

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Institut für Hygiene
-Direktor: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H. Karch-

**Untersuchung über den Fluorid- und Boratgehalt des Trinkwassers aus
privaten Wasserversorgungsanlagen**

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung des doctor medicinae dentinum

der Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von Maren Driessen
aus Kleve
2004

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster

Dekan: Univ.-Prof. Dr. med. H. Jürgens

1. Berichterstatter: PD Dr. W. Mathys

2. Berichterstatter: PD Dr. Binding

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2004

Aus dem Universitätsklinikum Münster

Institut für Hygiene

-Direktor: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H. Karch-

1. Referent: PD Dr. W. Mathys

2. Koreferent: PD Dr. Binding

Zusammenfassung

Untersuchung über den Fluorid- und Boratgehalt des Trinkwassers aus privaten
Wasserversorgungsanlagen

Maren Driessen

In der vorliegenden Studie wurden Wasserproben aus 96 privaten Kleinwasserversorgungsanlagen im Bereich des südöstlichen Münsterlandes auf ihren Gehalt an Fluorid, Borat, Calcium, Natrium, Magnesium, Kalium, Sulfat sowie auf elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert hin analysiert. Zusätzlich wurden bei fünf ausgewählten Familien Wasserproben über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten entnommen. Die Familien wurden mittels Fragebogen über Lage, Alter, Tiefe, Art des Brunnens sowie Aufbereitung befragt. Die Bewohner sind auf eigene Wasserversorgungsanlagen angewiesen, da eine kommunale Wasserversorgung nicht durchführbar ist.

Bei den Einzelmessungen lagen in 16 % der Proben Fluoridwerte über 0,7 mg F⁻/l vor. Bei 5 % der Proben lagen die Werte zwischen 3,00 und 3,88 mg F⁻/l. In 64 % der Proben lagen die analysierten Werte unter 0,3 mg F⁻/l. Im Durchschnitt lagen die Werte mit 0,49 mg F⁻/l doppelt so hoch wie in der Literatur angegeben. Die in der Trinkwasserverordnung genannten Richtwerte von 1,5 mg F⁻/l und 1 mg Borat/l werden bei 20 % der analysierten Proben überschritten. Die Reihenuntersuchungen ergaben mit Ausnahme einer Familie starke Schwankungen in Fluorid- und Boratgehalt. Durchgehend unbedenkliche Fluoridkonzentrationen lagen nur bei einer Familie vor.

Um gesundheitlichen und ästhetischen Schäden durch Überdosierung vorzubeugen, sollten die betroffenen Brunnenbesitzer informiert werden. Weitere flächendeckende Analysen sollten erfolgen. Auch sollte ein Schwankungsprofil unter Berücksichtigung von Entnahmemenge, Zeitpunkt der Messung, Niederschlag und Jahreszeit erstellt werden.

1.	Einleitung	1
1.1	Emschermergel: Geologie des Münsteraner Beckens.....	1
1.2	Das Element Bor.....	3
1.2.1	Geschichte des Bors.....	5
1.2.2	Aufnahme von Bor	7
1.2.3	Vor- und Nachteile von Bor	7
1.2.4	Toxikologie.....	8
1.3	Das Element Fluor	11
1.3.1	Aufnahme von Fluorid.....	15
1.3.2	Kariesprävention durch Fluoridierungsmaßnahmen	17
1.3.3	Toxikologie.....	20
1.3.4	Epidemiologische Studien.....	26
2.	Material und Methode.....	32
2.1	Untersuchungsgebiet und Probeentnahme.....	32
2.2	Fluoridmessung	33
2.2.1	Aufbereitung der Wasserproben	33
2.2.2	Aufbereitung der Standards	34
2.2.3	Durchführung der Messung.....	36
2.3	Photometrische Bestimmung von Borat-Ionen nach DIN 38 405.....	37
2.3.1	Aufbereitung der Wasserproben	37
2.3.2	Grundlagen des Verfahrens.....	37
2.3.3	Herstellung der Lösungen und Standards:.....	38
2.3.4	Durchführung der Messung.....	38
2.3.5	Auswertung	39
2.4	Bestimmung der übrigen Parameter	40
3.	Ergebnisse	41
3.1	Ergebnisse der Einzeluntersuchungen	41
3.2	Ergebnisse der Reihenmessungen.....	58
4.	Diskussion.....	65
5.	Schlussfolgerung	71
6.	Zusammenfassung.....	73

7.	Abkürzungsverzeichnis	74
8.	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	75
9.	Literaturverzeichnis	77
10.	Danksagung	102
11.	Lebenslauf.....	103
12.	Anhang	I

1. Einleitung

1.1 Emschermergel: Geologie des Münsteraner Beckens

Das Münsteraner Becken stellt die geschlossenste Grundwasserlandschaft Nordwestdeutschlands dar. Es ist 150 km lang, 80 km breit und hat eine asymmetrische Muldenstruktur. Seine Achse verläuft von Burgsteinfurt über Münster nach Gütersloh. Die südliche Flanke läuft sehr flach aus, die Nordflanke sehr steil bis überkippt. Es ist zu vergleichen mit einer großen Wanne, in der drei Schichten den Fluss des Grundwasser bestimmen. Die unterste Schicht besteht aus einem Kluftgrundwasserleiter, der während der Unterkreide bis zum Unterconiac (145 Mio. Jahre bis 88 Mio. Jahre) entstand. Der Emschermergel (Mittelconiac bis Santon, 86 bis 83 Mio. Jahre) bildet eine fast undurchlässige Trennschicht. Darüber befinden sich lokale, oberflächennahe Porengrundwasserleiter, wie die Haltern-Sande, quartärzeitliche Sande und Kiese.

Die Trennschicht des Emscher-Mergels wird von den Rändern in Richtung auf das Beckenzentrum immer mächtiger bis zu einer Dicke von 800 m. Sie trennt den unteren Kluftgrundwasserleiter, der meist mit Sole gefüllt ist, von den oberflächlichen Porengrundwasserleitern. An einigen Stellen wird diese Barriere von Verwerfungen aufgehoben, so dass die Sole aufsteigen kann und das oberflächennahe Grundwasser versalzt. Es entsteht aus der natriumhaltigen Sole und dem oberflächennahen Hydrogencarbonat-Wasser (Süßwasser) ein Natrium-Hydrogencarbonat-Wasser. Auch in den Randbereichen, in denen der Emscher-Mergel fehlt, bestehen lokale Verbindungen zwischen den wasserführenden Schichten.

Die Sole, die seit ca. 8.000 bis 10.000 Jahren aus Quellen am Süd- und Nordrand des Münsterländer Beckens austritt, besteht nicht nur aus NaCl, sondern beinhaltet auch Magnesium-, Calcium- und Sulfationen. Man vermutet, dass die Sole vor 60 Millionen Jahren aus Sedimentwasser und schon vorhandenem Tiefenwasser entstanden ist (Geologisches Landesamt NRW, 1995).

Das Grundwasser, das von vielen Familien in ländlichen Gebieten als Trinkwasser verwendet wird, weist durch diese geologische Struktur an vielen Stellen stark erhöhte Borat- und Fluoridwerte auf.

1.2 Das Element Bor

Bor ist das chemische Element mit der Ordnungszahl 5 und gehört mit Aluminium, Gallium, Indium und Thallium zur 3. Hauptgruppe des Periodensystems. Das Molekulgewicht liegt bei 10,811 g/mol, es besitzt 3 Bindungselektronen und ist das einzige Halbmetall mit einer Elektronenlücke (Culver et al. 1994).

Bor ist in vielen Mineralen, z.B. Kernit, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Natriumtetraborat) oder Turmaline enthalten, liegt aufgrund seiner Affinität zu Sauerstoff aber ausschließlich in sauerstoffgebundenem Zustand, in Form von Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ oder Salzen von Borsäuren, bezeichnet als "Borate" vor (Holleman-Wiberg 1976). Borsäure erhält man durch saure Hydrolyse von Boraten, in Form von farb- und geruchlosen, durchsichtigen Kristallen, weißen Körnchen oder Puder (Budvari et al.) Die Chemie des Bors ist geprägt durch die Fähigkeit, sowohl triagonale als auch tetragonale Komplexe mit Hydroxylgruppen zu bilden. So ist Borsäure ein trigonaler, planer Komplex mit 3 Hydroxylgruppen, der als schwache Säure unter Aufnahme von OH^- das Boratanion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bildet (Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry 1980).

Bei einem physiologischen pH-Wert von 7,4 ist mit 98,4% die freie undissoziierte Borsäure in Körperflüssigkeiten und Gewebeflüssigkeit vorherrschend, nur 1,6% erscheinen als anionische Form. In der Natur kommt Bor im Verhältnis von 4:1 in Form von zwei Isotopen, ^{11}B und ^{10}B vor (Basset 1990).

Bor ist ubiquitär und kommt in Gesteinen, Böden und Wasser vor. Die meisten Böden enthalten weniger als 10 ppm Bor, in Gesteinen reicht der Gehalt von 5 ppm in Basalt bis zu 100 ppm in Schiefer, in der Erdkruste im Durchschnitt 10 ppm bzw. $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ (Holleman-Wiberg 1976, Morgan 1980). Durch das geologische Vorkommen von Bor-Mineralien in Verbindung mit der Wasserlöslichkeit wird geschätzt, dass jährlich weltweit ca. 360.000 t Bor in das aquatische Milieu gelangen (Bertine, Goldberg 1971). Meerwasser enthält im

Durchschnitt 4,6 mg/l Borat, mit einem Minimum in der Ostsee von 0,5 und einem Maximum von 9,6 mg/l im Mittelmeer (Green 1972). In unbelasteten, natürlichen Seen liegt die Konzentration unter 0,1 g/ml, auch für Fließgewässer gilt 0,1 mg/l Bor als typisch (Blume et al. 1980).

Durch das ECETOC wurden 1996 für 18 Länder und Regionen die Bor-Konzentrationen in verschiedenen Flüssen aufgeführt, das durchschnittliche Niveau liegt zwischen 0,1 und 0,3 mg/l. Werte bis 15,2 mg/l wurden z.B. in einigen Gewässern in Chile gemessen, in Europa liegen die Werte ohne antropogene Beeinflussung im Bereich zwischen 0,01 und 0,05 mg/l, in geogen unbeeinflussten Gewässern auch bei weniger als 0,002 mg/l. Aus Österreich liegen Daten aus Fließgewässern vor, die nach Abwassereinleitungen differenziert sind (Schoeller, Bolzer 1989):

Tabelle 1: Boratkonzentration nach Abwassereinleitung in Österreich

Fließgewässer ohne häusliche Abwässer	<0,02 mg/l
Fließgewässer mit geringen Anteilen häuslichen Abwassers	0,02-0,05 mg/l
Fließgewässer mit hohen Anteilen häuslichen Abwassers	0,2-0,3 mg/l

Für Grundwässer unterliegen die Werte starken regionalen Schwankungen. Im Raum Frankfurt liegt der Mittelwert bei 0,07 mg/l, nur in 5 von insgesamt 198 Proben (2,5 %) lagen die Konzentrationen über 0,3 mg/l (Abke et al. 1997). Im San Joaquin Valley in Kalifornien finden sich Grundwasserkonzentrationen von 0,14-120 mg/l, die durch undurchlässige Tonschichten mit mangelnder Drainage entstehen (Butterwick et al. 1989). Auch durch borhaltiges Gestein werden Grundwasserkonzentrationen von über 100 mg/l in Kalifornien gemessen (Wagott 1969). In Regenwasser werden Konzentrationen von 0,002 bis 0,08 mg/l gemessen. Mineralwässer, die in den USA käuflich sind, erreichen

die Boratwerte von <0,005 mg/l bis 4,35 mg/l (Allen et al. 1989), in Deutschland reichen die Werte von 0,02-3,23 mg/l mit einem Durchschnitt von 0,5 mg/l (Graffmann et al. 1974). In die Luft gelangt Bor über die Verdunstung von Seewasser, aus Vulkanen und geothermischen Quellen. Durch menschliche Einflüsse gelangt über Kohle- oder geothermische Kraftwerke, Chemiewerke, Raketentreibstoff und Herstellung von Fiberglas und weiteren borhaltigen Produkten Bor in die Abluft.

1.2.1 Geschichte des Bors

Borverbindungen werden seit Jahrtausenden für verschiedene Zwecke benutzt. Griechen und Römer benutzten Borate als Reinigungsmittel. Die ersten Aufzeichnungen über Borverbindungen als Medizin datieren 875 n. Chr. von arabischen Ärzten (Woods 1994).

1702 wurde aus Borax Borsäure hergestellt, 1732 die Chemie von Borax beschrieben (Solis Cohen, Githens 1938). Das Element Bor wurde 1808 sowohl von Gay-Lussac und Sir Humphry Davey unabhängig voneinander isoliert und identifiziert. Die ersten Quellen für Borax und Tankar vor 1776 waren China und Persien. Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts, als Borax im Süden Kaliforniens entdeckt wurde, war reinere Borsäure aus der Toskana die Hauptquelle. Seit 1865 werden Vorkommen in der Türkei, Kalifornien und Nevada abgebaut, in der Stadt Boron, Kalifornien, wurde 1913 das größte Vorkommen außerhalb der Türkei entdeckt. Auch Peru, Chile und Argentinien verfügen über Borvorkommen (Travis, Cocks 1984).

Borsäure, Borax und verschiedene Borate werden zur Herstellung von Klebstoffen, Töpferware, Porzellan, Leder, Seifen, als Bleichmittel in Waschmitteln, in Kosmetika, zum Härten von Stahl, als Insektizid (Budvari et al. 1989), als Herbizid (Butterwick et al. 1989) und als Zusatz bei Kühlwasser von Nuklearreaktoren eingesetzt (Health and Environment International 1991). Die größte Menge an Borsäure und Bormineralien wird in den USA zur Herstellung von Glasprodukten benutzt.

Bor wird von Pflanzen als essentielles Spurenelement proportional zum Borgehalt des Bodens aufgenommen.

Es spielt eine wichtige Rolle in der Umwandlung und im Stoffwechsel von Kohlenhydraten, und scheint im Zusammenhang mit Pektin in Zellwänden eine strukturgebende Funktion zu besitzen (Hu, Brown 1994) Auch mit Protonen- und Ionentransport steht Bor im Zusammenhang (Blaser-Grill et al. 1989). Für normales Keimen und die Fruchtentwicklung ist Bor essentiell. Bor kommt in der täglichen Nahrung in unterschiedlichen Konzentrationen vor (Apfel 110 ppm, Trauben 40 ppm, Reismehl 0,64 ppm, Weizenmehl 0,58 ppm) (Allen, Tankard 1904, Iyengar et al. 1988). Die durchschnittliche Aufnahme in den USA liegt bei 1,5 mg/d (Rainey 1997), in der EU zwischen 0,8 und 1,9 mg/d (ECETOC 1995). Die täglich aufgenommene Menge ist stark abhängig von der Nahrungszusammenstellung und dem Borgehalt des Trinkwassers. Auch in Nahrungsergänzungsmitteln für Kraftsportler finden sich zwischen 1,5 und 10 mg Bor/Portion (Loscutoff 1994). In Kosmetika wie Puder, Seifen und Deodorants findet sich Bor als Konservierungsmittel, Stabilisator, Puffer oder pH-Stabilisator. In den USA ist der Gehalt seit 1981 auf 5 % beschränkt, in der EU reichen die Grenzwerte von 18 % in Badprodukten und 0,1 % in Oralhygieneprodukten (Hunt CD et al. 1991, Beyer et al. 1983).

1.2.2 Aufnahme von Bor

Bor kann über Nahrung, Haut oder Atemwege aufgenommen werden. In in-vivo-Versuchen lag die Aufnahme über die Haut wesentlich unter den täglich mit der Nahrung aufgenommenen Mengen, sowohl bei intakter als auch bei gereizter Haut, und scheint in Zusammenhang mit der Art des Transportstoffes (Fette, Öle, Wasser) zu stehen. Bei in-vitro-Versuchen wird bis zu 1000-fach mehr aufgenommen (Wester et al. 1998, Stuttgart et al. 1982). Auch über die Atemwege wird Bor aufgenommen, wie erhöhte Blut- und Urinwerte zeigen. Die Aufnahme aus der Atemluft ist zu vernachlässigen (Dwight Culver et al. 1994). Bor verteilt sich im Körper in sämtliche Gewebe, in Knochen mit durchschnittlich 61 ppm (Alexander et al. 1951), im Blut findet sich im Durchschnitt 0,03 ppm (Clarke et al. 1987). Bor ist als Element nicht zu verstoffwechseln. Borsäure wird im Körper nicht weiter abgebaut, kann sich aber mit Hydroxyl-, Amino-, und Thiol-Gruppen verbinden, so dass nicht bekannt ist, ob Borsäure oder seine Verbindungen toxische Reaktionen in den Zielgeweben auslösen.

In ionisierter Form wird Bor über den Urin ausgeschieden. Die angegebenen Halbwertszeiten bei oraler oder intravenöser Gabe liegen zwischen 21 und 13,4 h, es werden jeweils über 90 % der verabreichten Menge nachgewiesen (Kent, McCance 1941, Jansen, Schou, Aggerbeck 1984, Jansen, Andersen, Schou 1984).

1.2.3 Vor- und Nachteile von Bor

Bor scheint sowohl bei Pflanzen als auch bei Säugetieren ein Spurenelement zu sein, das bei über- und unterschreiten der Sollwerte Mangelerscheinungen verursacht bzw. toxisch wirkt.

Bei *Drosophila* wirkt sich eine borhaltige Nahrung von 0,01 M und 0,001 M um 69 und 21 % lebensverkürzend, bei geringeren Zusätzen leicht lebensverlängernd aus. Bei Mäusen wirkt sich eine borhaltige Diät zusammen mit borhaltigem Trinkwasser nicht auf die Lebenserwartung aus (Massie 1994).

Bei älteren Menschen wirkt sich eine borhaltige Diät im Vergleich zu geringerer täglicher Aufnahme positiv sowohl auf manuelle Geschicklichkeit, Auge-Hand-Koordination, Aufmerksamkeit, Kurz- und Langzeitgedächtnis als auch auf die EEG-Daten aus. Vermehrt höherfrequente Aktivität, die im Allgemeinen auf Mangelernährung oder eine Schwermetallvergiftung hinweist, wurde bei den Personen mit geringerer Aufnahme beobachtet (Penland JG 1994).

Bor ist seit Jahren fester Bestandteil von Talkum, Baby-Puder und dermatologischen Produkten. Da eine 3%ige Lösung von Borsäure in der Wundheilung gute Erfolge zeigte (Blech et al. 1990), wurden die Auswirkungen verschiedener Borderivate auf Gewebe untersucht. In vitro wurden Proteoglykane und Proteine verstärkt in das Nährmedium freigesetzt sowie die Aktivität von intra- und extrazellulären Proteasen gesteigert (Benderdour et al. 2000). Bor scheint sich, auch über den Hormonhaushalt, auf den Verlust an Calcium und Magnesium positiv auszuwirken (Nielsen et al. 1987). Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die mechanischen Eigenschaften der Knochen werden von der Boraufnahme beeinflusst (McCoy et al. 1994). Ein Zusammenhang zwischen der täglich aufgenommenen Menge an Bor und dem Vorkommen von Arthritis scheint zu bestehen (Newnham 1994). Die Wirkung von Bor und Calcium scheint zusammenzuhängen. Auch könnten beide auf gleiche Systeme wirken, die wiederum viele Vorgänge, wie z.B. Membranaufbau, Stabilität, Signalverarbeitung und Hormonfreisetzung, insbesondere von Östrogenen, steuern (Nielsen 1994). Als Aufbaunahrung bei Kraftsportlern scheint Bor im Vergleich zu einem Placebo keine Wirkung auf Testosteronausschüttung und Muskelmasse zu haben (Green, Ferrando 1994).

1.2.4 Toxikologie

Die toxische Wirkung von Bor wurde in Tierversuchen durch intraperitoneale, intravenöse, subkutane und subdermale Injektionen und bei Aufnahme über Haut und Nahrung getestet.

Bei Ratten liegt die orale LD₅₀ Dosis für Borate zwischen 2,7 und 3,5 g/kg, bei Mäusen bei 3,5 g/kg. Die tödliche Dosis bei oraler Aufnahme liegt zwischen 350 und 603 mg/kg KG (Weir, Fischer 1972, Pfeiffer et al. 1945). Bei Aufnahme über die Haut scheint die tödliche Dosis für Kaninchen bei mehr als 350 mg/kg KG für Borsäure zu liegen, bei Aufnahme über die Atemwege kam es bei Ratten nur zu Irritationen bei mehr als 28 mg/m³ (ECETOC 1995). Der NOAEL für 14 Versuchstage bei B6C4F1-Mäusen für Borsäure liegt sowohl bei männlichen als auch bei weiblichen Mäusen bei 12.500 ppm. Bei einer 13 Wochen dauernden Studie zeigten die Mäuse als Vergiftungserscheinungen Nervosität, Dehydratation, Läsionen an den Pfoten und schuppende Schwänze. Bor ist in diversen in-vitro-Versuchen nicht genotoxisch oder mutagen. In Langzeitstudien über 2 Jahre zeigten sich bei Mäusen und Ratten keine Karzinogenität (Dieter 1994, National Toxicology Program 1987).

Sowohl bei Ratten als auch bei Mäusen zeigte sich bei Gabe von hohen Dosen Borsäure eine Abnahme der Fertilität, Abnahme des Hodengewichts und eine Unterbrechung oder zumindest Störung der Spermatogenese, die in einigen Versuchen bei Mäusen reversibel war (Fail et al. 1991, Fail et al. 1989, Lee et al. 1978). Die Auswirkungen auf den Fötus sind bei Ratten, Mäusen und Kaninchen untersucht worden. Bei den verschiedenen gefütterten Dosen hatten neugeborene Ratten ein geringeres Geburtsgewicht, überzählige lumbale Rippen und verkürzte thorakale Rippen. 21 Tage postnatal konnten diese Unterschiede nicht mehr festgestellt werden. Bei 0,8 % Bor in der Nahrung gab es Totgeburten (Price et al. 1994, Heindel et al. 1992). Bei Mäusen zeigten die Neugeborenen gleiche Veränderungen, allerdings zeigten hier auch die Mütter Schädigungen durch Bor (Heindel et al. 1994). Kaninchenjungen litten zusätzlich unter kardiovaskulären Defekten.

Bei Menschen verursacht eine akute Vergiftung mit Bor Übelkeit, Erbrechen, Diarrhoe, Erytheme und Hautabrasionen. Die Behandlung besteht in der Substitution von Flüssigkeit. Ein Mann starb, nachdem er in suizidaler Absicht 2 Tassen borhaltiges Insektenvernichtungsmittel getrunken hatte und erst nach 3 Tagen ein Krankenhaus aufsuchte (Restuccio et al. 1992). Man vermutet, dass die tödliche Dosis zwischen 200 und 640 mg/kg liegt. Zur Veränderung der

Fertilität wurden Fragebögen von 542 Männern, die im Abbau oder in der Produktion von Boraten arbeiteten, ausgewertet. Es zeigte sich im Vergleich zu den normalen Werten der USA keine Unterschiede (Whorton et al. 1994). Zur Auswirkung bei Schwangerschaft existieren zwei Fallstudien. Eine Frau hatte in der 34. Woche eine Frühgeburt, das Kind starb an kardiogenen Zirkulationsstörungen, nachdem sie versehentlich 70 mg Borsäure getrunken hatte (Grella et al. 1976). In einem anderen Fall brachte eine Frau ein gesundes Kind zur Welt, nachdem sie in der 18. Woche 250 g Borsäure getrunken hatte (Harchelroad, Peskind 1993). Die meisten Vergiftungen geschehen durch falschen Medikamentengebrauch, Unfällen im Haushalt oder durch ständigen Gebrauch von borhaltigen Mundwässern, so dass zur Zeit die Menge an Bor in Kosmetika beschränkt ist (Fail et al. 1998).

1.3 Das Element Fluor

Fluor ist das chemische Element mit der Ordnungszahl 9 und bildet zusammen mit Chlor, Brom und Iod die 7. Hauptgruppe der Halogene. Wie alle Halogene kommt auch Fluor nicht elementar vor, da es als elektronegativstes Element direkt mit allen Elementen außer He, Ne, Ar und N₂ reagiert. Bei Raumtemperatur ist Fluor ein gelbliches Gas. Es ist stark ätzend und extrem giftig. Die wichtigsten Rohstoffquellen für Fluor sind Flussspat CaF₂, Apatit Ca₅(PO₄)₃(OH, F mit schwankendem F⁻-Ionengehalt) und Kryolith Na₃AlF₆. F₂ kann nur durch anodische Oxidation von F⁻-Ionen in wasserfreien Elektrolyten hergestellt werden. Zur Elektrolyse werden wasserfreie Schmelzen der Zusammensetzung KF·xHF verwendet, wobei die Schmelzpunkte mit wachsendem HF-Gehalt sinken. Agricola gab Fluorid seinen Namen, da es beim Schmelzen von Erzen als Flussmittel verwendet wurde (fluere: lat. fließen), isoliert wurde es 1771 von Scheele.

Fluoride werden industriell genutzt z.B. bei Aufbereitungsprozessen im Rahmen der Mineralgewinnung, Ätzen und Säubern bei Elektrogalvanisierungsprozessen, bei Aluminium- und Stahlproduktion, bei der Herstellung von Düngemitteln, Keramik, Glas und Ziegeln, als Kälte- und Treibmittel (FCKWs), bei der Isotopentrennung für Kernbrennstoffe (Uranhexafluorid), als Raketentreibstoff und als Blutersatzmittel (perfluorierte Alkane) (Riedel 1988, Falke, Regitz 1980).

Fluorid ist mit 0,065 % in den obersten 16 km der Erdkruste vertreten und steht damit an 13. Stelle der Häufigkeit. Sowohl über natürliche Prozesse wie Verwitterung als auch durch industrielle Fertigungsprozesse wird Fluorid freigesetzt und gelangt so in Gewässer und in die Nahrungskette. In Böden findet man zwischen 80-1100 mg/l, der Mittelwert liegt bei 530 mg/l. In der Luft liegen in Deutschland die Werte zwischen 0,2 und 1,3 mg/m³, wobei man in den Niederlanden in der Nähe von Aluminiumhütten und phosphatverarbeitender Industrie bis zu 3,0 mg F⁻/m³ findet (Buck et al. 1982, Schneider 1968). Die Emissionskonzentrationen für Fluorid und Fluoridverbindungen in der Abluft

dürfen in Deutschland $5 \text{ mg F}^-/\text{m}^3$ nicht überschreiten (Falke, Regitz 1980). In ländlichen Haushalten in China stellte man einen Gehalt von $82,5 \text{ F}^-/\text{m}^3 \pm 9,2\%$ fest, der durch die Verbrennung von Kohle und Holz auf offenen Feuerstellen bedingt ist (Ando et al. 2001).

Fluoride finden sich in allen Wasserarten, im Meer liegt der Gehalt zwischen 1,2 und 1,6 mg/l, im Grundwasser meist unter 0,1 mg/l, in Flüssen unter 0,5 mg/l (Arad 1988). Regenwasser enthält je nach Verschmutzungsgrad zwischen 2 und 20 µg/l. Nach der EG-Trinkwasserrichtlinie wird ein temperaturabhängiger Wert von 0,7-1,5 mg/l als Grenzkonzentration für Trinkwasser bezeichnet, die WHO-Leitlinien setzen einen Leitwert von 1,5 g/l an, die Trinkwasserverordnung (Anlage 2, Nr. 6) gibt für Deutschland einen Grenzwert von 1,5 mg/l an. Ein sogenannter Ausnahmewert in Höhe von 3 mg/l wurde vom Bundesgesundheitsamt definiert (Hellwig 1996).

Tabelle 2: Tägliche Fluoridaufnahme (mg F⁻/d) erwachsener, männlicher Personen

	DGE (1980)	Oehlschläger (1923)
Fleisch, Fisch	0,222	0,0058
Eier, Milch, Fett	0,102	0,0350
Backwaren, Nahrungsmittel	0,156	0,0980
Gemüse, Kartoffeln	0,056	0,0570
Obst	0,020	0,0230
Zucker, Süßwaren	0,008	0,0040
feste Nahrung gesamt	0,564	0,2650
Getränke	0,238	0,1750
gesamt ohne Trinkwasser	0,802	0,4400
Trinkwasser		0,1300
Total	0,802	0,5700

Mit der täglichen Nahrung werden nach Oehlschläger (1983) täglich 0,3-0,7 mg Fluorid von Erwachsenen aufgenommen, davon 0,265 mg durch feste Nahrung, 0,175 mg mittels Getränken und 0,130 mg mit dem Trinkwasser. Die Bioverfügbarkeit liegt allerdings nur bei 60-80 %. Der tägliche Fluoridverbrauch liegt bei 0,4 mg F⁻ bei Frauen und 0,55 mg F⁻ bei Männern (Trautner, Siebert 1983).

Die Werte unterliegen stark den jeweiligen Ernährungs- und Trinkgewohnheiten. So ist die tägliche Fluoridaufnahme in Kenia durch die Verwendung der Gewürz-Salz-Mischung Magadi, Na₂CO₃*NaHCO₃*2H₂O so hoch, dass es trotz eines Wasser-Fluoridgehaltes von <0,4 mg/l sehr häufig zu Fluorosen kommt (Manji et al. 1986, Yoder et al. 1998). Auch bei der Herstellung von Säuglingsnahrung lagen die Werte vor 1980 häufig bis zu 0,92 ppm Fluorid (Rinanoff, Bueller 1978, Adair, Weir 1978), die daraufhin ausgesprochenen Empfehlungen führten zu einer Verringerung um fast die Hälfte auf 0,38 ppm (Johnson, Bawden 1987).

Auch in Tee, Mineralwässern und Erfrischungsgetränken finden sich z.T. hohe Fluoridkonzentrationen. Heil -und Mineralwässer enthalten oft mehr als die geforderte Grenzkonzentration von 1,5 mg/l. Ab 1,5 mg/l müssen Mineralwässer gemäß der Mineralwasserverordnung als „fluoridhaltig“ gekennzeichnet werden, ab 5 mg/l müssen Mineralwässer mit einem Warnhinweis versehen werden (Schulte et al. 1996, Toumba et al. 1994, Wetzel, Wolf 1991). Im Durchschnitt findet sich in deutschen Mineralwässern 0,58 mg F⁻/l und Schweizer Mineralwässern 0,57 mg F⁻/l (Schulte et al. 1996, Marthaler, Schait 1967). Man sollte allerdings berücksichtigen, dass im Einzelfall die Konzentrationen erheblich schwanken können. Hinzu kommt, dass sich der Pro-Kopf-Verbrauch an Mineralwässern in Deutschland innerhalb der letzten 10 Jahre verdoppelt hat. Der durchschnittliche Pro-Kopf-Verbrauch an Erfrischungsgetränken ist seit 1960 von 13,6 l auf 85,0 l im Jahr 1990 angestiegen (Statistisches Bundesamt 1995). In den USA schwankt der Fluoridgehalt in Erfrischungsgetränken zwischen 0,02 und 1,28 ppm bei einem Mittelwert von 0,72 ppm. Auch bei den einzelnen Marken schwanken die Werte je nach Produktionsstandort. Als Beispiel sei Coca-Cola erwähnt, bei der der Gehalt zwischen 0,02 und 1,10

ppm liegt, im Mittel bei $0,70 \pm 0,27$ ppm (Heilman et al. 1999). Tee besitzt einen extrem hohen Fluoridgehalt, der in der Blattmasse bis einige 100 ppm betragen kann. Im Aufguss variiert der Fluoridgehalt zwischen 0,6 und 2,77 ppm in Deutschland, in England wird für hartes Wasser 3 ppm und 14 ppm für weiches Wasser angegeben (Strübig, Gützlow 1981, Jenkins 1991).

Auch in Dentalprodukten sind Fluoride enthalten, die bei der aufgenommenen Menge berücksichtigt werden sollten: fluoridhaltige Kariostatika, Aufnahme aus Restaurationsmaterialien wie Glasionomerkementen und Kompomeren sowie Verschlucken von Alginat.

Tabelle 3: Fluoridsupplemente und deren Fluoridgehalte

Darreichungsform	Konzentration [mg/l]	Übliche Dosierung	Fluoridmenge [mg]
Speisesalz	250,00	4 g Salz/d	1
Zahnpasta	1000-1500	2 g/d	2
Kinderzahnpasta	500	4 g/d	1
Mundspüllösung	250	10 ml/Anwendung	2,5
Duraphat-Lack®	22600	0,5 - 1 g/ Anw.	11-23
Elmex-Gelee®	12500	5 ml/ Anw.	61,5

Auch in der Allgemeinmedizin werden fluoridhaltige Produkte verwendet. Während es zur Fluoridbelastung aus Fluorosteroiden, Diuretika, Phenothiazinen und Tranquilizern sehr begrenzt Informationen gibt, wurde während Anästhesien mit Enfluran, Halothan, Methoxyfluran und Sevofluran eine erhebliche Fluoridkonzentration (bis $50 \mu\text{M}$) im Plasma gemessen. Die Spitzenwerte entstehen durch rasche Metabolisierung der entsprechenden Substanzen in der Leber, die jedoch auch rasch eliminiert werden und nicht zu Organschädigungen führen (Karasch et al. 1995).

1.3.1 Aufnahme von Fluorid

Fluorid wird in erster Linie über den Gastrointestinaltrakt resorbiert, die Aufnahme aus der Atemluft und über die Mundschleimhaut ist gering (Gabler 1968, Whitford 1994). Die Resorption, die bis zu 100 % betragen kann, hängt von der jeweiligen Fluoridverbindung, dem pH-Wert der Lösung und der Zusammensetzung des Mageninhaltes ab. Leicht lösliche Verbindungen, wie NaF, HF, H_2SiF_6 und SnF_2 werden schnell und fast komplett (Ekstrand, Ehrnebo 1980), schwer lösliche wie CaF_2 , MgF_2 und AlF_3 werden langsamer und inkomplett resorbiert (Spak et al. 1982), $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (Natriummonofluorophosphat) wird vor der Resorption sauer oder enzymatisch hydrolysiert und daher langsamer und unvollständig resorbiert (Trautner, Einwag 1988). Falls sich im Magen durch bestimmte Ionen wie Kalzium oder Aluminium unlösliche Fluoridverbindungen bilden, können diese später nicht resorbiert werden (Ekstrand, Ehrnebo 1980). Die Resorption erfolgt über passive Diffusion größtenteils im sauren Milieu des Magens, nachdem Fluorid in Form der schwachen Säure HF ($\text{pK}_a = 3,45$) aufgenommen oder bei Aufnahme in ionischer Form durch die Magensäure HF gebildet wurde (Whitford, Ekstrand 1988). Da die ungeladenen Moleküle die biologischen Membranen schnell passieren können, hängt die Resorptionsrate vom Säuregehalt des Magens ab (Whitford, Pashley 1984).

Nach Aufnahme per os steigt der Plasmafluoridgehalt innerhalb von Minuten an, um nach ca. 30-60 min, je nach Körpergewicht, Resorptionsrate, metabolischem Zustand des Körpers und anderen Faktoren einen Spitzenwert zu erreichen (Hefti 1986). Der sogenannte Normalwert liegt je nach Untersuchung zwischen 0,7 und 2,7 $\mu\text{M/l}$ ($1 \mu\text{M} = 0,019 \text{ mg/l}$) und kann nach Gabe von saurem Fluoridgel Extremwerte bis nahe an 100 μM erreichen (Ekstrand et al. 1981, Taves 1966). Die Plasmafluoridkonzentration ist nicht homöostatisch kontrolliert und fällt oder steigt in Abhängigkeit von Fluoridaufnahme und Einflüssen auf den Metabolismus. Als Anhaltswert gilt, dass der Blutwert numerisch mit dem Wert für den Trinkwasserfluoridgehalt gleichgesetzt werden kann, wenn man den Plasmawert in μM und den Wert für

Wasser in ppm ausdrückt (Whitford 1994). Für Fluorid gibt es keine Placentaschranke, die Konzentration im Serum von Feten beträgt 75 % des Gehaltes im mütterlichen Blut (Shen, Taves 1974).

Nach Aufnahme unterscheidet man die Resorptionsphase mit schnellem initialem Anstieg, der α -Phase mit schnellem Abfall und der Verteilung in zentrale Organen und der Eliminations-(- β)phase, während der das Fluorid innerhalb von 4-10 h ausgeschieden wird (Ekstrand, Whitford 1988). Die Ausscheidung über die Niere mit einer Clearance von 12,4 bis 71,4 ml/min (Schiffli, Binswanger 1982) beginnt bereits während des Anstiegs im Plasma und ist abhängig vom pH-Wert des Urins. Nur im Zustand einer Azidose (pH 5,0 – 6,2) kann HF die Tubuluszellen passieren und wird rückresorbiert, bei Alkalose (pH 7 – 8) hingegen liegt das Fluorid hauptsächlich in ionischer Form vor und wird vermehrt ausgeschieden (Whitford et al. 1976).

Auch über die Aufnahme in mineralisiertem Gewebe wie Knochen und Zähne wird Fluorid schnell aus dem Plasma eliminiert. Fluorid ist im Plasma nicht irreversibel gebunden, sondern wird beim Knochenumbau wieder freigesetzt. Während der Wachstums- und Entwicklungsperiode wird sehr viel Fluorid eingebaut, in Versuchen mit Hunden in der Stillzeit ca. 90 % (Whitford et al. 1986). Ab dem ersten Geburtstag wird noch ca. 50 % des Fluorides aufgenommen, d.h. dass die renale Elimination bei einem Kleinkind bei 10 %, später jedoch 50 % liegt, bei Erwachsenen werden etwas mehr als 10 % eingelagert. Ein geringer Teil des aufgenommenen Fluorids wird dauerhaft im Skelett eingebaut, so dass die Löslichkeit herabgesetzt und der Knochen damit stabiler wird. Der Fluoridanteil nimmt stetig zu, erst bei verstärkter Knochenresorption im Alter werden verstärkt Fluoride freigesetzt (Hefti 1986).

1.3.2 Kariesprävention durch Fluoridierungsmaßnahmen

Fluoride besitzen eine hohe Affinität zum Zahnhartgewebe und haben damit eine antikariogene Wirkung, die sich über drei Mechanismen erklären lässt: Präeruptiv wird während der Mineralisation Fluorid in das Kristallgitter fest eingebaut, so dass Fluorapatit bzw. fluoridierter Hydroxylapatit entsteht, was früher als hauptsächlicher Grund für die Kariesprophylaxe angesehen wurde. Es wurde angenommen, dass der Zahnschmelz so bei einem kariösen Angriff eine geringere Löslichkeit aufweist. Seit einigen Jahren ist man sich jedoch einig, dass die lokale posteruptive Wirkung bei den De- und Remineralisationsvorgängen eine größere Rolle spielt. Durch lokale Applikation von ionisch gebundenen Fluoriden (Natriumfluorid, Aminfluorid, Zinnfluorid) kommt es primär zur Reaktion mit der Schmelzoberfläche, wobei sich ein kalziumfluoridähnliches Präzipitat ausbildet. Es fällt schon ab einer Konzentration von 10 ppm Fluorid aus. Es ist nach Duraphatapplikation noch drei Monate später in Form von Kalziumfluoridglobuli auf der Schmelzoberfläche zu finden (Dijkmann et al. 1983). Fluoridionen diffundieren in den Schmelz und liegen dort frei in Lösung oder an Schmelzkristalite unspezifisch oder spezifisch absorbiert vor. Auch kann der oberflächliche Schmelz initial aufgelöst werden und in Form von Hydroxylapatit bzw. Fluorapatit repräzipitieren. Bei Applikation von Natriummonofluorophosphat kann das Monofluorophosphatmolekül in den Schmelz diffundieren und dort gegen HPO_4^{2-} ausgetauscht werden (Duff 1973) oder in Plaque und Speichel enzymatisch oder sauer hydrolysiert werden, die dabei freiwerdenden Fluoridionen können mit dem Zahnschmelz reagieren wie ionisch gebundene Fluoride (Eanes 1976, Hellwig, Klimek 1984). Allerdings hat jede systemische Maßnahme auch lokale Komponenten, einmal bei der Passage der Mundhöhle und über den Speichel, der sich proportional zum Fluoridgehalt ändert. Schon Konzentrationen von 0,1 ppm können kariesprophylaktisch wirksam sein (Amja, Nancollas 1979, ten Cate, Duijsters 1983).

Aufgrund von in-vitro-Versuchen wurde angenommen, dass Adhärenz, Wachstum und Metabolismus von Plaquebakterien abhängig von der

Fluoridkonzentration und dem pH-Wert im Speichel gehemmt wird. Diese kariostatische Wirksamkeit scheint nicht mit dem Plaquefluoridgehalt, sondern eher mit metallischen oder organischen Kationen (Zinn, Amine) zusammenzuhängen (Tatevossian 1990, van Loveren 1990). Fluoride scheinen auch durch Plaque hindurch aufgenommen zu werden.

Die Fluoridkonzentration bei frisch durchgebrochenen Zähnen fällt von der Schmelzoberfläche zum Inneren hin ab, steigt aber zur Schmelz-Dentingrenze wieder an. Im Dentin nimmt die Konzentration pulpawärts kontinuierlich ab. Nach dem Zahndurchbruch besteht die Möglichkeit, durch lokale Fluoridierungsmaßnahmen die Fluoridkonzentration an der Oberfläche und damit die Säureresistenz zu erhöhen (Staehle, Koch 1996, Schroeder 1992).

Als lokale Fluoridierungsmaßnahmen in Form von Mundspüllösungen, Zahnpasten, Fluoridgelen oder Fluoridlacken haben sich vier Fluoridverbindungen (Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Aminfluorid und Zinnfluorid) durchsetzen können. Die erreichten Kariesreduktionsraten schwanken je nach Literatur für Mundspüllösungen zwischen 20 und 45 %, für Zahnpasten zwischen 3 und 48 %, da die Compliance auch bei kontrollierten Studien unterschiedlich ist (Hellwig et al. 1995).

Im Rahmen der systemischen Fluoridierungsmaßnahmen ist als erstes die Trinkwasserfluoridierung zu nennen, da sie heute als eine einfache, sicher, preisgünstige und hochwirksame Kariesprophylaxemaßnahme angesehen wird. In Populationen mit höherer Kariesaktivität betragen die Reduktionen um 40 - 50 % im Milchgebiss und zwischen 50 – 60 % bei den bleibenden Zähnen (Murray 1993, Murray et al. 1991). Auch zeigt die Trinkwasserfluoridierung bei Vergleich von apparativen und personellen Aufwand die beste Kosten-Nutzen-Relation (1:15) (Saxer 1983).

Von Gegnern der Trinkwasserfluoridierung wird argumentiert, dass der kariesprophylaktische Nutzen nicht erwiesen ist, Fluoride im Abwasser die Arbeit von Kläranlagen beeinträchtigen und die Belastung der Umwelt mit Fluoriden weder in Menge noch in Auswirkung abzusehen ist. Auch sei die Trinkwasserfluoridierung eine Zwangsmaßnahme, die nicht nur das Recht auf körperliche Unversehrtheit, sondern auch die allgemeine Handlungsfreiheit und

das Recht der körperlichen Selbstbestimmung verletzt und daher nicht vereinbar mit dem Grundgesetz sei (Darimont, Luhr 1985)

Seit die Trinkwasserfluoridierung 1945 erstmalig in den USA und Kanada eingeführt worden ist, befassten sich zahlreiche Studien mit der Frage nach der optimalen Konzentration. Es soll eine größtmögliche kariesprotektive Wirkung bei gleichzeitig minimalen Nebenwirkungen wie z.B. Fluorose erreicht werden. Man kam zu dem Ergebnis, dass bei einem Fluoridgehalt von 1-2 mg/l nur noch eine geringe zusätzliche Reduktion im Kariesbefall erreicht werden kann, gleichzeitig aber das Risiko und der Schweregrad einer Dentalfluorose deutlich ansteigen. In Abhängigkeit von der mittleren Tagestemperatur sollte der Fluoridgehalt im Trinkwasser zur Kariesprophylaxe zwischen 0,7 und 1,2 mg/l liegen (Mellberg, Ripa 1983).

Eine andere Form der systemischen Fluoridierung ist die Salzfluoridierung, die erst 1991 in Deutschland eingeführt wurde. Die ersten positiven Erfahrungen wurden ab 1955 im Kanton Zürich und flächendeckend ab 1983, in Frankreich (1986), Jamaika, Costa Rica, Spanien, Tschechien, Kolumbien und Ungarn gesammelt (Hetzer et al. 1994, Hetzer 1991). Die Konzentration beträgt 250 mg F⁻/kg Salz in Form von Kaliumfluorid, so dass eine Überdosierung selbst bei extremer Salzaufnahme ausgeschlossen werden kann. In Deutschland wurde in den letzten Jahren eine Tablettenfluoridierung mit Natriumfluorid (2,2 mg NaF = 1 mg F⁻) in Kombination mit Vitamin-D-Gabe zur Rachitisprophylaxe durchgeführt, was zu einer Kariesreduktion von 28-61 % führte (Hellwig et al. 1995).

Seit 2002 empfiehlt die Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, möglichst auf eine Tablettenfluoridierung zu verzichten und stattdessen ab dem Durchbruch der ersten Milchzähne einmal täglich mit einer Zahnpasta mit 500 mg F⁻, ab dem 2. Geburtstag zweimal täglich zu putzen, da mit der früheren Menge von 250 mg F⁻ keine oder nur geringe kariesprophylaktische Wirkung erzielt werden konnte (Hellwig et al. 1999). Zusätzlich sollte fluoridiertes Speisesalz benutzt werden. Ab dem Schuleintritt sollten die Zähne mit Zahnpasta mit einem Fluoridgehalt von 1000 bis 1500 ppm geputzt werden, die konzentrierte Anwendung von Gelen oder Lacken

sollte nur unter Anweisung und Kontrolle eines Zahnarztes erfolgen. Falls auf Salzfluoridierung und fluoridhaltige Zahnpasta verzichtet wird, sollten nach Überprüfung des Trinkwasserfluoridgehaltes nach folgendem Schema eine Tablettenfluoridierungen erfolgen:

Tabelle 4: Richtwerte für Fluoridsupplemente (mg Fluorid/Tag)

Alter	Fluoridkonzentrationen im Trinkwasser (Mineralwasser), mg/l		
	< 0,3	0,3 - 0,7	> 0,7
0-6 Monate	-	-	-
6-12 Monate	0,25	-	-
1 - 2Jahre	0,25	-	-
3 - 6 Jahre	0,5	0,25	-
> 6 Jahre	1	0,5	-

1.3.3 Toxikologie

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und Anfang des 20. Jahrhunderts wurde Natriumfluorid vornehmlich als Pestizid in den USA verwendet. Durch versehentliche Verwechslung mit Milchpulver oder Natriumbikarbonat oder in suizidaler Absicht kam es des öfteren zu akuten Fluoridvergiftungen, die manchmal bis zum Tode führten. Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Bedeutung der Fluoride für die Zahnheilkunde beschrieben, 1896 wurden „Fluoridpillen“ angeboten, die die Zahngesundheit bewahren sollten, 1907 wurde die erste fluoridhaltige Zahnpasta eingeführt, 1929 patentiert. Die Intoxikation von Fluoridvergiftungen durch Dentalprodukte ist sehr gering. Zu 90 % sind kleine Kinder betroffen, meist ist keine Behandlung notwendig. In den USA lag die Anzahl moderater und schwerer Zwischenfälle 1984 bei 17, 1988

bei 33, durch Zahnpasten gab es 1989 15 moderate Zwischenfälle (Whitford 1992).

Die angegebene akute toxische Dosis schwankt je nach Literaturangabe. Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass eine 70 kg schwere Person 5-10 g Natriumfluorid oral zu sich nehmen muss, um die sicher toxische Dosis zu erreichen (CTD certainly toxic dose), was einer Fluoridkonzentration von 32-64 mg/kg Körpergewicht entspricht und als LD₁₀₀ bezeichnet wird. Aufgrund von drei Vergiftungen bei Kindern, die 3 Jahre alt waren, wurde eine wahrscheinlich toxische Dosis (PTD probably toxic dose) bei Kindern von 5 mg/kg Körpergewicht definiert (Whitford 1994). Die PTD ist definiert als die toxisch relevante Fluoridkonzentration, die Symptome erzeugen kann und die eine sofortige therapeutische Intervention in einem Krankenhaus erfordert. Diese Symptome sind Übelkeit, Erbrechen, Schmerzen im Abdominalbereich oder auch allgemeine Vergiftungssymptome wie exzessiver Speichelfluss, Tränenfluss, Kopfschmerz oder kalte und feuchte Hände. Bei schwereren Vergiftungen schließt sich eine generelle Schwächung mit Spasmen bis zur Tetanie hin an, die durch einen fallenden Kalzium- und steigenden Kaliumgehalt im Plasma verursacht wird. Dies führt weiter zu Pulsrasen, Arrhythmien, Blutdruckabfall und Depression des Atemzentrums mit respiratorischer Azidose und kann innerhalb weniger Stunden zum Tod führen. Als Therapie führt man Erbrechen ab einer aufgenommenen Dosis von 5 mg/kg Körpergewicht (Eichler et al. 1982) herbei und substituiert eine kalziumhaltige Lösung, z.B. Kalziumchlorid oder Kalziumgluconat, notfalls Milch (Gessner et al. 1994, Monsour et al. 1984). Monofluorophosphat nimmt unter den verschiedenen Fluoridverbindungen eine Ausnahmestellung ein, da es erst durch eine Phosphatase hydrolysiert werden muss, bevor es aufgenommen werden kann. Die LD₅₀-Werte für Natriumfluorid und Monofluorophosphat sind gleich, es treten keine Unterschiede in der Bioverfügbarkeit auf. Allerdings ist der toxische Effekt auf die Magenschleimhaut weniger ausgeprägt, da die Hydrolyse nur zu geringem Teil im Magen und hauptsächlich im Intestinaltrakt stattfindet. Schon bei einer Konzentration von 10 mM können Sekretion und Resorption der Magenschleimhaut gestört sein, bei Ratte und Hund wurde bei dieser Dosis

bereits eine Zerstörung der Mukosazellen festgestellt (Trautner, Einwag 1988, Easman et al. 1984, Pashley et al. 1984).

Werden während der Zahnentwicklung (13. bis 14. Fetalwoche bis 8. Lebensjahr) über längere Zeit Fluoridmengen aufgenommen, die zu einer Mineralisationsstörung des Zahnschmelzes führen (Fluorose), spricht man von einer latenten (chronisch) toxischen Dosis. Diese Störung der Schmelzbildung wird klinisch nach dem Zahndurchbruch in Form weißer Flecken oder Linien sichtbar. Die Anzahl und der Schweregrad der gefundenen Schmelzveränderungen nimmt mit steigender Konzentration der chronisch erhöhten Fluoridkonzentration zu (Limeback 1994). Die optimale Fluoridkonzentration ist nach Dean als die Dosis definiert, bei der eine maximale Kariesreduktion bei minimaler Fluorosegefahr erreicht wird. Nach seinen Untersuchungen zwischen 1930 und 1940 setzte er diesen Wert für Regionen mit gemäßigttem Klima bei 1 mg/l Trinkwasser an (Dean 1938). An diesem Wert orientierten sich die ersten Festlegungen zur Fluoridierung über andere Supplemente und wurden auf das Körpergewicht umgerechnet. Die ersten Werte lagen zwischen 0,05 und 0,07 mg/kg Körpergewicht (Farkas, Farkas 1974), nach Burt liegt er bei 0,06 mg/kg KG (1992), in neueren Untersuchungen liegen diese Werte bereits in einem für Fluorose kritischen Bereich. Auch einmalige Spitzenwerte von 10 µM im Plasma, wie sie z.B. bei Kindern durch Verschlucken von Zahnpasta auftreten können, führen im Tierversuch zu ersten Anzeichen einer Schmelzstörung (Angmar-Månsson, Whitford 1982). In Experimenten mit Kindern zwischen drei und vier Jahren wurde gezeigt, dass beim Verschlucken von Kinderzahnpasta mit einem Gehalt von 0,025 % Fluorid (250 mg/l) der Plasmagehalt nur gering anstieg (Ekstrand et al. 1983). Da durch den Verzicht auf Tablettenfluoridierung zugunsten der lokalen Maßnahmen der Gehalt auf 0,05 % erhöht wurde, dürften dadurch auch höhere Blutwerte erreicht werden.

Die Dentalfluorose äußert sich durch gefleckte Zähne, die durch Porositäten, also eine Häufung oberflächlicher nichtmineralisierter Mikrobezirke im Schmelz verändert sind. Es werden verschiedene Mechanismen diskutiert, durch die die Ameloblasten vermehrt Proteine einbauen bzw. nicht mehr rückresorbieren.

Beim Zahndurchbruch erkennt man diese mindermineralisierten Stellen als weißliche, kreidige Depigmentationen. Die bräunlichen Verfärbungen beruhen auf sekundärer Einlagerung organischer Stoffe aus der Mundflüssigkeit (König 1987). Bei besonders starker Ausprägung ist außer der Verringerung der Transluzenz auch eine geringere Härte festzustellen. Es resultiert eine erhöhte Frakturgefahr, verstärkte Abnutzung und die Gefahr von hypoplasieartigen Defekten durch mechanische Einwirkung (Fejerskov et al. 1988).

In Regionen mit höherer Tagestemperatur kommt es bei den von der WHO empfohlenen Werten durch erhöhten Trinkwasserverbrauch häufiger zu Fluorose. Für Chile wird ein Wert zwischen 0,5 und 0,6 mg/l, für Südafrika werden 0,54 mg/l mit der Obergrenze 0,7 mg/l empfohlen (Du Plessis 1995, Villa et al. 1998, Brouwer et al. 1988).

Bei Überschreitung der empfohlenen Fluoridmenge besteht zusätzlich die Gefahr einer Skelettfluorose, bei der die Kortikalis an Dicke gewinnt und der Hartschubstanzanteil im Knochen zunimmt.

Nach Strubelt können die röntgenologischen Anzeichen einer Skelettfluorose ab 4 mg F⁻/l, die klinischen ab 8 mg F⁻/l auftreten (Strubelt 1985).

Nach Singh et al. äußert sich die Skelettfluorose Bevölkerungen, die in Gebieten mit einem Trinkwassergehalt von 20-60 mg F⁻/l oder mehr leben (Singh et al. 1962). Es treten Schäden bevorzugt im Lumbal- und Beckenbereich auf, die durch gesteigerte Röntgendichte des trabekulären Knochens gekennzeichnet sind. Bei den langen Körperknochen kann es zu einer Vermehrung der kortikalen Knochendichte durch enossales und periostales Dickenwachstum, Kalzifizierung verschiedener Bänder und Verengung von Nervendurchtrittsstellen kommen. Obwohl die Dichte des Knochens zunimmt, ist dieser bei einer schweren Skelettfluorose frakturanfälliger als gesunder Knochen. Es scheint so, als ob die Knochenfestigkeit bis zu einem bestimmten Fluoridgehalt steigt (ca. 1,00 ppm) und die Frakturanfälligkeit jenseits dieses Wertes wieder ansteigt (Yiming et al. 2001, Turner et al. 1992). Die Anfälligkeit für Hüftgelenksfrakturen scheint bei einem Wert von mehr als 1,5 mg F⁻/l lediglich bei Frauen erhöht zu sein (Kurtio et al. 1999). Aus Mexiko existiert ein dokumentierter Fall einer Rückenmarks-

kompression als Folge von Osteosklerose (Fisher et al. 1989). Bei der Fluoridaufnahme in zur Kariesprophylaxe adäquaten Dosen bestehen keine Hinweise auf ein erhöhtes Risiko von Knochenveränderungen. Bei einem Trinkwassergehalt von unter 4 ppm, einer Urinfluoridkonzentration von unter 10 ppm und einem Knochenfluoridgehalt von unter 5000 ppm (fettfreie Knochenmasse) gibt es keinen Hinweis auf Knochenveränderungen (Murray et al. 1991).

Ein Zusammenhang scheint zu bestehen zwischen erhöhten Bleiwerten im Blut von Kindern und der Fluoridierung mit Silikofluorid. Die Fluoridierung mit Natriumfluorid scheint weniger toxisch zu sein als die mit Silikofluorid (Masters et al. 2000).

Erhöhte Fluoridaufnahme bewirkt einen höheren Wert an Parathyroidhormon im Serum, auch wenn die Serumkalziumkonzentrationen normale Werte aufweisen. Die untersuchten Kinder entwickeln eine sekundäre Hyperparathyreodose, so dass der Kalziumwert im Serum stabil bleibt (Gupta et al. 2001). In Untersuchungen an Kaninchen wurden nach 6 Monaten Fluoridbeigabe pathologische Veränderungen des Lungengewebes festgestellt. Die Alveolen waren hämorrhagisch, es zeigten sich Ödeme, Nekrosen des Alveolarepithels, Störungen der alveolären Architektur und Abschuppung des Atemwegsepithels mit Zerstörung des trachealen Knorpels. Auch die Fluoridwerte im Lungengewebe waren erhöht (Purohit et al. 1999). In einer Studie erhielten drei Gruppen Mäuse mit der Atemluft verschiedene Fluoridkonzentrationen. In der Gruppe mit der höchsten Gabe war das Gewicht der Lunge höher, die beiden Gruppen mit höheren Gaben war die Abwehr gegen Staph. aureus herabgesetzt, die Anzahl Alveolarmakrophagen gesunken, die Anzahl Leukozyten und Lymphozyten nahm zu. Daher könnten die Veränderungen an den Lungenzellen durch eingeatmete Fluoride zu einer geschwächten Abwehr von bakteriellen Infektionen führen (Yamamoto et al. 2001).

Auch über Veränderungen an Muskelzellen in Form von Schäden an Aktin und Myosin und gesteigerten CPK-Spiegeln, die Deformierung von Erythrozyten zu

Stachelzellen, Ansammlungen von Fluorid an Zellmembranen und folgenden Kalziumverlust wird berichtet (Sushila, Jain 1986, Sushila 1993).

Die von Fluoridgegnern befürchteten Nebenwirkungen wurden in epidemiologischen retrospektiven Studien ausgiebig untersucht. Verschiedene Untersuchungen, vor allem in den USA, zeigten keinerlei Zusammenhang zwischen fluoridiertem Trinkwasser und erhöhten Krebsraten, es zeigte sich des öfteren eine leichte Abnahme in den fluoridierten Gebieten. Auch in Australien und Neuseeland zeigten sich ähnliche Ergebnisse (Hoover et al. 1976, Binder 1977, Richard, Ford 1979, Goodall et al. 1980). Keine Beziehung scheint zwischen Trinkwasserfluoridierung und kongenitalen Missbildungen zu bestehen. In verschiedenen fluoridierten und nichtfluoridierten Städten wurden die Häufigkeiten ausgewertet, auch bei einer während der Untersuchungsperiode eingeführten Trinkwasserfluoridierung ergaben sich fast identische Werte (Needleman et al. 1974, Erickson et al. 1976).

Herz-Kreislauf-Erkrankungen scheinen durch einen höheren Fluoridgehalt des Wassers verhindert oder verzögert zu werden. Taves vermutet, dass eine Hemmwirkung auf die Kalzifizierung der Aorta vom Fluorid ausgeht (Taves 1978, Luoma et al. 1973). Der Vorwurf, dass fluoridierte Wasseraufnahme zu allergischen Reaktionen, Hautausschlag, Kopfschmerz etc. führen könne, wurde von der American Academy of Allergy überprüft und als unbegründet bezeichnet, da sich kein Beweis dafür fand, dass Fluoridgaben grundsätzlich zu Intoleranzen führen (Austen 1971).

1.3.4 Epidemiologische Studien

Weltweit wurden in zahlreichen Studien die Fluoridkonzentrationen im Trinkwasser bestimmt sowie Untersuchungen zur Zahngesundheit mit dem Ziel durchgeführt, die optimale Fluoridkonzentration im Wasser festlegen zu können. Erste Studien hierzu wurden in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts veröffentlicht. Besonders hervorzuheben sind Deans Untersuchungen aus dem Jahre 1946, in denen er in 21 Städten im mittleren Westen der USA natürlicherweise erhöhte Fluoridgehalte im Trinkwasser feststellte und eine Konzentration von 1 mg/l als optimal ansah (Dean 1946).

Sowohl unter den Bedingungen natürlich erhöhter Fluoridkonzentrationen als auch in Gebieten mit künstlicher Trinkwasserfluoridierung konnte die kariesprophylaktische Wirkung immer wieder bestätigt werden (Wiktorsson et al. 1992, Slade et al. 1995, Hartsthorne et al. 1994, Du Plessis et al. 1996).

Hellwig et al. beschrieben 1985 einige Gemeinden in Hessen, in denen natürlicherweise ein erhöhter Fluoridgehalt im Trinkwasser (1-1,5 mg F⁻/l) vorliegt. Untersuchungen zur Kariesprävalenz und Zahnfluorose zeigten mit Hilfe des DMF-S-Index, der die Anzahl von Zahnflächen (Surfaces) im bleibenden Gebiss angibt, die zerstört (Decayed), extrahiert (Missing) oder gefüllt (Filled) sind, deutliche Unterschiede zur Kontrollgruppe (0,1 mg/l F⁻). So bestand bei Kindern aus der Gegend mit einem erhöhtem Fluoridgehalt ein DMF-S-Wert von $2,3 \pm 0,3$ im Gegensatz zur Kontrollgruppe mit $6,5 \pm 0,5$. Es konnte ein um 65 % geringeres Kariesaufkommen beobachtet werden. Gleichzeitig zeigte sich ein erhöhtes Fluorosevorkommen bei den Kindern, die höheren Fluoridkonzentrationen (1,5 mg F⁻/l, 2,0 mg F⁻/l, 2,5 mg F⁻/l, 2,8 mg F⁻/l) ausgesetzt waren. Weitere Untersuchungen kamen zu ähnlichen Ergebnissen (Hellwig, Klimek 1985, Irigoyen et al. 1995, Ibrahim et al. 1997, Ismail, Messer 1996, Lokken, Valderhaug 1991, Rugg-Gunn 1990, Städter et al. 1995).

Hübers und Naujoks (1980) untersuchten zwei fluorendemische Gebiete in Bayern. Kinder, die lebenslang in diesem Gebiet mit einem Fluoridgehalt von ca. 3 mg F⁻/l lebten, wiesen einen deutlich geringeren Kariesbefall aus als Kinder der Kontrollgruppe, die Trinkwasser mit einem Gehalt von 0,1 mg F⁻/l zu

sich genommen hatten. Daneben konnte gezeigt werden, dass sich die antikariogene Wirksamkeit der Fluoride ab Konzentrationen von 1,5 bis 2,0 mg F⁻/l nicht mehr verstärkt.

Schulte et al. (1990) zeigten in ihrer Untersuchung an 14- bis 16jährigen Schülern aus Lippstadt ein im Vergleich zu anderen Regionen (Berlin und Bodenwerder) deutlich verringertes Kariesaufkommen. Vollmer konnte 1993 durch Untersuchungen des Trinkwassers aus privaten Wasserversorgungsanlagen aufdecken, dass in der Region Rietberg-Mastholte erhöhte Fluoridwerte von mehr als 3 mg F⁻/l vorliegen.

Eine weitere Studie existiert aus Niederösterreich in zufällig aufgefallenen Gemeinden mit einer Fluoridkonzentration von 3 mg F⁻/l von Langer et al. (1969). Ihre Ergebnisse lassen erkennen, dass sowohl bei Milchzähnen als auch bei bleibenden Zähnen eine deutliche fluoridbedingte Kariesreduktion festzustellen ist.

Adair et al. stellten 1999 bei Untersuchungen an Schülern in den USA keinen Unterschied zwischen denjenigen mit und ohne fluorotische Veränderungen als auch denjenigen mit und ohne fluoridiertem Wasser im Haushalt fest, was die DMFS und dfs-Indizes betrifft. Als Erklärung wird vermutet, dass fluoridierte Zahnpasten und das fluoridierte Wasser in der Schule diesen Ausgleich verursachen.

In Brasilien dagegen fanden Sampaio et al. (1999) eine für die entsprechenden Trinkwasserfluoridgehalte unerwartet hohe Fluoroseinzidenz und Schweregrade der Fluorose bei 6- bis 11jährigen. Es zeigte sich kein Zusammenhang mit der bei 20 % der Kinder festgestellten Mangelernährung, so dass die Ursache unklar bleibt.

Bei einer Untersuchung in zwei italienischen Gemeinden mit suboptimalem (weniger 0,3 mg F⁻/l) und zu hohem (mehr als 2,5 mg F⁻/l) Fluoridgehalt fand man nahezu identische Werte für den Kariesbefall. Die in der Analyse gefundenen Unterschiede weisen darauf hin, dass sozioökonomischer Status, Beruf der Eltern und der Süßigkeitenkonsum eine signifikante Rolle spielen (Angelillo et al. 1999).

Warren untersuchte Kinder im ersten Lebensjahr nach Fluoridquellen und wertete nach 4,5 bis 5 Jahren die Fluorose im Milchgebiss aus. Nur 11,6 % der Kinder wiesen milde Fluorose auf, meist am zweiten Milchmolar. Da sich die Milchmolaren spät entwickeln, weist dies darauf hin, dass sich Fluorose bei Milchzähnen erst postnatal entwickelt. Es bestand eine Zusammenhang mit hohem Trinkwasserfluoridgehalt und Vorkommen von Fluorose, nicht aber mit Gebrauch von Fluoridgaben oder Zahnpasten (Warren et al. 2001).

In einer Zusammenfassung der Studien zum Fluoridgehalt des Trinkwassers bis zum Jahre 1977 fanden Murray und Rugg-Gunn in insgesamt 128 Untersuchungen eine Kariesreduktion in der permanenten Dentition von 31 % in Singapur bis hin zu 85 % in Athens, USA. Im Milchgebiss wird eine Bandbreite von 20 % in Aheville, USA bis hin zu 76 % in Karl-Marx-Stadt in der ehemaligen DDR angegeben (Murray, Rugg-Gunn 1982).

Gleichzeitig wurden bei überhöhten Werten Schädigungen in Form von Dentalfluorosen beschrieben (Kodali et al. 1994). Nach Driscoll et al. (1983) und Heifetz et al. (1988) waren diese um so stärker ausgeprägt, je deutlicher die optimale Fluoridkonzentration überschritten wurde.

Eine große Anzahl an Studien zeigt, dass eine deutlich ausgeprägte Hypomineralisation des Schmelzes, die im Rahmen der Fluorose auftritt, mit einem erhöhten Kariesrisiko einhergeht. Andererseits ist häufig dargestellt worden, dass Kinder mit einem geringeren Fluorosegrad oder diffusen Schmelzopazitäten eine niedrigere Kariesinzidenz aufweisen. So konnten Cortes et al. (1996) diesen Zusammenhang an einer Gruppe von 457 Kindern in Brasilien zeigen. In einer Studie aus Großbritannien hat sich ergeben, dass mildere Formen der Fluorose (TF-Index 1 und 2) nicht als ästhetisch störend empfunden werden, sondern eher als der Attraktivität zuträglich (Hawley et al. 1996).

Akpata et al. untersuchten 1996 in Saudi-Arabien 2355 Kinder im Alter von 12 bis 15 Jahren und stellten bei über 90 % der Probanden fluorotisch veränderte Zähne fest. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Fluoridgehalt im Trinkwasser (zwischen 0,5 und 2,8 mg F/l) und Schweregrad der Fluorose konnte festgestellt werden. Insbesondere wurde der Einfluss der klimatischen

Bedingungen (durchschnittliche Temperatur 28,8°C) und die damit verbundenen Trinkgewohnheiten diskutiert. Da nur ein geringer Einfluss des Fluorids auf das Kariesvorkommen vorlag, wurden alternative Trinkwasserquellen bzw. eine Entfernung des Fluorids aus dem Wasser empfohlen.

Auch Brouwer et al. betonten 1988, dass sich die WHO-Richtlinien unter bestimmten klimatischen Bedingungen als nicht sinnvoll erweisen. Gemäß WHO liegt die Höchstgrenze bei 1,5 mg F⁻/l Trinkwasser, bei höheren Werten können fluorotische Veränderungen an den Zähnen auftreten, ab 3 bis 6 mg F⁻/l können Symptome der Skelettfluorose in Erscheinung treten. Diese Studien im Senegal zeigen jedoch, dass bereits bei niedrigeren Werten unter bestimmten Umständen das Ausmaß der Nebenwirkungen deutlich höher wird. Faktoren wie heißes und trockenes Klima, durchschnittliche Trinkmenge, Fluoridaufnahme neben dem Trinkwasser und Ernährungsgewohnheiten beeinflussen die Entwicklung von Fluorosen (Brouwer et al. 1988, Jinadasa et al. 1993).

Eine kritische Hinterfragung der Trinkwasserrichtlinien unter unterschiedlichen klimatischen Grundvoraussetzungen führten auch Lewis et al. (1995) am Beispiel Südafrika durch.

Du Plessis (1995) gibt als optimale Konzentration für die Trinkwasserfluoridierung in Südafrika (durchschnittliche Tagestemperatur variiert von 21,5 bis 26,2°C) einen Richtwert von 0,54 bis 0,7 ppm an.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass heute weltweit etwas 320 Millionen Menschen in Gebieten mit fluoridiertem Trinkwasser leben. In Deutschland hat sich die Trinkwasserfluorodierung aus unterschiedlichen Gründen nicht durchsetzen können.

In einer Veröffentlichung des Wissenschaftlichen Instituts der Ortskrankenkassen wurden 1988 Ergebnisse aus Trinkwasseranalysen aus 7758 Gemeinden, also etwa 90 % aller bundesdeutschen Gemeinden, beschrieben. Demnach werden über 90 % der Bevölkerung mit Leitungswasser versorgt, das keinen kariespräventiv wirksamen Fluoridgehalt aufweist. Der Fluoridgehalt liegt meist deutlich unter 0,3 ppm. Nur in 2 % aller Gemeinden

enthielten Trinkwasserproben natürlicherweise 0,5 mg F⁻/l und mehr. Diese Gemeinden finden sich vornehmlich in Rheinland-Pfalz und Bayern. Insbesondere zu erwähnen ist, dass 0,6 % der bundesdeutschen Gemeinden einen Fluoridgehalt von 0,75 mg F⁻/l und mehr enthalten.

Im Bewusstsein großer Teile der Bevölkerung ist die Bedeutung und das Vorkommen von Fluoriden sowie die täglich aufgenommene Menge aus Nahrungsmitteln und Zahnpflegeartikeln noch nicht weit verbreitet. Einem Hauszahnarzt einer Coesfelder Familie waren vermehrt Zahnschäden bei den Kindern aufgefallen. Die Ursache vermutete er im Trinkwasser der Eigenwasseranlage. Es bot sich eine Untersuchung der Brunnenanlagen auf den jeweiligen Fluoridgehalt an.

Die kommunale Trinkwasserversorgung ist in den Kreisen Münster, Warendorf, Coesfeld und Gütersloh nicht flächendeckend gewährleistet. Gründe dafür sind hohe Anschlusskosten und hygienische Probleme durch lange Zuleitungen bei relativ wenigen Abnehmern. Diese sogenannten „Kleinanlagen“, aus denen pro Jahr nicht mehr als 1.000 cm³ Wasser für den menschlichen Gebrauch entnommen wird, fallen ebenso unter die Trinkwasserverordnung wie die zentrale Wasserversorgung. Die Qualitätsüberwachung ist nur über aufwändige, kostenpflichtige Beprobung zu erreichen und trifft oft auf Unverständnis der Brunnenbesitzer. Diese nutzen ihre Brunnen oft seit Generationen, bewerten eher die Ergiebigkeit als die Qualität und sehen keine Rechtfertigung für die Kosten der Untersuchung. Auch sind sie oft nicht über die Eigenverantwortung, auch gegenüber Dritten, die sie mit ihrem Trinkwasser z.T. unbekannter Qualität versorgen, ausreichend aufgeklärt, Rechtswissen und Rechtsbewusstsein fehlen. Die Verunreinigungen können sowohl mikrobiologischer als auch chemischer Art sein (Bund-Länder-Arbeitsgruppe „Kleinanlagen“ 2003).

Verschiedene ländliche Gebiete wurden von insgesamt sechs Doktoranden untersucht. Auch die auffällig hohen Boratwerte wurden analysiert.

Ziel der Untersuchungen in den genannten Kreisen war eine gründliche Erhebung und Kartierung der einzelnen Eigenwasseranlagen, die

Probeentnahme und eine labortechnische Untersuchung. Auch eine Dauerbeprobung bei fünf Familien zur Feststellung von Schwankungen wurde durchgeführt.

Die betroffenen Gebiete sollten somit besser eingegrenzt und Maximalwerte sowie Schwankungen erfasst werden. Diese Ausgangsdaten sollen als Grundlage für weiterführende Maßnahmen dienen und ein Bewusstsein für die Problematik bei der Bevölkerung schaffen.

2. Material und Methode

2.1 Untersuchungsgebiet und Probeentnahme

Das im März 2000 untersuchte Gebiet erstreckt sich im südöstlichen Münsterland von Warendorf als nördlichstem Punkt über Oelde als östliche Grenze, Ahlen als südliche Grenze bis nach Everswinkel als westlichstem Punkt.

Dieses ca. 23 km² große Gebiet umfasst die Orte Ahlen, Ennigerloh, Everswinkel Freckenhorst, Hoetmar, Oelde, Sendenhorst und Warendorf.

Innerhalb des Untersuchungsgebietes wurden nach Ausschluss der schon beprobten Areale nach zufälliger Auswahl Anwohner mit Eigenwasseranlage aufgesucht und Wasserproben entnommen. Das Wasser eines Brunnens wird nur von einem Haushalt bzw. von einer kleinen Anzahl Personen genutzt. Insgesamt wurden 96 Wasserproben entnommen.

An einem von den jeweiligen Besitzern hauptsächlich genutzten Wasserhahn wurden 250 ml Wasser nach einer Vorlaufzeit von ca. 30 Sekunden entnommen. Die Lagerung bis zur Analyse erfolgte bei -24°C in einer Polypropylenflasche.

Im anderen Teil der Studie wurden nach Durchsicht der Proben einzelne Haushalte mit auffälligen Fluorid- und Boratgehalten ausgewählt. Die Bewohner wurden gebeten, in den ersten zwei Wochen täglich, danach in wöchentlichen Abständen Wasserproben zu nehmen und diese in einem dunklen, kühlen Raum zu lagern. Die Entnahme von 250 ml sollte nach entsprechender Vorlaufzeit jeden Morgen erfolgen. Zur Abfüllung wurden Polypropylenflaschen zur Verfügung gestellt. Im Zeitraum zwischen Dezember 1999 und März 2000 wurden die Proben mehrfach in 14-tägigen Abständen eingesammelt und bei -24°C bis zur Analyse gelagert.

2.2 Fluoridmessung

2.2.1 Aufbereitung der Wasserproben

Die Wasserproben werden aufgetaut und bei Raumtemperatur bearbeitet. Die Aufbereitung der Wasserproben wird in klimatisierten Räumen durchgeführt, um das Elektrodenpotential nicht zu beeinflussen. Die zu untersuchenden Proben werden mit einem Gesamt-Ionen-Stärke-Einstell-Puffer (TISAB = Total Ionic Strength Adjustment Buffer) versetzt.

Zu 20 ml einer Probe werden 2 ml TISAB III zugegeben. Diese Lösung ist zusammengesetzt aus Eisessig, NaCl sowie Cyclohexylen-Dinitrilo-Tetra-Essigsäure (CDTA) und wird durch Zugabe von 5 M NaOH auf einen pH-Wert zwischen 5,0 und 5,5 eingestellt. Durch die Zugabe von TISAB zu Proben und Standards werden zwei Messvoraussetzungen erfüllt. Es wird sowohl ein konstanter Ionenstärke-Hintergrund zum Dekomplexieren von Fluorid erreicht als auch der pH-Wert der Lösung angepasst. Um eine Komplexbildung durch Hydroxid zu vermeiden, müssen die Proben in einen pH-Bereich von über pH 5 fallen. Um eine Störung durch Hydroxid zu vermeiden, müssen sie unter pH 7 liegen.

In einem sauren Milieu binden Wasserstoffionen einen Teil der Fluoridionen und bilden so die undissoziierte Säure HF und das Ion HF_2^- . Die Ansprechgeschwindigkeit der Elektrode auf Fluorid wird durch das Hydroxylion gestört, wenn dessen Menge größer ist als 1/10 der vorhandenen Fluoridionenmenge.

Fluoride können außer mit OH^- -Ion auch Komplexe mit polyvalenten Kationen wie z.B. Silicium (Si^{4+}), Aluminium (Al^{3+}) und Eisen (Fe^{3+}) bilden. Das Ausmaß der Komplexbildung wird von der Konzentration der Komplexbildner, der Gesamtfluoridkonzentration, dem pH-Wert der Lösung und der Gesamtionenstärke bestimmt.

Um zu garantieren, dass das Fluorid keine Komplexe bildet und so die Messung verfälscht, muss für ein geeignetes Milieu gesorgt werden. Die Komplexe

werden zerstört und die Wasserprobe auf eine festgelegte Gesamtionenstärke eingestellt. Dies wird durch die Zugabe von TISAB III im Verhältnis 10:1 erreicht, eines Dekomplexierers, der mit der Reagenz CDTA vorzugsweise Komplexe aufbricht, die Fluorid mit Aluminium und Eisen bildet.

2.2.2 Aufbereitung der Standards

Wie auch die Proben werden die Standards in einem klimatisierten Raum vermessen. Zur Einstellung des Gleichgewichts wird eine Wartezeit von ca. 15 min vor jeder Messung eingehalten. Über Eichkurven werden die gemessenen Elektrodenpotentiale den entsprechenden Fluoridkonzentrationen zugeordnet. Die Kurven werden aus drei Standardlösungen mit Fluoridkonzentrationen von 0,1 ppm, 1,0 ppm und 10 ppm aus Natriumfluorid, Aqua bidest und TISAB III angesetzt.

Die Fluoridkonzentrationen werden mit einer selektiv fluoridsensitiven Elektrode (Typ Orion Modell 06-06) gemessen, welche aus einer Lanthan-Fluorid-Einkristallmembran und einer inneren Referenzableitung besteht, die von einem Epoxy-Schutzmantel umgeben ist. Der Kristall stellt einen Ionenleiter dar, in dem nur Fluoridionen beweglich sind. Daher bildet sich bei Kontakt mit fluoridhaltigen Lösungen an der Membran ein Elektronenpotential, das gegen ein externes, konstantes Referenzpotential mit Hilfe eines pH/mV-Meters gemessen wird. Das entstehende Potential ist abhängig von der Anzahl der freien Fluoridionen und deren Konzentration in der Lösung.

Die Nernstsche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Konzentration an freien Fluoridionen. Die Erfassungsgrenze der Elektrode liegt bei ca. 0,02 mg F⁻/l (Colora Messtechnik GmbH 1974).

$$E = E_0 - S \lg A$$

E = gemessenes
Elektrodenpotential

E₀ = Referenzpotential (Konstante)

A = Fluoridgehalt in der Lösung

S = Elektrodensteilheit

Der Fluoridgehalt A der Lösung beschreibt die Konzentration von freien Fluoridionen in der Lösung, auf die die Elektrode anspricht. Es finden sich außerdem noch gebundene und komplexierte Ionen, so dass gilt:

$$C_{\text{frei}} = C_{\text{gesamt}} - C_{\text{gebunden/komplexiert}}$$

Die Fluoridaktivität steht in Beziehung zur freien Fluoridkonzentration über den Aktivitätskoeffizienten γ :

$$A = \gamma C_{\text{frei}}$$

Der Ionenaktivitätskoeffizient ist veränderlich und von der Gesamtionenstärke abhängig.

Die Ionenstärke ist folgendermaßen definiert:

$$\text{Ionenstärke} = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

C_i = Konzentration des Ions i

Z_i = Ladung des Ions i

Wenn die Hintergrundionenstärke hoch und bezogen auf die gemessene Ionenkonzentration konstant ist, dann ist die Aktivität direkt zur Konzentration proportional und der Aktivitätskoeffizient ebenfalls konstant.

2.2.3 Durchführung der Messung

Um eine Beeinflussung des Elektrodenpotentials durch Temperaturveränderung zu vermeiden, werden die Messungen in klimatisierten Räumen durchgeführt. Da bereits ein Temperaturunterschied von 1°C einen Messfehler von 2 % verursachen kann, sollten Proben und Standards die gleiche Temperatur aufweisen.

Vor der Messung wird die Elektrode mit äquitransferenter Lösung beschickt und an ein digitales pH-/mV-Meter, den Orion Microprocessor Ionalyzer 901 angeschlossen. Zur Eichung werden die Standards in steigender Konzentration gemessen. Die Elektrode wird hierzu für jeweils fünf Minuten in den drei Standardlösungen belassen. Vor dem Wechsel der Lösungen wird die Elektrode mit destilliertem Wasser abgespült sowie mit Filterpapier getrocknet, um eine Verfälschung der Standardlösungen zu vermeiden.

Während der Messung sorgt ein Magnetrührer für eine gleichmäßige Durchmischung der Proben und Standards, wobei eine Erwärmung durch Strudelbildung verhindert werden sollte. Mit der auf halblogarithmischem Papier erstellten Eichkurve werden die gemessenen Potentiale den entsprechenden Fluoridkonzentrationen zugeordnet. Auf der linearen Achse werden die Elektrodenpotentiale der Standardlösungen aufgetragen. Auf der logarithmischen Achse werden die Fluoridkonzentrationen aufgetragen. Nach erfolgter Eichung werden die Wasserproben analysiert, über die Eichkurve können so die gemessenen Potentiale in ppm F⁻ abgelesen werden.

2.3 Photometrische Bestimmung von Borat-Ionen nach DIN 38 405

2.3.1 Aufbereitung der Wasserproben

Die Wasserproben werden aufgetaut und bei Raumtemperatur bearbeitet. Das zu untersuchende Wasser muss farblos und frei von ungelösten Stoffen sein, was man mittels Photometrieren der Probe einmal mit und einmal ohne Azomethin-H-Lösung und Messung gegen bidestilliertes Wasser bzw. mit Filtrieren über einen Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, erreichen kann. Störende Elemente, nämlich Zr, Cr, Ti, Cu, V, Al, Be, Fe, die in ionischer Form vorliegen, lassen sich entfernen, indem man das vorhandene Bor und eine Extraktion mit 2-Ethylhexan-1,3-diol aus der Lösung in die organische Phase überführt und aus dieser mit Natriumhydroxid-Lösung wieder in die wässrige Phase bringt. Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{3-} und NO_3^- stören die Bestimmung von Borat-Ionen nicht. Zur Aufbereitung werden Chemikalien höchsten Reinheitsgrades und bidestilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

2.3.2 Grundlagen des Verfahrens

In einer gepufferten Lösung mit Azomethin-H, einem Kondensationsprodukt der 4-Amino-5-hydroxynaphtalin-2,7-disulfonsäure und des Salicylaldehyds, ergeben Borat-Ionen einen gelben Farbstoff, dessen Extinktion mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ermittelt werden kann.

2.3.3 Herstellung der Lösungen und Standards:

Azomethin-H-Lösung: 1,0 g Azomethin-H-Natriumsalz ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$) und 3,0 g L(+)-Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$) werden in Wasser gelöst. Nach Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 100 ml wird sie in einer Kunststoffflasche im Kühlschrank aufbewahrt und ist dort etwa eine Woche lang haltbar.

Pufferlösung, pH-Wert 5,9: 250 g Ammoniumacetat ($C_2H_7O_2N$), 250 ml Wasser, 80 ml Schwefelsäure (Rho 20=112 g/ml: 20 ml Schwefelsäure, H_2SO_4 , Rho=1,84 g/ml mit 80 ml Wasser vermischen), 5 ml Phosphorsäure (H_3PO_4 , Rho20=1,71 g/ml), 1,0 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) und 1,0 g EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) werden zu einer Lösung vermischt.

Reagenzlösung: gleiche Mengen Azomethin-H-Lösung und Pufferlösung werden am Tag der Analyse vermischt und im Kühlschrank aufbewahrt.

Borat-Stammlösung: 0,143 g Borsäure (H_3BO_4), kristallin, werden in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Wasser im Messkolben auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 25 μ g Bor als Borat-Ionen.

Borat-Standardlösung: 10 ml der Borat-Stammlösung werden mit Wasser im Messkolben auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 0,25 μ g Bor als Borat-Ionen, sie ist wöchentlich zu erneuern.

2.3.4 Durchführung der Messung

25 ml der Wasserprobe werden in eine trockene Polyethylenflasche, Nennvolumen 100 ml, pipettiert. Es werden 10 ml der Reagenzlösung (aus gleichen Mengen Azomethin-H-Lösung und Pufferlösung) vorgelegt.

Eine Blindprobe wird aus 25 ml bidestilliertem Wasser und 10 ml Reagenzlösung im gleichen Gefäß hergestellt. Der Blindwert hat gegen bidestilliertes Wasser bei 414 nm und einer Schichtdicke von 1 cm ein spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) von 0,10 bis 0,17, bei Werten >0,2 sind die Chemikalien auf ihre Reinheit zu prüfen. Auch zu 25 ml der Borat-

Standardlösung (aus Borat-Stammlösung und Wasser) werden 10 ml der Reagenzlösung zugefügt.

Die Flaschen werden umgeschwenkt und 2 Stunden im Dunkeln aufbewahrt. Danach wird das spektrale Absorptionsmaß (Extinktion) jeder der 3 Proben bei einer Wellenlänge von 414 nm ermittelt. Nach Erstellung einer Eichreihe werden die Wasserproben ebenfalls bei 414 nm gemessen. Die Schichtdicke der Küvetten wird den zu messenden Borat-Konzentrationen angepasst.

2.3.5 Auswertung

Die Massenkonzentration der Wasserprobe an Borat-Ionen ergibt sich aus der Gleichung:

$$\rho = \frac{(E - E_0 \times f \times V_{\max})}{V}$$

ρ Massenkonzentration der Wasserprobe an Borat-Ionen, ausgedrückt als Bor, in mg/l

E spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Wasserprobe

E_0 spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Blindprobe

f Eichfaktor in mg/l; er wird als reziproker Wert der Steigung der Eichgeraden ermittelt

V_{\max} maximales Probevolumen (=25 ml)

V Volumen der eingesetzten Wasserprobe in ml

2.4 Bestimmung der übrigen Parameter

Der Gehalt an Sulfat-Ionen wurde mittels Ionenchromatographie nach der Europäischen Norm EN ISO 10304-1 bestimmt.

Der Gehalt an Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium wurde nach der Europäischen Norm EN ISO 14911 ebenfalls mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Europäischen Norm EN 27 888 (entspricht der ISO-Norm ISO 7888) gemessen.

Der pH-Wert wurde nach der DIN-Norm DIN 38 404 elektrometrisch gemessen.

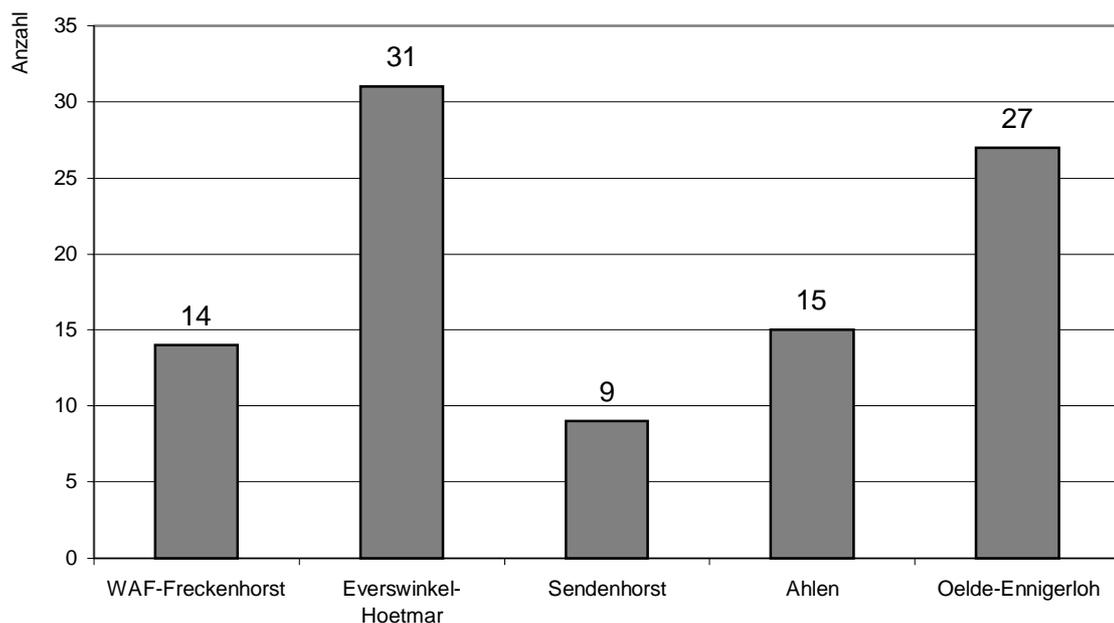
3. Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der Einzeluntersuchungen

Das untersuchte Gebiet erstreckt sich im südöstlichen Münsterland von Warendorf als nördlichstem Punkt über Oelde als östliche Grenze, Ahlen als südliche Grenze bis nach Everswinkel als westlichstem Punkt.

Dieses ca. 23 km² große Gebiet umfasst die Orte Ahlen, Ennigerloh, Everswinkel Freckenhorst, Hoetmar, Oelde, Sendenhorst und Warendorf. Diagramm 1 gibt einen genaueren Überblick über die Anzahl der Entnahmestellen in den einzelnen Ortschaften.

Diagramm 1: Anzahl Brunnen in ausgewählten Ortschaften



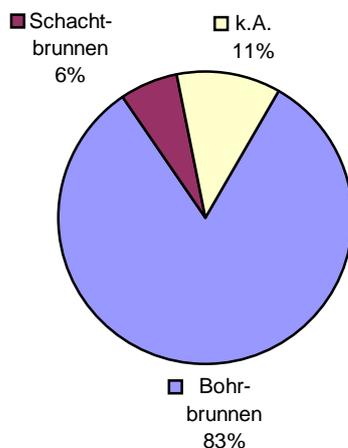
In Warendorf-Freckenhorst wurden 14, in Everswinkel-Hoetmar 31, in Sendenhorst 9, in Ahlen 15 und in Oelde-Ennigerloh 27 Wasserversorgungsanlagen beprobt.

Von den Familien, die die Reihenmessungen durchführten, wohnen zwei in Rinkerode, eine in Drensteinfurt, eine in Ahlen und eine in Everswinkel.

Es wurden insgesamt 96 Einzelmessungen von privaten Wasserversorgungsanlagen im März 2000 genommen. Die Familien begannen im Dezember 1999 mit täglichen Messungen. Nach zwei Wochen wurde das Messintervall auf einen wöchentlichen Rhythmus erweitert.

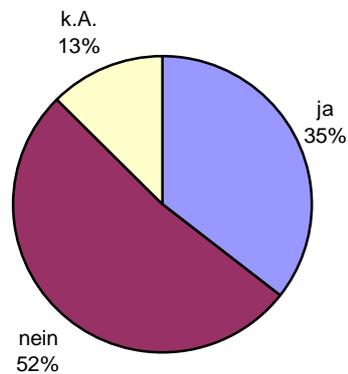
Die 96 in den Einzelmessungen untersuchten privaten Wasserversorgungsanlagen waren meistens Bohrbrunnen, nur 6 davon waren gemauerte Schachtbrunnen.

Diagramm 2: Verteilung der Brunnenarten



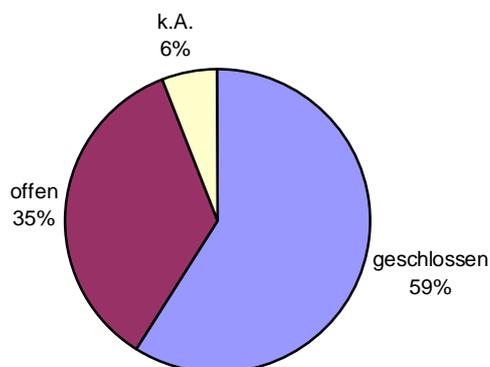
Das Wasser aus den Brunnen wird in 35,4 % der Fälle (34 Brunnen) vor der Verwendung aufbereitet, in 52 % nicht. 12,5 % der Nutzer konnten keine Angaben machen.

Diagramm 3: Verteilung der Brunnen nach Aufbereitung



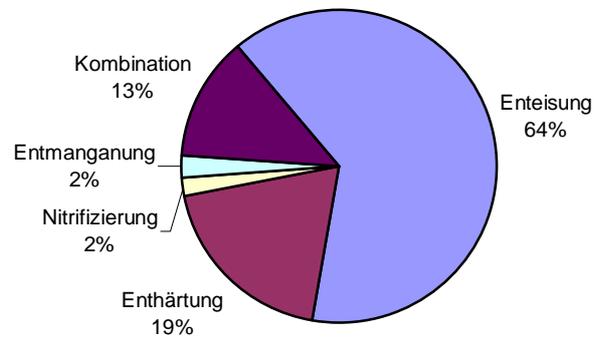
Von den 34 Brunnen mit Wasseraufbereitung arbeiten 35 % mit offener, 59 % mit geschlossener Aufbereitung.

Diagramm 4: Verteilung der Brunnen nach Aufbereitungsart



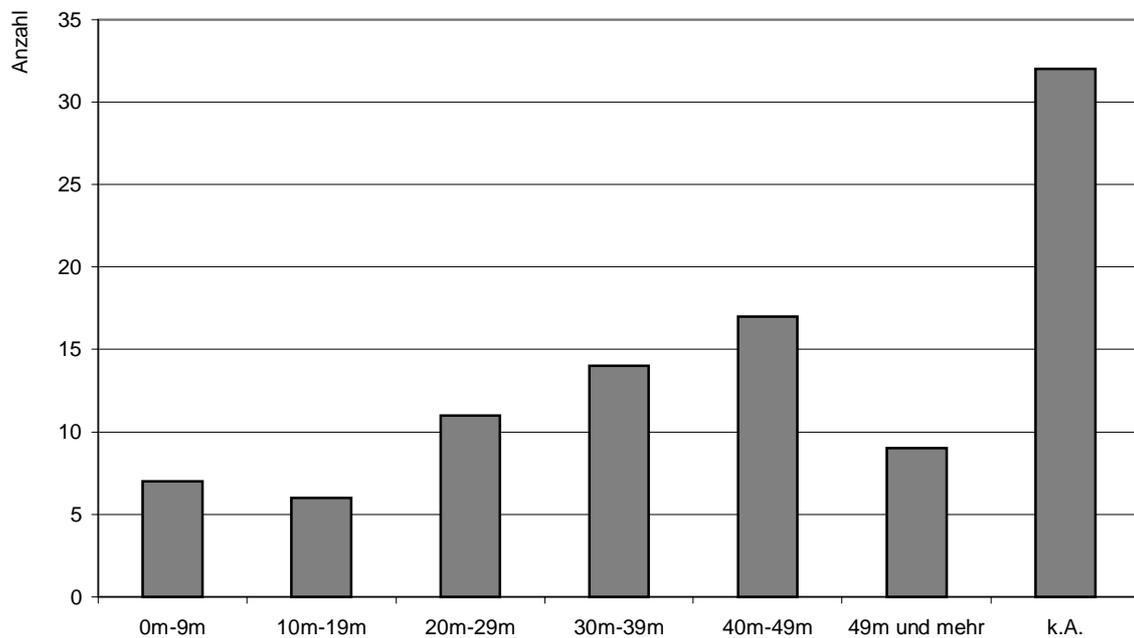
Die Wasseraufbereitung besteht bei 30 Brunnen aus Enteisung, bei 9 aus Enthärtung, jeweils einmal Entnitrifizierung sowie Entmanganung und in 6 Fällen einer Kombination. Soweit die Hersteller bekannt waren, wurden siebenmal Fa. Krumme genannt. Jeweils einmal waren die Firmen Grünbeck, Steffens, Ister und Berkefeld Fabrikant der Wasseraufbereitungsanlagen.

Diagramm 5: Verteilung der Brunnen nach Aufbereitungsart



Die Tiefe der Brunnen variierte deutlich innerhalb des Untersuchungsgebietes. Das Minimum lag bei 4 m, das Maximum bei 80 m, der Mittelwert bei 32,6 m und der Median bei 30 m. Die Standardabweichung liegt bei 16,92.

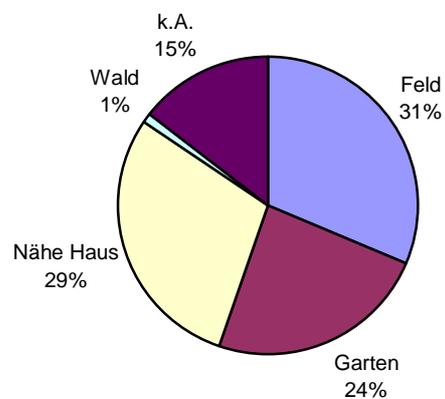
Diagramm 6: Verteilung der Brunnen nach Tiefe



Die Angaben zur Brunnentiefe durch die angetroffenen Eigentümer, Familienmitglieder und Mieter erfolgte soweit erinnerlich, 32 von Ihnen konnten jedoch keine Tiefe nennen.

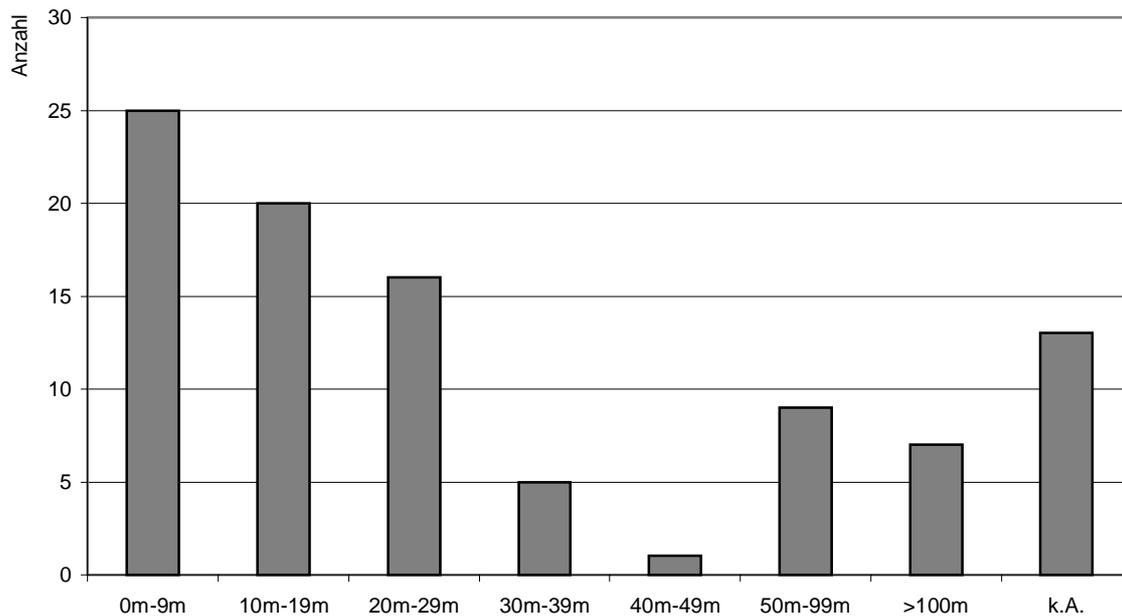
Die Brunnen lagen in unterschiedlicher Lage und Entfernung zum jeweiligen Wohnhaus. 30 Brunnen lagen im Feld, 28 in der Nähe vom Haus, 23 im Garten und ein Brunnen im Wald.

Diagramm 7: Verteilung der Brunnen nach Lokalisation



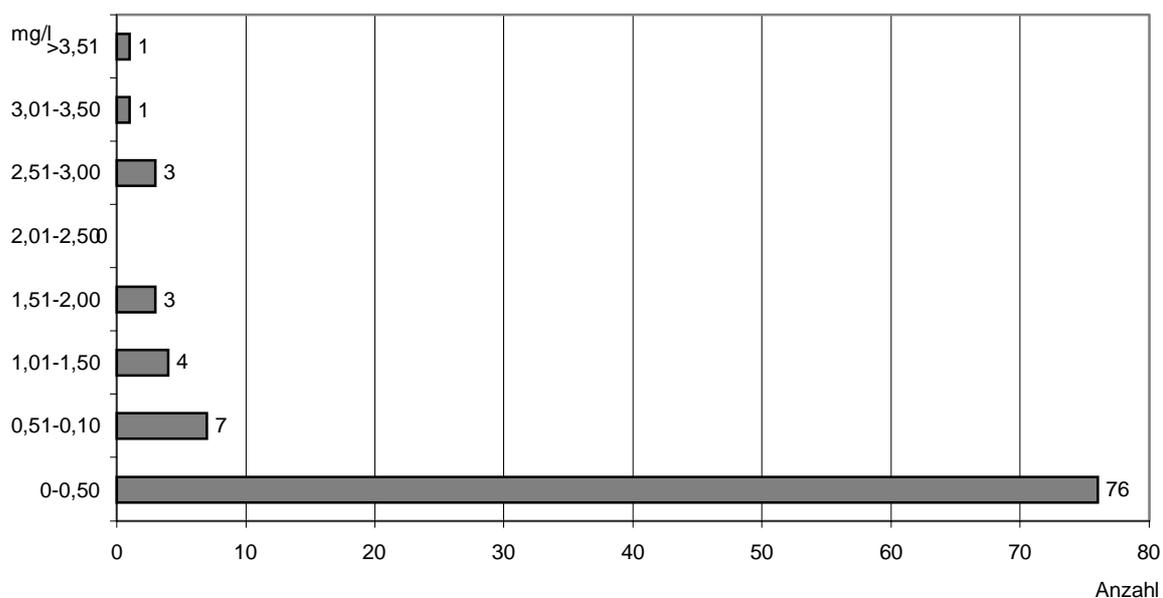
Die Entfernungen der Brunnen vom Wohnhaus lagen zwischen 0m direkt unter dem Haus und 2000m Entfernung. Der Mittelwert lag bei 51,7m.

Diagramm 8: Verteilung der Brunnen nach Entfernung zum Wohnhaus



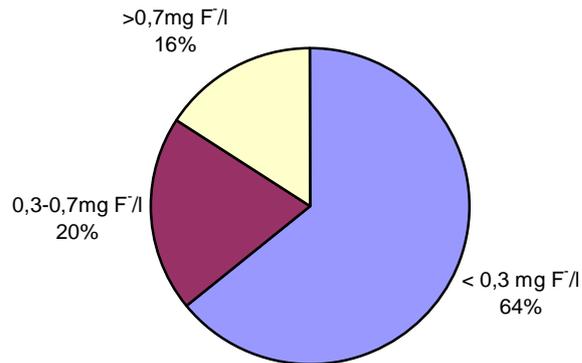
In Diagramm 9 und 10 werden die Fluoridkonzentrationen in Kategorien eingeteilt. Es zeigt sich eine breite Streuung der Analyseergebnisse.

Diagramm 9: Anzahl Brunnen nach Fluoridgehalt



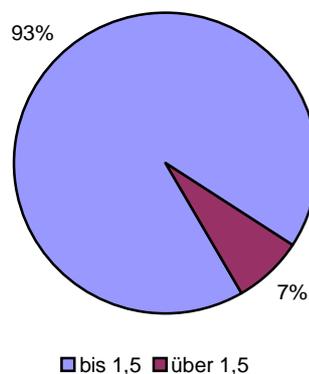
Die gemessenen Fluoridwerte lassen sich gemäß den Richtlinien zur Fluoridsupplementierung der DGZMK in drei Kategorien aufteilen.

Diagramm 10: Verteilung der Brunnen nach Fluoridgehalt nach DGZMK-Klassifikation



61 der untersuchten Brunnen wiesen einen Fluoridgehalt von weniger als 0,3 mg F⁻/l auf, 20 lagen zwischen 0,3 und 0,7 mg F⁻/l, 15 lagen über dem Wert von 0,7 mg F⁻/l.

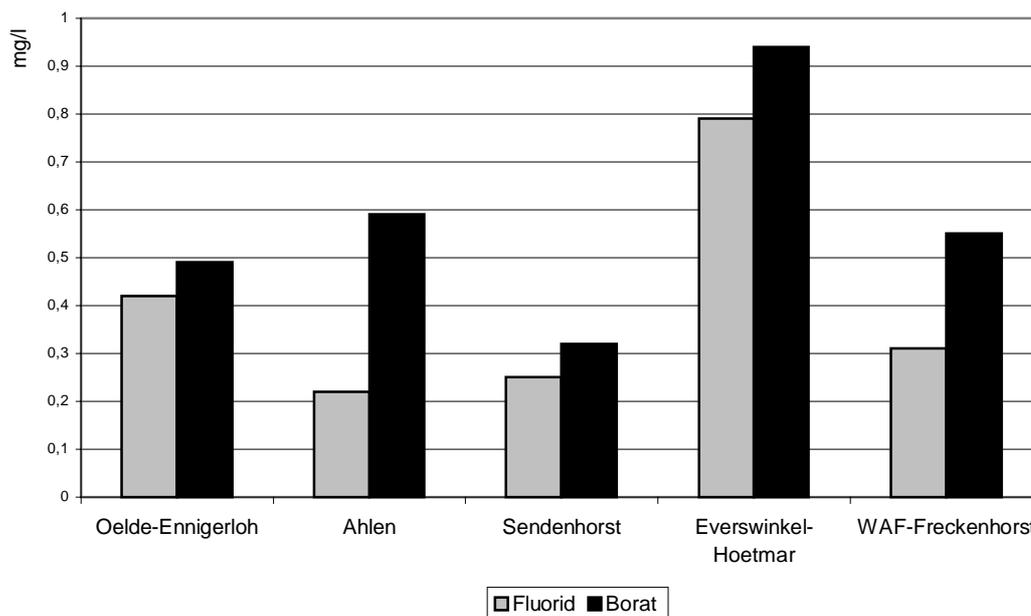
Diagramm 11: Boratgehalt nach Einteilung der Trinkwasserverordnung



Bezüglich der Boratgehalte lagen 88 Brunnen innerhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung, 8 Brunnen lagen darüber.

Die Fluorid- und Boratkonzentration in den einzelnen Orten lässt sich zusammenfassend folgendermaßen darstellen:

Diagramm 12: Durchschnittlicher Fluorid- und Boratgehalt in ausgewählten Ortschaften



Die Fluoridgehalte des Messgebietes schwankten zwischen 0 mg F⁻/l als Minimum bis zu 3,88 mg F⁻/l als Maximum. Der Mittelwert lag bei 0,49 mg F⁻/l, der Median bei 0,22 mg F⁻/l, die Standardabweichung betrug 0,73.

Die Boratgehalte ergaben ebenfalls deutlich unterschiedliche Messwerte. Das Minimum lag bei 0,07 mg Borat/l, das Maximum bei 3,38 mg Borat/l. Der Mittelwert betrug 0,65 mg Borat/l, der Median bei 0,42 mg Borat/l. Die Standardabweichung betrug 0,70.

Einerseits enthalten 76 Proben sehr niedrige oder gar keinen messbaren Fluoridgehalt, andererseits enthalten 8 Proben über 1,5 mg F⁻/l und liegen damit über dem in der Trinkwasserverordnung angegebenen Wert.

Diagramm 13: Streudiagramm Fluoride/pH-Wert

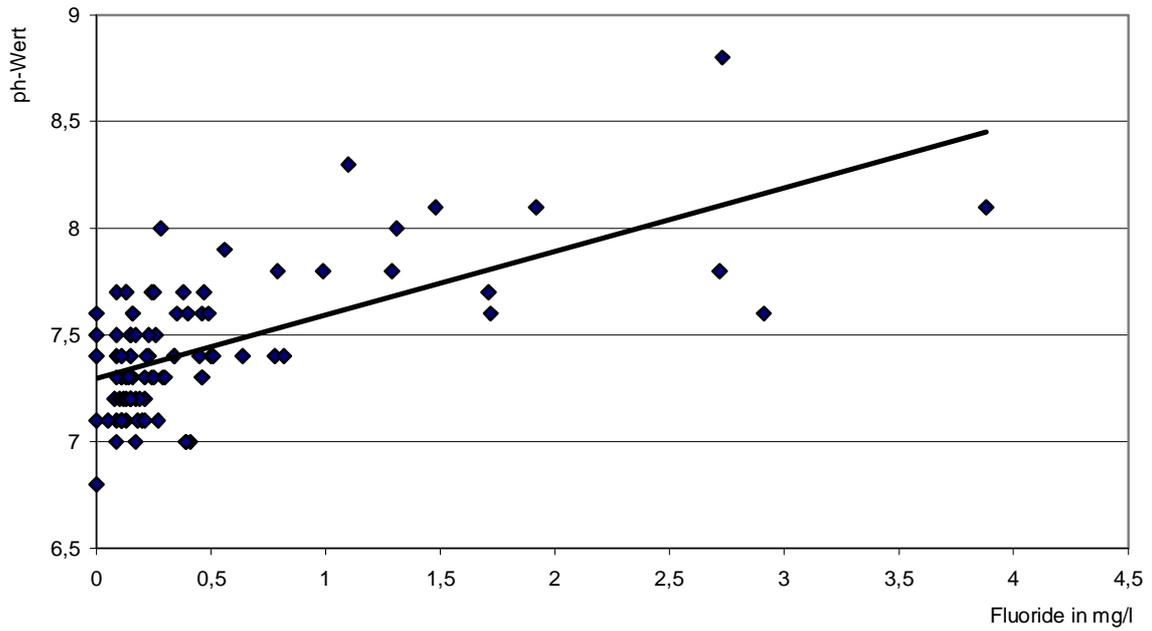


Diagramm 14: Streudiagramm Fluorid/Leitfähigkeit

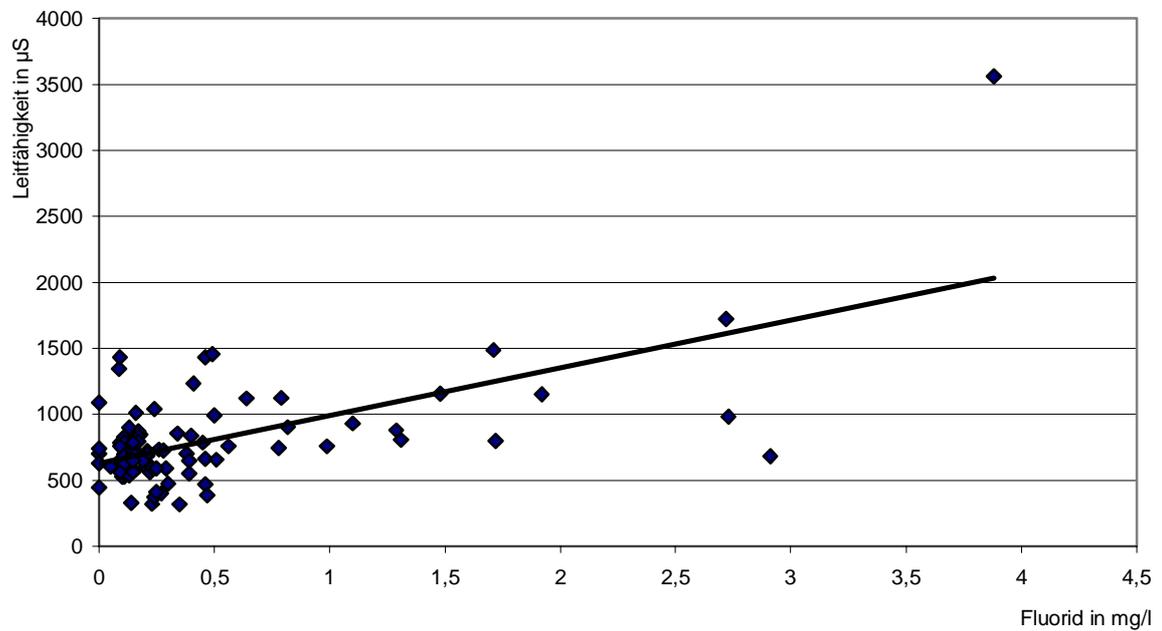


Diagramm 15: Streudiagramm Fluorid/Borat

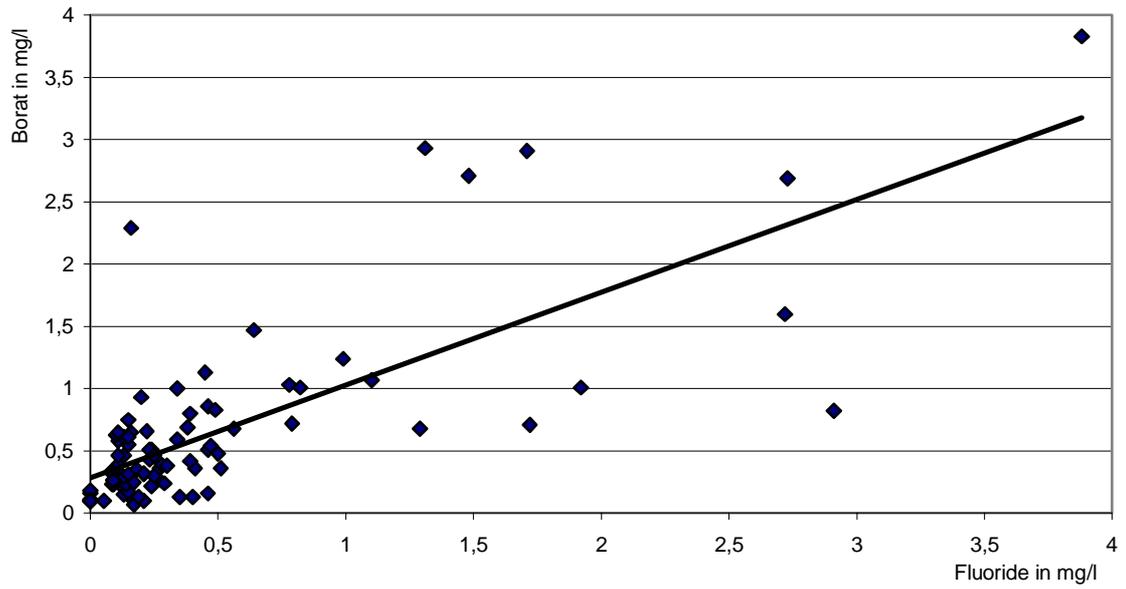


Diagramm 16: Streudiagramm Fluorid/Kalium

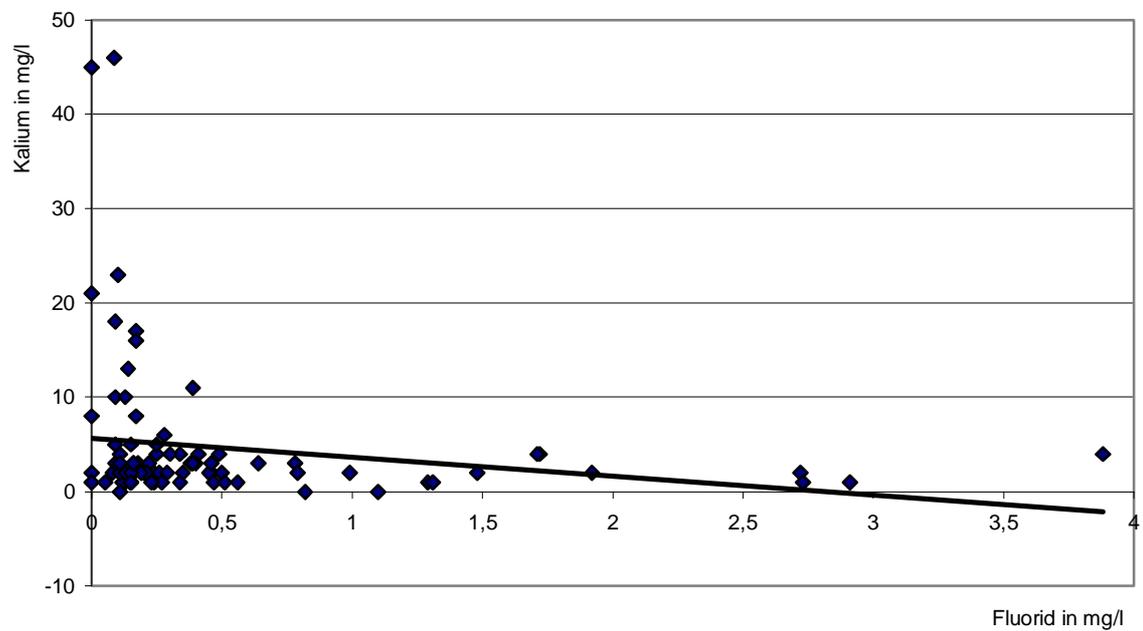


Diagramm 17: Streudiagramm Fluorid/Calcium

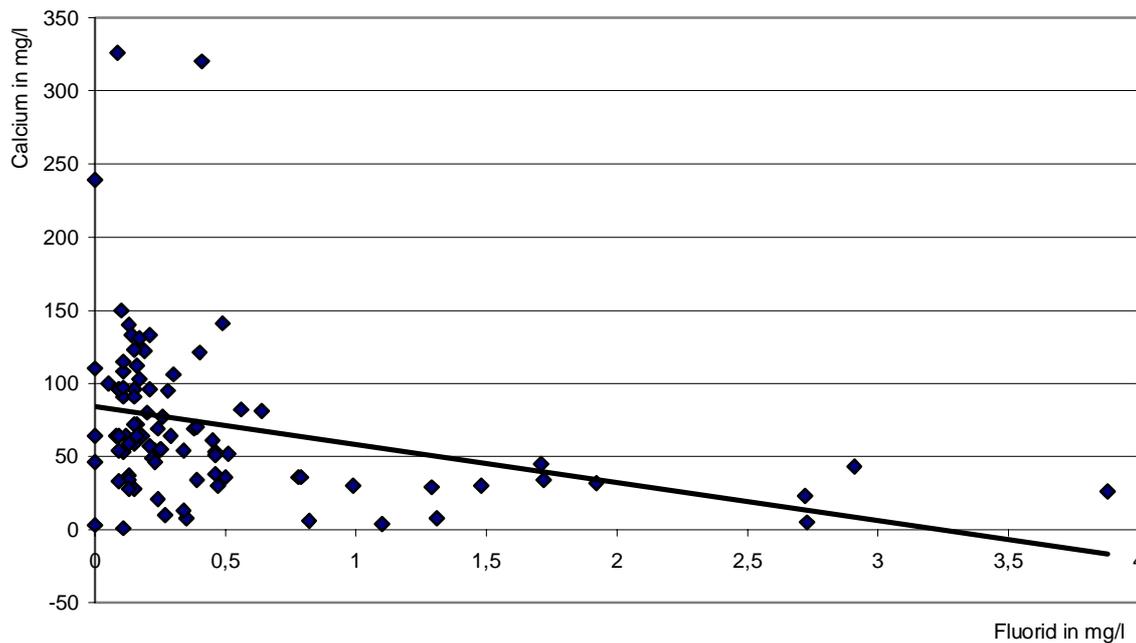


Diagramm 18: Streudiagramm Fluorid/Magnesium

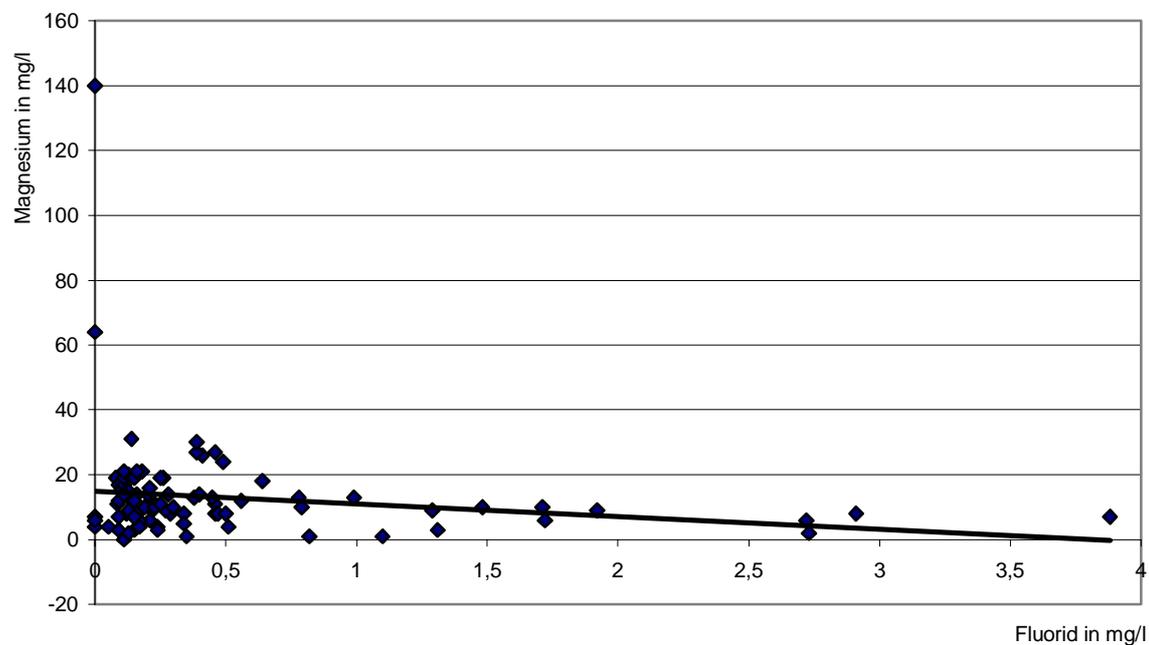


Diagramm 19: Streudiagramm Fluorid/Natrium

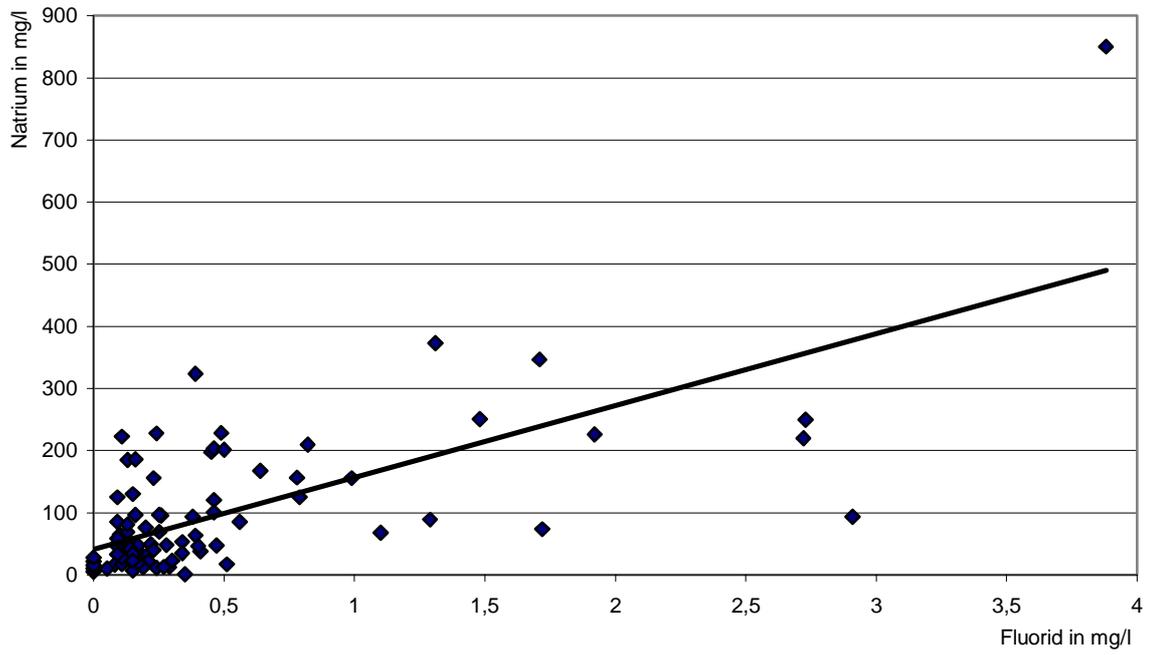
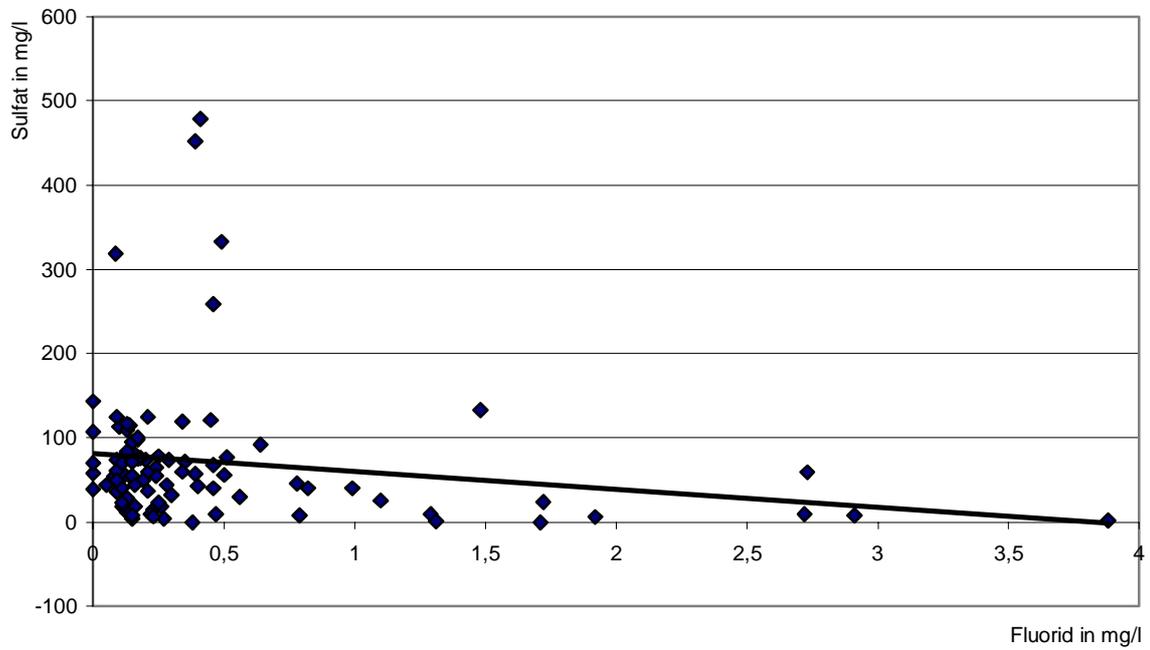


Diagramm 20: Streudiagramm Fluorid/Sulfat



Mit steigendem Fluoridgehalt nehmen pH-Wert, Leitfähigkeit, Borat- und Natriumgehalt zu, Kalium-, Calcium-, Magnesium- sowie Sulfatgehalt nehmen ab. Die Korrelation nach Pearson beträgt für Fluorid/pH-Wert 0,63, Fluorid/Leitfähigkeit 0,63, Fluorid/Kalium -0,18, Fluorid/Calcium -0,32, Fluorid/Natrium 0,69, Fluorid/Magnesium -0,17, Fluorid/Borat 0,74, für Fluorid/Sulfat -0,18.

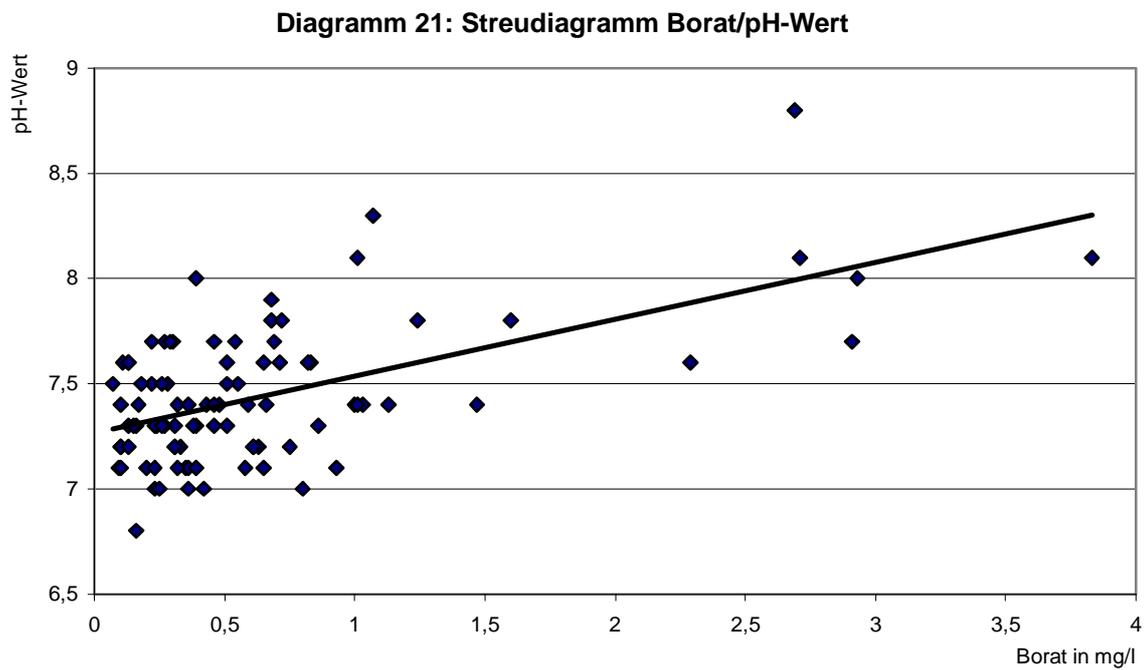


Diagramm 22: Streudiagramm Borat/Leitfähigkeit

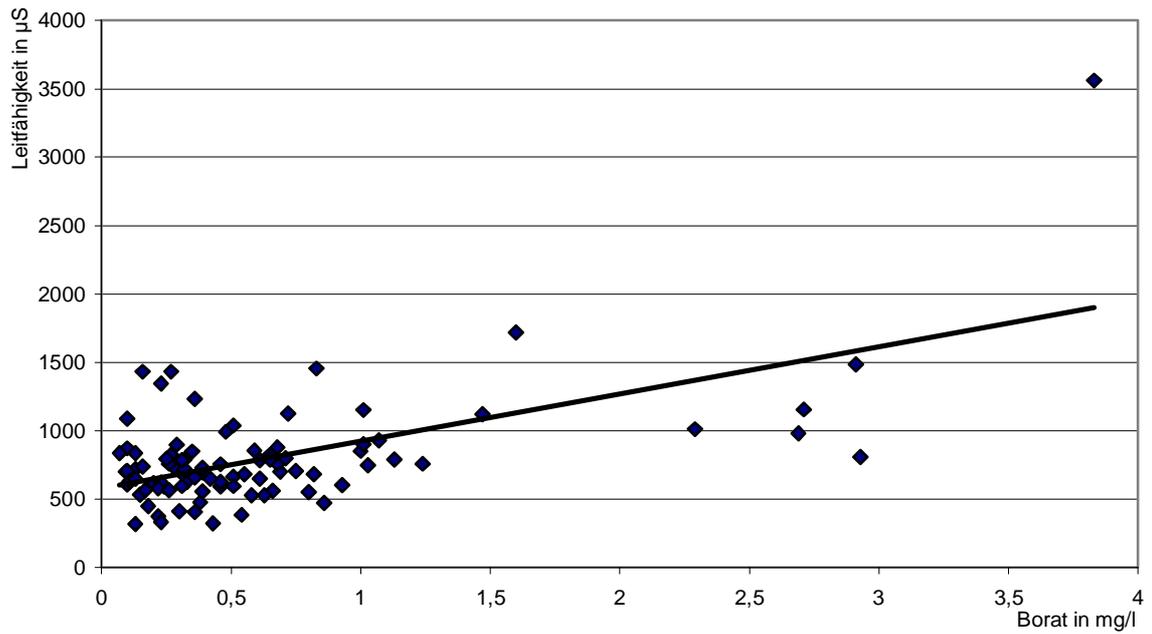


Diagramm 23: Streudiagramm Borat/Kalium

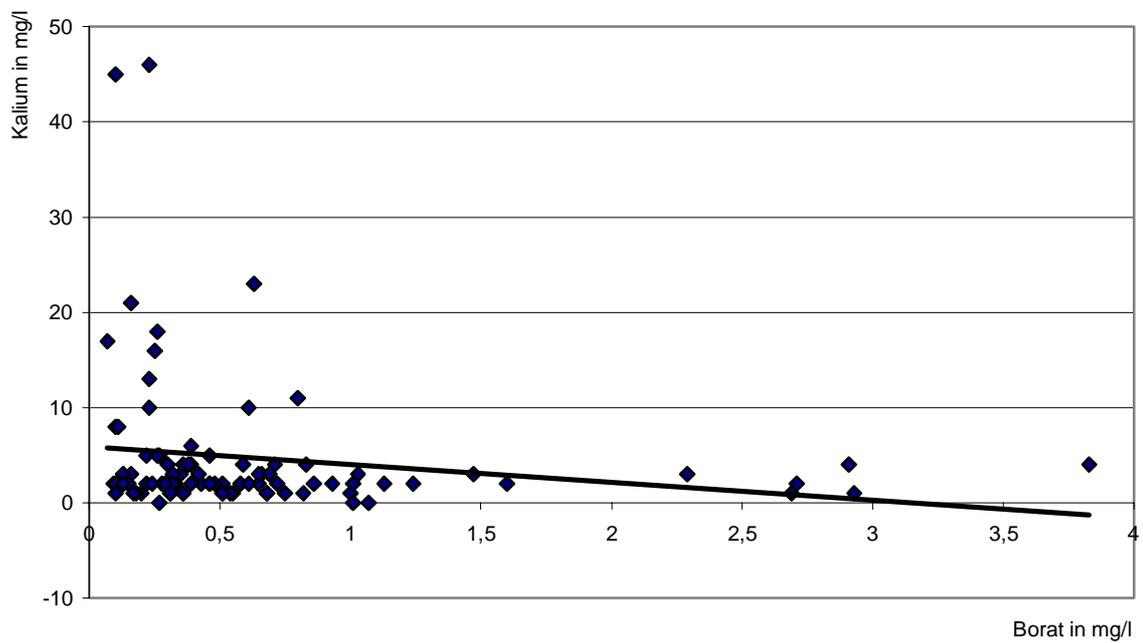


Diagramm 24: Streudiagramm Borat/Calcium

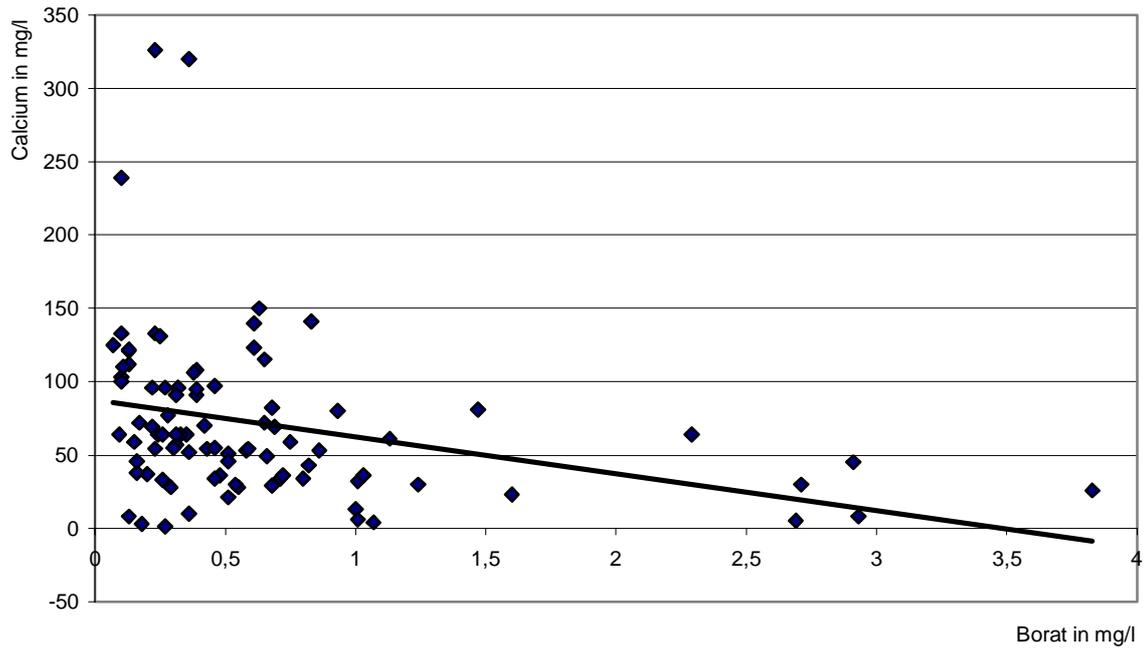


Diagramm 25: Streudiagramm Borat/Magnesium

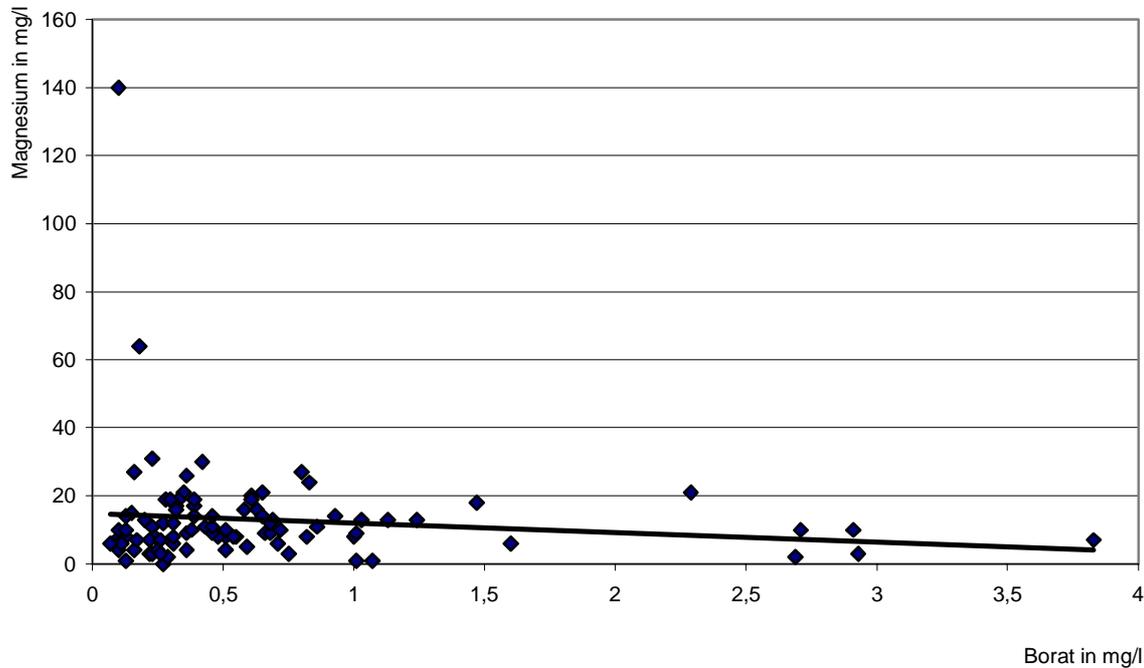


Diagramm 26: Streudiagramm Borat/Natrium

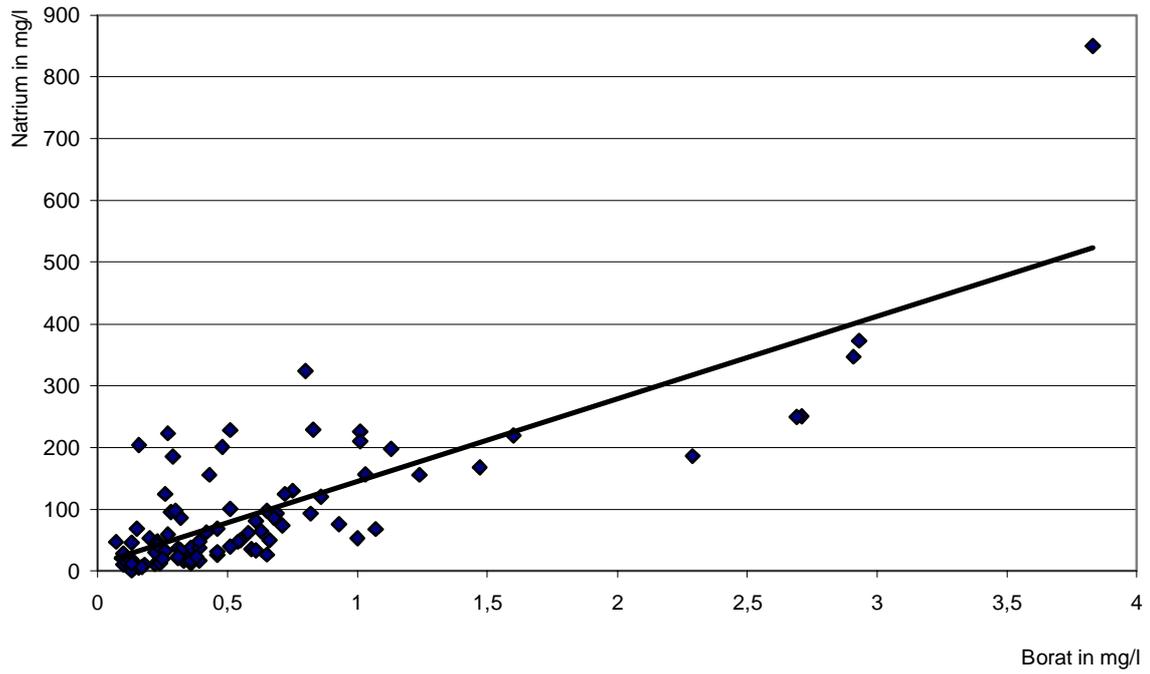
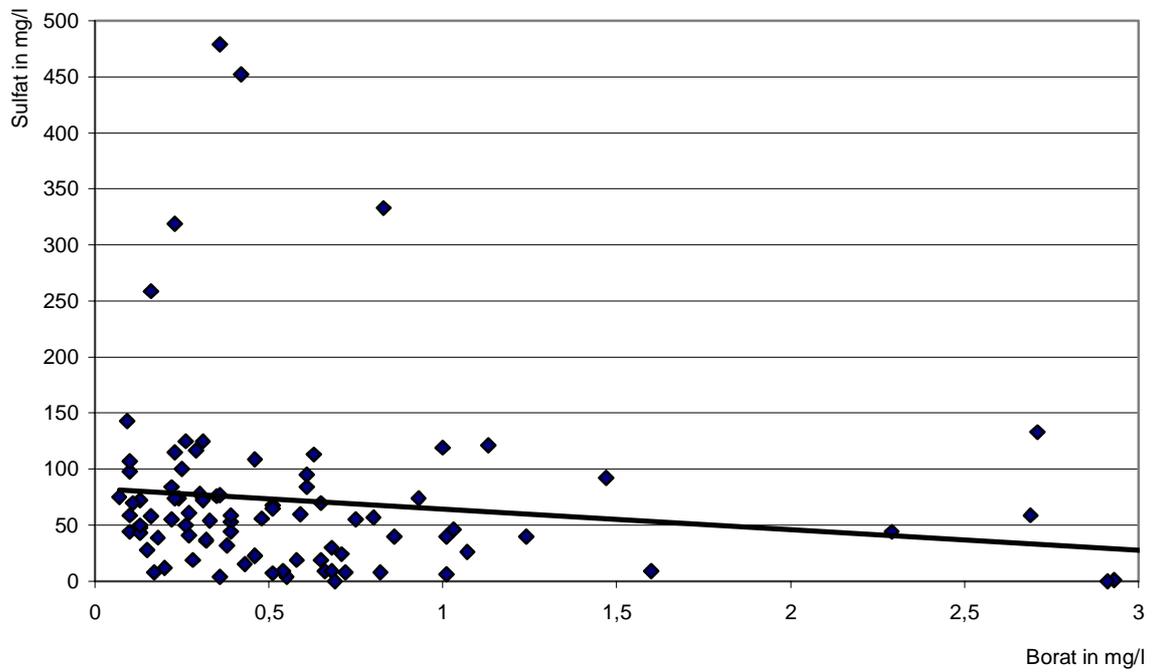


Diagramm 27: Streudiagramm Borat/Sulfat

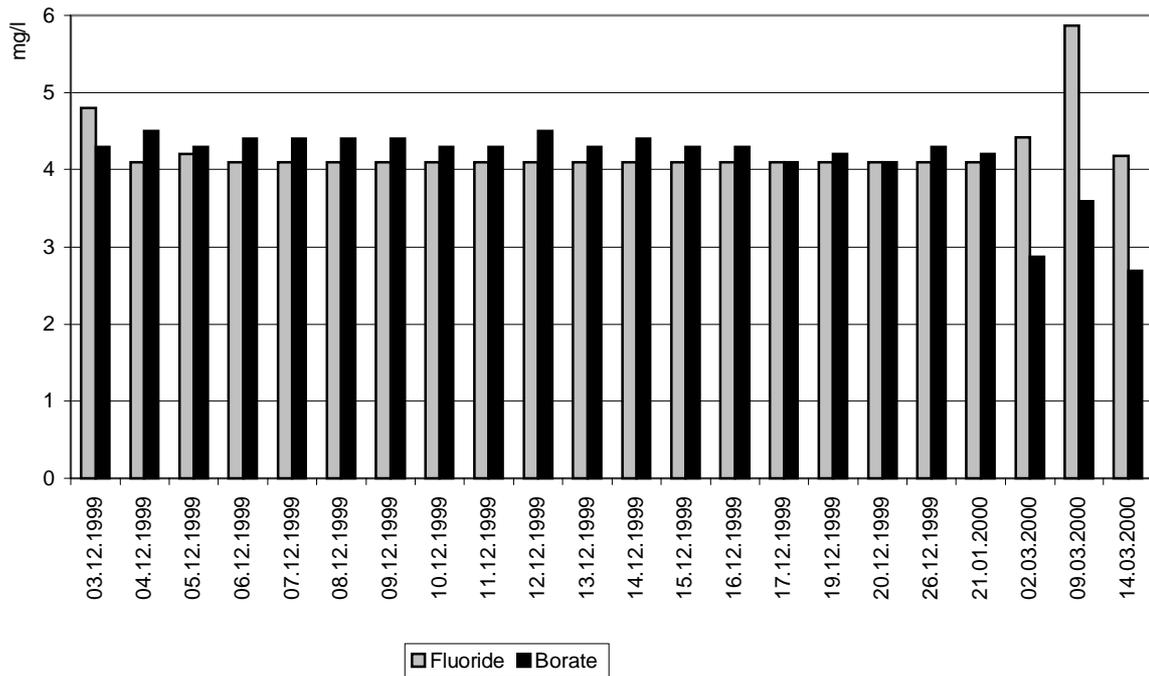


Bei steigendem Gehalt an Borat nehmen pH-Wert, Leitfähigkeit und Natriumgehalt zu, der Gehalt an Kalium und Calcium nimmt ab. In geringem Ausmaß nimmt der Gehalt an Magnesium und Sulfat ebenfalls bei steigendem Boratgehalt ab.

Die Korrelation nach Pearson beträgt für Borat/pH-Wert 0,57, Borat/Leitfähigkeit 0,60, Borat/Natrium 0,80, Borat/Kalium -0,17, Borat/Calcium -0,31, Borat/Magnesium -0,12, Borat/Sulfat -0,15.

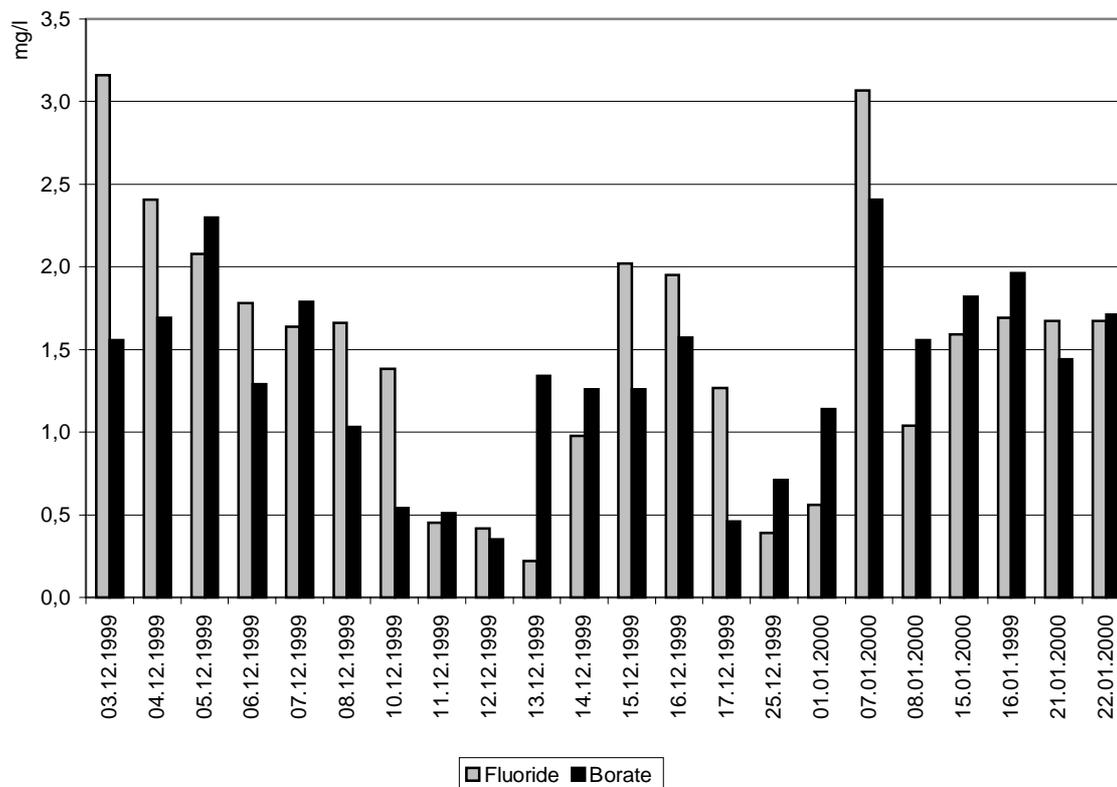
3.2 Ergebnisse der Reihmessungen

Diagramm 28: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. A., Everswinkel, vom 03.12.1999 bis zum 14.03.2000



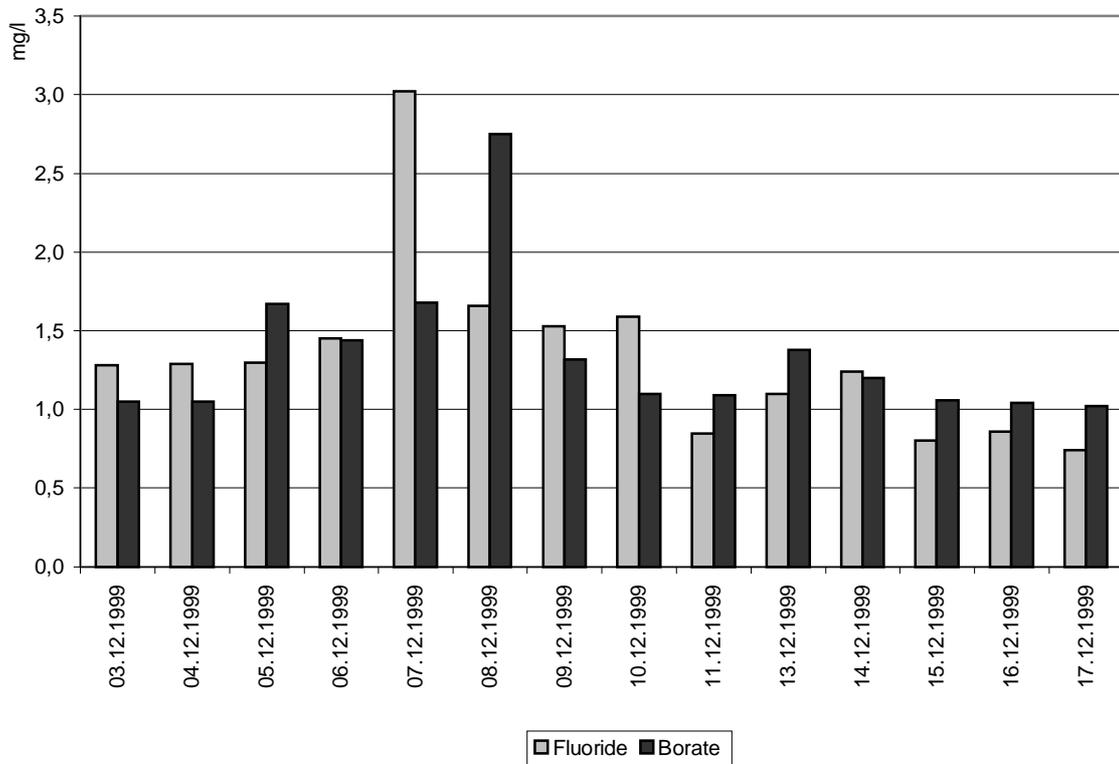
Bei Familie A. aus Everswinkel zeigten sich vom 03.12.1999 bis zum 21.02.2000 in 22 Wasserproben relativ stabile Werte. Die letzten drei Proben zeigen besonders für Borat eine Abweichung nach unten. Der Minimalwert beträgt 2,69 mg Borat/l, der Maximalwert 4,50 mg Borat/l. Der Mittelwert liegt bei 4,14 mg/l, die Standardabweichung beträgt 0,48. Das Minimum liegt für Fluoride bei 4,10 mg F⁻/l, der Maximalwert bei 5,87 mg F⁻/l. Der Mittelwert liegt bei 4,42 mg F⁻/l, die Standardabweichung beträgt 0,40.

Diagramm 29: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. N., Ahlen vom 03.12.1999 bis zum 22.01.2000



Bei Familie N. aus Ahlen streuen die zwischen dem 03.12.1999 und dem 22.01.2000 gemessenen 22 Werte sehr stark. Das Minimum bei Fluoriden beträgt 0,22 mg F⁻/l, das Maximum 3,16 mg F⁻/l. Der Mittelwert liegt bei 1,44 mg F⁻/l, die Standardabweichung ist mit 0,8 sehr hoch. Bei Borat sind die Unterschiede ähnlich, der Minimalwert ist 0,35 mg Borat/l, der Maximalwert ist 2,41 mg Borat /l. Der Mittelwert beträgt 1,36 mg Borat/l, die Standardabweichung ist mit 0,58 etwas geringer.

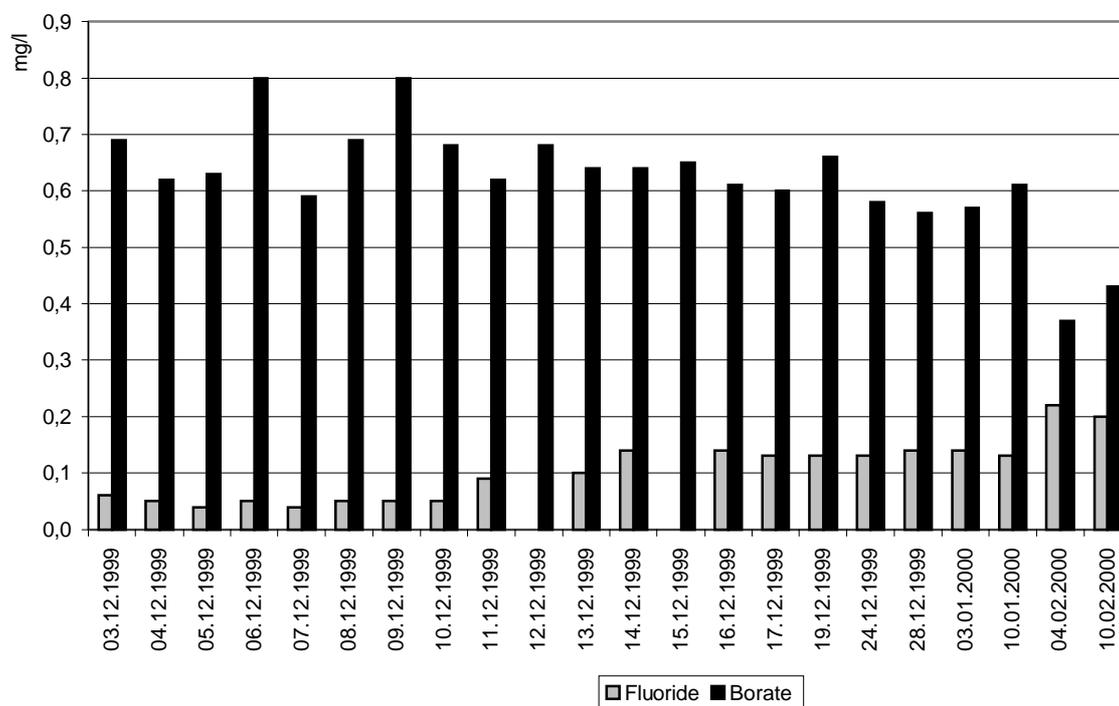
Diagramm 30: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. R., Rinkerode vom 03.12.1999 bis zum 17.12.2000



Von Familie R. in Drensteinfurt-Rinkerode lagen lediglich 14 Wasserproben vom 03.12.1999 bis zum 17.12.1999 vor.

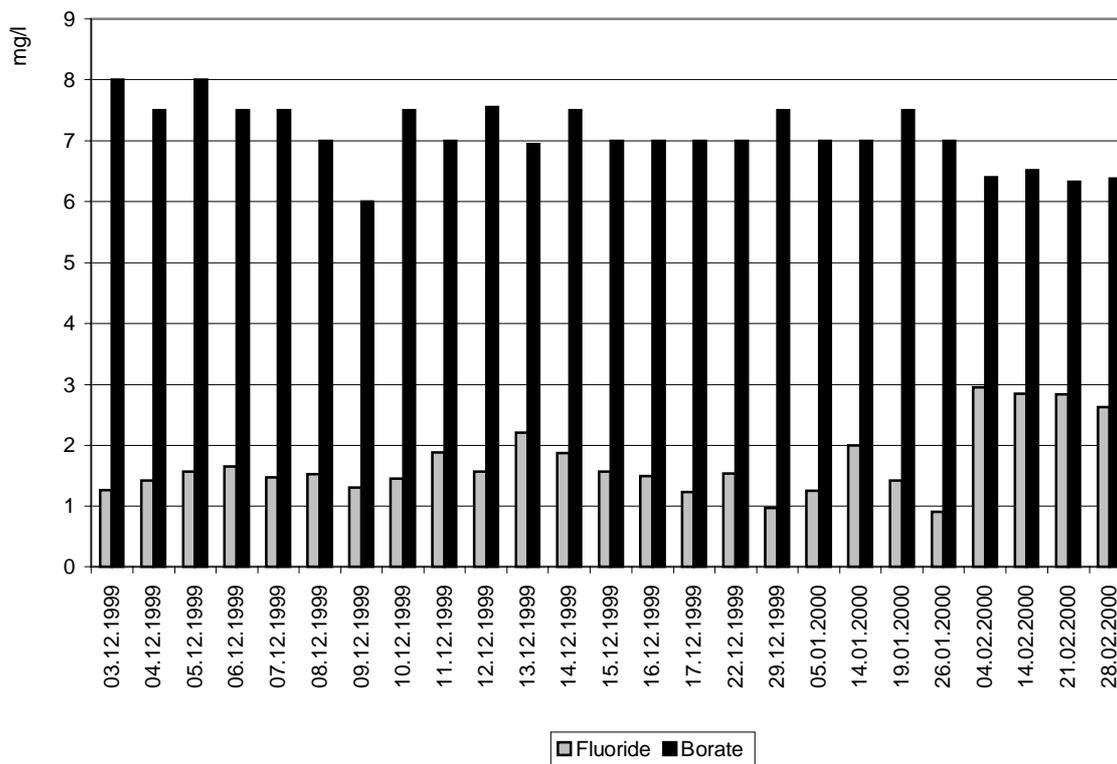
Auch hier schwanken die Werte beträchtlich. Das Minimum der Fluoridwerte liegt bei 0,74 mg F⁻/l, das Maximum bei 3,02 mg F⁻/l. Der Mittelwert ist 1,34 mg F⁻/l. Die Standardabweichung liegt bei 0,57. Auch die Boratwerte unterliegen starken Schwankungen. Das Minimum liegt bei 1,02 mg Borat/l, das Maximum bei 2,75 mg Borat /l. Der Mittelwert beträgt 1,35 mg Borat/l, die Standardabweichung liegt ähnlich hoch wie bei den Fluoriden bei 0,46.

Diagramm 31: Messwerte Fluorid – Borat der Fam. S., Drensteinfurt vom 03.12.1999 bis zum 10.02.2000



Bei Familie S. aus Drensteinfurt zeigten sich in den 22 Wasserproben vom 03.12.1999 bis zum 10.02.2000 niedrige Fluoridwerte. Das Minimum beträgt 0 mg F⁻/l, das Maximum 0,22 mg F⁻/l. Der Mittelwert liegt bei 0,10 mg F⁻/l, die Standardabweichung liegt bei 0,06. Auch bei Borat liegen niedrige Werte vor. Der Minimalwert beträgt 0,37 mg Borat/l, der Maximalwert 0,80 mg Borat /l. Der Mittelwert beträgt 0,61 mg Borat /l, die Standardabweichung liegt bei 0,43.

Diagramm 32: Messwerte Fluorid – Borat der Fam. St., Rinkerode vom 03.12.1999 bis zum 28.02.2000



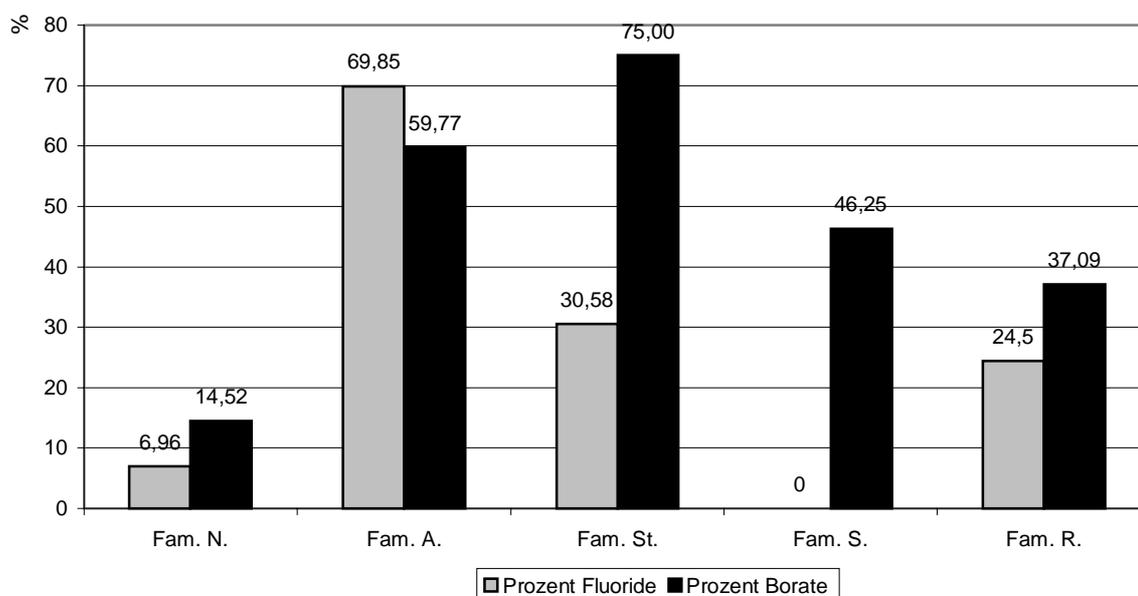
Bei Familie St. aus Drensteinfurt-Rinkerode lagen in den vom 03.12.2000 entnommenen 25 Proben auffallend hohe Boratwerte und fast durchgehend Fluoridwerte über 1 mg/l vor. Das Minimum für Fluoridwerte lag bei 0,91 mg F⁻/l, das Maximum bei 2,95 mg F⁻/l. Der Mittelwert lag bei 1,71 mg F⁻/l, die Standardabweichung bei 0,57. Die Boratwerte lagen zwischen 6 mg Borat/l minimal und 8 mg Borat/l maximal. Der Mittelwert betrug 0,52 mg Borat/l, die Standardabweichung 0,51.

Tabelle 5: Meßwerte der Fluorid- und Boratkonzentration in mg/l der Familien

	Fam. N	Fam. A	Fam. St.	Fam. S	Fam. R.
Fluorid [mg/l]					
• Mittelwert	1,44	4,24	1,71	0,10	1,34
• SA	0,80	0,40	0,57	0,06	0,57
• Minimum	0,22	4,1	0,91	0,00	0,74
• Maximum	3,16	5,87	2,95	0,22	3,02
Borat [mg/l]					
• Mittelwert	1,36	4,14	7,11	0,61	1,35
• SA	0,58	0,48	0,51	0,11	0,46
• Minimum	0,35	2,69	6	0,37	1,02
• Maximum	2,41	4,50	8,00	0,80	2,75

Der höchste bei den Reihennmessungen erreichte Fluoridwert lag bei 5,78 mg F⁻/l, der höchste Boratwert bei 8 mg Borat/l. Der Minimalwert von Fluorid lag bei 0,00 mg F⁻/l, der von Borat bei 0,35 mg Borat/l.

Diagramm 33: Prozentuale Schwankungen der Fluorid- und Boratgehalte in den einzelnen Familien



Bei den verschiedenen Familien liegen nicht nur unterschiedlich hohe Werte für Fluorid und Borat vor, auch die Schwankungen fallen unterschiedlich stark aus. So beträgt bei Familie N. der niedrigste gemessene Fluoridwert nur 6,96 % des höchsten Wertes, bei Familie A. dagegen 69,85 %. Bei den Boraten liegen die Werte zwischen 14,52 und 75,00 %.

4. Diskussion

Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel, das Trinkwasser von privaten Kleinwasserversorgungsanlagen im südöstlichen Münsterland gemeinsam mit weiteren Doktoranden flächendeckend zu analysieren sowie Wasserproben von einzelnen Haushalten über einen längeren Zeitraum zu vergleichen. Dabei standen die Fluorid- und Boratkonzentrationen im Mittelpunkt, da in den vorhergehenden Untersuchungen stark erhöhte Werte aufgefallen waren.

Gemäß einer Veröffentlichung des Wissenschaftlichen Instituts der Ortskrankenkassen (WidO) von Eberle 1985 wird die Fluoridkonzentration im Trinkwasser in der kreisfreien Stadt Münster der Kategorie I zugeordnet, also weniger als 0,25 mg F⁻/l. Auch im Kreis Coesfeld, in Ascheberg, Senden, im Kreis Warendorf, sowie in Drensteinfurt und Sendenhorst werden ausschließlich Fluoridkonzentrationen von unter 0,25 mg F⁻/l angegeben.

Nach diesen Angaben hätte das Trinkwasser dieser Gebiete nahezu keinen kariesprophylaktischen Effekt. Bei einer geplanten Fluoridsupplementierung bräuchte hinsichtlich einer Überdosierung das Trinkwasser nicht berücksichtigt zu werden. Diese Angaben sind Durchschnittswerte für relativ große Einzugsgebiete, die über die Wasserwerke mit Trinkwasser versorgt werden. Schwankungen in kleineren Gebieten oder in Einzelfällen können zu überhöhten Werten führen, die sich in entsprechenden Durchschnittsangaben nicht widerspiegeln.

Abhängig davon, aus welchen Bezugsquellen Wasser ins Ortsnetz eingespeist wird oder falls eine hohe Anzahl an Kleinwasseranlagen vorliegt, können solche eher allgemeinen Angaben zu den Fluoridgehalten schwanken. Derartige Schwankungen komplizieren die Abstimmung des natürlichen Fluoridgehaltes im Trinkwasser mit einer zusätzlichen iatrogenen Fluoridsupplementierung, wenn die einzelnen Bezugsquellen unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, insbesondere bei täglichen oder jahreszeitlich bedingten Schwankungen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein Gebiet Westfalens näher untersucht, das sehr stark ländlich strukturiert ist. Viele der Bewohner verfügen

über private Wasserversorgungsanlagen, da eine Anbindung an die öffentliche Wasserversorgung nicht nur hohe Anschlusskosten verursachen würde, sondern auch die Gefahr bakterieller Verunreinigung durch lange Zuleitungen besteht (Steuer 1989). Die Analyse der Wasserproben hat folgende Ergebnisse erbracht:

Insgesamt liegt bei den einmalig untersuchten Brunnen die durchschnittliche Fluoridkonzentration bei 0,47 mg F⁻/l. Dies ist beinahe das Doppelte der in der WidO genannten Ergebnisse. In den beprobten Gebieten finden sich nur in Everswinkel-Hoetmar hohe durchschnittliche Fluoridkonzentrationen, im Mittel 0,79 mg F⁻/l. Es treten Spitzenwerte bis 3,88 mg F⁻/l auf. Von den insgesamt 31 Messungen in Everswinkel-Hoetmar lagen 8 über 1,00 mg F⁻/l und 4 über 2,00 mg F⁻/l, so dass die Ergebnisse keine Einzelfälle darstellen. Bei einer eigentlich optimalen Konzentration führt eine zusätzliche Fluoridierung mittels Tabletten oder Kochsalz sehr wahrscheinlich zu einer Fluorose. In Warendorf-Freckenhorst, Ahlen und Sendenhorst lagen die gemessenen Konzentrationen ebenfalls leicht über dem WidO-Wert, in Einzelfällen bis zur doppelten Menge. Im Durchschnitt die doppelte Konzentration des von der WidO angegebenen Wertes findet sich in Oelde. Auffallend sind die starken Schwankungen, die von geringen Werten wie 0,08 mg F⁻/l bis hin zu auffallend hohen Werten bis zu 1,92 mg F⁻/l reichen. In keinem Ort scheint eine allgemeine Aussage möglich zu sein.

Bei den 5 Dauermessungen stellten sich große Unterschiede sowohl im durchschnittlichen Fluoridgehalt als auch bei den täglichen Schwankungsbreiten. Bei Familie A. aus Everswinkel lagen relativ konstante Messwerte vor, allerdings bei einem extrem hohen Mittelwert von 4,42 mg F⁻/l. So wird im Durchschnitt der zur Kariesprophylaxe mittels Trinkwasser gewünschte Wert um das Vierfache überschritten. Bei Familie N. aus Ahlen streuen die Werte sehr stark, der Mittelwert liegt immer noch über dem optimalen Bereich von 0,7 bis 1,0 mg F⁻/l. Familie R. aus Drensteinfurt-Rinkerode stellte leider nur 14 Proben zur Verfügung. Auch in diesen waren bei einem hohen Mittelwert von 1,34 mg F⁻/l starke Schwankungen zu erkennen.

Bei Familie S. aus Drensteinfurt lagen sehr niedrige Fluoridkonzentrationen vor, die Schwankungen waren gering. Bei Familie St. aus Drensteinfurt-Rinkerode ergaben sich deutlich erhöhte durchschnittliche Werte bei starken Schwankungen (bis zu 2 mg F⁻/l Unterschied). Weitgehend konstante Werte lagen nur bei Familie A. aus Everswinkel vor, bei den anderen 4 Haushalten zeigten sich mehr oder weniger starke Schwankungen.

Diese hohen Fluoridwerte im Münsterland sind durch eine ungewöhnliche geologische Formation zu erklären. Der sogenannte Emschermergel trennt im Münsteraner Becken die wasserführenden Schichten von solehaltigem Tiefenwasser. An den Randbereichen oder durch Verwerfungen kann sich dieses Tiefenwasser mit dem oberflächennahen Grundwasser vermischen. In Deutschland und Europa insgesamt finden sich nur wenige Gebiete, die ebenfalls Fluoridkonzentrationen in diesen Größenordnungen aufweisen.

Die Veröffentlichung des Wissenschaftlichen Instituts der Ortskrankenassen WidO zeigte nach Untersuchungen von über 90 % aller bundesdeutschen Gemeinden, dass in 90 % aller Fälle Fluoridgehalte von unter 0,3 mg F⁻/l Trinkwasser vorliegen. Somit erreichen die wenigsten Trinkwässer auch nur annähernd den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1,5 mg F⁻/l.

Nur in 2 % aller Gemeinden enthielten Trinkwasserproben natürlicherweise 0,5 mg F⁻/l und mehr. Diese sehr kleinen und stark abgegrenzten Gebiete sind vornehmlich in Rheinland-Pfalz und Bayern lokalisiert. Auch in Hessen finden sich Regionen mit Fluoridgehalten zwischen 1 und 1,5 mg F⁻/l (Hellwig, Klimek 1985), in Niederösterreich fand man Werte von bis zu 3 mg F⁻/l (Langer et al. 1969).

Die höchsten in Deutschland beschriebenen Werte fanden sich in zwei Untersuchungen in Ostwestfalen nahe Lippstadt mit Spitzenwerten über 3 mg F⁻/l (Vollmer 1993) sowie in einer anderen Untersuchung in Ascheberg und Drensteinfurt mit Spitzenwerten bis zu 8,8 mg F⁻/l (Queste et al. 2001). Diese hohen Fluoridgehalte sind nicht die Folge von Umweltverschmutzung oder Altlasten, sondern sind durch die besondere geologische Situation zu erklären. Insbesondere bei neueren, tieferen Brunnen ergibt es sich häufiger, dass die Bohrung bis in diese Austauschregionen reicht (Bårdson et al. 1996).

Wie auch in den vorhergehenden Probeentnahmen gab es auch in dieser Untersuchung starke Schwankungen der Fluoridgehalte bei benachbarten Brunnen. So ergab sich eine Differenz von 3,4 mg F⁻/l innerhalb von 600 m (0,38 mg F⁻/l bei Nr. 35, 3,88 mg F⁻/l bei Nr. 36) im Schuter, Everswinkel. Wie oben erwähnt, können die Messwerte auch innerhalb von Tagen stark schwanken. Bislang war bekannt, dass die Schwankungen jahreszeitlich bedingt sein können, da das Grundwasser längere Zeit braucht, um sich neu zu bilden. Auch die Nutzung des Brunnens spielt neben der Niederschlagsmenge eine Rolle (Nair et al. 1984, Grobler et al. 1994).

Nach unseren Ergebnissen kann die tägliche Aufnahme sowohl von Fluoriden als auch von Boraten starken Schwankungen unterliegen. Die Besitzer eines Brunnens können sich in den meisten Fällen nicht auf den einmalig bei der Grunduntersuchung erfassten Wert verlassen. Noch schwieriger ist es, einen Durchschnittswert für einzelne Gebiete anzugeben.

Die Problematik besteht nicht nur aus den großen, z.T. täglichen auftretenden Schwankungen in der Fluoridkonzentration und der Unkenntnis bis Ignoranz der betroffenen Familien, sondern auch in der geringen Differenz zwischen prophylaktischen und schädlichen Fluoridgehalt. Insgesamt werden über 90 % der Bevölkerung mit Trinkwasser versorgt, das keinen kariesprophylaktischen Effekt aufweist (0,5 mg /l). Die Stichprobenmessung ergab für das untersuchte Gebiet, daß 81 % der Brunnen keine kariesprophylatisch ausreichende Fluoridkonzentration erreichen.

Bei den Reihenmessungen traten in den ausgewählten Familien sowohl bei hohen als auch bei niedrigen durchschnittlichen Fluoridkonzentrationen starke Schwankungen auf, so dass keine generelle Aussage zur täglichen Fluoridaufnahme gemacht werden kann. Es ist zu vermuten, dass diese Schwankungen bei vielen Kleinwasserversorgungsanlagen auftreten. Sowohl eine nicht ausreichende Remineralisierung bei zu geringer täglicher Fluoridaufnahme als auch eine versehentliche Überdosierung können Schäden, Karies bzw. Fluorose verursachen. Schon bei einer täglichen Aufnahme von einem halben Liter Trinkwasser mit einem Gehalt von 3 mg F⁻/l können bei Kindern fluorotische Veränderungen an den Zähnen auftreten. Auch sollte die

indirekte Wasseraufnahme, z.B. über Kochwasser, in die tägliche Fluoridbilanz einbezogen werden.

Die Boratwerte der Einzelmessungen liegen in 7 Fällen über dem in der Trinkwasserverordnung empfohlenen Wert von 1,5 mg/l. Bei den Reihenmessungen fielen Familie A. aus Everwinkel mit Spitzenwerten von 4,50 und Durchschnittswerten von 4,14 mg/l und insbesondere Familie St. aus Drensteinfurt-Rinkerode mit Spitzenwerten von 8,00 und Durchschnittswerten von 7,11 mg/l auf. Bei diesen beiden Familien lagen selbst die Minimalwerte (2,69 bzw. 6 mg/l) weit über dem empfohlenen Wert.

Aufgrund von Tierversuchen stand Bor lange Zeit im Verdacht, auch beim Menschen eine Verringerung der Fertilität zu verursachen. Durch retrospektive Studien bei Arbeitern in Abbau oder Produktion konnte diese Vermutung nicht bestätigt werden (Whorton et al. 1994). Es werden verschiedene Auswirkungen von Bormangel oder leichter Überdosierung diskutiert, wie z.B. Auswirkung auf den Knochenstoffwechsel und auf die Konzentration und Koordination bei älteren Menschen (Penland JG 1994). In Tierversuchen ergaben sich keine Hinweise auf Kanzerogenität (Dieter 1994, National Toxicology Program 1987). Bei Menschen scheint sich eher eine borarme als eine borhaltige Diät negativ auszuwirken. Obwohl die gemessenen Werte z.T. die Grenzwerte um das vierfache überschreiten, ist nicht mit akuten toxischen Auswirkungen wie Diarrhoe, Übelkeit, Erbrechen und Hautreaktionen zu rechnen.

Zusammenfassend sollte die Bevölkerung ausreichend über die Vor- und Nachteile von Fluoriden und Boraten aufgeklärt werden. Nicht nur Eltern, sondern auch Kinderärzte, Schulen und Kindergärten sollten informiert werden. Es wäre ratsam, die Fluoridkonzentrationen der Eigenwasserversorgungsanlagen nicht nur einmalig bei der Inbetriebnahme der Brunnen zu messen, sondern mehrmals zu kontrollieren, um eventuelle Schwankungen zu erfassen. Bei geringen Fluoridwerten sollten Maßnahmen zur Fluoridsupplementierung erfolgen.

Da die Fluoridwerte anscheinend oftmals schwanken, stellt sich die Situation schwierig dar. Auch bei als optimal bestimmten Fluoridkonzentrationen kann nicht davon ausgegangen werden, dass der stichprobenartig gemessene Wert

konstant ist. Sowohl ein Absetzen der häufig durchgeführten Fluoridsupplementierung als auch die weitere Durchführung könnten zu Über- oder Unterdosierung führen.

Oft ist ein Anschluß der Haushalte an die öffentliche Trinkwasserversorgung aus Kostengründen und hygienischen Bedenken durch lange Zuleitungen nicht durchführbar. Technisch ist es nicht möglich, das Eigenwasser durch entsprechende Filteranlagen von Fluorid und Bor zu reinigen. Den Nutzern dieses Wassers ist zu empfehlen, ihr Eigenwasser nicht in größeren Mengen zu trinken, auch nicht als Kaffee oder Tee, es nur in geringem Maße zum Kochen zu verwenden und Mineralwässer mit geringem Fluoridgehalt zu nutzen. Dies gilt besonders, wenn Kindern das Wasser mitnutzen.

Zur Methodik dieser Einzeluntersuchung ist anzumerken, dass die Anzahl an Proben bzw. das Untersuchungsgebiet zu gering ist, um allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen. Ziel der Studie war es aber auch vielmehr, einen Überblick über ein überschaubares Areal zu erhalten und zu zeigen, dass trotz der für die Kreise Münster, Warendorf und Coesfeld niedrig angegebene Fluoridkonzentrationen die Richtwerte nicht nur im Einzelfall überschritten werden. Die Dichte der Proben war in einigen Gebieten durch die Anzahl der Wohnhäuser sowie durch die mangelnde Einwilligung der Bewohner zur Wasserentnahme begrenzt.

Die Schwächen der Reihenmessungen sind in den z.T. großen zeitlichen Abständen zwischen den einzelnen Messungen, den mangelnden Informationen über die tägliche bzw. wöchentliche Entnahmemenge und dem Unwissen über die Auswirkungen und Menge des Regenwassers auf das entsprechende Grundwasser zu sehen. Ob auch in anderen Regionen, in denen die Mehrheit der Anwohner ihr Trinkwasser aus privaten Versorgungsanlagen gewinnt, erhöhte Fluorid- und Borwerte vorliegen, kann nicht abgeschätzt werden. Aus diesem Grund sind unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung von Gesundheitsschäden, besonders bei Kindern, weitere, möglichst flächendeckende und über einen längeren Zeitrahmen reichende Analysen auf diesem Gebiet wünschenswert und dringend erforderlich.

5. Schlussfolgerung

Die existierende flächendeckende Kartierung der Fluoridkonzentrationen in Deutschland berücksichtigt nicht die in dieser Studie untersuchten privaten Wasseranlagen. Der durchschnittlich ermittelte Fluoridwert lag bei den Einzelmessungen bei 0,49 mg F⁻/l und somit doppelt so hoch wie angegeben. Bei den Reihemessungen in den Familien ergaben sich Durchschnittswerte von 0,19 mg F⁻/l bis hin zu 5,78 mg F⁻/l.

Der Boratgehalt in Grundwässern unterliegt starken Schwankungen. Für den Raum Frankfurt wurden 0,07 mg/l im Durchschnitt gemessen, nur 2,5 % der Proben lagen über 0,3 mg/l. Im Regenwasser liegt der Gehalt zwischen 0,002 bis 0,08 (Abke et al. 1997).

In den Einzelmessungen fanden sich lediglich in 7 % der Proben Werte über dem in der Trinkwasserverordnung angegebenen Richtwert von 1,5 mg/l an Borat. Bei den Reihemessungen dagegen fanden sich bei zwei Familien Werte, die bereits im Durchschnitt den Richtwert mit 4,14 bzw. 7,11 mg/l weit überschreiten.

Eine erhöhte Fluoridkonzentration von über 0,7 mg F⁻/l fanden sich bei den Einzelmessungen sich in 16 % der Analysen, in 20 % eine Fluoridkonzentration von 0,3 bis 0,7 mg F⁻/l, bei der es nach Stellungnahme der DGZMK keiner Tablettenfluoridierung bedarf. In diesen Fällen sollten die Betroffenen informiert werden. Auch die Allgemeinmediziner und Kinderärzte in den entsprechenden Gebieten sollten auf diese Problematik aufmerksam gemacht werden. Anstelle einer routinemäßigen Rezeptierung von Fluoridtabletten sollte eine individuelle Fluoridanamnese erfolgen. Nach unseren Ergebnissen verfügen 20 % der Haushalte bezüglich der gemessenen Ionen nicht über Wasser entsprechend der Trinkwasserverordnung. In der Qualität gleicht das Eigenwasser oft fluoridreichen Mineralwässern. Da für die Nutzer des Eigenwassers keine technische Möglichkeit existiert, das Wasser von Fluorid bzw. Borat zu befreien, sollten sie geringer fluoridierte Mineralwässer zukaufen.

In 64 % der Fälle lag der Fluoridgehalt der Einzelproben unter 0,3 mg F⁻/l, einem Werte, bei dem die DGZMK bei Verzicht auf fluoridiertes Speisesalz und

fluoridierte Zahnpasta ab einem Alter von 6 Monaten zu Fluoridsupplementierung rät (DGZMK 2000, DGZMK 2002).

Bei den Reihenmessungen lag ein durchgehend unbedenklicher Fluoridgehalt nur in einer von fünf beprobten Wasserversorgungsanlagen vor. Auch hier sollte auf zugekaufte Mineralwässer zurückgegriffen werden.

Bis auf eine Wasserversorgungsanlage zeigen sich starke Schwankungen sowohl im Fluorid- als auch Boratgehalt. Es ließ sich im Nachhinein keine Ursache ermitteln. Denkbar ist eine Abhängigkeit von der täglichen Nutzung, der Niederschlagsmenge, der Brunnentiefe und – Lage sowie der Tages- und Jahreszeit. Die Erstellung eines Schwankungsprofils unter Berücksichtigung von Entnahmemenge, Zeitpunkt der Entnahme, Niederschlagsmenge und Jahreszeit erscheint sinnvoll für eine Klärung. Auch sollten weitere flächendeckende Analysen folgen. Die einmalige Messung der Ionenkonzentrationen bei der gesetzlich vorgeschriebenen Erstuntersuchung scheint in Anbetracht der Schwankungen der Reihenmessungen nicht ausreichend, um eine generelle Aussage zum Ionengehalt des Trinkwasser zu erhalten. Zur Absicherung wären weitere Stichproben sinnvoll.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden Wasserproben aus 96 privaten Kleinwasserversorgungsanlagen im Bereich des südöstlichen Münsterlandes auf ihren Gehalt an Fluorid, Borat, Natrium, Calcium, Kalium, Magnesium, Sulfat sowie auf elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert hin analysiert. Zusätzlich wurden bei fünf anhand vorheriger Untersuchungen ausgewählten Familien Wasserproben über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten entnommen. Die Familien wurden zusätzlich mittels eines Fragebogens über Lage, Alter, Tiefe, Art des Brunnens und Aufbereitung befragt. In den beprobten Gebieten ist eine Versorgung über die kommunale Trinkwasserversorgung ländlichen Abschnitten aus finanziellen und hygienischen Gründen nicht durchführbar, so dass die Anwohner auf eigene Wasserversorgungsanlagen angewiesen sind.

Bei den Einzelmessungen lagen in 16 % der Proben Fluoridwerte über 0,7 mg F⁻/l vor. In 5 % der Proben lagen die Werte über 3 mg F⁻/l bis hin zu 3,88 mg F⁻/l. Im Durchschnitt lagen die Werte mit 0,49 mg F⁻/l doppelt so hoch wie in der Literatur angegeben. Die in der Trinkwasserverordnung genannten Richtwerte von 1,5 mg/l Fluorid und 1 mg/l Borat werden bei 20 % der analysierten Proben überschritten. Um gesundheitlichen und ästhetischen Schäden durch Überdosierungen vorzubeugen, wie sie in der Vergangenheit in wenigen Fällen bereits dokumentiert werden konnten, sollten die betroffenen Brunnenbesitzer über den Sachverhalt und die Konsequenzen informiert werden. Die in der Trinkwasserverordnung genannten Richtwerte von 1,5 mg/l Fluorid und 1 mg/l Borat werden bei 20 % der analysierten Proben überschritten. Da es keine technischen Möglichkeiten zur Entfernung der Ionen gibt, verfügen die Anwohner nicht über „Trinkwasser“ im Sinne der Trinkwasserverordnung.

Die Reihenuntersuchungen ergaben mit Ausnahme einer Familie starke Schwankungen in Fluorid- und Boratgehalt. Durchgehend unbedenkliche Fluoridkonzentrationen lagen nur bei einer Familie vor.

Weitere flächendeckende Analysen sollten erfolgen. Auch sollte ein Schwankungsprofil unter Berücksichtigung von Entnahmemenge, Zeitpunkt der Messung, Niederschlag und Jahreszeit erstellt werden.

7. Abkürzungsverzeichnis

CPK	Kreatinphosphokinase
CTD	Certainly toxic dose
dfs	decayed filled surfaces (erste Dentition)
DGZ	Deutsche Gesellschaft für Zahnerhaltung
DGZMK	Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
DMF-S	decayed missing filled surfaces (zweite Dentition)
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
LD ₅₀	ist die mittlere Menge eines Stoffes, die nötig ist, um 50% der Versuchstiere zu töten. Bei einer LD ₅₀ bis zu 25 mg/kg KG wird der Stoff als "sehr giftig", bei 25-200 mg/kg als "giftig" und bei 200-2000 mg/kg als "gesundheitsschädlich" bezeichnet
NOAEL	No observed adverse effect level
PTD	Probably toxic dose
SA	Standardabweichung
TF-Index	Index zur Einteilung der Fluorose
WHO	World Health Organisation
WiDO	Wissenschaftliches Institut der Ortskrankenkassen

8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1:	Boratkonzentration nach Abwassereinleitung in Österreich.....	4
Tabelle 2:	Tägliche Fluoridaufnahme (mg F ⁻ /d) erwachsener, männlicher Personen	12
Tabelle 3:	Fluoridsupplemente und deren Fluoridgehalte	14
Tabelle 4:	Richtwerte für Fluoridsupplemente (mg Fluorid/Tag)	20
Tabelle 5:	Meßwerte der Fluorid- und Boratkonzentration in mg/l der Familien	63
Diagramm 1:	Anzahl Brunnen in ausgewählten Ortschaften	41
Diagramm 2:	Verteilung der Brunnenarten	42
Diagramm 3:	Verteilung der Brunnen nach Aufbereitung	43
Diagramm 4:	Verteilung der Brunnen nach Aufbereitungsart	43
Diagramm 5:	Verteilung der Brunnen nach Aufbereitungsart	44
Diagramm 6:	Verteilung der Brunnen nach Tiefe.....	44
Diagramm 7:	Verteilung der Brunnen nach Lokalisation.....	45
Diagramm 8:	Verteilung der Brunnen nach Entfernung zum Wohnhaus	46
Diagramm 9:	Anzahl Brunnen nach Fluoridgehalt	46
Diagramm 10:	Verteilung der Brunnen nach Fluoridgehalt nach DGZMK-Klassifikation	47
Diagramm 11:	Boratgehalt nach Einteilung der Trinkwasserverordnung.....	47
Diagramm 12:	Durchschnittlicher Fluorid- und Boratgehalt in ausgewählten Ortschaften	48
Diagramm 13:	Streudiagramm Fluoride/pH-Wert	49
Diagramm 14:	Streudiagramm Fluorid/Leitfähigkeit	49
Diagramm 15:	Streudiagramm Fluorid/Borat.....	50
Diagramm 16:	Streudiagramm Fluorid/Kalium	50
Diagramm 17:	Streudiagramm Fluorid/Calcium	51
Diagramm 18:	Streudiagramm Fluorid/Magnesium.....	51
Diagramm 19:	Streudiagramm Fluorid/Natrium.....	52

Diagramm 20: Streudiagramm Fluorid/Sulfat	52
Diagramm 21: Streudiagramm Borat/pH-Wert	53
Diagramm 22: Streudiagramm Borat/Leitfähigkeit.....	54
Diagramm 23: Streudiagramm Borat/Kalium.....	54
Diagramm 24: Streudiagramm Borat/Calcium.....	55
Diagramm 25: Streudiagramm Borat/Magnesium	55
Diagramm 26: Streudiagramm Borat/Natrium	56
Diagramm 27: Streudiagramm Borat/Sulfat.....	56
Diagramm 28: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. A., Everswinkel, vom 03.12.1999 bis zum 14.03.2000.....	58
Diagramm 29: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. N., Ahlen vom 03.12.1999 bis zum 22.01.2000.....	59
Diagramm 30: Messwerte Fluorid - Borat der Fam. R., Rinkerode vom 03.12.1999 bis zum 17.12.2000.....	60
Diagramm 31: Messwerte Fluorid - Borat der Fam S., Drensteinfurt vom 03.12.1999 bis zum 10.02.2000.....	61
Diagramm 32: Messwerte Fluorid – Borat der Fam. St., Rinkerode vom 03.12.1999 bis zum 28.02.2000.....	62
Diagramm 33: Prozentuale Schwankungen der Fluorid- und Boratgehalte in den einzelnen Familien.....	63

9. Literaturverzeichnis

Abke W, Engel M, Post B (1997)

Contamination of ground and surface water in Germany with boron. *Vom Wasser* 88: 257-271

Adair SM, Weir SHY (1978)

Supplemental fluoride recommendations for infants based on dietary fluoride intake. *Caries Res* 12: 76-82

Adair SM, McKnight Hanes C, Russell CM, Whitford GM (1999)

Dental caries and fluorosis among children in a rural Georgia area. *Pediatr Dent* 21: 81-85

Akpata ES, Fakiha Z, Khan N (1997)

Dental fluorosis in 12-15-year-old rural Children exposed to fluorides from well drinking water in the Heil region of Saudia Arabia. *Community Dent Oral Epidemiol* 25: 324-327

Alexander GV, Nusbaum RE, MacDonald NS (1951)

The boron and lithium content of human bones. *J Biol Chem* 192: 489

Allen AH, Tankard AR (1904)

The determination of boric acid in cider, fruits, etc. *Analyst* 29: 301

Allen HE, Halley-Henderson MA, Haas CN (1989)

Chemical composition of bottled mineral water. *Arch Environ Health* 44: 102-116

Amja Z, Nancollas GH (1979)

Effect of Fluoride on the Growth of Hydroxyapatite and Human Dental Enamel. *Caries Res* 13: 250-258

Ando M, Tadano M, Yamamoto S, Tamura K, Asanuma S, Watanabe T, Kondo T, Sakurai S, Ji R, Liang C, Chen X, Hong Z, Cao S (2001)

Health effects of fluoride pollution caused by coal burning. *Science Tot Environ* 271: 107-116

Angelillo IF, Torre I, Nobile CGA, Villari P (1999)

Caries and Fluorosis Prevalence in Communities with Different Concentrations of Fluoride in the Water. *Caries Res* 33: 114-122

Angmar-Månsson B, Whitford GM (1982)

Plasma fluoride levels and enamel fluorosis in the rat. *Caries Res* 16: 334

Arad A (1988)

B, F and SR as Tracers in carbonate aquifers and in karstic geothermal systems in Israel. *IAHS Publicaton No. 176*: 922-934

Austen J (1971)

American Academy of Allergy. *J Allergy* 47: 347

Bårdsen A, Bjorvatn K, Selvig A (1996)

Variability in fluoride content of subsurface water reservoirs. *Acta Odontol Scand* 54: 343-347

Basset RL (1990)

A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron. *Appl Geochem* 5: 541

Benderdour M, Van Bui T, Hess K, Dicko A, Belleville F, Dousset B (2000)

Effects of boron derivatives on extracellular matrix formation. *J Trace Elements Med Biol* 14: 168-173

Bertine KK, Goldberg ED (1971)

Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* 173: 233

Beyer KH, Bergfield WF, Berndt WO, Boutwell RK, Carlton WW, Hoffman DK, Schroeter AL (1983)

Final report on the safety assessment of sodium borate and boric acids. *J Am Coll Toxicol* 2: 87-125

Binder K (1977)

Fluoridreiches Trinkwasser und Krebshäufigkeit. *Mitteil Österreich Sanitätsverwalt* 78: 9

Blaser-Grill J, Knoppik D, Ambergre A, Golbach H (1989)

Influence of boron on the membrane potential in *Elodea densa* and *Helianthus annuus* root and H⁺ extrusion of suspension cultured *Dauca carota* cells. *Plant Physiol* 90: 280-285

Blech MF, Martin C, Borelly J, Hartemann P (1990)

Traitement des plaies profondes avec perte de substance. Intérêt d'une solution d'acide borique à 3%. *Presse Med* 19: 1050-1052

Blume HP, Bornkamm R, Kempf T, Muljadi S, Raghi-Atri S (1980)

Bor-Status Berliner Gewässer. *Ach Hydrobiol* 89: 426

Brouwer ID, Backer Dirks O, De Bruin A, Hautvast JGAJ (1988)

Unsuitability of world health organization guidelines for fluoride concentrations in drinking water in Senegal. *Lancet* 1: 223-225

Buck M, Ixfield H, Ellermann K (1982)

Die Veränderung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren im Rhein-Ruhrgebiet. *Staub-Reinhalt Luft* 51

Budvari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE
The Merck index 11 Rahway New York 1989

Bund-Länder-Arbeitsgruppe „Kleinanlagen“
Empfehlung zur Überwachung von Kleinanlagen der Trinkwasserversorgung.
Umweltbundesamt Forschungsstelle Bad Elster 2003

Burt BA (1992)
The changing patterns of systemic fluoride intake. J Dent Res 71: 1228

Butterwick L, De Oude N, Raymond K (1989)
Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. Ecotoxicol
Environ Safety 17: 339-371

Clarke WB, Koekebakker M, Barr RD, Downing RG, Fleming RF (1987)
Analysis of ultratrace lithium and boron by neutron activation and mass
spectrometric measurement of ³He and ⁴He. Appl Radiat Isot 38:735-743

Colora Messtechnik GmbH
Bedienungsanleitung für Orion Fluorid-Elektroden, Modell 94-09 und 96-06.
Orion Research Cambridge USA

Cortes DF, Ellwood RP, O'Mullane DM, Bastos JR (1996)
Drinking water fluoride levels, dental fluorosis, and caries experience in Brazil. J
Public Health Dent 56: 226-228

Culver BD, Smith RG, Brotherton RJ, Strong PL, Gray TM (1994)
Patty's Industrial Hygiene and Toxicology 4: 4411-4448

Darimont T, Luhr HP (1985)
Trinkwasserfluoridierung als Massenmedikation. gwf-wasser/abwasser 126:
233-236

Dean HT (1938)

Endemic fluorosis and its relation to dental caries. Public Health Rep 53: 1443

Dean HT (1946)

Epidemiological studies in the United States. Science Press 5: 31

DGZMK (2000)

Empfehlung zur Kariesprophylaxe mit Fluoriden. V 2.1 Stand 06/02

DGZMK, DGZ, Gesellschaft für Kinderzahnheilkunde und Primärprophylaxe in der DGZMK (2002)

Salzfluoridierung V 2.1 Stand 06/02

Dieter MP (1994)

Toxicity and carcinogenicity studies of boric acid in male and female B6C3F1 Mice. Environ Health Perspect 102 (7): 93-97

Dijkman AG, de Boer P, Arends J (1983)

In vivo investigations on the F-content in and on human enamel after topical applications. Caries Res 17: 392

Driscoll WS, Horowitz HS, Meyers RJ, Heifetz SB, Kingman A, Zimmerman ER (1983)

Prevalence of dental caries and dental fluorosis in areas with optimal and above-optimal water fluoride concentrations. J Am Dent Assoc 107: 42-47

Duff EJ (1973)

A suggested mechanism for the inhibition of dental caries by monofluorophosphate. Caries Res 7: 79

Du Plessis JB (1995)

Water fluoridation in South Africa: What should the optimum concentration of fluoride in the drinking water be? A review of the literature. J Dent Assoc S Afr 50: 605-607

Du Plessis JB, van der Walt R, de Leeuw J, Dames J (1996)

A comparison of the different concentrations of fluoride in the drinking water in different parts of Port Elizabeth and Despatch: a first report. J Dent Assoc S Afr 51: 651-655

Dwight Culver B, Shen PT, Taylor TH, Lee-Feldstein A, Anton-Culver H, Strong PL (1994)

The Relationship of blood- and Urine-Boron to Boron Exposure in Borax-Workers and the Usefulness of Urine-Boron as an Exposure Marker. Environ Health Perspect 102 (7): 133-137

Eanes ED (1976)

The reaction of monofluorophosphate with amorphous and apatitic calcium phosphates. Caries Res 10: 59

Easmann RP, Pashley DH, Birdsong NL, McKinney RV, Whitford GM (1984)

Surface changes in rat gastric mucosa induced by sodium fluoride: A scanning electron microscopy study. J Oral Pathol 13: 255

Eberle G

Fluoridkarte der Bundesrepublik Deutschland. Wissenschaftliches Institut der Ortskrankenkassen (Hrsg.) WidO-Materialien Bd. 25 Bonn 1985

ECETOC European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (1996)

Ecotoxicology of some Inorganic Borates. Technical Report XX, Brüssel

ECETOC Technical report 63 (1995)

Reproductive and general toxicology of some inorganic borates and risk assessment for human beings. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals Brussels Belgium

Eichler HG, Lenz K, Fuhrmann M, Hruby K (1982)

Accidental ingestion of NaF tablets by children – report of a poison control center and one case. *Int J Clin Pharm* 20: 334

Ekstrand J, Ehrnebo M (1980)

Absorption of fluoride from fluoride dentifrices. *Caries Res* 14: 96

Ekstrand J, Koch G, Lindgren LE, Petersson LG (1981)

Pharmacokinetics of fluoride gels in children and adults. *Caries Res* 15: 213

Ekstrand J, Koch G, Petersson LG (1983)

Plasma fluoride concentrations in pre-school children after ingestion of fluoride tablets and toothpaste. *Caries Res* 17: 379

Ekstrand J, Whitford GM

Fluoride metabolism. *Fluoride in Dentistry*. Munksgaard Copenhagen 1988

Erickson JC, Oakley GP, Flynt W jr, Hay S (1976)

Water fluoridation and congenital malformations: no association. *J Amer Dent Ass* 93: 981

Fail PA, George JD, Sauls HR, Dennis SW, Seely JC (1989)

Effect of boric acid on reproduction and fertility of rodents. *Adv Contr Deliv Syst* 5: 323-333.

Fail PA, George JD, Seely JC, Grizzle TB, Heindel JJ (1991)
Reproductive Toxicity of boric acid in Swiss (CD-1) mice: assessment using the continuous breeding protocol. *Fundam Appl Toxicol* 17: 225-23

Fail P, Chapin RE, Price DJ, Heindel JJ (1998)
General, Reproductive, Developmental, and Endocrine Toxicity of Boronated Compounds. *Reproductive Toxicology* 12 (1): 1-18

Falke J, Regitz M (Hrsg.)
Römp Chemie Lexikon Thieme Verlag Stuttgart 1980

Farkas CS, Farkas EJ (1974)
Potential effect of food processing of the fluoride content of infant foods. *Sci Total Environment* 2: 399

Fejerskov O, Manji F, Baelum V, Moller IJ
Dental fluorosis – A handbook for health workers. Munksgaard Kopenhagen 1988

Fisher RL, Medcalf TW, Henderson MC (1989)
Endemic Fluorosis With Spinal Cord Compression. *Arch Intern Med* 149: 697-700

Gabler WL (1968)
Absorption of fluoride through the oral mucosa of rats. *Arch Oral Biol* 13: 619

Geologie im Münsterland
Geologisches Landesamt NRW Krefeld 1995

Gessner BD, Beller M, Middaugh JP, Whitford GM (1994)
Acute fluoride poisoning from a public water system. *New Engl J Med* 330: 95-99

Graffmann G, Kuzel P, Nösler H, Nonnenmacher G (1974)

The determination of boron traces in surface and drinking water: a comprehensive investigation in the Federal Republic of West Germany. *Chem Zeit* 98: 499-504

Goodall CM, Foster FH, Fraser J (1980)

Fluoridation and cancer mortality in New Zealand. *N Z med J* 92: 164

Green J

Elements: planetary abundances and distribution. *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences* Van Nostrand Reinhold Fairbridge 1972

Green NR, Ferrando AA (1994)

Plasma Boron and the Effects of Boron Supplementation in Males. *Environ Health Perspect* 102 (7): 73-77

Grella P, Tambuscio B, Suma V (1976)

Boric-acid poisoning during pregnancy. Description of one case. *Acta Anaesthesiol Ital* 27: 745-748

Grobler SR, Janse van Rensburg SD, Rossouw RJ, Holtshousen WSJ (1994)

The fluoride concentration in the drinking water of towns in the Transvaal, Orange Free State and Natal. *J Dent Assoc S Afr* 49: 67-70

Gupta SK, Khan TI, Gupta RC, Gupta AB, Gupta KC, Jain P, Gupta A (2001)

Compensatory hyperparathyroidism following high fluoride ingestion – A clinico-biochemical correlation. *Indian Pediatrics* 38: 139-146

Harchelroad F, Peskind R (1993)

Boric acid ingestion during second trimester pregnancy. *Int Congress Clin Toxicol* 7: 321-331

Hartsthorne JE Grobler, SR, Louw AJ, Carstens IL, Laubscher JA (1994)
The relationship between plaque index scores, fluoride content of plaque,
plaque pH, dental caries experience and fluoride concentration in drinking water
in a group of primary school children. J Dent Assoc S Afr 49: 5-10

Hawley GM, Ellwood RP, Davies RM (1996)
Dental caries, fluorosis and the cosmetic implications of different TF scores in
14-year-old adolescents. Community Dent Health 13: 189-192

Health and Environment International
CHEM: comprehensive health and environmental monograph on boric acid.
H&EI LTD Wilmington 1991

Hefti A (1986)
Der Fluoridmetabolismus. Schweiz Monatsschr Zahnmed 96: 305

Heifetz SB, Driscoll WS, Horowitz HS, Kingman A (1988)
Prevalence of dental caries and dental fluorosis in areas with optimal- and
above-optimal water-fluoride concentrations: a 5-year follow-up survey. J Am
Dent Assoc 116: 490-495

Heilmann JR, Kiristy MC, Levy SM, Wefel JS (1999)
Assessing fluoride levels of carbonated soft drinks. JADA 130: 1593-1599

Heindel JJ, Price CJ, Field EA, Marr MC, Myers CB, Morrissey RE, Schwetz BA
(1992)
Developmental toxicity of boric acid in mice and rats. Fundam Appl Toxicol 18:
266-277

Heindel JJ, Price CJ, Schwetz BA (1994)
The Developmental Toxicity of Boric Acid in Mice, Rats, and Rabbits, Environ
Health Perspect 102 (7): 107-112

Hellwig E, Klimek J (1984)

Fluoridverlust aus demineralisiertem Schmelz nach Applikation verschieden konzentrierter NaF- und Na-MFP-Lösungen im künstlichen Mund. Dtsch Zahnärztl Z 38: 892

Hellwig E, Klimek J (1985)

Caries prevalence and dental fluorosis in German children in areas with different concentrations of fluoride in drinking water supplies. Caries Res 19: 278-283

Hellwig E, Klimek J, Schmidt HFM, Egerer R (1985)

Fluoride uptake in plaque covered enamel after treatment with fluoride lacquer Duraphat. J Dent Res 64: 1080

Hellwig E, Klimek J, Attin T

Einführung in die Zahnheilkunde. Urban und Schwarzenberg München 1995

Hellwig E (1996)

Fluoride - Chemie und Biochemie. Dtsch Zahnärztl Z 51: 638-648

Hellwig E, Buchalla W, Attin T (1999)

Hängt die Wirksamkeit einer Zahnpasta von der Fluoridkonzentration ab? Oralprophylaxe 21 (Sonderausgabe): 28-31

Hellwig E, Hetzer G, Koch MF, König KG, Van Loveren C, Menghini G, Nell A, Pieper K, Reich E, Schiffner U, Zimmer S (1999)

Konsens zur Verwendung von Kinderzahnpasten in der Kariesprophylaxe. Oralprophylaxe 21 (Sonderheft): 4

Hetzer G (1991)

Zur Speisesalzfluoridierung - aktueller Stand, Ergebnisse, Erfahrungen. Dtsch Stomatol 41: 441-443

Hetzer G, Walde JU, Dude H (1994)

Zur F⁻-Versorgung der Vorschulkinder durch fluoridiertes Speisesalz. Dtsch Zahnärztl Z 49 (11): 889-892

Hetzer G, Straube H, Neumeister V (1996)

Zur Verwendung fluoridierten Speisesalzes in der Gemeinschaftsverpflegung. Dtsch Zahnärztl Z 51 (11): 679-682

Holleman-Wiberg

Lehrbuch der Anorganischen Chemie. de Gruyter Berlin New York 1976

Hoover RN, McKay JF, Fraumeni JR (1976)

Fluoridated drinking water and the occurrence of cancer. J Nat Cancer Inst 57: 757

Hu H, Brown PH (1994)

Localisation of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectins. Plant Physiol 105: 681-689

Hübers B, Naujoks R (1980)

Zahngesundheitszustand 12- bis 14-jähriger in zwei fluorendemischen Gebieten Nordbayerns. Dtsch Zahnärztl Z 35: 265-267

Hunt CD, Shuler TR, Mullen LM (1991)

Concentration of boron and other elements in human food and personal-care products. J Am Diet Assoc 91: 558-568

Ibrahim YE, Bjorvatn K, Birkeland JM (1997)

Caries and dental fluorosis in a 0,25 and a 2,5 ppm fluoride area in the Sudan. Int J Paediatr Dent 7: 161-166

Irigoyen DE, Molina N, Luengas I (1995)

Prevalence and severity of dental fluorosis in a Mexican community with above-optimal fluoride concentration in drinking water. *Community Dent Oral Epidemiol* 23: 243-245

Ismail AI, Messer JG (1996)

The risk of fluorosis in students exposed to a higher than optimal concentration of fluoride in well water. *J Public Health Dent* 56 (1): 22-27

Iyengar GV, Clarke WB, Downing RG, Tanner JT (1988)

Lithium in biological and dietary materials. *Trace Elem Anal Chem Med Biol Proceed Int Workshop* 5: 267-269

Jansen JA, Andersen J, Shou JS (1984)

Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. *Arch Toxicol* 55: 64-67

Jansen JA, Schou JS, Aggerbeck B (1984)

Gastro-intestinal absorption and in vitro release of boric acid from water-emulsifying ointments. *Food Chem Toxicol* 22: 49-53

Jenkins GN (1991)

Fluoride intake and its safety among heavy tea drinkers in a british fluoridated city. *Proc Finn Dent Soc* 87: 571-579

Jinadasa KBPN, Dissanayake CB, Weerasooriya SVR, Senaratne A (1993)

Adsorption of fluoride on goethite surfaces-implications on dental epidemiology. *Environmental Geology* 21: 251-255

Johnson J Jr, Bawden JW (1987)

The fluoride content of infant formulas available in 1985. *Pediatric Dent* 9: 33-37

Karasch ED, Karol MD, Lanni C, Sawchuk R (1995)

Clinical sevoflurane metabolism and disposition. I. Sevoflurane and metabolite pharmacokinetics. *Anaesthesiology* 82: 1369

Kent NL, McCance RA (1941)

The absorption and excretion of minor elements by man: silver, gold, lithium, boron, vanadium. *Biochem J* 35: 837-844

Kodali VR, Krishnamachari KA, Gowrinathsastri (1994)

Detrimental effects of high fluoride concentrations in drinking water on teeth in an endemic fluorosis area in South India. *Trop Doc* 2:136-137

König KG

Karies und Parodontopathien: Ätiologie und Prophylaxe. Thieme Stuttgart 1987

Kurtio P, Gustavsson N, Vartiainen T, Pekkanen J (1999)

Exposure to Natural Fluoride in Well Water and Hip Fracture: A Cohort Analysis in Finland. *Am J Epidemiol* 150: 817-824

Langer H, Bauer E, Binder K (1969)

Der Gebisszustand in einem Gebiet mit hohem Fluoridgehalt des Trinkwassers. *Österr Z Stomat* 66: 2

Lee IP, Sherins RJ, Dixon RL (1978)

Evidence for induction of germinal aplasia in male rats by environmental exposure to boron. *Toxicol Appl Pharmacol* 45: 577-590

Lewis HA, Chikte UM (1995)

Prevalence and severity of fluorosis in the primary and permanent dentition using the TSIF. *J Dent Assoc S Afr* 50: 467-47

Limeback H. (1994)

Enamel formation and the effects of fluoride. *Community Dent Oral Epidemiol* 22: 144

Lokken P, Valderhaug J (1991)

Fluorosis due to fluoride in drinking water. A health risk even in Norway? *Tidsskr Nor Lægeforen* 111: 1506-1507

Loscutoff S (1994)

Personal Communication (Memorandum). Food and Drug Branch. California Environmental Protection Agency November 7

Luoma H, Helminen KJ, Ranta H, Rytömaa I, Meurman JH (1973)

Relationships between the fluoride and magnesium concentrations in drinking water and some components in serum related to cardiovascular diseases in men from four rural districts in Finland. *Scand J Clin Lab Invest* 32: 217

Manji F, Baelum V, Fejerskov O (1986)

Dental Fluorosis in an Area of Kenya with 2 ppm Fluoride in the Drinking Water. *J Dent Res* 65 (5): 659-662

Marthaler TH, Schait A (1967)

Zum Fluoridgehalt von Trinkwässern und Mineralwässern. *Schweiz Mschr Zahnheilk* 77: 521

Massie HR (1994)

Effect of Dietary Boron on the Aging Process. *Environ Health Perspect* 102 (7): 45-48

Masters RD, Coplan MJ, Hone BT, Dykes JE (2000)

Association of Silicofluoride Treated Water with Elevated Blood Lead. *NeuroToxicology* 21 (6): 1091-1100

McCoy H, Kenney MA, Montgomery C, Irwin A, Williams L, Orrel R (1994)
Relation of Boron to the Composition and Mechanical Properties of Bone.
Environ Health Perspect 102(7): 49-53

Mellberg JR, Ripa LW
Fluoride in preventive dentistry. Quintessence Berlin 1983

Mellor`s Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry
Boron-Oxygen Compounds. Longman New York 1980

Monsour PA, Krüger BJ, Petrie AF, McNee JL (1984)
Acute fluoride poisoning after ingestion of sodium fluoride tablets. Med J Aust
13: 503

Morgan V
Boron geochemistry. Suppl to Mellor`s Comprehensive Treats on Inorganic and
Theoretical Chemistry. Longman New York 1980

Murray JJ, Rugg-Gunn AJ
Fluorides in caries prevention. Wright London 1982

Murray IJ, Rugg-Gunn AJ, Jenkins GN
Fluorides in caries prevention. Butterworth-Heinemann Oxford 1991

Murray JJ (1993)
Efficacy of preventive agents for dental caries. Caries Res 27 (1): 2

Nair KR, Manji F, Gitonga JN (1984)
The occurrence and distribution of fluoride in groundwaters of Kenya. East Afr
Med J 61 (7): 503-512

National Toxicology Program

Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid in B6C3F1-mice. NTP TR 324. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service National Institutes of Health Washington 1987

Needleman HL, Pueschel SM, Rothman KJ (1974)

Fluoridation and the occurrence of Down`s Syndrome. New Engl J Med 291: 821

Newnham RE (1994)

Essentiality of boron for Healthy Bones and Joints. Environ Health Perspect 102 (7): 83-85

Nielsen FH, Hunt CD, Mullen LN, Hunt JR (1987)

Effect of dietary boron in mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women. FASEB J 1:394-397

Nielsen FH (1994)

Biochemical and Physiologic Consequences of Boron Deprivation in Humans. Environ Health Perspect 102 (7): 59-63

Ohlschläger W (1983)

Das Nahrungsmittelfluor in toxikologischer Hinsicht, Teil II: Die Fluoridgehalte von Nahrungsmitteln pflanzlicher Herkunft und deren Beeinflussung durch erhöhte Fluoridaufnahme. Staub Reinhalt Luft 43: 118-125

Pashley DH, Allison NB, Easman RP, McKinney RV, Horner JA, Whitford GM (1984)

The effects of fluoride on the gastric mucosa of the rat. J Oral Pathol 13: 535

Penland JG (1994)

Dietary Boron, Brain Function, and Cognitive Performance. *Environ Health Perspect* 102 (7): 65-72

Pfeiffer CC, Hallman LF, Gersh I (1945)

Boric acid ointment: a study of possible intoxication in the treatment of burns. *JAMA* 128: 226-274

Price CJ, Marr MC, Myers CB (1994)

Determination of the no-observable-adverse-effect-level (NOAEL) for developmental Toxicity in Sprague-Dawley (CD) Rats Exposed to Boric Acid (CAS No. 10043-35-3) in Feed on Gestational Days 0-20, and evaluation of Postnatal Recovery through Postnatal Day 21.

Report 65C-5657-200. Research Triangle Institute NC

Purohit SD, Gupta RC, Mathur AK, Gupta N, Jeswani ID, Choudhary VK, Purohit SK (1999)

Experimental pulmonary fluorosis. *Indian J Chest Dis Allied Sci* 41: 27-34

Queste A, Lacombe M, Hellmeier W, Hillermann F, Bortolussi B, Kaup M, Ott K, Mathys W (2001)

High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the Muenster region – Results of a preliminary investigation. *Int J Hyg Environ Health* 203: 221-22

Rainey CJ (1997)

The dietary consumption of boron in the USA. Abstract 4536, *FASEB J* 10 3 A: 785

Restuccio A, Mortensen ME, Kelley MT (1992)

Fatal Ingestion of Boric Acid in an Adult. *Am J Emerg Med* 10: 545-547

Richards GA, Ford JM (1979)

Cancer mortality in selected New South Wales localities with fluoridated and non-fluoridated water supplies. *Med J Austr* 66: 521

Riedel E

Anorganische Chemie. De Gruyter Berlin New York 1988

Rinanoff N, Bueller B (1978)

Fluorid content in milk and formula for infants. *J Dent Child* 45: 53-55

Rugg-Gunn AJ (1990)

Fluoride in the prevention of caries in the preschool child. *J Dent* 48: 304-307

Sampaio F, Ramm von der Fehr F, Arneberg P, Petrucci Gigante D, Hatløy A (1999)

Dental Fluorosis and Nutritional Status of 6- to 11-Year-Old Children Living in Rural Areas of Paraíba, Brazil. *Caries Res* 33: 66-73

Saxer UP (1983)

Kosten-Nutzen-Analyse fluorprophylaktischer Maßnahmen. *Dtsch Zahnärztl Z* 38: 70

Schiffel H, Binswanger U (1982)

Renal handling of fluoride in healthy man. *Renal Physiol* 5: 192

Schneider W. (1968)

Daueruntersuchung zum Fluorproblem in einem industriellen Ballungsgebiet. *Luft* 28: 13

Schoeller F, Bolzer W (1989)

Boron - a Substance of problem in the water field. *Water Supply* 7: 169

Schroeder HE

Orale Strukturbiologie. Thieme Stuttgart New York 1992

Schulte A, Gierse M, Ott KHR (1989)

Epidemiologische Untersuchungen an 14- bis 16jährigen Schülern aus Lippstädter Schulen. 1. Kariesbefall und Mundhygiene. Dtsch Zahnärztl Z 44: 525-528

Schulte A, Schiefer M, Stoll R, Pieper K (1996)

Fluoridkonzentrationen in deutschen Mineralwässern. Dtsch Zahnärztl Z 51: 763-767

Shen JW, Taves DR (1974)

Fluoride concentrations in the human placenta and maternal and cordblood. Am J Obstet Gynecol 119: 205

Singh A, Dass R, Hayreh SS, Jolly SS (1962)

Skeletal changes in endemic fluorosis. J Bone Joint Surg 44B: 806

Slade GD, Davies MJ, Spener AJ, Steward JF (1995)

Associations between exposure to fluoridated drinking water and dental caries experience among children in two Australian states. J Public Health Dent 55: 218-228

Solis Cohen S, Githens TS

Pharmacotherapeutics. Appleton and Company London 1938

Spak CJ, Ekstrand J, Zylberstein D (1982)

Bioavailability of fluoride added to baby formula and milk. Caries Res 16: 249

Städtler P, Müller K, Mischak I (1995)

Entwicklungsbedingte Schmelzhypoplasien in Gebieten mit hohem oder niedrigem F-Gehalt im Trinkwasser. Dtsch Zahnärztl Z 50: 610-612

Staehele HJ, Koch MJ

Kinder- und Jugendzahnheilkunde. Deutscher Ärzte-Verlag Köln 1996

Statistisches Bundesamt

Statistisches Jahrbuch Köln 1995

Steuer W (1989)

Probleme bei der Durchführung der Trinkwasserversorgung. Exemplarisch dargestellt an kleinen Wasserversorgungsunternehmen und Einzelwasserversorgungen in Baden-Württemberg. Bundesgesundhbl. 4/89: 140-144

Strubelt O (1985)

Die Toxizität der Fluoride. Dtsch Med Wschr 110: 730-736

Strübig W, Gülzow HJ (1981)

Fluoridgehalt verschiedener Teesorten. Dtsch. Zahnärztl Z 36: 379

Stuttgen G, Siebel T, Aggerbeck B (1982)

Absorption of boric acid through human skin depending on the type of vehicle. Arch Dermatol Res 272: 21-29

Sushila AK, Jain SK (1986)

Fluoride toxicity: Erythrocyte membranes abnormality. Science B.V. Amsterdam 24: 231-239

Sushila AK (1993)

Effects of fluoride/fluorosis on soft tissues/organs/system. Prevention and Control of Fluorosis in India: Health Aspects Vol I New Dehli: Rajiv Gandhi National Drinking Water Mission: 58-61

Tatevossian A (1990)

Fluoride in dental plaque and its effect. J Dent Res 69: 645

Taves DR (1966)

Normal human serum fluoride concentrations. Nature 211: 192

Taves DR (1978)

Fluoridation and mortality due to heart disease. Nature 272: 361

ten Cate JM, Duijsters PPE (1983)

Influence of Fluoride in Solution on Tooth Demineralization. Caries Res 17: 193-199

Toumba KJ, Levy S, Curzon MEJ(1994)

The fluoride content of bottled drinking waters. Br Dent J 176: 266-268

Trautner K, Siebert G (1983)

Die Bewertung der Fluoridzufuhr mit der Nahrung. Studien zur Bioverfügbarkeit. Dtsch Zahnärztl Z 38: 50

Trautner K, Einwag J (1988)

Human plasma fluoride level following intake of dentifrice containing aminefluoride or monofluorophosphate. Arch Oral Biol 33: 534

Travis NJ, Cocks EJ

The Tincal Trail – A History of Borax. Harraps Ltd London 1984

Trinkwasserverordnung

Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser.
Bundesgesetzblatt I, 1036 1984

Turner CH, Akther MP, Heaney RP (1992)

The effects of fluoridated water on bone strength. *J Orthop Res* 10: 581

van Loveren C (1990)

The antimicrobial action of fluoride and its role in caries inhibition. *J Dent Res* 69: 676

Villa AE, Guerrero S, Villalobos J (1998)

Estimation of optimal concentration of fluoride in drinking water under conditions prevailing in Chile. *Community Dent Oral Epidemiol* 26: 249-55

Vollmer C (1993)

Untersuchungen über den Fluoridgehalt des Trinkwassers aus privaten Wasserversorgungsanlagen der Region Rietberg 3 (Mastholte). Zahnmedizinische Dissertation Universität Münster

Waggott A (1969)

An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. *Water Res* 3: 749-765

Warren JJ, Levy SM, Kanellis MJ (2001)

Prevalence of Dental Fluorosis in the Primary Dentition. *J Public Health Dent* 61 (2): 7-91

Weir RJ Jr, Fisher RS (1972)

Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol Appl Pharmacol* 23: 351-64

Wester RC, Hui X, Hartway T, Maibach HI, Bell K, Schell M, Northington DJ, Strong P, Dwight Culver B (1998)

In vivo Percutaneous Absorption of Boric Acid, Borax, and Disodium Octaborate Tetrahydrate in humans Compared to in Vitro Absorption in Human Skin from Infinite and Finite Doses. *Toxicological Sciences* 45: 42-51

Wetzel WE, Wolf H (1991)

Dentalfluorose durch hochfluoridhaltiges Mineralwasser. *Pädiat Prax* 42: 351-355

Whitford GM, Pashley DH, Stringer GI (1976)

Fluoride renal clearance: A pH-dependent event. *Amer J Physiol* 230: 527

Whitford GM, Bilies ED, Birdsong-Whitford NL (1986)

Fluoride pharmacokinetics: Comparison of five species. *J Dent Res* 65: 184

Whitford GM, Ekstrand J

Fluoride toxicity. *Fluoride in Dentistry*. Munksgaard Copenhagen 1988

Whitford GM (1990)

The physiological and toxicological characteristics of fluoride. *J Dent Res* 69 (Spec issue): 539-549

Whitford GM, Pashley, DH (1994)

Fluoride absorption: The influence of gastric acidity. *Calcif Tissue Int* 36: 302

Whitford GM (1992)

Acute and chronic fluoride toxicity. *J Dent Res* 71: 1249

Whitford GM (1994)

Intake and metabolism of fluoride. *Adv Dent Res* 8: 5

Whorton D, Haas J, Trent L (1994)

Reproductive Effects of Inorganic Borates on Male Employees: Birth Rate Assessment. *Environ Health Perspect* 102 (7): 129-131

Wiktorsson AM, Martinsson T, Zimmerman M (1992)

Caries prevalence among adults in communities with optimal and low water fluoride concentrations. *Community Dent Oral Epidemiol* 20: 359-363

Woods WG (1994)

An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry. *Environ Health Perspect* 102 (7): 5-11

Yamamoto S, Katagiri K, Mitsuru A (2001)

Suppression of pulmonary antibacterial defenses mechanisms and lung damage in mice exposed to fluoride aerosol. *J Toxicol Environ Health* 62 (A): 485-494

Yiming L, Liang C, Slemenda C, Ji R, Sun S, Coa J, Emsley C, Ma F, Wu Y, Ying P, Zhang Y, Gao S, Zhang W, Katz V, Niu S, Cao S, Johnston CC (2001)
Effect of Long-Term Exposure to Fluoride in Drinking Water on Risks of Bone Fractures. *J Bone Miner Res* 16: 932-939

Yoder KM, Mabeya L, Robison VA, Dunipace AJ, Brizendine EJ, Stookey GK (1998)

Severe dental fluorosis in a Tanzanian Population consuming water with negligible fluoride concentration. *Community Dent Oral Epidemiol* 26: 382-93

10. Danksagung

Herrn Univ.-Prof. Dr. med. H. Bösenberg, Direktor des Instituts für Hygiene der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seinem Institut zu erstellen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Mathys für die freundliche Überlassung des Themas und seine stets hilfreiche Unterstützung sowie die gute und geduldige Zusammenarbeit.

Mein weiterer Dank gilt auch den Mitarbeitern des Labors, die mich stets freundlich begleitet und unterstützt haben.

Schließlich sei noch ein Dank an meinen Kommilitonen, Herrn Dr. Christian Flören, gerichtet, der mir geduldig den Umgang mit verschiedener Computersoftware näherbrachte.

11. Lebenslauf

Name	Maren Driessen
geboren	13.10.1975 in Kleve
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Hildegard Driessen, geb. Bongers Günter Driessen
Geschwister	Anke Driessen
Schulbildung	
1982 – 1986	Spyckgrundschule, Kleve
1986 – 1995	Freiherr-vom-Stein-Gymnasium, Kleve
13.06.1995	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
08/1995 - 11/1995	au-pair in Vinkeveen, Niederlande
12/1995 - 04/1996	Anstellung bei Commerzbank AG, Kleve
Studium	
SS 1996	Studium der Zahnmedizin an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
10.03.1997	Naturwissenschaftliche Vorprüfung
31.03.1999	Zahnärztliche Vorprüfung
11.07.2002	Zahnärztliche Prüfung
22.07.2002	Approbation als Zahnärztin
11.11.2002 – 09.05.2003	Anstellung als Assistenz Zahnärztin in Oberhausen, Praxis H.-J. Pein
seit 10.06.2003	Anstellung als Assistenzärztin in Versmold, Praxis Dr. Mai
Münster, 04.02.2004	

Einzelmessungen Ahlen

Nr.	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
61	Münsterstr.	10.03.00	3423918	5743941	7,30	593,00	5,60	0,46	0,25	55,00	11,00	69,00	5,00	23,00	0	35,00	5,00	5,00	4,55
63	Isendorf	10.03.00	3424293	5743126	7,40	627,00	6,30	0,46	0,11	97,00	14,00	31,00	2,00	23,00	0	30,00	9,00	3,00	0,00
64	Münsterweg	10.03.00	3424198	5742611	7,10	790,00	6,70	0,65	0,11	115,00	21,00	27,00	3,00	70,00	0	40,00	12,00	1,00	0,50
65	Wareндorfer Str.	10.03.00	3423968	5741486	7,70	899,00	6,50	0,29	0,13	28,00	2,00	185,00	2,00	117,00	0	36,00	0,00	17,00	0,00
66	Wareндorfer Str.	10.03.00	3424763	5741491	7,00	651,00	6,30	0,42	0,39	70,00	30,00	63,00	3,00	452,00	0	178,00	5,00	73,00	0,00
67	Wareндorfer Str.	10.03.00	3425308	5741387	7,20	651,00	6,30	0,61	0,15	123,00	19,00	34,00	2,00	95,00	0	47,00	15,00	0,00	0,87
68	Alter Münsterweg	10.03.00	3425053	5742326	7,60	1012,00	8,10	2,29	0,16	64,00	21,00	186,00	3,00	44,00	0	12,00	19,00	0,00	1,46
78	Drensteinfurter Str.	10.03.00	3417393	5740097	7,30	759,00	4,40	0,26	0,09	64,00	7,00	33,00	18,00	125,00	0	51,00	2,00	155,00	1,21
79	Drensteinfurter Str.	10.03.00	3417762	5739484	7,40	903,00	7,20	1,01	0,82	6,00	1,00	210,00	0,00	40,00	0	62,00	0,00	6,00	0,18
81	Prozessionsweg	10.03.00	3420753	5739714	7,00	795,00	5,50	0,25	0,17	131,00	4,00	20,00	16,00	100,00	0	27,00	0,00	69,00	0,00
83	Halene-Kampen	10.03.00	3422758	5739934	7,30	474,00	5,80	0,38	0,30	106,00	10,00	23,00	4,00	32,00	0	27,00	4,00	17,00	0,36
84	Im Seebrock	10.03.00	3421447	5741311	7,50	563,00	5,00	0,26	0,09	33,00	3,00	125,00	5,00	50,00	0	34,00	1,00	24,00	0,00
85	Im Seebrock	10.03.00	3420642	5740871	7,20	785,00	7,60	0,31	0,15	91,00	12,00	23,00	1,00	72,00	0	19,00	4,00	0,00	0,17

Einzelmessungen Everswinkel-Hoetmar

Nr	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
1	Müssingen	01.03.00	3422226	5759548	7,50	579,00	4,10	0,22	0,15	96,00	7,00	30,00	5,00	84,00	0	61,00	0,00	5,00	0,24
2	Mehringen	01.03.00	3423001	5754882	7,70	1433,00	3,60	0,27	0,09	96,00	12,00	59,00	5,00	61,00	0	37,00	9,00	9,00	0,00
3	Mehringen	01.03.00	3423641	5754872	7,30	535,00	6,90	0,15	0,13	59,00	15,00	69,00	2,00	28,00	0	22,00	11,00	1,00	0,92
4	Mehringen	01.03.00	3423696	5753992	6,80	740,00	4,70	0,16	0,00	46,00	4,00	5,00	21,00	58,00	0	17,00	0,00	110,00	0,13
5	Mehringen	01.03.00	3424061	5754172	7,40	659,00	5,40	0,36	0,51	52,00	4,00	17,00	1,00	77,00	0	35,00	3,00	2,00	0,00
6	Mehringen	01.03.00	3424021	5755382	7,50	447,00	6,60	0,18	0,00	3,00	64,00	10,00	1,00	39,00	0	41,00	2,00	0,00	0,00
7	Mehringen	01.03.00	3425406	5754917	8,00	808,00	11,30	2,93	1,31	8,00	3,00	373,00	1,00	1,00	0	276,00	3,00	0,00	1,09
20	Buddenbaum	03.01.00	3428037	5750241	7,30	826,00	7,70	0,27	0,11	1,00	0,00	223,00	0,00	41,00	0	54,00	0,00	8,00	0,02
24	Lentrup	01.03.00	3426201	5750846	7,20	703,00	5,40	0,75	0,15	59,00	3,00	130,00	1,00	55,00	0	69,00	1,00	1,00	0,00
25	Natarp	01.03.00	3422847	5750321	8,10	1156,00	9,80	2,71	1,48	30,00	10,00	251,00	2,00	133,00	0	33,00	9,50	4,00	0,00
26	Wieniengen	10.03.00	3420466	5753892	8,80	982,00	10,20	2,69	2,73	5,00	2,00	250,00	1,00	59,00	0	29,00	1,00	0,00	0,54
27	Wieniengen	10.03.00	3420701	5753372	7,40	1119,00	9,00	1,47	0,64	81,00	18,00	168,00	3,00	92,00	0	102,00	22,00	3,00	0,02
28	Schuter	10.03.00	3419841	5753652	7,60	824,00	7,50	0,65	0,16	72,00	14,00	97,00	2,00	19,00	0	53,00	15,00	0,00	0,34
29	Schuter	10.03.00	3419636	5753032	8,30	930,00	8,60	1,07	1,10	4,00	1,00	68,00	0,00	26,00	0	25,00	1,00	0,00	1,52
30	Schuter	10.03.00	3419946	5752787	7,40	855,00	6,90	0,59	0,34	54,00	5,00	35,00	4,00	60,00	0	47,75	5,00	0,00	1,16
31	Schuter	10.03.00	3420161	5752427	8,00	726,00	6,10	0,39	0,28	95,00	14,00	48,00	6,00	44,00	0	60,00	18,00	3,00	0,00
32	Wieningen	10.03.00	3420892	5752463	7,60	629,00	3,40	0,11	0,00	110,00	6,00	15,00	8,00	70,00	0	48,00	2,00	7,00	0,76
33	Wieningen	10.03.00	3421297	5752233	7,40	1090,00	5,50	0,10	0,00	239,00	140,00	28,00	45,00	107,00	0	75,00	0,00	214,00	0,03
34	Schuter	10.03.00	3420167	5751873	7,70	1488,00	10,80	2,91	1,71	45,00	10,00	347,00	4,00	0,00	0	331,00	9,00	0,00	2,92
35	Schuter	10.03.00	3420317	5750970	7,70	701,00	8,30	0,69	0,38	69,00	13,00	93,00	3,00	0,00	0	13,00	9,00	1,00	4,40
36	Schuter	10.03.00	3420457	5750411	8,10	3560,00	15,10	3,83	3,88	26,00	7,00	850,00	4,00	2,00	0	1247,00	8,00	13,00	2,19
37	Evener	10.03.00	3419342	5750945	7,70	756,00	6,40	0,46	0,13	34,00	9,00	26,00	2,00	108,84	0	36,00	4,47	4,00	0,00
47	Holtrup	10.03.00	3424367	5748222	7,80	1720,00	10,60	1,60	2,72	23,00	6,00	220,00	2,00	9,00	0	285,00	3,00	1,00	0,08
49	Holtrup	10.03.00	3425727	5747452	7,20	703,00	5,90	0,10	0,21	133,00	10,00	21,00	2,00	59,00	0	50,00	3,00	1,00	0,00
50	Mestrup	10.03.00	3426267	5747062	7,20	870,00	6,20	0,10	0,17	103,00	6,00	21,00	8,00	98,00	0	34,00	2,00	21,00	0,00
53	Mestrup	10.03.00	3426477	5748322	7,60	680,00	8,10	0,82	2,91	43,00	8,00	93,00	1,00	8,00	0	42,00	4,00	1,00	0,95
54	Mestrup	10.03.00	3426947	5748182	7,10	606,00	5,10	0,10	0,05	100,00	4,00	10,00	1,00	44,00	0	28,00	1,00	16,00	0,00
55	Buddenbaum	10.03.00	3427742	5747872	7,80	1124,00	9,30	0,72	0,79	36,00	10,00	125,00	2,00	8,00	0	120,00	7,00	1,00	0,74

Anhang

Einzelmessungen Sendenhorst

Nr.	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
38	Elmenhorst	10.03.00	3419832	5749406	7,60	837,00	5,60	0,13	0,40	121,00	14,00	46,00	3,00	43,00	0	88,00	11,00	0,00	0,51
39	Rinkhöve	10.03.00	3419942	5747217	7,50	835,00	5,10	0,07	0,17	125,00	6,00	47,00	17,00	75,00	0	83,00	3,00	38,00	0,26
40	Rinkhöve	10.03.00	3421082	5747692	7,20	650,00	5,50	0,13	0,19	122,00	10,00	12,00	2,00	50,00	0	40,00	5,00	6,00	0,00
41	Rinkhöve	10.03.00	3421822	5748301	7,90	759,00	5,90	0,68	0,56	82,00	12,00	86,00	1,00	30,00	0	93,00	3,00	1,00	0,04
42	Zu Angel	10.03.00	3422542	5747427	7,40	566,00	5,80	0,17	0,15	72,00	7,00	7,00	1,00	8,00	0	26,00	4,00	1,00	0,00
43	Westernhorst	10.03.00	3423147	5747242	7,50	597,00	6,50	0,51	0,23	46,00	10,00	40,00	1,00	7,00	0	19,00	7,00	0,00	0,73
86	Jansthövel	10.03.00	3421282	5742046	7,20	785,00	7,60	0,61	0,13	140,00	20,00	81,00	10,00	84,00	0	111,00	9,00	10,00	0,26
87	Jansthövel	10.03.00	3421692	5742666	7,30	330,00	4,00	0,23	0,14	133,00	31,00	42,00	13,00	115,00	0	50,00	7,00	192,00	0,00

Anhang

Einzelmessungen Warendorf - Freckenhorst

Nr	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
8	Ostbezirk	01.03.00	3430397	5755772	7,40	324,00	7,60	0,43	0,23	54,00	11,00	156,00	2,00	15,00	0	118,00	9,00		1,19
9	Ostbezirk	01.03.00	3430862	5755742	7,30	472,00	7,90	0,86	0,46	53,00	11,00	121,00	2,00	40,00	0	30,00	9,00		0,99
10	Hägeart	01.03.00	3430257	5754688	7,10	602,00	7,90	0,93	0,20	80,00	14,00	76,00	2,00	74,00	0	39,00	18,00		1,57
11	Hägeart	01.03.00	3431067	5755107	7,10	617,00	5,70	0,20	0,13	37,00	13,00	53,00	1,00	12,00	0	38,00	7,00	1,00	0,46
12	Hägeart	01.03.00	3430392	5755452	7,60	318,00	3,30	0,13	0,35	8,00	1,00	1,00	2,00	72,00	0	35,00		1,00	0,31
13	Hoehorst	01.03.00	3430932	5753610	7,40	788,00	8,30	1,13	0,45	61,00	13,00	198,00	2,00	121,00	0	98,00	8,00	2,00	0,64
14	Hoehorst	01.03.00	3430802	5753336	7,10	701,00	6,20	0,09	0,00	64,00	7,00	21,00	2,00	143,00	0	36,00	3,00	2,00	
15	Hoehorst	01.03.00	3430167	5752396	7,30	1433,00	9,00	0,16	0,46	38,00	27,00	204,00	3,00	259,00	0	200,00	18,00		1,00
16	Hoehorst	01.03.00	3430702	5751311	7,30	1039,00	8,70	0,51	0,24	21,00	4,00	228,00	1,00	65,00	0	84,00	3,00		0,30
17	Flintrup	01.03.00	3428717	5752591	7,10	847,00	6,40	0,35	0,18	64,00	21,00	33,00	3,00	76,00	0	59,00	16,00	2,00	
18	Flintrup	01.03.00	3428317	5752141	7,40	854,00	3,86	1,00	0,34	13,00	8,00	53,00	1,00	119,00	0	101,00	5,00	7,00	0,95
19	Flintrup	01.03.00	3428867	5750826	7,60	1456,00	6,10	0,83	0,49	141,00	24,00	229,00	4,00	333,00	0	327,00	23,00	1,00	1,15
21	Lentrup	01.03.00	3427057	5749147	7,60	667,00	7,10	0,51	0,46	51,00	8,00	101,00	2,00	68,00	0	35,00	6,00	3,00	0,64

Anhang

Einzelmessungen Oelde-Ennigerloh

Nr	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
44	Wessenhorst	10.03.2000	3424212	5747622	7,50	681,00	7,90	0,55	0,15	28,00	8,00	50,00	1,00	4,00	0	9,00	7,00	0,00	0,82
45	Wessenhorst	10.03.2000	3424167	5748017	7,40	559,00	5,40	0,66	0,22	49,00	9,00	50,00	3,00	9,00	0	23,00	5,00	8,00	0,28
51	Balhorn	10.03.2000	3427653	5746450	7,80	879,00	7,30	0,68	1,29	29,00	9,00	89,00	1,00	9,00	0	67,00	4,00	2,00	0,30
52	Wessenhorst	10.03.2000	3425062	5745715	7,60	799,00	8,00	0,71	1,72	34,00	6,00	74,00	4,00	24,00	0	20,00	3,00	11,00	0,81
56	Bahlhorn	10.03.2000	3428228	5747447	8,10	1153,00	10,00	1,01	1,92	32,00	9,00	226,00	2,00	6,00	0	138,00	7,00	2,00	0,00
57	Balhorn	10.03.2000	3427643	5746190	7,50	732,00	7,60	0,28	0,26	77,00	19,00	96,00	2,00	19,00	0	24,00	13,00	1,00	0,30
58	Rückkamp	10.03.2000	3428258	5746020	7,40	788,00	7,90	0,32	0,09	96,00	17,00	86,00	3,00	36,00	0	55,00	17,00	1,00	0,64
59	Hardt	10.03.2000	3421487	5744940	7,00	1345,00	7,60	0,23	0,09	326,00	11,00	48,00	46,00	319,00	0	211,00	7,00	32,00	2,74
60	Hardt	10.03.2000	3422847	5744580	7,30	719,00	5,90	0,13	0,16	112,00	8,00	18,00	3,00	48,00	0	20,00	4,00	1,00	0,09
62	Sommersell	10.03.2000	3424172	5744695	7,10	530,00	5,90	0,58	0,11	53,00	16,00	62,00	2,00	19,00	0	22,00	16,00	0,00	0,78
69	Sommersell	10.03.2000	3425858	5744805	7,20	529,00	6,40	0,63	0,10	150,00	16,00	65,00	23,00	113,00	0	57,00	12,00	118,00	0,00
70	Pöbling	10.03.2000	3428373	5743856	7,30	593,00	4,40	0,24	0,29	64,00	8,00	13,00	2,00	74,00	0	36,00	4,00	0,00	0,00
71	Pöbling	10.03.2000	3429683	5744651	7,80	757,00	7,90	1,24	0,99	30,00	13,00	156,00	2,00	40,00	0	36,00	11,00	3,00	0,00
72	Freesland	10.03.2000	3430528	5744161	7,30	696,00	6,70	0,39	0,11	108,00	17,00	17,00	4,00	53,00	0	46,00	11,00	1,00	0,00
73	Hoest	10.03.2000	3434659	5744606	7,30	688,00	5,30	0,31	0,21	57,00	6,00	21,00	2,00	125,00	0	27,00	3,00	0,00	0,05
74	Hoest	10.03.2000	3435209	5743886	7,10	405,00	5,80	0,36	0,27	10,00	9,00	13,00	1,00	4,00	0	15,00	0,00	1,00	0,60
75	Hoest	10.03.2000	3434814	5743162	7,20	597,00	6,00	0,31	0,12	64,00	8,00	37,00	1,00	74,00	0	34,00	4,00	1,00	0,00
76	Hoest	10.03.2000	3436929	5744057	7,70	386,00	36,00	0,54	0,47	30,00	8,00	47,00	1,00	9,00	0	16,00	5,00	0,00	0,64
77	Vellnerstr.	10.03.2000	3437719	5743104	7,20	628,00	6,90	0,33	0,08	64,00	19,00	16,00	2,00	54,00	0	45,00	20,00	1,00	0,38
88	Kruchamp	10.03.2000	3429208	5745395	7,10	621,00	5,00	0,23	0,09	54,00	3,00	33,00	10,00	74,00	0	50,00	1,00	172,00	0,00
89	Beesen	10.03.2000	3430883	5746000	7,40	747,00	7,50	1,03	0,78	36,00	13,00	157,00	3,00	46,00	0	55,00	8,00	0,00	0,67
90	Hoest	10.03.2000	3435199	5745556	7,10	558,00	7,70	0,39	0,11	91,00	19,00	38,00	2,00	59,00	0	14,00	7,00	1,00	0,44
91	Vintrup	10.03.2000	3435394	5745806	7,00	553,00	6,80	0,80	0,39	34,00	27,00	324,00	11,00	57,00	0	45,00	6,00	2,00	0,28
92	Vintrup	10.03.2000	3437009	5745511	7,40	993,00	9,00	0,48	0,50	36,00	8,00	201,00	2,00	56,00	0	82,00	5,00	2,00	0,00
93	Hoest	10.03.2000	3436734	5744321	7,70	412,00	2,70	0,30	0,25	55,00	19,00	97,00	4,00	78,00	0	38,00	5,00	1,00	0,44
94	Haus Geist Weg	10.03.2000	3437474	5744761	7,70	375,00	2,90	0,22	0,24	69,00	3,00	11,00	2,00	55,00	0	18,00	0,00	1,00	0,37
95	Haus Geist Weg	10.03.2000	3438294	5744577	7,00	1234,00	8,60	0,36	0,41	320,00	26,00	38,00	4,00	479,00	0	154,00	8,00	1,00	1,16
96	Koentrup	10.03.2000	3439364	5746531	7,10	720,00	7,30	0,32	0,21	96,00	16,00	34,00	2,00	37,00	0	47,00	4,00	1,00	1,38

Anhang

Reihenmessungen Fam. R., Drensteinfurt

Familie	Herkunft	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m- Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	03.12.99	3411494	5743585	7,80	637,00	6,90	1,05	1,28	39,00	10,00	109,00	2,00	6,00	0	9,00	6,00	0,00	1,03
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	04.12.99	3411494	5743585	7,90	648,00	6,80	1,05	1,29	37,00	11,00	119,00	2,00	6,00	0	7,00	6,00	0,00	1,09
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	05.12.99	3411494	5743585	7,60	658,00	7,40	1,67	1,30	42,00	10,00	133,00	2,00	5,00	0	7,00	7,00	0,00	1,09
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	06.12.99	3411494	5743585	7,90	717,00	7,50	1,44	1,45	31,00	9,00	146,00	2,00	4,00	0	7,00	5,00	0,00	0,97
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	07.12.99	3411494	5743585	7,90	683,00	7,20	1,68	3,02	37,00	10,00	128,00	37,00	6,00	0	9,00	6,00	0,00	1,09
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	08.12.99	3411494	5743585	8,00	727,00	7,90	2,75	1,66	29,00	8,00	154,00	3,00	4,00	0	8,00	5,00	0,00	1,10
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	09.12.99	3411494	5743585	8,10	674,00	7,30	1,32	1,53	24,00	7,00	149,00	2,00	4,00	0	6,00	3,00	0,00	1,09
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	10.12.99	3411494	5743585	7,90	730,00	8,00	1,10	1,59	25,00	7,00	160,00	2,00	2,00	0	5,00	5,00	0,00	1,15
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	11.12.99	3411494	5743585	8,00	616,00	6,20	1,09	0,85	30,00	10,00	113,00	3,00	6,00	0	8,00	5,00	0,00	1,07
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	13.12.99	3411494	5743585	7,80	659,00	6,90	1,38	1,10	31,00	9,00	127,00	2,00	6,00	0	7,00	5,00	0,00	0,96
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	14.12.99	3411494	5743585	7,90	694,00	7,60	1,20	1,24	23,00	7,00	150,00	2,00	2,00	0	6,00	4,00	0,00	0,89
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	15.12.99	3411494	5743585	7,80	614,00	6,40	1,06	0,80	27,00	9,00	103,00	2,00	7,00	0	10,00	0,00	0,00	1,14
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	16.12.99	3411494	5743585	7,90	681,00	7,40	1,04	0,86	27,00	8,00	139,00	2,00	3,00	0	6,00	4,00	0,00	1,23
1	Drensteinfurt	Eichenbeck	17.12.99	3411494	5743585	7,60	634,00	6,80	1,02	0,74	36,00	9,00	113,00	2,00	5,00	0	8,00	5,00	0,00	1,26

Anhang

Reihenmessungen Fam. N., Ahlen

Familie	Herkunft	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m-Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
2	Ahlen	Beckumer Str.	03.12.99	3429124	5737885	8,00	1233,00	12,30	1,56	3,16	23,00	6,00	301,00	1,00	13,00	0	40,00	4,00	0,00	0,12
2	Ahlen	Beckumer Str.	04.12.99	3429124	5737885	8,00	1244,00	12,40	1,69	2,41	25,00	6,00	300,00	2,00	10,00	0	29,00	5,00	0,00	0,25
2	Ahlen	Beckumer Str.	05.12.99	3429124	5737885	7,90	1231,00	12,50	2,30	2,08	26,00	6,00	299,00	1,00	11,00	0	32,00	5,00	0,00	0,24
2	Ahlen	Beckumer Str.	06.12.99	3429124	5737885	7,90	1209,00	12,50	1,29	1,78	26,00	6,00	298,00	1,00	14,00	0	31,00	5,00	0,00	0,28
2	Ahlen	Beckumer Str.	07.12.99	3429124	5737885	8,10	1129,00	10,70	1,79	1,64	39,00	6,00	258,00	4,00	9,00	0	27,00	4,00	10,00	0,30
2	Ahlen	Beckumer Str.	08.12.99	3429124	5737885	8,00	1153,00	11,80	1,03	1,66	29,00	7,00	274,00	2,00	14,00	0	30,00	6,00	0,00	0,32
2	Ahlen	Beckumer Str.	10.12.99	3429124	5737885	8,10	1080,00	10,50	0,54	1,38	43,00	6,00	257,00	4,00	9,00	0	19,00	5,00	7,00	0,26
2	Ahlen	Beckumer Str.	11.12.99	3429124	5737885	8,00	782,00	6,40	0,51	0,45	78,00	6,00	109,00	9,00	15,00	0	13,00	3,00	29,00	0,04
2	Ahlen	Beckumer Str.	12.12.99	3429124	5737885	7,80	821,00	6,20	0,35	0,42	85,00	6,00	107,00	9,00	15,00	0	13,00	3,00	33,00	0,08
2	Ahlen	Beckumer Str.	13.12.99	3429124	5737885	8,00	695,00	4,50	1,34	0,22	90,00	6,00	70,00	11,00	16,00	0	10,00	3,00	39,00	0,07
2	Ahlen	Beckumer Str.	14.12.99	3429124	5737885	8,00	966,00	9,70	1,26	0,98	41,00	6,00	215,00	3,00	15,00	0	18,00	4,00	7,00	0,40
2	Ahlen	Beckumer Str.	15.12.99	3429124	5737885	7,90	988,00	10,10	1,26	2,02	49,00	6,00	215,00	4,00	16,00	0	17,00	4,00	7,00	0,44
2	Ahlen	Beckumer Str.	16.12.99	3429124	5737885	7,90	997,00	10,00	1,57	1,95	47,00	6,00	216,00	3,00	16,00	0	19,00	4,00	7,00	0,42
2	Ahlen	Beckumer Str.	17.12.99	3429124	5737885	7,90	1095,00	10,90	0,46	1,27	37,00	6,00	256,00	3,00	15,00	0	28,00	4,00	3,00	0,58
2	Ahlen	Beckumer Str.	25.12.99	3429124	5737885	8,10	832,00	6,20	0,71	0,39	110,00	7,00	94,00	9,00	51,00	0	13,00	2,00	24,00	0,09
2	Ahlen	Beckumer Str.	01.01.00	3429124	5737885	7,80	983,00	8,30	1,14	0,56	93,00	8,00	157,00	6,00	35,00	0	15,00	4,00	11,00	0,03
2	Ahlen	Beckumer Str.	07.01.00	3429124	5737885	7,80	1076,00	10,40	2,41	3,07	33,00	7,00	238,00	4,00	36,00	0	70,00	4,00	6,00	0,22
2	Ahlen	Beckumer Str.	08.01.00	3429124	5737885	7,80	1048,00	10,40	1,56	1,04	49,00	7,00	229,00	3,00	24,00	0	22,00	4,00	4,00	0,05
2	Ahlen	Beckumer Str.	15.01.00	3429124	5737885	7,70	921,00	8,90	1,82	1,59	43,00	7,00	173,00	4,00	43,00	0	41,00	4,00	13,00	0,17
2	Ahlen	Beckumer Str.	16.01.99	3429124	5737885	8,00	1254,00	12,70	1,96	1,69	26,00	6,00	310,00	1,00	10,00	0	28,00	5,00	0,00	0,30
2	Ahlen	Beckumer Str.	21.01.00	3429124	5737885	8,10	1196,00	12,20	1,44	1,67	29,00	6,00	300,00	1,00	15,00	0	49,00	5,00	1,00	0,18
2	Ahlen	Beckumer Str.	22.01.00	3429124	5737885	7,60	933,00	8,40	1,71	1,67	56,00	7,00	158,00	5,00	54,00	0	33,00	3,00	23,00	0,23
2	Ahlen	Beckumer Str.	28.01.00	3429124	5737885	7,60	758,00	5,90	0,84	0,74	97,00	7,00	83,00	9,00	97,00	0	28,00	3,00	47,00	0,06
2	Ahlen	Beckumer Str.	30.01.00	3429124	5737885	7,90	948,00	9,00	2,07	0,83	58,00	6,00	187,00	4,00	30,00	0	21,00	3,00	10,00	0,26

Anhang

Reihenmessungen Fam. S, Drensteinfurt

Familie	Herkunft	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m- Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	03.12.99	3415367	5736515	7,90	838,00	6,60	0,69	0,06	81,00	17,00	53,00	2,00	20,00	0	21,00	14,00	1,00	0,49
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	04.12.99	3415367	5736515	7,80	819,00	6,40	0,62	0,05	81,00	17,00	49,00	2,00	19,00	0	17,00	15,00	1,00	0,46
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	05.12.99	3415367	5736515	7,80	824,00	6,70	0,63	0,04	98,00	19,00	61,00	2,00	20,00	0	17,00	17,00	0,00	0,66
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	06.12.99	3415367	5736515	7,90	800,00	6,40	0,80	0,05	77,00	16,00	53,00	2,00	22,00	0	23,00	13,00	1,00	0,54
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	07.12.99	3415367	5736515	8,30	661,00	4,40	0,59	0,04	59,00	23,00	114,00	3,00	18,00	0	16,00	13,00	0,00	0,77
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	08.12.99	3415367	5736515	8,00	714,00	6,00	0,69	0,05	50,00	18,00	44,00	2,00	16,00	0	14,00	23,00	0,00	0,65
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	09.12.99	3415367	5736515	8,30	698,00	5,20	0,80	0,05	79,00	21,00	66,00	3,00	38,00	0	33,00	16,00	1,00	0,71
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	10.12.99	3415367	5736515	7,90	789,00	6,30	0,68	0,05	82,00	15,00	51,00	2,00	23,00	0	18,00	14,00	1,00	0,42
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	09.12.99	3415367	5736515	8,30	698,00	5,10	0,80	0,05	79,00	21,00	66,00	3,00	38,00	0	33,00	16,00	1,00	0,71
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	10.12.99	3415367	5736515	7,90	789,00	6,30	0,68	0,05	82,00	15,00	51,00	2,00	23,00	0	18,00	14,00	1,00	0,42
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	11.12.99	3415367	5736515	8,00	796,00	6,40	0,62	0,09	82,00	11,00	20,00	1,00	19,00	0	15,00	9,00	0,00	0,74
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	12.12.99	3415367	5736515	7,50	661,00	4,60	0,68	0,00	53,00	12,00	21,00	1,00	19,00	0	17,00	9,00	1,00	0,09
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	13.12.99	3415367	5736515	7,70	795,00	6,10	0,64	0,10	51,00	12,00	22,00	1,00	19,00	0	16,00	8,00	1,00	0,49
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	14.12.99	3415367	5736515	7,70	768,00	6,60	0,64	0,14	46,00	10,00	19,00	1,00	18,00	0	15,00	8,00	0,00	0,68
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	15.12.99	3415367	5736515	7,70	780,00	6,60	0,65	0,00	53,00	12,00	23,00	1,00	22,00	0	20,00	9,00	1,00	0,61
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	16.12.99	3415367	5736515	7,90	806,00	6,80	0,61	0,14	54,00	12,00	22,00	1,00	23,00	0	22,00	10,00	1,00	0,59
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	17.12.99	3415367	5736515	7,80	790,00	6,20	0,60	0,13	48,00	10,00	18,00	1,00	22,00	0	17,00	8,00	1,00	0,99
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	19.12.99	3415367	5736515	7,80	809,00	6,50	0,66	0,13	63,00	13,00	23,00	1,00	23,00	0	20,00	11,00	1,00	0,57
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	24.12.99	3415367	5736515	7,80	823,00	6,40	0,58	0,13	51,00	11,00	19,00	1,00	39,00	0	34,00	9,00	2,00	2,12
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	28.12.99	3415367	5736515	7,70	821,00	6,80	0,56	0,14	41,00	10,00	15,00	1,00	39,00	0	32,00	7,00	3,00	1,64
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	03.01.00	3415367	5736515	7,70	817,00	6,80	0,57	0,14	58,00	12,00	23,00	1,00	39,00	0	32,00	10,00	2,00	0,47
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	10.01.00	3415367	5736515	7,80	815,00	6,90	0,61	0,13	60,00	12,00	23,00	1,00	38,00	0	30,00	10,00	1,00	2,92
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	04.02.00	3415367	5736515	7,60	627,00	6,30	0,37	0,22	79,00	17,00	36,00	2,00	36,00	0	26,00	15,00	2,00	0,21
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	10.02.00	3415367	5736515	7,60	589,00	6,00	0,43	0,20	72,00	17,00	39,00	2,00	37,00	0	29,00	14,00	2,00	0,22
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	16.02.00	3415367	5736515	7,80	611,00	6,00	0,45	0,18	70,00	16,00	35,00	2,00	35,00	0	25,00	14,00	2,00	0,25
4	Drensteinfurt	Herberner Str .	24.02.00	3415367	5736515	7,70	554,00	6,50	0,43	0,22	76,00	16,00	36,00	2,00	40,00	0	27,00	15,00	2,00	0,36

Anhang

Reihenmessungen Fam. St., Rinkerode

Familie	Herkunft	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m- Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
5	Drensteinfurt	Hemmer	03.12.99	3407809	5747476	8,30	1531,00	15,10	8,00	1,26	8,00	3,00	363,00	1,00	1,00	0	19,00	3,00	0,00	1,96
5	Drensteinfurt	Hemmer	04.12.99	3407809	5747476	8,30	1572,00	16,10	7,50	1,42	8,00	3,00	237,00	1,00	2,00	0	23,00	3,00	0,00	1,22
5	Drensteinfurt	Hemmer	05.12.99	3407809	5747476	8,30	1564,00	16,10	8,00	1,56	7,00	3,00	320,00	1,00	2,00	0	28,00	3,00	0,00	1,09
5	Drensteinfurt	Hemmer	06.12.99	3407809	5747476	8,30	1576,00	15,70	7,50	1,65	7,00	4,00	376,00	2,00	2,00	0	31,00	3,00	0,00	1,25
5	Drensteinfurt	Hemmer	07.12.99	3407809	5747476	8,30	1627,00	16,20	7,50	1,47	6,00	4,00	398,00	2,00	1,00	0	23,00	3,00	0,00	1,31
5	Drensteinfurt	Hemmer	08.12.99	3407809	5747476	8,30	1602,00	16,20	7,00	1,53	6,00	2,00	288,00	1,00	2,00	0	27,00	2,00	0,00	1,41
5	Drensteinfurt	Hemmer	09.12.99	3407809	5747476	8,30	1534,00	16,40	6,00	1,30	5,00	3,00	296,00	1,00	2,00	0	21,00	2,00	0,00	1,27
5	Drensteinfurt	Hemmer	10.12.99	3407809	5747476	8,30	1571,00	16,00	7,50	1,45	9,00	4,00	375,00	1,00	2,00	0	25,00	3,00	0,00	1,27
5	Drensteinfurt	Hemmer	11.12.99	3407809	5747476	8,30	1543,00	15,30	7,00	1,88	7,00	3,00	362,00	1,00	2,00	0	34,00	3,00	0,00	1,27
5	Drensteinfurt	Hemmer	12.12.99	3407809	5747476	8,20	1609,00	16,20	7,55	1,56	5,00	2,00	252,00	1,00	2,00	0	34,00	2,00	0,00	1,31
5	Drensteinfurt	Hemmer	13.12.99	3407809	5747476	8,70	1593,00	15,40	6,95	2,20	9,00	3,00	372,00	1,00	1,00	0	17,00	3,00	0,00	1,29
5	Drensteinfurt	Hemmer	14.12.99	3407809	5747476	8,40	1607,00	16,00	7,50	1,87	8,00	2,00	381,00	2,00	2,00	0	34,00	0,00	0,00	1,42
5	Drensteinfurt	Hemmer	15.12.99	3407809	5747476	8,20	1573,00	15,50	7,00	1,56	7,00	3,00	330,00	1,00	1,00	0	25,00	3,00	0,00	1,39
5	Drensteinfurt	Hemmer	16.12.99	3407809	5747476	8,30	1608,00	15,70	7,00	1,49	6,00	3,00	337,00	1,00	2,00	0	25,00	3,00	0,00	1,26
5	Drensteinfurt	Hemmer	17.12.99	3407809	5747476	8,30	1588,00	15,80	7,00	1,23	6,00	4,00	333,00	1,00	2,00	0	23,00	3,00	0,00	1,58
5	Drensteinfurt	Hemmer	22.12.99	3407809	5747476	8,40	1662,00	16,50	7,00	1,54	4,00	3,00	334,00	1,00	2,00	0	28,00	3,00	0,00	1,14
5	Drensteinfurt	Hemmer	29.12.99	3407809	5747476	8,20	1612,00	16,10	7,50	0,97	9,00	4,00	339,00	1,00	1,00	0	19,00	3,00	1,00	0,08
5	Drensteinfurt	Hemmer	05.01.00	3407809	5747476	8,20	1618,00	16,00	7,00	1,25	5,00	3,00	344,00	1,00	2,00	0	27,00	3,00	0,00	0,04
5	Drensteinfurt	Hemmer	14.01.00	3407809	5747476	8,20	1579,00	15,10	7,00	1,99	5,00	3,00	340,00	1,00	8,00	0	47,00	3,00	0,00	0,06
5	Drensteinfurt	Hemmer	19.01.00	3407809	5747476	8,30	1663,00	17,20	7,50	1,42	5,00	4,00	367,00	1,00	1,00	0	26,00	3,00	0,00	1,20
5	Drensteinfurt	Hemmer	26.01.00	3407809	5747476	8,20	1619,00	15,90	7,00	0,91	5,00	3,00	347,00	1,00	1,00	0	20,00	3,00	0,00	0,95
5	Drensteinfurt	Hemmer	04.02.00	3407809	5747476	8,40	1201,00	15,00	6,40	2,95	5,00	3,00	369,00	2,00	2,00	0	69,00	2,00	0,00	2,51
5	Drensteinfurt	Hemmer	14.02.00	3407809	5747476	8,30	1329,00	14,80	6,52	2,85	6,00	3,00	359,00	2,00	5,00	0	74,00	2,00	2,00	0,05
5	Drensteinfurt	Hemmer	21.02.00	3407809	5747476	8,30	1338,00	15,20	6,33	2,83	5,00	3,00	367,00	1,00	2,00	0	66,00	2,00	0,00	0,94
5	Drensteinfurt	Hemmer	28.02.00	3407809	5747476	8,40	1224,00	14,90	6,38	2,63	6,00	3,00	360,00	1,00	3,00	0	61,00	2,00	0,00	2,38

Anhang

Reihenmessungen Fam. A, Everswinkel

Nr	Herkunft	Straße	Datum	Rechtswert	Hochwert	pH	µS	m- Wert	Borate	Fluoride	Ca	Mg	Na	K	SO4	Li	Cl	Sr	NO3	NH4
6	Everswinkel	Erter	03.12.99	3420701	5756921	8,30	2879,00	17,20	4,30	4,80	5,00	3,00	731,00	2,00	2,00	0	612,00	1,00	0,00	0,75
6	Everswinkel	Erter	04.12.99	3420701	5756921	8,30	2980,00	17,48	4,50	4,10	5,00	4,00	733,00	5,00	1,00	0	190,00	3,00	0,00	0,84
6	Everswinkel	Erter	05.12.99	3420701	5756921	8,30	2912,00	17,27	4,30	4,20	4,00	3,00	706,00	3,00	1,00	0	225,00	2,00	0,00	0,91
6	Everswinkel	Erter	06.12.99	3420701	5756921	8,30	3140,00	18,00	4,40	4,10	5,00	3,00	541,00	1,00	2,00	0	202,00	2,00	1,00	0,82
6	Everswinkel	Erter	07.12.99	3420701	5756921	8,30	3220,00	17,70	4,40	4,10	5,00	3,00	625,00	1,00	1,00	0	176,00	2,00	0,00	0,91
6	Everswinkel	Erter	08.12.99	3420701	5756921	8,30	3580,00	17,70	4,40	4,10	6,00	3,00	597,00	1,00	1,00	0	248,00	2,00	1,00	0,84
6	Everswinkel	Erter	09.12.99	3420701	5756921	8,30	3570,00	17,90	4,40	4,10	7,00	3,00	662,00	1,00	1,00	0	130,00	2,00	0,00	0,75
6	Everswinkel	Erter	10.12.99	3420701	5756921	8,40	3380,00	17,10	4,30	4,10	6,00	2,00	680,00	3,00	1,00	0	239,00	2,00	0,00	0,93
6	Everswinkel	Erter	11.12.99	3420701	5756921	8,40	3300,00	17,00	4,30	4,10	6,00	2,00	663,00	2,00	1,00	0	234,00	2,00	0,00	0,84
6	Everswinkel	Erter	12.12.99	3420701	5756921	8,30	3590,00	17,50	4,50	4,10	8,00	3,00	738,00	3,00	1,00	0	164,00	2,00	0,00	0,89
6	Everswinkel	Erter	13.12.99	3420701	5756921	8,30	3440,00	17,20	4,30	4,10	4,00	3,00	594,00	1,00	1,00	0	217,00	2,00	0,00	0,95
6	Everswinkel	Erter	14.12.99	3420701	5756921	8,30	3370,00	17,60	4,40	4,10	4,00	3,00	600,00	1,00	1,00	0	165,00	2,00	0,00	0,96
6	Everswinkel	Erter	15.12.99	3420701	5756921	8,40	3320,00	17,50	4,30	4,10	4,00	3,00	582,00	1,00	2,00	0	312,00	3,00	0,00	1,12
6	Everswinkel	Erter	16.12.99	3420701	5756921	8,30	3290,00	17,30	4,30	4,10	4,00	3,00	598,00	1,00	1,00	0	186,00	3,00	0,00	0,88
6	Everswinkel	Erter	17.12.99	3420701	5756921	8,40	3060,00	16,60	4,10	4,10	4,00	3,00	575,00	1,00	1,00	0	277,00	2,00	0,00	1,20
6	Everswinkel	Erter	19.12.99	3420701	5756921	8,30	3220,00	17,00	4,20	4,10	5,00	3,00	576,00	1,00	1,00	0	216,00	3,00	0,00	0,86
6	Everswinkel	Erter	20.12.99	3420701	5756921	8,30	2899,00	16,50	4,10	4,10	4,00	3,00	537,00	1,00	1,00	0	232,00	2,00	0,00	0,91
6	Everswinkel	Erter	26.12.99	3420701	5756921	8,30	3240,00	17,50	4,30	4,10	4,00	3,00	606,00	1,00	1,00	0	226,00	2,00	0,00	0,90
6	Everswinkel	Erter	21.01.00	3420701	5756921	8,30	3170,00	17,40	4,20	4,10	4,00	3,00	608,00	1,00	2,00	0	314,00	3,00	0,00	0,80
6	Everswinkel	Erter	02.03.00	3420701	5756921	8,40	2569,00	16,70	2,87	4,42	6,00	3,00	554,00	3,00	3,00	0	486,00	2,00	1,00	0,84
6	Everswinkel	Erter	09.03.00	3420701	5756921	8,50	1563,00	15,70	3,59	5,87	6,00	2,00	677,00	2,00	0,00	0	558,00	0,00	0,00	0,87
6	Everswinkel	Erter	14.03.00	3420701	5756921	8,30	2512,00	16,70	2,69	4,18	6,00	3,00	641,00	2,00	1,00	0	514,00	2,00	0,00	0,94

Anhang