

## Trinkwassergewinnung in urbanen Räumen – Erkenntnisse zur Uferfiltration in Berlin

Gudrun Massmann · Thomas Heberer · Gesche Grützmaker · Uwe Dünnbier ·  
Andrea Knappe · Hanno Meyer · Andy Mechlinski · Asaf Pekdeger

Eingang des Beitrages 30.3.2007/Eingang des überarbeiteten Beitrages: 14.5.2007/Online veröffentlicht: 25.7.2007  
© Springer-Verlag 2007

**Kurzfassung** Das Berliner Trinkwasser wird überwiegend durch induzierte Uferfiltration entlang der Oberflächengewässer gewonnen. Durch die geringen Durchlässigkeiten der Seesedimente findet eine Infiltration nur an den besser durchlässigen Uferzonen statt, und es kommt zu einer Unterströmung der Seen. Durch die Kombination verschiedener Umwelttracer konnte eine starke vertikale Altersdifferenzierung des Uferfiltrats nachgewiesen werden. Die Fließzeiten betragen in den flacheren Grundwasserleiterbereichen einige Monate, in den tieferen Bereichen sogar mehrere Jahre. Das den Abbau redox-sensitiver

Substanzen beeinflussende, vorherrschende Redoxmilieu weist ebenfalls eine starke vertikale Differenzierung auf, die Infiltration erfolgt überwiegend anoxisch, und das Uferfiltrat wird mit der Tiefe reduzierender. Da das Oberflächenwasser einen variablen Anteil geklärten Abwassers enthält, konnten einige abwasserbürtige Substanzen (z. B. pharmazeutische Rückstände) in Oberflächenwasser- und im Uferfiltrat nachgewiesen werden. Obwohl der überwiegende Teil pharmazeutischer Rückstände effizient während der Untergrundpassage entfernt wird, erwiesen sich einige Substanzen als äußerst persistent (AMDOPH, Primidon und Carbamazepin).

---

Dr. G. Massmann, Prof. Dr. A. Pekdeger  
Freie Universität Berlin, Institut für Geologische Wissenschaften,  
Arbeitsbereich Hydrogeologie  
Malteserstr. 74–100, 12249 Berlin  
E-Mail: massmann@zedat.fu-berlin.de

Dr. habil. T. Heberer  
Bundesinstitut für Risikobewertung, Fachgruppe 55  
(Rückstände von Arzneimitteln)  
Diedersdorfer Weg 1, 12277 Berlin

Dr. G. Grützmaker  
KompetenzZentrum Wasser Berlin  
Cicerostraße 24, 10709 Berlin  
E-Mail: gesche.gruetzmacher@kompetenz-wasser.de

Dr. U. Dünnbier  
Berliner Wasserbetriebe, Labor  
Motardstr. 35, 13629 Berlin

A. Knappe, H. Meyer  
Alfred-Wegener-Institut Potsdam  
Telegrafenberg A 43, 14473 Potsdam

A. Mechlinski  
Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmittelchemie,  
Sekt. TIB 4/3-1, Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin

### Drinking-Water Production in Urban Environments – Bank Filtration in Berlin

**Abstract** Berlin relies on induced bank filtration from a broad-scale, lake-type surface water system. Because the hydraulic conductivity of the lake sediments is low, infiltration only occurs close to the more permeable shore zones. Using multiple environmental tracer methods, a strong vertical age stratification of the bank filtrate could be shown. Travel times are generally long and vary throughout the upper aquifers from a few months near the ground surface to several decades in greater depth. Infiltration is mostly anoxic and redox zones were found to be vertically stratified too, becoming more reducing with depth. Because Berlin's watercourses contain a proportion of treated municipal sewage a number of wastewater residues, e. g. pharmaceutical residues, were detected in surface water and groundwater. While the majority of the pharmaceutical residues studied were efficiently removed during underground passage, some substances (AMDOPH, primidone and carbamazepine) were found to be very persistent.

**Keywords** bank filtration · travel times · wastewater residues · pharmaceutical compounds · cyanobacteria

## Einleitung

Als Uferfiltration bezeichnet man den Prozess der Infiltration von Oberflächenwasser in den Grundwasserraum (DIN 4049-3). Zur Uferfiltration kommt es, wenn ein hydraulisches Gefälle vom Oberflächengewässer zum Grundwasser besteht. Dies kann aufgrund von natürlichen Gegebenheiten der Fall sein oder künstlich durch die Entnahme von Grundwasser aus Brunnen nahe der Uferlinie natürlicher Gewässer induziert werden. Das Uferfiltrat erreicht nach einer sehr variablen Fließzeit den Brunnen, der in der Regel eine Mischung aus Uferfiltrat und umgebendem Grundwasser fördert. Dabei ist unklar, bis zu welcher Aufenthaltsdauer ein derart gebildetes Grundwasser als Uferfiltrat bezeichnet werden kann. Uferfiltration wird im Wesentlichen betrieben, um eine Verbesserung der Oberflächenwasserqualität während der Untergrundpassage zu erreichen (Bouwer 2002) und um Grundwasserressourcen zu erhalten bzw. zu erneuern. Die Verbesserung der Wasserqualität wird dadurch erreicht, dass Schwebstoffe, Bakterien, Viren, Parasiten, adsorbierbare und biologisch abbaubare Wasserinhaltsstoffe ganz oder teilweise entfernt werden. Nachteilig kann unter bestimmten Bedingungen die Zunahme von Eisen-, Mangan-, Ammonium- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen sein (z. B. Hiscock & Grischek 2002). Man nimmt an, dass Uferfiltration und andere Methoden der künstlichen Grundwasseranreicherung zukünftig weltweit weiter an Bedeutung gewinnen werden, da der Wasserbedarf der wachsenden Weltbevölkerung rapide steigt (Bouwer 2002, Dillon 2005, Tufenkji et al. 2002).

Aus hydrogeologischer Sicht sind für die Bewirtschaftung von Uferfiltratfassungen im Allgemeinen die Kenntnis von Infiltrationszonen, Mischungsverhältnissen im Rohwasser, Fließzeiten und -geschwindigkeiten (Grischek 2003) sowie der Wechselwirkungen mit der Aquifermatrix von Bedeutung. Sie bilden die Basis für die Interpretation des Verhaltens potenzieller Kontaminanten. Hydrochemisch ist das vorherrschende Redoxmilieu für die Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration oder künstliche Grundwasseranreicherung von besonderem Interesse. Es beeinflusst die Zu- bzw. Abnahme von Nitrat-, Ammonium- und gelösten Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Grischek 2003) sowie von verschiedenen Metallen (Bourg & Bertin 1993, von Gunten & Kull 1986). Zudem ist der Abbau vieler organischer Spurenstoffe, wie z. B. pharmazeutischer Rückstände (Holm et al. 1995), halogenierter organischer Verbindungen (Bouwer & McCarty 1983, Bosma et al. 1996, Kao et al. 2003) oder Pestiziden (Tuxen et al. 2000, Broholm et al. 2001, Patterson et al. 2002) redoxabhängig.

Mit etwa 3,4 Millionen Einwohnern ist Berlin die größte Stadt Deutschlands. Uferfiltration zur Trinkwassergewinnung wird in Berlin seit über 100 Jahren praktiziert. Seit 1991 wird das Berliner Trinkwasser ausschließlich durch die Förderung von Grundwasser gewonnen, wobei ein Großteil des geförderten Wassers Uferfiltrat oder künstlich angereichertes Grundwasser ist (Pekdeger & Sommer-von Jarmersted 1998). Aufgrund der hydrologischen Situation handelt es sich bei der Berliner Wasserwirtschaft um einen halbgeschlossenen, auf der partiellen Wiederverwendung von geklärtem Abwasser basierenden Kreislauf. Die Kläranlagen der Berliner Wasserbetriebe (BWB) entlassen geklärtes Abwasser in das Oberflächenwassersystem. Infiltriertes Oberflächenwasser wird zusammen mit Grundwasser gefördert und gelangt als Rohwasser in die Wasserwerke. Es bedarf nur einer geringen, naturnahen Aufbereitung (Belüftung und Schnellfiltration; Berliner Wasserbetriebe 2007) bevor das Wasser in das Trinkwassernetz eingespeist wird. Nach der Nutzung durch den Verbraucher gelangt das Wasser als Abwasser wieder in die Klärwerke und wird nach der Reinigung dem Oberflächenwassersystem als Klarwasser wieder zugeführt. Da das Berliner Oberflächenwassersystem durch die seenartigen Erweiterungen von Spree, Dahme und Havel geprägt wird, deren natürlicher Abfluss eher gering ist (Jahn 1998), kann der Anteil geklärten Abwassers im Oberflächenwasser lokal hoch sein (z. B. Tegeler See: 14–18 %, Ziegler et al. 2002).

Aufgrund des Anteils an geklärtem Abwasser finden sich einige abwasserbürtige Substanzen im Oberflächenwasser, die während der Abwasserbehandlung nicht oder nur teilweise aus dem Wasser entfernt werden. Zum Beispiel erhöht die Einleitung von Klarwasser die Konzentration von Nährstoffen und Salzen (Pekdeger & Sommer-von Jarmersted 1998) und refraktärer organischer Substanz, RDOC (Ziegler et al. 2002). Der Klarwassereinfluss wird auch an erhöhten Konzentrationen diverser organischer Einzelstoffe deutlich. So entdeckten Bau & Dulski (1996) hohe positive Anomalien von Gadolinium anthropogenen Ursprungs (auch  $Gd_{\text{excess}}$ ), das als organischer Gd-DTPA Komplex in der medizinischen Diagnostik als Kontrastmittel verwendet wird. Der sehr stabile Komplex passiert das Klärwerk unverändert (Kümmerer & Helmers 2000, Möller et al. 2002). Auch erhöhte Konzentrationen von adsorbierbaren, organisch gebundenen Halogenen (AOX) finden sich im Berliner Oberflächenwasser (Ziegler et al. 2002, Grünheid et al. 2005). Eine Reihe von Arzneimitteln und deren Metaboliten, u. a. Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen, Propyphenazon, Primidon und Carbamazepin wurden in geringen, aber messbaren Konzentrationen im Oberflächenwasser nachgewiesen (Heberer 2002, Reddersen et al. 2002, Heberer et al. 2004).

AMDOPH (1-acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxyomyl-2-phenylhydrazid) ist ein persistenter Metabolit des Arzneimittels Dimethylaminophenazon, welches aufgrund toxiko-

logischer Bedenken seit fast dreißig Jahren nicht mehr in Deutschland vertrieben wird. Untersuchungen von Reddersen et al. (2002) bzw. Zühlke et al. (2004a) zeigten, dass Rückstände des Metaboliten AMDOPH zusammen mit weiteren Rückständen von Arzneimitteln aus der Wirkstoffgruppe der Antiaminopyrinalgetika in der Vergangenheit auch über die Produktion in die Umwelt gelangten. Der besonders persistente Metabolit AMDOPH wurde dabei in Konzentrationen bis in den  $\mu\text{g/l}$ -Bereich sowohl im Abwasser, im Oberflächen- und Grundwasser, als auch im für die Trinkwassergewinnung verwendeten Rohwasser nachgewiesen (Reddersen et al. 2002, Zühlke et al. 2004a).

Ein indirekter Effekt des Klarwassereintrags als Folge erhöhter Nährstoffkonzentrationen sind sommerliche Cyanobakterienblüten (Grützmaker et al. 2002). Cyanobakterientoxine sind toxische Substanzen, die von Cyanobakterien (im Volksmund auch „Blualgen“ genannt) produziert werden. Die in Deutschland am häufigsten auftretende Gruppe sind die lebertoxischen Microcystine, die in intakten Populationen überwiegend innerhalb der Cyanobakterienzellen gebunden vorliegen. Vor allem bei erhöhten Nährstoffgehalten und Temperaturen können Cyanobakterien massenhaft vorkommen sodass die Gehalte an cyanobakteriellen Toxinen gesundheitsrelevante Werte (vorläufiger WHO Grenzwert für Microcystin-LR – eine Variante der am häufigsten auftretenden Cyanobakterientoxine – im Trinkwasser:  $1 \mu\text{g/l}$ ) erreichen und eine effektive Elimination innerhalb der Untergrundpassage gewährleistet werden muss.

Da in den Berliner Wasserwerken keine zusätzliche Entfernung organischer Schadstoffe oder Desinfektion erfolgt, ist die Funktionsfähigkeit der vorangehenden natürlichen Reinigungspassage bei der Uferfiltration essentiell, um die unvermindert hohe Trinkwasserqualität in Berlin zu gewährleisten. Seit einigen Jahren werden deshalb die bei der Infiltration von Oberflächenwasser ablaufenden hydraulischen und hydrochemischen Prozesse unter verschiedenen Aspekten untersucht (u. a. Verleger 1988, Sommer-von Jarmersted 1992, Pekdeger & Sommer-von Jarmersted 1998, Fritz et al. 2002, Fritz 2002, Knappe et al. 2002, Knappe et al. 2005). Zuletzt wurde das interdisziplinäre Forschungsprojekt NASRI (Natural and Artificial Systems for Recharge and Infiltration) ins Leben gerufen (KWB 2005). Ziel der Forschungen war es, die bei der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung ablaufenden Prozesse an verschiedenen Feldstandorten und mithilfe von Laborversuchen zu untersuchen, um anschließend Regelwerke für das optimale Betreiben von Uferfiltratfassungen zu entwickeln (KWB 2005). Dabei war insbesondere das Verhalten potenzieller Kontaminanten (Bakteriophagen, Indikatorbakterien, Viren, Cyanobakterientoxine, organische Schadstoffe, pharmazeutische Rückstände) während der Untergrundpassage von Interesse.

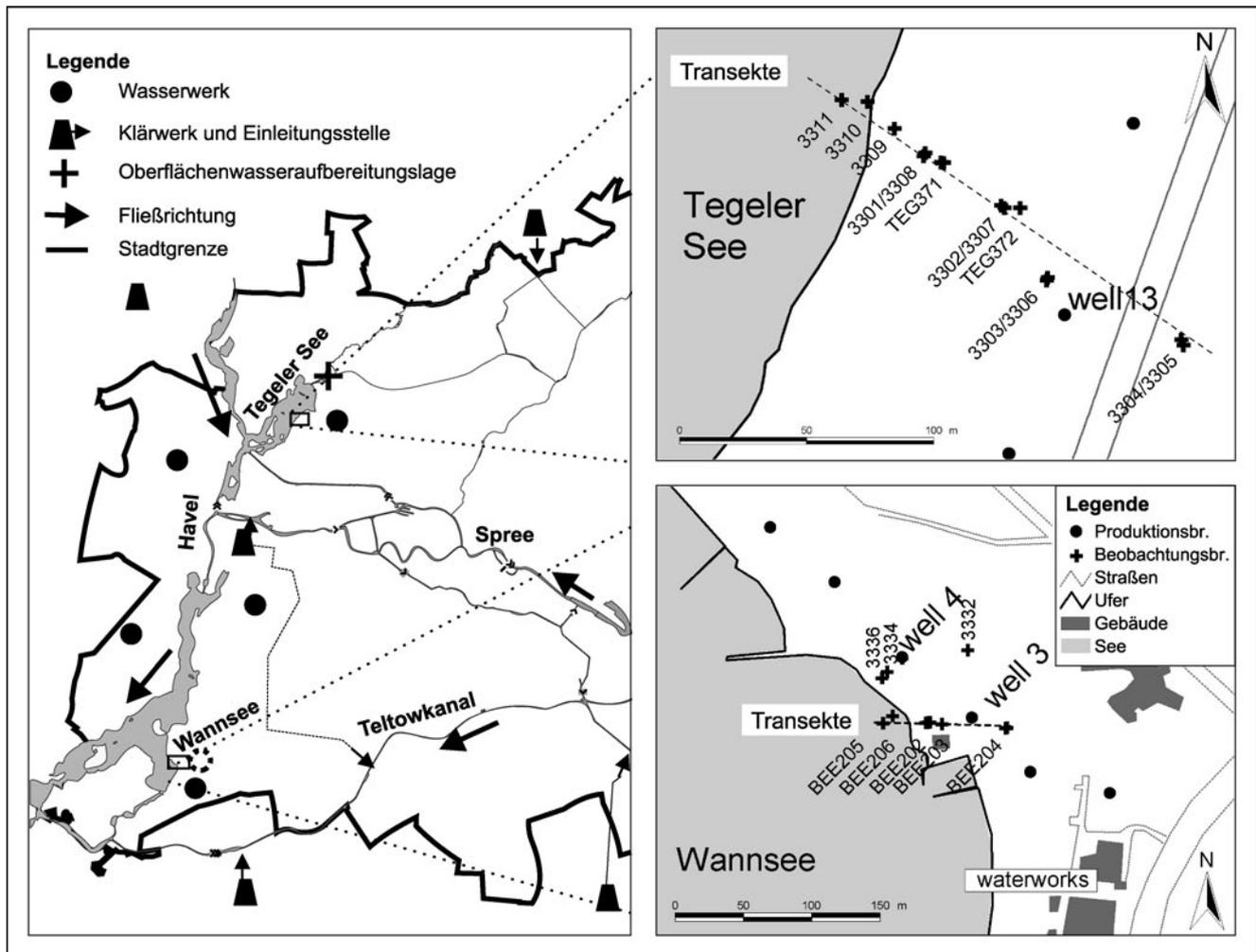
Im Folgenden wird ein Teil der in NASRI gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst, wobei der Schwerpunkt auf

der Darstellung der hydrogeologischen Verhältnisse an zwei Uferfiltratstandorten liegt. Ziel war es (i) die Herkunft des Uferfiltrats (also die Infiltrationsbereiche), (ii) die Fließzeiten vom Oberflächenwasser zu den einzelnen Grundwassermessstellen sowie (iii) das vorherrschende hydrochemische Milieu im Infiltrat zu bestimmen. Im Anschluss werden die Ergebnisse zum Transport und Rückhalt einiger pharmazeutischer Rückstände und ausgewählter Cyanobakterientoxine während der Untergrundpassage dargestellt und diskutiert.

### Untersuchungsstandorte

Um die Prozesse bei der Uferfiltration im Feld zu untersuchen, wurden zwei Transekten errichtet, bzw. bestehende Transekten ergänzt. Beide Transekten befinden sich im Westen Berlins und wurden ausgewählt, da dort die Klarwasseranteile im Oberflächenwasser vergleichsweise hoch sind (Abb. 1). Die Transekten bestehen aus einer Reihe von Grundwassermessstellen (GWM) zwischen Oberflächengewässer und jeweils einem Brunnen einer Galerie der Berliner Wasserbetriebe. Die GWM sind in etwa in Strömungsrichtung angeordnet und in verschiedenen Tiefen verfiltert, um eine teufenorientierte Beprobung zu gewährleisten. Um einen Vergleich zur unbeeinflussten Hintergrundkonzentration des Grundwasser zu ermöglichen, wurden jeweils 2 GWM landseitig des Brunnens errichtet. Die erste Transekte befindet sich im Nordwesten Berlins am Tegeler See am Produktionsbrunnen 13 der Galerie Tegel (Transekte Tegel). Die zweite Transekte befindet sich im Südwesten Berlins am Wannsee am Produktionsbrunnen 3 der Galerie Beelitzhof (Transekte Wannsee).

An beiden Standorten besteht der oberflächennahe Grundwasserleiter aus pleistozänen, glaziofluviatilen Lockersedimenten der Saale- und Weichsel-Kaltzeit. Es handelt sich überwiegend um fein- bis grobkörnige Mittelsande, deren anhand von Siebkornanalysen ermittelte  $k_f$ -Werte zwischen  $1,0 \cdot 10^{-5}$  und  $1,2 \cdot 10^{-3}$  m/s liegen. In Tegel werden die Sande stellenweise durch einen saalezeitlichen Geschiebemergel unterteilt, welcher in Wannsee nicht angetroffen wurde. Die Grundwasserleiterbasis bildet in beiden Fällen ein Ton des Holstein-Interglazials mit hohem Anteil organischen Kohlenstoffs. Gemäß der Berliner Gliederung handelt es sich bei dem vom Uferfiltrat beeinflussten Hauptgrundwasserleiter um den 2. Grundwasserleiter (Limberg & Thierbach 1997). In Wannsee sind die Wasserwerksbrunnen nicht nur im 2., sondern auch im 3., einem elsterzeitlichen glaziofluviatilen Grundwasserleiter verfiltert, der wiederum von einem elsterzeitlichen Schluff unterteilt wird. Ein vereinfachtes geologisches Profil der Transekte Wannsee wird später im Zusammenhang mit Untersuchungsergebnissen dargestellt (Abb. 5).



**Abb. 1** Lage der Untersuchungsstandorte im Westen Berlins (links). Dargestellt sind außerdem das Oberflächenwassersystem (grau) sowie Wasserwerke, Klärwerke und Oberflächenwasseraufbereitungsanlagen im Kartenausschnitt. Rechts: Lage der Grundwassermessstellen der Transekte Tegel (oben) und Wannsee (unten).

**Methodik**

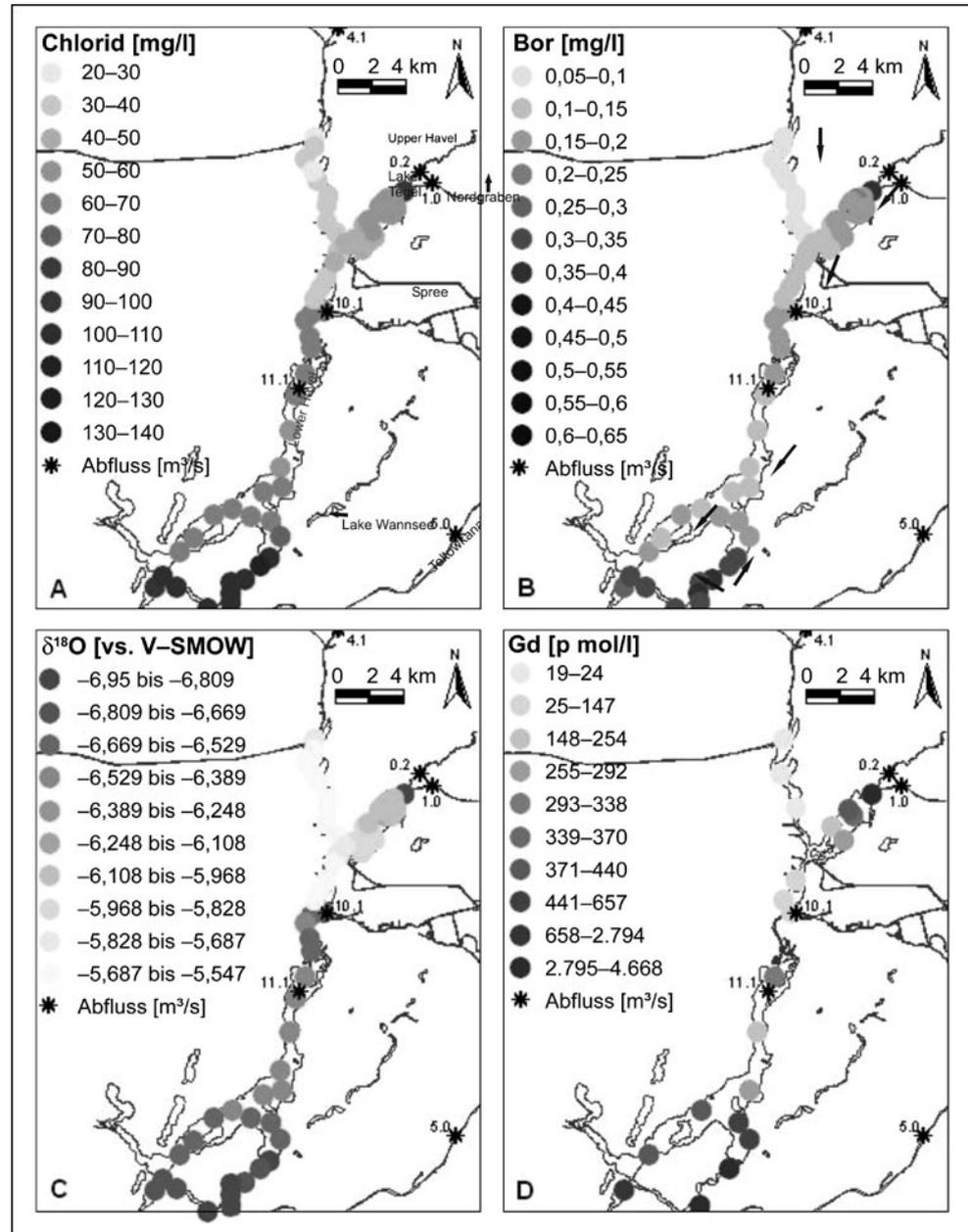
Das Oberflächenwasser, die Grundwassermessstellen und Trinkwasserbrunnen an den Transekten wurden über einen Zeitraum von 2 Jahren monatlich beprobt. Die Beprobung wurde mit einer MP1 (Grundfos) durchgeführt. Vor Beginn der eigentlichen Probennahme wurde das Wasser in der Messstelle dreifach ausgetauscht. Die physiko-chemischen Parameter (pH, Eh, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit) wurden im Gelände in einer Durchflusszelle bestimmt. Die im Wasser gelösten Hauptkationen und -Anionen sowie einige Spurenstoffe wurden im Labor der Berliner Wasserbetriebe analysiert. Die Analyse der Anionen erfolgte mittels Ionenchromatographie, DX 500 (Dionex Coop.) nach der DIN EN ISO 10304-1/2 Vorschrift. Die Kationen wurden an einer ICP (OES) IRIS (Nicolet) nach der DIN EN 11885-E22 Vorschrift bestimmt.

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde nach DIN EN 1484-H03 mit einem „High TOC“ TOC/DOC-analyzer (Elementar) ermittelt.

Die Messung der seltenen Erden wurde am GeoForschungszentrum Potsdam vorgenommen. Die Probenaufbereitung und -analyse wird in Dulski (1994) detailliert erläutert. Die Berechnung des anthropogenen Gadolinium-Anteils  $Gd_{excess}$  ( $Gd_{excess} = \text{measured } Gd - \text{geogenic } Gd$ ) ist in Knappe et al. (2005) beschrieben.

Die massenspektrometrische Messung der stabilen Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff wurde am Alfred-Wegener-Institut durchgeführt.  $\delta D$ - und  $\delta^{18}O$ -Werte werden in der üblichen  $\delta$ -Notation als ‰-Abweichung relativ zum V-SMOW Standard (Vienna standard mean ocean water) wiedergegeben. Der interne  $1\sigma$ -Fehler ist generell  $< 0,8\text{‰}$  ( $\delta^2H$ ) bzw.  $< 0,1\text{‰}$  ( $\delta^{18}O$ ). Die Details zur Methodik können in Meyer et al. (2000) nachgelesen werden.

**Abb. 2** Chlorid (A) und Bor-Konzentrationen (B),  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (C) und Konzentration von anthropogenem Gadolinium (D) im Oberflächenwasser des westlichen Berlins im Juli 2001 (Massmann et al. 2004). Dunklere Farben stehen für höhere Konzentrationen bzw. negativere Isotopensignaturen, gleichbedeutend mit höheren Klarwasseranteilen. Die Werte neben den Sternchen (\*) geben die gemessenen Abflüsse an den jeweiligen Abflussmessstellen wieder (SenSut 2002).



Die analytische Bestimmung der im Folgenden eingehender diskutierten Arzneimittelrückstände erfolgte mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) im Selected Ion Monitoring (SIM)-Modus (Reddersen & Heberer 2003) bzw. mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS) unter Verwendung des Selected Reaction Monitoring (SRM)-Modus (Zühlke et al. 2004a). In beiden Fällen wurden die Analyten aus den wässrigen Proben mittels Festphasenextraktion (SPE) extrahiert und für die instrumentelle Bestimmung angereichert. Die Methode von Zühlke et al. (2004a) verwendet zur Extraktion der besonders polaren Arzneimittelmetaboliten eine In-situ-Derivatisierung mit

Essigsäureanhydrid. Zur Bestimmung mittels GC-MS ist eine chemische Derivatisierung der polaren Analyten vor deren gaschromatographischer Trennung unbedingt erforderlich (Reddersen & Heberer 2003). Mit den genannten Methoden lassen sich die Analyten in Konzentrationen von bis zu einem ng/l (siehe Tab. 1) eindeutig und sicher auch in komplexen Matrices nachweisen und quantifizieren. Die Wiederfindungsraten der Analyten lagen im Bereich zwischen 70 und 110%, die Quantifizierung erfolgte unter Berücksichtigung der von Reddersen & Heberer (2003) beschriebenen internen (surrogate) Standards. Bei Wiederfindungsraten von weniger als 70% (externe Kalibrierung) wurde die Analyse zur Quantifizierung der Analyten

**Tab. 1** Konzentrationsbereiche (minimale und maximale gemessene Werte) von im Berliner Wannsee bzw. im Tegler See vor den Uferfiltrationstransekten nachgewiesenen Arzneimittelrückständen. N = 28 (Wannsee)/26 (Tegler See), Probennahmezeitraum: Mai 2002 bis August 2004.

Substanz/Wirkstoff	Wirkstoffklasse	Konzentrationsbereich im Wannsee in ng/l		Konzentrationsbereich im Tegler See in ng/l	
		Min.	Max.	Min.	Max.
AMDOPH	Metabolit des Analgetikums Dimethylaminophenazon	45	365	175	605
Bezafibrat	Blutlipidsenker	< NG	105	< NG	140
Carbamazepin	Antiepileptikum	185	760	180	1.170
Clofibrinsäure	Metabolit verschiedener Lipidsenker	< BG	120	< NG	125
Diclofenac	Analgetikum	10	265	5	375
Indomethacin	Analgetikum	< NG	85	< NG	55
Primidon	Antiepileptikum	20	245	30	480
Propyphenazon	Analgetikum	20	350	35	385

Individuelle Nachweis- und Bestimmungsgrenze (NG/BG): AMDOPH (< 1/2 ng/l), Bezafibrat (10/50 ng/l), Carbamazepin (< 1/2 ng/l), Clofibrinsäure (< 1/2 ng/l), Diclofenac (< 1/1 ng/l), Indomethacin (10/30 ng/l), Primidon (< 1/1 ng/l), Propyphenazon (< 1/2 ng/l). Siehe auch: Reddersen & Heberer (2003).

wiederholt. Für nähere Details zu den Analysemethoden sei auf die o. g. Publikationen verwiesen.

Die Bestimmung von intrazellulärem und extrazellulärem Microcystin wird in Grützmaker et al. (2007) beschrieben. Die Edelgas-Analysen für die Tritium-Helium-Datierung wurden am Helium-Isotopen-Labor im Institut für Umweltphysik, Abt. Ozeanographie, Universität Bremen durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung der Tritium-Helium ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ) Datierungsmethode findet sich in Sültenfuß & Massmann (2004).

## Ergebnisse und Diskussion

### Abwasserbürtige Stoffe im Oberflächenwasser

Aufgrund verschiedener hydrologischer Faktoren (u. a. natürlicher Abfluss, Klarwassereintrag, Verdunstung, Wasserentnahmen) schwanken die Klarwasseranteile und die Konzentrationen der entsprechenden Klarwasserindikatoren im Oberflächenwasser von Berlin lokal und zeitlich stark. Die Zuflüsse von Havel und Spree im Nordwesten und Südosten sind noch weitgehend unbeeinflusst von Klärwerkeinleitungen und enthalten entsprechend geringe Anteile abwasserbürtiger Stoffe (Fritz et al. 2002, Massmann et al. 2004). Die höchsten Konzentrationen abwasserbürtiger Stoffe finden sich in unmittelbarer Nähe und stromabwärts der Klärwerkeinleitungen (Abb. 1). Um einen Eindruck über die räumliche Variabilität zu gewinnen, sind in Abbildung 2 die Konzentrationen einiger abwasserbürtiger Substanzen (Cl<sup>-</sup>, B,  $\delta^{18}\text{O}$ , Gd) im Oberflächenwassersystem der Havel exemplarisch für Juli 2001 dargestellt. Höhere Klarwasseranteile finden sich zum Beispiel durch die Einleitung des Klärwerks Schönerlinde im Norden des Tegeler Sees und im südlich gelegenen Teltowkanal, der den Ablauf mehre-

rer Klärwerke aufnimmt und dessen Einfluss sich bis in den Wannsee verfolgen lässt (vergl. Abb. 1).

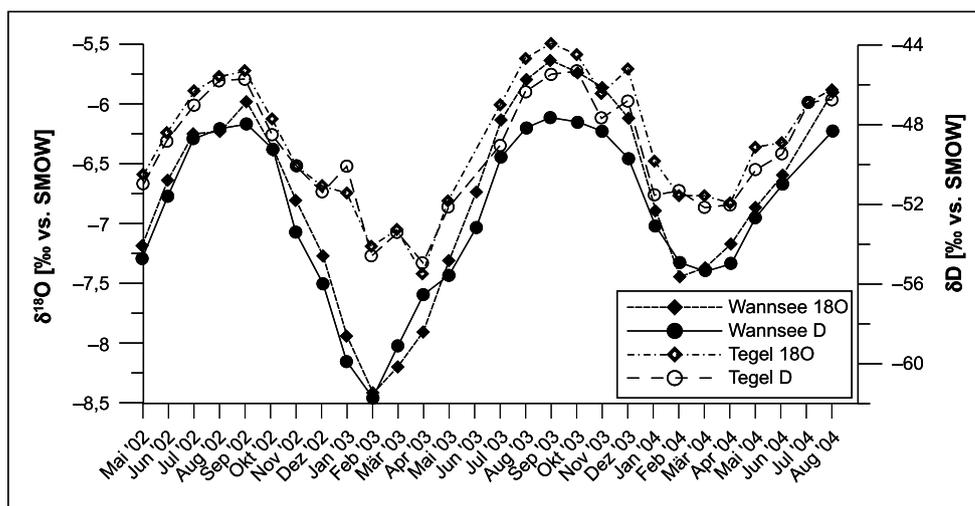
Abbildung 3 illustriert die zeitliche Variabilität der stabilen Isotope  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta\text{D}$  über 2 Jahre im Tegeler See und im Wannsee auf Höhe der jeweiligen Transekten. Sie zeichnen sich durch die für  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -typische Saisonalität aus, mit weniger negativen Werten im Sommer als im Winter (Clark & Fritz 1997). Zusätzlich wirkt sich ein erhöhter Klarwasseranteil durch insgesamt negativere Isotopen-Verhältnisse aus, da im Klarwasser immer auch ein Anteil Grundwasser mit deutlich negativeren Isotopensignaturen enthalten ist (Abb. 2). Anhand von Abbildung 2 und Abbildung 3 wird deutlich, dass der Klarwasseranteil im Oberflächenwasser am Standort Wannsee generell größer ist als in Tegel.

Die im Oberflächenwasser des Wannsees bzw. des Tegeler Sees gefundenen Rückstände von polaren und semipolaren, pharmakologisch wirksamen Substanzen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Konzentrationen der nachgewiesenen Rückstände liegen überwiegend im ng/l-Bereich und weisen deutliche zeitliche Schwankungen auf. Nicht aufgeführt sind Rückstände von Antibiotika, deren Konzentrationen, mit Ausnahme des Sulfamethoxazols, im unteren ng/l-Bereich liegen (Fanck et al. in Vorb.). Ebenfalls nicht aufgeführt sind die Konzentrationen an steroiden Estrogenen, zu denen neben dem natürlichen Hormon 17 $\beta$ -Estradiol (E2) und seinem Metaboliten Estron (E1) auch das in Kontrazeptiva verwendete Ethinylestradiol (EE2) gehört. Untersuchungen von Zühlke et al. (2004b) zeigten, dass lediglich E1 in noch quantifizierbaren Konzentrationen, die im Mittel bei 1,4 ng/l lagen, im Wannsee nachweisbar war.

### Altersspektrum des Uferfiltrats

Die Fließzeit vom See bis zum jeweiligen Trinkwasserbrunnen betrug nach Betrachtungen der Zeitreihen von

**Abb. 3**  $\delta^{18}\text{O}$  (Rauten) und  $\delta\text{D}$  (Kreise) des Oberflächenwassers vor den Transekten Wannsee (ausgefüllte Symbole) und Tegel (nicht ausgefüllte Symbole). Der höhere Klarwasseranteil im Wannsee schlägt sich durch den größeren Anteil alten Grundwassers im Klarwasser in negativeren Isotopensignaturen nieder.



verschiedenen Tracern am Standort Tegel auf dem kürzesten Weg 4–5 Monate, am Standort Wannsee > 4 Monate (Massmann et al. 2007b). Das Uferfiltrat wies an beiden Transekten eine starke vertikale Altersdifferenzierung auf. Während sich in den flacheren GWM die jahreszeitlichen Schwankungen geeigneter Tracer wie  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{B}$  (Massmann et al. 2003) mit geringer Amplitudendämpfung verfolgen ließen, zeigten die tiefer verfiltrten GWM trotz der relativen Nähe zum Ufer keine oder extrem schwache zeitliche Schwankungen (Abb. 4). Der zeitliche Versatz der Oberflächenwassersignale lag in den flacheren GWM in der Größenordnung von Monaten. Die ermittelten  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter bestätigten die Erkenntnisse aus der Zeitreihenanalyse. Sie waren kleiner als 6 Monate, was der Auflösung der Methode entspricht. Für die tieferen GWM ohne deutliche zeitliche Schwankungen wurden hingegen  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter von Jahren bis Jahrzehnten ermittelt (Massmann et al. 2007b).

Die Ergebnisse der Fließzeitbetrachtungen sind in Abbildung 5 für den Standort Wannsee zusammenfassend dargestellt. Da die Brunnen generell eine Mischung von Uferfiltrat und oberflächennahem, landseitigem Grundwasser fördern, schlägt sich dies ebenfalls in stark abgeschwächten Amplituden des zeitlich variablen Eintrags der Tracer nieder. Am Standort Wannsee sind die Brunnen zusätzlich auch in den tiefer gelegenen Grundwasserleitern verfiltrert, was eine weitere Mischung mit tieferem, deutlich älterem,  $^3\text{H}$ -freiem Grundwasser bewirkt (Massmann et al. 2007b). Das in Abbildung 5 gegebene  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter für den Brunnen 3 ist deshalb das Resultat einer Mischung verschieden alter Wässer und nicht als mittlere Fließzeit zum Brunnen zu verstehen.

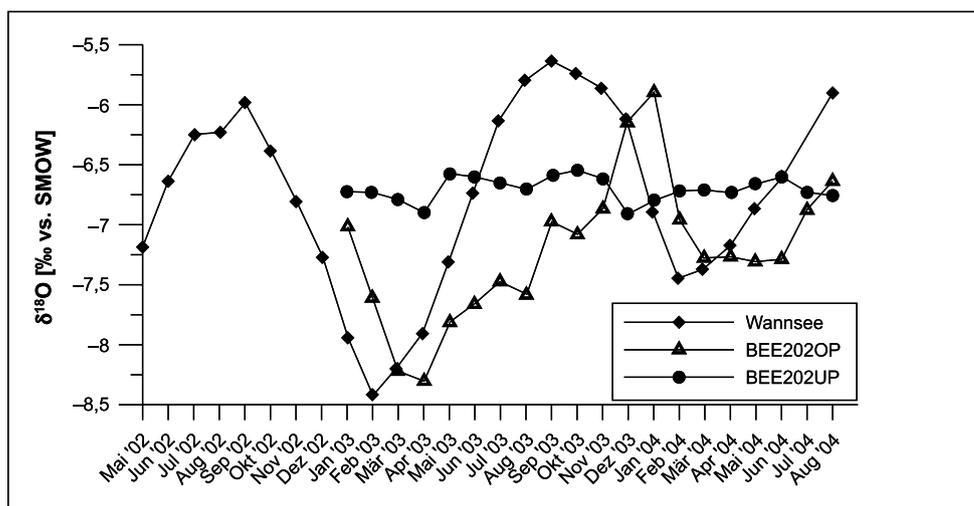
#### Herkunft des Uferfiltrats

Das gesamte, entnommene Grundwasser zwischen See und Trinkwasserbrunnen enthielt im obersten Grundwasserleiter

Substanzen, die aus dem Oberflächenwasser stammen und es deshalb eindeutig als Uferfiltrat ausweisen. Allerdings gibt es bei einigen Substanzen große Unterschiede in den Konzentrationen. Während beispielsweise die Konzentrationen von  $\text{Cl}^-$  und die Isotopensignaturen (Abb. 4) den mittleren Werten des Oberflächenwassers im Untersuchungszeitraum entsprechen, sind einige pharmazeutische Rückstände in deutlich höheren (Phenazon, Propyphenazon, AMDOPH, AMPH, Clofibrinsäure) oder niedrigeren Konzentrationen ( $\text{Gd}_{\text{excess}}$ , Carbamazepin, Primidon) im tiefen Uferfiltrat enthalten. Beispielhaft sind in Abbildung 6 die Mittelwerte der  $\text{Gd}_{\text{excess}}$ - und AMDOPH-Konzentrationen in den hydrogeologischen Schemaschnitt der Transekte Wannsee eingetragen. Während die AMDOPH-Konzentrationen in der Tiefe ansteigen und ein Vielfaches der im Wannsee gemessenen Konzentrationen betragen, nehmen die  $\text{Gd}_{\text{excess}}$ -Konzentrationen in die Tiefe ab. Da AMDOPH ein Metabolit des seit Ende der 70er Jahre nicht mehr verwendeten Dimethylaminophenazons ist, welcher selbst nicht nachgewiesen wurde, können die hohen Konzentrationen nicht das Resultat einer erst kürzlich im untersuchten Grundwasserleiter erfolgten Metabolisierung sein.

Die Tatsache, dass es eine starke Altersdifferenzierung im Uferfiltrat der 2 Untersuchungsstandorte gibt, spricht dafür, dass es trotz der jeweiligen Breite von Tegeler See und Wannsee von mehr als einem Kilometer zu einer Unterströmung der Seen kommt. Das Uferfiltrat stammt vermutlich im Wesentlichen entweder vom nächstgelegenen Ufer (flache GWM mit jungem Infiltrat) oder von weiter entfernten, gegenüberliegenden Uferbereichen (tiefe GWM mit altem Infiltrat). Möglich wird dies durch die Tatsache, dass die Seeböden bis auf die Randbereiche mit einer mehrere Meter mächtigen Muddeschicht bedeckt sind, die eine geringe Durchlässigkeit besitzt (Fritz et al. 2002). Das hydrochemische Milieu in den Mudden ist sulfidisch und die Porenwässer der Mudden sind sulfatarm (Fritz et al. 2002).

**Abb. 4**  $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe im Wannsee und jeweils einer flachen (BEE202OP) und einer tiefer (BEE202UP) verfiltrierten GWM an der Transekte Wannsee. Der Versatz des Eintragungssignals lässt sich in der flachen GWM (BEE202OP, Dreiecke) mit einer Verzögerung von etwa 2 bis 4 Monaten verfolgen. Im Gegensatz ist in der in größerer Tiefe verfiltrerte GWM (BEE202UP, Kreise) keine zeitliche Variabilität zu erkennen.



Würde ein signifikant großer Anteil des älteren Uferfiltrats langsam durch die Mudden infiltrieren, so müsste sich dies im Vergleich zum Oberflächenwasser geringeren Sulfatkonzentrationen widerspiegeln, was nicht der Fall ist. Uferfiltration findet demnach nur in den Randbereichen der Oberflächengewässer statt (Fritz et al. 2002, Massmann et al. 2007a). Die tieferen Grundwasserleiterbereiche weisen keine geringeren Durchlässigkeiten auf, die die langen Fließzeiten erklären könnten.

Die Konzentrationsunterschiede der pharmazeutischen Rückstände lassen sich durch die Altersstratifizierung begründen. Carbamazepin und  $\text{Gd}_{\text{excess}}$  wurden nur in Proben mit einem Alter von wenigen Jahren nachgewiesen (Infiltrationsjahr 2000 oder später). Zwar waren beide Substanzen schon vorher im Oberflächenwasser vorhanden, die entsprechenden Eintragskonzentrationen sind jedoch unbekannt. Die Abwesenheit dieser zwar relativ persistenten Verbindungen im älteren Uferfiltrat könnten das Resultat von biologischem Abbau (im Fall von  $\text{Gd}_{\text{excess}}$  wird der DTPA-Komplex mit einer Halbwertszeit von 130 Tagen abgebaut und das Gd dann irreversibel sorbiert; Holzbecher et al. 2005) oder sehr langsamen Abbau und schwacher Retardation (Carbamazepin) sein. Im Gegensatz dazu lassen sich die hohen Konzentrationen phenazon-ähnlicher Substanzen im älteren Uferfiltrat nur durch vormals erhöhte Konzentrationen im Oberflächenwasser erklären. Tatsächlich wird angenommen, dass zusätzlich zu den Einträgen über die Klärwerke diese Substanzen in der Vergangenheit in großen Mengen als Produktionsrückstände von einer Arzneimittelfabrik nordwestlich Berlins direkt in die Havel eingetragen wurden (Reddersen et al. 2002).

Es gibt demnach im Wesentlichen zwei unterscheidbare Uferfiltratstypen mit unterschiedlichen Infiltrationszonen:

1. Junges, oberflächennahes Uferfiltrat mit einem  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter von < 6 Monaten. Die Konzentrationen der Wasser-

inhaltsstoffe entsprechen im Mittel in etwa denen des Oberflächenwassers (konservative Inhaltsstoffe) oder liegen, als Resultat von Sorption und/oder Abbau, darunter. Die Zeitreihen verschiedener Tracer werden, mit dem entsprechenden Versatz, weitestgehend reflektiert. Das Uferfiltrat stammt vom nächstgelegenen Uferbereich.

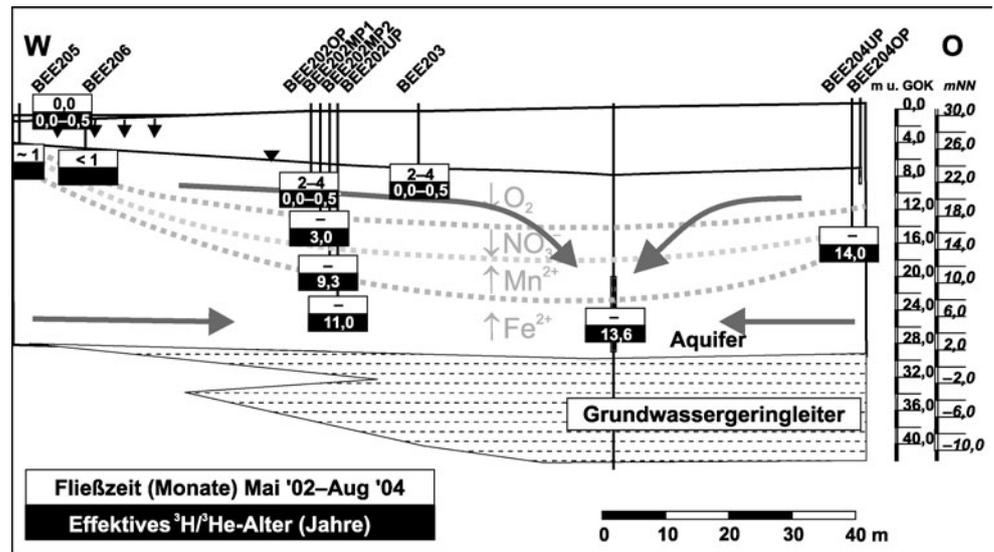
2. Älteres Uferfiltrat an der Basis des obersten Grundwasserleiters mit einem  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter von Jahren bis Jahrzehnten. Die Konzentrationen einiger Wasserinhaltsstoffe, insbesondere einiger Spurenstoffe, weichen stark von den gegenwärtigen Konzentrationen des Oberflächenwassers ab. Die Zeitreihen verschiedener Tracer werden nicht reflektiert. Das Uferfiltrat stammt vom gegenüberliegenden Seeufer.

Die genauen Infiltrationsbereiche lassen sich indes nur durch regionale Strömungsmodelle, wie z.B. von Wiese (2006) für Tegel erstellt, genauer ausweisen.

#### Hydrochemische Verhältnisse des Uferfiltrats

Sowohl in Tegel als auch in Wannsee wurden zwei GWM in der Uferzone im Flachwasserbereich installiert, um die hydrochemischen Verhältnisse im direkten Infiltrationsbereich zu untersuchen. Die beiden GWM der Transekte Wannsee sind in Abbildung 6 zu sehen. Beide sind im permanent gesättigten Grundwasser unter dem See in Tiefen von 5–7 m unter Geländeoberkante (m u. GOK; BEE206), bzw. 4–6 m (BEE205) in einer Entfernung von ~1,5 bzw. ~20 m vom Strand verfiltriert. Die Wassertiefen betragen ~0,15 und ~0,6 m. In der Uferzone sind die Sedimente unmittelbar unterhalb des Sees durch die vom Pumpbetrieb hervorgerufene starke Grundwasserabsenkung teilweise ungesättigt. Die Ausbreitung der ungesättigten Zone variiert in Abhängigkeit des Pumpbetriebs und der Jahreszeit sowohl räumlich als auch zeitlich. Das Vorhandensein einer

**Abb. 5** Schematischer hydrogeologischer Querschnitt des Untersuchungsstandorts Wannsee (verändert nach Massmann et al. 2007b und Massmann et al. 2007a). Die tieferen Grundwasserleiter unterhalb des dargestellten Grundwassergeringleiters (aus dem Holstein-Interglazial) sind nicht abgebildet. Die Rechtecke sind in den den Filtern entsprechenden Tiefen eingetragen. Die schwarzen Ziffern stellen die ungefähren, mithilfe von Tracer-Ganglinien ermittelten Fließzeiten dar (von-/bis-Werte des Zeitraums Mai 2002 bis August 2004). Die weißen Ziffern illustrieren die aus der  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Datierung gewonnenen Alter. Wenn kein Alter angegeben ist, war eine Fließzeitermittlung entweder nicht möglich (–) oder wurde nicht durchgeführt (kein Wert). Die Redox-Zonen, charakterisiert durch das Verschwinden ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) oder Auftreten ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) von Redoxindikatoren (Berner 1981) sind in hellgrau eingetragen. Mit der Tiefe wird das Grundwasser immer reduzierender. Die Redoxzonen liegen unterhalb des Seefußers eng beieinander und weiten sich in Richtung des Brunnens aus.



ungesättigten Zone ist durch die Tatsache bedingt, dass die Seesedimente deutlich schlechter durchlässig sind als die Sande des Grundwasserleiters. Dabei zeigte sich bei einer Kartierung der Ufersedimente, dass die Durchlässigkeit generell mit zunehmender Wassertiefe abnimmt, während gleichzeitig der Gehalt an organischer Substanz im Sediment stark zunimmt (Massmann et al. 2007a). Die hydrochemischen Verhältnisse im Infiltrationsbereich unterscheiden sich in den beiden GWM stark. Während in BEE206 direkt am Ufer zumeist aerobe Bedingungen herrschen ( $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  bei einem mittleren Eh von  $\sim 230$  mV vorhanden), ist das Infiltrat an BEE205 überwiegend  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_3^-$ -frei (Eh  $\sim 80$  mV). BEE205 enthält bereits Spuren von  $\text{NH}_4^+$ , welches beim Abbau organischer Substanz entsteht (Dousan et al 1998). Die  $\text{Mn}^{2+}$  Konzentrationen aus der reduktiven Lösung von Mn(IV)-Oxiden oder Hydroxiden sind in BEE205 deutlich höher als in BEE206. Im Uferfiltrat von BEE205 wurden außerdem Spuren von  $\text{Fe}^{2+}$  aus der reduktiven Lösung von Fe(III)-Oxiden und Hydroxiden nachgewiesen. Die Tatsache, dass die Konzentrationen gelöster organischer Substanz (DOC) in BEE205 (MW = 5,4 mg/l) die in BEE206 (MW 5,0 mg/l) trotz der reduzierenderen

Verhältnisse übersteigen, ist ein Indikator dafür, dass nicht nur gelöste, sondern auch partikuläre organische Substanz (POC) als Elektronendonator fungiert. Diese wird aufgrund der höheren POC-Gehalte im Sediment vermutlich in größerer Entfernung vom Ufer verstärkt umgesetzt.

Analog der Fließzeiten bzw. dem Alter des Uferfiltrats sind auch die Redoxzonen vertikal stratifiziert. In Abbildung 7 sind die mittleren Konzentrationen der Redoxindikatoren  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  gegen die Filtertiefe an der Multilevel GWM BEE202 in 30 m Entfernung vom See sowie die Konzentrationen im Seewasser aufgetragen. Im Seewasser sind  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  enthalten. Die  $\text{O}_2$ - und vor allem die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen zeigen starke saisonale Schwankungen, was sich in großen Standardabweichungen niederschlägt. Während die Proben aus den beiden oberflächennächsten verfilterten GWM zeitweise noch  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  enthalten, ließen sie sich in größerer Tiefe nicht mehr nachweisen. Währenddessen nehmen die  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen mit der Tiefe zu.

In Abbildung 5 sind Redoxzonen, charakterisiert durch das Auftreten oder Verschwinden der Redoxindikatoren  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  (Champ et al. 1979) in den hydrogeologischen

**Tab. 2** Entfernbarekeit von Arzneimittelrückständen bei der Uferfiltration. Ausgewählte Ergebnisse der Untersuchungen an der Uferfiltrationstransekte in Berlin-Wannsee. Mai 2002 bis August 2004, N = 20–24.

Entfernbarekeit	Substanz	Log $K_{ow}$	Mittlerer Rückhalt bei der Uferfiltration*	Mittlere Konzentration im Wasserwerksbrunnen Br 3 in ng/l
1: schlecht < 50 %	AMDOPH	unbekannt	43 %	375**
	Primidon	0,91	23 %	68
	Carbamazepin	1,58–2,45	32 %	65
2: gut aber unvollständig	Propyphenazon	2,05	≥ 88 %	145**
	Clofibrinsäure	3,1	≥ 90 %	75**
	Diclofenac	1,13–1,90	≥ 85 %	20
3: vollständig	Indomethacin	4,27	> 95 %	nicht nachweisbar
	Bezafibrat	4,2	> 97 %	nicht nachweisbar

\* mittlere Entfernungsraten unter aeroben Bedingungen berechnet aus den Differenzen der Konzentrationen des infiltrierten Oberflächenwassers und des aus der Messstelle BEE 203 gewonnenen Uferfiltrats (Uferfiltratanteil: 100 %);

\*\* historisch bedingte (erhöhte) Konzentrationen.

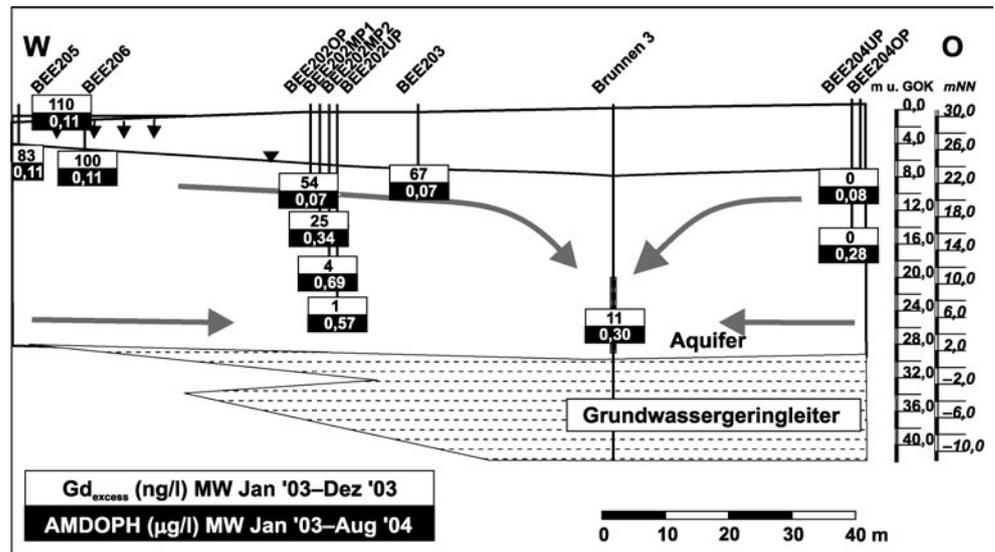
Profilschnitt eingetragen. Das Grundwasser wird demnach mit der Tiefe und nicht, wie häufig für andere Standorte beschrieben (von Gunten & Kull 1986, Jacobs et al. 1988, Lensing et al. 1994, Massmann et al. 2004), mit zunehmender Entfernung vom Ufer reduzierender. Vertikale Redoxabfolgen wurden indes auch von einigen anderen Autoren beschrieben. Richters et al. (2004) und Hoehn et al. (1983) führten die vertikalen Redoxzonierungen an Uferfiltratstandorten am Rhein und an der Glatt auf unterschiedliche Fließpfadlängen zurück. Vermutlich ist auch die in Berlin angetroffene Redoxzonierung das Resultat unterschiedlicher Grundwasseralter, bzw. Fließpfadlängen. Zusätzlich zu der Tiefenabhängigkeit des Redoxmilieus zeigt sich in Abbildung 5 aber auch, dass die Redoxzonen unterhalb des Sees enger gestaffelt sind, während sie sich in Richtung des Brunnens weiten. Diese Aufweitung könnte durch einen zusätzlichen Eintrag von Sauerstoff aus der ungesättigten Zone nach der Infiltration hervorgerufen worden sein. Es ist denkbar, dass der Sauerstoffeintrag durch die vom irregulären Pumpbetrieb verursachten Wasserspiegelschwankungen und den dabei auftretenden Einschluss und die anschließende Lösung von Gasblasen hervorgerufen wird. Die Hypothese, dass häufige Wasserspiegelszillationen durch den Einschluss von Gasblasen den Sauerstofftransfer von der Gasphase in das Wasser erhöhen, wurde bereits in anderem Kontext erfolgreich getestet (Williams & Oostrom 2000). Die Tatsache, dass sich die Redoxzonen in Richtung des Brunnens aufweiten, spricht dafür, dass es eine oder mehrere zusätzliche Sauerstoffquellen gibt, die  $O_2$  nach der Infiltration eintragen (Massmann et al. 2007a), eine Quantifizierung der verschiedenen Eintragsquellen steht jedoch noch aus.

Transport und Rückhalt von pharmazeutischen Rückständen und organischen Schadstoffen bei der Infiltration

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Feldstandorten am Berliner Wannsee und am Tegeler See zeigten die

besondere Bedeutung von Pharmakarückständen für die Uferfiltration und das daraus zu gewinnende Trinkwasser. Es zeigte sich allerdings auch, dass eine Vielzahl von Verbindungen mithilfe der Uferfiltration effizient aus den mit geklärten Abwasseranteilen belasteten Oberflächenwässern entfernt sind oder zumindest deutlich, was ihre Konzentrationen betrifft, reduziert werden können. Tabelle 2 zeigt die Effektivität der Uferfiltration anhand der Ergebnisse einiger untersuchter Arzneimittelrückstände unter aeroben Bedingungen am Standort Wannsee. Viele der untersuchten Verbindungen wurden insbesondere unter aeroben Bedingungen gut bis sehr gut entfernt. Für einige Verbindungen, wie beim Bezafibrat oder beim Indomethacin, scheint deren Hydrophobizität, angegeben durch die individuellen  $\log K_{ow}$ -Werte der jeweiligen Verbindungen, eine wichtige Rolle zu spielen. Insgesamt zeigte sich jedoch, dass, was die Entfernbarekeit der meist eher polaren bis sehr polaren Arzneimittelrückstände betrifft, hydrophobe oder auch polare Wechselwirkungen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Entscheidender ist die individuelle Persistenz der Verbindungen unter den jeweils im Untergrund vorherrschenden Redoxbedingungen. Als besonders persistent und mobil erwiesen sich dabei die Antiepiletika Carbamazepin und Primidon, sowie der bereits beschriebene Analgetikametabolit AMDOPH (Tab. 2). Weniger persistent, aber dennoch auch im Wasserwerksbrunnen Brunnen 3 detektiert, waren Rückstände der Pharmaka Propyphenazon, Clofibrinsäure und Diclofenac. Aufgrund historischer Gegebenheiten wurden Propyphenazon, Clofibrinsäure und AMDOPH in den Proben des Wasserwerksbrunnens, dessen Wasser sich aus verschiedenen Anteilen an neuem und älterem Uferfiltrat sowie an unbelasteten, landseitigen und tieferen Grundwasser zusammensetzt, in höheren Konzentrationen gefunden, als im infiltrierten Oberflächenwasser. Im Fall der Clofibrinsäure erklären sich die erhöhten Konzentrationen, die sowohl im älteren

**Abb. 6** Gemittelte Konzentrationen von AMDOPH (Januar 2003 bis August 2004) und  $Gd_{\text{excess}}$  (Januar 2003 bis Dezember 2003) im Grundwasser an der Transekte Wannsee.



Uferfiltrat als auch im Wasserwerksbrunnen gefunden werden, mit dem seit über eine Dekade anhaltenden Rückgang der Verschreibungen von Lipidsenkern auf „Fibratbasis“ und vor allem von Vorläufersubstanzen des pharmakologisch wirksamen Metaboliten Clofibrinsäure. Die erhöhten Konzentrationen des Phenazonderivats Propyphenazon und des Metaboliten AMDOPH gehen, wie bereits beschrieben, aus „Altlasten“ dieser Verbindungen hervor, die in der Vergangenheit in sehr viel höheren Konzentrationen über die Uferfiltration ins Grundwasser eingetragen wurden (Reddersen et al. 2002, Zühlke et al. 2004a). Die von Zühlke et al. (2004b) beschriebenen Ergebnisse zu den steroiden Estrogenen zeigen, dass diese Verbindungen, sofern überhaupt noch im Oberflächenwasser nachweisbar, bei der Infiltration bereits in den ersten Zentimetern sehr effektiv entfernt werden. Ähnliches trifft, mit Ausnahme des Sulfamethoxazols, auch auf Rückstände von Antibiotika zu, für deren Entfernbarekeit die Redoxbedingungen substanzabhängig besonders entscheidend zu sein scheinen (Fanck et al., in Vorb.). Sulfamethoxazol ist die einzige dieser Verbindungen, die zwar ebenfalls gut, jedoch nicht vollständig entfernt wird und deshalb in Spurenkonzentrationen zwischen eins bis vier ng/l noch im Wasserwerksbrunnen Br3 nachweisbar war.

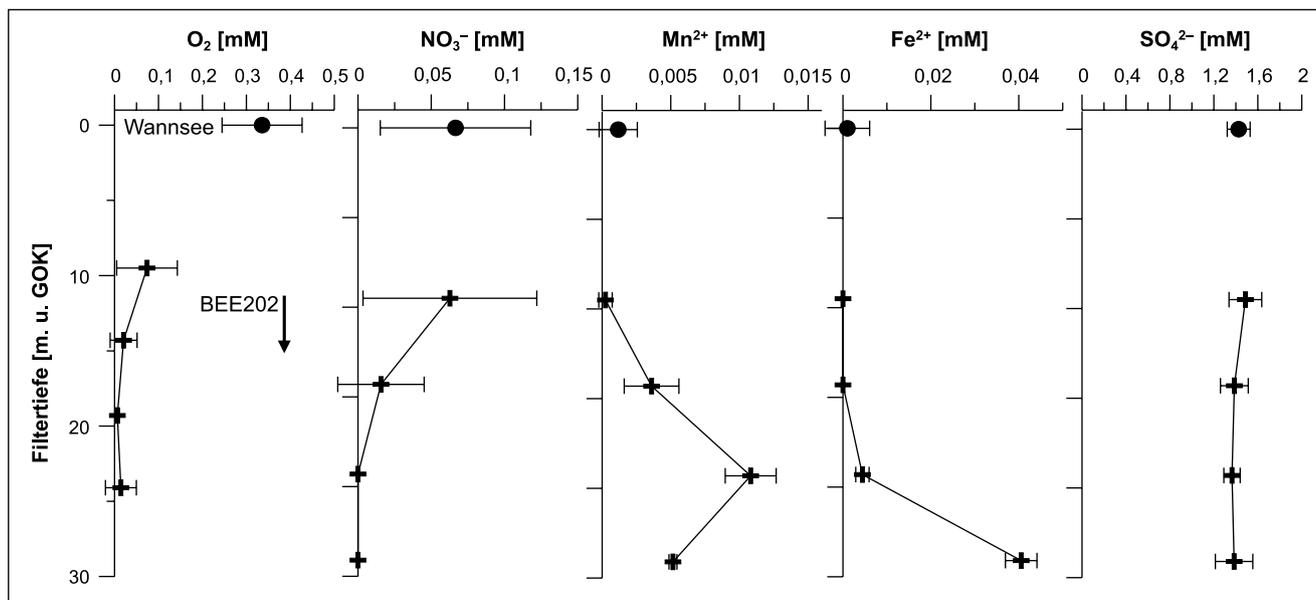
Grundsätzlich gilt, dass die in den älteren Uferfiltraten gefundenen Arzneimittelrückstände nicht zur Prozessbetrachtung geeignet sind, da die vormaligen Oberflächenwasser-/Inputkonzentrationen unbekannt sind. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Inputkonzentrationen für einige Verbindungen in der Vergangenheit noch deutlich höher waren. Sofern die Rückstände nicht aus produktionsbedingten Kontaminationen stammen, und dies trifft auf die große Mehrzahl der gefundenen Verbindungen zu, sind insbesondere die polaren und sehr persistenten Arzneimit-

telrückstände auch hervorragende Indikatoren für die Abwasserbeeinflussung von Oberflächenwässern bzw. Grundwasserleitern. Mithilfe einiger dieser Verbindungen lassen sich Prozessbetrachtungen anstellen oder auch Uferfiltratanteile abschätzen.

#### Transport und Rückhalt des Cyanobakterientoxins Microcystin bei der Infiltration

Im Oberflächenwasser des Wannsees war Microcystin innerhalb des 2-jährigen Untersuchungszeitraumes immer nachweisbar und erreichte Maximalgehalte von 29 µg/l intrazellulären Microcystins und 12 µg/l extrazellulären Microcystins. Die monatlichen Beprobungen an den Grundwassermessstellen ergeben dagegen in keiner der Grundwasserproben, denen Aufenthaltszeiten von mehr als zwei Monaten zugeordnet wurden, Microcystin in Gehalten über der Nachweisgrenze (Grützmaier et al. 2007). Bei mehr als 50 % der Proben aus Messstellen mit geringerer Aufenthaltszeit wurde dagegen Gesamtmicrocystin (zellgebunden plus extrazellulär) qualitativ nachgewiesen. Nur vereinzelt erreichten sie jedoch Werte über der Bestimmungsgrenze. Da gleichzeitig kein extrazelluläres Microcystin nachgewiesen werden konnte, handelt es sich hier vermutlich um partikulären Transport von Zellen oder Zellbruchstücken.

Extrazelluläres Microcystin wurde nur sehr vereinzelt in bestimmbar Konzentrationen nachgewiesen, sodass Aussagen zu Abbau und Retardation nicht möglich waren. Um diese unter verschiedenen Umgebungsbedingungen (z. B. Redoxbedingungen, Fließgeschwindigkeiten, Temperaturen) zu erhalten, wurden mit Microcystinen weiterführende Labor- und Freilandversuche an der Simulationsanlage zur Ufer- und Langsandsandfiltration des Umweltbundesamtes durchgeführt (Grützmaier et al. 2005).



**Abb. 7** Mittelwerte (Januar 2003–August 2004,  $n = 20$ ) der Redoxindikatoren  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  und  $SO_4^{2-}$  in den entsprechenden Filtertiefen Messtellennests BEE202. Es handelt sich um individuelle GWM mit einer Filterlänge von jeweils 2 m. Die Oberflächenwasserkonzentrationen (Kreise; Mai 2002–August 2004,  $n = 28$ ) sind ebenfalls dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen. Das Uferfiltrat wird mit zunehmender Tiefe immer reduzierender (verändert nach Massmann et al. 2007a).

### Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Eine Kombination verschiedener Umwelttracer ermöglicht ein umfangreiches Verständnis von Fließpfaden, Aufenthaltszeiten und Mischungsverhältnissen bei der Uferfiltration in Berlin.
- Eine Reihe von abwasserbürtigen Substanzen, unter anderem verschiedene pharmazeutische Rückstände, lassen sich in Oberflächenwasser und Grundwasser nachweisen und teilweise als Tracer nutzen.
- Das Uferfiltrat weist eine starke vertikale Alters- und Redoxdifferenzierung auf, wobei das tiefere Uferfiltrat älter und stärker reduzierend ist.
- Das Uferfiltrat stammt nicht ausschließlich vom jeweils nächstgelegenen Ufer sondern auch von weiter entfernten, gegenüberliegenden Uferbereichen, was durch die geringe Durchlässigkeit der Seesedimente ermöglicht wird und für hydrogeologisch ähnliche Standorte typisch sein könnte. Diese Hypothese wurde durch eine numerische Modellierung bestätigt (Wiese 2006).
- Das ältere Uferfiltrat enthält einige persistente Arzneimittelrückstände in weitaus höheren Konzentrationen als sie heute im Oberflächengewässer vorhanden sind und reflektiert somit „Altlasten“ aus der Vergangenheit. Es eignet sich nicht zur Prozessbetrachtung von organischen Einzelstoffen, da die vormaligen Oberflächenwasser-/Inputkonzentrationen unbekannt sind.
- Die generell langen Aufenthaltszeiten sind aus wasserwirtschaftlicher Sicht positiv zu bewerten, da das Uferfiltrat gut vor potenziellen Kontaminationen mit pathogenen Keimen oder Microcystinen geschützt ist und akute Beeinträchtigungen des Oberflächenwassers durch die großen Altersunterschiede gut abgepuffert werden können. Nachteilig sind indes die lange im Untergrund verbleibenden hohen Konzentrationen einiger pharmazeutischer Rückstände.
- Die vertikale Redoxsequenz ist für Uferfiltratstandorte eher ungewöhnlich, für Standorte mit ähnlicher Beschaffenheit (breite Gewässer, schlecht durchlässige Gewässersohle) aber möglicherweise typisch.
- Die vorherrschenden Redoxbedingungen wirken sich entscheidend auf das Abbauverhalten verschiedener Arzneimittelrückstände aus.
- Der größte Teil der im Oberflächenwasser gefundenen pharmazeutischen Rückstände wird ganz oder überwiegend während der Untergrundpassage entfernt. Als sehr persistent erwiesen sich AMDOPH, Primidon und Carbamazepin.

**Danksagung** Wir bedanken uns bei Veolia Water und den Berliner Wasserbetrieben für die Finanzierung des am Kompetenzzentrum Wasser Berlin (KWB GmbH) koordinierten NASRI-Projektes. Außerdem möchten wir ganz herzlich allen weiteren NASRI Mitarbeitern für die erfolgreiche Zusammenarbeit danken. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung des DFG-Projektes 362 18-1/2.

## Literatur

- Bau, M., Dulski, P.: Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters.- *Earth Planet. Sci. Lett.* **143**, 245–255 (1996)
- Berliner Wasserbetriebe: <http://www.bwb.de>, Zugriff am 1.2.2007 (2007)
- Berner, R.A.: A new geochemical classification of sedimentary environments.- *Journal of Sedimentary Petrology* **51**(2), 359–365 (1981)
- Bosma, T.N.P., Ballemans, E.M.W., Hoekstra, N.K., teWelscher, R.A.G., Smeenk, Schraa, G., Zehnder, A.J.B.: Biotransformation of organics in soil columns and an infiltration area.- *Ground Water* **34**(1), 49–56 (1996)
- Bourg, C.M., Bertin, C.: Biochemical processes during the infiltration of river water into an alluvial aquifer.- *Environ. Sci. Technol.* **27**, 661–666 (1993)
- Bouwer, E.J., McCarty, P.L.: Transformations of halogenated organic compounds under denitrification conditions.- *Applied and Environmental Microbiology* **45**(4), 1295–1299 (1983)
- Bouwer, H.: Artificial recharge of groundwater: Hydrology and engineering. *Hydrogeol. J.* **10**(1), 121–142 (2002)
- Broholm, M.M., Tuxen, N., Rügge, K., Bjerg, P.L.: Sorption and degradation of the herbicide 2-methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC) under aerobic conditions in a sandy aquifer in Vejen, Denmark.- *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4789–4797 (2001)
- Champ, D.R., Gulens, J., Jackson, R.E.: Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems.- *Canadian Journal of Earth Sciences* **16**, 12–23 (1979)
- Clark, I.D., Fritz, P.: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*; Lewis Publishers, Boca Raton, New York (1997)
- Dillon, P.: Future management of aquifer recharge.- *Hydrogeol. J.* **13**, 313–316 (2005)
- DIN 4049-3: Hydrologie – Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie, 10. Ausgabe (1994)
- DIN EN ISO 10304-1/2: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie – Verfahren für gering belastete Wässer (1995)
- DIN EN 11885-E22: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (1997)
- DIN EN 1484-H03: Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (1997)
- Doussan, C., Ledoux, E., Detay, M.: River-groundwater exchanges, bank filtration, and groundwater quality: Ammonium behaviour.- *Journal of Environmental Quality* **27**(6), 1418–1427 (1998)
- Dulski, P.: Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry.- *Fresenius J. of Anal. Chem.* **350**, 194–203 (1994)
- Fanck, B., Heberer, Th.: Detection and quantification of sewage-borne antibiotic residues in surface and groundwater samples.- *Anal. Bioanal. Chem.* (in Vorb.)
- Fritz, B.: Untersuchungen zur Uferfiltration unter verschiedenen wasserwirtschaftlichen, hydrogeologischen und hydraulischen Bedingungen; Ph.D. Thesis, University of Berlin, Berlin.- 203 S. (2002)
- Fritz, B., Sievers, J., Eichhorn, S., Pekdeger, A.: Geochemical and hydraulic investigations of river sediments in a bank filtration system.- In: Dillon, P.J. (Hrsg.): 4th International symposium on artificial recharge of groundwater: 95–100; A.A. Balkema, Adelaide (2002)
- Grisczek, T.: Zur Bewirtschaftung von Uferfiltrationsfassungen an der Elbe; Ph.D. Thesis, Technische Universität Dresden, Dresden.- 252 S. (2003)
- Grünheid, S., Amy, G., Jekel, M.: Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge.- *Water Res.* **39**(14), 3219–3228 (2005)
- Grützmacher, G., Böttcher, G., Chorus, I., Knappe, A., Pekdeger, A.: Cyanobacterial toxins in bank filtered water from Lake Wannsee, Berlin.- In: P.J. Dillon (Hrsg.): ISAR-4; Balkema, Adelaide/Australia: 175–179 (2002)
- Grützmacher, G., Wessel, G., Bartel, H., Chorus, I., Holzbecher, E.: On the behaviour of microcystins in saturated porous medium.- In: Recharge systems for protecting and enhancing groundwater resources, UNESCO IHP-VI Series on Groundwater **13**, 491–497 (2005)
- Grützmacher, G., Bartel, H., Chorus, I.: Cyanobakterientoxine bei der Uferfiltration – Unter welchen Umständen ist ihre Elimination sicher? - Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz **3**, 345–353 (2007)
- Heberer, Th.: Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water.- *Journal of Hydrology* **266**(3–4), 175–189 (2002)
- Heberer, Th., Michelski, A., Fanck, B., Knappe, A., Massmann, G., Pekdeger, A., Fritz, B.: Field-studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration.- *J. Ground Water Monitoring & Remediation (GWMR)* **24**(2), 70–77 (2004)
- Hiscock, K.M., Grisczek, T.: Attenuation of groundwater pollution by bank filtration.- *J. of Hydrol.* **266**, 139–144 (2002)
- Hoehn, E., Zobrist, J., Schwarzenbach, R.P.: Infiltration von Flusswasser ins Grundwasser – hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Glattal.- *Gas Wasser Abwasser* **8**, 401–410 (1993)
- Holm, J.V., Rügge K., Bjerg P.L., Christensen, T.H.: Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark).- *Environ. Sci. Technol.* **29**(5), 1415–1420 (1995)
- Holzbecher, E., Knappe, A., Pekdeger, A.: Identification of degradation characteristics – exemplified by Gd-DTPA in a large experimental column.- *Environ. Mod. & Ass.* **10**(1), 1–8 (2005)
- Jacobs, L.A., von Gunten, H.R., Keil, R., Kuslys, M.: Geochemical changes along a river-groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* **52**, 2693–2706 (1988)
- Jahn, D., 1998. Das Gewässersystem von Spree, Dahme und Havel.- In: U.u.T. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung (Hrsg.): Zukunft Wasser – Symposium zur Nachhaltigkeit im Wasserwesen in der Mitte Europas. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie: 31–37.
- Kao, C.M., Chen, S., C. Wang, J.Y., Chen, Y.L., Lee, S.Z.: Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies.- *Water Res.* **37**, 27–38 (2003)
- Knappe, A., Hubberten, H.-W., Pekdeger, A., Dulski, P., Möller, P.: A multi-tracer study on bank filtration processes in Berlin.- In: Dillon, P. (Hrsg.): Management of aquifer recharge for sustainability; Balkema, Adelaide, Australia: 239–244 (2002)
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A.: Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany.- *Chemie der Erde* **65**, 167–189 (2005)
- Kümmerer, K., Helmers, E.: Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment.- *Environmental Science & Technology* **34**(4), 573–577 (2000)
- KWB: <http://www.kompetenzwasser.de/> (2005)
- Lensing, H.J., Vogt, M., Herrling, B.: Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface.- *J. of Hydrol.* **159**, 125–143 (1994)
- Limberg, A., Thierbach, J.: Gliederung der Grundwasserleiter in Berlin.- *Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge*, Band 4: 21–26 (1997)

- Massmann, G., Knappe, A., Richter, D., Pekdeger, A.: Investigating the influence of treated sewage in ground- and surface water using wastewater indicators in Berlin, Germany.- *Acta hydrochim. et hydrobiol.* **32**(4–5), 336–350 (2004)
- Massmann, G., Nogeitzig, A., Taute, T., Pekdeger, A.: Seasonal and spatial distribution of redox zones during lake bank filtration in Berlin, Germany.- *Environm. Geol.* (2007a, im Druck)
- Massmann, G., Pekdeger, A., Merz, C.: Redox processes in the Oderbruch Polder groundwater flow system in Germany.- *Appl. Geochem.* **19**(6), 863–886 (2004)
- Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T., Pekdeger, A.: Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin – a multi-tracer approach; *Hydrol. Proc.* (2007b, im Druck)
- Meyer, H., Schönicke, L., Wand, U., Hubberten, H.-W., Friedrichsen, H.: Isotope studies of hydrogen and oxygen in ground ice-experiences with the equilibration technique.- *Isotopes Environ. Health Stud.* **36**, 133–149 (2000)
- Möller, P., Paces, T., Dulski, P., Morteani, G.: Anthropogenic Gd in surface water, drainage systems, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic.- *Environmental Science Technology* **26**, 2387–2394 (2002)
- Patterson, B.M., Franzmann, P.D., Davis, G.B., Elbers, J., Zappia, L.R.: Using polymer mats to biodegrade atrazine in groundwater: laboratory column experiments.- *J. of Cont. Hydrol.* **54**, 195–213 (2002)
- Pekdeger, A., Sommer-von Jarmersted, C.: Einfluß der Oberflächenwassergüte auf die Trinkwasserversorgung Berlins, Forschungspolitische Dialoge in Berlin – Geowissenschaft und Geotechnik, Berlin: 33–41 (1998)
- Reddersen, K., Heberer, Th., Dünnbier, U.: Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water.- *Chemosphere* **49**, 539–544 (2002)
- Reddersen, K., Heberer, Th.: Multi-compound methods for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection.- *J. Sep. Sci.* **26**, 1443–1450 (2003)
- Richters, L., Eckert, P., Terrmann, I., Irmischer, R.: Untersuchung zur Entwicklung des pH-Wertes bei der Uferpassage in einem Wasserwerk am Rhein.- *Wasser Abwasser* **145**(9), 640–645. (2004)
- SenSut 2002: Wasserwirtschaftliche Monatsberichte. (unveröffentlicht)
- Sommer-von Jarmersted, C.: Hydraulische und hydrochemische Aspekte der Uferfiltration an der Unterhavel in Berlin, Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen.- 169 S.; Selbstverlag Fachbereich Geowissenschaften, FU Berlin (1992)
- Sültenfuß, J., Massmann, G.: Datierung mit der  $^3\text{He}$ -Tritium Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch.- *Grundwasser* **9**(4), 221–234 (2004)
- Tufenkji, N., Ryan, J.N., Elimelech, M.: The promise of bank filtration – A simple technology may inexpensively clean up poor-quality raw surface water.- *Environmental Science & Technology* **425** A (2002)
- Tuxen, N., Tüchsen, P.L., Rügge, K., Albrechtsen, H.-J., Bjerg, P.L.: Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments.- *Chemosphere* **41**, 1495–1494 (2000)
- Verleger, H.: Zur hydrogeochemischen Infiltrationsdynamik im Bereich der Unterhavel in Berlin; Ph.D. Thesis, Freie Universität Berlin, Berlin (1988)
- von Gunten, U., Kull, T.P.: Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River, Switzerland, into a groundwater aquifer.- *Water, Air, and Soil Pollution* **29**, 333–346 (1986)
- Wiese, B.: Spatially and temporally scaled inverse hydraulic modeling, multi-tracer transport and interaction with geochemical processes at a highly transient bank filtration site.- Dissertation Thesis, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin (2006)
- Williams, M.D., Oostrom, M.: Oxygenation of anoxic water in a fluctuating water table system. an experimental and numerical study.- *Journal of Hydrology* **230**(1–2), 70–85 (2000)
- Ziegler, D., Hartig, C., Wischnack, S., Jekel, M.: Organic substances in partly closed water cycles.- In: Dillon, P. (Hrsg.): Management of aquifer recharge for sustainability: 161–168; Balkema, Adelaide, Australia (2002)
- Zühlke, S., Dünnbier, U., Heberer, Th.: Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS).- *Anal. Chem.* **76**, 6548–54 (2004)
- Zühlke, S., Dünnbier, U., Heberer, Th., Fritz, B.: Analysis of endocrine disrupting steroids: Investigation of their release into the environment and their behavior during bank filtration.- *J. Ground Water Monitoring & Remediation (GWMR)* **24**, 78–85 (2004b)