-

höhten Bereich um 100 bis 300 ng/l. Erkennbar ist auch ein Zusammenhang zwischen Bor und SMX, aktuell wurden z. B. im Jahr 2015 wieder erhöhte Borkonzentrationen gemessen. In der KKA des Hofes wurde jedoch aktuell kein SMX gefunden, so dass von einem inzwischen historischen Eintrag des Sulfonamid-Wirkstoffes über die vermutete Abwasserleckage ausgegangen wird, die sich wegen der langlebigen Persistenz des Stoffes im Untergrund noch heute messen lässt. Es handelt sich also vermutlich hier um eine als Punktquelle wirkende Altlast.

8.3.4 Sulfonamid-Wirkstoffe

Anlässlich der Untersuchungen 2012 und 2013 wurden bei den hier untersuchten elf Standorten ausschließlich die drei Sulfonamid-Einzelwirkstoffe SDZ, SDM und SMX im Grundwasser nachgewiesen. Zusätzlich zu diesen drei Wirkstoffen wurde 2014 und 2015 noch der Metabolit 4-Hydroxy-Sulfadiazin (4-OH-SDZ) als Metabolit des SDZ an verschiedenen Standorten im Grundwasser und auch im Sickerwasser in Markhausen nachgewiesen. Insgesamt wurden von August 2012 bis September 2015 von den elf Standorten 145 Proben von 40 verschiedenen GWM und zusätzlich zwei Proben des Sickerwassers aus der Saugsondenanlage in Markhausen auf Sulfonamide analysiert. Abbildung 68 zeigt zu den 145 Grundwasserproben den jeweils prozentualen Anteil der Ergebnisse der Analytik, dreifach klassiert nach Funden (gelbe, orangene und rote Balken) bzw. Nichtfunden (blaue Balken). Die Darstellung erfolgt zusätzlich differenziert nach stationären GWM und Sondierungen. Dabei zählen die elf Landesmessstellen, zwei Hauswasserbrunnen und je eine Messstelle des LBEG und der BEW zu den stationären Messstellen und die insgesamt 25 RKS zu temporären Messstellen. Im Sickerwasser an der BDF des LBEG in Markhausen wurde wiederholt SDM oberhalb der BG nachgewiesen, das Maximum lag bei 24 ng/l (s. Anhang).

Abbildung 68: Anteile der Sulfonamid-Funde pro Grundwasserprobe von 2012 bis 201 (die weißen Zahlen in der Grafiken beziffern die Probenanzahl)



Bei etwa 60 % aller Proben wurden Sulfonamide nachgewiesen (unterer Balken), 20 % aller Proben lagen - bei den beiden Messstellen in Nordick und Bösel - über 100 ng/l, dem Vorschlag des UBA für einen Arzneimittel-Schwellenwert. Auffällig ist der deutliche Unterschied bei den Funden zwischen stationären (80 %) und Sondierungen (20 %). Dieser zeigt klar die ausgeprägte kleinräumige Varianz der Funde in Abhängigkeit von den Standorteigenschaften.

Abbildung 69: Anteile der Funde pro Sulfonamid-Wirkstoff von 2012 bis 2015

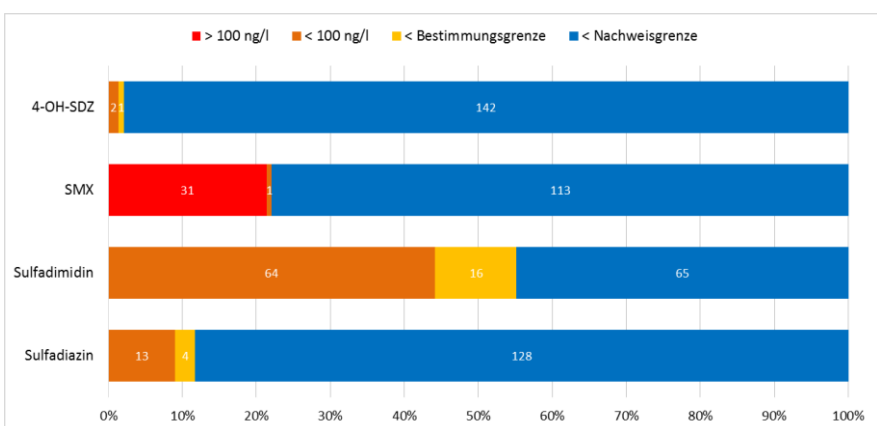


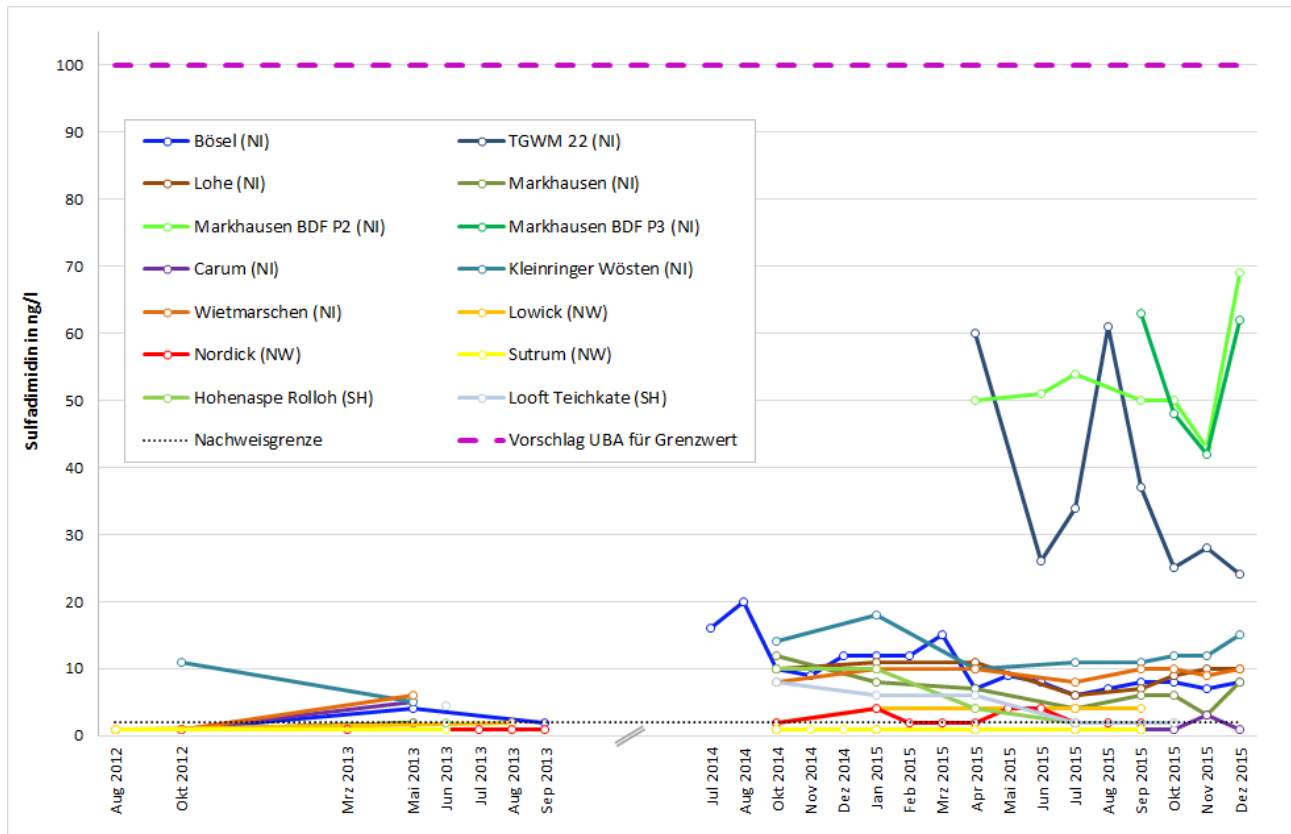
Abbildung 69 zeigt die wirkstoffbezogene Verteilung der Klassen bei den insgesamt 145 Grundwasserproben. Am häufigsten (> 50 %) wurde SDM analysiert, der Mittelwert lag bei 11 ng/l. Dieser Wirkstoff wurde in allen drei Bundesländern

in konstanten Konzentrationen über der BG gefunden und stellt damit die derzeit bedeutendste Belastungssituation des oberflächennahen Grundwassers dar. SMX dagegen wurde nur an zwei Standorten, hier jedoch zumeist mit Werten über 100 ng/l angetroffen. SDZ sowie dessen Metabolit 4-OH-SDZ wurde anteilig im Vergleich der drei Wirkstoffe seltener und auch zumeist in niedrigen Konzentrationen analysiert, das Maximum lag allerdings bei 90 ng/l (s. Tabelle 22).

Die nachfolgenden vier (Abbildung 70 bis Abbildung 73) Grafiken zeigen den zeitlichen Verlauf der Funde aller im Grundwasser nachgewiesenen Sulfonamid-Wirkstoffe an den elf Standorten

von August 2012 bis September 2015. Die Diagramme enthalten jeweils alle elf stationären Messstellen der Länder sowie zusätzlich TGWM, letztere jedoch stoffspezifisch nur bei Funden. Zusammenfassend dargestellt sind Messstellen, wenn sich alle Analysen unterhalb der jeweiligen NWG (graue Linien in den Diagrammen) befinden.

Abbildung 70: Zeitlicher Verlauf der SDM-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten



In den Diagrammen gesondert markiert ist jeweils der vom UBA aktuell vorgeschlagene Grenzwert für Arzneimittel im Grundwasser (Anm.: in der Grundwasserverordnung lautet die Bezeichnung „Schwellenwert“). Äquivalent zu PSM wird eine Konzentration von 0,1 µg/l (also 100 ng/l in den Grafiken vorgeschlagen). Dieser Wert entspricht auch der Empfehlung des UBA hinsichtlich von Maßnahmen zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihrer Rückstände in das Rohwasser („GOW“-Konzept²³) sowie dem Programm Reine Ruhr des MKULNV in NRW²⁴. Er böte eine klare Rechtsgrundlage für den Schutz des Grundwassers. Unterhalb des Schwellenwertes gälte ferner das Immissionsschutzrechtliche Minimierungsgebot, also das Vorsorgeprinzip.

Die Diagramme zeigen deutlich das unterschiedliche Verhalten der drei Wirkstoffe bzw. des SDZ-Metabolites: SDM wurde in niedrigen Konzentrationen unter 20 ng/l konstant über drei Jahre bei den stationären Messstellen nachgewiesen. Eine Ausnahme stellen nur drei TGWM an zwei Standorten in NI dar. Hier wurden seit Mai 2015 erkennbar stärker schwankende Konzentrationen festgestellt, deren Ursachen mit den ergänzenden Untersuchungen des NLWKN (HYDOR 2016) näher untersucht werden. Gleiches gilt für die SDM-Funde im Sickerwasser. Insgesamt jedoch deuten die Befunde auf kontinuierliche und diffus wirksame SDM-Einträge über die Wirtschaftsdünger durch die Verbringung auf den Schlägen in den Zustromgebieten der Messstellen hin.

²³ https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gow-empfehlung_2003_46.pdf

²⁴ http://www.masterplan-wasser.nrw.de/fileadmin/user_upload/Downloads/NRW_ReineRuhr_2014.pdf

Abbildung 71: Zeitlicher Verlauf der SMX-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten

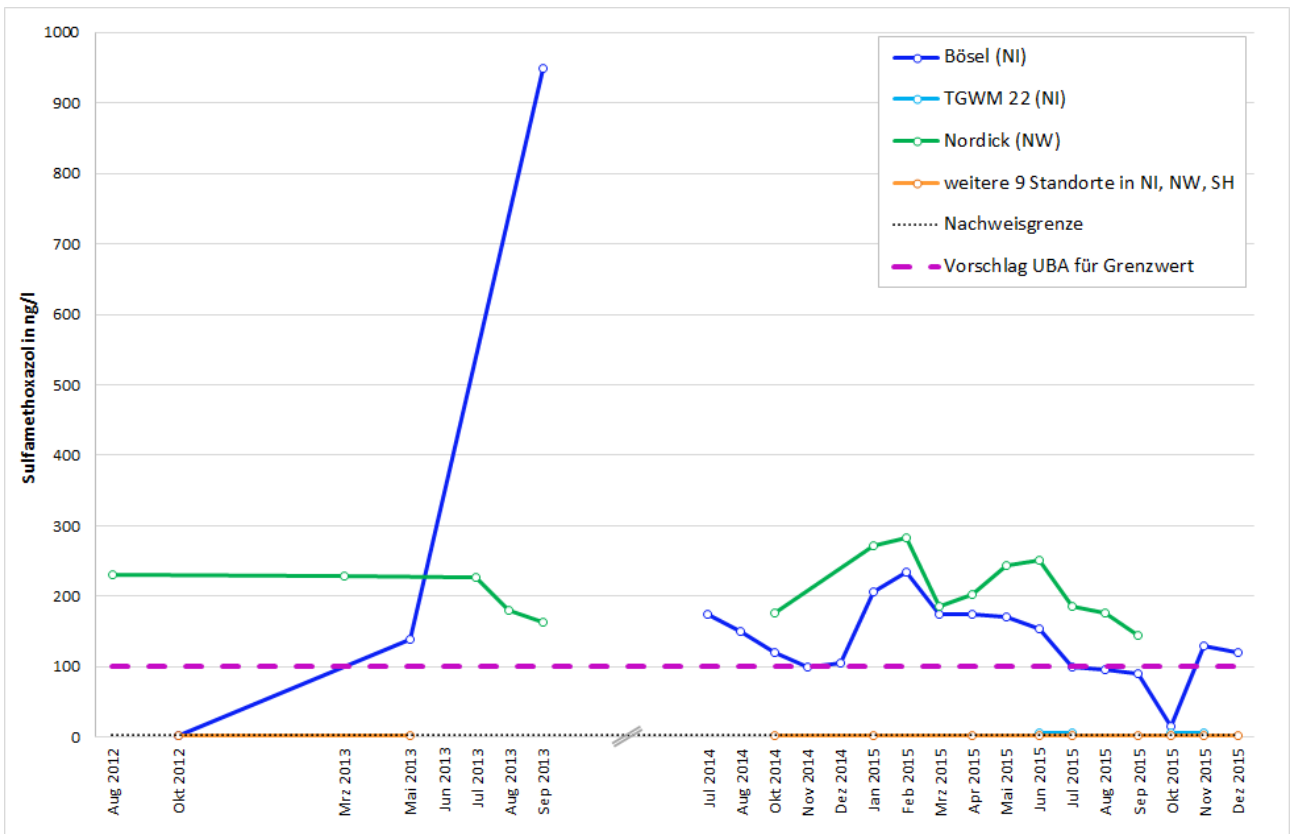


Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf der SDZ-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten

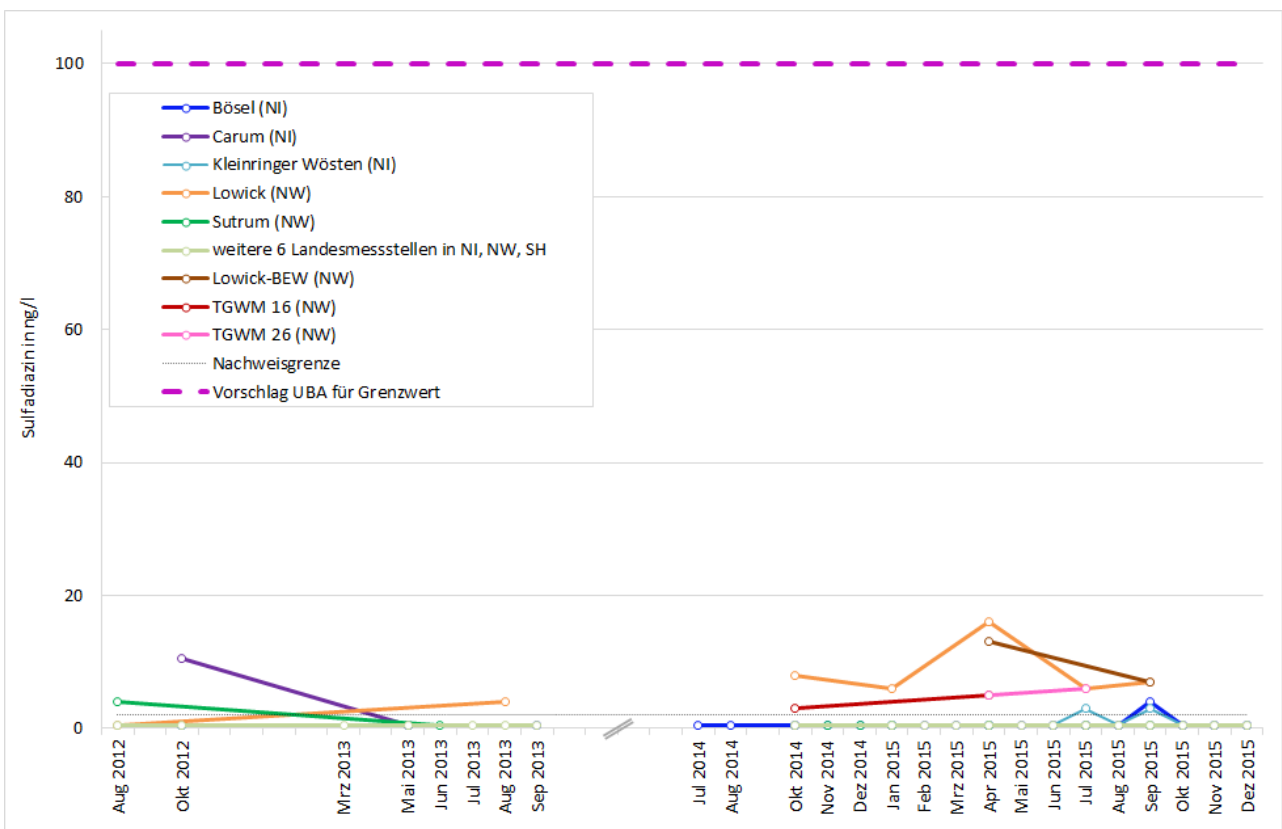
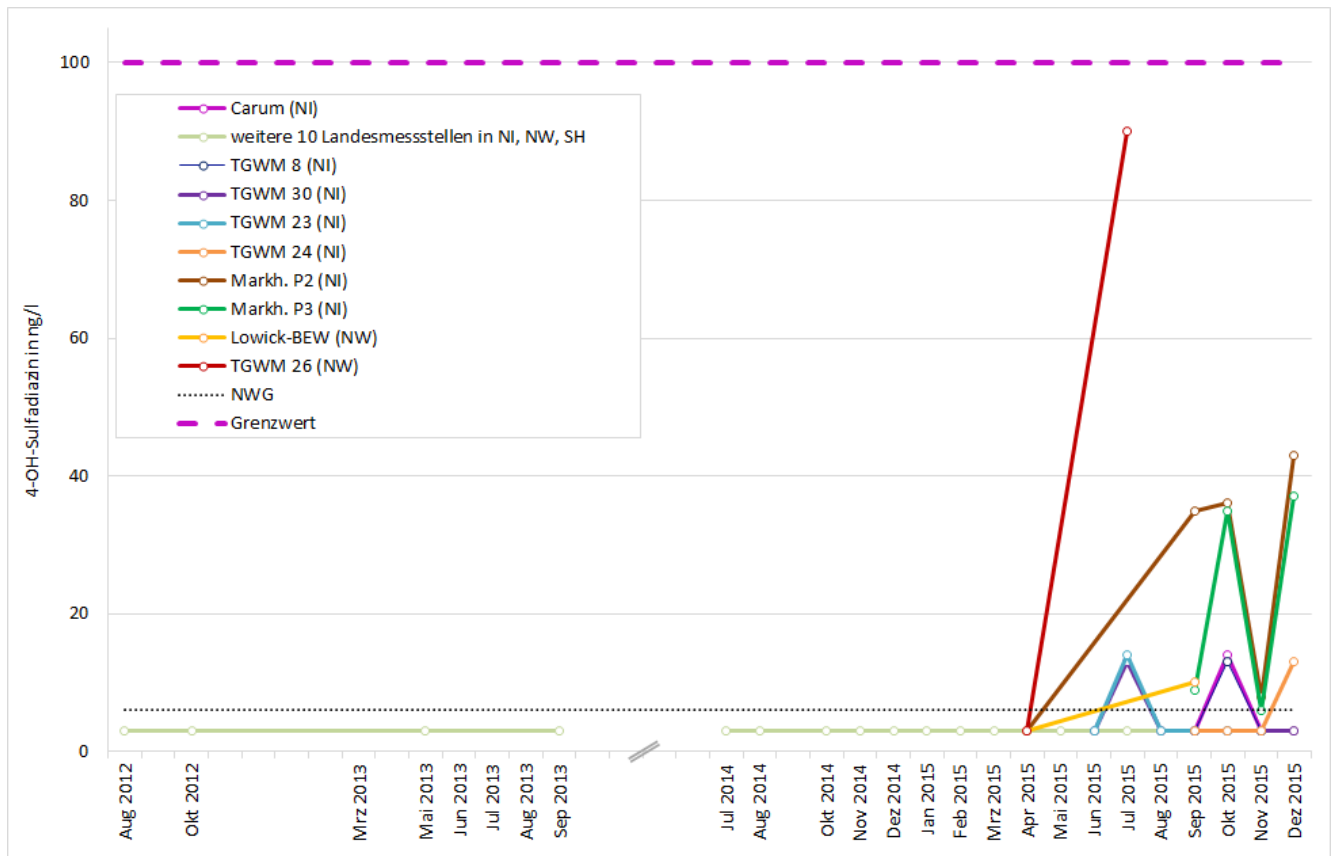


Abbildung 71 zeigt das Diagramm zu SMX in einer modifizierten Auflösung der Ordinate aufgrund der deutlich höheren Konzentrationen. SMX wurde - mit Ausnahme einer TGWM in Bösel - nur an zwei Messstellen, hier aber in sehr stark schwankenden Konzentrationen nachgewiesen. Nach dem singulären Extremwert von 950 ng/l im August 2013 in Bösel bestätigten sich hier zwar die Funde, jedoch in deutlich niedrigeren Konzentrationen. Diese sind vergleichbar zu Nordick mit Konzentrationen zumeist zwischen 100 ng/l und 200 ng/l. Dies lässt den eher punktuellen und unterhalb von 20 ng/l. Bei SDZ zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei SDM mit ausschließlich niedrigen Konzentrationen zeitlich inkonsistenten Eintrag, wie er für die häuslichen KKA im Zustrom der beiden Messstellen in Bösel und Nordick charakteristisch ist, als plausibel erscheinen. Allerdings treten hier keine Ausnahmen mit erhöhten Werten in Erscheinung. Betroffen sind insgesamt fünf Landesmessstellen, die Messstelle der BEW in Lowick und zwei TGWM in Nordick, also einem zusätzlichen Standort ohne einen Fund von SDM in der Landesmessstelle. Auch das zeigt wieder die bereits bei dem Vergleich der Anteile der Funde zwischen den Landesmessstellen und den TGWM aufgezeigte, kleinräumige Varianz der Wirkstoff-Funde. In Lowick lagen die Konzentrationen am höchsten. Der Standort liegt jedoch sehr siedlungsnah, eine Beeinflussung durch Abwässer ist nicht ausgeschlossen, das zeigen auch die Borgehalte im Grundwasser

Abbildung 73: Zeitlicher Verlauf der 4-OH-SDZ-Konzentrationen im Grundwasser an elf Standorten



Der Metabolit 4-OH-SDZ wurde erstmals im Juni 2015 im Grundwasser mit dann starken Schwankungen bis maximal 90 ng/l nachgewiesen. Das betraf mehrere Standorte ohne dass jeweils auch die Ausgangssubstanz SDZ gefunden wurde. Die Ursachen sind bisher unklar, allerdings wurde in früheren Untersuchungen bereits gezeigt, dass sowohl SDZ als und besonders -OH-SDZ nach Ausbringung belasteter Gülle über Jahre fest am Boden gebunden vorliegen und eine Freisetzung in geringer Konzentration erfolgen kann (Förster et al. 2009). Hier erfolgen weitere Untersuchungen durch den NLWKN (HYDOR 2016).

8.4 Standortbezogene Aufklärung der Ursachen der Funde

Nach der primär stoffbezogenen Interpretation der im Grundwasser analysierten Konzentrationen der Haupt- und Nebeninhaltsstoffe bzw. der Sulfonamid-Funde wird in diesem Kapitel eine standortbezogene Aggregierung und medien- bzw. umweltkompartimentübergreifende Bewertung des chemischen Zustandes des Grundwassers pro Standort vorgenommen. Ziel ist die Identifizierung der Eintragspfade und -quellen als Fundaufklärung. Verwendet wurden hier zusätzlich die seit Juni 2015 komplementär erhobenen Daten des NLWKN (HYDOR 2016), die an einigen Standorten durch die zeitlich und räumlich intensivierete Beprobung zu einem besseren Systemverständnis führen. Abbildung 74 bis Abbildung 76 zeigen für die drei gefundenen Wirkstoffe - bei SDZ zusätzlich für den Metabolit 4-OH-SDZ - jeweils pro Standort bzw. Schlag im Zustromgebiet der Landesmessstellen in schematisierter Form für die potentiellen Eintragsquellen an, ob:

- der Wirkstoff im Abwasser einer der GWM benachbarten häuslichen KKA gefunden wurde,
- der Wirkstoff entweder im Betrieb in den vergangenen fünf Jahren von 2009 bis 2014 eingesetzt oder im Wirtschaftsdünger 2015 gefunden wurde (ein Kriterium reicht),
- der Wirkstoff - im Ergebnis der Untersuchungen im Auftrag des NLWKN (HYDOR 2016) - im Jahr 2015 im Boden nachgewiesen wurde,
- der Wirkstoff von 2012 bis 2015 im Grundwasser nachgewiesen wurde,
- der Eintragspfad des Wirkstoffes somit nachvollzogen werden konnte und ob zusätzlich
- die potentielle Eintragsquelle für den Eintrag identifiziert werden konnte.

Die Darstellung erfolgt jeweils aus Gründen der Übersichtlichkeit kategorisch (ja/nein bzw. bedingt), weitere Erläuterungen dazu werden textlich beschrieben. Gesondert markiert sind nicht untersuchte Medien bzw. Fälle ohne Aufklärungsbedarf, z. B. wegen nicht vorhandener Funde.

In Kap. 8.5 erfolgt abschließend eine standortübergreifende Darstellung der matrixbezogenen „Aufklärungsquote“, diese wiederum pro Wirkstoff und übergreifend für die elf Standorte. Folgende Erläuterungen werden wirkstoffübergreifend zu den elf Standorten gegeben:

In **Bösel** (LK Cloppenburg, NI) wurden alle drei Wirkstoffe im Grundwasser gefunden, SMX und SDM durchgängig, SDZ nur singulär anlässlich einer Untersuchung ohne Bestätigung. Die hohen, jedoch auch stark schwankenden SMX-Befunde können durch entsprechende Funde des Wirkstoffes in benachbarten KKA mit häuslichem Abwasser schlüssig erklärt werden. Zusätzlich finden sich auch im Grundwasser begleitende Indikatorparameter des Einflusses häuslicher Abwässer (Acesulfam-K). Die zugleich dauerhaft auftretenden SDM-Funde konnten ebenfalls anhand von Informationen der Landwirte zum Einsatz des Stoffes im Betrieb sowie anhand von Nachweisen im Wirtschaftsdünger sowie im Boden erklärt werden. Gleiches trifft auch auf SDZ zu, das nur sehr untergeordnet in der Humanmedizin Anwendung findet. Die Eintragspfade konnten hier also komplett nachvollzogen werden. Das der Messstelle des NLWKN entnommene Grundwasser ist sowohl durch die Landbewirtschaftung als auch durch häusliche Abwässer beeinflusst, und zwar dauerhaft - über mehrere Jahre - oberhalb des vom UBA vorgeschlagenen Schwellenwertes für Arzneimittel im Grundwasser von 0,1 µg/l.

In **Lohe** (LK Cloppenburg NI) können bisher keine gesicherten Aussagen zur Nachvollziehbarkeit der Funde getroffen werden, da bisher nicht alle Landwirte zu einer Zusammenarbeit bereit waren. Im aktuell laufenden, ergänzenden NLWKN-Projekt (HYDOR 2016) wird versucht, dies zu verbessern. Der bisherige Kenntnisstand erlaubt jedoch bereits eine bedingte Erklärung der Funde von SDM und 4-OH-SDZ, da beide im Grundwasser nachgewiesenen Stoffe auch bereits anlässlich der ersten Bodenprobenahme im Herbst 2015 gefunden wurden. Da im Zustromgebiet zur

Messstelle des NLWKN keine KKA vorhanden ist, kommt für den Eintrag beider Stoffe ausschließlich die Landwirtschaft in Frage. Diese Vermutung gilt es durch weitere Recherchen und die Beprobung des Wirtschaftsdüngers im Frühjahr 2016 im Auftrag des NLWKN zu erhärten.

Abbildung 74: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. im Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade bzw. -quellen für SDM (*: NLWKN-Daten; TAM: Tier-, HAM: Humanarzneimittel; n. u.: nicht untersucht)

Standorte mit Untersuchungen der Schläge in den Zuströmgebieten der GWM	landwirtschaftlich genutzter Schlag (anonymisiert nummeriert)	Sulfadimidin (SDM)				
		Einsatz im Betrieb 2009-2014 oder in Gülle/Gärrest 2015 nachgewiesen	nachgewiesen im Boden 2015*	nachgewiesen im Grundwasser von 2012 bis 2015	Eintragspfad der Antibiotika nachvollzogen?	vermutliche Eintragsquelle der Antibiotika
Bösel	F1	ja	ja	ja	ja	TAM
	F2/3	ja	ja			
	F55	nein	nein			
Lohe	F4 - F6	nicht bekannt	ja	ja	bedingt	TAM
Markhausen	F8/80	ja	ja	ja	ja	TAM
	F9	nein	ja			
Carum	F10	nein	n.u.	ja	nein	TAM
	F60*	nein	n.u.			
Kleinringer Wösten	F11	ja	nein	ja	ja	TAM
	F61*	nein	ja			
Wietmarschen	F12	ja	nein	ja	ja	TAM
Lowick	F13/16	nein	n.u.	ja	nein	TAM
	F14/15	nein	n.u.			
	F56	nein	n.u.			
Nordick	F17/18	nein	n.u.	ja	nein	TAM
	F57	nein	n.u.			
Sutrum	F30	ja	n.u.	nein	kein Fund	
Hohenaspe	F37 - 46, 48, 49	nein	n.u.	ja	nein	TAM
	F47	nein	n.u.			
	F51 - 53	nein	n.u.			
	F54	nein	n.u.			
Looft-Teichkate	F31	nein	n.u.	ja	nein	TAM
	F32, 33, 36	nein	n.u.			
	F34	nein	n.u.			
	F35	nein	n.u.			

In **Markhausen** (LK Cloppenburg, NI) wurden die beiden Stoffe SDM und SDZ in allen untersuchten Umweltmedien - SDM inzwischen auch zusätzlich im oberirdischen Gewässer in dem die Schläge entwässernden Graben (HYDOR 2016) - nachgewiesen, SMX dagegen nicht. Eine am Standort vorhandene Kleinkläranlage wurde nicht beprobt, da sie nicht in das Grundwasser emittiert. Die Eintragspfade und auch -quellen der Wirkstoffe aus der Landwirtschaft konnten sicher identifiziert werden. Bei den untersuchten Düngeproben handelte es sich um zwei Gärrestproben und ein Gülle-Gärrest-Gemisch. In drei der vier Proben wurde entweder SDM oder SDZ in z. T. hohen Konzentrationen nachgewiesen. Die Funde passen auch zu den Angaben der Landwirte zum Einsatz der Stoffe in ihren Betrieben. In den im Auftrag des NLWKN analysierten Bodenproben wurde SDM und der Metabolit 4-OH-SDZ in niedrigen Konzentrationen um 10 ng/g TS nachgewiesen, im darunter folgenden Sickerwasser bis 24 ng/l. Im Grundwasser wurde vor allem SDM, aber auch 4-

OH-SDZ bis zu 69 ng/l bzw. 64 ng/l nachgewiesen. Da es sich bei letzterem um das stabile Endprodukt der Transformation von SDZ in der Umwelt handelt (Förster et al. 2009) muss von einer dauerhaften Belastung des Grundwassers am Standort ausgegangen werden - solange der Eintrag über die Wirtschaftsdünger als Quelle anhält. Dies wird durch die Beprobung des Düngers im Frühjahr 2016 überprüft (HYDOR 2016).

Abbildung 75: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade / -quellen für SDZ und 4-OH-SDZ (*: NLWKN-Daten; TAM: Tier-, HAM: Humanarzneimittel; n. u.: nicht untersucht)

Standorte	landwirtschaftlich genutzter Schlag	Sulfadiazin (SDZ) und 4-OH-SDZ bzw. N-Ac-SDZ					
		nachgewiesen im häuslichen Abwasser 2015	Einsatz im Betrieb 2009-2014 oder Nachweis in Gülle/Gärrest 2015	nachgewiesen im Boden 2015*	nachgewiesen im Grundwasser von 2012 bis 2015	Eintragspfad der Antibiotika nachvollzogen?	vermutete Eintragsquelle der Antibiotika
Bösel	F1	ja	ja	ja	ja	ja	TAM, HAM
	F2/3		nein	ja			
	F55		nein	nein			
Lohe	F4 - F6	keine KKA	nicht bekannt	ja	ja	bedingt	TAM
Markhausen	F8/80	n.u.	ja	ja	ja	ja	TAM, HAM
	F9		ja	ja			
Carum	F10	nein	nein	n.u.	ja	ja	TAM, HAM
	F60*		ja	n.u.			
Kleinringer Wösten	F11	keine KKA	nein	nein	ja	ja	TAM
	F61*		ja	ja			
Wietmarschen	F12	keine KKA	ja	ja	nein	kein Fund	
Lowick	F13/16	keine KKA	nein	n.u.	ja	ja	TAM
	F14/15		nein	n.u.			
	F56		ja	n.u.			
Nordick	F17/18	ja	ja	n.u.	ja	ja	TAM, HAM
	F57		nein	n.u.			
Sutrum	F30	keine KKA	ja	n.u.	ja	ja	TAM
Hohenaspe	F37 - 46, 48, 49	n.u.	ja	n.u.	nein	kein Fund	
	F47		ja	n.u.			
	F51 - 53		nein	n.u.			
	F54		nein	n.u.			
Looft-Teichkate	F31	n.u.	nein	n.u.	nein	kein Fund	
	F32, 33, 36		nein	n.u.			
	F34		nein	n.u.			
	F35		nein	n.u.			

Der Untergrund der Schläge besteht aus nährstoff- und pufferarmen, gut belüfteten silikatischen Sanden. Der organische Anteil im Oberboden ist niedrig, so dass die TAM nicht sorbiert werden können. Der Flurabstand des Grundwassers liegt jedoch dauerhaft bei nur etwa zwei bis drei Meter unter Gelände, so dass in der geringmächtigen oxidierten Versickerungszone kein wesentlicher Abbau der aus dem Boden ausgewaschenen TAM-Wirkstoffe stattfindet. Im darunterliegenden Grundwasser in der gesättigten Zone schlagen die Redoxverhältnisse sprunghaft um, so dass dort SDM und 4-OH-SDZ im reduzierten Grundwasser stabil sind bzw. nur untergeordnet adsorbiert werden (Dorival-García et al. 2014).

Der in der Zone III des WSG Thülsfelde gelegene Standort eignet sich aufgrund der gewonnenen Daten, der Ausstattung - BDF des LBEG mit Saugsondenanlage, tiefengestaffelt verfilterte Messstellen - und nicht zuletzt aufgrund der freiwilligen Bereitschaft der Landwirte zur Kooperation für die zukünftige Überwachung der Belastung des Grundwassers mit TAM-Wirkstoffen in besonderer Weise.

In **Carum** (LK Vechta, NI) wurde sporadisch zu mehreren Zeitpunkten bei der Messstelle des NLWKN und bei einer TGWM SDM sowie SDZ im Grundwasser gefunden, jeweils nahe der BG, SMX wurde nicht nachgewiesen. SDM wurde im landwirtschaftlichen Betrieb in den letzten fünf Jahren nicht eingesetzt und auch nicht im Dünger nachgewiesen, so dass der Fund bisher nicht nachvollzogen werden kann. Auch bei SDZ gab es im bisher erst einmal beprobten Dünger keinen Fund. Allerdings wurde der Stoff im Betrieb nach Angaben des Landwirtes eingesetzt, so dass der Eintragspfad damit nachvollzogen werden konnte. In das Grundwasser emittierende KKA existieren am Standort aktuell nicht mehr, bis 2014 allerdings emittierte eine KKA in das Grundwasser. Diese wurde aktuell einmalig ohne Befund beprobt, aufgrund der Funde in anderen KKA und der hohen zeitlichen Varianz kann der Eintrag von HAM als Quelle für die Funde im Grundwasser hier

dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei der Bewertung sind jedoch die sehr niedrigen Konzentrationen und die nur sporadischen Nachweise zu berücksichtigen.

Abbildung 76: Standort- bzw. schlagbezogene Gegenüberstellung von Nachweisen in potentiellen Emissionsquellen und Funden im Boden bzw. im Grundwasser sowie Bewertung der Eintragspfade bzw. -quellen für SMX (*: NLWKN-Daten; TAM: Tier-, HAM: Humanarzneimittel; n. u.: nicht untersucht)

Bundesland	Standorte mit Untersuchungen der Schläge in den Zustromgebieten der GWM	landwirtschaftlich genutzter Schlag (anonymisiert nummeriert)	Sulfamethoxazol (SMX)					
			nachgewiesen im häuslichen Abwasser 2015	Einsatz im Betrieb 2009-2014 oder in Gülle/Gärrest 2015 nachgewiesen	nachgewiesen im Boden 2015*	nachgewiesen im Grundwasser von 2012 bis 2015	Eintragspfad der Antibiotika nachvollzogen?	vermutliche Eintragsquelle der Antibiotika
NI	Bösel	F1	ja	nein	nein	ja	ja	HAM
		F2/3		nein	nein			
		F55		nein	nein			
	Lohe	F4 - F6	keine KKA	nicht bekannt	nein	nein	kein Fund	
	Markhausen	F8/80	n.u.	nein	nein	nein	kein Fund	
		F9		nein	nein			
	Carum	F10	nein	nein	n.u.	nein	kein Fund	
F60*		nein		n.u.				
Kleinringer Wösten	F11	keine KKA	nein	nein	nein	kein Fund		
	F61*		nein	nein				
Wietmarschen	F12	keine KKA	nein	nein	nein	kein Fund		
NW	Lowick	F13/16	keine KKA	nein	n.u.	nein	kein Fund	
		F14/15		nein	n.u.			
		F56		nein	n.u.			
	Nordick	F17/18	nein	nein	n.u.	ja	bedingt	HAM
F57		nein		n.u.				
Sutrum	F30	keine KKA	nein	n.u.	nein	kein Fund		
SH	Hohenaspe	F37 - 46, 48, 49	n.u.	nein	n.u.	nein	kein Fund	
		F47		nein	n.u.			
		F51 - 53		nein	n.u.			
		F54		nein	n.u.			
	Looft-Teichkate	F31	n.u.	nein	n.u.	nein	kein Fund	
		F32, 33, 36		nein	n.u.			
		F34		nein	n.u.			
	F35		nein	n.u.				

In **Kleinringer Wösten** (LK Grafschaft Bentheim, NI) wird SDM im oberflächennahen Grundwasser an der Messstelle des NLWKN und an einer TGWM seit Jahren dauerhaft in Konzentrationen zwischen 10 ng/l und 20 ng/l nachgewiesen, im November 2015 wurde es erstmals auch im tieferen Grundwasser in 40 Meter Tiefe nachgewiesen (HYDOR 2016). SDZ wurde bisher nur sporadisch unterhalb der BG, SMX bisher nicht nachgewiesen. Durch die Recherchen und Beprobungen der weiteren Umweltmedien konnten die Funde im Grundwasser aufgeklärt werden: beide TAM-Wirkstoffe wurden in den Böden der landwirtschaftlich genutzten Schläge in z. T. sehr hohen

Konzentrationen nachgewiesen (HYDOR 2016). Auch im Betrieb wurde es in den letzten fünf Jahren eingesetzt. Noch nicht abschließend geklärt ist am Standort der Einfluss einer offenen Güllelagune im direkten Anstrom zur Messstelle des NLWKN als mögliche Punktquelle. Hier müssen die weiteren Beprobungen im Frühjahr 2016 im Auftrag des NLWKN Aufschluss geben.

In **Wietmarschen-Lohne** (LK Grafschaft Bentheim, NI) wird SDM im Grundwasser in der Messstelle des NLWKN seit 2012 dauerhaft in Konzentrationen um 10 ng/l nachgewiesen. Im landwirtschaftlichen Betrieb wurde der Wirkstoff in der Tiermedizin eingesetzt, im Dünger wurde er

ebenfalls klar nachgewiesen, so dass der Eintragspfad nachvollzogen werden konnte. Im Boden wurde er jedoch bisher - anlässlich der einmaligen Probenahme im Herbst 2015 (HYDOR 2016) - nicht gefunden. Zusätzlich wurde SDZ im Dünger und im Boden nachgewiesen, hier gab es aber bisher im Grundwasser keinen Fund, so dass dazu am Standort weiter Aufklärungsbedarf besteht. Möglich ist, dass der Nachweis im Dünger aufgrund eines nur einmaligen Einsatzes des Stoffes im Betrieb entstanden ist, das muss durch die weiteren Beprobungen im Frühjahr 2016 aufgeklärt werden.

In **Lowick** (LK Borken, NRW) konnten die - konstant niedrigen - Funde unterhalb von 10 ng/l bei SDM im Grundwasser nicht nachvollzogen werden, da dieser Wirkstoff nicht in den Betrieben eingesetzt und auch nicht in den Düngerproben gefunden wurde. Die Funde von SDZ im Grundwasser sind geringfügig höher und hier enthielt auch ein beprobter Gärrest diesen Wirkstoff. Da die Auswertung der Fragebögen des Landwirts zudem ergab, dass dieser Gärrest auf dem Schlag ausgebracht wurde, kann der Eintragspfad hier als aufgeklärt bewertet werden. SMX wurde dauerhaft nicht im Grundwasser nachgewiesen. Der Standort liegt in der Schutzzone III des WW Liedern der BEW, so dass die Überwachung des Grundwassers weiter fortgeführt werden sollte.

In **Nordick** (LK Borken, NRW) wurden alle drei Wirkstoffe bisher im Grundwasser nachgewiesen. SDZ zwar nur an zwei TGWM in niedrigen Konzentrationen, der Metabolit 4-OH-SDZ jedoch einmalig im Juli 2015 in einer Konzentration von 90 ng/l enthalten. Dies ist die höchste gemessene Konzentration dieses Transformationsproduktes in allen Proben des Projektes. Zusätzlich ist das Grundwasser hier aufgrund wiederholter Nachweise geeigneter Tracer (CMZ, Bor) deutlich abwasserbeeinflusst. Leider erklärte sich nur einer der sechs im Zustromgebiet wirtschaftenden Landwirte zur Mitarbeit bereit. Zusätzlich konnten jedoch Proben aus zwei Güllelagerstätten in unmittelbarer Nähe zur Messstelle sowie das Abwasser der KKA des Hofes analysiert werden. Die Funde von SDM konnten nicht nachvollzogen werden, die Konzentrationen im Grundwasser sind jedoch mit maximal 4 ng/l sehr niedrig. SDZ wurde sowohl im Abwasser als auch im Wirtschaftsdünger gefunden. Hier konnten die Ursachen der Belastung gefunden, wenn auch nicht eindeutig identifiziert werden. Beim SMX gab es im Abwasser der KKA trotz wiederholter Beprobungen keinen Fund, so dass die langjährig dauerhafte, hohe Belastung des Grundwassers mit Werten über 100 ng/l nur bedingt über die Funde und nahezu zeitlich parallele Entwicklung des typischen Abwasserindikators Bor mit SMX im Grundwasser nachvollzogen werden konnten. Der Eintrag resultierte vermutlich in der Vergangenheit über das Abwasser, aktuell gehen die Konzentrationen zurück, der Standort sollte jedoch weiter in der Überwachung durch das LANUV verbleiben.

In **Sutrum** (LK Borken, NRW) wurden SMX sowie SDM bisher nicht und SDZ nur einmalig mit 4 ng/l 2012 im Grundwasser des karbonatischen Kluftgesteines nachgewiesen. Der im direkten Zustrom zur Messstelle des LANUV wirtschaftende Landwirt war leider nicht zur Mitarbeit bereit. Im Betrieb des weiter entfernt im Zustromgebiet liegenden Landwirtes wurde SDZ nach seinen Angaben nicht eingesetzt, allerdings wurde der Stoff - zusammen mit SDM - in einem Gemisch aus Gülle und Gärresten in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Der singuläre Fund von SDZ im Grundwasser konnte also nachvollzogen werden. Der Wirkstoff wird jedoch seit mehr als drei Jahren nicht mehr nachgewiesen, so dass es sich also nicht um eine aktuelle Belastung handelt.

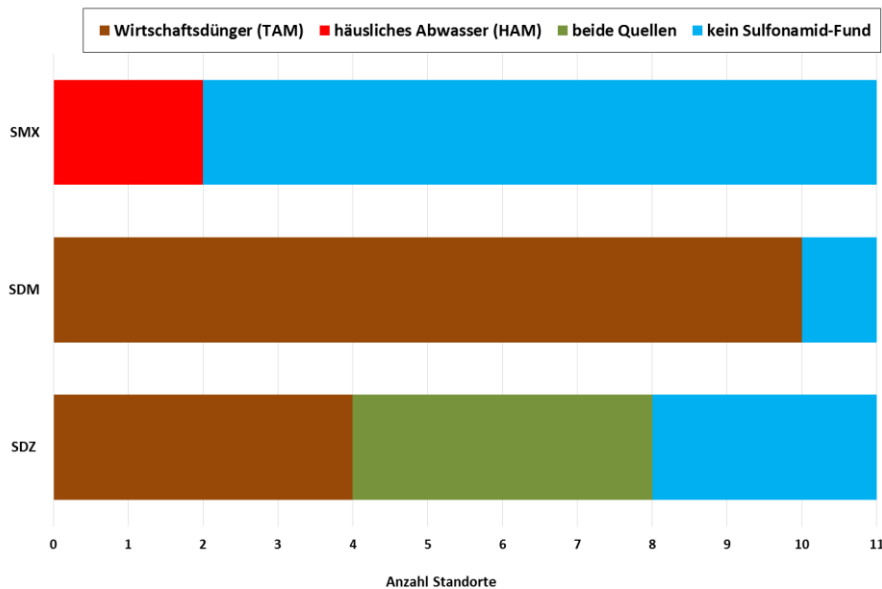
In **Hohenaspe-Rolloh** (LK Steinburg, SH) wurde SDM in niedrigen Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle des LLUR seit Juni 2013 durchgängig gefunden. In den landwirtschaftlichen Betrieben wurde es jedoch nicht eingesetzt und auch in den zahlreich beprobten Wirtschaftsdüngern nicht nachgewiesen, so dass die Funde nicht nachvollzogen werden konnten. SDZ hingegen wurde in den Betrieben über viele Jahre eingesetzt und auch in einer Gülleprobe im Februar 2015 einmalig gefunden. SDZ und SMX wurden jedoch bisher beide nicht im Grundwasser gefunden. Zum Standort besteht somit weiter Aufklärungsbedarf hinsichtlich der SDM-Funde, dem das LLUR nachkommen sollte.

In **Looft** (LK Steinburg, SH) besteht zu SDM der gleiche Aufklärungsbedarf für das LLUR wie in Hohenaspe, da SDM auch in sehr niedrigen Konzentrationen - im Grundwasser gefunden wurde. Der Stoff wurde jedoch nicht in den Betrieben eingesetzt und auch nicht im Wirtschaftsdünger gefunden. Bei SDZ und bei SMX gab es keine Funde und somit keinen Aufklärungsbedarf.

8.5 Stoffbezogene Aufklärung der Eintragspfade und -quellen

Abbildung 77 gibt zunächst für die drei Wirkstoffe der Sulfonamide einen Überblick zur Identifizierung der wahrscheinlichen Quellen des Eintrages über die Wirtschaftsdünger oder das Abwasser an den elf Standorten. Bei SMX und bei SDM konnte jeweils eindeutig identifiziert

Abbildung 77: Standort- und wirkstoffbezogene Identifizierung der Quellen des Eintrages der Sulfonamide



werden, welcher Eintragsquelle die Wirkstoffe entstammen. SMX wurde nur im Abwasser und nie im Wirtschaftsdünger nachgewiesen, obwohl der Stoff auch in der Tiermedizin (z. B. bei Geflügel) eingesetzt wird. Auch die Landwirte setzten den Wirkstoff in den vergangenen fünf Jahren nicht im Betrieb ein. Daher kann die Herkunft über die diffuse Verbringung

des Düngers auf die Schläge in den Zustromgebieten der Messstellen ausgeschlossen werden. Bei SDM verhält es sich genau umgekehrt, da dieser Stoff seit 2003 nicht mehr in der Humanmedizin verabreicht wird und daher ein Vorkommen im Grundwasser nach einem (theoretischen) Eintrag über das Abwasser einer KKA unwahrscheinlich ist. SDM wurde zudem auch nicht in KKA gefunden. Bei SDZ dagegen ist bei vier der acht betroffenen Standorte eine eindeutige Identifizierung der Quellen des Eintrages nicht möglich, da der Wirkstoff sowohl in der Tier- als auch in der Humanmedizin eingesetzt wird. Bei zwei dieser drei Standorte wurde er auch im Abwasser von KKA nachgewiesen (Nordick und Bösel), beim dritten in Markhausen kann zumindest der theoretische Eintrag über das Abwasser nicht ausgeschlossen werden, da eine KKA am Standort bisher nicht beprobt werden konnte. In allen drei Fällen wird aber aufgrund des deutlich höheren Verbrauchs von SDZ in der Tiermedizin im Vergleich zur Humanmedizin von einem primären Eintrag über die Wirtschaftsdünger an den Standorten ausgegangen, in denen der Wirkstoff auch jeweils eingesetzt bzw. nachgewiesen wurde.

Bei der näheren Betrachtung der Eintragspfade ergibt sich hingegen ein etwas abweichendes Bild. Die Abbildung 78 bis Abbildung 78 dokumentieren pro Wirkstoff jeweils die Anteile der standortweise nachvollzogenen Eintragspfade über die Umweltkompartimente (s. jeweils vorletzte Rubrik in Abbildung 74 bis Abbildung 76). Bei SMX konnte der Eintragspfad in Bösel eindeutig über die Funde im Abwasser der KKA und in Nordick bedingt über Analogieschlüsse zum parallelen Auftreten typischer Abwasserindikatoren im Grundwasser in den vergangenen Jahren nachvollzogen werden. Bei der weit überwiegenden Anzahl der Standorte wurde SMX im Grundwasser nicht nachgewiesen. Bei diesem Wirkstoff kann also von punktbezogenen Stoffquellen

Abbildung 78: Aufgeklärte Eintragspfade für SMX

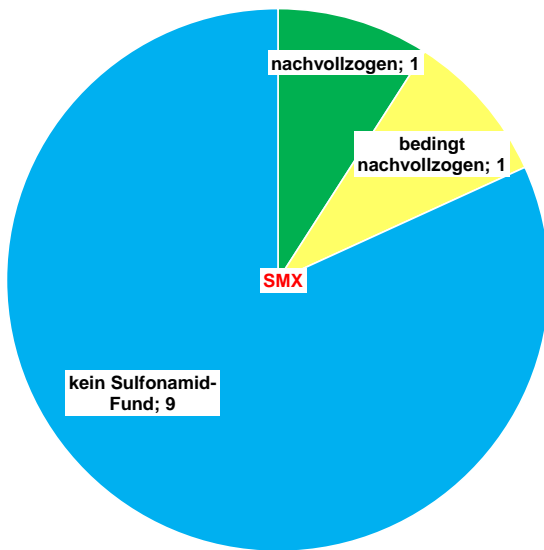


Abbildung 79: Aufgeklärte Eintragspfade für SDM

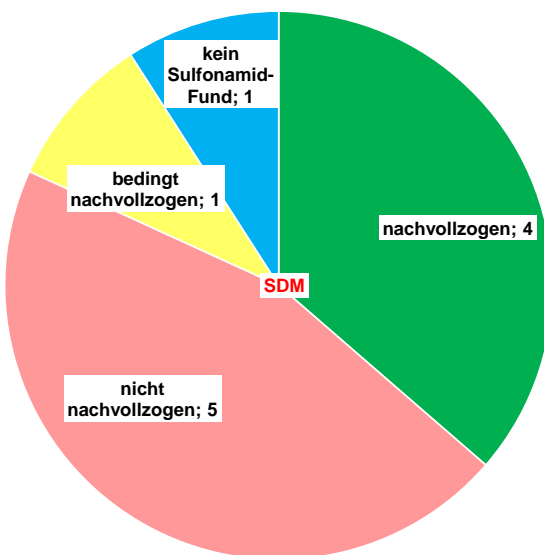
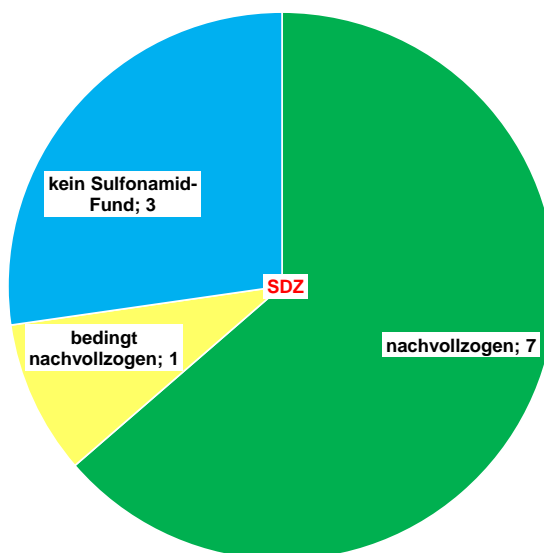


Abbildung 80: Aufgeklärte Eintragspfade für SDZ



über das häusliche Abwasser von KKA ausgegangen werden. Diesen Anlagen kommt vermutlich aufgrund der nachgewiesenen, sehr hohen Konzentrationen und der Anzahl und Verbreitung der Anlagen im ländlichen Raum eine große Bedeutung für die Belastung des Grundwassers mit Antibiotika zu, welche bisher nicht ausreichend untersucht ist. Hier besteht eindeutiger Recherche- und Aufklärungsbedarf bei den örtlichen Wasserbehörden, um das Grundwasser in den betroffenen Gebieten zu schützen.

Bei SDM konnte nur bei vier der zehn Standorte mit Funden des Wirkstoffs im Grundwasser nachvollzogen werden, über welchen Pfad der Stoff in das Grundwasser gelangt ist. Zusammen mit dem vermuteten Eintrag aufgrund des Nachweises des Stoffes im Boden in Lohe liegt der Anteil also bei der Hälfte der Standorte (fünf von zehn). Bei der Bewertung dieses relativ niedrigen Anteils muss berücksichtigt werden, dass es sich zumeist um sehr niedrige SDM-Konzentrationen im Grundwasser handelt. Hinzu kommt, dass an einigen Standorten (z. B. in Nordick) nicht alle Landwirte zur Lieferung von Gülleproben bereit waren und dass die Befragung der Landwirte aufgrund der nicht länger vorgeschriebenen Aufbewahrungspflicht der Bestandsbücher zu den Arzneimittel-Anwendungs- und Abgabebelegen von fünf Jahren nicht weiter rückwirkend möglich war. Hat der Eintrag über die an die Tiere verabreichte Medizin also schon vorher stattgefunden, konnte er nicht mehr erfasst werden. Detaillierte Daten zur Persistenz von SDM im Grundwasser sind in der Literatur nur ungenügend vorhanden, bekannt ist aber (Heberer et al. 2008), dass der Stoff unter anoxischen Bedingungen stabil ist. Aufgrund des reduzierten Milieus im Grundwasser der Lockergesteine kann daher gesichert davon ausgegangen werden, dass der Stoff langlebig stabil in der gesättigten Zone existiert.

Bei SDZ ist die Aufklärungsquote deutlich höher, da nahezu bei jedem der betroffenen acht Standorte der Eintragspfad mit den erhobenen Daten nachvollzogen werden konnte. Bemerkenswert sind aufgrund des sehr geringen Verbrauchs von SDZ in der Humanmedizin - die Funde im häuslichen Abwasser von zwei KKA in Nordick und Bösel. Dort wurde der Stoff jeweils auch in der Tiermedizin eingesetzt, so dass die Funde nicht eindeutig einer Eintragsquelle zugeordnet werden können. Das trifft auch per Analogieschluss auf Markhausen zu, bei der die KKA im Zufluss zur Messstelle nicht beprobt wurde.

9 Resumé und Ausblick

Nach dem abschließenden Kenntnisstand im Projekt, nach Durchführung der Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe im Zeitraum von Oktober 2014 bis November 2015 und im Ergebnis des Abschlussgespräches am 21.04.2016 mit Experten aus der Umweltverwaltung sowie aus der Land- und Wasserwirtschaft wird folgendes Resumé gezogen:

9.1 Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf

Folgende Schlussfolgerungen ergeben sich auf Basis der Daten der beiden Forschungsprojekte zum Vorkommen und der Fundaufklärung von Antibiotika im Grundwasser:

1. Die Kooperation mit den Landwirten und deren Interessensvertretungen kann aufgrund der positiven Erfahrungen als sehr erfolgversprechend gewertet werden. Dieser Ansatz - der auch in anderen Bereichen des praktizierenden Umweltschutzes bereits realisiert wird, z. B. bei den Kooperationen in Wasserschutzgebieten - sollte bei zukünftigen Projekten zur Ursachenforschung bzw. Fundaufklärung fortgeführt werden.
2. Das lokale Kontaminationspotential zum Eintrag von Antibiotika über häusliche Kleinkläranlagen (KKA) in das oberflächennahe Grundwasser konnte durch die Untersuchungen im Projekt nachgewiesen werden. Die KKA wirken als lokale Punktquellen, weitere Details zum Eintrag und zur Transformation der Stoffe sind jedoch nicht bekannt. Aufgrund der Verbreitung der KKA in ländlichen Regionen, des Anschlussgrades von etwa 3 % der Bevölkerung an KKA (UBA 2010), der oft in Einzelgehöften verstreut lebenden Menschen und des nicht vorhandenen Rückhaltevermögens der KKA für organische Spurenstoffe, wird hier Forschungsbedarf zu den stofflichen Auswirkungen der Verrieselung des Abwassers in das Grundwasser oder in oberirdische Gewässer sowie zur Anpassung an den Stand der Technik gesehen.
3. Notwendig sind umweltkompartimentübergreifende Bewertungen der kompletten Abfolge des Weges der Antibiotika vom Einsatz im Betrieb bis zum Fund im Grundwasser. Wichtig ist die belebte Bodenzone, da dort die entscheidenden Akkumulations- und Abbauprozesse der antibiotischen Wirkstoffe stattfinden. Vorbild für eine solche Systembetrachtung könnten die niedersächsischen BDF sein, da hier günstige Voraussetzungen aufgrund der gründlichen Standortaufnahme und des Vorhandenseins langjähriger Datenreihen zum Boden und zum Sickerwasser bestehen. An einem dieser Standorte in einer viehstarken Region traten erhöhte Sulfoamid-Konzentrationen in allen Kompartimenten auf, die beobachtet werden sollten.
4. Wie vom BMEL (2015) gefordert, ist die Kontrolle des Grundwassers in Deutschland auf Antibiotika angesichts der Messergebnisse unverzichtbar. In den Regionen mit hoher Viehbesatzdichte sollte eine länderübergreifende Abstimmung und Harmonisierung (z. B. innerhalb der LAWA in Abstimmung mit dem UBA) zu den Kriterien der Messstellen- und Parameterauswahl stattfinden, um die Interpretation der Daten vergleichend zu ermöglichen.
5. An Standorten mit Funden von Antibiotika sollte eine lokale Fundaufklärung stattfinden, um im Sinne des vorsorgenden Grundwasserschutzes die Quellen des Eintrages identifizieren, analysieren und sie zukünftig - auf freiwilligem Weg in Kooperation mit den Verursachern aus der Tier- und/oder Humanmedizin - minimieren zu können. Die bisherigen Ansätze dazu, z. B. in NI durch den NLWKN, sollten bei weiteren Funden fortgeführt werden.
6. An vulnerablen Risikostandorten sollte bei Beantragung einer neuen Großtieranlage das Monitoring der Belastung der Umweltmedien als Auflage in die Genehmigung integriert werden.
7. Ein Grenz- bzw. Schwellenwert für Arzneimittel (HAM und TAM) im Grundwasser wird aus Vorsorgegründen für sinnvoll erachtet. Dieser sollte sich am Schwellenwert für Pflanzenschutzmittel und Biozide orientieren und bei 0,1 µg/l liegen. Das böte eine klare Rechtsgrundlage für den Schutz des Grundwassers (Zulassung / Maßnahmen). Unterhalb des Schwellenwertes würde das Immissionsschutzrechtliche Minimierungsgebot (Vorsorgeprinzip) gelten, was bedeutet, dass ein Monitoring zur Beobachtung der weiteren Entwicklung der Belastung in der

Umwelt eingerichtet sowie längerfristig wirkende Strategien zur Minderung der Belastung entwickelt werden müssten.

9.2 Offene Fragen

Viele der in Kap. 3 aufgeführten offenen Fragen aus dem Vorgängerprojekt konnten mit den aktuellen Untersuchungen hinreichend geklärt werden. Das betrifft z. B. die Bedeutung der Abwässer aus KKA oder den Einfluss der Grundwassermessstellen selber. Auch zum Einsatz der Stoffe in den Betrieben und zur Belastung des Wirtschaftsdüngers gab es Erkenntnisfortschritte. Noch nicht abschließend geklärt sind - neben den in Kap. 3 aufgeführten allgemeinen Defiziten, wie z. B. zur Erfassung der Abgabemengen oder der Belastung des Trinkwassers - folgende Fragen:

1. An einigen Standorten konnte bisher kein hinreichender Zusammenhang zwischen den recherchierten Informationen zum Einsatz der Antibiotika in den landwirtschaftlichen Betrieben, den Analysen der Gülle und den Funden im Grundwasser hergestellt werden. Die Gründe dafür sind im Detail nicht bekannt. Ob das Grundwasser in den viehstarken Regionen mit Antibiotika in sehr niedrigen Konzentrationen (wenige ng/l) diffus belastet ist, ist bisher nicht ausreichend belegt. Der methodische Ansatz der Fundaufklärung im Projekt sollte an diesen Standorten weiter verfeinert werden, z. B. durch Ausweitung der untersuchten Schläge im Zustrom auf einen längeren Zeitraum bei hohen Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers.
2. Chemische Analysen von Wirtschaftsdüngern (Güllen und/oder Gärreste bzw. Festmiste) auf Antibiotika-Wirkstoffe sind bisher zu selten vorhanden, um bestehende Unsicherheiten hinsichtlich des Verhaltens der Dünger in der Umwelt nach der Ausbringung zu beseitigen. Dieses in der Literatur dokumentierte Defizit konnte nicht ausreichend beseitigt werden und sollte durch ein breit angelegtes Monitoring der Dünger ergänzt werden. Auch zum zeitlichen Abbau der Wirkstoffe bei der Lagerung der Dünger in Behältern ist die Datenbasis unzureichend.
3. Zur Belastung des Bodens mit Sulfonamiden gibt es bisher relativ wenige Daten, da in vielen Studien bisher auf Tetracycline untersucht wurde. Vor allem im Hinblick auf die Vermeidung der Bildung oder Akkumulation von Stoff-Depots durch die wiederholte Begüllung, die in NRW von Hembrock-Heger et al. (2011) vermutet wird, sollten auch bei den Sulfonamiden frachtbezogene Ermittlungen und Abschätzungen des Durchbruchpotentials in die Boden- und ungesättigte Zone sowie das oberflächennahe Grundwasser durchgeführt werden.
4. Auch zum Auftreten von Antibiotika-Wirkstoffen im Sickerwasser der ungesättigten (Drän-) Zone gibt es bisher nur sehr wenige Daten; an vulnerablen Standorten mit sandigem Aufbau der Versickerungszone in viehstarken Regionen sollte dazu - ggf. in räumlicher Verbindung mit Bodendauerbeobachtungsflächen - ein Monitoring über die Gewinnung von Dränwasser aus Saugsonden in unterschiedlichen Tiefen eingerichtet werden.
5. Im oberflächennahen Grundwasser wurden große räumliche Unterschiede der Antibiotika-Konzentrationen im lokalen Maßstab festgestellt. Bei Messstellen in wenigen Deka- bis Hunderten Meter Entfernung gibt es große Differenzen in den angetroffenen Konzentrationen bzw. Funden. Zeitlich hingegen sind die Konzentrationen relativ konstant. Die Ursachen der festgestellten Differenzen sind bisher nicht hinreichend bekannt und sollten an geeigneten Standorten mit bereits vorhandenen Daten näher untersucht werden, um das Prozessverständnis zum Verhalten der Stoffe im Untergrund zu erhöhen.
6. Zusätzlich wurden an einigen Standorten Transformationsprodukte bzw. Metaboliten im Grundwasser nachgewiesen, ohne dass die Originalsubstanz detektiert werden konnte. Der zugrundeliegende Mechanismus in den verschiedenen Untergrundmedien und die entscheidenden Steuerungsfaktoren dafür sind noch nicht hinreichend bekannt.

10 Literaturverzeichnis

- Balzer, F. & S. Hannappel (2014): Antibiotika im Grundwasser.- In: Unterricht Pflege, 19. Jg., Heft 4/2014, S. 16-21, Prodos-Verlag, Brake.
- Balzer, F. & D. Schulz (2015): Umweltbelastende Stoffeinträge aus der Landwirtschaft; Möglichkeiten und Maßnahmen zu ihrer Minderung in der konventionellen Landwirtschaft und im ökologischen Landbau.- Hrsg.: Umweltbundesamt, Fachgebiet I 3.6 Landwirtschaft.
- Balzer, F., Wolter, R., Penning, M., Bergmann, S., Karfusehr, C. & S. Hannappel (2015a): Antibiotika-Rückstände im oberflächennahen Grundwasser in Nordwestdeutschland - aktueller Stand der Kenntnisse und mögliche Eintragsquellen.- KW, Heft 7/15, Hennef.
- Balzer, F., Zühlke, S. & S. Hannappel (2015b): Antibiotics In Groundwater Under Locations With High Livestock Density In Germany.- DIPCON Berlin (accepted).
- Baresel, C., Cousins, A.P., Hörsing, M., Ek, M., Ejhed, H., Allard, A.-S., Magnér, J., Westling, K., Wahlberg, C., Fortkamp, U. & S. Söhr (2015): Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants - Review on concentrations, quantification, behaviour and removal options.- Swedish Environmental Research Institute, Report Number B 2226, April 2015.
- Baumgarten, B. (2013): Entfernung von SMX in der Bodenpassage.- Schriftenreihe des Institut für Technischen Umweltschutz, Bd. 20, Berlin
- Bäurle, H. & Tamásy, C. (2012): Regionale Konzentrationen der Nutztierhaltung in Deutschland. Mitteilungen, Heft 79, Institut für Strukturforchung und Planung in agrarischen Intensivgebieten (ISPA), Universität Vechta.
- BMEL (2015): Wege zu einer gesellschaftlich akzeptierten Nutztierhaltung.- Wissenschaftlicher Beirat Agrarpolitik beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Berlin.
- Bialk-Bielinska, A., Maszkowska, J., Wojciech, M., Bielawska, A., Kołodziejka, M., Palavinskas, R., Stepnowski, P. & J. Kumirska (2012): Sulfadimethoxine and sulfaguanidine: Their sorption potential on natural soils.- Chemosphere 86, 1059-1065.
- BVL (2014): Bericht über die Entwicklung des Antibiotikaverbrauchs und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland.- Hrsg.: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit und Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie e.V. & Infektiologie Freiburg, Medizinische Universitätsklinik, April 2014.
- BMUB & UBA (2014): Wenn Arzneimittel im Boden versinken.- In: Umwelt 5/2014, Wasser-Abfall, Boden, Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit und Bau & Umweltbundesamt, S. 36-38, Berlin & Dessau-Roßlau.
- Buerge, I.J., H.R. Buser, M. Kahle, M.D. Muller & T. Poiger (2009): Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater, Environmental Science & Technology, 43, 4381-4385.
- Clara, M., O. Gans, F. Humer, S. Weiß & I. Zieritz (2010): Antibiotika im Grundwasser, Sondermessprogramm im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung.- Hrsg.: Umweltbundesamt Österreich REP-0258, Wien.
- DBU (2015): Arzneimittelrückstände in der Umwelt: vom Erkennen zum vorsorgenden Handeln.- Fachinformation der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Nr. 1, April 2015.
- Denzig, D. (2006): Entwicklung und Anwendung eines hydrogeochemischen Stoffflussmodells zur Beschreibung konzentrationsbestimmender Prozesse im Rohwasser der Wassergewinnung

- Liedern der Bocholter Energie- und Wasserversorgung GmbH, Masterarbeit an der Bauhaus Universität Weimar, Bocholt (unveröff.).
- DIN 19732 (1997): Bestimmung des standörtlichen Verlagerungspotentials von nichtsorbierbaren Stoffen.- Normenausschuss Wasserwesen im Dt. Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin.
- Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Navalón, A., González-López, J., Hontoria, E., Vílchez, J.L. (2013): Re-moval and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions. *Journal of environmental management* 120, 75-83.
- DWA (2015): Stickstoffumsatz im Grundwasser. Hrsg.: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., DWA-Themenband, Hennef (im Druck).
- EG (2006): Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung.- 2006/118/EG, (ABl. L 372 vom 27.12.2006, S. 19, L 53 vom 22.2.2007, S. 30, L 139 vom 31.5.2007, S. 39.
- Federolf, C., Kühling, G. & A. Keyser (2012): Regionalbericht für das Hase-Zuströmgebiet.- Grundwasser, Band 12, Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, 121 S., Norden/Cloppenburg.
- Focke, H. (2010): Die Natur schlägt zurück - Antibiotikamissbrauch In der intensiven Nutztierhaltung und Auswirkungen auf Mensch, Tier und Umwelt, Pro Business-Verlag, Berlin.
- Förster, M., Laabs V., Lamshöft M., Pütz, T. & W. Amelung (2008): Analysis of aged sulfadiazine residues in soils using microwave extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry.- *Anal Bioanal Chem* (2008) 391:1029-1038.
- Förster, M., Laabs V., Lamshöft M., Groeneweg J., Zühlke J.S., Spiteller M., Krauss M., Kaupen-johann M. & W. Amelung (2009): Sequestration of manure-applied SDZe in soils.- *Environmental Science and Technology* 43, 1824-1830.
- Gans, O. & H. Stadlbauer (2009): Lysimeterstudie - Verhalten von Antibiotikawirkstoffen im Sickerwasser und Boden.- Dokumentation zum Thema Gewässerschutz, Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 17C, Graz.
- Germershausen, L. (2015): Ergebnisse der niedersächsischen Sonderuntersuchungen zu Tierarzneimitteln im Grundwasser.- Vortrag 20. Grundwasser-Workshop NLWKN Cloppenburg, Oktober 2015, NLWKN, Hannover-Hildesheim (unveröff.)
- Graefe, K.H., Lutz, W.K. & H. Bönisch (2011): Duale Reihe - Pharmakologie und Toxikologie, Thieme Verlag, 856 Seiten, Stuttgart.
- GrwV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers, Grundwasserverordnung - GrwV, Ausfertigungsdatum: 09.11.2010, BGBl. I S. 1513.
- Gullberg, E., Sha Cao, O. G. Berg, C. Ilbäck, L. Sandegren, D. Hughes & D. I. Andersson (2011): Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations.- *PLoS Pathog* 7(7): e1002158. doi:10.1371/journal.ppat.1002158
- Hammesfahr, U., Bierl, R. and Thiele-Bruhn, S. (2011): Combined effects of the antibiotic sulfadiazine and liquid manure on the soil microbial-community structure and functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 174: 614-623
- Hamscher, G. (2003): Entwicklung und Einsatz neuer rückstandsanalytischer Nachweisverfahren für Antibiotika und Antiparasitika in Umwelt- und Lebensmittelproben.- Habilitationsschrift zur Erlangung der Venia legendi für das Fachgebiet Lebensmitteltoxikologie an der Tierärztlichen Hochschule Hannover.

- Hamscher, G., H. T. Pawelzick, H. Höper & H. Nau (2005): Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. - *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 24, No. 4, pp. 861-868.
- Hamscher, G., S. Mohring, H. Höper, J. Stahl, M. Kietzmann, A. Haiß & K. Kümmerer (2013): Identifizierung und Charakterisierung von umweltfreundlichen Tierarzneimitteln am Beispiel der Sulfonamide. - FKZ: 26852-31, Abschlussbericht im Auftrag der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Gießen, Hannover, Lüneburg, Garbsen.
- Hannappel, S. & Braun, P. (2010): Planung und Durchführung eines Grundwasser-Monitorings mit Direct-Push in Nordostbrandenburg. - *Grundwasser*, Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Springer Verlag, Band 15, Heft 2.
- Hannappel, S., Groeneweg, J. & S. Zühlke (2014a): Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte. - *Texte 27/2014*, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 3711 23 225, UBA-FB 001897, ISSN 1862-4804, Dessau-Roßlau, März 2014.
- Hannappel, S., Balzer, F., Groeneweg, J., Zühlke, S. & D. Schulz (2014b): Vorkommen von Tierarzneimitteln im oberflächennahen Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte in Deutschland. - *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 58 (4), S. 208-220; Koblenz.
- Hannappel, S., Schöttler, M. & G. Lemke (2014c): Methoden zur Fundstellenaufklärung diffuser Nährstoffeinträge in das Grundwasser - Möglichkeiten und Grenzen. - *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft*, Heft 8/14 (7), Hennef.
- Harms, K. S. (2006): Untersuchungen zum Nachweis und Vorkommen von Antibiotika und deren Metaboliten in Schweine-Gülle, Lehrstuhl für Tierhygiene, Department für Tierwissenschaften, Dissertation Technische Universität München.
- Heberer, T., Massmann, G., Fanck, B., Taute, T., Dünnbier, U. (2008): Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. - *Chemosphere* 73, 451- 460.
- Hein, A. (2011): Verbleib und Verhalten von Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika bei der künstlichen Grundwasseranreicherung mit behandeltem Kommunalabwasser. - *Schriftenreihe des Institut für Technischen Umweltschutz*, Bd. 16, Berlin.
- Hembrock-Heger, A., M. Nießner & R. Reupert (2011): Tierarzneimittel in landwirtschaftlich genutzten Böden und oberflächennahem Grundwasser in NRW. *Bodenschutz* 4, 2011, S. 100-104.
- Hölting, B. & W. G. Coldewey (2009): *Hydrogeologie*. - 7. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Höper, H. (2011): Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser in NI. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Statusseminar Arzneistoffe in der Umwelt, 07./08.08.2011, Dresden (unveröff.).
- Höper, H. (2016): Langzeituntersuchungen zum Vorkommen von Tierarzneimitteln in Boden und Sickerwasser, Ergebnisse der niedersächsischen Bodendauerbeobachtung. - *Expertengespräch Tierarzneimittel in der Umwelt (FKZ 3715 63 4301)*, 09./10.03.2016, Berlin.
- Humer, F.; Weiß, S.; Reinicke, S.; Clara, M.; Grath, J. & Windhofer, G. (2012): Indikatorentest Verunreinigungen von Grund- und Oberflächengewässern durch kommunales Abwasser. *PAN-GEO Austria 2012*, Abstracts, Salzburg.
- HYDOR (2016): Ergänzende Untersuchungen zum UBA-Projekt: „Ursachen der Funde von Tierarzneimitteln im Grundwasser (FKZ 3714 23 210)“ - *Ingenieurleistungen und Probenahme 2015 - 2016*. - 2. Zwischenbericht HYDOR Consult GmbH an den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, BS Cloppenburg, März 2016, Berlin (unveröff.).

- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W. & K. Smalla (2014): Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. - Trends in Microbiology, 1-10.
- Jekel, M. & W. Dott (2013): Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“. - BMBF-Fördermaßnahme „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ RiSKWa im Auftrag des BMBF.
- Ji, K, Kim, S, Han, S, Seo, J, Lee, S, Park, Y, Choi, K, Kho, YL, Kim, PG & J. Park (2012): Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe? Ecotoxicology. Oct 2012, 21(7):2031-50.
- Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X. & J-M. Chovelon (2013): Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics, Science of The Total Environment, Volume 472, 15 February 2014, Pages 800-808.
- Kemper, N., Färber, H., Skutlarek, D. & J. Krieter (2008): Analysis of antibiotic residues in liquid manure and leachate of dairy farms in Northern Germany. -Agricultural water management 95 (2008) 1288 - 1292.
- Kim, K. R., Owens, G., Kwon, S. I., So, K. H., Lee, D. B., & Ok, Y. S. (2011). Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. Water, Air, & Soil Pollution, 214(1-4), 163-174. et al. (2011): Occurrence and Environmental Fate of Veterinary Antibiotics in the Terrestrial Environment. - Water, Air, & Soil Pollution, January 2011, Volume 214, Issue 1, pp 163-174
- Klinger, J. (2007): Beschreibung der Wasser- und Stoffflüsse in einem urbanen Raum unter besonderer Berücksichtigung von Kanalleckagen. - Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Karlsruhe vorgelegte Dissertation, Karlsruhe (unveröff.).
- Kreuzig, R., Schröder, U., Hartung, S., Widyasari, A. & B. Wolters (2014): Antibiotika in Schweine-Gülle: Entwicklung von Strategien für Güllebehandlungsverfahren zur gleichzeitigen Verminderung der Güllebelastung mit Antibiotika und Antibiotika-Resistenzgenen, Abschlussbericht. - TU Braunschweig, BLE-FV 2810HS032, 514-06.01-2810HS032, Braunschweig.
- Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F. & S. Hannappel (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. - FZ Jülich, Reihe Umwelt, Bd. 47, Jülich.
- Kwon, JW. (2011): Mobility of veterinary drugs in soil with application of manure compost. Bull. Environ. Contam. Toxicoll;87(1):40-4. doi: 10.1007/s00128-011-0297-9. Epub.
- Lamshöft, M., Sukul, P., Zühlke, S. & Spiteller, M. (2007): Metabolism of ¹⁴C--labelled and non labelled Sulfadiazine after administration to pigs. - Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388, 1733-1745.
- Lamshöft, M., Sukul, P., Zühlke, S. & M. Spiteller (2010a): Behaviour of ¹⁴C-sulfadiazine and ¹⁴C-difloxacin during manure storage. - Science of the Total Environment 408, 1563-1568.
- Lamshöft, M., Zühlke, S., Sukul, P., Kusari, S. & M. Spiteller (2010b): Antibiotikarückstände in Gülle und Böden. - Mitt Umweltchem Ökotox, 2, 41-44.
- LANUV (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt - Literaturstudie. - LANUV-Fachbericht 2, Hrsg.: LANUV NRW, Recklinghausen.
- LANUV (2014): Evaluierung des Einsatzes von Antibiotika in der Putenmast. - LANUV-Fachbericht

- 58, Hrsg.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Recklinghausen, Abteilung 8 Verbraucherschutz, Tiergesundheit, Agrarmarkt, Recklinghausen.
- LAVES (2011): Bericht über den Antibiotikaeinsatz in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung in Niedersachsen Hrsg.: Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Nov. 2011
- Lei Tong, Shuangbing Huang, Yanxin Wang, Hui Liu & Minjing Li (2014): Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China. *Science of The Total Environment*, Volumes 497-498, 1 November 2014, Pages 180-187, ISSN 0048-9697
- LfL (2006): Schweinegülle - Quelle für potentiell unerwünschte Stoffe.- Hrsg: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft und Technische Universität München, Schriftenreihe 12/2006, 5. Kulturlandschaftstag, ISSN 1611-4159.
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N. & J.-P- Ghestem (2015): Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants.- *Science of the Total Environment* 518-519 (2015) 562-573.
- LUA (2002): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit 1995-2000 im Land Brandenburg.- Studien und Tagungsberichte, Bd. 41, Hrsg.: Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam.
- Lü X, Yu WJ, Lan YQ, Li L, Lü S, Ye ZX, Zhang YM, Liu R & LJ. Chen LJ (2013): A study on the veterinary antibiotics contamination in groundwater of Jiaying. *Huan Jing Ke Xue*. Sep 2013, 34(9):3368-73.
- Mackie, R.I., Satoshi, K., Krapac, I., Chee-Stanford, J., Maxwell, S., Aminov, R.I. (2006): Tetrazyklineresidues and Tetrazyklineresistance genes in groundwater impacted by swine production facilities. *Animal Biotechnol.*, 17, 157-176.
- Massmann, G., Dünnbier, U., Heberer, T., Pekdeger, A., D. Richter, J. Sültenfuß & Y. Tosaki (2009): Hydrodynamische und hydrochemische Aspekte der anthropogen und natürlich induzierten Uferfiltration am Beispiel von Berlin/Brandenburg- Grundwasser, 14, 163-177.
- Michelini L, Meggio F, Reichel R, Thiele-Bruhn S, Pitacco A, Scattolin L, Montecchio L, Alberghini S, Squartini A, Ghisi R. (2015): Sulfadiazine uptake and effects in common hazel (*Corylus avellana* L.).- *Environ Sci Pollut Res Int*. 2015 Sep;22(17):13362-71.
- Mitchell, S.M., Ullman, J.L., Teel, A.L., Watts, R.J., Frear, C. (2013): The effects of the antibiotics ampicillin, florfenicol, sulfamethazine, and tylosin on biogas production and their degradation efficiency during anaerobic digestion. *Bioresource technology* 149, 244-252.
- Mohr, K., H. Meesenburg, B. Horváth, K.J. Meiwes, S. Schaaf & U. Dämmgen (2005): Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkungen auf Waldökosysteme, ANSWER-Projekt.- UFOPLAN 200 88 213, Oldenburg, Göttingen, Braunschweig.
- Müller, B., Zippel, M., Scheytt, T., Hannappel, S., Duscher, K. & J. Klein-Gödicke (2010): A New Approach to Calculate EMEA's Predicted Environmental Concentration for Human Pharmaceuticals in Groundwater at Bank Filtration Sites.- *Water Air Soil Pollut*, Volume 217, nr. 1-4, pp. 67-82, DOI 10.1007/s11270-010-0568-9.
- NLWKN (2014): Arznei- und Röntgenkontrastmittelrückstände im Grundwasser, Untersuchung in Abwasser- bzw. Klärschlammverregnungsgebieten im Raum Braunschweig-Wolfsburg.- Hrsg.: NLWKN, Grundwasser, Regionaler Themenbericht Heft 20, Norden.
- NLWKN (2015): Themenbericht Pflanzenschutzmittel, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser, Datenauswertung 1989 bis 2013.- Hrsg.: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Reihe Grundwasser, Band 23.
- OOWV (2014): Grundwasseruntersuchungen 2014 auf Rückstände aus Tierarzneimitteln.- Daten

des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes, Brake (unveröff.).

OOWV (2015): (Tier-)Arzneimittel, Antibiotika-Rückstände im oberflächennahen Grundwasser, Ergebnisbericht 2015.- Autoren: M. Penning & J. Teppema, , Brake (unveröff.).

Pina, R. G. & C. Cervantes (1996): Microbial interactions with aluminium.- *BioMetals* 9, Mini-Review, pp. 311-316.

Piper, A. M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis.- *Trans. Am. Geophys. Union*, 25, pp. 914-928, Washington D. C.

Qian Sui, Xuqi Cao, Shuguang Lu, Wentao Zhao, Zhaofu Qiu, Gang Yu (2015): Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review.- *Emerging Contaminants* 1 (2015) 14e24.

Radke, M., Lauwigi, C., Heinkele, G., Mürdter, T. E. & M. Letzel (2009): Fate of the antibiotic Sulfamethoxazole and its two major human metabolites in a water sediment test.- *Environ. Sci.Tech-nol.* 43, 3135-3141.

Ratsak, C., Guhl, B., Zühlke, S. & T. Delschen (2013): Veterinärantibiotikarückstände in Gülle und Gärresten aus NRW.- doi:10.1186/2190-4715-25-7, *Environmental Sciences Europe* 25:7.

Robertson, W.D., D.R. Van Stempvoort, D.K. Solomon, J. Homewood, S.J. Brown, J. Spoelstra & S.L. Schiff (2013): Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume, *Journal of Hydrology*, 477, 43-54.

Römbke, J., Liebig, M., Flöter, C., Hahn, T., Koch, W. & Wenzel, A. (2014): Risk Mitigation Measures: An Important Aspect of the Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals.- *Toxics* 2014, 2, 35-49; doi:10.3390/toxics2010035.

Rosendahl, I., Siemens, J., Groeneweg, J., Linzbach, E., Laabs, V., Hermann, C., Vereecken, H. & W. Amelung (2011): Dissipation and sequestration of the veterinary antibiotic SDZe and its Metabolites under field conditions.- *Environmental science & technology* 45, 516-522.

Rushton, J., J. Pinto Ferreira and K. D. Stärk (2014): Antimicrobial Resistance: The Use of Antimicrobials in the Livestock Sector, *OECD Food, Agric. & Fish. Papers* , No. 68, OECD Publis.

Sattelberger, R., E. Martinez & O. Gans (2005): Veterinärantibiotika in Dünger und Boden.- Hrsg.: Umweltbundesamt Österreich, Berichte 272, Wien.

Schafmeister, M.-T. (1999): Geostatistik für die hydrogeologische Praxis.- Springer-Verlag, Berlin

Scheurer, M., F. R. Storck, C. Graf, H.-J. Brauch, W. Ruck, O. Lev & F. T. Lange (2011): Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment, *J. Environ. Monit.*, 2011, 13, 966.

Schießl, P., Krämer, C. & A. Heißenhuber (2015): Aufbereitung und Transport von Wirtschaftsdüngern.- Sachverständigengutachten, Projektnummer 37240 UBA-FB 002200, UBA-Texte 80/2015, Projektbüro mareg (markt+region), Ippesheim.

Schramm, C., O. Gans, M. Uhl, J. Grath, S. Scharf, I. Zieritz, M. Kralik, A. Scheidleder & F. Humer (2006): Carbamazepin und Koffein - Potenzielle Screening-Parameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser? Hrsg.: UBA Österreich REP-0061, Wien.

Schwarz, L. (2014): Transformation von Tierarzneimitteln und Bioziden in Gülle -Eine Literaturstudie.- UBA-Texte 56/2014, Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau.

Simon, M., Herrchen, M., Graf, N., Förster, B. & J. Römbke (2015): Concept development for an extended plant test in the environmental risk assessment of veterinary medicinal products.- Texte 15/2015, 3711 63 424, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

- Slopianka, M., Berthold, G. & T. Stahl (2013): Süßstoffe im Grundwasser - Schlaglicht auf erste Untersuchungen im Hessischen Ried.- In: Jahresbericht 2012 des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (Hrsg.), Wiesbaden.
- Spielmeyer, A., Ahlborn, J. & G. Hamscher (2014): Simultaneous determination of 14 Sulfonamides and tetracyclines in biogas plants by liquid-liquid-extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry.- *Anal Bioanal Chem* (2014) 406:2513-2524
- StAWA (1992): Grundwassergleichen-Linien, erarbeitet im Staatlichen Amt für Wasser und Abfall.- Übergebene Daten des NLWKN (Autor: Kallert 1992), unveröff.
- Stottmeister, E. (2003): Organisch gebundener Kohlenstoff: Bedeutung und Messung. In: Grohmann, A., Hässelbarth, U., Schwerdtfeger, W.: Die Trinkwasserverordnung. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2003, S. 483-486.
- Straub, J.O. (2015). Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic SMXe in Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S. & M. Spiteller (2008): Sorption and desorption of SDZe in soil and soil-manure systems.- *Chemosphere*, 73 (8), 1344-1350.
- Tauchnitz, N., Gildemeister, D. & S. Berkner (2013): Mixtures of veterinary medicinal compounds in manured soils.- Workshop „Pharmaceuticals in Soil, Sludge and Slurry“ of the German Federal Environment Agency, 18th June to 19th June 2013, Dessau (unveröff.)
- TZW (2002): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt, Projekt-Nr. U33-00.01,.- Abschlussbericht zum Werkvertrag B.-Nr. 11246/42 zwischen der Landesanstalt für Umweltschutz und dem DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- Ullrich, E. (2015): Antibiotika aus der Nutztierhaltung in der Umwelt am Beispiel Sachsen.- Vortrag Grundwasser-Workshop NLWKN Cloppenburg, Oktober 2015.
- UBA (2010): Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 1 - Grundlagen -, Hrsg.: UBA, Dessau.
- UBA (2011): Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf, Texte 46/2011, Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau.
- UMWELTBUNDESAMT & AGES (2015): Humer, F. & Inreiter, N.: Monitoringprogramm von Pharmazeutika und Abwasserindikatoren in Grund- und Trinkwasser. Forschungsprojekt im Auftrag des Bundesministeriums für Gesundheit, Endbericht Juni 2015, ISBN 978-3-902611-97-0, Wien.
- Ungemach, F.R. (1999): Einsatz von Antibiotika in der Veterinärmedizin: Konsequenzen und rationaler Umgang. *Tierärztliche Praxis (G)* 27: 335-340.
- Wallmann, J., R. Hauck & T. Heberer (2015): Antibiotikaresistenz, eine sachliche Auseinandersetzung nach der Artikelserie in „Die Zeit“.- In: *Deutsches Tierärzteblatt* 3/2015, S. 332-335.
- Wang N, Guo X, Xu J, Hao L, Kong D & S. Gao (2015): Sorption and transport of five sulfonamide antibiotics in agricultural soil and soil-manure systems. *EnvironSci Health B*. 2015;50(1):23-33
- Wisotzky, F. (2011): Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. Springer Verlag: 449 S.
- Zimmermann-Steffens, B. (2015): Die versteckte Seite des Medikamentenkonsums, Arzneimittelrückstände und Antibiotikaresistenzen als Gefahr.- In: *Umwelt* 3/2015, Dossier Gesundheit, S. 9-12, Hrsg.: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.
- Zippel, M., Scheytt, T., Hannappel, S., Duscher, K. & B. Müller (2010): Mathematische Simulation des Eintrages von Arzneimitteln aus Oberflächengewässern in das Grundwasser durch Uferfiltration.- Hrsg.: UBA, Förderkennzeichen 3707 64 400, UBA-FB 001294.127.

Anhang:

Ergebnisse der Laboranalytik

(inkl. Daten Vorgängerprojekt)

**Grundwasserprobenahmen Oktober 2012 bis
September 2015 an allen Grundwassermessstellen
(Vor-Ort-Parameter, Haupt- und Nebeninhaltsstoffe,
Spurenelemente, Sulfonamide)**

sowie

**Ergebnisse der Laboranalytik Sulfonamide in Gülle,
Gärresten und Kleinkläranlagen
(Februar 2015 bis Oktober 2015)**

Messstelle	PN-Datum	Land	Mst-Nr.	vor-Ort-Parameter						
				Ruhewasserspiegel	Entnahmetiefe	Pumpdauer	Förderrate	Trübung	Färbung	Geruch
Einheit	TT.MM.JJJJ			m u. MP	m u. MP	min	l/min	Klartext	Klartext	Klartext
Bösel I	16.10.2012	NI	CLP_11_464	3,01	4,0	30	4,5	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	27.05.2013	NI	CLP_11_464	2,46	4,0	25	5,5	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	25.09.2013	NI	CLP_11_464	2,90	4,0	30	5	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	23.07.2014	NI	CLP_11_464	2,95	3,8	60	3,2	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	26.08.2014	NI	CLP_11_464	3,03	4,0	40	5	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	23.10.2014	NI	CLP_11_464	3,24	4,0	30	4,5	fast klar	farblos	schwach schwefelig
Bösel I	11.11.2014	NI	CLP_11_464	3,37	4,0	35	4	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	09.12.2014	NI	CLP_11_464	3,39	4,0	35	4	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	27.01.2015	NI	CLP_11_464	2,5	3,5	30	3,6	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	11.02.2015	NI	CLP_11_464	2,25	4,0	40	4	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	11.03.2015	NI	CLP_11_464	2,04	3,0	45	3	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	21.04.2015	NI	CLP_11_464	2,22	3,5	40	3,9	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	19.05.2015	NI	CLP_11_464	2,53	4,0	40	3,2	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	17.06.2015	NI	CLP_11_464	2,8	4,0	30	3,8	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	15.07.2015	NI	CLP_11_464	3	3,5	30	4	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	04.08.2015	NI	CLP_11_464	3,09	4,0	50	3	keine	farblos	geruchlos
Bösel I	14.09.2015	NI	CLP_11_464	3,26	3,5	30	4	keine	farblos	geruchlos
Bösel II	21.04.2015	NI		6,21	8,0	45	9,1	keine	farblos	geruchlos
Bösel II	14.09.2015	NI		6,62	8,0	35	12	keine	farblos	geruchlos
Lohe I	16.10.2012	NI	CLP_11_287	2,34	3,0	20	4,5	keine	sehr schwach gelb	geruchlos
Lohe I	27.05.2013	NI	CLP_11_287	1,79	3,0	20	5,5	keine	sehr schwach gelb	geruchlos
Lohe I	23.10.2014	NI	CLP_11_287	2,55	3,0	30	1,8	keine	farblos	geruchlos
Lohe I	27.01.2015	NI	CLP_11_287	1,22	3,0	35	3,3	fast klar	sehr schwach gelb	geruchlos
Lohe I	21.04.2015	NI	CLP_11_287	1,61	3,0	45	3	fast klar	sehr schwach gelb	geruchlos
Lohe I	15.07.2015	NI	CLP_11_287	2,35	3,0	40	4	schwach	gelb braun	geruchlos
Lohe I	14.09.2015	NI	CLP_11_287	2,13	3,0	20	4	schwach	gelb braun	geruchlos
Markhausen-BDF	16.10.2012	NI	CLP_11_572	3,18	5,0	15	10	keine	sehr schwach gelb	geruchlos
Markhausen-BDF	27.05.2013	NI	CLP_11_572	2,89	4,0	35	9,5	keine	sehr schwach gelb	geruchlos
Markhausen-BDF	23.10.2014	NI	CLP_11_572	3,13	4,5	30	9,5	fast klar	sehr schwach gelb	geruchlos
Markhausen-BDF	27.01.2015	NI	CLP_11_572	2,75	4,0	30	12	keine	farblos	geruchlos
Markhausen-BDF	21.04.2015	NI	CLP_11_572	2,69	4,0	35	13	keine	farblos	geruchlos
Markhausen-BDF	15.07.2015	NI	CLP_11_572	3,11	4,0	30	7	keine	farblos	geruchlos
Markhausen-BDF	14.09.2015	NI	CLP_11_572	3,21	3,2	20	7	keine	farblos	geruchlos
Mark-B032-P2	20.04.2015	NI	Markhausen	1,3	3,1	20	2	keine	gelb	geruchlos
Mark-B032-P2	14.09.2015	NI	Markhausen	2,82	4,1	20	2	keine	gelb	geruchlos

Messstelle	vor-Ort-Parameter								Hauptinhaltsstoffe - Kationen						
	PN-Datum	T	pH	LF	O2	KS43	KB82	Redox	Ca	Mg	Na	K	NH4	Mn	Fe
Einheit	TT.MM.JJJJ	°C		µS/cm	mg/l	mmol/l	mmol/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
Bösel I	16.10.2012	12,5	4,4	650	1,2	0,03	1,42		22	5,5	70	23	5,9	<50	<0,2
Bösel I	27.05.2013	8,5	4,6	530	0,8	<0,1	1,36	569	19	4,3	48	17	3,22	<50	<0,2
Bösel I	25.09.2013	12,5	4,5	580	1,3	<0,1	1,63		26	5,6	58	18	1,26	68	<0,2
Bösel I	23.07.2014	12,0	4,6	520	1,0	<0,1	1,71	596	21	4,1	48	18	0,117	57	<0,2
Bösel I	26.08.2014	12,8	4,5	540	1,5	<0,1	1,70	608	22	4	49	19	0,143	<50	<0,2
Bösel I	23.10.2014	13,3	4,5	612	2,3	<0,1	1,65	583	26	4	61	19	0,12	<50	<0,2
Bösel I	11.11.2014	12,9	4,4	640	2,3	<0,1	1,81	604	25	4,3	58	20	0,129	<50	<0,2
Bösel I	09.12.2014	12,3	4,4	620	2,3	<0,1	1,79	625	27	4,1	60	20	0,1	<50	<0,2
Bösel I	27.01.2015	10,2	4,5	580	1,6	<0,1	1,73	582	25	4,5	60	17	0,12	<50	<0,2
Bösel I	11.02.2015	9,5	4,5	570	1,1	<0,1	1,59	592	23	4,5	64	17	0,1	<50	<0,2
Bösel I	11.03.2015	8,8	4,7	570	1,0	<0,1		585	25	4,3	64	17	0,1	<50	<0,2
Bösel I	21.04.2015	8,8	4,7	570	1,0	<0,1		492	22	4	62	16	0,2	<50	<0,2
Bösel I	19.05.2015	9,6	4,7	550	1,0	<0,1		595	20	3,8	67	15	0,129	<50	<0,2
Bösel I	17.06.2015	10,0	4,7	530	0,7	<0,1		551	19	3,6	62	14	0,116	<50	<0,2
Bösel I	15.07.2015	11,0	4,4	503	1,8			592	19	3,7	67	16	0,11	32	0,02
Bösel I	04.08.2015	11,9	4,7	540	1,0	<0,1		607	18	3,3	61	16	0,1	29	<0,02
Bösel I	14.09.2015	13,2	4,9	471	2,0			468	18	2,9	53	16	0,14	26	0,03
Bösel II	21.04.2015	11,0	6,3	280	0,4	0,77		77	10	4,8	11	3	0,1	440	29
Bösel II	14.09.2015	10,7	6,6	246	0,4			147	10	4,48	10	3	0,07	479	30,2
Lohe I	16.10.2012	11,9	5,1	520	<0,2	0,13	2,31		48	11	14	21	0,1	600	2,3
Lohe I	27.05.2013	8,2	5,2	490	<0,2	0,22	1,96	309	46	9,4	10	17	0,24	440	0,3
Lohe I	23.10.2014	12,5	5,1	665	0,1	0,2	1,43	534	67	15	10	28	0,22	760	0,42
Lohe I	27.01.2015	9,9	5	680	<0,2	0,1	1,54	486	72	17	10	28	0,32	920	0,34
Lohe I	21.04.2015	8,8	5,1	610	0,4	0,18		501	61	13	10	23	0,26	600	0,3
Lohe I	15.07.2015	10,7	5,2	607	0,2			433	60	15	10	27	0,16	762	0,3
Lohe I	14.09.2015	12,0	4,9	734	0,2			482	75	17,6	12	32	0,20	1250	0,3
Markhausen-BDF	16.10.2012	10,4	5,4	280	0,2	0,15	0,99		21	2,4	9	22	0,1	<50	<0,2
Markhausen-BDF	27.05.2013	9,5	5,3	330	<0,2	0,16	0,94	403	26	3,4	10	23	<0,06	<50	<0,2
Markhausen-BDF	23.10.2014	10,8	5,2	375	0,2	0,15	1,02	517	33	4	12	24	<0,06	<50	<0,2
Markhausen-BDF	27.01.2015	10,8	5,2	350	0,7	0,15	1,17	544	31	4,1	11	23	<0,06	<50	<0,2
Markhausen-BDF	21.04.2015	10,0	5,3	340	0,7	0,15		441	28	3,8	11	22	0,09	<50	<0,2
Markhausen-BDF	15.07.2015	10,5	5,3	331	0,2			407	28	4,1	12	23	0,01	47	0,26
Markhausen-BDF	14.09.2015	10,8	5,2	346	0,3			415	28	4,2	11	23	0,04	47	0,16
Mark-B032-P2	20.04.2015	8,1	4,6	264	0,2			388	28	4,3	9	11	0,02	36	0,039
Mark-B032-P2	14.09.2015	12,6	4,6	239	4,2			390	23	3,7	8	10	0,04	35	0,057

Messstelle	PN-Datum	Hauptinhaltsstoffe - Anionen						Ionenbilanz			
		HCO ₃	SO ₄	CL	NO ₃	NO ₂	o-PO ₄	Σ Kat	Σ An	Σ io	IBF
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	%
Bösel I	16.10.2012	1,8	55	42	168,2	<0,03	<0,06	5,51	5,07	10,58	8,3
Bösel I	27.05.2013	<3	45	33	131,9	<0,03	<0,06	4,01	4,02	8,03	-0,4
Bösel I	25.09.2013	<3	57	51	138,1	<0,03		4,82	4,88	9,69	-1,3
Bösel I	23.07.2014	<3	56	41	110,44	<0,03	<0,06	3,95	4,13	8,07	-4,5
Bösel I	26.08.2014	<3	43	50	120,12	<0,03	<0,06	4,06	4,27	8,32	-5,1
Bösel I	23.10.2014	<3	52	57	131,48	<0,03	<0,06	4,78	4,84	9,61	-1,2
Bösel I	11.11.2014	<3	54	58	119,97	<0,03	<0,06	4,65	4,72	9,37	-1,5
Bösel I	09.12.2014	<3	58	55	127,94	<0,03	<0,06	4,82	4,85	9,66	-0,6
Bösel I	27.01.2015	<3	61	48	134,6	<0,03	<0,06	4,67	4,82	9,49	-3,1
Bösel I	11.02.2015	<3	63	46	132,4	<0,03	<0,06	4,75	4,77	9,52	-0,5
Bösel I	11.03.2015	<6	57	43	131,5	<0,03	<0,06	4,83	4,57	9,40	5,55
Bösel I	21.04.2015	<6	54	38	151,4	<0,03	<0,06	4,55	4,69	9,23	-3,05
Bösel I	19.05.2015	6,1	56	33	151,4	<0,03	<0,06	4,62	4,64	9,26	-0,39
Bösel I	17.06.2015	<6	54	31	147,9	<0,03	<0,06	4,31	4,43	8,74	-2,80
Bösel I	15.07.2015	3,7	52	31	148,0	<0,05	0,16	4,58	4,41	8,99	3,81
Bösel I	04.08.2015	6,7	54	36	157,0	<0,05	<0,01	4,24	4,78	9,02	-11,92
Bösel I	14.09.2015	3,1	46	39	127,0	<0,05	0,01	3,85	4,15	8,00	-7,39
Bösel II	21.04.2015	47,0	27	40	<0,4	<0,03	<0,06	2,49	2,46	4,96	1,13
Bösel II	14.09.2015	41,5	30	40	1,5	<0,05	0,62	2,47	2,45	4,92	0,68
Lohe I	16.10.2012	7,9	31	14	181,1	0,03	<0,06	4,56	4,09	8,65	10,8
Lohe I	27.05.2013	13,4	34	13	155,4	0,07	<0,06	3,97	3,80	7,77	4,3
Lohe I	23.10.2014	12,2	66	15	210,7	0,06	<0,06	5,78	5,39	11,18	6,9
Lohe I	27.01.2015	6,1	76	17	232	0,10	<0,06	6,21	5,90	12,11	5,0
Lohe I	21.04.2015	11,0	59	15	215,6	0,1	<0,06	5,18	5,31	10,49	-2,4
Lohe I	15.07.2015	8,5	49	22	211	<0,05	0,05	5,38	5,17	10,55	3,9
Lohe I	14.09.2015	7,3	61	27	262	0,20	<0,01	6,58	6,38	12,95	3,1
Markhausen-BDF	16.10.2012	9,2	41	19	34,1	<0,03	<0,06	2,21	2,09	4,30	5,5
Markhausen-BDF	27.05.2013	9,8	40	20	62,0	<0,03	<0,06	2,61	2,56	5,16	1,9
Markhausen-BDF	23.10.2014	9,2	47	20	75,26	<0,03	<0,06	3,12	2,91	6,02	7,0
Markhausen-BDF	27.01.2015	9,2	58	20	60,6	<0,03	<0,06	2,96	2,90	5,86	2,0
Markhausen-BDF	21.04.2015	9,2	45	20	55,3	<0,03	<0,06	2,76	2,54	5,30	8,18
Markhausen-BDF	15.07.2015	18,3	49	23	61,8	<0,05	0,02	2,87	2,96	5,82	-3,03
Markhausen-BDF	14.09.2015	10,4	55	19	68,4	0,79	0,01	2,85	2,97	5,82	-4,32
Mark-B032-P2	20.04.2015	35,4	26	12	82,7	<0,05	0,03	2,43	2,77	5,20	-13,3
Mark-B032-P2	14.09.2015	4,9	32	10	62	<0,05	0,02	2,03	2,02	4,05	0,7

Messstelle	PN-Datum	Summenparameter					Spurenelemente												
		DOC	TOC	SAK_254	SAK_436	AOX	Ni	B	Ba	Al	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	SiO2	U
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	m ⁻¹	m ⁻¹	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
Bösel I	16.10.2012	7,1	7,1					<0,05	1400					2,6	<10				
Bösel I	27.05.2013	6,3		14	0,2	48	<1	<0,05	840	<1	<1	<1	2,4	<10	<0,05	<0,02	1,4		
Bösel I	25.09.2013	3,7							1100										
Bösel I	23.07.2014	8							1500										
Bösel I	26.08.2014	6,4							920										
Bösel I	23.10.2014	5,7							1100										
Bösel I	11.11.2014	6,1							1200										
Bösel I	09.12.2014	4,2							1200										
Bösel I	27.01.2015	8,4						<0,05	940										
Bösel I	11.02.2015	7,3						<0,05	880										
Bösel I	11.03.2015	6,7						<0,05	980										
Bösel I	21.04.2015	7,1					<1	<0,05	910	<1	<1	<1	1,9	<10	<0,05	0,006			
Bösel I	19.05.2015	7,9						0,05	940										
Bösel I	17.06.2015	7,6						<0,05	830										
Bösel I	15.07.2015		8,7					0,025											
Bösel I	04.08.2015		6,9					0,056											
Bösel I	14.09.2015		10,1					0,035											
Bösel II	21.04.2015	<1					<1	0,06	<10	<1	6,3	<1	<1		<0,05	<0,05			
Bösel II	14.09.2015		5,4					0,025											
Lohe I	16.10.2012	9,1	9,2						830					3,9	24				
Lohe I	27.05.2013	9,5							440					3,0	11				
Lohe I	23.10.2014	9,1							840										
Lohe I	27.01.2015	9,2						<0,05	860										
Lohe I	21.04.2015	8,6					5,4	<0,05	1100	<1	<1	1,2	3,4	16	0,94	<0,005			
Lohe I	15.07.2015		10					0,024											
Lohe I	14.09.2015		10,9					0,046											
Markhausen-BDF	16.10.2012	10,0	10,0					<0,05	400					8,7	44				
Markhausen-BDF	27.05.2013	8,5		25	0,7	68	13	<0,05	350	<1	<1	3	7,0	50	0,26	<0,02	0,67		
Markhausen-BDF	23.10.2014	7,8							470										
Markhausen-BDF	27.01.2015	8,5						<0,05	410										
Markhausen-BDF	21.04.2015	8,5					17	<0,05	550	<1	<1	3,4	7,3	57	0,37	<0,005			
Markhausen-BDF	15.07.2015		10					0,011											
Markhausen-BDF	14.09.2015		11,3					0,042											
Mark-B032-P2	20.04.2015		31					0,03											
Mark-B032-P2	14.09.2015		28,4					0,035											

Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite									
Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin	Sulfadimidin	Sulfamethoxazol	4-OH-Sulfadiazin	Sulfathiazol	Sulfamerazin	Sulfamethoxy-pyridazin	N-Ac-Sulfadiazin
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Bösel I	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	27.05.2013	< 2	4	138	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	25.09.2013	< 2	< 3	950	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	23.07.2014	< 2	16	174	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	26.08.2014	< 2	20	150	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	23.10.2014	< 2	10	120	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	11.11.2014	< 2	9	100	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	09.12.2014	< 2	12	105	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	27.01.2015	< 2	12	206	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	11.02.2015	< 2	12	234	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	11.03.2015	< 2	15	174	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	21.04.2015	< 2	7	175	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	19.05.2015	< 2	9	170	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	17.06.2015	< 2	8	154	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	15.07.2015	< 2	6	100	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	04.08.2015	< 2	7	96	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel I	14.09.2015	< 4	8	90	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel II	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Bösel II	14.09.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	27.05.2013	< 2	< 3	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	23.10.2014	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	27.01.2015	< 2	11	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	21.04.2015	< 2	11	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	15.07.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lohe I	14.09.2015	< 2	7	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	27.05.2013	< 2	< 3	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	23.10.2014	< 2	12	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	27.01.2015	< 2	8	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	21.04.2015	< 2	7	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	15.07.2015	< 2	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Markhausen-BDF	14.09.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Mark-B032-P2	20.04.2015	< 2	50	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Mark-B032-P2	14.09.2015	< 2	50	< 4	35	< 2	< 2	< 2	< 2

Messstelle	PN-Datum	Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite					Umwelt-Tracer-Stoffe		
		Sulfachloropyridazin	Sulfadimethoxin	Sulfaethoxyppyridazin	Trimethoprim	Sulfadoxin	N-Ac-Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Koffein
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Bösel I	16.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Bösel I	27.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Bösel I	25.09.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Bösel I	23.07.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Bösel I	26.08.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Bösel I	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	11.11.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	09.12.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	11.02.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	11.03.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	19.05.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	17.06.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	15.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	04.08.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel I	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Bösel II	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 30
Bösel II	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lohe I	16.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Lohe I	27.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Lohe I	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lohe I	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 30
Lohe I	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lohe I	15.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lohe I	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Markhausen-BDF	16.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Markhausen-BDF	27.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Markhausen-BDF	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Markhausen-BDF	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Markhausen-BDF	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Markhausen-BDF	15.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Markhausen-BDF	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Mark-B032-P2	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Mark-B032-P2	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15

Messstelle	PN-Datum	Land	Mst-Nr.	vor-Ort-Parameter						
				Ruhewasserspiegel	Entnahmetiefe	Pumpdauer	Förderrate	Trübung	Färbung	Geruch
Einheit	TT.MM.JJJJ			m u. MP	m u. MP	min	l/min	Klartext	Klartext	Klartext
Carum I	15.10.2012	NI	CLP_11_468	2,22	3,1	30	1,7	leicht opalisierend	stark gelb	geruchlos
Carum I	29.05.2013	NI	CLP_11_468	1,93	3,2	20	2,2	fast klar	schwach gelb	geruchlos
Carum I	23.10.2014	NI	CLP_11_468	2,28	2,8	30	1,5	fast klar	stark gelb	geruchlos
Carum I	27.01.2015	NI	CLP_11_468	1,45	2,5	30	2	fast klar	stark gelb	geruchlos
Carum I	21.04.2015	NI	CLP_11_468	1,69	3,0	55	2,4	fast klar	stark gelb	geruchlos
Carum I	15.07.2015	NI	CLP_11_468	2,43	3,5	20	5	keine	gelb	geruchlos
Carum I	14.09.2015	NI	CLP_11_468	1,99	3,5	20	5	keine	gelb	geruchlos
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	NI	6628	1,82	5,0	30	5	keine	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	NI	6628	1,24	5,0	25	10	fast klar	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	NI	6628	1,75	5,0	30	8	keine	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	27.01.2015	NI	6628	0,67	6,0	25	5	keine	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	NI	6628	1,11	5,0	15	5	keine	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	16.07.2015	NI	6628	1,74	4,0	20	4	keine	farblos	geruchlos
Kleinringer Wösten I	15.09.2015	NI	6628	1,49	4,0	20	4	keine	farblos	geruchlos
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	NI	6734	1,87	9,0	25	10	keine	schwach gelb	geruchlos
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	NI	6734	1,95	9,0	30	10	fast klar	farblos	geruchlos
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	NI	6734	2,04	9,0	30	15	keine	sehr schwach gelb	schwach schwefelig
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015	NI	6734	1,75	15,0	35	15	fast klar	schwach gelbbraun	stark schwefelig
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	NI	6734	1,91	9,0	30	15	keine	schwach gelbbraun	geruchlos
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015	NI	6734	2,06	3,0	22	25	keine	gelb	faulig
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015	NI	6734	2,03	3,0	22	25	keine	gelb	faulig
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	SH	10L61040006	3,01				keine	farblos	geruchlos
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014	SH	10L61040006	4,15	6,6	20	5	keine	farblos	geruchlos
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015	SH	10L61040006	3,3		30	28,5	keine	farblos	geruchlos
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015	SH	10L61040006	2,92	6,6	20	5	keine	farblos	geruchlos
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015	SH	10L61040006	3,49		30	27,3	keine	farblos	geruchlos
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015	SH	10L61040006	3,67		25	5,4	keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	04.06.2013	SH	10L61066007	3,08				keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	31.10.2014	SH	10L61066007	3,98	6,7	20	5	keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	12.01.2015	SH	10L61066007	3,72		35	28,5	keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	19.04.2015	SH	10L61066007	3,2	6,7	20	5	keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	07.07.2015	SH	10L61066007	3,46		30	27,3	keine	farblos	geruchlos
Looft Teichkate	07.10.2015	SH	10L61066007	3,73		25	5,9	keine	farblos	geruchlos

Messstelle	vor-Ort-Parameter								Hauptinhaltsstoffe - Kationen						
	PN-Datum	T	pH	LF	O2	KS43	KB82	Redox	Ca	Mg	Na	K	NH4	Mn	Fe
Einheit	TT.MM.JJJJ	°C		µS/cm	mg/l	mmol/l	mmol/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
Carum I	15.10.2012	12,0	6,8	810	<0,2	7,5	2,64		97	17	12	80	4,6	1000	2,5
Carum I	29.05.2013	8,7	6,8	1670	<0,2	7,4	2,59	387	210	33	70	98	0,64	900	<0,2
Carum I	23.10.2014	12,7	6,8	730	0,1	7,2	2,01	486	86	15	9	77	5,15	660	1,2
Carum I	27.01.2015	9,5	6,8	790	<0,2	7,5	1,91	306	110	19	9	78	5,28	970	1,6
Carum I	21.04.2015	9,1	6,9	1140	0,3	7,2		252	140	24	28	85	5,02	1200	1,3
Carum I	15.07.2015	10,7	6,7	732	0,2			216	109	18,3	15	81	4,35	912	0,477
Carum I	14.09.2015	12,3	6,9	748	0,1			180	84	15,3	10	74	2,55	968	1,88
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	12,2	4,5	524	<0,2	<0,1	1,25		26	11	14	49	0,4	390	<0,2
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	9,9	4,7	468	<0,2	<0,1	1,28	540	26	10	12	45	0,26	340	0,2
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	12,8	4,5	568	0,2	<0,1	0,98	596	28	13	16	55	0,27	490	<0,2
Kleinringer Wösten I	27.01.2015	11,9	4,5	562	0,2	<0,1	1,09	605	32	13	15	53	0,26	440	<0,2
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	10,7	4,6	553	0,2			585	29	12	14	50	0,26	410	<0,2
Kleinringer Wösten I	16.07.2015	11,4	5,6	479	0,2			438	24	10,5	13	46	0,13	389	0,058
Kleinringer Wösten I	15.09.2015	12,1	4,4	476	0,16			406	22	9,5	12	43	0,15	404	0,04
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	10,7	6,6	583	<0,2	3,72	1,73		88	5,1	15	2	3,3	520	11
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	10,5	6,8	565	<0,2	3,41	1,51	160	96	4,9	12	2	3,09	510	12
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	10,9	6,7	547	0,1	3,55	1,39	-19	81	4,8	13	2	3,22	530	12
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015	10,8	6,8	545	<0,2	3,51	1,39	14	92	4,8	12	2	3,22	440	11
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	10,9	6,8	537	<0,2			-6	84	4,4	12	2	3,09	430	11
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015	10,8	7,2	522	0,1			21	86	4,8	13	2	2,60	480	10,7
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015	11,1	6,7	522	0,06			-9	82	4,6	12	2	2,70	431	9,70
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	8,3	5,63	342	5,2	0,34	0,84		28	6,7	12	20	0,013	8	0,09
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014	11,5	5,1	359	3,6	0,58		493	33	7,7	12	23	0,02	7	0,02
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015	10,5	5,42	408	5,6	0,3			32	8	12	21	<0,01	6	0,023
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015	8,3	5,3	354	3,2			426	30	7,9	19	19	<0,01	7	0,03
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015	9,7	5,4	378	6,0				32	8	12	2	<0,01	6	0,028
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015	11,1	5,4	405	4,9				34	8,4	14	24	0,17	7	0,026
Looft Teichkate	04.06.2013	8,0	5,5	330	7,1	0,29	0,92		34	6,1	8	13	<0,01	34	0,04
Looft Teichkate	31.10.2014	11,5	4,9	317	8,1	0,16		494	36	6,1	7	15	0,03	19	<0,02
Looft Teichkate	12.01.2015	10,3	5,2	302	7,8	0,20			29	5,2	7	13	0,01	15	<0,02
Looft Teichkate	19.04.2015	8,8	5,3	330	9,2			504	34	6,1	8	14	<0,01	18	<0,02
Looft Teichkate	07.07.2015	9,5	5,3	302	7,8				29	5,2	7	2	<0,01	23	<0,02
Looft Teichkate	07.10.2015	10,8	5,1	311	6,8				31,0	5,5	8,0	14,0	0,02	24	<0,02

Messstelle	PN-Datum	Hauptinhaltsstoffe - Anionen						Ionenbilanz			
		HCO ₃	SO ₄	CL	NO ₃	NO ₂	o-PO ₄	∑ Kat	∑ An	∑ io	IBF
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	%
Carum I	15.10.2012	457,6	37	10	0,5	<0,03	0,18	9,19	8,55	17,74	7,1
Carum I	29.05.2013	451,5	350	89	46,5	0,12	0,09	18,82	17,95	36,76	4,7
Carum I	23.10.2014	439,3	38	10	<0,4	<0,03	0,18	8,23	8,26	16,49	-0,5
Carum I	27.01.2015	457,6	72	12	1	<0,03	0,15	9,84	9,35	19,19	5,0
Carum I	21.04.2015	439,3	190	27	19,48	0,16	0,12	12,72	12,23	24,95	3,90
Carum I	15.07.2015	454,0	91	17	2,73	<0,05	0,08	9,92	9,87	19,79	0,54
Carum I	14.09.2015	407,0	64	12	0,57	<0,05	0,15	8,02	8,33	16,35	-3,72
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	<3	48	23	139,0	<0,03	<0,06	4,10	3,91	8,02	4,7
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	<3	51	21	123,5	<0,03	<0,06	3,83	3,67	7,50	4,2
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	<3	24	27	186,82	<0,03	<0,06	4,61	4,30	8,90	6,9
Kleinringer Wösten I	27.01.2015	<3	25	27	197,9	<0,03	<0,06	4,71	4,50	9,21	4,6
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	<6	23	30	187,7	<0,03	<0,06	4,35	4,40	8,76	-1,1
Kleinringer Wösten I	16.07.2015	14,0	27	27	157	<0,05	<0,01	3,83	4,09	7,92	-6,6
Kleinringer Wösten I	15.09.2015	<3	28	24	177,00	<0,05	0,01	3,55	4,15	7,70	-15,6
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	227,0	78	27	0,5	<0,03	0,98	6,10	6,11	12,22	-0,2
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	208,1	79	24	<0,5	<0,03	1,04	6,37	5,74	12,11	10,5
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	216,6	67	27	<0,4	<0,03	1,01	5,67	5,71	11,38	-0,6
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015	214,2	73	25	<0,4	<0,03	0,89	6,13	5,74	11,87	6,7
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	195,0	75	24	<0,4	<0,03	1,01	5,70	5,44	11,14	4,7
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015	193,4	65	24	0,67	<0,05	1,02	5,80	5,20	11,00	10,8
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015	167,2	65	28	36,50	<0,05	0,59	5,6	5,46	11,04	2,2
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	20,7	16	27	81,89	<0,003	<0,015	2,98	2,75	5,73	7,9
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014	35,4	23	26	97,5	<0,05	0,03	3,39	3,36	6,75	0,9
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015	18,3	23	30	102	<0,05	0,01	3,31	3,27	6,58	1,4
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015	15,9	26	35	85,4	<0,05	0,03	3,43	3,16	6,59	8,3
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015	20,1	26	26	92,7	<0,05	0,02	2,84	3,10	5,95	-8,9
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015	17,7	23	30	93,9	0,10	0,03	3,64	3,13	6,77	15,1
Looft Teichkate	04.06.2013	17,7	20	20	85,44	<0,003	<0,015	2,87	2,65	5,52	7,9
Looft Teichkate	31.10.2014	9,8	26	22	86,3	<0,05	<0,01	2,97	2,71	5,69	9,3
Looft Teichkate	12.01.2015	12,2	25	22	73,2	<0,05	0,01	2,49	2,51	5,00	-0,7
Looft Teichkate	19.04.2015	11,6	23	24	102	<0,05	0,02	2,92	2,99	5,91	-2,2
Looft Teichkate	07.07.2015	12,8	26	22	75,5	<0,05	0,01	2,20	2,59	4,79	-16,5
Looft Teichkate	07.10.2015	11,0	27,0	23,0	60,9	0,03	0,02	2,69	2,37	5,06	12,8

Messstelle	PN-Datum	Summenparameter					Spurenelemente												
		DOC	TOC	SAK_254	SAK_436	AOX	Ni	B	Ba	Al	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	SiO2	U
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	m ⁻¹	m ⁻¹	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
Carum I	15.10.2012	30,0	31,0						34					2,4	36				
Carum I	29.05.2013	39,0		110	3,2	80	4,1	<0,05		21	<1	<1	<1	3,9	22	<0,05	<0,02	5,9	
Carum I	23.10.2014	32							40										
Carum I	27.01.2015	34						<0,05	17										
Carum I	21.04.2015	35					3,8	<0,05	14	<1	1,8	1,5	2,2	<10	<0,05	<0,005			
Carum I	15.07.2015		34					0,087											
Carum I	14.09.2015		39,6					0,082											
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	4,9							400					6,5	33				
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	4,8		10	0,1	27	17	<0,05	350	1,3	<1	<1	5,8	28	0,54	<0,02	0,83		
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	3,9							400					5,2	33				
Kleinringer Wösten I	27.01.2015							<0,05	400										
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	4						<0,05	370										
Kleinringer Wösten I	16.07.2015		6,1					0,030											
Kleinringer Wösten I	15.09.2015		8,8					0,050											
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	14,0							16					<1	<10				
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	15,0							22					<1	<10				
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	13							13					<1	<10				
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015							<0,05	13										
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	15					<1	<0,05	12	<1	<1	1,9	<1	<10	<0,05	<0,005			
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015		17					0,040											
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015		15,6					0,064											
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	8							271										
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014		8,9					0,01											
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015		6,5					0,031											
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015		14					0,032											
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015		7,4					0,029											
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015		7,2					0,182											
Looft Teichkate	04.06.2013	23					<0,5		160										
Looft Teichkate	31.10.2014		3,9					<0,01											
Looft Teichkate	12.01.2015		3,3					0,025											
Looft Teichkate	19.04.2015		4,0					0,029											
Looft Teichkate	07.07.2015		2,6					0,053											
Looft Teichkate	07.10.2015		3,0					0,179											

Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite									
Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin	Sulfadimidin	Sulfamethoxazol	4-OH-Sulfadiazin	Sulfathiazol	Sulfamerazin	Sulfamethoxy-pyridazin	N-Ac-Sulfadiazin
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Carum I	15.10.2012	10	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	29.05.2013	< 2	5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	23.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	27.01.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	15.07.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Carum I	14.09.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	< 2	11	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	< 2	5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	< 2	14	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	27.01.2015	< 2	18	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	16.07.2015	< 4	11	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Kleinringer Wösten I	15.09.2015	< 4	11	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	< 2	6	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	< 2	8	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015	< 2	8	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	< 2	< 3	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015	< 2	10	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015	< 2	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015	< 2	< 3	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015	< 2	< 3	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	04.06.2013	< 2	4,5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	31.10.2014	< 2	8	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	12.01.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	19.04.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	07.07.2015	< 2	< 3	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Looft Teichkate	07.10.2015	< 2	< 3	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2

Messstelle	PN-Datum	Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite					Umwelt-Tracer-Stoffe		
		Sulfachloropyridazin	Sulfadimethoxin	Sulfaethoxyypyridazin	Trimethoprim	Sulfadoxin	N-Ac-Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Koffein
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Carum I	15.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Carum I	29.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Carum I	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Carum I	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Carum I	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Carum I	15.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Carum I	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Kleinringer Wösten I	16.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Kleinringer Wösten I	27.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Kleinringer Wösten I	21.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Kleinringer Wösten I	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Kleinringer Wösten I	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Kleinringer Wösten I	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Kleinringer Wösten I	15.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Wietmarschen-Lohne I	16.10.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Wietmarschen-Lohne I	27.05.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Wietmarschen-Lohne I	21.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Wietmarschen-Lohne I	27.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Wietmarschen-Lohne I	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Wietmarschen-Lohne I	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Wietmarschen-Lohne I	15.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Hohenaspe Rolloh	04.06.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,1	
Hohenaspe Rolloh	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Hohenaspe Rolloh	12.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Hohenaspe Rolloh	19.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Hohenaspe Rolloh	07.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Hohenaspe Rolloh	07.10.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Looft Teichkate	04.06.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2		< 0,3	
Looft Teichkate	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Looft Teichkate	12.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Looft Teichkate	19.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Looft Teichkate	07.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Looft Teichkate	07.10.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15

Messstelle	PN-Datum	Land	Mst-Nr.	vor-Ort-Parameter						
				Ruhewasserspiegel	Entnahmetiefe	Pumpdauer	Förderrate	Trübung	Färbung	Geruch
Einheit	TT.MM.JJJJ			m u. MP	m u. MP	min	l/min	Klartext	Klartext	Klartext
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	NRW	060230058	2,15	14,0	55	4,44	keine	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	NRW	060230058	2,21	14,0	62	4,5	keine	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	NRW	060230058	1,98	5,0	170	10	8 FNU	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	NRW	060230058	1,7	5,0	161	10,75	7 FNU	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015	NRW	060230058	1,95	10,0	20	27	keine	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015	NRW	060230058	2,63	10,0	20	27	keine	farblos	geruchlos
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015	NRW	060230058	2,28	10,0	20	27	keine	farblos	geruchlos
Lowick - BEW	22.04.2015	NRW	P22	2,93	10,0	20	6,5	keine	farblos	faulig
Lowick - BEW	16.09.2015	NRW	P22	3,23	10,0	20	6,5	keine	farblos	faulig
GWM 28	22.04.2015	NRW	Hauswasserbr.					keine	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	NRW	060220028	2,95	6,0	20	3,6	klar	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013	NRW	060220028	2,6	7,0	30	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	NRW	060220028	2,96	4,0	30	3,15	keine	gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013	NRW	060220028	3	5,0	30	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013	NRW	060220028	3	7,5	25	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	NRW	060220028	3,28	7,0	35	7	13 FNU	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	NRW	060220028	2,98	5,0	59	4,3	6 FNU	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015	NRW	060220028	2,87	7,0	30	10	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015	NRW	060220028	2,87	4,0	40	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015	NRW	060220028	2,89	7,5	20	6,5	keine	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015	NRW	060220028	2,99	5,0	30	9	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015	NRW	060220028	3,16	5,0	25	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015	NRW	060220028	3,26	7,5	20	6,5	keine	farblos	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015	NRW	060220028	3,51	5,0	25	8	keine	schwach gelb	geruchlos
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015	NRW	060220028	3,31	7,5	20	6,5	keine	farblos	geruchlos
GWM 27	22.04.2015	NRW	Hauswasserbr.					keine	farblos	geruchlos
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	NRW	110290045	3,32	8,0	40	3,6	gering	farblos	geruchlos
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	NRW	110290045	4,32	8,0	34	3,5	mittel	grau	geruchlos
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	NRW	110290045	3,78	6,0	25	5	nicht bestimmbar	orange	geruchlos
RH/4 SUTRUM	24.11.2014	NRW	110290045	2,34	8,0	40	7	schwach	schwach weiß, grau	geruchlos
RH/4 SUTRUM	17.12.2014	NRW	110290045	1,92	8,0	40	7	keine	schwach weiß, grau	geruchlos
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	NRW	110290045	1,35	5,0	185	3,2	8 FNU	farblos	schwach jauchig
RH/4 SUTRUM	21.04.2015	NRW	110290045	1,35	9,0	34	10	stark	grau	geruchlos
RH/4 SUTRUM	16.07.2015	NRW	110290045	4,74	9,5	34	10	stark	grau	geruchlos
RH/4 SUTRUM	15.09.2015	NRW	110290045	2,46	9,5	30	4,5	stark	grau	geruchlos

Messstelle	PN-Datum	vor-Ort-Parameter							Hauptinhaltsstoffe - Kationen						
		T	pH	LF	O2	KS43	KB82	Redox	Ca	Mg	Na	K	NH4	Mn	Fe
Einheit	TT.MM.JJJJ	°C		µS/cm	mg/l	mmol/l	mmol/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	13,1	6,9	860	<0,1	3,68	0,59		120	11	24	19	0,4	1400	0,9
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	13,0	7,1	860	<0,1	5,14	0,79	303	120	10	24	20	1,55	1100	
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	12,7	7,1	817	<0,1	4,49	0,54	151	120	10	28	14	1,17	1200	2,1
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	12,1	7,1	850	0,1				120	10	26	18	1,29	1200	1,9
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015	11,6	6,9	751	0,2			105	127	11,4	30	13	1	1490	2,36
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015	11,9	6,7	626	0,5			232	115	10,3	23	18	1,34	1050	0,155
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015	12,2	7,0	778	0,02			111	113	9,8	23	12	1,23	1,66	1,2
Lowick - BEW	22.04.2015	11,3	6,9	680	0,7			120	119	10,2	25	7	1,44	795	4
Lowick - BEW	16.09.2015	11,5	7,0	693	0,1			127	106	9,1	22	6	1,56	659	3,35
GWM 28	22.04.2015	11,7	7,2	877				278	13	1,1	192	9	0,21	124	<0,02
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	13,6	6,0	490	0,6	0,98	1,68		54	5,5	18	14	<0,06	6,2	0,07
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013	10,0	6,0	486	1,0	0,85		322	59	6,1	18	15	0,02	<5	0,12
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	13,4	5,6	430	0,9	0,8	1,09	396	49	4,8	14	12	<0,06		
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013	10,9	5,9	425	1,6	0,75		481	50	5,2	15	14	0,03	<5	0,08
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013	11,9	6,0	404	1,7	0,76		540	49	5	14	13	0,02	5	0,09
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	13,3	5,8	455	0,2	0,78	0,89	423	54	5,6	16	17	<0,06	9,7	0,22
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	11,2	5,9	417	1,9				51	5,2	13	17	<0,06	12	0,077
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015	11,3	6,0	433	2,3			515	51	5,1	14	14	0,01	5	0,021
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015	11,0	6,0	420	2,4			469	53	5,4	14	14	0,04	<5	<0,02
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015	11,1	5,7	383	0,8			381	49	5,2	14	14	<0,01	<5	0,059
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015	10,7	6,0	434	1,5			470	48	5,3	13	15	0,04	<5	<0,02
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015	11,1	6,0	435	1,0			248	49	5,3	13	15	0,03	<5	0,174
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015	11,8	5,7	387	1,6			423	49	5,7	13	15	0,01	<5	0,027
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015	11,9	5,9	473	0,4			438	53	6	14	16	0,02	<5	<0,02
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015	12,8	5,7	390	1,7			406	47	5,2	12	13	0,02	<5	0,111
GWM 27	22.04.2015	11,1	5,1	392	0,8			464	42	6,4	14	19	<0,01	171	0,185
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	13,0	6,9	780	1,8	7,74	0,66		180	3	11	2	<0,06	9,3	0,2
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	11,5	6,8	850	2,6	9,73		387,4	200	3,5	12	2	0,09	120	2
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	11,7	7	852	4,2	6,73	3,94	411	270	3,6	11	3	<0,06	100	3,4
RH/4 SUTRUM	24.11.2014	11,7	6,9	898	3,9	6,1			231	3,9	14	2	<0,01	<5	<0,02
RH/4 SUTRUM	17.12.2014	11,3	7,2	873	2,9	6,53		455	180	2,9	11	1	0,02	<5	<0,02
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	11,2	7,1	911	3,1				190	3,2	12	2	<0,06	<2	<0,02
RH/4 SUTRUM	21.04.2015	10,3	6,8	782	0,5			346	347	3,8	13	2	<0,01	195	1,16
RH/4 SUTRUM	16.07.2015	11,1	6,9	537	3,9			355	173	3,8	12	2	<0,01	<5	0,025
RH/4 SUTRUM	15.09.2015	11,6	6,8	840	4,5			276	222	3,1	10	1	0,04	103	0,797

Messstelle	PN-Datum	Hauptinhaltsstoffe - Anionen						Ionenbilanz			
		HCO3	SO4	CL	NO3	NO2	o-PO4	Σ Kat	Σ An	Σ io	IBF
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	%
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	224,5	116	60	93,9	0,20	<0,09	8,53	9,28	17,81	-8,5
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	313,6	119	40	93,0	0,10	0,06	8,49	10,24	18,73	-18,7
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	274,0	125	47	38,07	0,08	0,03	8,57	9,03	17,60	-5,3
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	423,0	130	38	36,6	<0,06	<0,03	8,58	11,30	19,89	-27,3
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015	279,5	117	35	33,8	0,12	0,09	9,10	8,56	17,66	6,2
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015	247,1	98	30	67,6	<0,05	0,05	8,18	8,01	16,19	2,2
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015	255,1	121	37	48	<0,05	0,02	7,88	8,52	16,39	-7,8
Lowick - BEW	22.04.2015	253,2	119	32	2,79	0,07	0,19	8,28	7,59	15,86	8,7
Lowick - BEW	16.09.2015	233,1	137	34	0,61	<0,05	0,06	7,39	7,64	15,03	-3,3
GWM 28	22.04.2015	278,2	113	37	47,9	0,31	0,02	9,35	8,73	18,08	6,9
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	59,8	85	33	51,4	<0,07	0,92	4,29	4,50	8,79	-4,7
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013	51,9	75	32	68,7	<0,05	0,88	4,58	4,42	9,00	3,6
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	48,8	65	29	59,3	<0,07	0,76	3,76	3,93	7,68	-4,4
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013	45,8	63	26	56,4	<0,05	0,86	3,90	3,70	7,60	5,2
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013	46,4	56	26	56,8	<0,05	0,86	3,81	3,55	7,37	7,0
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	47,6	63	37	70,8	0,10	0,9	4,30	4,28	8,57	0,4
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	40,0	60	31	77,9	<0,05	0,77	3,98	4,04	8,01	-1,4
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015	36,6	50	28	80,8	<0,05	0,83	3,92	3,73	7,64	5,0
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015	38,4	48	26	79,6	<0,05	0,84	4,06	3,64	7,69	10,9
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015	37,2	41	25	88,4	0,07	0,78	3,92	3,73	7,64	5,0
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015	40,9	43	24	95,6	<0,05	0,78	3,78	3,78	7,55	0,1
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015	38,4	48	24	87,1	<0,05	0,8	3,85	3,72	7,56	3,5
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015	32,3	43	25	85,4	<0,05	0,93	3,87	3,51	7,38	9,6
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015	37,8	48	30	98,7	0,1	0,86	4,17	4,05	8,22	2,8
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015	36,0	45	24	82,4	<0,05	0,85	3,62	3,53	7,15	2,6
GWM 27	22.04.2015	14,0	63	23	82,8	0,12	0,04	3,75	3,52	7,27	6,1
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	472,3	53	24	85,0	<0,07	<0,09	9,76	10,90	20,65	-11,0
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	593,7	59	26	94,3	<0,07	0,27	10,93	13,21	24,14	-18,9
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	410,6	46	20	93,9	<0,07	<0,03	14,46	9,77	24,22	38,7
RH/4 SUTRUM	24.11.2014	372,2	43	21	98,1	<0,05	0,19	12,50	9,15	21,65	30,9
RH/4 SUTRUM	17.12.2014	398,4	43	20	101	<0,05	0,04	9,72	9,62	19,34	1,0
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	417,0	51	25	92,1	< 0,07	<0,03	10,31	10,09	20,40	2,2
RH/4 SUTRUM	21.04.2015	411,3	40	25	113	<0,05	0,02	18,28	10,09	28,37	57,7
RH/4 SUTRUM	16.07.2015	381,4	38	22	110	<0,05	0,09	9,50	9,45	18,94	0,5
RH/4 SUTRUM	15.09.2015	389,3	45	20	103	<0,05	0,01	11,83	9,54	21,37	21,4

Messstelle	PN-Datum	Summenparameter					Spurenelemente												
		DOC	TOC	SAK_254	SAK_436	AOX	Ni	B	Ba	Al	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	SiO2	U
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	m ⁻¹	m ⁻¹	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	2,8	2,8					0,14	0,1	<20					<4				
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	2,4	2,9					0,11	92	<20					4,5				
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	2,1	2,5					0,14	99	<20					12				
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	2,4	2,6				3	0,14	100	<20	<0,1	0,66	<0,5	1	4	0,09	<0,005		1,30
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015		3,9					0,132											
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015		4,7					0,12											
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015		5					0,117											
Lowick - BEW	22.04.2015		4,5					0,119											
Lowick - BEW	16.09.2015		5,9					0,122											
GWM 28	22.04.2015		4,3					0,168											
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	11,9	12,3				7,6	0,17	120	56	0,25	0,65	1,7	7,9	5,3	0,11	<0,005		0,03
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013		13,0																
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	9,8	10,7					0,13	130	70					5,9				
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013		12,0																
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013		13,0																
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	9,1	9,3					0,15	130	43					7				
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	9,8	10,4				7,4	0,12	130	41	0,15	0,28	1	6,6	7,4	0,13	<0,005		0,02
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015		11,8					0,113											
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015		13					0,116											
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015		14					0,087											
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015		15					0,029											
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015		13					0,234											
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015		12					0,115											
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015		11					0,133											
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015		13,8					0,088											
GWM 27	22.04.2015		3,5					0,032											
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	2,3	2,4					<0,03	38	260	0,53	0,27	0,75	1,6	<4	<0,01	<0,005		0,45
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	1,3	2,8					<0,03	48	1800					15				
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	1,3	2,4					0,04	47	3500					13				
RH/4 SUTRUM	24.11.2014		2,4																
RH/4 SUTRUM	17.12.2014		2,9					0,059											
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	2,3	2,2				1,2	0,032	34	<20	<0,1	0,23	<0,5	1,2	<4	<0,01	<0,005		0,43
RH/4 SUTRUM	21.04.2015		3,4					0,022											
RH/4 SUTRUM	16.07.2015		2,4					<0,01											
RH/4 SUTRUM	15.09.2015		5,7					0,023											

Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite									
Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin	Sulfadimidin	Sulfamethoxazol	4-OH-Sulfadiazin	Sulfathiazol	Sulfamerazin	Sulfamethoxy-pyridazin	N-Ac-Sulfadiazin
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	4	< 3	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	8	< 4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	6	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015	16	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015	6	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015	7	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lowick - BEW	22.04.2015	13	< 4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
Lowick - BEW	16.09.2015	7	4	< 4	< 15	< 2	< 2	< 2	< 2
GWM 28	22.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	< 2	< 1	230	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013	< 2	< 1	229	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	< 2	< 1	227	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013	< 2	< 1	181	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013	< 2	< 1	164	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	< 2	< 4	176	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	< 2	4	272	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015	< 2	< 4	282	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015	< 2	< 4	186	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015	< 2	< 4	202	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015	< 2	4	244	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015	< 2	4	252	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015	< 2	< 4	186	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015	< 2	< 4	176	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015	< 2	< 4	144	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
GWM 27	22.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	4	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	< 2	< 1	< 4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	24.11.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	17.12.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	16.07.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RH/4 SUTRUM	15.09.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2

Messstelle	PN-Datum	Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite						Umwelt-Tracer-Stoffe	
		Sulfachloropyridazin	Sulfadimethoxin	Sulfaethoxyppyridazin	Trimethoprim	Sulfadoxin	N-Ac-Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Koffein
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
BO/4 A -LOWICK-	20.08.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,1	
BO/4 A -LOWICK-	02.08.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,3	
BO/4 A -LOWICK-	22.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
BO/4 A -LOWICK-	29.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
BO/4 A -LOWICK-	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
BO/4 A -LOWICK-	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
BO/4 A -LOWICK-	16.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lowick - BEW	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
Lowick - BEW	16.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	8,2	< 15
GWM 28	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
HS/2 -NORDICK-	17.08.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	0,35	
HS/2 -NORDICK-	15.03.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,3	
HS/2 -NORDICK-	17.07.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,3	
HS/2 -NORDICK-	13.08.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,3	
HS/2 -NORDICK-	24.09.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,1	
HS/2 -NORDICK-	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 3	< 30
HS/2 -NORDICK-	30.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	3	< 30
HS/2 -NORDICK-	23.02.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	4	60
HS/2 -NORDICK-	18.03.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
HS/2 -NORDICK-	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 3	< 15
HS/2 -NORDICK-	21.05.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	4	< 15
HS/2 -NORDICK-	24.06.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 3	< 15
HS/2 -NORDICK-	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	4,6	< 15
HS/2 -NORDICK-	10.08.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	3,6	< 15
HS/2 -NORDICK-	16.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	3	< 15
GWM 27	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RH/4 SUTRUM	13.08.2012	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,1	
RH/4 SUTRUM	20.06.2013	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 0,1	
RH/4 SUTRUM	23.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RH/4 SUTRUM	24.11.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 30
RH/4 SUTRUM	17.12.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	
RH/4 SUTRUM	28.01.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RH/4 SUTRUM	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RH/4 SUTRUM	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RH/4 SUTRUM	15.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15

				vor-Ort-Parameter						
Messstelle	PN-Datum	Land	Mst-Nr.	Ruhewasserspiegel	Entnahmetiefe	Pumpdauer	Förderrate	Trübung	Färbung	Geruch
Einheit	TT.MM.JJJJ			m u. MP	m u. MP	min	l/min	Klartext	Klartext	Klartext
temporäre Grundwassermessstellen										
TGWM 1	30.10.2014	NI	Bösel	2,35	3,9	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 1	20.04.2015	NI	Bösel	1,5	3,9	20	2,5	keine	gelb	geruchlos
TGWM 2	30.10.2014	NI	Bösel	1,98	3,4	20	1	schwach	farblos	geruchlos
TGWM 2	20.04.2015	NI	Bösel	0,99	3,4	20	1	keine	farblos	geruchlos
TGWM 22	20.04.2015	NI	Bösel	1,18	3,0	20	3,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 22	14.09.2015	NI	Bösel	1,75	3,0	20	3,5	keine	farblos	ohne
RKS 3	30.10.2014	NI	Lohe	2,22	3,9	20	< 1	schwach	grau-gelb	schwefelig
RKS 4	30.10.2014	NI	Lohe	2,61	3,9	20	< 1	schwach	grün-gelb	schwefelig
TGWM 29	20.04.2015	NI	Lohe	1,77	3,0	40	< 1	schwach	gelb-braun	geruchlos
TGWM 29	14.09.2015	NI	Lohe	1,79	3	20	< 1	schwach	gelb braun	ohne
RKS 5	29.10.2014	NI	Markhausen	3,72	4,9	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
RKS 6	29.10.2014	NI	Markhausen	2,54	3,9	20	3	keine	grau-gelb	faulig
TGWM 23	20.04.2015	NI	Markhausen	2,04	4,0	20	3,5	schwach	gelb	schwefelig
TGWM 23	14.09.2015	NI	Markhausen	2,465	4,0	30	3,5	schwach	gelb braun	H2S
TGWM 7	29.10.2014	NI	Carum	2,54	4,4	205	< 1	schwach	grau-gelb	geruchlos
TGWM 7	21.04.2015	NI	Carum	1,66	4,4	20	< 1	schwach	grau-gelb	geruchlos
TGWM 8	29.10.2014	NI	Carum	1,86	3,4	20	< 1	schwach	grau-gelb	faulig
TGWM 8	21.04.2015	NI	Carum	1,16	3,4	20	< 1	keine	gelb	faulig
TGWM 9	28.10.2014	NI	Kleinringer W.	2,69	3,4	20	1,5	keine	gelb	geruchlos
TGWM 9	21.04.2015	NI	Kleinringer W.	2,05	3,4	20	1,5	keine	gelb	geruchlos
TGWM 10	28.10.2014	NI	Kleinringer W.	2,15	3,9	20	3	keine	grau-gelb	schwefelig
TGWM 10	21.04.2015	NI	Kleinringer W.	1,95	3,9	20	3	keine	grau-gelb	schwefelig
TGWM 11	28.10.2014	NI	Wietmarschen	1,57	2,9	20	3	keine	grau-gelb	faulig-jauchig
TGWM 11	21.04.2015	NI	Wietmarschen	1,28	2,9	20	3	keine	grau-gelb	faulig-jauchig
TGWM 12	28.10.2014	NI	Wietmarschen	1,7	2,9	20	3	keine	grau-gelb	geruchlos
TGWM 12	21.04.2015	NI	Wietmarschen	1,55	2,9	20	3	keine	grau-gelb	geruchlos
TGWM 13	27.10.2014	NRW	Lowick	2,07	3,9	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 13	22.04.2015	NRW	Lowick	1,96	3,9	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 14	27.10.2014	NRW	Lowick	2,54	3,9	20	1,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 14	22.04.2015	NRW	Lowick	2,49	3,9	20	1,5	keine	farblos	geruchlos

Messstelle	PN-Datum	vor-Ort-Parameter							Hauptinhaltsstoffe - Kationen						
		T	pH	LF	O2	KS43	KB82	Redox	Ca	Mg	Na	K	NH4	Mn	Fe
Einheit	TT.MM.JJJJ	°C		µS/cm	mg/l	mmol/l	mmol/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
TGWM 1	30.10.2014	13,7	4,5	223	0,2			427	21	4	12	12	0,03	20	0,33
TGWM 1	20.04.2015	9,5	5,5	920	0,2			412	98	19,6	72	22	0,02	33	0,098
TGWM 2	30.10.2014	15,0	4,2	600	3,4			482	35	10,3	60	5	0,17	82,6	1,12
TGWM 2	20.04.2015	9,1	4,3	411	3,7			555	22	7,6	42	3	0,07	572	0,133
TGWM 22	20.04.2015	8,9	4,4	550	0,8			497	47	8,3	27	19	0,08	330	0,562
TGWM 22	14.09.2015	14,7	4,6	409	1,8			582	34	5,8	13	17	0,09	310	0,045
RKS 3	30.10.2014	14,1	4,3	156	2,2			158	6	3,4	15	8	0,49	56	2,2
RKS 4	30.10.2014	13,2	4,3	155	1,8			153	4	4,1	13	7	0,74	49	2,17
TGWM 29	20.04.2015	9,9	4,8	328	4,7			380	19	14	13	21	0,14	169	1,55
TGWM 29	14.09.2015	16,7	4,7	369	3,33			542	22	14,6	12	19	0,04	129	0,07
RKS 5	29.10.2014	11,9	3,9	147	4,6			506	4	2,4	10	2	0,03	30	0,55
RKS 6	29.10.2014	14,1	4,8	413	0,1			421	34	5,4	32	15	0,04	85	0,24
TGWM 23	20.04.2015	9,2	4,7	235	0,8			95	3	2	16	13	8,9	32	7,84
TGWM 23	14.09.2015	11,4	4,7	244	0,9			82	2	1,8	16	10	7,05	33	6,87
TGWM 7	29.10.2014	14,2	6,2	554	n.b.			254	41	5,4	64	11	0,12	65	1,18
TGWM 7	21.04.2015	10,3	5,7	773				333	61	7,3	82	9	0,1	130	2,69
TGWM 8	29.10.2014	13,0	6,0	545	1,3			122	62	9,8	21	47	1,66	528	16,4
TGWM 8	21.04.2015	7,9	6,1	642	0,7			106	70	12,5	22	58	0,88	722	11,1
TGWM 9	28.10.2014	12,6	4,2	476	1,2			393	26	9,6	18	44	0,05	150	0,7
TGWM 9	21.04.2015	10,2	4,6	387	0,9			413	14	6,7	15	36	<0,01	93	0,043
TGWM 10	28.10.2014	12,5	4,5	246	0,2			98	8	4,1	18	5	3,84	62	12
TGWM 10	21.04.2015	10,2	5,0	248	0,2			98	8	4,3	19	5	5,66	60	9,03
TGWM 11	28.10.2014	14,0	4,8	159	0,2			146	4	1,4	16	4	0,39	41	17
TGWM 11	21.04.2015	10,2	5,5	176	0,2			137	3	1	23	3	0,29	35	13,3
TGWM 12	28.10.2014	13,4	5,2	478	0,3			343	37	9,4	40	25	0,05	193	0,44
TGWM 12	21.04.2015	9,5	5,4	589	0,4			365	42	13,6	37	31	<0,01	290	0,066
TGWM 13	27.10.2014	14,0	6,7	1070	0,2			238	188	17,6	11	89	0,08	4430	0,62
TGWM 13	22.04.2015	10,3	6,8	1119	0,3			251	176	17,6	12	81	<0,01	4430	0,06
TGWM 14	27.10.2014	14,4	7,0	1622	0,5			250	122	10,8	258	15	0,04	98	0,26
TGWM 14	22.04.2015	10,2	7,1	1612	0,6			244	124	11	234	14	<0,01	48	0,06

Messstelle	PN-Datum	Hauptinhaltsstoffe - Anionen						Ionenbilanz			
		HCO ₃	SO ₄	CL	NO ₃	NO ₂	o-PO ₄	∑ Kat	∑ An	∑ io	IBF
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	%
temporäre Grundwassermessstellen											
TGWM 1	30.10.2014	12,2	40	13	31,8	<0,05	0,02	2,25	1,89	4,14	17,7
TGWM 1	20.04.2015	94,0	118	118	96,7	<0,05	<0,01	10,20	8,88	19,08	13,8
TGWM 2	30.10.2014	17,1	32	142	23,5	0,40	<0,01	5,37	5,34	10,71	0,6
TGWM 2	20.04.2015	3,7	41	76	21,4	0,09	<0,01	3,66	3,38	7,04	7,7
TGWM 22	20.04.2015	44,5	31	86	104	<0,05	<0,01	4,77	5,47	10,24	-13,8
TGWM 22	14.09.2015	<3	41	28	125	0,19	0,01	3,17	3,68	6,85	-14,7
RKS 3	30.10.2014	35,4	24	22	0,14	<0,05	0,01	1,53	1,70	3,24	-10,3
RKS 4	30.10.2014	14,0	27	23	0,45	<0,05	0,04	1,41	1,45	2,86	-2,9
TGWM 29	20.04.2015	9,8	29	22	98,6	0,07	0,03	3,22	2,96	6,18	8,7
TGWM 29	14.09.2015	8,5	30	18	116,00	<0,05	0,03	3,26	3,14	6,40	3,7
RKS 5	29.10.2014	1,2	11	17	28,7	<0,05	0,02	0,91	1,19	2,10	-26,7
RKS 6	29.10.2014	13,4	26	51	74,2	<0,05	0,02	3,91	3,38	7,29	14,4
TGWM 23	20.04.2015	18,3	36	20	0,67	<0,05	0,04	2,07	1,63	3,71	23,8
TGWM 23	14.09.2015	18,3	46	20	0,83	<0,05	0,05	1,85	1,84	3,69	0,7
TGWM 7	29.10.2014	93,4	30	99	<0,1	<0,05	0,02	5,59	4,94	10,53	12,3
TGWM 7	21.04.2015	115,9	23	208	0,58	<0,05	0,03	7,54	8,25	15,79	-8,9
TGWM 8	29.10.2014	189,2	73	19	<0,1	<0,05	0,42	6,71	5,15	11,86	26,3
TGWM 8	21.04.2015	179,4	127	26	0,37	0,35	0,4	7,44	6,31	13,75	16,4
TGWM 9	28.10.2014	3,1	18	29	154	<0,05	0,08	4,01	3,73	7,74	7,2
TGWM 9	21.04.2015	3,1	26	25	97,4	<0,05	<0,01	2,83	2,88	5,70	-1,6
TGWM 10	28.10.2014	13,4	30	33	0,49	<0,05	0,14	2,28	1,77	4,05	24,9
TGWM 10	21.04.2015	13,4	29	32	0,35	<0,05	0,04	2,32	1,74	4,06	28,7
TGWM 11	28.10.2014	8,5	19	25	<0,1	<0,05	0,58	1,75	1,23	2,98	34,9
TGWM 11	21.04.2015	14,6	11	28	0,14	0,14	0,41	1,79	1,25	3,05	35,5
TGWM 12	28.10.2014	36,6	55	71	24,8	<0,05	0,05	4,98	4,14	9,12	18,2
TGWM 12	21.04.2015	25,0	45	81	88,7	<0,05	0,04	5,63	5,07	10,70	10,4
TGWM 13	27.10.2014	400,9	80	20	199	<0,05	<0,01	13,74	12,00	25,74	13,5
TGWM 13	22.04.2015	410,0	75	22	209	0,28	<0,01	12,99	12,26	25,25	5,8
TGWM 14	27.10.2014	472,3	31	292	7,76	<0,05	0,06	18,60	16,75	35,35	10,5
TGWM 14	22.04.2015	443,0	30	342	19	0,05	0,03	17,62	17,84	35,46	-1,2

Messstelle	PN-Datum	Summenparameter					Spurenelemente												
		DOC	TOC	SAK_254	SAK_436	AOX	Ni	B	Ba	Al	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	SiO2	U
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	m ⁻¹	m ⁻¹	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
temporäre Grundwassermessstellen																			
TGWM 1	30.10.2014		26					0,04											
TGWM 1	20.04.2015		89					0,053											
TGWM 2	30.10.2014		3,1					0,01											
TGWM 2	20.04.2015		3,5					0,023											
TGWM 22	20.04.2015		4,6					0,042											
TGWM 22	14.09.2015		6,5					0,043											
RKS 3	30.10.2014		29					0,03											
RKS 4	30.10.2014		23					<0,01											
TGWM 29	20.04.2015		39					0,045											
TGWM 29	14.09.2015		41,7					0,054											
RKS 5	29.10.2014		6,9					<0,01											
RKS 6	29.10.2014		31					0,02											
TGWM 23	20.04.2015		55					0,042											
TGWM 23	14.09.2015		71,3					0,041											
TGWM 7	29.10.2014		45					0,03											
TGWM 7	21.04.2015		6,6					0,018											
TGWM 8	29.10.2014		8,2					0,04											
TGWM 8	21.04.2015		45					0,037											
TGWM 9	28.10.2014		24					0,02											
TGWM 9	21.04.2015		23					0,021											
TGWM 10	28.10.2014		51					0,02											
TGWM 10	21.04.2015		52					0,027											
TGWM 11	28.10.2014		19					0,08											
TGWM 11	21.04.2015		31					0,019											
TGWM 12	28.10.2014		25					0,06											
TGWM 12	21.04.2015		18					0,06											
TGWM 13	27.10.2014		7,7					0,08											
TGWM 13	22.04.2015		6,9					0,077											
TGWM 14	27.10.2014		6,2					0,03											
TGWM 14	22.04.2015		5,2					0,043											

Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite									
Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin	Sulfadimidin	Sulfamethoxazol	4-OH-Sulfadiazin	Sulfathiazol	Sulfamerazin	Sulfamethoxy-pyridazin	N-Ac-Sulfadiazin
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
TGWM 1	30.10.2014	< 2	15	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 1	20.04.2015	< 2	6	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 2	30.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 2	20.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 22	20.04.2015	< 2	60	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 22	14.09.2015	< 2	37	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 3	30.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 4	30.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 29	20.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 29	14.09.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 5	29.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 6	29.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 23	20.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 23	14.09.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 7	29.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 7	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 8	29.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 8	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 9	28.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 9	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 10	28.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 10	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 11	28.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 11	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 12	28.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 12	21.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 13	27.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 13	22.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 14	27.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 14	22.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2

Messstelle	PN-Datum	Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite						Umwelt-Tracer-Stoffe	
		Sulfachloropyridazin	Sulfadimethoxin	Sulfaethoxyypyridazin	Trimethoprim	Sulfadoxin	N-Ac-Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Koffein
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
temporäre Grundwassermessstellen									
TGWM 1	30.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 1	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 2	30.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 2	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 22	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 3	< 15
TGWM 22	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	3,6	< 15
RKS 3	30.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RKS 4	30.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 29	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 29	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RKS 5	29.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RKS 6	29.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 23	20.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 23	14.09.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 7	29.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 7	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 8	29.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 8	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 9	28.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 9	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 10	28.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 10	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 11	28.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 11	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 12	28.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 12	21.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 13	27.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 13	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 14	27.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 14	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15

Messstelle	PN-Datum	Land	Mst-Nr.	vor-Ort-Parameter						
				Ruhewasserspiegel	Entnahmetiefe	Pumpdauer	Förderrate	Trübung	Färbung	Geruch
Einheit	TT.MM.JJJJ			m u. MP	m u. MP	min	l/min	Klartext	Klartext	Klartext
TGWM 15	27.10.2014	NRW	Nordick	3,36	3,9	90	< 1	stark	gelb-grau	geruchlos
TGWM 15	22.04.2015	NRW	Nordick	2,3	3,9	20	< 1	schwach	gelb	geruchlos
TGWM 16	27.10.2014	NRW	Nordick	3,79	4,4	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 16	22.04.2015	NRW	Nordick	3,35	4,4	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 25	22.04.2014	NRW	Nordick	3,58	5,0	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 25	16.07.2015	NRW	Nordick	3,96	5,0	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 26	22.04.2015	NRW	Nordick	1,73	4,0	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 26	16.07.2015	NRW	Nordick	1,94	4,0	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
RKS 18	31.10.2014	SH	Hohenaspe	3,53	4,9	20	3	keine	farblos	geruchlos
RKS 19	31.10.2014	SH	Hohenaspe	2,43	3,4	20	2,5	keine	farblos	geruchlos
TGWM 20	31.10.2014	SH	Looft	6,94	7,9	20	3	keine	farblos	geruchlos
TGWM 20	19.04.2015	SH	Looft	6,07	7,9	20	3	keine	farblos	geruchlos
TGWM 21	31.10.2014	SH	Looft	6,6	7,9	20	3	keine	farblos	geruchlos
TGWM 21	19.04.2015	SH	Looft	5,73	7,9	20	3	keine	farblos	geruchlos

Messstelle	PN-Datum	vor-Ort-Parameter							Hauptinhaltsstoffe - Kationen						
		T	pH	LF	O2	KS43	KB82	Redox	Ca	Mg	Na	K	NH4	Mn	Fe
Einheit	TT.MM.JJJJ	°C		µS/cm	mg/l	mmol/l	mmol/l	mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
TGWM 15	27.10.2014	14,2	6,6	294	n.b.			308	65	3,9	15	13	0,05	1220	9,59
TGWM 15	22.04.2015	8,8	6,7	297				318	56	2,9	7	9	<0,01	16	0,125
TGWM 16	27.10.2014	15,3	6,1	392	0,3			331	48	11,5	13	18	0,02	16	0,14
TGWM 16	22.04.2015	9,0	6,0	279	0,3			388	30	6,9	10	13	<0,01	<5	0,025
TGWM 25	22.04.2014	9,5	4,7	537	0,1			471	64	11,6	9	25	0,01	374	0,244
TGWM 25	16.07.2015	11,8	4,7	501	1,9			540	61	11	8	23	0,03	344	0,042
TGWM 26	22.04.2015	6,3	4,8	253	0,1			440	22	5,8	10	13	0,04	54	0,482
TGWM 26	16.07.2015	9,3	5,1	252	3,5			454	20	5,1	8	12	0,05	45	0,038
RKS 18	31.10.2014	11,9	5,9	396	0,1			341	42	5,3	26	14	0,03	26	0,09
RKS 19	31.10.2014	12,7	5,2	294	1,2			374	32	4,2	14	13	0,04	97	0,27
TGWM 20	31.10.2014	10,2	4,6	235	11,1			497	29	3,4	8	6	0,03	32	0,05
TGWM 20	19.04.2015	9,2	4,7	244	10,9			532	28	3,5	9	5	< 0,01	28	< 0,02
TGWM 21	31.10.2014	10,3	4,7	273	10,6			471	29	6,8	7	9	0,02	24	0,09
TGWM 21	19.04.2015	9,1	4,7	290	10,8			543	29	7,3	8	10	< 0,01	22	< 0,02

Messstelle	PN-Datum	Hauptinhaltsstoffe - Anionen						Ionenbilanz			
		HCO ₃	SO ₄	CL	NO ₃	NO ₂	o-PO ₄	∑ Kat	∑ An	∑ io	IBF
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	mmol(eq)/l	%
TGWM 15	27.10.2014	150,1	20	11	44,1	<0,05	0,02	4,92	3,90	8,82	23,3
TGWM 15	22.04.2015	126,9	25	9	30,2	<0,05	0,05	3,52	3,34	6,86	5,3
TGWM 16	27.10.2014	78,1	31	24	98,7	<0,05	0,11	4,37	4,20	8,57	3,9
TGWM 16	22.04.2015	58,0	23	14	57,3	0,07	0,03	2,84	2,75	5,59	3,1
TGWM 25	22.04.2014	5,5	69	26	164	0,06	0,03	5,18	4,89	10,07	5,7
TGWM 25	16.07.2015	<3	65	23	172	<0,05	0,05	4,90	4,82	9,71	1,6
TGWM 26	22.04.2015	16,5	38	14	57,6	0,11	<0,01	2,38	2,40	4,77	-0,9
TGWM 26	16.07.2015	6,1	40	14	48,1	<0,05	0,06	2,11	2,11	4,22	0,1
RKS 18	31.10.2014	78,7	35	43	22,2	<0,05	0,04	4,00	3,59	7,59	10,9
RKS 19	31.10.2014	39,7	20	33	35,7	<0,05	0,04	2,87	2,57	5,44	11,0
TGWM 20	31.10.2014	37,2	30	24	38	<0,05	< 0,01	2,22	2,53	4,75	-12,9
TGWM 20	19.04.2015	4,3	28	22	42,3	<0,05	0,04	2,21	1,95	4,17	12,4
TGWM 21	31.10.2014	10,4	25	16	83,6	<0,05	< 0,01	2,54	2,50	5,04	1,6
TGWM 21	19.04.2015	4,9	25	18	96,8	<0,05	0,01	2,64	2,65	5,30	-0,4

Messstelle	PN-Datum	Summenparameter					Spurenelemente												
		DOC	TOC	SAK_254	SAK_436	AOX	Ni	B	Ba	Al	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	SiO2	U
Einheit	TT.MM.JJJJ	mg/l	mg/l	m ⁻¹	m ⁻¹	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
TGWM 15	27.10.2014		12					0,04											
TGWM 15	22.04.2015		6,5					0,025											
TGWM 16	27.10.2014		14					0,03											
TGWM 16	22.04.2015		14					0,027											
TGWM 25	22.04.2014		8,6					0,055											
TGWM 25	16.07.2015		8,9					0,042											
TGWM 26	22.04.2015		5,1					0,027											
TGWM 26	16.07.2015		5,4					<0,01											
RKS 18	31.10.2014		4,9					0,02											
RKS 19	31.10.2014		5,7					0,02											
TGWM 20	31.10.2014		2,8					<0,01											
TGWM 20	19.04.2015		2					0,032											
TGWM 21	31.10.2014		3,2					0,01											
TGWM 21	19.04.2015		2,8					0,035											

Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite									
Messstelle	PN-Datum	Sulfadiazin	Sulfadimidin	Sulfamethoxazol	4-OH-Sulfadiazin	Sulfathiazol	Sulfamerazin	Sulfamethoxy-pyridazin	N-Ac-Sulfadiazin
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
TGWM 15	27.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 15	22.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 16	27.10.2014	< 4	12	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 16	22.04.2015	5	5	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 25	22.04.2014	< 2	5	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 25	16.07.2015	< 2	4	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 26	22.04.2015	5	5	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 26	16.07.2015	6	6	10	90	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 18	31.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
RKS 19	31.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 20	31.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 20	19.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 21	31.10.2014	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2
TGWM 21	19.04.2015	< 2	< 2	< 4	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2

Messstelle	PN-Datum	Arzneimittel-Einzelwirkstoffe Sulfonamide und Metabolite						Umwelt-Tracer-Stoffe	
		Sulfachloropyridazin	Sulfadimethoxin	Sulfaethoxyipyridazin	Trimethoprim	Sulfadoxin	N-Ac-Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Koffein
Einheit	TT.MM.JJJJ	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
TGWM 15	27.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 15	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 16	27.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 16	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 3	< 15
TGWM 25	22.04.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 25	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 26	22.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 26	16.07.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RKS 18	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
RKS 19	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 20	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 20	19.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 21	31.10.2014	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15
TGWM 21	19.04.2015	< 6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 6	< 1	< 15

Fläche	Datum	Art	Sulfadiazin µg/kg TM	Sulfadimidin µg/kg TM	Sulfamethoxa zol µg/kg TM	4-OH- Sulfadiazin µg/kg TM	N-Ac-Sulfadiazin µg/kg TM	Sulfamerazin µg/kg TM	Sulfathiazol µg/kg TM
F1	11.02.2015	Gülle	< 6	406	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F2, 3	13.08.2015	Gülle	< 6	< 20	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F55	10.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F8	17.04.2015	Gärrest	165	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F9	16.04.2015	Gärrest	240	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F80	17.04.2015	Gülle / Gärrest	< 6	1350	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F80	01.08.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F12	12.03.2015	Gülle	690	1260	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F11	18.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F16	27.03.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F13	10.02.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F14, 15	10.02.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F56	10.02.2015	Gärrest	44	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F18	10.02.2015	Gülle	46	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F57-1	22.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F57-2	22.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F30	18.02.2015	Gülle / Gärrest	28	14	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F47	16.02.2015	Gülle	64	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F47	06.07.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F47	11.08.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
39-46, 48, 49	03.02.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
39-46, 48, 49	13.07.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
39, 41-46, 48, 49	01.06.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F51-53	11.03.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F51, 53	29.05.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	60
F37, 38	22.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F32	06.03.2015	Klärschlamm	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F32, 33, 36	10.04.2015	Gülle	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6
F34	29.05.2015	Gärrest	< 6	< 6	< 12	< 18	< 6	< 6	< 6

Fläche	Sulfamethoxy- pyridazin µg/kg TM	Sulfachloro- pyridazin µg/kg TM	Sulfadoxin µg/kg TM	N-Ac-SMX µg/kg TM	Sulfaetoxyp- pyridazin µg/kg TM	Sulfadime- thoxin µg/kg TM	Trimethoprim µg/kg TM	Carbamazepi- n µg/kg TM	Koffein µg/kg TM	Trockenm- asse [%]:
F1	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	9,4
F2, 3	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	1,8
F55	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	3,2
F8	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	9,4
F9	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	5,2
F80	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,1
F80	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	6,5
F12	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	1,8
F11	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,6
F16	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,0
F13	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,0
F14, 15	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	6,5
F56	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	6,8
F18	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	5,1
F57-1	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	6,5
F57-2	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	4,4
F30	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	6,5
F47	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	11,2
F47	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	16,2
F47	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	14,4
39-46, 48, 49	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	13,0
39-46, 48, 49	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	9,5
39, 41-46, 48, 49	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	13,0
F51-53	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	7,3
F51, 53	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	7,7
F37, 38	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	10,9
F32	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	32,7
F32, 33, 36	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,2
F34	< 6	< 18	< 6	< 18	< 6	< 6	< 6	< 3	< 30	8,4

Standort	Kleinkläranlage	PN-Datum	Entnahmestelle	Sulfadiazin ng/l	Sulfadimidin ng/l	SMX ng/l	N-Ac-SMX ng/l	Sulfadoxin ng/l	4-OH-SDZ ng/l	Sulfathiazol ng/l
Bösel	KKA I	05.02.2015	Ablauf	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		19.05.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		09.06.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		28.09.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
	KKA II	11.03.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		19.05.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		09.06.2015	Vorklärung	< 2	< 2	8000	3400	< 2	< 6	< 2
		28.09.2015	Vorklärung	< 2	< 2	50	< 15	< 2	< 6	< 2
Carum	KKA V	18.06.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
Nordick	KKA VI	04.02.2015	Vorklärung	< 4	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		01.06.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		14.09.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		12.10.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
	KKA VII	01.06.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	14	< 6	< 2
		14.09.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2
		12.10.2015	Vorklärung	< 2	< 2	< 4	< 15	< 2	< 6	< 2

farbige Markierung: gelb: Nachweis unter Bestimmungsgrenze, orange: Nachweis oberhalb Bestimmungsgrenze, rot: Nachweis > 100 ng/l

Kleinkläranlage	Sulfamerazin ng/l	Sulfamethoxy- pyridazin ng/l	N-Ac- Sulfadiazin ng/l	Sulfachloropyri- dazin ng/l	Sulfadimethoxi- n ng/l	Sulfaethoxypyri- dazin ng/l	Trimethoprim ng/l	Carbamazepin ng/l	Koffein ng/l
KKA I	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 10	< 6	160
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	700
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	300	< 6	4.100
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	10.000
KKA II	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	45.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 15	32.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 15	40.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	30.000
KKA V	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	16.000
KKA VI	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	50.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	50.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	60.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	16.000
KKA VII	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	10.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	400.000
	< 2	< 6	< 2	< 6	< 2	< 2	< 3	< 6	18.000

farbige Markierung: gelb: Nachweis unter Bestimmungsgrenze, orange: Nachweis oberhalb Bestimmungsgrenze, rot: Nachweis > 100 ng/l

