

Multikomponenten-Screening von Mikroverunreinigungen in Grundwasserproben der Deponie „Hirschackergrube“ vor und nach der Aktivkohlefiltration



Abschlussbericht

für die

Gemeinde Grenzach-Wyhlen

Philipp Longrée, Martin Loos und Heinz Singer; Eawag

Dübendorf, Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Ausgangslage	5
3	Zielsetzung	5
4	Probenahme und Analytik	6
4.1	Probenahme	6
4.2	Beschreibung der Analysenmethode	6
4.2.1	Probenaufbereitung	6
4.2.2	Chromatographie	7
4.2.3	Massenspektrometrie	8
4.3	Datenanalyse für die bekannten Zielsubstanzen	8
4.4	Datenanalyse für die unbekannt Substanzen.....	9
5	Resultate und Diskussion	13
5.1	Quantifizierung der Zielsubstanzen	13
5.1.1	Darlegung der Befunde	13
5.1.2	Einordnung der Befunde	17
5.2	Inventarisierung der unbekannt Substanzen.....	18
5.2.1	Datenaufbereitung	18
5.2.2	Unbekannte Substanzen	20
Anzahl		20
Intensitätsverteilung		21
Konzentrationsabschätzung.....		23
Charakterisierung nach Retentionszeit, Masse und Summenformel.....		23
6	Literatur.....	27
7	Anhang	28

1 Zusammenfassung

Das gemischte Grundwasser aus den fünf Sanierungsbrunnen der Deponie Hirschackergrube wurde vor und nach dem installierten Aktivkohlefilter (AK-Filter) auf organische Substanzen untersucht. Zum Einsatz kam hierfür die Flüssigchromatographie gekoppelt an die hoch auflösende Massenspektrometrie nach Aufkonzentrierung der Proben mittels Festphasenanreicherung [1,2]. Es wurde eine Dreifachbestimmung der am 29.10.2012 vor und nach dem Aktivkohlefilter entnommenen Proben durchgeführt. Die Proben wurden in einem ersten Schritt auf 430 gewässerrelevante organische Stoffe wie Pflanzenschutzmittel, Biozide, Pharmazeutika, per- und polyfluorierte Verbindungen, Haushalt- und Industriechemikalien sowie deren wichtigsten Metabolite hin untersucht. Im Grundwasser vor dem Aktivkohlefilter konnten insgesamt 46 Substanzen eindeutig identifiziert und durch den Einsatz von 163 isotopenmarkierten internen Standards exakt quantifiziert werden. Es wurden 13 Pflanzenschutzmittel, 15 Pflanzenschutzmittel-Metabolite, 6 Pharmazeutika, 2 Lebensmittelzusatzstoffe, 1 Industriechemikalie und 1 Korrosionsschutzmittel sowie 8 per- und polyfluorierte Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 290 ng/L nachgewiesen. Sowohl das detektierte Substanzspektrum als auch das Konzentrationsniveau der Befunde sind vergleichbar mit untersuchten Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg [3] und in der Schweiz [4]. Lediglich die Industriechemikalie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS) und das Pharmazeutikum Crotetamid stellen für Grundwasser eher unübliche Substanzbefunde dar. Nach der Aufbereitung des Grundwassers über den AK-Filter konnten ausser geringsten Spuren von vier perfluorierten Verbindungen keine der 430 untersuchten Stoffe nachgewiesen werden. Für 96% der analysierten Stoffe konnten dabei Bestimmungsgrenzen von <50 ng/L erreicht werden.

Um ein möglichst vollständiges Substanzinventar für die analysierten Grundwasserproben aufstellen zu können, wurde der vorhandene Datensatz auch auf unbekannte Substanzen hin durchsucht. Als unbekannt gelten die Substanzen, die in der Probe zwar vorhanden sind, aber nicht in dem Untersuchungsumfang von 430 Stoffen enthalten sind. Für diesen Zweck wurden aus den exakten und hoch aufgelösten Massensignalen des Massenspektrometers alle Substanzpeaks herausgefiltert. Die detektierten Substanzsignale wurden einem mehrstufigen Datenaufbereitungs-Verfahren unterzogen, um die Anzahl an unbekanntem Substanzen zu ermitteln, die den Proben vor und nach dem AK-Filter zuzuordnen sind. Insgesamt wurden 2492 Substanzen vor und 932 Substanzen nach dem AK-Filter detektiert. Der Median-Wert der Substanzintensitäten wurde durch den Aktivkohlefilter um 40 bis 50% verringert. Etwa 40 bis 50% aller unbekanntem Substanzpeaks wiesen Retentionszeiten kleiner als 1.5 Minuten

und stark negative Massendefekte auf. Damit muss davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um anorganische Salzcluster oder sehr kleine Moleküle mit einer für organische Substanzen unüblichen Elementzusammensetzung handelt.

Von den 2492 vor dem AK-Filter nachweisbaren Substanzen wurden 1879 vom AK-Filter vollständig herausgefiltert, während 613 Substanzen den AK-Filter passieren konnten. 75% der im unbehandelten Grundwasser detektierten Substanzen wurden damit durch den Aktivkohlefilter eliminiert. 320 Substanzen wurden ausschliesslich nach dem Aktivkohlefilter detektiert. Diese Substanzen wurden vermutlich durch biologische Umsetzungsprozesse im Aktivkohlefilter gebildet. Durch die Aktivkohlefilter-Behandlung wurde sowohl die Anzahl als auch die Intensität der im Grundwasser vorhandenen Substanzen stark reduziert.

Da für die unbekanntes Substanzen keine Referenzstandards vorliegen, ist eine aussagekräftige Konzentrationsabschätzung schwierig. Ein Vergleich der Signalintensitäten der unbekanntes Substanzen mit den Signalintensitäten eines Referenzstandards lässt jedoch eine grobe Einschätzung zu. So lagen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter 99% der unbekanntes Substanzkomponenten in ihren Intensitäten unter dem Median der Zielsubstanzen und somit mehrheitlich unter 200 ng/L. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Signalintensitäten der im Referenzstandard enthaltenen Zielsubstanzen trotz gleicher Konzentration um mehrere Grössenordnungen schwanken. Damit können die Konzentrationen der unbekanntes Substanzen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter theoretisch im ng/L- bis µg/L-Bereich liegen.

Für die 15 intensivsten Substanzen nach dem AK-Filter wurden die wahrscheinlichsten Summenformeln aufgrund der exakten Masse und des Isotopenmusters berechnet. Die Summenformeln zeigten vor allem Substanzen mit den Elementen C, H, N, O und S an. Chlor- oder bromhaltige polare, nicht flüchtige Substanzen wurden mit der verwendeten LC-MS Methode kaum festgestellt. Eine abschliessende Aussage, inwieweit die Summe aller detektierten, unbekanntes Substanzen nach dem AK-Filter natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sind, lässt sich mit den hier getätigten Untersuchungen nicht tätigen.

Es lässt sich abschliessend festhalten, dass der AK-Filter signifikant die Anzahl und Intensität der im Grundwasser vorhandenen, organischen Substanzen reduziert hat.

2 Ausgangslage

Das aus dem Bereich der ausgehobenen Hot-Spots und dem direkten Abstrom geförderte Grundwasser der sanierten Deponie „Hirschackergrube“ wird vor der Versickerung über eine Aktivkohleanlage gereinigt. Die Belastung des Grundwassers vor und nach der Aktivkohleaufreinigung wurde durch umfangreiche GC/MS-Analysen untersucht. Polare, nicht-flüchtige Substanzen werden jedoch mit dieser Untersuchungstechnik meist nur unzureichend erfasst. Die Eawag verfügt über neueste analytische Möglichkeiten, welche in dieser Studie eingesetzt wurden, um die Reinigungsleistung der installierten Aktivkohlefiltration hinsichtlich der Belastung im Zu- und Ablauf mit polaren organischen Mikroverunreinigungen umfänglich beurteilen zu können.

3 Zielsetzung

Ziel dieses Projektes war es die Reinigungsleistung der installierten Aktivkohleeinheiten für polare organische Substanzen zu untersuchen, indem der Zu- und Ablauf des Aktivkohlefilters mittels Flüssigchromatographie gekoppelt an die hoch auflösende Massenspektrometrie analysiert wurde. Um eine möglichst umfassendes Substanzinventar für das Grundwasser vor und nach der Behandlungsanlage erstellen zu können, wurde ein zweistufiges Vorgehen gewählt.

In einem ersten Schritt wurden 430 gewässerrelevante Mikroverunreinigungen analysiert und quantifiziert. Die Substanzauswahl orientierte sich an Verbrauchszahlen und Ergebnissen aktueller Untersuchungsprogramme. Die bekannten, gewässerrelevanten organischen Substanzen repräsentieren wichtige punktuelle und diffuse Eintragsquellen.

In einem zweiten Schritt wurden alle weiteren Massenpeaks aus den Messdaten extrahiert. Diese Massenpeaks, welche von bisher unbekanntem Probenkomponenten stammen, wurden mittels einer an der Eawag entwickelten Software-Routine aufbereitet und entsprechend ihrer Signalstärke priorisiert. Für die 15 intensivsten Probenkomponenten, die entweder in der Aktivkohle nicht vollständig entfernt oder in der Anlage gebildet wurden, wurden weitere Identifizierungsmerkmale wie die Summenformel generiert.

Glasfaserfilter (GF/F; ca. 0.7 µm Porengrösse, Whatman) filtriert. Bei allen Proben war es zu Kalzit-Ausfällungen gekommen. Die beiden filtrierten Mischproben wurden jeweils auf fünf 1L Proben aufgeteilt. Zur Kompensation von Substanzverlusten und Störungen bei der LC-MS-Messung wurden anschliessend 163 isotoopenmarkierte Substanzen in einer Konzentration von 200 ng/l zu jeder Probe hinzugefügt. Zur Bestimmung der Analyt-Wiederfindungen wurden jeweils zwei der fünf Teilproben (vor und nach Aktivkohlefilter) mit einer Konzentration von 10 ng/L bzw. 200 ng/L der Analyt-Mixlösung aufgestockt. Zusätzlich wurde die Feldblindprobe als auch 3 Laborblindproben filtriert, mit den 163 isotoopenmarkierten Substanzen (200ng/L) versehen und analog zu den Proben aufgearbeitet und analysiert. Für die Herstellung der Blindproben wurde Reinstwasser (Nanopur) verwendet.

Für die Festphasenextraktion (SPE) wurden ‚layered mix-bed‘ Kartuschen verwendet, bei denen als Adsorbermaterial 200 mg Oasis HLB, 350 mg eines Gemisches (1:1:1,5) aus Strata-X-AW (schwacher Anionenaustauscher), Strata-X-CW (schwacher Kationenaustauscher) und Isolute ENV+ sowie 200 mg Supelco ENVI-Carb zum Einsatz kamen. Die Wasserproben wurden mittels einer Vakuum-Extraktionsbox bei Unterdruck mit einer Fliessgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min über die SPE-Kartuschen gesaugt. Die auf dem Adsorbermaterial angereicherten Analyten wurden gegen die Laderichtung mit 6 ml eines basischen und 3 ml eines sauren Gemisches aus Ethylacetat/Methanol (50:50, V:V) gefolgt von 1 ml reinem Methanol von den getrockneten Kartuschen eluiert. Das Eluat wurde durch Einblasen eines leichten Stickstoffstroms bis auf 100 µl eingeengt. Nach der Zugabe von 100 µl Reinstwasser (HPLC-Reinheit) wurde das Extrakt durch einen 0.45 µm Spritzenfilter (regenerierte Cellulose) direkt in ein 2 ml Vial filtriert und mit Reinstwasser auf 1 ml Endvolumen exakt aufgefüllt. Die Extrakte wurden, bis zur Messung am Folgetag, gekühlt bei 4°C gelagert.

4.2.2 Chromatographie

Zur chromatographischen Trennung wurden 20 µl des Extrakts auf eine HPLC-Säule, Waters XBridge C-18 (2.1x50 mm, 3.5 µm) mit einer Vorsäule (2.1x10 mm) des gleichen Materials injiziert. Das Laufmittel bestand aus Wasser (Eluent A) und Methanol (Eluent B), jeweils in HPLC-Reinheit. Beide Eluenten wurden mit 0.1 Vol% konzentrierter Ameisensäure versetzt. Der LC-Gradient für die Trennung war wie folgt: von 0 bis 4 min wurde der Anteil des Eluenten B von 10 % auf 50 % und anschliessend von 4 bis 17 min von 50 % auf 95 % linear erhöht und auf diesem Niveau für weitere 6 min belassen. Vor der nächsten Injektion wurde die Säule bei den Anfangsbedingungen mit 90 % A und 10 % re-equilibriert. Die Flussrate betrug 0.2 mL/min bei einer Säulentemperatur von 30 °C.

4.2.3 Massenspektrometrie

Die Ionisierung der Substanzen erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) bei einer Spray-Spannung von 4 kV bzw. -3.5 kV, einer Transferkapillar-Temperatur von 300°C und Stickstoff als Zerstäubergas. Für die Detektion der Substanzen wurde ein hochauflösendes Massenspektrometer (QExactive) von Thermo Fisher Scientific Corporation verwendet. Für das Screening der ausgewählten Zielsubstanzen und der unbekanntem Verbindungen wurden mit dem Orbitrap Massenspektrometer Full-Scan-Spektren von 100-1000 m/z mit einer Massenauflösung von 140`000 (bei 200 m/z) im negativen und positiven Ionisierungsmodus aufgezeichnet. Zusätzlich wurden für alle Zielsubstanzen informationsabhängige hoch aufgelöste MS/MS-Orbitrapspektren mit einer Massenauflösung von 17`500 (bei 200 m/z) generiert.

4.3 Datenanalyse für die bekannten Zielsubstanzen

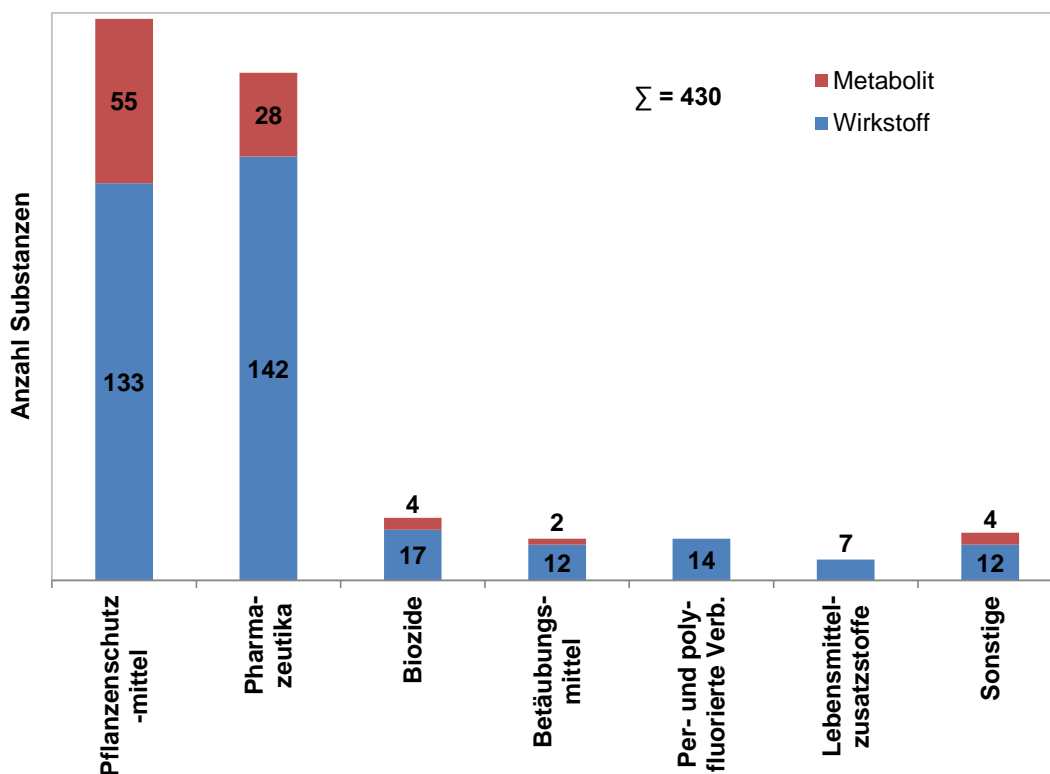


Abbildung 2 Verteilung der 430 im Screening analysierten Substanzen auf die Substanzgruppen (Sonstige = Industriechemikalien, Korrosionsschutzmittel, Körperpflegemittel und Tracer)

Zur quantitativen Auswertung wurden mit einem Massenfilter von 5 ppm die Chromatogramme der Zielanalyten aus den HR-MS-Orbitrapspektren extrahiert. Zur Substanzidentifikation wurden die Retentionszeiten der resultierenden Peaks mit denen der

Standards verglichen und das gemessene mit dem theoretischen Isotopenmuster abgeglichen. Für eine zweifelsfreie Bestätigung der positiven Substanzbefunde wurde die Übereinstimmung der MS/MS-Spektren zwischen Probe und Standard kontrolliert. Die Quantifizierung erfolgte über die Methode des internen Standards. Entsprechend der EU Kommissions-Richtlinie 2002/657/EG werden mit diesem Verfahren mindestens 5.5 Identifikationspunkte (IP) und damit ein eindeutiger Nachweis erreicht.

Mit der beschriebenen Methode wurden 430 Wirkstoffe und Metabolite aus den in Abbildung 2 aufgeführten Substanzgruppen analysiert, wobei in den Grundwasserproben 76 % der Analyten eine Bestimmungsgrenze unter 10 ng/L aufwiesen. In dieser Messung wurden für alle Substanzen Bestimmungsgrenzen von 0.1 ng/L bis 200 ng/L erreicht (vgl. Abbildung 3).

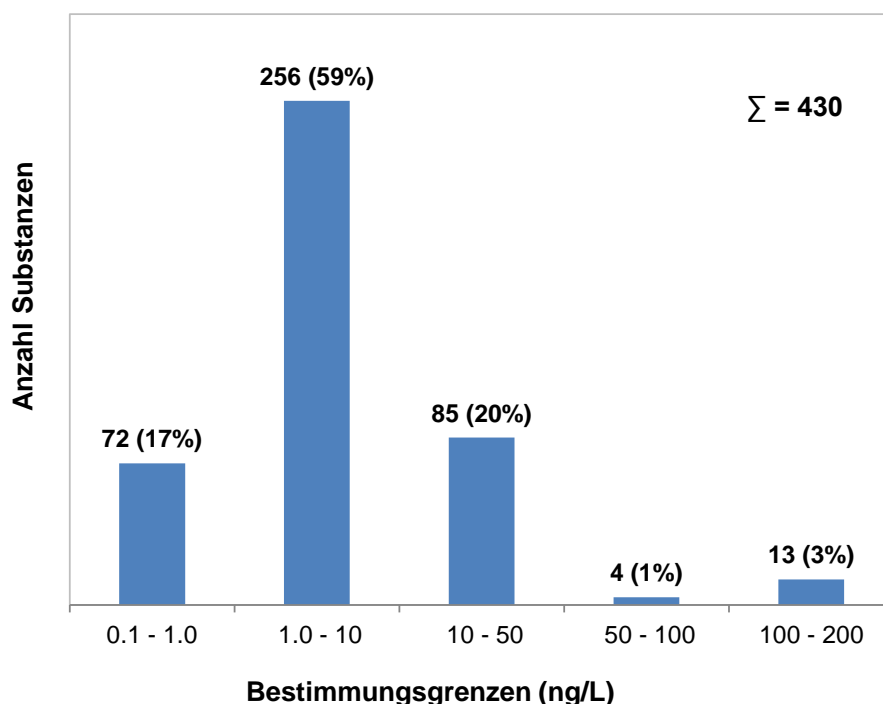


Abbildung 3 Verteilung der Bestimmungsgrenzen für die 430 analysierten Zielsubstanzen.

4.4 Datenanalyse für die unbekannt Substanzen

Für den Nachweis von relevanten, unbekannt Substanzkomponenten wurde eine schrittweise Datenaufbereitung der LC-HRMS Messergebnisse vollzogen. Als relevant wurden hierbei diejenigen Substanzkomponenten eingestuft, die (1) nach dem AK-Filter nachweisbar waren, (2) über Mehrfachmessungen hinweg reproduzierbar waren, (3) nicht fälschlicherweise aus der Probenaufbereitung stammten und (4) nicht bereits im Analyseteil für die bekannten Zielsubstanzen abgehandelt wurden. Neben diesem qualitativen Nachweis wurde die Veränderung der Signalintensitäten aller Substanzkomponenten im Grundwasser

durch die Aktivkohleeinheit quantifiziert. Die zugrundeliegenden Datenbearbeitungsschritte sind in Abbildung 4 aufgelistet. Die Datenaufbereitung bezieht sich auf Mehrfachmessungen der Proben (3 Proben vor dem AK-Filter, 3 Proben nach dem AK-Filter) und 4 Blindmessungen (1 Feld- und 4 Laborblindproben). Sämtliche Proben wurden zudem im positiven und negativen Ionisierungsmodus gemessen. Der erste Bearbeitungsschritt wurde mit dem ‚*Formulator Peak Detektion Tool*‘ von Thermo Scientific durchgeführt; alle weiteren Schritte wurden mit abteilungseigener Software abgearbeitet.

Bearbeitungsschritt (1): Peakdetektion. Eine Substanz hinterlässt in den LC-HRMS Messungen Substanzsignale (Peaks), welche durch die Retentionszeit (RT), die exakte Masse (Masse/Ladung) und die Signalintensität (I) eindeutig charakterisiert werden können. Zur Peakdetektion wurden Chromatogramme (Messsignalspuren über die Zeit) mit einer Massenbreite von 5ppm aus den Messdaten extrahiert und durch die Analyse des Signalintensitätsverlaufs einer Peakdetektion unterworfen. Für jede Probe wurden die detektierten Peaks separat für den positiven und negativen Ionisierungsmodus erfasst. Auch die nachfolgenden Bearbeitungsschritte wurden jeweils getrennt für beide Ionisierungsmodi durchgeführt.

Bearbeitungsschritt (2): Massenrekalibration. In einem zweiten Bearbeitungsschritt wurde die Massengenauigkeit der detektierten Peaks durch eine externe Massenkalkulation zusätzlich erhöht. Hierzu wurde eine Massenkalkulationsfunktion erstellt, indem für die hinzugefügten internen Standards die gemessenen den theoretisch berechneten Massen gegenübergestellt wurden. Mit dieser Kalkulationsfunktion wurden etwaige systematische Massendifferenzen der in den Proben detektierten Peaks korrigiert. Die Massengenauigkeit konnte somit nachträglich auf < 2 ppm reduziert werden.

Bearbeitungsschritt (3): Schnittmengenbildung für die Probenpeaks. Die aus LC-HRMS Messungen generierten Peaklisten enthalten grundsätzlich eine grosse Anzahl an probenunspezifischen Peaks, welche durch zufälliges chemisches oder elektronisches Rauschen bei der Analyse verursacht werden. Zur Elimination dieser unspezifischen Signale wurde der Umstand genutzt, dass diese Peaks über Mehrfachmessung nicht reproduzierbar auftreten. Aus diesem Grund wurde jede Probe dreifach analysiert und die Schnittmenge aus den betreffenden Peaklisten gebildet. Bei dieser Schnittmengenbildung wurden nur diejenigen Peaks beibehalten, die innerhalb kleiner Massen- und Retentionszeitenfenster (Δ Masse = 3 ppm, Δ RT = 0.5 Minuten) übereinstimmten und in allen drei Mehrfachmessungen reproduzierbar auftraten. Alle anderen Probenpeaks wurden verworfen.

Bearbeitungsschritt (4): Kategorisierung der Probenpeaks. Um die Intensitätsänderung der Peaks über den Aktivkohlefilter erfassen zu können, wurden die Peaks einem weiteren Bearbeitungsschritt unterworfen. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Vereinigungsmenge aller bisher erarbeiteten Probenpeaks gebildet und anschliessend diejenigen Peaks zu einer Gruppe (Feature) zusammengefasst, die sowohl vor als auch nach dem AK-Filter nachweisbar waren. Dieser Bearbeitungsschritt gliederte damit die Listeneinträge in solche Peaks, die (a) nur vor dem AK-Filter, (b) nur nach dem AK-Filter oder (c) sowohl vor als auch nach dem AK-Filter nachweisbar waren. Für letztere Kategorie konnte die Intensitätsabschwächung durch den AK-Filter ermittelt werden.

Bearbeitungsschritt (5): Abzug der Blindpeaks von den Probenpeaks. In einem weiteren Schritt wurden all diejenigen Peaks aus der Menge der Probenpeaks entfernt, die innerhalb kleiner Massen- und Retentionszeitenfenster auch in der Vereinigungsmenge der Blindpeaks vorhanden waren. Die Blindpeaks stammen üblicherweise aus der Probenaufbereitung und Messung und besitzen keinerlei Bezug zur Probe. Da in diesem Bearbeitungsschritt die Vereinigungsmenge der Blindpeaks von der Schnittmenge der Probenpeaks (siehe Bearbeitungsschritt 3) abgezogen wurde, wurde eine restriktive Minimierung von falsch positiven Peaks in der resultierenden Peakliste erreicht. Ein Probenpeak, der einen entsprechenden Peak in der Blindprobe besass, wurde nur dann entfernt, wenn der Probenpeak im Mittel nicht wenigstens 10-mal intensiver war als der zugehörige Blindpeak. Folglich ordnet dieser Bearbeitungsschritt den Kategorien (a) bis (c) nur diejenigen Probenpeaks zu, die in allen Mehrfachmessungen für wenigstens einen Ionisierungsmodus reproduzierbar vorlagen und definitiv nicht aus der Probenaufbereitung oder –messung resultierten.

Bearbeitungsschritt (6): Abzug bekannter Substanzkomponenten. In diesem Schritt wurden Peaks entfernt, die entweder aus den zugespikten internen Standards oder aus den bereits identifizierten Zielsubstanzen (siehe Kapitel) stammen.

Bearbeitungsschritt (7): Manuelle Validierung für Blindabzug. Zur Vermeidung von falsch positiven Befunden wurde der im Bearbeitungsschritt 5 durchgeführte, automatische Blindabzug nochmals für die Peakkategorien (b) und (c) manuell kontrolliert. Hierzu wurden für alle relevanten Peaks die zugrundeliegenden Chromatogramme aller Proben- und Blind-Mehrfachmessungen miteinander verglichen. Probenpeaks, bei denen die Intensität nach dem AK-Filter nicht mindestens 10-mal höher als der Blindwert war, wurden verworfen. Da diese manuelle Validierung sehr zeitaufwendig ist, wurde sie für die weniger kritischen Substanzkomponenten der Kategorie (a) nicht durchgeführt.

Bearbeitungsschritt (8): Komponentenbildung für unbekannte Substanzen. Eine Substanz generiert aufgrund ihres Isotopenmusters und ihrer Neigung zur Adduktbildung mehrere Peaks bei der LC-HRMS Messung. Ein Vergleich von Anzahl und Intensitätsverteilung der einzelnen Peaks würde daher die zugrundeliegende Menge an unbekanntem Substanzen überschätzen. Für die Kategorien (a) bis (c) wurden daher alle zu einer Substanz gehörigen Peaks einer Substanzkomponente zugeordnet. Diese Komponentenbildung erfolgte durch das kombinatorische Abtesten von möglichen Isotopen- und Adduktständen zwischen den vorhandenen Probenpeaks. Die Intensität einer Substanzkomponente wurde durch den intensivsten Peak in einer solchen Gruppe beschrieben.

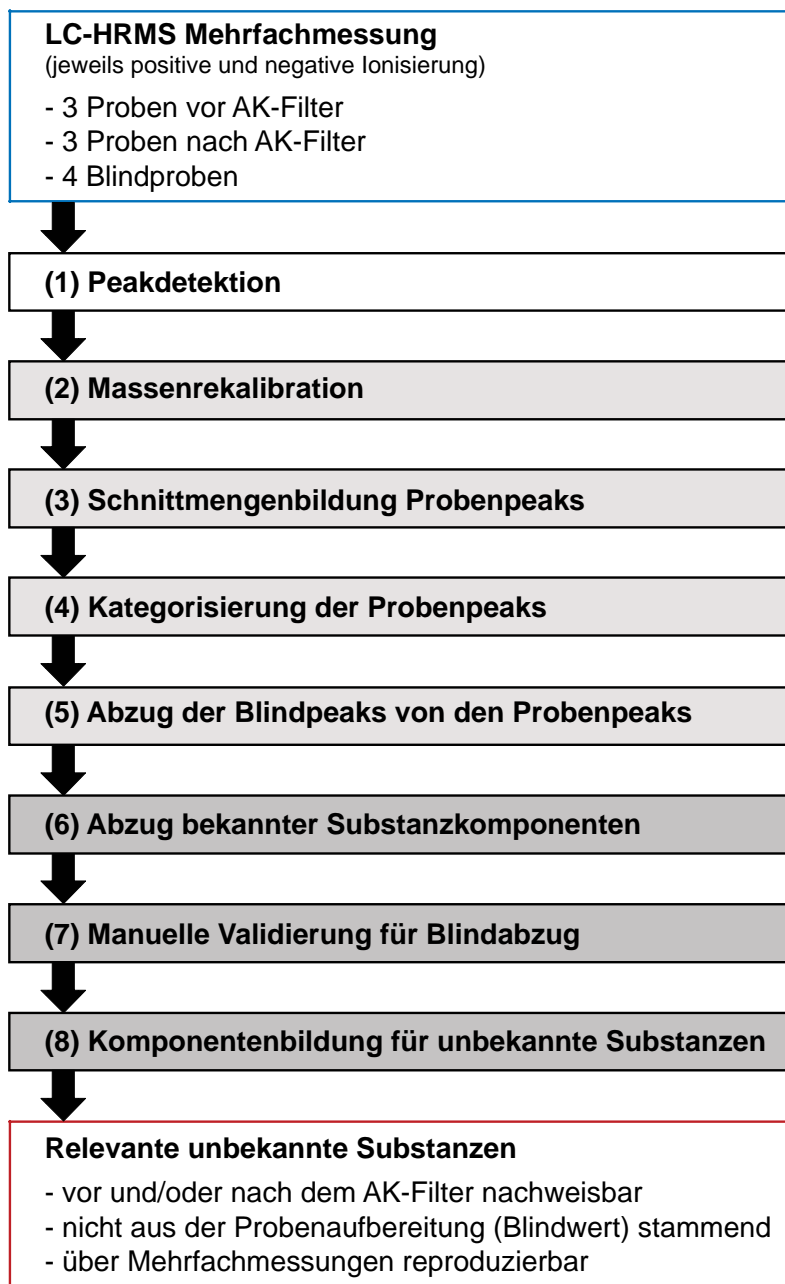


Abbildung 4 Ablauf der Datenanalyse für noch nicht identifizierte, unbekannte Substanzen

5 Resultate und Diskussion

5.1 Quantifizierung der Zielsubstanzen

5.1.1 Darlegung der Befunde

Das Grundwasser wurde vor und nach dem Aktivkohlfiter jeweils drei Mal analysiert. Die Messergebnisse der Dreifachbestimmung wurden für die Auswertungen gemittelt. In der Abbildung 5 sind die Anzahl der Befunde für das Grundwasser geordnet nach Substanzgruppen aufgelistet. Insgesamt wurden 46 unterschiedliche Substanzen, darunter 8 per- und polyfluorierte Verbindungen, 13 Pflanzenschutzmittel (PSM) (davon 1 Biozid), 15 PSM-Metabolite, 6 Pharmazeutika (davon 1 Metabolit), 2 Lebensmittelzusatzstoffe, 1 Korrosionsschutzmittel und 1 Industriechemikalie über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. In den zwei untersuchten Proben wurden insgesamt 50 Substanznachweise getätigt.

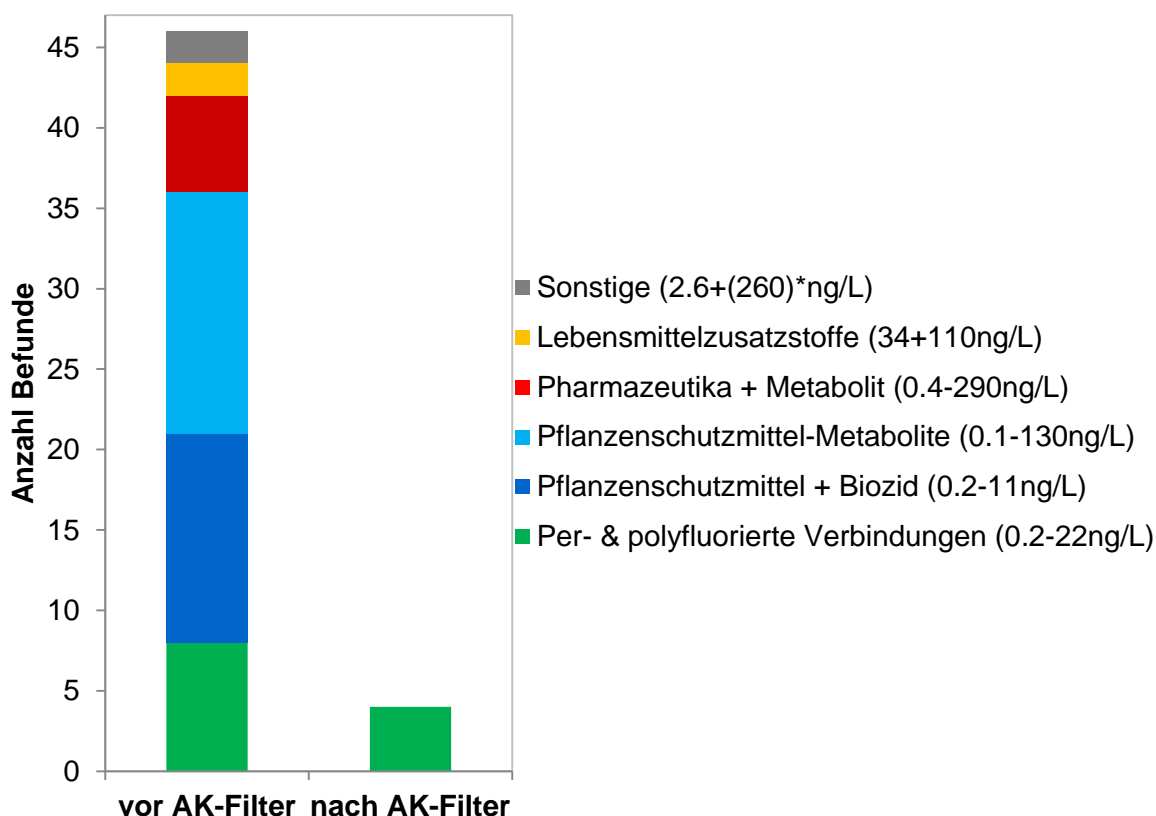


Abbildung 5 Anzahl der Befunde pro Substanzgruppe für die untersuchten Grundwasserproben vor und nach dem Aktivkohlfiter. (Sonstige = Industriechemikalie und Korrosionsschutzmittel); (*)=Befund nicht mit MSMS bestätigt

Die „per- und polyfluorierten Verbindungen“ mit 12 Substanznachweisen war die einzige Substanzgruppe für die auch Befunde nach dem Aktivkohlfiter getätigt wurden. Mit 13 PSM (incl. 1 Biozid) und 15 PSM-Metabolit Nachweisen stellten diese Vertreter mit 56% mehr als die Hälfte aller Substanznachweise.

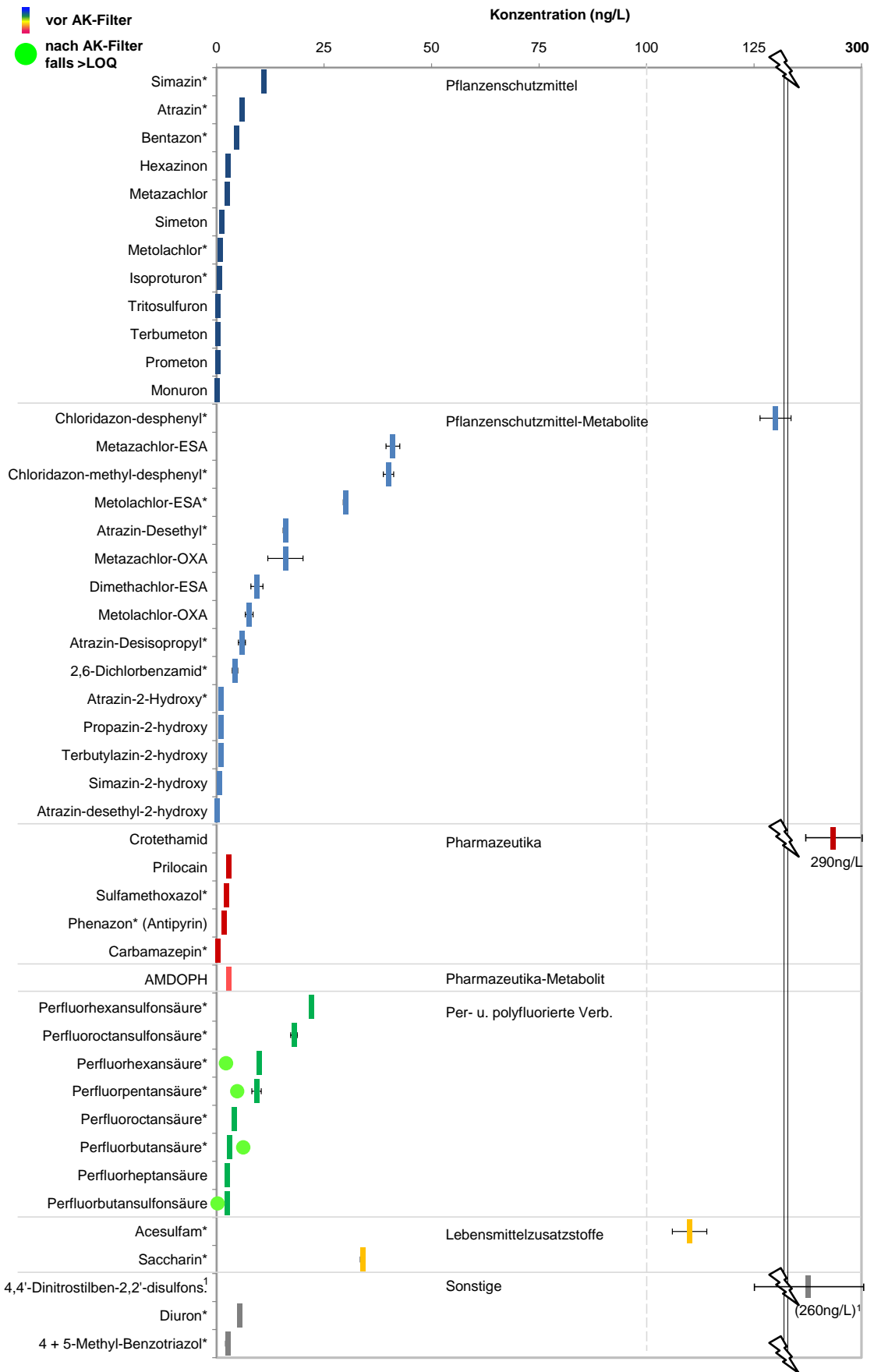


Abbildung 6 Befunde nach Substanzgruppen und Konzentration sortiert;

*=strukturidentischer, isotopenmarkierter Standard vorhanden;

¹ = Befund nicht mit MSMS bestätigt

LOQ = Limit of Quantification (Bestimmungsgrenze)

Die verbleibenden Substanzgruppen (Pharmazeutika + Metabolit, Lebensmittelzusatzstoffe, Korrosionsschutzmittel, Industriechemikalien) ergaben zusammen 22% der Befunde. 72% aller festgestellten Konzentrationen lagen unter 10 ng/L und damit in der Nähe von mit moderner Analysetechnik gerade noch detektierbarer Substanzmengen. Die Konzentrationsverteilung der Befunde ist in Abbildung 6 nach Substanzgruppen sortiert dargestellt.

Die höchste Konzentration vor dem Aktivkohlefilter wurden für das Pharmazeutikum Crotetamid ($290\text{ng/L} \pm 7.3$) detektiert. Diese Substanz wurde aufgrund der Befunde der im Vorfeld getätigten GC-MS Messungen gezielt in die Screeningliste der Eawag aufgenommen. Die Industriechemikalie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS) ($260\text{ng/L} \pm 16$), der PSM-Metabolit Chloridazon-desphenyl ($130\text{ng/L} \pm 3.6$) und der künstlichen Süßstoff Acesulfam ($110\text{ng/L} \pm 4.0$) wurden ebenfalls in erhöhten Konzentrationen $>100\text{ng/L}$ nachgewiesen. Alle positiven Befunde sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Von den 430 mit dieser Methode nachweisbaren Substanzen wurden 384 Stoffe nicht in der Grundwasserprobe vor dem Aktivkohlefilter nachgewiesen. In der Probe nach dem Aktivkohlefilter konnten nur die per- und polyfluorierten Verbindungen Perfluorbutansäure ($6.2\text{ng/L} \pm 0.4$), Perfluorbutansulfonsäure ($0.2\text{ng/L} \pm 0.01$), Perfluorhexansäure ($2.2\text{ng/L} \pm 0.06$) und Perfluorpentansäure ($4.8\text{ng/L} \pm 0.2$) detektiert werden. Die Konzentration der Perfluorbutansäure war mit $6.2\text{ng/L} \pm 0.4$ nach dem Aktivkohlefilter geringfügig höher als vor dem Aktivkohlefilter ($3.1\text{ng/L} \pm 0.2$). Eine Übersicht für alle untersuchten Substanzen ist mit Angabe der Bestimmungsgrenzen aus den extrahierten Ionen-Chromatogrammen (hoch aufgelöstes FullScan MS) der Tabelle 3 im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 1 Nachgewiesene Substanzen in den Grundwasserproben der Deponie Hirschackergrube vor und nach dem Aktivkohlefilter

Wirkstoff	Substanzgruppe	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe <i>Metabolit von</i>	LOQ	Konzentrationen (ng/L) Grundwasserproben 29.10.2012			
					vor AK-Filter	±SD vor	nach AK-Filter	±SD nach
Pflanzenschutzmittel								
Atrazin*		1912-24-9	Herbizid	1.0	5.9	0.4		
Bentazon*		25057-89-0	Herbizid	0.1	4.7	0.2		
Hexazinon		51235-04-2	Herbizid	0.2	2.6	0.3		
Isoproturon*		34123-59-6	Herbizid	0.5	0.6	0.04		
Metazachlor		67129-08-2	Herbizid	1.0	2.5	0.1		
Metolachlor*		51218-45-2	Herbizid	0.2	0.8	0.2		
Monuron		150-68-5	Herbizid	0.2	0.2	0.03		
Prometon + Terbumeton ¹		1610-18-0	Herbizid	0.2	0.2	0.05		
Simazin*		122-34-9	Herbizid	1.0	11	0.4		
Simeton		673-04-1	Herbizid	0.2	1.2	0.1		
Terbumeton + Prometon ¹		33693-04-8	Herbizid	0.2	0.2	0.04		
Tritosulfuron		142469-14-5	Herbizid	0.2	0.3	0.1		
Pflanzenschutzmittel-Metabolit								
2,6-Dichlorbenzamid*		2008-58-4	<i>Dichlobenil</i>	1.0	4.3	0.6		
Atrazin-2-Hydroxy*		2163-68-0	<i>Atrazin</i>	0.3	1.1	0.3		
Atrazin-Desethyl*		6190-65-4	<i>Atrazin</i>	1.0	16	0.5		
Atrazin-desethyl-2-hydroxy		19988-24-0	<i>Prometon/Atrazin</i>	0.1	0.1	0.1		
Atrazin-Desisopropyl*		1007-28-9	<i>Atrazin</i>	2.5	5.9	0.8		
Chloridazon-desphenyl*		6339-19-1	<i>Chloridazon</i>	5.0	130	3.6		
Chloridazon-methyl-desphenyl*		17254-80-7	<i>Chloridazon</i>	0.1	40	1.2		
Dimethachlor-ESA		n.v.	<i>Dimethachlor</i>	1.0	9.4	1.4		
Metazachlor-ESA		172960-62-2	<i>Metazachlor</i>	1.0	41	1.6		
Metazachlor-OXA		n.v.	<i>Metazachlor</i>	5.0	16	4.1		
Metolachlor-ESA*		171118-09-5	<i>Metolachlor</i>	0.5	30	0.5		
Metolachlor-OXA		152019-73-3	<i>Metolachlor</i>	2.0	7.6	0.9		
Propazin-2-hydroxy + Terbutylazin-2-hydroxy ¹		7374-53-0	<i>Prometon</i>	0.5	0.9	0.2		
Simazin-2-hydroxy		2599-11-3	<i>Simazin</i>	0.5	0.7	0.03		
Terbutylazin-2-hydroxy + Propazin-2-hydroxy ¹		66753-07-9	<i>Terbutylazin</i>	0.5	0.9	0.2		
Pharmazeutika								
Carbamazepin*		298-46-4	Antiepileptikum	0.2	0.4	0.2		
Crotethamid		6168-76-9	Atemstimulants	7.5	290	7.3		
Phenazon* (Antipyrin)		60-80-0	Analgetikum	0.5	1.8	0.1		
Prilocain		721-50-6	Lokalanästhetikum	2.0	2.8	0.1		
Sulfamethoxazol*		723-46-6	Antibiotikum	2.0	2.3	0.4		
Pharmazeutika-Metabolit								
AMDOPH		519-65-3	<i>Aminopyrin</i>	0.5	2.8	0.1		
Per- und polyfluorierte Verbindungen								
Perfluorbutansäure*		375-22-4	PFBA	0.5	3.1	0.2	6.2	0.4
Perfluorbutansulfonsäure		29420-49-3	PFBS	0.1	2.4	0.1	0.2	0.01
Perfluorheptansäure		375-85-9	PFHpA	0.5	2.5	0.1		
Perfluorhexansäure*		307-24-4	PFHxA	0.5	10	0.4	2.2	0.1
Perfluorhexansulfonsäure*		3871-99-6	PFHxS	0.1	22	0.01		
Perfluoroctansäure*		335-67-1	PFOA	1.0	4.1	0.1		
Perfluoroctansulfonsäure*		2795-39-3	PFOS	0.1	18	0.8		
Perfluorpentansäure*		2706-90-3	PFPA	1.5	9.3	1.1	4.8	0.2
Sonstige								
Diuron*		330-54-1	Biozid	1.5	5.4	0.3		
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS)		128-42-7	Industriechemikalie	20	(260) ²	16		
4 + 5-Methyl-Benzotriazol* ¹		136-85-6	Korrosionsschutzmittel	1.0	2.6	0.5		
Acesulfam*		55589-62-3	Lebensmittelzusatzstoff	5.0	110	4.0		
Saccharin*		81-07-2	Lebensmittelzusatzstoff	10	34	0.6		

LOQ = limit of quantification; AK-Filter = Aktivkohlefilter; SD = standard deviation (n=3); n.v. = nicht verfügbar; ()² = Befund nicht mit MSMS bestätigt

*= strukturidentischer, isotope markierter Standard vorhanden; ¹= Konzentration als Summe der Substanzen angegeben; leere Felder = <LOQ

Der Einteilung in die Substanzgruppen liegt Schweizer Recht zu Grunde

Anmerkungen zu Tabelle 1

Isobare Substanzen, die zur gleichen Retentionszeit eluieren, konnten zwar anhand der hoch aufgelösten Produktionenspektren (HR-MSMS-Spektren) jeweils identifiziert, aber nicht einzeln exakt quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Substanzen als Summe angegeben (z.B. Prometon + Terbumeton). Auf eine Nachmessung zur eindeutigen Quantifizierung der Substanzen wurde verzichtet, da es nur vereinzelte Befunde mit sehr niedrigen Konzentrationen betrifft.

5.1.2 Einordnung der Befunde

Die beprobten Grundwässer stammen aus den Sanierungsbrunnen im Bereich der Hot-Spots unter der Deponie Hirschackergrube. Das geförderte Grundwasser wird in einer Aktivkohlefiltrationsanlage zentral gereinigt und über einen Infiltrationsbrunnen wieder versickert. Die derzeitige Landnutzung im erweiterten Bereich (ca.1 km Umkreis) der Deponie Hirschackergrube umfasst Siedlungsflächen, Industrieareale sowie landwirtschaftliche Nutzflächen. Die Distanz zum Rhein beträgt ca. 500m.

Das detektierte Substanzspektrum in der Probe vor dem Aktivkohlefilter setzt sich aus kleinen (Massenbereich 133 bis 499 g/mol), polaren ($\log K_{ow}$ -1.08 bis 3.05) und daher grundwassergängigen Molekülen zusammen. Die detektierten Pflanzenschutzmittel und Metabolite bilden die grösste Gruppe. Die nachgewiesene Substanzpalette in der Probe vor dem Aktivkohlefilter ist typisch für die meisten Grundwasservorkommen in der Schweiz und Deutschland. So wurden die hier detektierten Substanzen ebenfalls häufig in den routinemässig überwachten Grundwässern Baden-Württembergs (2007-2011) und der Schweiz (2004-2006) detektiert [3,4]. Die festgestellten Konzentrationen im Grundwasser vor dem Aktivkohlefilter sind vergleichsweise niedrig bis sehr niedrig. Lediglich der nichtrelevante PSM-Metabolit Chloridazon-desphenyl erreicht eine Konzentration von $>0.1 \mu\text{g/L}$, liegt allerdings deutlich unter dem gesundheitlichen Orientierungswerte von $3 \mu\text{g/L}$. Dieser Metabolit wird baden-württembergweit sehr häufig und mit hohen Konzentrationen nachgewiesen. Von den 6 detektierten Pharmazeutika ist nur der Befund des Crotetamids (290ng/L) auffällig. Alle anderen Pharmazeutika weisen Konzentrationen von $<3\text{ng/L}$ auf. Crotetamid wurde aufgrund der Befunde bei den GC-Messungen aus den bestehenden Untersuchungen aus dem Jahr 2010 in dieses Screeningprogramm aufgenommen. Ob diese Substanz aus der Hirschackerdeponie stammt, kann mit den vorliegenden Proben nicht eindeutig geklärt werden. Da Crotetamid nicht routinemässig im Rahmen von Grundwasser-Monitoringprogrammen analysiert wird, kann nicht bewertet werden, ob der hier getätigte Befund spezifisch für diesen Standort ist.

Nach dem Aktivkohlefilter wurden lediglich noch 4 per- und polyfluorierten Verbindungen mit Konzentrationen im tiefen ng/L Bereich detektiert. Falls teflonhaltige Materialien (Zu- und Ableitungen, Behälter, Ventile) in der Aktivkohlefilteranlage verwendet werden, könnte dies die Befunde erklären. Der künstliche Süsstoff Acesulfam ($\log K_{ow}$ -0.6) ist ein bekannter Abwassertracer und wird mittlerweile in vielen Grundwasservorkommen in hohen Konzentrationen nachgewiesen. Acesulfam kann durch die Infiltration von Abwasser oder abwasserhaltigen Oberflächengewässer ins Grundwasser gelangen. Auch der nahe gelegene

Rhein enthält mittlere Acesulfam-Konzentrationen von 1000 ng/L. Erhöhte Konzentrationen von 110ng/L im nahen Grundwasser sind daher durchaus zu erwarten. Die Industriechemikalie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS) ist ein Zwischenprodukt zur Herstellung optischer Aufheller und wird in grossen Mengen eingesetzt. Der Befund konnte aufgrund fehlender MS/MS-Daten nicht abschliessend bestätigt werden.

Dass auch die sehr kleinen und hoch mobilen Substanzen Acesulfam ($\log K_{ow} -0.6$) und Chloridazon-desphenyl ($\log K_{ow} -0.2$), welche mit Konzentrationen über 0.1 $\mu\text{g/L}$ vor dem Aktivkohlefilter bestimmt wurden, nach dem Aktivkohlefilter nicht mehr quantifiziert werden können, zeigt die gute Reinigungsleistung des eingesetzten Aktivkohlefilters zum Beprobungszeitpunkt auf.

5.2 Inventarisierung der unbekanntan Substanzen

5.2.1 Datenaufbereitung

Die LC-HRMS Technik ermöglicht in einer wässrigen Umweltprobe häufig die Detektion von Tausenden bis zu Zehntausenden an unbekanntan Peaks. Eine sorgfältige Datenaufbereitung ermöglicht meist eine deutliche Reduktion dieser Datenmenge auf probenrelevante Peaks. Um aufzuzeigen, welcher Bearbeitungsschritt in dem hier gewählten Vorgehen einen signifikanten Einfluss auf das Endergebnis hat, werden die hierfür wesentlichen Daten der Abbildung 7 und 8 im Nachfolgenden näher erläutert.

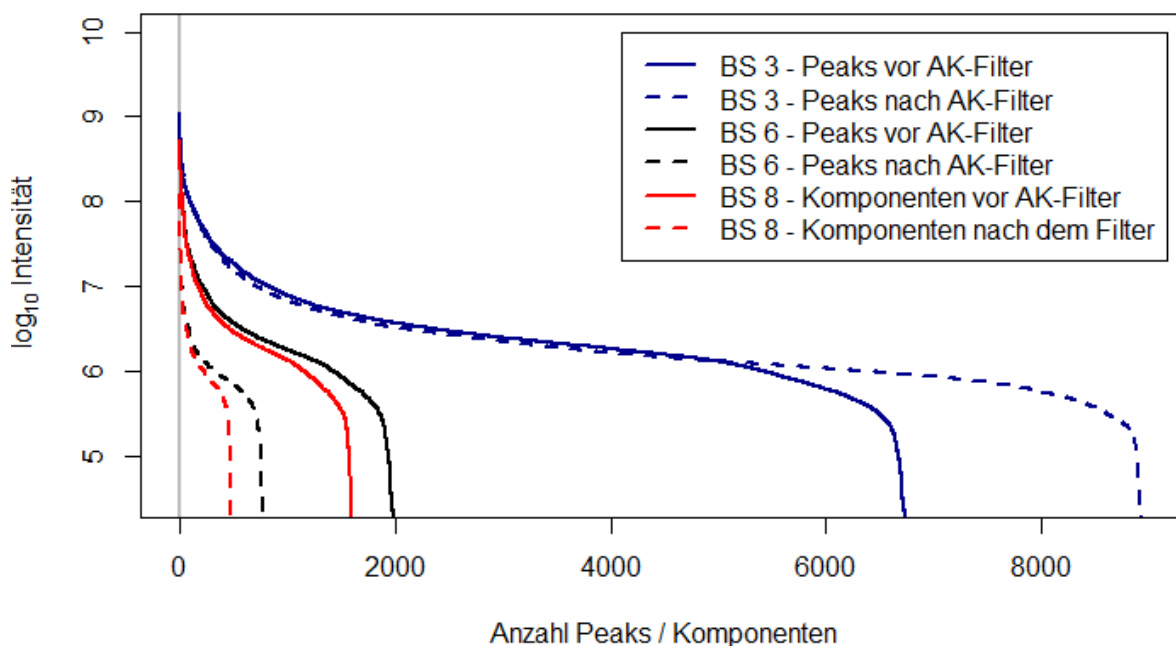


Abbildung 7 Nach absteigender Intensität geordnete Verteilung der Peaks, die in den einzelnen Bearbeitungsschritten (BS) detektiert wurden; positive Ionisierung.

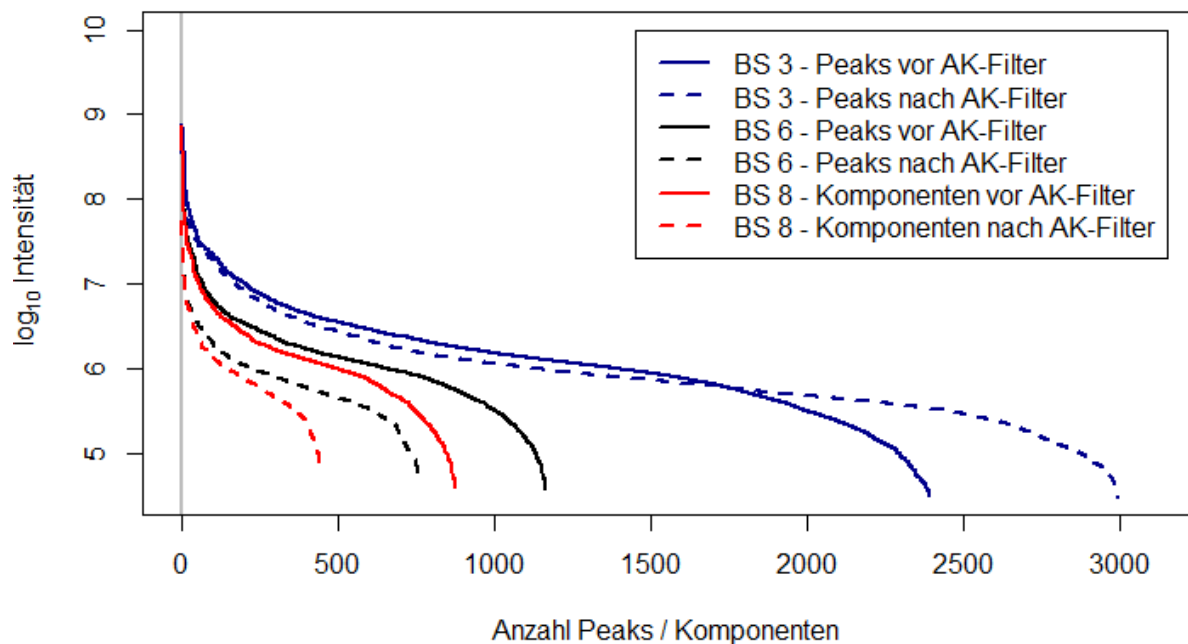


Abbildung 8 Nach absteigender Intensität geordnete Verteilung der Peaks, die in den einzelnen Bearbeitungsschritten (BS) detektiert wurden; negative Ionisierung.

In den LC-HRMS Messdaten konnten für die Probe vor dem Aktivkohlefilter im positiven und negativen Ionisierungsmodus 6769 und 2393 Peaks reproduzierbar detektiert werden. Für die Probe nach dem Aktivkohlefilter belief sich die Peakanzahl für den positiven und negativen Ionisierungsmodus auf 8967 und 2996.

Die Intensitäten der detektierten Peaks streuten über einen weiten Bereich mit einer deutlichen Verteilungsschiefe gegenüber wenig intensiven Peaks (siehe Abbildung 7 und 8, blaue Linien). Signalintensitäten unter $10E5$ wurde messtechnisch nicht mehr erfasst, da dies als elektronisches Rauschen bereits im Massenspektrometer eliminiert wurde. In beiden Ionisierungsmodi wurden für die Probe nach dem AK-Filter vor allem im schwachen Intensitätsbereich mehr Peaks detektiert als vor dem AK-Filter. Diese zunächst unerwartete Beobachtung kann auf die erhöhte Signalunterdrückung im stärker matrixbelasteten Grundwasser vor dem AK-Filter zurückgeführt werden. Weiterhin wurden mehr Peaks im positiven als im negativen Ionisierungsmodus erkannt. Dies entspricht der Erwartungshaltung, da häufig die Mehrzahl der im Gewässer detektierten Substanzen besser positiv als negativ ionisierbar sind.

Mit der Kategorisieren der Peaks, dem Abzug der Blindproben-Peaks sowie der Entfernung der Zielsubstanzen-Peaks konnte die Anzahl an probenspezifischen Peaks weiter eingengt werden. Vor allem mit dem Blindwertabzug wurde eine starke Reduzierung der Peaks im

niedrigen Intensitätsbereich erzielt. Dieser Bearbeitungsschritt führt ausserdem dazu, dass die Peakanzahl vor dem Aktivkohlefilter signifikant über der Peakanzahl nach dem Aktivkohlefilter lag. So wurden nach dem Aktivkohlefilter nur noch 808 Peaks im positiven und 758 Peaks im negativen Ionisierungsmodus detektiert (schwarze gestrichelte Linien in Abbildung 7 und 8). Die manuelle Nachbearbeitung des Blindwertabzugs sowie die Zusammenfassung der Peaks zu Substanzkomponenten reduziert diese Anzahl auf 487 und 446 Substanzkomponenten im positiven und negativen Ionisierungsmodus (gestrichelte rote Linien in Abbildung 7 und 8).

Basierend auf den Ergebnissen der oben dargelegten Datenanalyse kann sowohl die Anzahl an Substanzkomponenten als auch deren Intensitätsveränderung zwischen den jeweiligen Kategorien abgeschätzt werden.

5.2.2 Unbekannte Substanzen

Anzahl

Die geschätzte Anzahl an Substanzkomponenten und deren Verteilung auf die drei Kategorien (a), (b) und (c) ist in dem Venn-Diagramm in Abbildung 9 zusammen für die negative und positive Ionisierung veranschaulicht. 2492 unbekannte Substanzen wurden mittels LC-HRMS in der Probe vor dem Aktivkohlefilter nachgewiesen. Davon passierten 613 Substanzen (25%) den Aktivkohlefilter mit der in Abbildung 10 und 11 dargestellten Intensitätsabschwächung. 1879 Substanzen waren in der Probe nach dem Aktivkohlefilter nicht mehr nachweisbar. Damit wurden 75% der Substanzen durch den Aktivkohlefilter aus dem Grundwasser entfernt. 320 Substanzen traten nur nach dem Aktivkohlefilter auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Substanzen durch biologische Transformationsreaktionen im Filter gebildet wurden.

Zu beachten ist, dass manche Substanzkomponenten sowohl positiv als auch negativ ionisiert werden können. Da diese doppelt detektierten Substanzen nicht ohne Weiteres miteinander abgeglichen werden konnten, ist durch die summarische Gesamtschau für den negativen und positiven Ionisierungsmodus in Abbildung 9 eine leichte Überschätzung der Substanzanzahl gegeben. Weiterhin hat die fehlende manuelle Blindwertkontrolle für Substanzen, die nur vor dem Aktivkohlefilter vorkommen (Bearbeitungsschritt 7), zu einer geringen Überschätzung dieser Gruppe um circa 10% im negativen und 30% im positiven Ionisierungsmodus geführt.

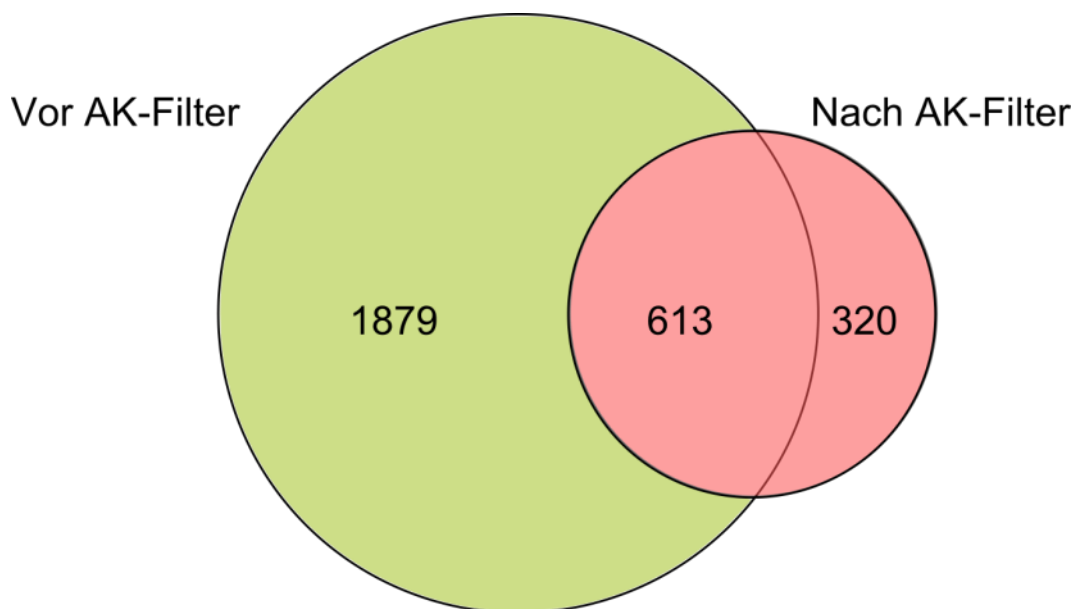


Abbildung 9 Venn-Diagramm für Anzahl der Substanzkomponenten vor (grün) und nach (rot) dem AK-Filter, zusammengefasst für die positive und negative Ionisierung.

Intensitätsverteilung

Eine Gegenüberstellung der Intensitäten der jeweiligen Kategorien ist in den Histogrammen für den positiven und den negativen Ionisierungsmodus in Abbildung 10 und 11 dargestellt. Die Intensitäten verteilen sich dabei über einen weiten Bereich von 5.5 (positive Ionisierung) und 4.5 (negative Ionisierung) Grössenordnungen. Ein Vergleich der Intensitäten für die Substanzen vor dem Filter (Kategorien a und c) und nach dem Filter (Kategorien b und c) lässt mehrere Schlüsse zu:

- (1) Der Median der Intensitäten nach dem AK-Filter ist 47% (positive Ionisierung) und 41% (negative Ionisierung) kleiner als vor dem Filter. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass intensive Substanzen durch den Aktivkohlefilter eliminiert (Kategorie a) oder abgeschwächt (Kategorie c) wurden.
- (2) Neben einer Verschiebung der Modalwerte war auch eine stark veränderte Streuung der Intensitäten zu beobachten. Besonders intensive Substanzen wurden nach dem AK-Filter weniger häufig beobachtet, insbesondere im positiven Ionisierungsmodus.
- (3) Substanzen, die ausschliesslich nach dem AK-Filter nachweisbar waren (Kategorie b, blau markierte Histogramme), zeigten geringere Intensitäten als die Gesamtheit aller Substanzen, die hinter dem AK-Filter nachweisbar waren (Kategorien b und c, rote Markierung). Substanzkomponenten der Kategorie (b) waren somit im Vergleich zu den Substanzkomponenten der Kategorie (c) von geringerer Intensität.

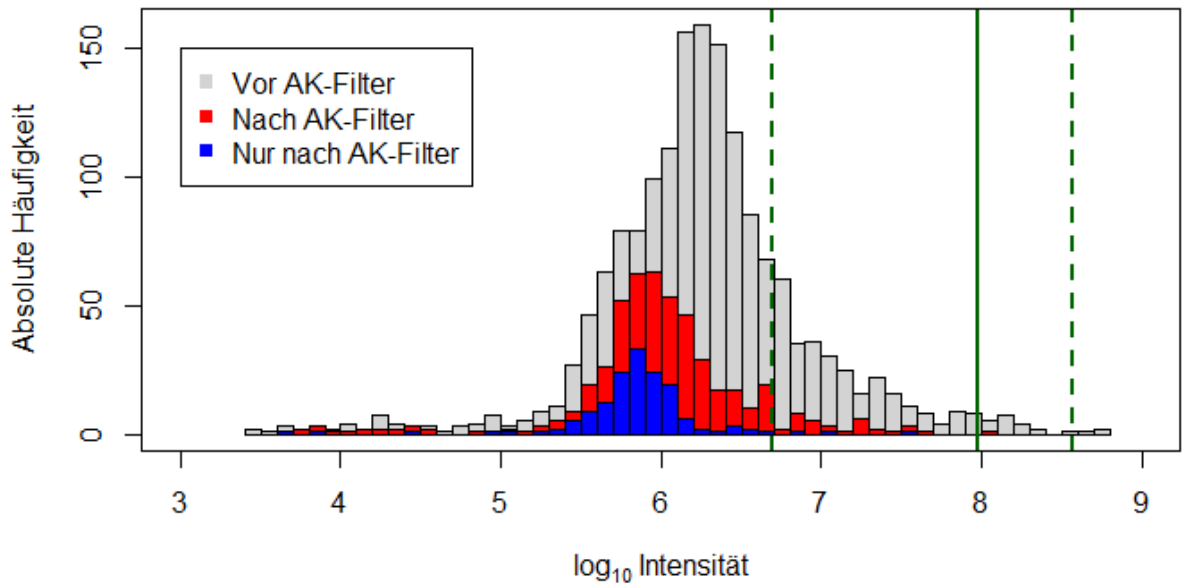


Abbildung 10 Histogramm der Intensitäten aller Substanzkomponenten für den positiven Ionisierungsmodus nach Bearbeitungsschritt 8. Zur Orientierung ist ebenfalls der Median (grüne durchgezogene Linie) und das 5%- und 95%-Perzentil (grüne, gestrichelte Linien) der Intensitäten für die Zielsubstanzen aufgetragen, die zu einer Kontrollprobe nach dem AK-Filter mit einer Konzentration von 200 ng/L hinzugefügt wurden.

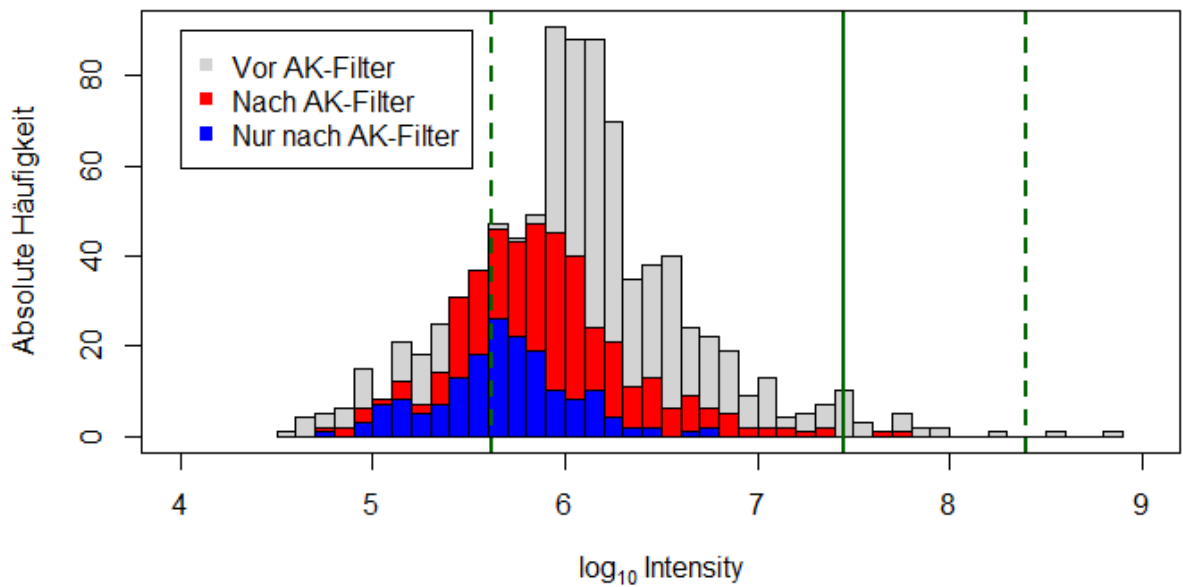


Abbildung 11 Histogramm der Intensitäten aller Substanzkomponenten für den negativen Ionisierungsmodus nach Bearbeitungsschritt 8. Zur Orientierung ist ebenfalls der Median (grüne durchgezogene Linie) und das 5%- und 95%-Perzentil (grüne, gestrichelte Linien) der Intensitäten für die Zielsubstanzen aufgetragen, die zu einer Kontrollprobe nach dem AK-Filter mit einer Konzentration von 200 ng/L hinzugefügt wurden.

Konzentrationsabschätzung

Eine exakte Konzentrationsbestimmung für die unbekannt Substanzen aus den vorliegenden Messintensitäten ist schwierig. Erfahrungsgemäss kann die Intensität von gleich konzentrierten Substanzen bei der Messung im LC-HRMS um mehrere Grössenordnungen variieren. Um dennoch eine grobe Einschätzung der gemessenen Intensitäten für die unbekannt Substanzen tätigen zu können, wurden zu einer Kontrollprobe nach dem Aktivkohlefilter die 430 Zielsubstanzen in einer Konzentration von 200 ng/l zugespielt, aufgearbeitet und analysiert. Die 5%-, 50%- (Median) und 95%-Intensitätsperzentile der Zielsubstanzen wurden in die Abbildung 10 und 11 eingefügt (grüne Linien). In der Probe nach dem Aktivkohlefilter lagen sowohl für die positive als auch die negative Ionisierung 99% der unbekannt Substanzkomponenten in ihren Intensitäten unter dem Median der Zielsubstanzen und somit mehrheitlich unter 200 ng/L (durchgezogene grüne Linien). Die Intensitäts-Streuung der Zielsubstanzen zeigt die mit dieser Abschätzung verbundene Unsicherheit auf (gestrichelte grüne Linien). Während im positiven Ionisierungsmodus noch 93% der unbekannt Substanzkomponenten in ihrer Intensität unter dem 5%-Perzentil der Zielsubstanzen lagen, sind dies im negativen Ionisierungsmodus nur noch 29%.

Charakterisierung nach Retentionszeit, Masse und Summenformel

Die Abbildung 12 und 13 (Abbildung 13 im Anhang) zeigen die Verteilung von Masse, charakteristischer Retentionszeit und Intensität der unbekannt Substanzen, die nach dem Aktivkohlefilter (Kategorien b und c) detektiert wurden. Auffällig ist, dass 50% (positive Ionisierung) und 37% (negative Ionisierung) der Substanzen dabei in die chromatographische Totzeit (0 bis 1.5 Minuten Retentionszeit) fielen. Die in dieser Totzeit eluierenden Substanzen durchliefen die LC-Säule ohne signifikante Wechselwirkung und wurden daher nicht aufgetrennt. In der Regel handelt es sich hierbei um sehr kleine, polare oder anorganische Substanzen. Für diese Substanzen ist die angewendete LC-HRMS Methode nicht die Methodik der Wahl. Da diese Substanzen stark gehäuft, ohne jegliche chromatographische Auftrennung am Anfang der Messung in den Massenspektrometer gelangten, war die Gruppierung zu Substanzkomponenten und die darauf aufbauend Identifizierung stark erschwert. Ausserdem wiesen alle früh eluierenden Substanzen (Retentionszeit <1.5 min) einen stark negativen Massendefekt auf. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich hier um Salzcluster aus Elementen mit stark negativem Massendefekt handelte.

Alle unbekannt Substanzen mit einer Retentionszeit von grösser als 1.5min waren in der Probe nach dem Aktivkohlefilter über die ganze Retentionszeit hinweg gut verteilt und traten hauptsächlich in einem Massenbereich von 100 bis 600 Dalton auf.

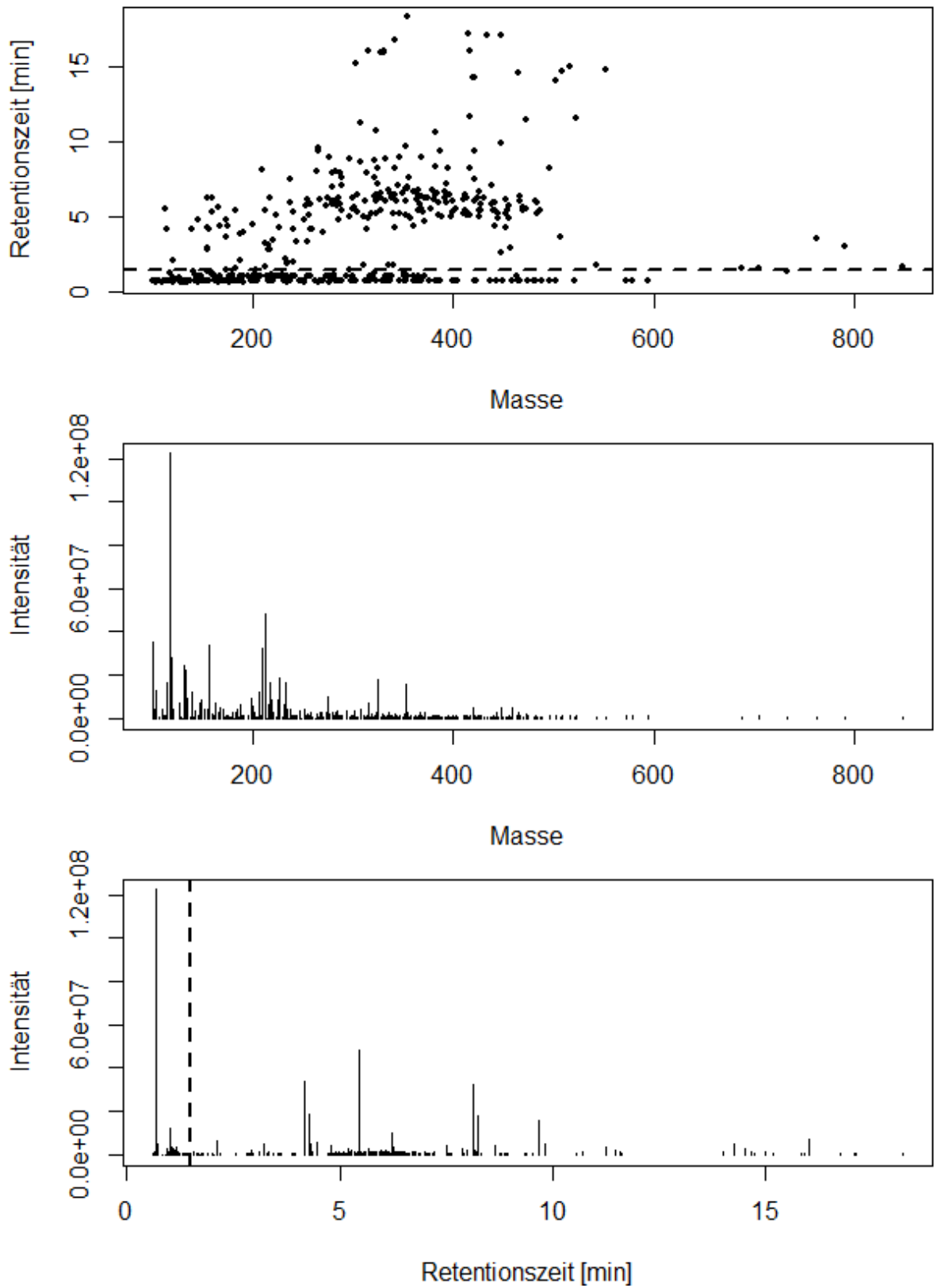


Abbildung 12 Masse, charakteristische Retentionszeit und Messintensität der nach dem AK-Filter detektierbaren Substanzen aus Bearbeitungsschritt 7; positive Ionisierung. Das Ende der Retentions-Totzeit (1.5 Minuten) ist durch die schwarz gestrichelte Linie markiert.

Um einen Eindruck von der chemischen Zusammensetzung der intensivsten Substanzen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter zu erhalten, wurden die 10 bzw. 5 intensivsten Substanzen des positiven bzw. negativen Ionisierungsmodus näher untersucht. Hierzu wurde für diese Substanzen die wahrscheinlichste Summenformel anhand der exakten Masse berechnet. Als chemische Elemente wurden Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S), Phosphor (P), Silizium (Si), Fluor (F), Chlor (Cl) und Brom (Br) für die Summenformelberechnung berücksichtigt. Diese Elemente sind typischerweise in organischen, gewässerrelevanten Substanzen enthalten. Die jeweils zugelassene Elementanzahl orientierte sich an chemisch sinnvollen Werten. Für die Priorisierung der vorgeschlagenen Summenformeln wurde die Übereinstimmung des gemessenen und berechneten Isotopenmuster hinsichtlich Masse und Intensität herangezogen. Wie Tabelle 2 zeigt, konnte für 11 der 15 unbekanntes und intensiven Substanzen eine zuverlässige Summenformel generiert werden. Keine dieser Substanzen zeigte chlor- oder bromhaltige Isotopenmuster an. Chlor- oder bromhaltige Substanzen sind meist anthropogenen Ursprungs und gelten häufig als problematisch für die Umwelt. Die ermittelten Summenformeln weisen lediglich auf C,H,N,O,S-haltige Substanzstrukturen hin. Inwieweit diese Substanzen anthropogenen oder natürlichen Ursprung sind, kann damit nicht geklärt werden. Da die erzeugten Summenformeln bei der Abfrage in chemischen Substanzdatenbanken (ChemSpider, SciFinder) meist eine Vielzahl an chemischen Strukturen ergaben, musste von einer Zuweisung einer wahrscheinlichen chemischen Struktur zur jeweiligen Summenformel verzichtet werden.

Für das Grundwasser aus den fünf Sanierungsbrunnen der Deponie Hirschackergrube waren sowohl vor als auch nach dem AK-Filter bereits umfangreiche GC-MS Analysendaten vorhanden. Um qualitativ zu überprüfen, ob die häufig und in hohen Konzentrationen mittels GC-MS detektierten Substanzen auch mit der hier verwendeten LC-HRMS Methode erfasst wurden, wurden die wichtigsten GC-MS Befunde anhand ihrer exakten Masse mit der Liste an unbekanntes LC-HRMS Substanzen abgeglichen. Der Abgleich erfolgte für 12 GC-MS Substanzen (siehe Tabelle 4 im Anhang), die nach Experteneinschätzung im LC-HRMS grundsätzlich ionisierbar und damit detektierbar sind. Auch wenn dieser Abgleich nur anhand der exakten Masse und ohne Verwendung eines Referenzstandards (ausser Crotetamid) erfolgen konnte, zeigten die Ergebnisse klar, dass keine der GC-MS Substanzen nach dem AK-Filter im LC-HRMS Datensatz detektiert werden konnte. 6 GC-MS Substanzen waren als unbekanntes Substanzen im LC-HRMS Screening in der Probe vor dem Aktivkohlefilter

gelistet. Eine der 6 Substanzen war Crotetamid, für welches ein Referenzstandard vorhanden war und die Zuordnung somit eindeutig bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 5.1; Zielsubstanzen).

Tabelle 2 Charakterisierung der 15 intensivsten, unbekanntesten Substanzen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter

Komponente	Retentionszeit [min]	Masse [M+H] ⁺ / [M-H] ⁻	Intensität	Anzahl Isotope, Addukte*	Summenformel**		
					Bester Vorschlag	Massen- differenz [ppm]	Zuver- lässigkeit
Positiver Ionisationsmodus							
1	5.4	213.1598	4.8E+07	1	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ N ₂	-0.07	hoch
2	4.2	157.0972	3.4E+07	1	C ₇ H ₁₂ O ₂ N ₂	-0.79	hoch
3	8.1	209.0598	3.3E+07	1	C ₁₄ H ₈ O ₂	0.07	hoch
4	4.3	227.1503	1.9E+07	1	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₄	-0.28	hoch
5	8.3	325.1646	1.8E+07	1	C ₁₇ H ₂₄ O ₆	0.815	hoch
6***	4.2	115.0502	1.6E+07	1	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	-0.03	hoch
7	9.7	352.1755	1.6E+07	1	C ₁₈ H ₂₅ O ₆ N	0.89	niedrig
8***	4.2	139.0865	1.2E+07	1	C ₇ H ₁₀ ON ₂	-0.5	hoch
9	6.2	275.1126	1.0E+07	3	C ₁₂ H ₁₈ O ₇	1.05	niedrig
10	16.0	299.1675	1.0E+06	5	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ S	-1.24	hoch
Negativer Ionisationsmodus							
11	16.2	297.1532	2.9E+08	1	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ S	0.71	hoch
12	15.3	497.1680	5.6E+06	2	C ₂₅ H ₃₀ O ₃ N ₄ S ₂	-1.07	niedrig
13	8.2	235.1703	1.8E+07	1	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	-0.35	hoch
14	15.2	283.1373	1.3E+07	1	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ S	0.71	hoch
15	7.7	218.9861	8.0E+06	1	C ₇ H ₆ O ₅ FP	-0.09	niedrig

* Monoisotopischer Peak des [M+H]⁺ bzw. [M-H]⁻ ist hierbei nicht mitgezählt

** Summenformel für das neutrale Substanzmolekül

*** Komponente 6 und 8 werden durch Fragmentierung der Komponente 2 im ESI-Spray gebildet

6 Literatur

- [1] Moschet, C. et al. (2013). Multi-Level Approach for the Integrated Assessment of Polar Organic Micropollutants in an International Lake Catchment: The Example of Lake Constance. *Environ. Sci. Technol.*, February 26, 2013, DOI: 10.2021
- [2] Krauss, M. et al. (2010). *LC-high resolution MS in environmental analysis: From target screening to the identification of unknowns* *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; Volume 397, Issue 3, June 2010, Pages 943-951
- [3] LUBW 2012: Grundwasserüberwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 2011, Baden-Württemberg. Reihe Grundwasserschutz Bd. 44, 2012, LUBW, Karlsruhe. 76 S.
- [4] BAFU 2009: Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004–2006. Umwelt-Zustand Nr. 0903. Bundesamt für Umwelt, Bern. 144 S.

7 Anhang

Tabelle 3 Messergebnisse für alle analysierten Substanzen in den untersuchten Grundwasserproben.

Pharmazeutika I (1 bis M)	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe <i>Metabolit von</i>	Konzentrationen (ng/L)	
			LOQ	Proben 29.10.2012 vor AK-Filter nach AK-Filter
4-Dimethylaminoantipyrin (Aminopyrin)	58-15-1	Analgetikum	5.0	
5-Fluoro Cytosine	2022-85-7	Antimykotikum	5.0	
5-Fluorouracil	51-21-8	Zytostatikum	200	
Acemetacin	53164-05-9	Entzündungshemmer	1.5	
Acetazolamide	1424-27-7	Carboanhydrasemmer	2.5	
Albuterol	18559-94-9	Antiasthmatikum	10	
Aliskiren	173334-57-1	Renininhibitor	2.5	
Amantadin	768-94-5	Grippe, Parkinsontherapie	0.5	
Amisulprid	71675-85-9	Neuroleptikum	2.5	
Amitriptylin	50-48-6	Antidepressivum	2.5	
Atazanavir	198904-31-3	Antiviral	5.0	
Atenolol	29122-68-7	Betablocker	0.5	
Atomoxetin	83015-26-3	Sympathomimetikum	2.5	
Atorvastatin	134523-03-8	Statin	10	
Azithromycin	83905-01-5	Antibiotikum	10	
Bezafibrat	41859-67-0	Lipidsenker	1.0	
Bicalutamid	90357-06-5	Antandrogen	2.0	
Bupropion	34911-55-2	Antidepressivum	0.5	
Candesartan	139481-59-7	Sartan	0.5	
Capecitabin	154361-50-9	Zytostatikum	2.5	
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	0.2	0.4
Celiprolol	57470-78-7	Betablocker	2.0	
Cetirizin	83881-52-1	Antihistaminikum	10	
Chlorthalidon	77-36-1	Diuretikum	5.0	
Cilastatin	82009-34-5	Enzyminhibitor	5.0	
Ciprofloxacin	85721-33-1	Antibiotikum	20	
Citalopram	59729-33-8	Antidepressivum	5.0	
Clarithromycin	81103-11-9	Antibiotikum	1.0	
Clindamycin	18323-44-9	Antibiotikum	2.0	
Clopidogrel	144457-28-3	Thrombozytenaggregationshemmer	2.5	
Clozapin	5786-21-0	Neuroleptikum	50	
Crotethamid	6168-76-9	Atemstimulans	7.5	290
Cyclophosphamid	50-18-0	Zytostatikum	1.0	
Cytarabin	147-94-4	Zytostatikum	40	
Darunavir	206361-99-1	Antiviral	2.5	
Deferasirox	201530-41-8	Eisenchelatoren	1.0	
Dexamethason	50-02-2	Glucocorticoid	2.5	
Dextromethorphan	125-71-3	Antitussivum	0.5	
Diatrizoat (=Amidotrizoensäure)	117-96-4	Kontrastmittel	25	
Diclofenac	15307-86-5	Analgetikum	5.0	
Didanosin	69655-05-6	Virostatikum	5.0	
Diltiazem	33286-22-5	Calciumkanalblocker	1.0	
Doxylamin	562-10-7	Antihistaminikum	25	
Emtricitabin	143491-57-0	Virustatikum	10	
Ephedrin	299-42-3	Sympathomimetikum	2.5	
Eprosartan	133040-01-4	Sartan	5.0	
Erythromycin	114-07-8	Antibiotikum	5.0	
Exemestan	107868-30-4	Aromatasehemmer	10	
Fenofibrat	49562-28-9	Lipidsenker	10	
Fexofenadin	83799-24-0	Antihistaminikum	2.0	
Flecainid	54143-55-4	Antiarrhythmikum	3.0	
Fluconazol	86386-73-4	Antifungal	2.0	
Flufenaminsäure	530-78-9	Nicht-steroidaler Entzündungshemmer	0.2	
Fluoxetin	54910-89-3	Antidepressivum	2.5	
Fluvastatin	93957-54-1	Lipidsenker	1.0	
Furosemid	54-31-9	Diuretikum	10	
Gabapentin	60142-96-3	Antiepileptikum	75	
Gemcitabin	95058-81-4	Zytostatikum	5.0	
Hydrochlorothiazid	58-93-5	Diuretikum	1.5	
Ibuprofen	15687-27-1	Analgetikum	5.0	
Ifosfamid	3778-73-2	Zytostatikum	0.2	
Indomethacin	53-86-1	Analgetikum	1.0	
Iobitridol	136949-58-1	Kontrastmittel	100	
Iohexol	66108-95-0	Kontrastmittel	100	
Iomeprol	78649-41-9	Kontrastmittel	100	
Iopamidol	62883-00-5	Kontrastmittel	100	
Iopromid	73334-07-3	Kontrastmittel	25	
Ioxitalaminsäure	28179-44-4	Kontrastmittel	100	
Irbesartan	138402-11-6	Sartan	10	
Ketamin	6740-88-1	Analgetikum	0.3	
Ketoprofen	22071-15-4	Analgetikum	1.0	
Lamotrigin	84057-84-1	Antiepileptikum	2.5	
Levamisol	14769-73-4	Anthelminthikum	5.0	
Levetiracetam	102767-28-2	Antiepileptikum	10	
Lidocain	137-58-6	Lokalanästhetikum	0.5	
Lorazepam	846-49-1	Benzodiazepin, Antikonvulsivum	2.0	
Losartan	114798-26-4	Sartan	10	
Lovastatin	75330-75-5	Statin	20	
Medazepam	2898-11-5	Benzodiazepin	10	
Mefenaminsäure	61-68-7	Analgetikum	0.5	
Mepivacain	96-88-8	Lokalanästhetikum	0.3	
Metaxalon	1665-48-1	Muskelrelaxanz	5.0	
Metformin	657-24-9	Antidiabetikum	5.0	
Methylprednisolon	83-43-2	Glucocorticoid	25	
Metoclopramid	7232-21-5	Antiemetikum	0.5	
Metoprolol	37350-58-6	Betablocker	0.2	
Metronidazol	443-48-1	Antibiotikum	1.0	
Midazolam	59467-64-0	Benzodiazepin	5.0	
Moclobemid	71320-77-9	Antidepressivum	0.2	
Mycophenolsäure	24280-93-1	Immunsuppressivum	2.5	

Pharmazeutika II (N bis Z)	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe <i>Metabolit von</i>	LOQ	Konzentrationen (ng/L)	
				Proben 29.10.2012 vor AK-Filter	nach AK-Filter
Naltrexon	16590-41-3	Opioidantagonist	0.5		
Naproxen	22204-53-1	Analgetikum	10		
Norfloxacin	70458-96-7	Antibiotikum	20		
Noscapin	128-62-1	Antitussivum	2.5		
Oseltamivir	196618-13-0	Antiviral	5.0		
Oxcarbazepin	28721-07-5	Antiepileptikum	10		
Oxprenolol	6452-71-7	Betablocker	5.0		
Oxybutynin	1508-65-2	Parasympatholytikum	2.5		
Paracetamol (3-Acetamidophenol)	103-90-2	Analgetikum	10		
Perindopril	82834-16-0	Antihypertonikum	2.5		
Phenazon (Antipyrin)	60-80-0	Analgetikum	0.5	1.8	
Pravastatin	81093-37-0	Lipidsenker	20		
Prednisolon	50-24-8	Glucocorticoid	50		
Pregabalin	148553-50-8	Antikonvulsivum	100		
Prilocain	721-50-6	Lokalanästhetikum	2.0	2.8	
Primidon	125-33-7	Antiepileptikum	10		
Propranolol	525-66-6	Betablocker	5.0		
Ranitidin	66357-35-5	Ulkustrapeutikum	1.0		
Rimantadin	13392-28-4	Virostatikum	3.0		
Ritonavir	155213-67-5	Antiviral	10		
Rivastigmin	123441-03-2	Cholinesterase-Hemmer	2.0		
Rosuvastatin	287714-41-4	Statin	2.0		
Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotikum	5.0		
Rufinamid	106308-44-5	Antiepileptikum	3.0		
Simvastatin	79902-63-9	Statin	25		
Sitagliptin	486460-32-6	Antidiabetikum	5.0		
Sotalol	3930-20-9	Betablocker	1.0		
Sulfadiazin	68-35-9	Antibiotikum	1.0		
Sulfadimethoxin	122-11-2	Antibiotikum	0.5		
Sulfamethazin	57-68-1	Antibiotikum	2.5		
Sulfamethoxazol	723-46-6	Antibiotikum	2.0	2.3	
Sulfapyridin	144-83-2	Antibiotikum	1.0		
Sulfathiazol	72-14-0	Antibiotikum	1.0		
Sulpirid	15676-16-1	Neuroleptikum	0.2		
Telmisartan	144701-48-4	Sartan	10		
Thiopental	76-75-5	Hypnotikum	25		
Tiapid	51012-32-9	Neuroleptikum	2.5		
Ticlopidin	55142-85-3	Thrombozytenaggregationshemmer	2.5		
Tolnaftat	2398-96-1	Antimykotikum	10		
Torasemid	56211-40-6	Schleifendiuretikum	2.5		
Tramadol	27203-92-5	Analgetikum	5.0		
Trimethoprim	738-70-5	Analgetikum	0.5		
Trimipramin	739-71-9	Antidepressivum	2.0		
Trospium	10405-02-4	Parasympatholytikum	1.0		
Tylosin	1401-69-0	Antibiotikum	10		
Valganciclovir	175865-59-5	Antiviral	10		
Valsartan	137862-53-4	Antihypertensivum	5.0		
Venlafaxin	93413-69-5	Antidepressivum	1.0		
Verapamil	152-11-4	Calciumantagonist	2.5		
Vildagliptin	274901-16-5	Antidiabetikum	2.0		
Xylometazolin	526-36-3	Sympathomimetikum	0.5		
Zonisamid	68291-97-4	Antikonvulsivum	5.0		

Pharmazeutika-Mezabolite	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe <i>Metabolit von</i>	LOQ	Konzentrationen (ng/L)	
Wirkstoff				Proben 29.10.2012 vor AK-Filter	nach AK-Filter
2',2'-Difluorodeoxyuridin	114248-23-6	<i>Gemcitabin</i>	5.0		
2',3'-di-O-acetyl-5'-deoxy-5-fluorocytidin	161599-46-8	<i>Capecitabin</i>	10		
4-Acetamidoantipyrin	83-15-8	<i>Aminopyrin/Metamizol</i>	2.5		
4-Aminopyrin (=4-Aminoantipyrin 4-AA)	83-07-8	<i>Aminopyrin/Metamizol</i>	25		
4-Formylaminoantipyrin (4-FAA)	1672-58-8	<i>Aminopyrin/Metamizol</i>	2.0		
AMDOPH	519-65-3	<i>Aminopyrin</i>	0.5	2.8	
Atenolol-desisopropyl	81346-71-6	<i>Atenolol</i>	25		
Atenololsäure (Metoprololsäure)	56392-14-4	<i>Atenolol/Metoprolol</i>	5.0		
Carbamazepin-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	58955-93-4	<i>Carbamazepin</i>	5.0		
Carbamazepin-10,11-epoxid	36507-30-9	<i>Carbamazepin</i>	2.0		
Clofibrinsäure	882-09-7	<i>Clofibrat</i>	2.0		
D617	34245-14-2	<i>Verapamil</i>	3.0		
Fenofibrinsäure	42017-89-0	<i>Fenofibrat</i>	2.5		
Iminostilben	256-96-2	<i>Carbamazepin</i>	5.0		
N,N-Didesvenlafaxin	93413-77-5	<i>Venlafaxin</i>	10		
N,O-Didesvenlafaxin	135308-74-6	<i>Venlafaxin</i>	5.0		
N4-Acetyl-Sulfadiazin	127-74-2	<i>Sulfadiazin</i>	2.0		
N4-Acetyl-Sulfadimethoxin	24341-30-8	<i>Sulfadimethoxin</i>	3.0		
N4-Acetyl-Sulfamethazin	100-90-3	<i>Sulfamethazin</i>	2.0		
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	21312-10-7	<i>Sulfamethoxazol</i>	5.0		
N4-Acetyl-Sulfathiazol	127-76-4	<i>Sulfathiazol</i>	5.0		
N-Desvenlafaxin	149289-30-5	<i>Venlafaxin</i>	3.0		
O-Desvenlafaxin	93413-62-8	<i>Venlafaxin</i>	5.0		
Oseltamivir-carboxylat	187227-45-8	<i>Oseltamivir</i>	5.0		
Ranitidin-N-oxid	738557-20-2	<i>Ranitidin</i>	1.0		
Ranitidin-S-oxid	73851-70-4	<i>Ranitidin</i>	5.0		
Ritalinsäure	19395-41-6	<i>Methylphenidat</i>	2.5		
Valsartansäure	164265-78-5	<i>Valsartan, Losartan, Candesartan, Irbesartan</i>	5.0		

Pflanzenschutzmittel I (1 bis O)	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe <i>Metabolit von</i>	Konzentrationen (ng/L)		
			LOQ	Proben 29.10.2012	
Wirkstoff				vor AK-Filter	nach AK-Filter
2,4-D	94-75-7	Herbizid	3.0		
Acetochlor	34256-82-1	Herbizid	20		
Alachlor	15972-60-8	Herbizid	20		
Amidosulfuron	120923-37-7	Herbizid	0.2		
Asulam	3337-71-1	Herbizid	10		
Atraton	1610-17-9	Herbizid	0.5		
Atrazin	1912-24-9	Herbizid	1.0	5.9	
Azoxystrobin	131860-33-8	Fungizid	1.0		
Bentazon	25057-89-0	Herbizid	0.1	4.7	
Benthiavdicarb-isopropyl	177406-68-7	Insektizid	1.0		
Boscalid	188425-85-6	Fungizid	5.0		
Bromazil	314-40-9	Herbizid	3.0		
Bromoxnil	1689-84-5	Herbizid	5.0		
Carbetamid	16118-49-3	Herbizid	5.0		
Carbofuran	1563-66-2	Insektizid	5.0		
Chlorfenvinphos	470-90-6	Insektizid	5.0		
Chloridazon	1698-60-8	Herbizid	3.0		
Chlorpyrifos	2921-88-2	Insektizid	10		
Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	Insektizid	10		
Chlortoluron	15545-48-9	Herbizid	1.0		
Clomazon	81777-89-1	Herbizid	2.0		
Clothianidin	210880-92-5	Insektizid	2.0		
Cycloxydim	101205-02-1	Herbizid	1.0		
Cymoxanil	57966-95-7	Fungizid	10		
Cyproconazol	94361-06-5	Fungizid	1.0		
Cyprodinil	121552-61-2	Fungizid	5.0		
Desmedipham	13684-56-5	Herbizid	25		
Diazinon	333-41-5	Insektizid	0.2		
Dicamba	1918-00-9	Herbizid	10		
Dichlorprop	120-36-5	Herbizid	1.5		
Dichlorvos	62-73-7	Insektizid	10		
Difenoconazol	119446-68-3	Fungizid	10		
Diffufencan	83164-33-4	Herbizid	5.0		
Dimefuron	34205-21-5	Herbizid	1.0		
Dimethachlor	50563-36-5	Herbizid	1.0		
Dimethenamid	87674-68-8	Herbizid	1.0		
Dimethoat	60-51-5	Insektizid	2.0		
Dimethomorph	110488-70-5	Fungizid	2.0		
Dinoseb	88-85-7	Herbizid	2.5		
Epoxyconazol	133855-98-8	Fungizid	0.5		
Ethofumesat	26225-79-6	Herbizid	10		
Fenamidon	161326-34-7	Fungizid	2.5		
Fenhexamid	126833-17-8	Fungizid	1.0		
Fenoxycarb	79127-80-3	Insektizid	3.0		
Fenpropidin	67306-00-7	Fungizid	0.5		
Fenpropimorph	67306-03-0	Fungizid	0.2		
Fipronil	120068-37-3	Insektizid	1.0		
Fonicamid	158062-67-0	Insektizid	0.5		
Fluazifop (freie Säure)	69335-91-7	Herbizid	0.5		
Fludioxonil	131341-86-1	Fungizid	1.0		
Flufenacet	142459-58-3	Herbizid	1.0		
Flumioxazin	103361-09-7	Herbizid	5.0		
Fluoxastrobin	361377-29-9	Fungizid	1.0		
Fluroxypyr (freie Säure)	69377-81-7	Herbizid	5.0		
Flusilazol	85509-19-9	Fungizid	2.5		
Foramsulfuron	173159-57-4	Herbizid	2.5		
Hexazinon	51235-04-2	Herbizid	0.2	2.6	
Imazamox	114311-32-9	Herbizid	0.5		
Imidacloprid	138261-41-3	Insektizid	2.5		
Ioxynil	1689-83-4	Herbizid	0.2		
Iprovalicarb	140923-17-7	Fungizid	5.0		
Isoproturon	34123-59-6	Herbizid	0.5	0.6	
Isxadifen-ethyl	163520-33-0	Herbizid Safener	2.5		
Kresoxim-methyl	143390-89-0	Fungizid	5.0		
Lenacil	2164-08-1	Herbizid	1.0		
Linuron	330-55-2	Herbizid	2.5		
Mandipropamid	374726-62-2	Fungizid	1.0		
MCPA	94-74-6	Herbizid	1.5		
MCPB	94-81-5	Herbizid	10		
Mecoprop	93-65-2	Herbizid	0.5		
Mefenpyr-diethyl	135590-91-9	Herbizid Safener	1.0		
Mepanipirim	110235-47-7	Fungizid	1.0		
Mesosulfuron-methyl	74223-64-6	Herbizid	2.5		
Mesotrion	104206-82-8	Herbizid	10		
Metalaxyl	57837-19-1	Fungizid	5.0		
Metamitron	41394-05-2	Herbizid	2.0		
Metazachlor	67129-08-2	Herbizid	1.0	2.5	
Metconazol	125116-23-6	Fungizid	0.5		
Methiocarb	2032-65-7	Insektizid	1.0		
Methomyl	16752-77-5	Insektizid	10		
Methoxyfenozid	161050-58-4	Insektizid	5.0		
Metolachlor	51218-45-2	Herbizid	0.2	0.8	
Metosulam	139528-85-1	Herbizid	3.0		
Metrafenon	220899-03-6	Fungizid	2.0		
Metribuzin	21087-64-9	Herbizid	1.0		
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	Herbizid	1.0		
Monolinuron	1746-81-2	Herbizid	2.5		
Monuron	150-68-5	Herbizid	0.2	0.2	
Myclobutanil	88671-89-0	Fungizid	1.0		
Napropamid	15299-99-7	Herbizid	1.0		
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbizid	2.5		
Orbencarb	34622-58-7	Herbizid	2.5		
Oryzalin	19044-88-3	Herbizid	5.0		

Pflanzenschutzmittel II (P bis Z)	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe Metabolit von	Konzentrationen (ng/L)		
			LOQ	Proben 29.10.2012	
Wirkstoff				vor AK-Filter	nach AK-Filter
Penconazol	66246-88-6	Insektizid	5.0		
Pencycuron	66063-05-6	Fungizid	2.5		
Pethoxamid	106700-29-2	Herbizid	1.0		
Phenmedipham	13684-63-4	Herbizid	25		
Pirimicarb	23103-98-2	Insektizid	5.0		
Prochloraz	67747-09-5	Fungizid	5.0		
Prometon + Terbumeton ¹	1610-18-0	Herbizid	0.2	0.2	
Prometryn	7287-19-6	Herbizid	0.5		
Propachlor	1918-16-7	Herbizid	1.0		
Propamocarb	24579-73-5	Fungizid	5.0		
Propaquizafop	111479-05-1	Herbizid	2.5		
Propiconazol	60207-90-1	Fungizid	5.0		
Propyzamid	23950-58-5	Herbizid	5.0		
Prosulfocarb	52888-80-9	Herbizid	2.5		
Pymetrozin	123312-89-0	Insektizid	2.5		
Pyraclostrobin	175013-18-0	Fungizid	2.0		
Pyrimethanil	53112-28-0	Fungizid	1.5		
Rimsulfuron	122931-48-0	Herbizid	1.0		
Simazin	122-34-9	Herbizid	1.0	11	
Simeton	673-04-1	Herbizid	0.2	1.2	
Spiroxamin	118134-30-8	Fungizid	2.0		
Sulcotrion	99105-77-8	Herbizid	10		
Tebuconazol	107534-96-3	Fungizid	0.5		
Tebufenozid	112410-23-8	Insektizid	10		
Tebutam	35256-85-0	Herbizid	0.5		
Teflubenzuron	83121-18-0	Insektizid	10		
Tembotrion	335104-84-2	Herbizid	2.0		
Tepraloxymid	149979-41-9	Herbizid	2.5		
Terbacil	5902-51-2	Herbizid	5.0		
Terbumeton + Prometon ¹	33693-04-8	Herbizid	0.2	0.2	
Terbutylazin	5915-41-3	Herbizid	2.0		
Thiabendazol	148-79-8	Fungizid	1.0		
Thiacloprid	111988-49-9	Insektizid	2.5		
Thiamethoxam	153719-23-4	Insektizid	2.0		
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3	Herbizid	1.0		
Triclopyr	55335-06-3	Herbizid	200		
Trifloxystrobin	141517-21-7	Fungizid	2.5		
Triflusulfuron-methyl	126535-15-7	Herbizid	1.0		
Trinezapac-ethyl	95266-40-3	Wachstumsregulator	5.0		
Tritosulfuron	142469-14-5	Herbizid	0.2	0.3	

Pflanzenschutzmittel-Metabolite	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe Metabolit von	Konzentrationen (ng/L)		
			LOQ	Proben 29.10.2012	
Wirkstoff				vor AK-Filter	nach AK-Filter
2,4-dimethylphenylformamid	60397-77-5	Amitraz	20		
2,6-Dichlorbenzamid	2008-58-4	Dichlobenil	1.0	4.3	
2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5 triazin	1668-54-8	Thifensulfuron-methyl/Metsulfuron-methyl	0.5		
2-Aminosulfonyl-benzoicacid-methylester	57683-71-3	Metsulfuron-methyl / Tribenuron	2.0		
3,5-dibromo-4-hydroxybenzoesäure	3337-62-0	Bromoxynil	10		
3-Phenoxybenzoesäure	3739-38-6	Permethrin	1.0		
Acetochlor-ESA	187022-11-3	Acetochlor	0.5		
Acetochlor-OXA	194992-44-4	Acetochlor	10		
Alachlor-ESA	142363-53-9	Alachlor	0.5		
Alachlor-OXA	171262-17-2	Alachlor	10		
Atrazin-2-Hydroxy	2163-68-0	Atrazin	0.3	1.1	
Atrazin-Desethyl	6190-65-4	Atrazin	1.0	16	
Atrazin-desethyl-2-hydroxy	19988-24-0	Prometon/Atrazin	0.1	0.1	
Atrazin-Desisopropyl	1007-28-9	Atrazin	2.5	5.9	
Azoxystrobinsäure	1185255-09-7	Azoxystrobin	2.5		
Bifenox-Säure	53774-07-5	Bifenox	2.5		
Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	Chloridazon	5.0	130	
Chloridazon-methyl-desphenyl	17254-80-7	Chloridazon	0.1	40	
Chlorothalonil-4-hydroxy-Carbonsäureamid	n.v.	Chlorothalonil	0.5		
Diazoxon	962-58-3	Diazinon	25		
Dimethachlor-ESA	n.v.	Dimethachlor	1.0	9.4	
Dimethachlor-OXA	1086384-49-7	Dimethachlor	15		
Dimethenamid-ESA	205939-58-8	Dimethenamid	2.5		
Dimethenamid-OXA	380412-59-9	Dimethenamid	10		
DMSA (=N,N-Dimethylaminosulfanilid)	4710-17-2	Dichlofluanid	2.5		
Ethofumesat-2-keto	26244-33-7	Ethofumesat	75		
Fipronil-sulfid	120067-83-6	Fipronil	1.0		
Fipronil-sulfon	120068-36-2	Fipronil	2.5		
Flufenacet-ESA	201668-32-8	Flufenacet	2.5		
Flufenacet-OXA	201668-31-7	Flufenacet	5.0		
Imidacloprid-desnitro	115970-17-7	Imidacloprid	3.0		
Imidacloprid-urea	120868-66-8	Imidacloprid	1.0		
Isoproturon-didemethyl	56046-17-4	Isoproturon	2.5		
Isoproturon-monodemethyl	34123-57-4	Isoproturon	0.2		
Mesotrion-MNBA	110964-79-9	Mesotrion	100		
Metamitron-Desamino	36993-94-9	Metamitron	2.0		
Metazachlor-ESA	172960-62-2	Metazachlor	1.0	41	
Metazachlor-OXA	n.v.	Metazachlor	5.0	16	
Methiocarb-sulfoxide	2635-10-1	Methiocarb	5.0		
Metolachlor-ESA	171118-09-5	Metolachlor	0.5	30	
Metolachlor-Morpholinon	120375-14-6	Metolachlor	1.0		
Metolachlor-OXA	152019-73-3	Metolachlor	2.0	7.6	
Metribuzin-Desamino (DA)	35045-02-4	Metribuzin	0.5		
N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)-sulfamid	66840-71-9	Tolyfluanid	2.5		
Propachlor-ESA	123732-85-4	Propachlor	5.0		
Propachlor-OXA	70628-36-3	Propachlor	20		
Propazin-2-hydroxy + Terbutylazin-2-hydroxy ¹	7374-53-0	Prometon	0.5	0.9	
Prothioconazol-desethio	120983-64-4	Prothioconazol	1.0		
Pyrimidinol	2814-20-2	Diazinon	25		
Simazin-2-hydroxy	2599-11-3	Simazin	0.5	0.7	
Sulcotrion-CMBA	53250-83-2	Sulcotrion	15		
Terbutylazin-2-hydroxy + Propazin-2-hydroxy ¹	66753-07-9	Terbutylazin	0.5	0.9	
Terbutylazin-desethyl	30125-63-4	Terbutylazin	2.5		
Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	66753-06-8	Terbutylazin	3.0		
Thiacloprid-amide	676228-91-4	Thiacloprid	1.0		

Wirkstoff	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe Metabolit von	LOQ	Konzentrationen (ng/L) Proben 29.10.2012	
				vor AK-Filter	nach AK-Filter
Biozide + Biozid-Metabolite					
2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT)	26530-20-1		1.0		
4,5-Dichloro-2-n-octyl-isothiazol-3(2H)-on (DCOIT)	64359-81-5		2.5		
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMI)	26172-55-4		2.5		
Acetamidiprid	160430-64-8		3.0		
Azamethiphos	35575-96-3		10		
Benzisothiazolin-3-on (BIT)	2634-33-5		25		
Bronopol	52-51-7		100		
Carbendazim	10605-21-7		1.0		
Cyromazin	66215-27-8		0.2		
Diuron	330-54-1		1.5	5.4	
IPBC (=Iodocarb)	55406-53-6		10		
Irgarol	28159-98-0		0.5		
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	134-62-3		2.5		
Picaridin (Icaridin)	119515-38-7		10		
Piperonyl butoxid	51-03-6		200		
Terbutryn	886-50-0		0.5		
Triclosan	3380-34-5		200		
2-Aminobenzimidazol	934-32-7	Carbendazim	2.0		
Diuron-desdimethyl = 1-(3,4-Dichlorophenyl)urea	2327-02-8	Diuron	3.0		
Diuron-desmonomethyl (DCPMU) = 1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methylurea	3567-62-2	Diuron	2.0		
Irgarol-decyclopropyl	n.v.	Irgarol	2.5		
Betäubungsmittel + Metabolite					
Wirkstoff	CAS-Nr.	Wirkstoffuntergruppe Metabolit von	LOQ	vor AK-Filter	nach AK-Filter
1-(3-Chlorophenyl)-piperazin	6640-24-0		5.0		
1-(3-Trifluoromethylphenyl)-piperazin	15532-75-9		2.5		
1-Benzylpiperazin	2759-28-6		10		
Amphetamin	300-62-9		10		
Codein	76-57-3		0.5		
Diazepam	439-14-5		1.0		
Kokain	50-36-2		2.5		
Mephedron (4-Methylmethcathinon)	1189805-46-6		10		
Methadon	76-99-3		0.1		
Methamphetamin	537-46-2		5.0		
Morphin	57-27-2		1.0		
Oxazepam	604-75-1		1.0		
Benzoyllecgonin	519-09-5	Kokain	5.0		
EDDP	30223-73-5	Methadon	1.0		
Per- und polyfluorierte Verbindungen					
Wirkstoff	CAS-Nr.	Abkürzung Wirkstoff	LOQ	vor AK-Filter	nach AK-Filter
6:2 Fluorotelomer ungesättigte Carbonsäure	n.v.	6:2 FTUCA	1.0		
8:2 Fluorotelomer ungesättigte Carbonsäure	n.v.	8:2 FTUCA	1.0		
Perfluorbutansäure	375-22-4	PFBA	0.5	3.1	6.2
Perfluorbutansulfonsäure	29420-49-3	PFBS	0.1	2.4	0.2
Perfluordecansäure	335-76-2	PFDA	1.0		
Perfluorheptansäure	375-85-9	PFHpA	0.5	2.5	
Perfluorhexansäure	307-24-4	PFHxA	0.5	10	2.2
Perfluorhexansulfonsäure	3871-99-6	PFHxS	0.1	22	
Perfluoronansäure	375-95-1	PFNA	1.0		
Perfluoroctansäure	335-67-1	PFOA	1.0	4.1	
Perfluoroctansulfonsäure	2795-39-3	PFOS	0.1	18	
Perfluorodecylphosphat	n.v.	8:2PAP	5.0		
Perfluorooctylphosphat	n.v.	6:2PAP	2.0		
Perfluorpentansäure	2706-90-3	PFPA	1.5	9.3	4.8
Sonstige					
Wirkstoff	CAS-Nr.	Substanzgruppe Metabolit von	LOQ	vor AK-Filter	nach AK-Filter
NN-Dimethyldicylamin N-oxid	2605-79-0	Desinfektionsmittel	1.0		
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon	80-73-9	Industriechemikalie	3.0		
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DNS)	128-42-7	Industriechemikalie	20	(260) ²	
N-(4-Aminophenyl)-N-methyl-acetamid	119-63-1	Industriechemikalie	10		
N-Methylacetanilid	579-10-2	Industriechemikalie	10		
Tetraglym	143-24-8	Industriechemikalie	10		
Triethylphosphat	78-40-0	Industriechemikalie	100		
4 + 5-Methyl-Benzotriazol ¹	136-85-6	Korrosionsschutzmittel	1.0	2.6	
Benzotriazol	95-14-7	Korrosionsschutzmittel	10		
1-Hydroxy-Benzotriazol	2592-95-2	Korrosionsschutzmittel-Metabolit / Benzotriazol	10		
1-Methyl-Benzotriazol	13351-73-0	Korrosionsschutzmittel-Metabolit / Benzotriazol	0.5		
4-Hydroxy-Benzotriazol	26725-51-9	Korrosionsschutzmittel-Metabolit / Benzotriazol	10		
Acesulfam	55589-62-3	Lebensmittelzusatzstoff	5.0	110	
Aspartam	22839-47-0	Lebensmittelzusatzstoff	20		
Cyclamat	100-88-9	Lebensmittelzusatzstoff	2.5		
Neohesperidin dihydrochalcon	20702-77-6	Lebensmittelzusatzstoff	10		
Neotam	165450-17-9	Lebensmittelzusatzstoff	10		
Saccharin	81-07-2	Lebensmittelzusatzstoff	10	34	
Sucralose	56038-13-2	Lebensmittelzusatzstoff	10		
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	131-57-7	Personal Care Product	2.0		
Climbazol	38083-17-9	Personal Care Product	0.5		
Galaxolidon	256393-37-0	Personal Care Product-Metabolit / Galaxolid	10		
Coffein	58-08-2	Tracer	10		

LOQ = limit of quantification; ¹ = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben; n.v. = nicht verfügbar; ()² = Befund nicht mit MSMS bestätigt
Der Einteilung in die Substanzgruppen liegt Schweizer Recht zu Grunde

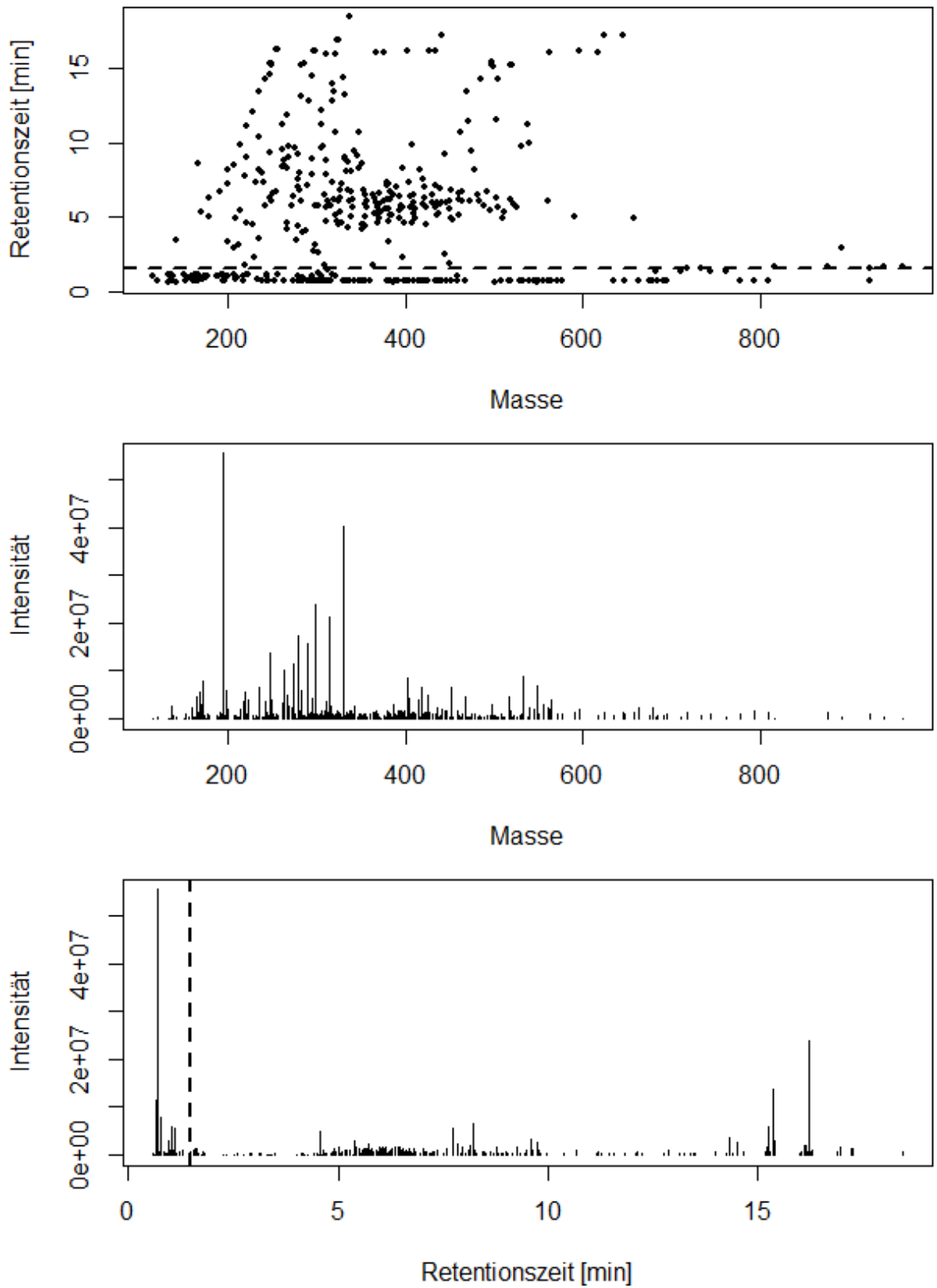


Abbildung 13 Masse, charakteristische Retentionszeit und Messintensität der nach dem AK-Filter detektierbaren Substanzen; negative Ionisierung. Das Ende der Retentions-Totzeit (1.5 Minuten) ist durch die schwarz gestrichelte Linie markiert.

Tabelle 4 Peakbefunde im LC-HRMS Screening mit exakter Masse ohne Verwendung von Referenzstandards für die häufigsten Substanzbefunde aus den GC-MS Analysen

Substanz	Summenformel	LC-HRMS Peakbefunde*	
		vor AK-Filter	nach AK-Filter
Cropropamide	$C_{13}H_{24}N_2O_2$	-	-
Crotetamid**	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	pos	-
Crotamiton	$C_{13}H_{17}N_1O_1$	pos	-
Enallylpromal	$C_{11}H_{16}N_2O_3$	pos, neg	-
O,O,O-Triethyl-Thiophosphate	$C_6H_{15}O_3P_1S_1$	-	-
N-Dimethyl-Aprobarbital	$C_{12}H_{18}N_2O_3$	-	-
Heptabarbital	$C_{13}H_{18}N_2O_3$	pos	-
1H-Pyrazole, 3-Ethoxy-5-Methyl-	$C_6H_{10}N_2O$	pos	-
Dichloroacetaldehyde	$C_2H_2Cl_2O_1$	-	-
Pyrithyldione	$C_9H_{13}N_1O_2$	pos, neg	-
Benzolsulfonamid, N-Buthyl	$C_{10}H_{15}N_1O_2S_1$	-	-
Phosphoroamidothioic acid, O,O-Diethylester	$C_2H_8N_1O_2P_1S_1$	-	-

* -, ' kein Befund auf der Liste der unbekannteten Substanzen der LC-HRMS Messung im negativen oder positiven Ionisierungsmodus für die jeweilige substanzspezifische Masse

** Referenzstandard vorhanden (siehe Zielsubstanzen)

pos, neg Befund im positiven bzw. negativen Ionisierungsmodus vorhanden