
Projekt-Nr.	Ausfertigungs-Nr.	Datum
2122612	Gesamt: 6	08.11.2013

Grundwasserüberwachung Hirschacker

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

Auftraggeber **Gemeinde Grenzach-Wyhlen**

Anzahl der Seiten: 17
Anlagen: 4

INHALT:

Seite

1	Zusammenfassung.....	4
2	Vorbemerkungen, Aufgabenstellung.....	5
3	Grundlagen	5
	3.1 Allgemeine Standortangaben	5
	3.2 Geologisch-hydrogeologischer Überblick	6
	3.3 Bisherige Untersuchungen	7
4	Untersuchungskonzeption.....	7
5	Untersuchungsdurchführung.....	8
	5.1 Grundwasserprobennahmen	8
	5.2 Chemische Analysen	8
6	Untersuchungsergebnisse	8
	6.1 Ergebnisse der vorbereitenden Untersuchungen	8
	6.2 Zusammenfassung der Grundwasseruntersuchungen 2007 - 2011.....	9
	6.2.1 Aromatische Sulfonate und Polyfluorierte Tenside	9
	6.2.2 GC/MS-Screening	11
	6.2.3 Ökotoxizitätstests und wirkungsbezogene Analytik (WBA).....	12
	6.3 Ergebnisse der LC/HRMS-Untersuchung.....	13
	6.3.1 Target-Screening	13
	6.3.2 Inventarisierung der unbekanntenen Substanzen.....	14
7	Bewertung und Einordnung in die bisherige Analytik.....	17

TABELLEN:

Tabelle 1:	Analytikergebnisse DOC und LHKW, Vorlagebehälter Juli bis September 2012.....	8
Tabelle 2:	Berechnung der Mischungskonzentrationen und Vergleich mit den gemessenen Konzentrationen im Vorlagebehälter exemplarisch für die Daten von August 2012.....	9
Tabelle 3:	Ergebnisse der Analytik auf aromatische Sulfonate 2007.....	10
Tabelle 4:	Ergebnisse der Analytik auf per- und polyfluorierte organische Verbindungen 2007.....	11
Tabelle 5:	Ergebnisse der GC/MS-Screenings 2010 und 2011	12
Tabelle 6:	Analytikergebnisse der per- und polyfluorierten Substanzen.....	14
Tabelle 7:	Charakterisierung der 15 intensivsten, unbekanntenen Substanzen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter.....	15
Tabelle 8:	Peakbefunde im LC/HRMS Screening mit exakter Masse ohne Verwendung von Referenzstandards für die häufigsten Substanzbefunde aus den GC/MS-Screenings	16

ANHANG:

- 1 Quellen- und Literaturverzeichnis

ANLAGEN:

- 1 Planunterlagen
 - 1.1 Übersichtslageplan, Maßstab 1 : 25.000
 - 1.2 Lageplan, Verdachtsflächen und Aufschlusspunkte, Maßstab 1 : 4.000
- 2 Probennahmeprotokolle
- 3 Laborberichte LHKW und DOC, DVGW
- 4 Abschlussbericht Eawag

1 Zusammenfassung

Das Umweltministerium Baden-Württemberg und Greenpeace Schweiz haben sich am 15.06.2012 für die Hirschackergrube auf eine „weitergehende Untersuchung des Grundwassers auf alle denkbaren Schadstoffe“ geeinigt (Pressemitteilung 115/2012 des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 19.06.2012) und ein LC/MS-Screening beschlossen.

Das aus dem Bereich der ausgehobenen Hot-Spots und dem direkten Abstrom geförderte Grundwasser der sanierten Deponie „Altablagerung Hirschackergrube“ wird vor der Versickerung über eine Aktivkohleanlage gereinigt. Die Belastung des Grundwassers vor und nach der Aktivkohlereinigung wurde durch umfangreiche GC/MS-Analysen und Ökotoxizitätstest untersucht. Polare, nichtflüchtige Substanzen werden jedoch mit der GC/MS-Analysentechnik meist nur unzureichend erfasst. Auf Vorschlag von Greenpeace wurde daher die Eawag, Dübendorf, beauftragt, mittels modernster LC/HR-MS-Analytik die Reinigungsleistung der installierten Aktivkohlefiltration hinsichtlich der Belastung mit polaren organischen Mikroverunreinigungen zu prüfen.

Dazu wurden ausgewählte Proben im Zu- und Ablauf in zwei Schritten analysiert:

1. Gezielte Untersuchung (Target-Screening) auf 430 gewässerrelevante, bekannte organische Substanzen
2. Untersuchung auf unbekannte Substanzen, die nicht im Untersuchungsumfang der 430 Stoffe enthalten sind

Von 430 gewässerrelevanten organischen Substanzen wurden 46 eindeutig im Grundwasser identifiziert und quantitativ bestimmt. Es wurden 13 Pflanzenschutzmittel, 15 Pflanzenschutzmittel-Metabolite, sechs Arzneimittel, zwei Lebensmittelzusatzstoffe, eine Industriechemikalie und ein Korrosionsschutzmittel sowie acht per- und polyfluorierte Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 290 ng/l nachgewiesen. Nach der Aufbereitung des Grundwassers über den Aktivkohlefilter konnten außer geringsten Spuren von vier perfluorierten Verbindungen keine der 430 untersuchten Stoffe mehr nachgewiesen werden.

75 % der im Grundwasser nachgewiesenen unbekannt, polaren bis schwach polaren, organischen Substanzen werden ebenfalls durch den Aktivkohlefilter eliminiert. 320 Substanzen werden ausschließlich nach dem Aktivkohlefilter detektiert. Diese Substanzen werden vermutlich durch biologische Umsetzungsprozesse im Aktivkohlefilter gebildet. Durch die Aktivkohlefilter-Behandlung wird sowohl die Anzahl als auch die Intensität der im Grundwasser vorhandenen Substanzen stark reduziert.

Die Ergebnisse belegen die sehr gute Reinigungsleistung der Grundwasserreinigungsanlage und geben keine Hinweise auf toxikologisch relevante Substanzen im Ablauf des Aktivkohlefilters.

2 Vorbemerkungen, Aufgabenstellung

Das Umweltministerium Baden-Württemberg und Greenpeace Schweiz haben sich am 15.06.2012 in Grenzach-Wyhlen zu einem Fachgespräch über die erfolgte Sanierung der Hirschackergrube getroffen. Im Verlauf des Gesprächs wurde eine „weitergehende Untersuchung des Grundwassers auf alle denkbaren Schadstoffe“ (Pressemitteilung 115/2012 des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 19.06.2012) mittels eines Non-Target-LC/MS-Screening beschlossen.

Das LC/MS-Screening wurde als Ergänzung zu den in den vergangenen Jahren durchgeführten GC/MS-Screenings vorgeschlagen, da mit LC/MS polare und nicht-flüchtige Substanzen im Grundwasser nachgewiesen werden können, die sich durch GC/MS nicht oder nur schwer abbilden lassen. LC/MS-Untersuchungen sind nicht Bestandteil der routinemäßigen Altlastenuntersuchung in Baden-Württemberg. In den letzten Jahren hat die Methode große Fortschritte in der Instrumentierung und Datenaufbereitung erfahren, die Datenaufbereitung der LC/MS-Analytik ist jedoch anspruchsvoll und sehr zeitaufwendig.

Die Untersuchung hatte zwei Ziele:

1. Gezielte Untersuchung (Target-Screening) auf 430 gewässerrelevante, bekannte organische Substanzen
2. Untersuchung auf unbekannte Substanzen, die nicht im Untersuchungsumfang der 430 Stoffe enthalten sind.

In einem ersten Schritt wurde ein Target-Screening auf 430 gewässerrelevante, bekannte organische Substanzen durchgeführt. Die Liste der Substanzen wird von der Eawag kontinuierlich gepflegt und ergänzt und beinhaltet mit Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln, Bioziden, Haushalts- und Industriechemikalien und deren Abbauprodukten ein breites Spektrum an bekannten Substanzen, die die Qualität des Grundwassers beeinflussen können.

Im zweiten Schritt wurde ein möglichst vollständiges Substanzinventar erstellt und damit die Eliminationsleistung des Aktivkohlefilters zusätzlich überprüft.

Gegenstand des vorliegenden Berichts ist die kurze Darstellung der Untersuchung und ihrer Ergebnisse und eine Einordnung in das konzeptionelle Standortmodell. Als Anlage 4 ist der vollständige Bericht der Eawag beigelegt.

3 Grundlagen

3.1 Allgemeine Standortangaben

Name/Bezeichnung:	Altablagerung Hirschackergrube
Stadt/Landkreis:	Grenzach-Wyhlen, Landkreis Lörrach
Gewann, Flurstücks-Nrn.:	Hirschacker, 1406/101, 1444 bis 1457, 1463 bis 1471, 1474 bis 1479, 1490 bis 1494
Rechts-/Hochwert (zentral)	R 34 00 085/H 52 68 200
Fläche/mittl. Mächtigkeit/Volumen:	80.000 m ² /8 m/640.000 m ³ [7]
Höhe:	ca. +263 m ü. NN [7]
Morphologie:	eben

Versiegelung/bebaute Fläche:	praktisch keine Versiegelung oder Bebauung
Frühere Nutzung:	Kiesgrube, Deponie (Ablagerung ca. 1951 bis max. 1991) [7]
Ablagerungsmaterial:	Erdaushub, Bauschutt, untergeordnet Chemieabfälle
Heutige Nutzung:	überwiegend landwirtschaftlich oder Brachland, im Norden (ca. 10 % der Gesamtfläche) Kleingärten und Lagerflächen (Bauhof)
Geplante/zulässige Nutzung:	keine Änderung bekannt/„Landwirtschaft“ im FNP
Umfeldnutzung:	Landwirtschaft
Hydrogeologischer Standorttyp:	8 GW-Leiter (Festgestein), hoher GW-Stand, freie GW-Oberfläche und 10/11 GW-Leiter (Lockergestein), hoher/tiefer GW-Stand, freie GW-Oberfläche
Vorbehaltsgebiet:	Wasserschutzzone III a
Vorfluter:	Rhein, ca. 600 m südwestlich
Naturschutz:	besonders geschütztes Biotop
Bisheriger Kenntnisstand:	LHKW: Hot-Spot-Aushub abgeschlossen, laufende Abstromsicherung [34], [35], [36]

3.2 Geologisch-hydrogeologischer Überblick

Der Standort befindet sich im Hochrheintal zwischen dem nördlich gelegenen Dinkelberg und dem 600 m südwestlich entfernten Rhein. Bei der Altablagerung handelt es sich um eine ehemalige Kiesgrube, über welche die Niederterrassenschotter des Rheins ausgebeutet wurden. Nach Beendigung des Kiesabbaus wurde die Grube mit Abfällen verfüllt. Das weitere Umfeld ist sowohl auf der deutschen als auch auf der schweizerischen Seite von bedeutsamen Chemiebetrieben und anderen Industrie- und Gewerbebranchen seit mehr als 100 Jahren intensiv geprägt worden.

Die Wasserstände zeigen infolge der intensiven Grundwasserbewirtschaftung auf deutscher und schweizerischer Seite (Trink- und Brauchwasser) eine wöchentliche sägezahnartige Schwankung von etwa 0,5 m. Die Trinkwasserbrunnen von Grenzach-Wyhlen liegen randlich des Grundwasserabstroms und sind daher von Schadstoffemissionen aus der Hirschackergrube nicht betroffen [8].

Der jährliche Niederschlag beträgt etwa 1.000 mm, als Grundwasserneubildung sind etwa 300 bis 350 mm pro Jahr anzunehmen [37].

Am Standort wird eine Grundwasserreinigungsanlage betrieben, in der Grundwasser mit ca. 470 m³/d aus den Sanierungsbrunnen SBr 1, SBr 2, HA 3, HA 10 und HA 14 zunächst über einen Beutelfilter von Sediment gereinigt und in einem Vorlagebehälter gesammelt wird. Das Mischwasser wird anschließend über einen Wasseraktivkohlefilter (10 m³, Donau Carbon CC 8x30) mit nachgeschaltetem Polzeifilter gereinigt und im Abstrom versickert.

3.3 Bisherige Untersuchungen

Die bisherigen Untersuchungen, Planungen und Maßnahmen sind zusammenfassend im ersten Sachstandsbericht [35] wiedergegeben (vgl. hierzu auch standortbezogene Quellen [1] bis [34]). Der weitere Sanierungsverlauf und die Untersuchungen im Umfeld sind im Sachstandsbericht 2010 - 2011 [36] zusammengefasst.

4 Untersuchungskonzeption

Die Flüssigchromatografie kombiniert mit Massenspektrometrie (LC/MS) oder hochauflösender Massenspektrometrie (LC/HRMS) ergänzt die am Standort Hirschacker inzwischen routinemäßig eingesetzten GC/MS-Screenings. GC/MS-Screenings erfassen flüchtige, schwach polare bis unpolare organische Substanzen. Mit ihrer Hilfe wurden am Standort Hirschacker zusätzlich zum üblichen Untersuchungsumfang bei einer Altlastenuntersuchung eine Reihe altlastenrelevanter Substanzen identifiziert. LC/MS-Screenings erfassen polare Substanzen mit einer weiten Bandbreite an Molekülgrößen und Flüchtigkeit. Schwach polare, flüchtige Substanzen können mit beiden Methoden nachgewiesen werden. Mittels LC/MS können Stoffgruppen wie z. B. Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Aminosäuren oder Zucker bestimmt werden, zu denen auch viele natürlich vorkommende Stoffe gehören.

Ziel des Projekts war es, die Reinigungsleistung der installierten Aktivkohleeinheiten für polare organische Substanzen zu untersuchen, indem der Zu- und Ablauf des Aktivkohlefilters mittels LC/HRMS analysiert wurde. Um ein möglichst umfassendes Substanzinventar für das Grundwasser vor und nach der Behandlungsanlage erstellen zu können, wurde ein zweistufiges Vorgehen gewählt.

Im ersten Schritt wurden 430 gewässerrelevante Mikroverunreinigungen analysiert und quantifiziert. Die Substanzauswahl orientiert sich an Verbrauchszahlen und Ergebnissen aktueller Untersuchungsprogramme in Deutschland und der Schweiz. 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 Identifikationsmerkmale wie die Summenformel generiert.

Für die LC/HRMS-Screenings sollte der Vorlagebehälter beprobt werden, in dem das geförderte Wasser der Sanierungsbrunnen gesammelt wird und von dem aus niveaugesteuert das Mischwasser auf den Aktivkohlefilter gepumpt wird. Da bisher nur die Sanierungsbrunnen beprobt worden waren, war nicht klar, ob sich im Vorlagebehälter durch Verflüchtigung oder mikrobiologische Aktivität in eventuell vorhandenen Biofilmen die Zusammensetzung des Wassers verändert. Anhand einer Mischungsrechnung, die die Konzentrationen an LHKW und DOC in den Sanierungsbrunnen und im Vorlagebehälter sowie die Förderraten berücksichtigt, sollte dies überprüft werden. Als vorbereitende Maßnahmen wurden an drei Stichtagen vor der Probenahme für die LC/HRMS-Screenings am Vorlagebehälter zusätzliche Proben für LHKW (inklusive Hexachlorethan/Hexachlorbutadien) und DOC genommen.

5 Untersuchungsdurchführung

5.1 Grundwasserprobennahmen

- Datum: 23.07., 20.08. und 24.09.2012
- Probennahme: Entnahme einer zusätzlichen Probe am Ablauf des Vorlagebehälters im Rahmen der monatlichen Anlagenbeprobung
- Vor-Ort-Messungen: Temperatur, pH, el. Leitfähigkeit, O₂-Konzentration, Redoxpotenzial
- Analytik: LHKW inkl. Hexachlorethan und Hexachlorbutadien, DOC, GC/MS-Screening
- Datum: 29.10.2012
- Probennahme: Entnahme je einer Probe am Ablauf des Vorlagebehälters (vor Aktivkohlefilter 1) und am Ablauf des Aktivkohlefilters 2
- Vor-Ort-Messungen: Temperatur, pH, el. Leitfähigkeit, O₂-Konzentration, Redoxpotenzial
- Analytik: LC/HRMS-Screening
- Dokumentation: Probennahmeprotokoll (Anlage 2)

5.2 Chemische Analysen

Die Analyse auf LHKW inkl. Hexachlorethan und Hexachlorbutadien sowie DOC wurde wie bei den monatlichen Routineuntersuchungen durch das Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführt. Der Laborbericht ist in Anlage 3 dokumentiert.

Die LC/HRMS-Untersuchungen wurden durch Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs (ehem. Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) in Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. Die Probenvorbereitung, Analytik und Datenaufbereitung sind vollständig in Anlage 4 dokumentiert.

6 Untersuchungsergebnisse

6.1 Ergebnisse der vorbereitenden Untersuchungen

Mess-datum	DOC	LHKW Σ	Chloro- form	Tri- chlor- ethen	Tetra- chlor- ethen	cis-1,2- Dichlor- ethen	Hexa- chlor- ethan	Hexa- chlor- butadien	1,1,2,2- Tetra- chloroethan
	mg/l	µg/l							
23.07.12	0,79	32,0	1,0	1,1	14	1,0	11	0,8	3,1
20.08.12	0,70	25,2	0,98	1,3	10	0,68	9,4	0,6	2,2
24.09.12	0,64	24,9	0,81	1,3	9,8	0,51	9,6	0,6	2,3

Tabelle 1: Analytikergebnisse DOC und LHKW, Vorlagebehälter Juli bis September 2012

Messpunkt	Förderrate	DOC		LHKW	
	m³/h	mg/l	g/h	µg/l	mg/h
HA 10	1,25	1,20	1,50	146	183
HA 14	1,21	0,98	1,19	106	128
HA 3	5,28	0,49	2,59	7,9	42
SBr 1	4,67	0,60	2,80	23	107
SBr 2	6,89	0,71	4,89	14	96
Summe	19,30		12,97		556

Vorlagebehälter	DOC		LHKW	
	mg/l		µg/l	
	gemessen	berechnet ¹	gemessen	berechnet ¹
	0,70	0,67	25	29

¹ Quotient aus der Summe der geförderten DOC- oder LHKW-Massen und der Summe der Förderraten

Tabelle 2: Berechnung der Mischungskonzentrationen und Vergleich mit den gemessenen Konzentrationen im Vorlagebehälter exemplarisch für die Daten von August 2012

Die DOC- und LHKW-Konzentrationen im Vorlagebehälter (Tabelle 1) entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den mit den Förderraten gewichteten Konzentrationen für LHKW und DOC (Tabelle 2), es findet also kein nennenswerter Abbau von gelöster organischer Substanz oder LHKW im Vorlagebehälter statt. Der Vorlagebehälter war zum Probennahmetermin sauber, es gab keine Anzeichen für einen Biofilm und auch keine Ansammlung von Sediment. Damit lässt sich das Wasser vor dem Aktivkohlefilter direkt mit dem nach dem Aktivkohlefilter vergleichen.

6.2 Zusammenfassung der Grundwasseruntersuchungen 2007 - 2011

6.2.1 Aromatische Sulfonate und Polyfluorierte Tenside

Im Vorfeld der Hot-Spot-Sanierung wurde 2007 der Parameterumfang um aromatische Sulfonsäuren und perfluorierte Tenside erweitert.

Messpunkt			Naphthalin-1,5-disulfonat	Naphthalin-1,6-disulfonat	Naphthalin-1,7-disulfonat	Naphthalin-1,3,5-trisulfonat	Naphthalin-2-sulfonat	2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonat
			µg/l					
HA 1		Zustrom	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
HA 2		Zustrom	0,11	< 0,02	0,05	< 0,02	< 0,02	0,09
P 61		Ablagerung	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
P 62		Zustrom	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
HA 3	Abstrom	mittel	0,14	< 0,02	< 0,02	0,06	< 0,02	< 0,02
		max.	0,15	< 0,02	< 0,02	0,07	< 0,02	< 0,02
HA 4	Abstrom	mittel	1,1	< 0,02	< 0,02	0,3	< 0,02	< 0,02
		max.	1,2	0,08	< 0,02	0,39	0,04	< 0,02
HA 15	Abstrom	mittel	2,5	< 0,02	< 0,02	0,8	< 0,02	< 0,02
		max.	3,5	< 0,02	< 0,02	1,0	< 0,02	< 0,02
AwBr	Abstrom	mittel	0,9	< 0,02	< 0,02	0,3	< 0,02	< 0,02
		max.	1,1	< 0,02	< 0,02	0,4	< 0,02	< 0,02

Tabelle 3: Ergebnisse der Analytik auf aromatische Sulfonate 2007

Dabei wurde Naphthalin-1,5-disulfonat und Naphthalin-1,3,5-trisulfonat mit maximalen Konzentrationen von 3,5 µg/l bzw. 1 µg/l nachgewiesen. Aufgrund der Konzentrationsunterschiede im Zustrom und Abstrom können diese Substanzen der Ablagerung zugeordnet werden.

Messpunkt			Perfluorhexanoat	Perfluorheptanoat	Perfluor-octanoat	Perfluor-octansulfonat	Perfluorbutansulfonat	Perfluorhexansulfonat
			ng/l					
HA 1		Zustrom	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
HA 2		Zustrom	7	4	6	12	3	3
P 61		Ablagerung	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P 62		Zustrom	< 1	2	3	4	4	3
HA 3	Abstrom	mittel	2	< 1	2	14	5	10
		max.	2	< 1	2	16	5	13
HA 4	Abstrom	mittel	4	2	4	27	5	12
		max.	5	3	5	32	6	15
HA 15	Abstrom	mittel	1	2	3	7	1	3
		max.	1	2	3	9	2	6
AwBr	Abstrom	mittel	3	1	2	21	3	8
		max.	4	2	3	22	4	9

Tabelle 4: Ergebnisse der Analytik auf per- und polyfluorierte organische Verbindungen 2007

Ähnlich wie die aromatischen Sulfonate sind die per- und polyfluorierten Verbindungen eindeutig der Altablagerung zuzuordnen. Die Konzentrationen sind mit maximal 32 ng/l Perfluor-octansulfonsäure deutlich niedriger als die der aromatischen Sulfonate.

Perfluor-octansulfonsäure ist persistent und giftig und steht im Verdacht, beim Menschen Krebs zu erzeugen oder reproduktionstoxisch zu sein. Darüber hinaus ist es giftig für Wasserorganismen mit langfristig schädlicher Wirkung für Gewässer. Die übrigen perfluorierten Substanzen sind bzgl. Giftigkeit und Krebsgefahr noch nicht eingestuft. Aus einem vorläufigen Tolerable Daily Intake (TDI) für Perfluor-octansäure wurden unbedenkliche Trinkwasserkonzentrationen von 450 ng/l [39] bzw. 300 ng/l [40] abgeleitet. Diese Konzentrationen waren 2007 in allen Messstellen deutlich unterschritten.

6.2.2 GC/MS-Screening

Die Ergebnisse des GC/MS-Screenings des Überwachungszeitraums 2010 und 2011 sind im Folgenden zusammengefasst.

Parameter	Sanierungsbrunnen		Nach Aktivkohlefilter 1		Nach Aktivkohlefilter 2	
	mittel	max.	mittel	max.	mittel	max.
	µg/l					
Hexachlorethan	59	590	1,5	6	0,02	0,02
Hexachlorbutadien	2,5	35	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetrachlorethan	14	190	0,04	0,04	-	-
Enallylpropymal	0,5	2	0,05	0,2	-	-
Cropropamid	0,6	6	0,1	0,8	-	-
Crotamiton	2,5	80	0,01	0,03	-	-
Crotetamid	0,5	5	0,1	0,6	-	-
Triphenylphosphinoxid	0,2	0,2	-	-	-	-
O,O,O-Triethylthiophosphat	0,1	0,9	-	-	-	-
Dimetilan	0,05	0,07	-	-	-	-
Heptabarbital	0,1	1,2	0,02	0,04	-	-
Pyrithyldion	0,08	0,2	-	-	-	-

Tabelle 5: Ergebnisse der GC/MS-Screenings 2010 und 2011

Die GC/MS-Screenings von 2010 [36] zeigten zu den bereits nachgewiesenen flüchtigen aromatischen Chlorkohlenwasserstoffen (Hexachlorethan, Hexachlorbutadien, Tetrachlorethan und verschiedene andere in geringen Konzentrationen) zusätzliche prioritäre Substanzen, darunter die Arzneimittel Cropropamid, Crotamiton, Crotetamid, Enallylpropymal und Heptabarbital.

Diese Substanzen werden überwiegend bereits in der ersten Aktivkohlereinigungsstufe eliminiert oder reduziert. Nur Hexachlorethan wurde vereinzelt und in sehr geringen Konzentrationen nach der zweiten Reinigungsstufe nachgewiesen.

Das GC/MS-Screening liefert nur semiquantitative Ergebnisse, es muss von Abweichungen von $\pm 50\%$ ausgegangen werden.

6.2.3 Ökotoxizitätstests und wirkungsbezogene Analytik (WBA)

Im Überwachungszeitraum 2010 wurden wirkungsbezogene Analysen durchgeführt: Das Substanzgemisch aus Grundwasserproben aus verschiedenen Messstellen des Hirschackers wurde dünnenschichtchromatografisch aufgetrennt und die Toxizität der Substanzen bzw. Substanzgruppen auf Leuchtbakterien ermittelt. Die Methode wird derzeit durch das Betriebs- und Forschungslabor der Landeswasserversorgung, Wasserwerk Langenau, entwickelt und getestet. Die überwiegende Zahl der Messstellen war nicht bis sehr gering belastet, in der Ablagerung (HA 10) waren einzelne Proben mäßig toxisch belastet. Im Februar 2010 und im Oktober 2010 wurden extreme Toxizitätswerte in Grundwasserproben der Messstellen HA 13, HA 4 und SBr 2 festgestellt, die sich nicht mit den Befunden der GC/MS-Screenings oder der Einzelparameteranalytik erklären ließen. Das Wasser im Ablauf der Grundwasserreinigungsanlage war zu keinem Zeitpunkt toxisch belastet.

Im November 2011 und März 2012 wurden Tests auf Algen-, Daphnien- und Fischeitoxizität, sowie Tests auf Gentoxizität im Umfeld des Hirschackers durchgeführt. Diese Tests werden routinemäßig in der Abwasseranalytik eingesetzt. Ziel der Untersuchungen war, das toxische Potenzial der in den GC/MS-Screenings nicht identifizierbaren Substanzen zu überprüfen und die auffälligen Befunde der wirkungsbezogenen Analytik in den Messstellen HA 13, HA 14 und SBr 2 zu überprüfen.

Die Daphnien- und Fischeitests zeigten keine toxische Wirkung, ebenso wurde kein gentoxisches Potenzial nachgewiesen. Der Scenedesmustest ergab leicht erhöhte Werte unterhalb der Toxizitätsschwelle für den Pfad Boden – Grundwasser [38]. Die Proben sind damit nicht als toxisch zu bewerten. Das Wasser im Ablauf der Grundwasserreinigungsanlage war auch in den Ökotoxizitätstests zu keinem Zeitpunkt toxisch belastet.

6.3 Ergebnisse der LC/HRMS-Untersuchung

6.3.1 Target-Screening

Von 430 untersuchten Substanzen wurden im Target-Screening 46 nachgewiesen und quantifiziert. Sie sind im Abschlussbericht der Eawag in Tabelle 1 detailliert aufgeführt und im Folgenden zusammengefasst.

Von 133 untersuchten Pflanzenschutzmitteln wurden zwölf mit Nachweisgrenzen von maximal 1 ng/l nachgewiesen. Die höchste Konzentration erreichte Simazin mit 11 ng/l. Von 55 untersuchten Pflanzenschutzmittelmetaboliten wurden 15 mit Nachweisgrenzen bis 5 ng/l nachgewiesen. Hier wurden mit maximal 130 ng/l (Chloridazon-desphenyl) deutlich höhere Konzentrationen gefunden.

Von 21 Bioziden und deren Metaboliten wurde bei Nachweisgrenzen von 1 bis 200 ng/l mit Diuron (5,4 ng/l) nur ein Vertreter nachgewiesen, von den zwölf Betäubungsmitteln und deren Metaboliten wurde bei Nachweisgrenzen zwischen 1 und 10 ng/l keines nachgewiesen.

Von 142 Arzneimitteln wurden bei Nachweisgrenzen zwischen 0,2 und 7,5 ng/l fünf nachgewiesen, darunter Crotetamid mit 290 ng/l, das aufgrund der GC/MS-Screeningbefunde mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen worden war. Alle anderen nachgewiesenen Arzneimittel kamen in Konzentrationen < 3 ng/l vor. Von 28 Metaboliten von Arzneimitteln wurde nur AMDOPH, ein Aminpyrinabkömmling mit 2,8 ng/l nachgewiesen. Nachweisgrenzen lagen hier zwischen 0,5 und 25 ng/l.

Die per- und polyfluorierten Verbindungen bilden insofern eine Ausnahme, als von 14 untersuchten Verbindungen acht vor dem Aktivkohlefilter und davon noch vier nach dem Aktivkohlefilter nachgewiesen wurden.

Parameter	Bestimmungsgrenze	vor AK-Filter	nach AK-Filter
	ng/l		
Perfluorbutansäure	0,5	3,1	6,2
Perfluorbutansulfonsäure	0,1	2,4	0,2
Perfluorheptansäure	0,5	2,5	
Perfluorhexansäure	0,5	10	2,2
Perfluorhexansulfonsäure	0,1	22	
Perfluoroctansäure	1,0	4,1	
Perfluoroxtansulfonsäure	0,1	18	
Perfluorpentansäure	1,5	9,3	4,8

Tabelle 6: Analytikergebnisse der per- und polyfluorierten Substanzen

In den Untersuchungen 2007 wurden ebenfalls perfluorierte organische Substanzen im Abstrom der Altablagerung Hirschacker nachgewiesen. Obwohl der Ort der Probenahme (HA 3, HA 4, HA 15 und AwBr) nicht im Zentrum der Ablagerung war, wurden ein vergleichbares Substanzspektrum und ähnliche Konzentrationen gefunden.

Aus einer Gruppe „sonstiger“ Substanzen wurden vier weitere Substanzen nachgewiesen: die beiden Süßstoffe Acesulfam (110 ng/l) und Saccharin (34 ng/l) sowie das Korrosionsschutzmittel Methylbenzotriazol (2,6 ng/l) und die Industriechemikalie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (ca. 260 ng/l), eine aromatische Sulfonsäure. Zu den „sonstigen“ Substanzen gehören Industriechemikalien, Korrosionsschutzmittel, Lebensmittelzusatzstoffe (vor allem Süßstoffe) und Personal Care Produkte, die üblicherweise mit einer Nachweisgrenze von 10 bis 20 ng/l nachgewiesen werden.

6.3.2 Inventarisierung der unbekannteten Substanzen

Die LC/HRMS-Daten wurden nach einer an der Eawag entwickelten Methode analysiert, um Störungen aus der Probenaufbereitung und den Instrumenten auszuschließen und aufgrund der Messmethode mehrfach erscheinende Substanzpeaks zu vereinheitlichen. Dadurch ergab sich eine Gesamtzahl von 2.492 Substanzen im Grundwasser vor dem Aktivkohlefilter. Diese Zahl ist aufgrund der Addition von Substanzen aus der positiven und der negativen Ionisierung im Massenspektrometer vermutlich noch um ca. 30 % zu hoch.

Durch den Aktivkohlefilter wurden 1.879 Substanzen (75 %) aus dem Grundwasser entfernt. Die Konzentrationen der übrigen 613 Substanzen wurden deutlich verringert. Da die Messintensitäten sich ohne Referenzstandards nicht ohne Weiteres in Konzentrationen umrechnen lassen, können den unbekannteten Substanzen keine Konzentrationen zugeordnet werden. Es kann jedoch aufgrund der Signalreduktion von ein bis zwei Größenordnungen von einem Konzentrationsrückgang um Faktor 10 bis 100 ausgegangen werden.

320 Substanzen wurden ausschließlich im Ablauf des Aktivkohlefilters nachgewiesen. Eine genaue Konzentrationsangabe war auch hier nicht möglich. Bei diesen Substanzen kann es sich um Umwandlungsprodukte der im Zufluss enthaltenen Substanzen handeln oder um mikrobielle Produkte des Biofilms, der sich auf der Aktivkohle ausbildet. Biofilme wurden auf Aktivkohlefiltern nachgewiesen und spielen durch den Abbau und die Umwandlung der Substanzen im Zustrom eine wichtige Rolle in der Reduktion der Schadstofffracht. Die Mikroorganismen des Biofilms produzieren in ihrem Stoffwechsel eine Vielzahl an Biomolekülen wie z. B. Zucker oder Aminosäuren, die freigesetzt werden.

Für die unbekannteten Substanzen ließen sich zwar teilweise mit hoher Genauigkeit Summenformeln zuordnen, da aber für jede Summenformel eine Vielzahl von isomeren Strukturen möglich ist, war eine Identifikation nicht möglich. Die 15 intensivsten Substanzen, die nach dem Aktivkohlefilter nachgewiesen wurden, setzten sich vor allem aus den Elementen C, H, O, N und S zusammen und enthielten weder Cl noch Br. In der folgenden Tabelle, die dem Abschlussbericht der Eawag entnommen wurde, sind die 15 intensivsten Substanzen nach dem Aktivkohlefilter zusammengestellt.

Komponente	Retentionszeit	Masse	Summenformel*		
	min		Bester Vorschlag	Massendifferenz	Zuverlässigkeit
Positiver Ionisationsmodus					
1	5,4	213,1598	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ N ₂	-0,07	hoch
2	4,2	157,0972	C ₇ H ₁₂ O ₂ N ₂	-0,79	hoch
3	8,1	209,0598	C ₁₄ H ₈ O ₂	0,07	hoch
4	4,3	227,1503	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₄	-0,28	hoch
5	8,3	325,1646	C ₁₇ H ₂₄ O ₆	0,815	hoch
6 **	4,2	115,0502	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	-0,03	hoch
7	9,7	352,1755	C ₁₈ H ₂₅ O ₆ N	0,89	niedrig
8 **	4,2	139,0865	C ₇ H ₁₀ ON ₂	-0,5	hoch
9	6,2	275,1126	C ₁₂ H ₁₈ O ₇	1,05	niedrig
10	16,0	299,1675	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ S	-1,24	hoch
Negativer Ionisationsmodus					
11	16,2	297,1532	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ S	0,71	hoch
12	15,3	497,1680	C ₂₅ H ₃₀ O ₃ N ₄ S ₂	-1,07	niedrig
13	8,2	235,1703	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	-0,35	hoch
14	15,2	283,1373	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ S	0,71	hoch
15	7,7	218,9861	C ₇ H ₆ O ₅ FP	-0,09	niedrig

* Summenformel für das neutrale Substanzmolekül

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

Tabelle 7: Charakterisierung der 15 intensivsten, unbekannteten Substanzen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter

Da die intensivsten unbekanntesten Substanzen kein Chlor enthalten, lassen sich für diese Gruppe polare Abbauprodukte der für den Hirschacker wichtigen Leitsubstanzen Hexachlor-ethan und Hexachlorbutadien ausschließen.

Bei zwei der unbekanntesten Substanzen (Nr. 10 und 14 in Tabelle 7) könnte es sich aufgrund des C/H-Verhältnisses und der SO₃-Gruppe um lineare oder verzweigte Alkylbenzolsulfonate handeln. Es wurden jedoch keine Hinweise auf die 2007 nachgewiesenen aromatischen Sulfonsäuren Naphthalin-1,3-disulfonat und Naphthalin-1,3,5-trisulfonat (vgl. Abschnitt 6.2.1) gefunden.

In der folgenden Tabelle, die ebenfalls unverändert dem Abschlussbericht der Eawag entnommen wurde, sind die häufigsten und höchstkonzentrierten Substanzen der GC/MS-Screenings [36] und ihre Summenformeln den Peakbefunden im LC/HRMS Screening gegenübergestellt.

Substanz	Summenformel	LC-HRMS-Peakbefunde*	
		vor AK-Filter	nach AK-Filter
Cropropamid	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₂	-	-
Crotetamid **	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	pos	-
Crotamiton	C ₁₃ H ₁₇ N ₁ O ₁	pos	-
Enallylpropymal	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₃	pos, neg	-
O,O,O-Triethylthiophosphat	C ₆ H ₁₅ O ₃ PS	-	-
N-Dimethyl-Aprobarbital	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃	-	-
Heptabarbital	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃	pos	-
3-Ethoxy-5-methyl-1H-pyrazol	C ₆ H ₁₀ N ₂ O	pos	-
Dichloroacetaldehyd	C ₂ H ₂ Cl ₂ O	-	-
Pyrithyldion	C ₉ H ₁₃ NO ₂	pos, neg	-
N-Butyl-benzolsulfonamid	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	-	-

* Kein Befund auf der Liste der unbekanntesten Substanzen der LC-HRMS-Messung im negativen oder positiven Ionisierungsmodus für die jeweilige substanzspezifische Masse

** Referenzstandard vorhanden, siehe Targetscreening

Tabelle 8: Peakbefunde im LC/HRMS Screening mit exakter Masse ohne Verwendung von Referenzstandards für die häufigsten Substanzbefunde aus den GC/MS-Screenings

Im LC/HRMS wurden Massen beobachtet, die den im GC/MS-Screening nachgewiesenen Substanzen Crotamiton, Enallylpropymal, Heptabarbital, 3-Ethoxy-5-methyl-1H-pyrazol und Pyrithyldion entsprechen. Crotetamid wurde bereits im Target-Screening eindeutig nachgewiesen. Alle diese Substanzen werden nach den Ergebnissen der LC/HRMS- und GC/MS-Untersuchungen durch die Aktivkohlefiltration entfernt.

7 Bewertung und Einordnung in die bisherige Analytik

Die LC/HRMS-Ergebnisse zeigen eindeutig, dass 75 % der im Grundwasser nachgewiesenen unbekannt, polaren bis schwach polaren, organischen Substanzen durch den Aktivkohlefilter eliminiert werden. Die Konzentrationen der übrigen Substanzen werden stark verringert. Im Ablauf des Aktivkohlefilters werden 320 zusätzliche Substanzen nachgewiesen. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Abbauprodukte der Substanzen im Zulauf und Stoffwechselprodukte des Aktivkohlebiofilms.

Die gezielte Untersuchung auf 430 gewässerrelevante organische Substanzen (vgl. Abschnitt 6.3.1) ergab mit 46 eindeutig identifizierten Substanzen eine vergleichsweise geringe Zahl. Darüber hinaus waren die Konzentrationen im Vergleich mit ähnlich anthropogen beeinflusstem Grundwasser gering. Weitere standortrelevante Substanzen wurden nicht nachgewiesen. Es wurden auch keine Substanzen nachgewiesen, die die auffälligen Ergebnisse der WBA erklären könnten.

Ebenso wurde nur im Zulauf des Aktivkohlefilters die Industriechemikalie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure nachgewiesen. Bei zwei der intensivsten Substanzen im Ablauf des Aktivkohlefilters (vgl. Tabelle 7) könnte es sich zwar um Alkylbenzolsulfonsäuren handeln, es wurden jedoch keine Hinweise auf die 2007 nachgewiesenen Naphthylsulfonsäuren gefunden.

Anders als die Naphthylsulfonsäuren sind die per- und polyfluorierten Substanzen weiterhin im Grundwasser der Hirschackergrube nachweisbar. Von den acht im Grundwasser nachgewiesenen PFC werden nach dem Aktivkohlefilter noch vier in Spuren < 10 ng/l nachgewiesen.

Eine vollständige Identifikation der Substanzen nach dem Aktivkohlefilter war im Rahmen der LC/HRMS-Untersuchung nicht möglich und erscheint angesichts der vorliegenden Ergebnisse nicht weiter zielführend.

Die LC/HRMS-Untersuchung zeigt eindeutig, dass der Aktivkohlefilter signifikant die Anzahl und Intensität der im Grundwasser vorhandenen, organischen Substanzen reduziert hat. Bei einem Weiterbetrieb der Grundwasserreinigungsanlage kann eine Gefährdung des Grundwassers ausgeschlossen werden.

Für ergänzende Erläuterungen stehen wir gerne zur Verfügung.

HPC AG

Geschäftsführerin
Altlasten/Flächenrecycling



Bernadette Bohnert
Dipl.-Ing. Umweltsicherung (FH)

Projektleiter



Dr. Stefan Hunger
Dipl.-Chem.

ANHANG

- 1 Quellen- und Literaturverzeichnis

Quellen- und Literaturverzeichnis

Standortbezogene Quellen:

- [1] Geotechnisches Institut GmbH: Altlast „Hirschacker-Grube“ - Sanierungsplanung - Genehmigungsantrag zur Sicherung/Sanierung der „Hot Spots“ der Hirschacker-Grube auf der Gemarkung Grenzach-Wyhlen - Wirkungspfad Boden-Grundwasser, Weil am Rhein, 31.07.2007 (Entwurf)
- [2] Geotechnisches Institut GmbH: Stellungnahme zu den Grundwasseruntersuchungen auf PFT - SU Hirschacker - Gemeinde Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 24.04.2007
- [3] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Sanierungsuntersuchung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 30.12.2006
- [4] Landratsamt Lörrach: Sitzung der Bewertungskommission am 19. Dezember 2006 zur Bewertung der Sanierungsuntersuchung der Altablagerung Hirschacker, Lörrach, 19.12.2006
- [5] Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut: Altablagerung „Hirschackergrube“, Grenzach-Wyhlen - Simulation hydraulischer Sanierungs- bzw. Abwehrmaßnahmen. Tübingen, 01.12.2006
- [6] Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut: Grundwassermodell Grenzach-Wyhlen, Tübingen, 01.12.2006
- [7] Geotechnisches Institut GmbH: Zusammenfassender Bericht zur Detailuntersuchung (DU) der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 30.08.2006
- [8] Geotechnisches Institut GmbH: Zusammenfassender Bericht zur Detailuntersuchung (DU) der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen (Kurzbericht), Weil am Rhein, 30.08.2006
- [9] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Ergänzende Historische Erkundung der Altablagerung „Hirschacker-Grube“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 07.04.2006
- [10] Geotechnisches Institut GmbH: Zusammenfassender Bericht zur Detailuntersuchung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen (Kurzbericht), Weil am Rhein, 26.09.2003
- [11] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Detailuntersuchung (DU) der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen (Zusammenfassung), Weil am Rhein, 17.09.2003
- [12] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Näheren Erkundung E2-3 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase III - Deponat- und Sickerwasseruntersuchungen, Weil am Rhein, 11.07.2003
- [13] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Eingehenden Erkundung E3-4 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase I - Grundwasserbeobachtung, Pumpversuche, Weil am Rhein, 14.02.2003
- [14] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Näheren Erkundung E2-3 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase II - CKW-Schadstofffahne, Weil am Rhein, 10.03.2002

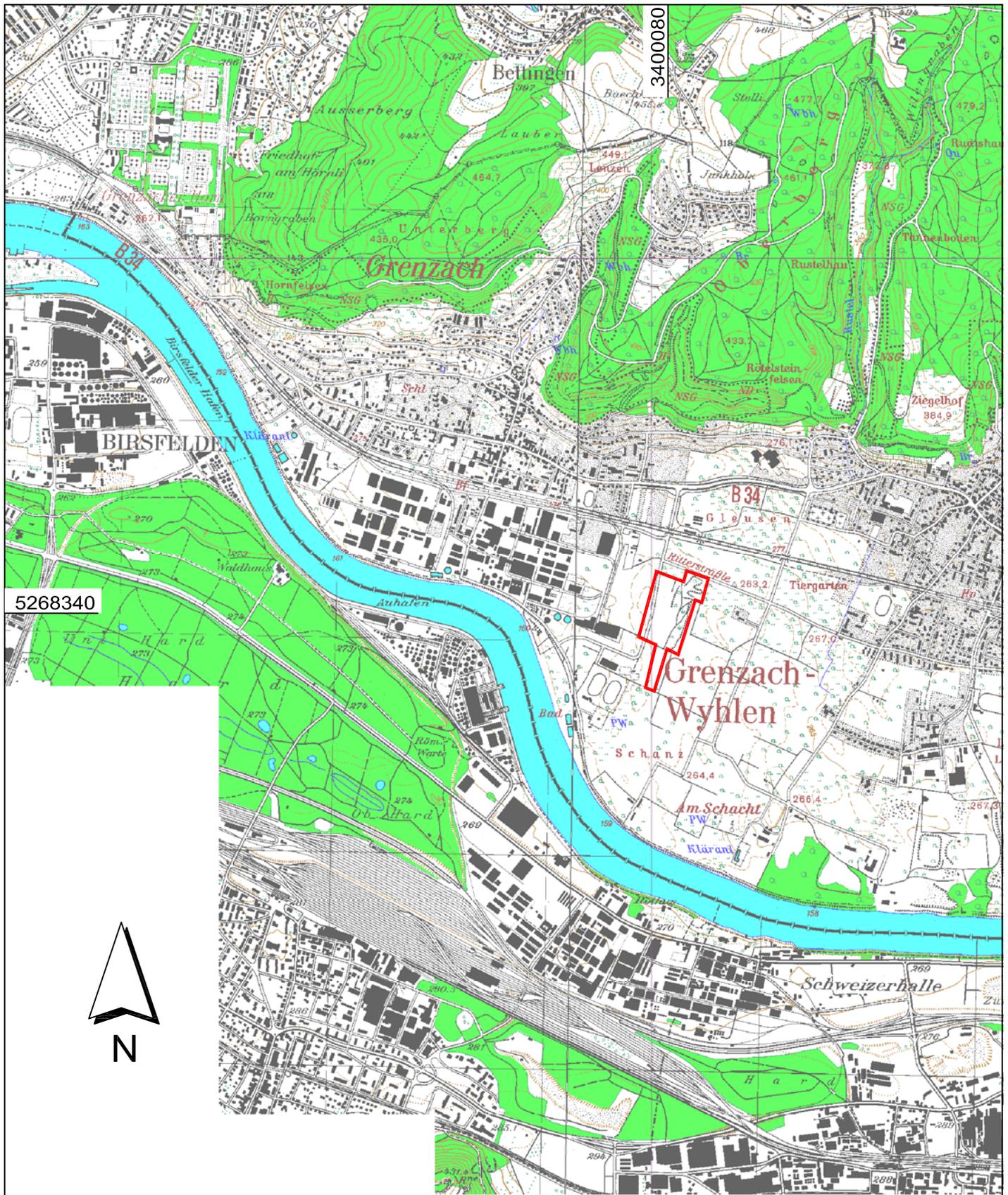
- [15] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Näheren Erkundung E2-3 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase II – Abstrommessstellen, Weil am Rhein, 24.09.2001
- [16] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht zur Näheren Erkundung E2-3 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase I - Rammkernbohrungen und ergänzende Bodenluftuntersuchungen im westlichen Bereich, Weil am Rhein, 20.12.2000
- [17] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Orientierende Erkundung E1-2 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen (Kurzbericht). Weil am Rhein, 17.09.1999
- [18] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Orientierende Erkundung E1-2 der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen (Gesamtbericht), Weil am Rhein, 09.09.1999
- [19] Geotechnisches Institut GmbH: Orientierende Erkundung E1-2: Stellungnahme zu den aktenkundigen chemischen Substanzen aus der „Hirschacker-Grube“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 10.06.1999
- [20] Geotechnisches Institut GmbH: Ergebnisbericht über die Erstellung von geologischen Profilen im Bereich der „Hirschacker-Grube“. Weil am Rhein, 16.03.1999
- [21] Geotechnisches Institut GmbH: Stellungnahme zu den Grundwasserspiegeldifferenzen (1979/1980) und zur Festgesteinsoberfläche im Bereich der „Hirschacker-Grube“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 04.02.1998
- [22] Geotechnisches Institut GmbH: Bohrlochgeophysik in Messstellen im unmittelbaren Bereich der Altablagerung. Weil am Rhein, Schreiben an das LRA Lörrach vom 24.11.1997
- [23] Geotechnisches Institut GmbH: Stellungnahme zu den Kurz-Pumpversuchen (Vorversuche zur Grundwasserprobennahme) und zu den Grundwasseranalysen (CKW) im Zusammenhang mit der Orientierenden Erkundung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 30.09.1997
- [24] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Orientierende Erkundung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase II – Bodenluftuntersuchungen, Weil am Rhein, 24.02.1997
- [25] Geotechnisches Institut GmbH: Kurzbericht zur Orientierenden Erkundung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase III - Grundwasseranstrommessstellen und Stichtagsmessungen vom 03./06. Mai 1996, Weil am Rhein, 17.07.1996
- [26] Geotechnisches Institut GmbH: Bericht über die Orientierende Erkundung der Altablagerung „Hirschacker“ in Grenzach-Wyhlen - Phase 1 - Luftbildauswertung und geophysikalische Untersuchungen. Weil am Rhein, 27.07.1995
- [27] Gesellschaft für geophysikalische Untersuchungen mbH: Bericht der geoelektrischen Untersuchungen im Bereich der Altablagerung Hirschacker Grenzach-Wyhlen, Karlsruhe, Dezember 1993

- [28] Gesellschaft für geophysikalische Untersuchungen mbH: Bericht der refraktionsseismischen Untersuchungen im Bereich der Altablagerung Hirschacker Grenzach-Wyhlen, Karlsruhe, Juni 1993
- [29] Gesellschaft für geophysikalische Untersuchungen mbH: Bericht der geomagnetischen Untersuchungen im Bereich der Altablagerung Hirschacker Grenzach-Wyhlen, Karlsruhe, November 1992
- [30] Geotechnisches Institut GmbH: Historische Erkundung Altablagerung „Hirschacker“ der Gemeinde Grenzach-Wyhlen, Weil am Rhein, 16.11.1989
- [31] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Bergungsprotokoll „Hirschackergrube“ Grenzach-Wyhlen - Teil 1: Tagesaufzeichnungen, Teil 2: Bilddokumentation, Karlsruhe, 29.01.1979
- [32] HPC AG: Altlast „Hirschackergrube“, Grenzach-Wyhlen, Landkreis Lörrach, Sanierungsplan, 20.05.2008
- [33] Landratsamt Lörrach: Altablagerung „Hirschacker-Grube“ in Grenzach-Wyhlen, Sanierungsplan – Verbindlicherklärung, 12.06.2008
- [34] HPC AG: Sanierung der Altablagerung „Hirschacker-Grube“ in Grenzach-Wyhlen im Landkreis Lörrach - Dokumentation der Bodensanierung: Aushub der LHKW-Hot Spots -, 28.11.2011
- [35] HPC AG: Sanierung Hirschackergrube: Ergänzende Grundwassererkundung und hydraulische Abstomsicherung Stand Dezember 2009, 23.04.2010
- [36] HPC AG: Sanierung Hirschackergrube: Ergänzende Grundwassererkundung und hydraulische Abstomsicherung Stand Dezember 2011, 05.12.2012
- [37] Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg: WaBoA - Wasser- und Bodenatlas Baden-Württemberg, 2007
- [38] Arbeitshilfe Qualitätssicherung, Anhang 1: Biologische Verfahren in der Laboranalytik bei Altlasten, Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), 2002
- [39] M. Reinhardt „Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser, Grundlagen und Pilotstudie Schweiz“, Gas Wasser Abwasser 2010, 967-978
- [40] L. Wildner, „Perfluorierte Tenside (PFT) – Bedeutung für Mensch und Umwelt“, Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz baden-Württemberg, 2012

ANLAGE 1

Planunterlagen

- 1.1 Übersichtslageplan, Maßstab 1 : 25.000
- 1.2 Lageplan, Verdachtsflächen und Aufschlusspunkte, Maßstab 1 : 4.000



5268340

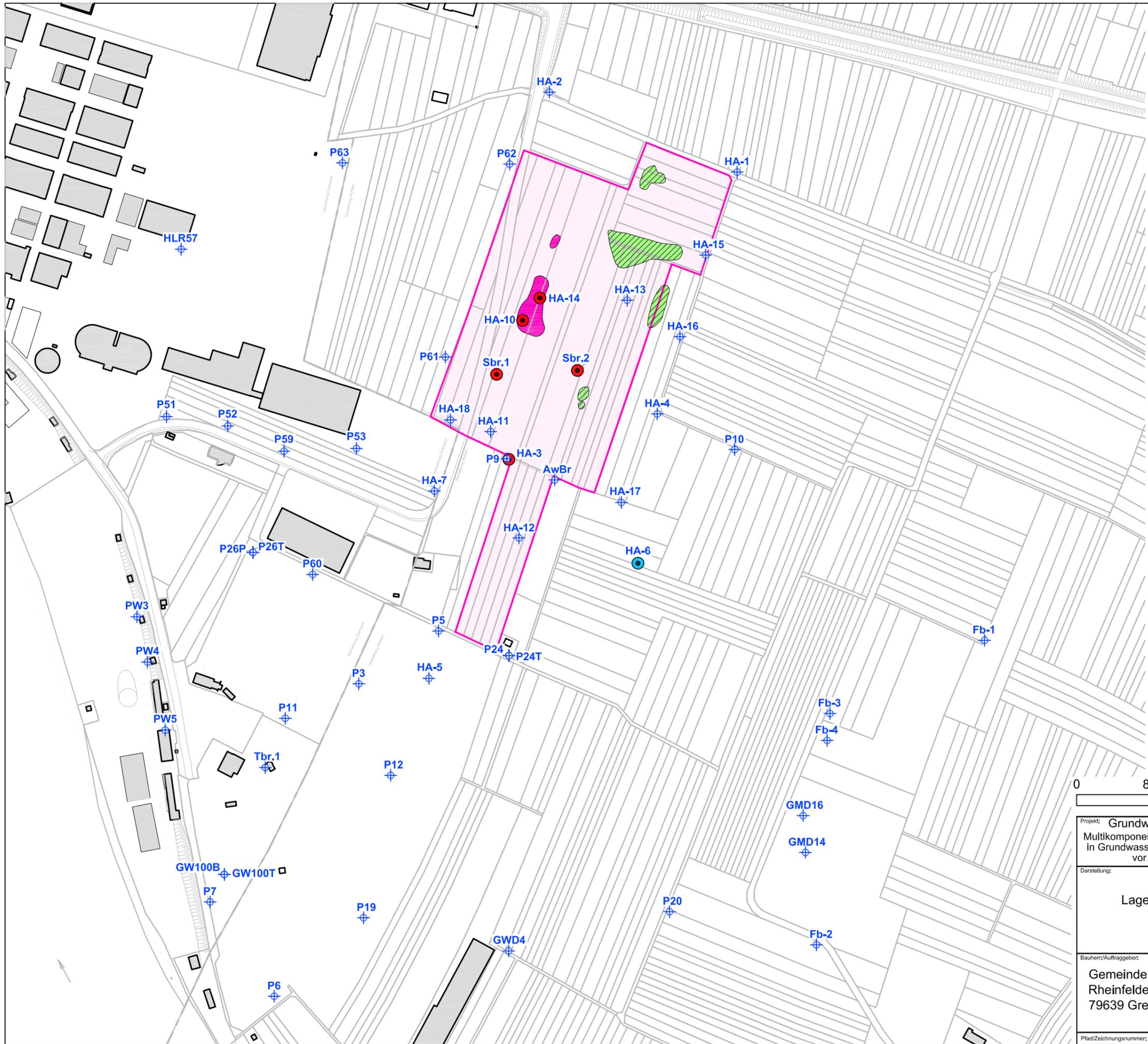
3400080



Umriss Altblagerung

Übersichtslageplan

Projekt: Grundwasserüberwachung Hirschacker Multikomponenten-Screening von Mikroverunreinigungen in Grundwasserproben der Deponie "Hirschackergrube" vor und nach der Aktivkohlefiltration		Anlage:	1.1
		Maßstab:	1:25000
		Projekt-Nr.:	2122612
Darstellung:		Name	Datum
		Bearbeiter:	shu 05.08.13
		gezeichnet:	mdi 05.08.13
		geprüft:	
		DIN- / Plan- größe m²:	A4
Bauherr/Auftraggeber: Gemeinde Grenzach-Wyhlen Rheinfelder Straße 19 79639 Grenzach-Wyhlen		Planverfasser:  HPC AG Nansenstraße 5, 79539 Lörrach Tel. 07621/422379-0, Fax. 07621/422379-9	
Pfad/Zeichnungsnummer: H:\HPC_2122612_Anl_1-1.dwg			



- Zeichenerklärung:**
- Grundwassermessstelle
 - Entnahmebrunnen
 - Infiltrationsbrunnen
 - geschützte Biotope nach §32 NatSchG
 - Hot Spot
 - Hirschackergrube



Projekt: Grundwasserüberwachung Hirschacker Multikomponenten-Screening von Mikroverunreinigungen in Grundwasserproben der Deponie "Hirschackergrube" vor und nach der Aktivkohlefiltration		Anlage: 1.2
Darstellung: Lageplan, Verdachtsflächen und Aufschlusspunkte		Maßstab: 1:4000
Bauherr/Auftraggeber: Gemeinde Grenzach-Wyhlen Rheinfelder Straße 19 79639 Grenzach-Wyhlen		Projekt-Nr.: 2122612
Planverfasser: HPC AG Nansenstraße 5, 79539 Lörrach Tel. 07621/422379-0, Fax. 07621/422379-9		Name: shu Datum: 05.08.13
Pfad/Zeichnungsnummer: H:\HPC_2122612_An_1-2.dwg		gezeichnet: mdi Datum: 05.08.13
		geprüft: Datum: DN- / Plan- größe m²: A3

ANLAGE 2

Probennahmeprotokolle



Protokoll Wasserprobennahme

Projektnummer: HPC 2122612				
Projektbezeichnung: LC-MS-Untersuchung Hirschacker, Grenzach-Wyhlen				
Datum: 29.10.2012		Ort: Grenzach		
		Messstellenbezeichnung		
		Feldblindprobe	vor AK-Filter	nach AK-Filter
Aufschlussart				
Grundwassermessstelle				
Sondier-/Bohrloch				
Sonstige	X	X	X	
Angaben zum Entnahmeort				
Aufschlussdurchmesser [mm, Zoll]				
Aufschlusstiefe [m u. MP]				
Abstand MP-GOK [m]				
Ruhewasserspiegel [m u. MP]				
Angaben zur Probennahme				
Pumpbeginn [Uhrzeit]				
Pumpeneinlass [m u. MP]				
Pumpenart				
Förderrate [l/s]				
Wasserstand bei Probennahme [m u. MP]				
Probennahme [Uhrzeit]				
Angaben zur Probe				
Probenbezeichnung	Feldblindprobe	vor AK-Filter	nach AK-Filter	
Probengefäß(e)	1	5	5	
Farbe 01 weiß, 02 grau, 03 gelb, 04 grün, 05 braun 10 farblos, 20 schwach, 30 stark (Bsp. 25 schwach braun)	10	10	10	
Bodensatz 10 ohne, 20 Spuren, 30 geringfügig, 40 wesentlich	10	10	10	
Geruch 01 erdig, 02 modrig, 03 faulig (H ₂ S), 04 jauchig, 05 fischig, 06 aromatisch, 07 Chlor, 08 Teer, 09 Mineralöl, 10 ohne, 20 schwach, 30 stark (Bsp. 33 stark faulig)	10	10	10	
Trübung 10 keine, 20 schwach, 30 stark	10	10	10	
pH-Wert [-]	n.b.	7,0	7,0	
Leitfähigkeit [µS/cm]	n.b.	693	695	
Temperatur [°C]	n.b.	12,3	12,7	
Sauerstoffgehalt [mg/l]	n.b.	7,5	6,8	
Redoxpotential [mV] gemessen g. Ag/AgCl-Elektrode		10	11	
Redoxpotential [mV] umgerech. g. Normal-H-Elektrode		226	227	
rH-Wert, Milieu 0 - 9: stark reduzierend; 9 - 17: vorwieg. schwach reduzi. 17 - 25: indifferent 25 - 34: vorwieg. schwach oxidierend; 34 - 42: stark oxidi.		22	22	
Witterungsbedingungen	0 - 5°C bedeckt	0 - 5°C bedeckt	0 - 5°C bedeckt	
Besonderheiten	keine	keine	keine	

Konstanz pH-Wert & Leitfähigkeit zum Probennahmezeitpunkt ist sicherzustellen! Messpunkt: Pegeloberkante!

Probenehmer/in: _____

erstellt/überarbeitet:	geprüft/ freigegeben:	verteilt:	Vorlage: OM_F_Wasserprobennahme_2011
pst 09.03.2011	bb 10.03.2010	Notes Vorlagen Außendienst	Seite 1 von 1

ANLAGE 3

Laborberichte LHKW und DOC, DVGW

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber **Gemeinde Grenzach-Wyhlen**
Rheinfelder Straße 19
79639 Grenzach-Wyhlen

Probenahmestelle
Hirschackergrube, Vorlagebehälter

Probenahme 23.07.2012	Probeneingang 23.07.2012	Probenehmer Auftraggeber	Probe-Nr. 2012008435
---------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
DOC		0,79	mg/L	0,2		DIN EN 1484-H3
<i>Leichtfl. Halogenkohlenwasserstoffe</i>						
Trichlorfluormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlormethan (Chloroform)		1,0	µg/L	0,1		Labormethode
Bromdichlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dibromchlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tribrommethan (Bromoform)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,2-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlorethen		1,1	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tetrachlorethen		14	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dichlormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,1-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
cis-1,2-Dichlorethen		1,00	µg/L	0,1		Labormethode
trans-1,2-Dichlorethen		0,10	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethen		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Hexachlorethan		11	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Hexachlorbutadien		0,8	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
trans-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
cis-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
1,1,2,2-Tetrachlorethan		3,1	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,2-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Pentachlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

Karlsruhe, den 03.08.2012

 Dr. D. Richter
 Gruppenleiterin

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber **Gemeinde Grenzach-Wyhlen**
Rheinfelder Straße 19
79639 Grenzach-Wyhlen

Probennahmestelle
Hirschackergrube, Vorlagebehälter

Probenahme	Probeneingang	Probenehmer	Probe-Nr.
20.08.2012	20.08.2012	Auftraggeber	2012009372

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
DOC		0,70	mg/L	0,2		DIN EN 1484-H3
<i>Leichtfl. Halogenkohlenwasserstoffe</i>						
Trichlorfluormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlormethan (Chloroform)		0,98	µg/L	0,1		Labormethode
Bromdichlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dibromchlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tribrommethan (Bromoform)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,2-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlorethen		1,3	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tetrachlorethen		10	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dichlormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,1-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
cis-1,2-Dichlorethen		0,68	µg/L	0,1		Labormethode
trans-1,2-Dichlorethen		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethen		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Hexachlorethan		9,4	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Hexachlorbutadien		0,6	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
trans-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
cis-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
1,1,2,2-Tetrachlorethan		2,2	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,2-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Pentachlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

Karlsruhe, den 27.08.2012

 Dr. D. Richter
 Gruppenleiterin

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber **Gemeinde Grenzach-Wyhlen**
Rheinfelder Straße 19
79639 Grenzach-Wyhlen

Probennahmestelle
Hirschackergrube, Vorlagebehälter

Probenahme	Probeneingang	Probenehmer	Probe-Nr.
24.09.2012	24.09.2012	Auftraggeber	2012010898

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
DOC		0,64	mg/L	0,2		DIN EN 1484-H3
<i>Leichtfl. Halogenkohlenwasserstoffe</i>						
Trichlorfluormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlormethan (Chloroform)		0,81	µg/L	0,1		Labormethode
Bromdichlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dibromchlormethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tribrommethan (Bromoform)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,2-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Trichlorethen		1,3	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Tetrachlorethen		9,8	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Dichlormethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,1-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
cis-1,2-Dichlorethen		0,51	µg/L	0,1		Labormethode
trans-1,2-Dichlorethen		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
1,1-Dichlorethen		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Hexachlorethan		9,6	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
Hexachlorbutadien		0,6	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
trans-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
cis-1,3-Dichlorpropen		< BG	µg/L	0,05		Labormethode
1,1,2,2-Tetrachlorethan		2,3	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4
1,1,2-Trichlorethan		< BG	µg/L	0,1		Labormethode
Pentachlorethan		< BG	µg/L	0,1		DIN EN ISO 10301-F4

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

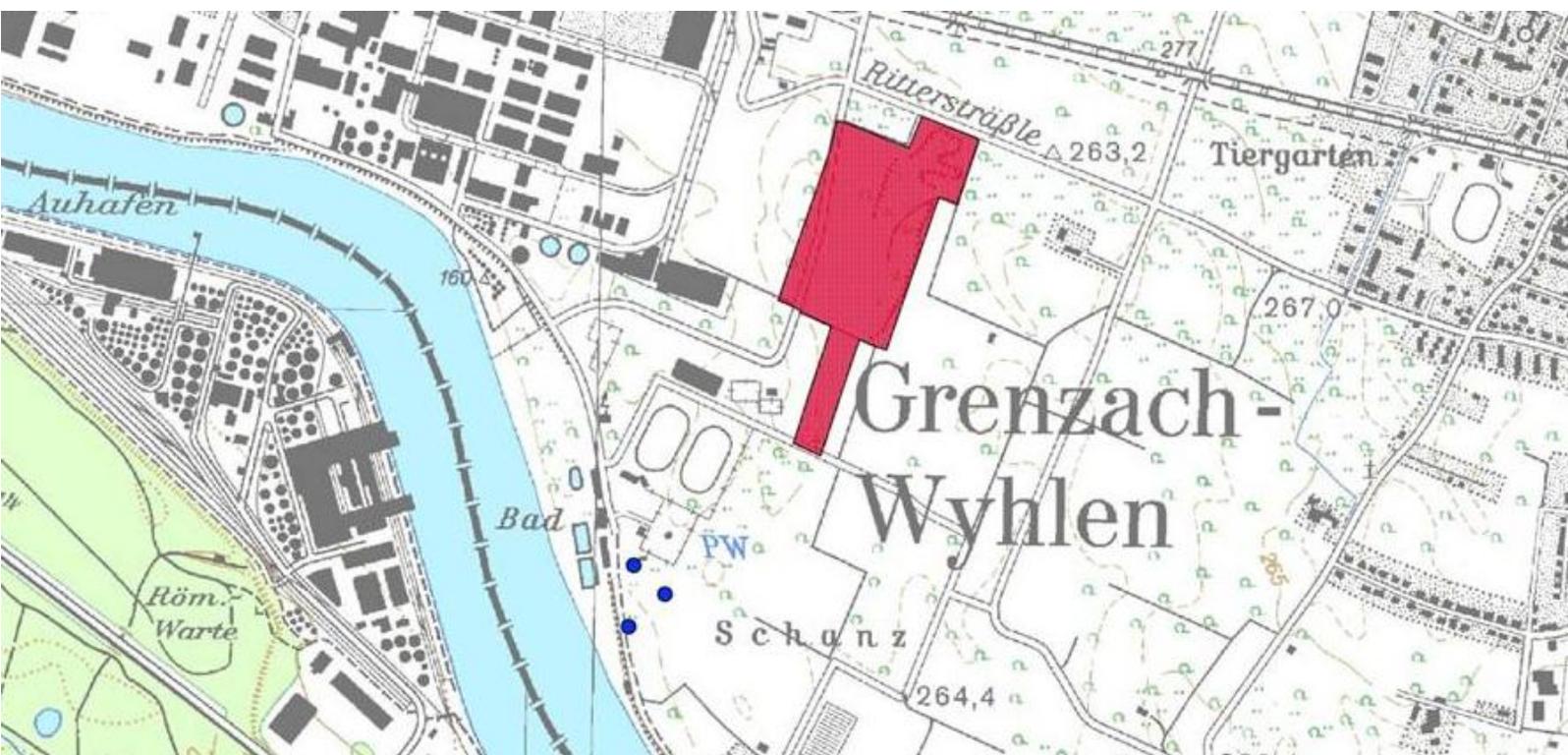
Karlsruhe, den 28.09.2012


 Dr. D. Richter
 Gruppenleiterin

ANLAGE 4

Abschlussbericht EAWAG

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 unbekannt Substanzen keine Referenzstandards vorliegen, ist eine aussagekräftige Konzentrationsabschätzung schwierig. Ein Vergleich der Signalintensitäten der unbekannt Substanzen mit den Signalintensitäten eines Referenzstandards lässt jedoch eine grobe Einschätzung zu. So lagen in der Probe nach dem Aktivkohlefilter 99% der unbekannt 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 unbekannt 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, unbekannt 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.

4 Probenahme und Analytik

4.1 Probenahme

Die Probenahme wurde am 29.10.2012 durch Dr. Stefan Hunger vom Ingenieurunternehmen HPC AG durchgeführt. Der Zeitpunkt für die Probenentnahme wurde kurz vor den Austausch der Aktivkohlefilter gelegt, um möglichst ein Worst-Case-Szenario für die Reinigungsleistung der Aktivkohleeinheit zu erfassen. Die Probenahmeflaschen wie auch der Feldblindwert wurden durch die Eawag zur Verfügung gestellt. An der Aktivkohlefiltrationsanlage wurden vor und nach dem Filter je 10 Liter entnommen (vgl. Abbildung 1) und in 2L Glasflaschen gefüllt. Die Proben wurden umgehend zur Eawag transportiert. Zwei „vor dem Filter“ Proben hatten sich gelb verfärbt und wurden bei der weiteren Analytik nicht berücksichtigt. Alle Proben wurden bis zur Analyse bei -20°C eingefroren.

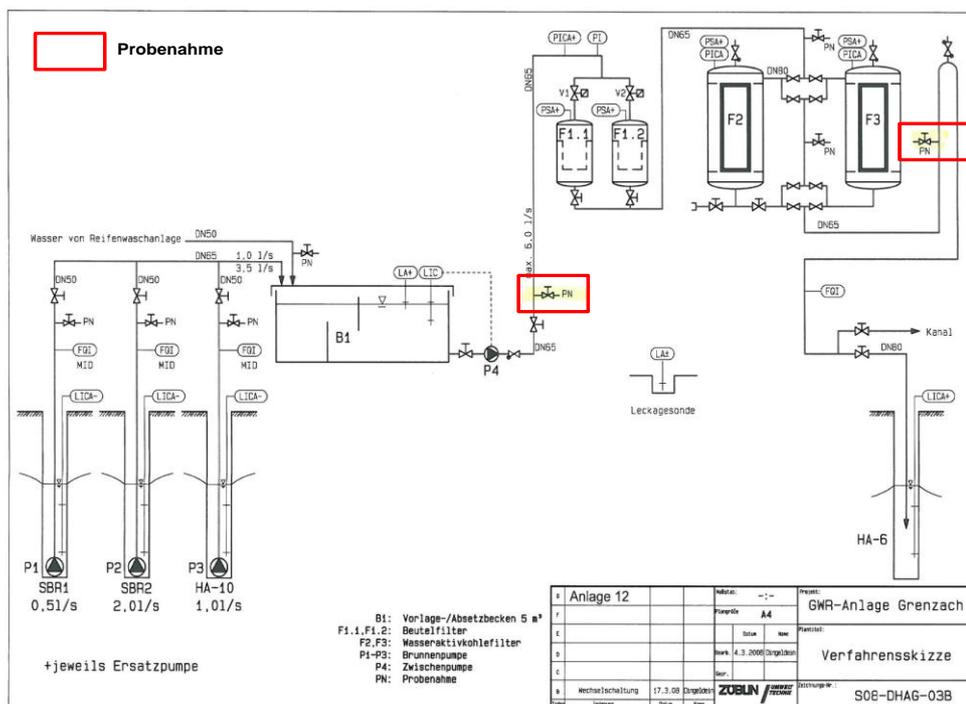


Abbildung 1 Verfahrensskizze der Aktivkohlefiltrationsanlage mit den Probenahme punkten vor und nach dem Filter

4.2 Beschreibung der Analysenmethode

4.2.1 Probenaufbereitung

Für die Aufarbeitung wurden jeweils 5 L der aufgetauten Proben getrennt für das Grundwasser vor und nach dem Aktivkohlefilter gemischt und mit Ameisensäure oder Ammoniak auf pH 6.5 eingestellt. Anschliessend wurden die beiden 5L-Mischproben mit

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

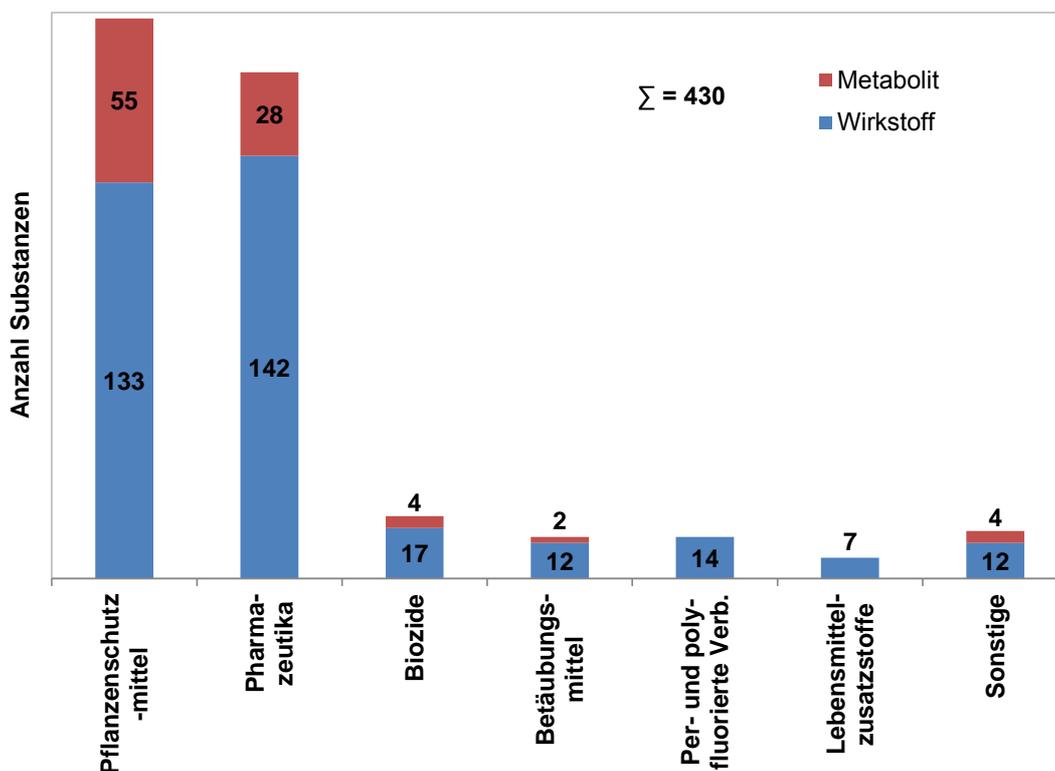


Abbildung 2 Verteilung der 430 im Screening analysierten Substanzen auf die Substanzgruppen (Sonstige = Industriechemikalien, Korrosionsschutzmittel, Körperpflegemittel und Tracer)

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).

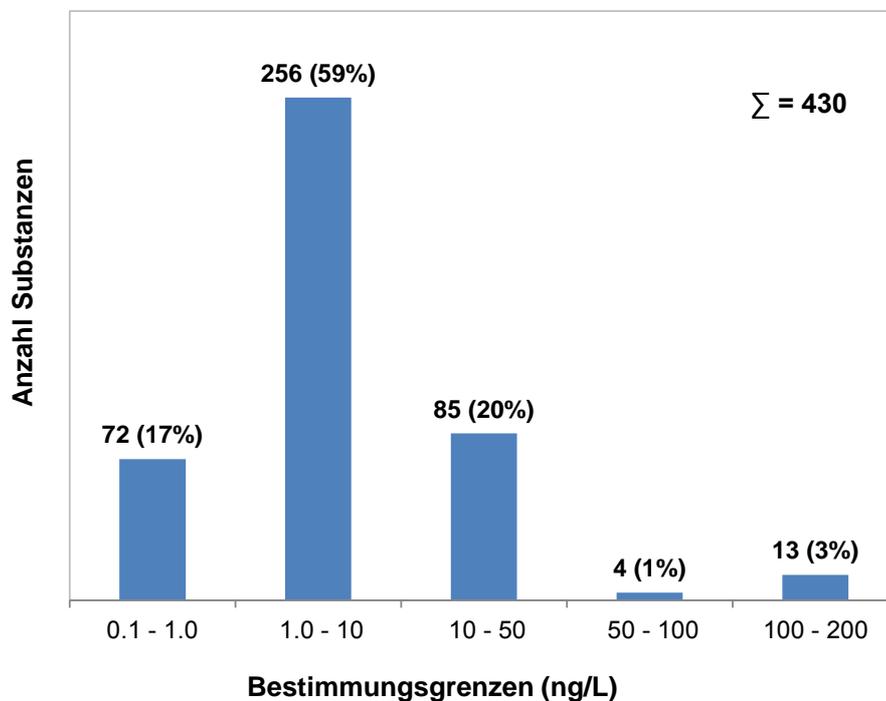


Abbildung 3 Verteilung der Bestimmungsgrenzen für die 430 analysierten Zielsubstanzen.

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 (Messsignalpuren 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.

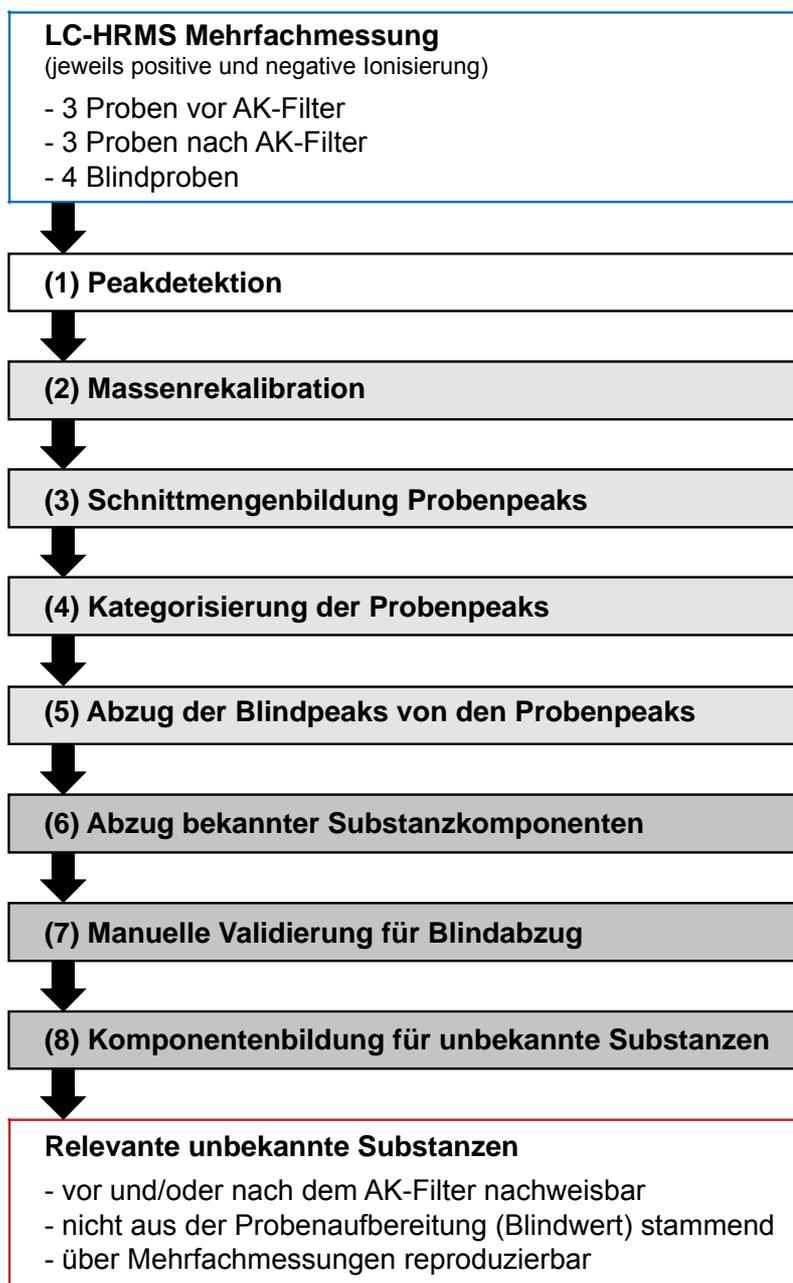


Abbildung 4 Ablauf der Datenanalyse für noch nicht identifizierte, unbekannte Substanzen

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.

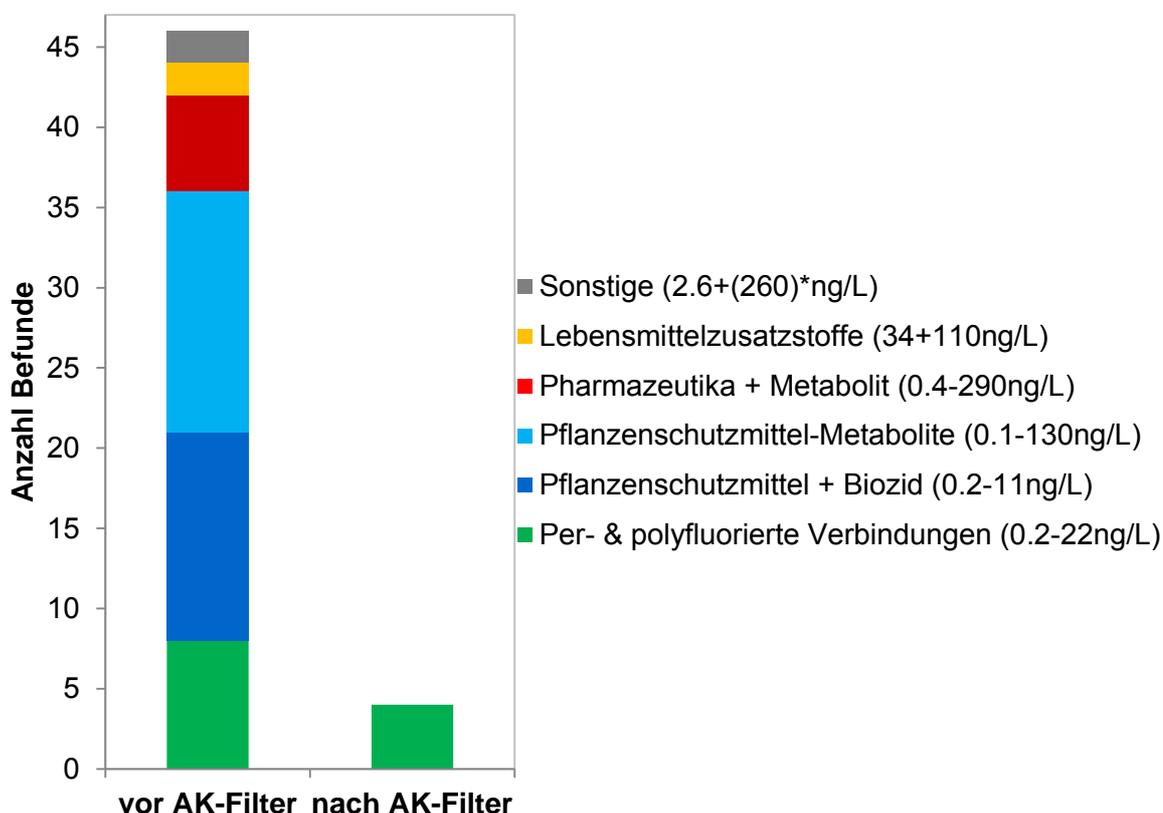


Abbildung 5 Anzahl der Befunde pro Substanzgruppe für die untersuchten Grundwasserproben vor und nach dem Aktivkohlfiter. (Sonstige = Industriechemikalie und Korrosionsschutzmittel); (*)=Befund nicht mit MSMS bestätigt

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.

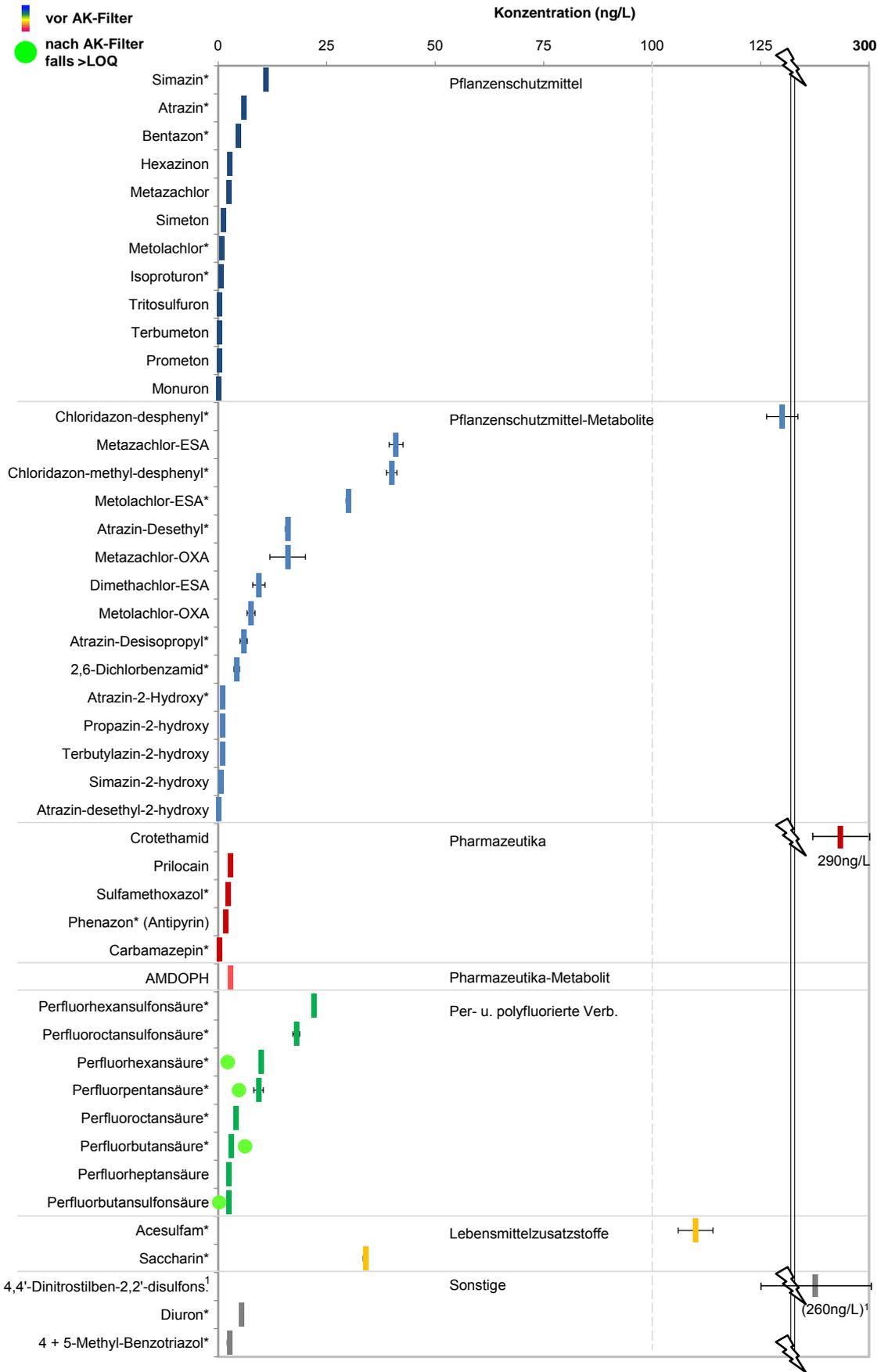


Abbildung 6 Befunde nach Substanzgruppen und Konzentration sortiert;

*=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 (290ng/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) (260ng/L \pm 16), der PSM-Metabolit Chloridazon-desphenyl (130ng/L \pm 3.6) und der künstlichen Süsstoff Acesulfam (110ng/L \pm 4.0) wurden ebenfalls in erhöhten Konzentrationen >100ng/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 (6.2ng/L \pm 0.4), Perfluorbutansulfonsäure (0.2ng/L \pm 0.01), Perfluorhexansäure (2.2ng/L \pm 0.06) und Perfluorpentansäure (4.8ng/L \pm 0.2) detektiert werden. Die Konzentration der Perfluorbutansäure war mit 6.2ng/L \pm 0.4 nach dem Aktivkohlefilter geringfügig höher als vor dem Aktivkohlefilter (3.1ng/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 unbekanntnen Substanzen

5.2.1 Datenaufbereitung

Die LC-HRMS Technik ermöglicht in einer wässrigen Umweltprobe häufig die Detektion von Tausenden bis zu Zehntausenden an unbekanntnen 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.

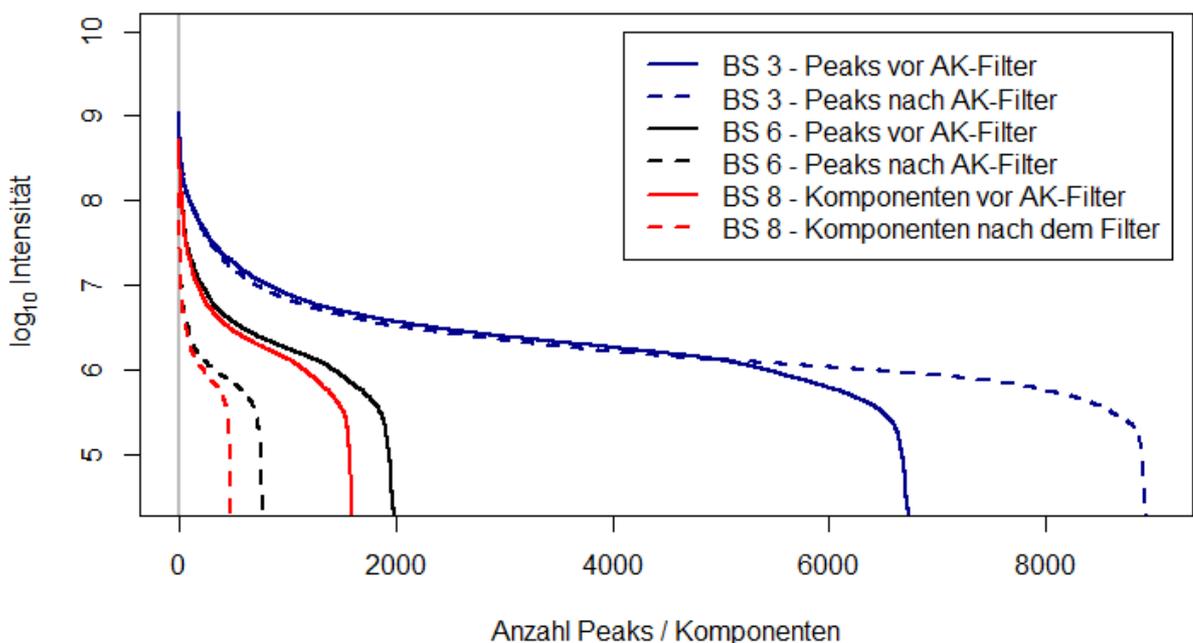


Abbildung 7 Nach absteigender Intensität geordnete Verteilung der Peaks, die in den einzelnen Bearbeitungsschritten (BS) detektiert wurden; positive Ionisierung.

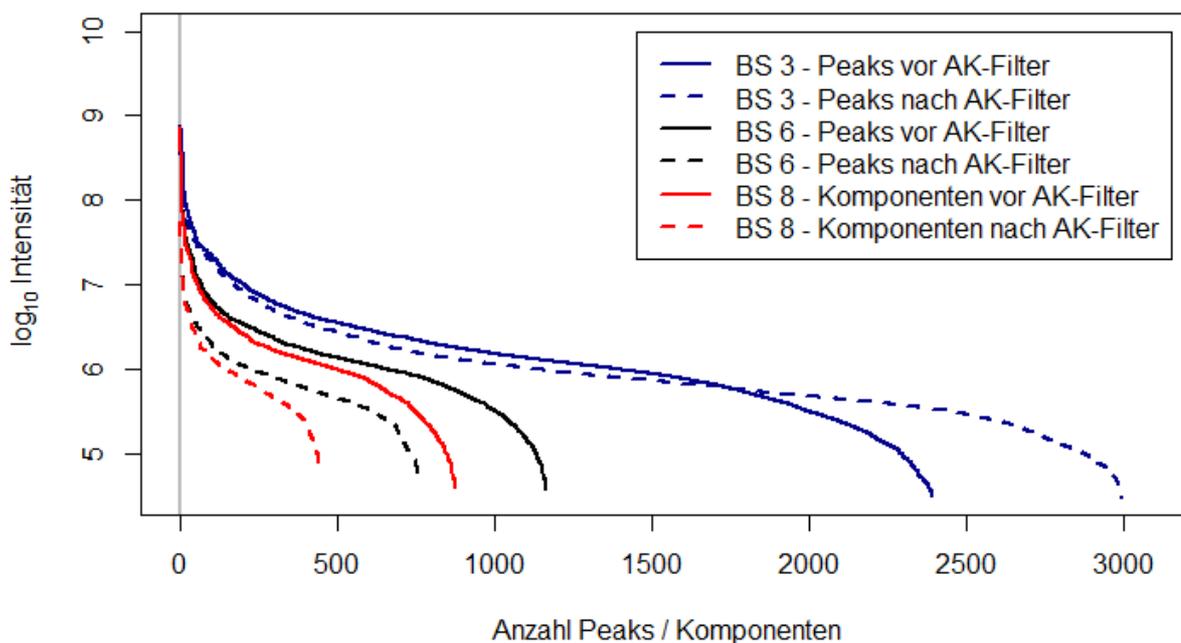


Abbildung 8 Nach absteigender Intensität geordnete Verteilung der Peaks, die in den einzelnen Bearbeitungsschritten (BS) detektiert wurden; negative Ionisierung.

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.

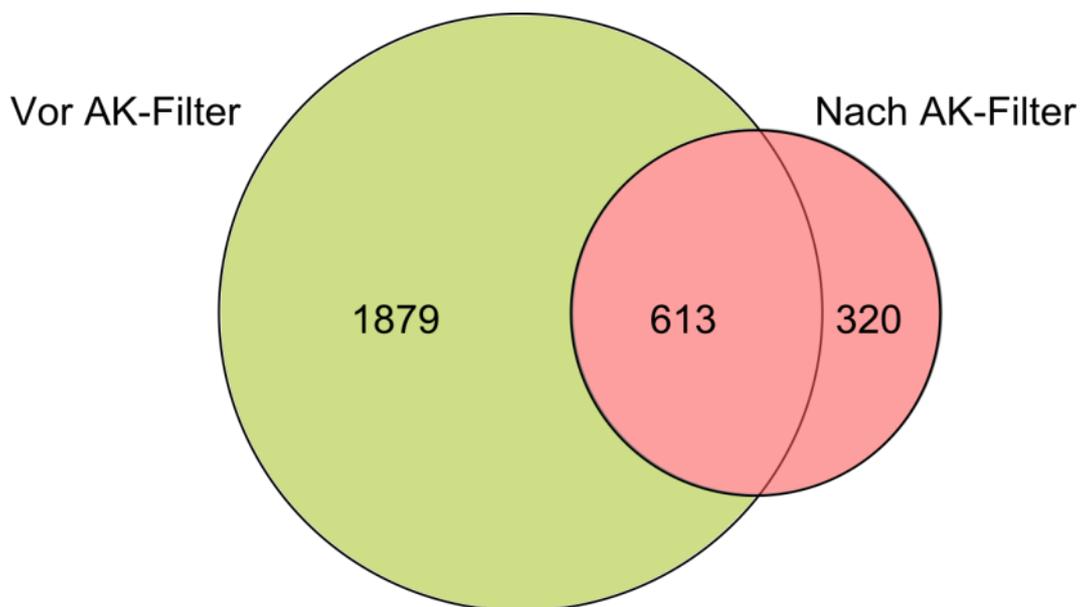


Abbildung 9 Venn-Diagramm für Anzahl der Substanzkomponenten vor (grün) und nach (rot) dem AK-Filter, zusammengefasst für die positive und negative Ionisierung.

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.

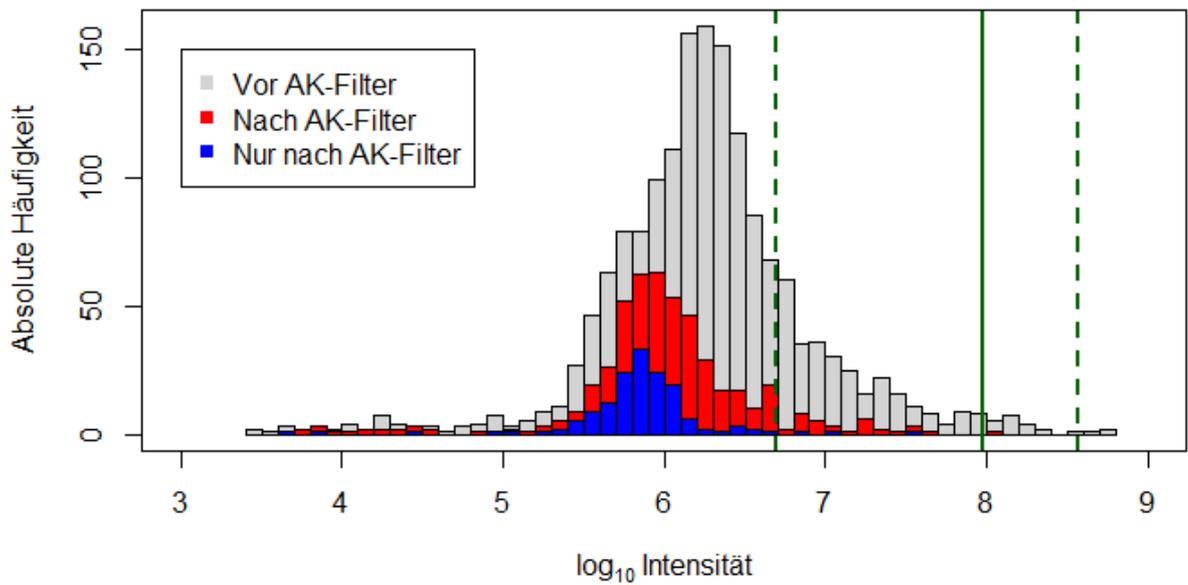


Abbildung 10 Histogramm der Intensitäten aller Substanzkomponenten für den positiven Ionisierungsmodus nach Bearbeitungsschritt 8. Zur Orientierung ist ebenfalls der Median (grüne durchgezogene Linie) und das 5%- und 95%-Perzentil (grüne, gestrichelte Linien) der Intensitäten für die Zielsubstanzen aufgetragen,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

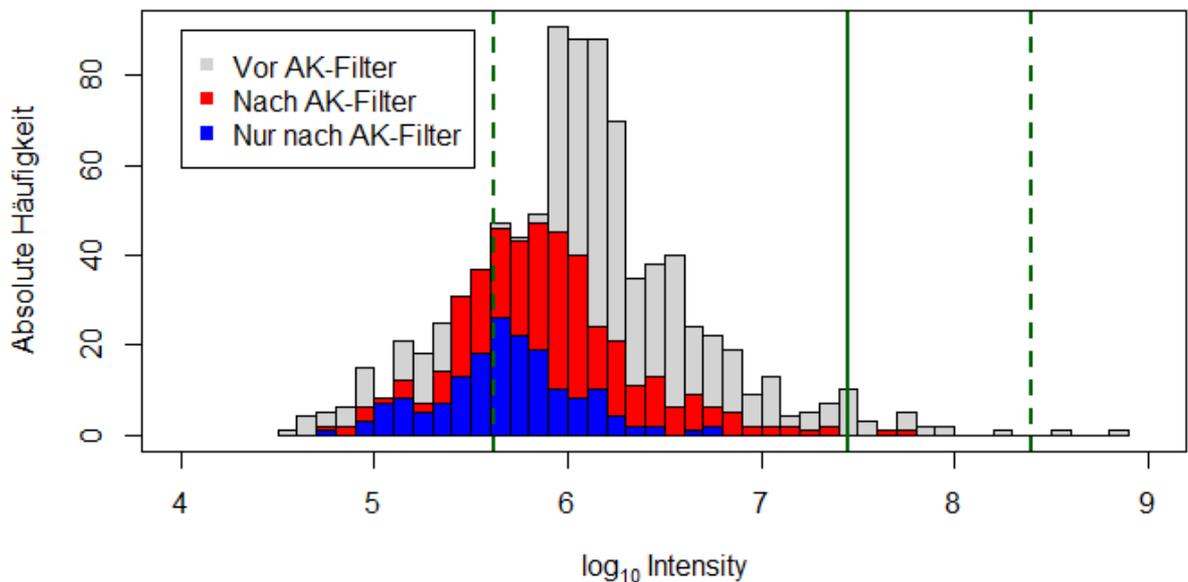


Abbildung 11 Histogramm der Intensitäten aller Substanzkomponenten für den negativen Ionisierungsmodus nach Bearbeitungsschritt 8. Zur Orientierung ist ebenfalls der Median (grüne durchgezogene Linie) und das 5%- und 95%-Perzentil (grüne, gestrichelte Linien) der Intensitäten für die Zielsubstanzen aufgetragen, 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.

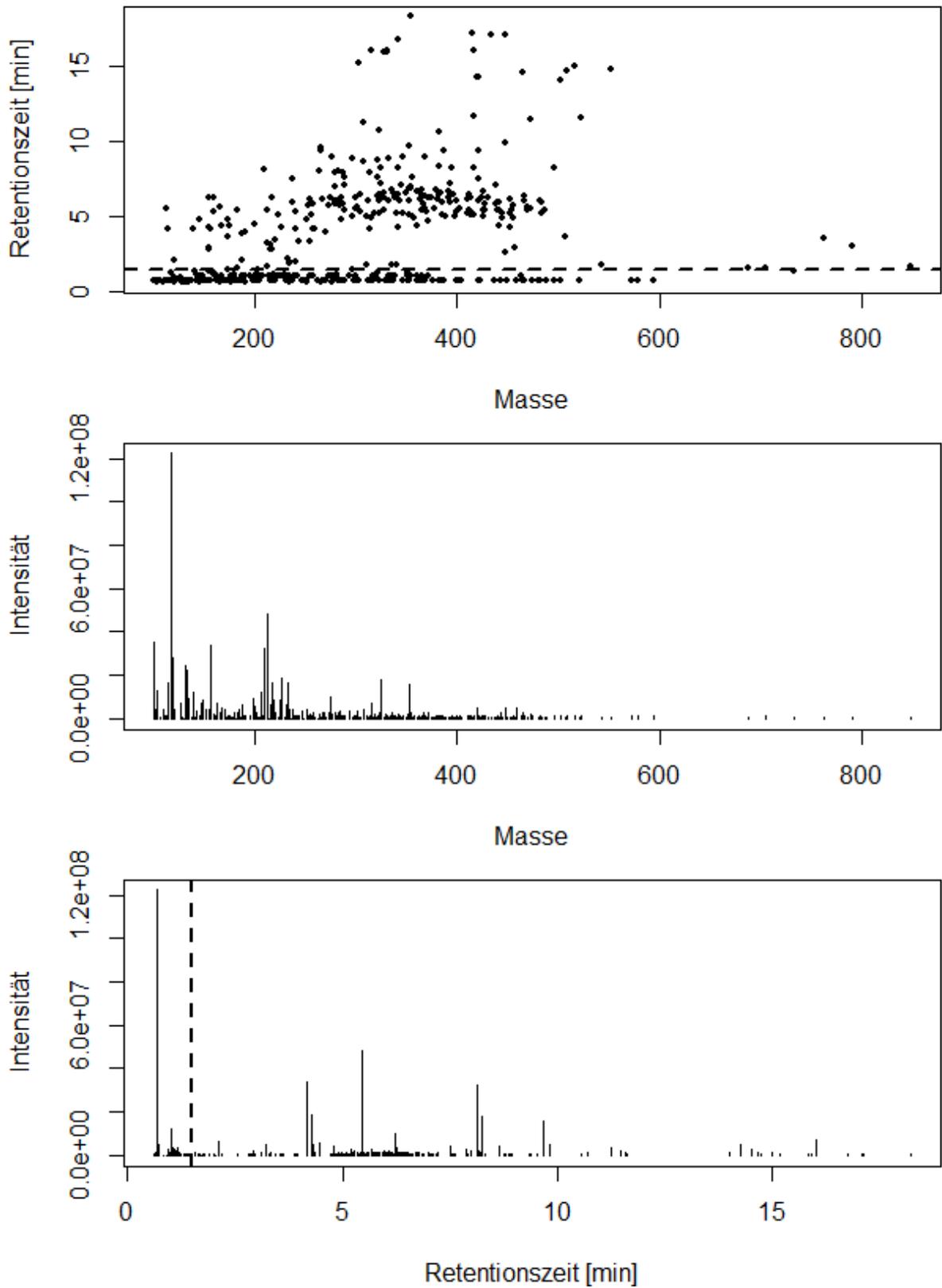


Abbildung 12 Masse, charakteristische Retentionszeit und Messintensität der nach dem AK-Filter detektierbaren Substanzen aus Bearbeitungsschritt 7; positive Ionisierung. Das Ende der Retentions-Totzeit (1.5 Minuten) ist durch die schwarz gestrichelte Linie markiert.

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, unbekanntenen 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	
Ifosamid	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 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	
Diffufenican	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	
Fionicamid	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		
Triflursulfuron-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-Dimethylaminosulfaniid)	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 <i>Metabolit_von</i>	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 <i>Metabolit_von</i>	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 <i>Metabolit_von</i>	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

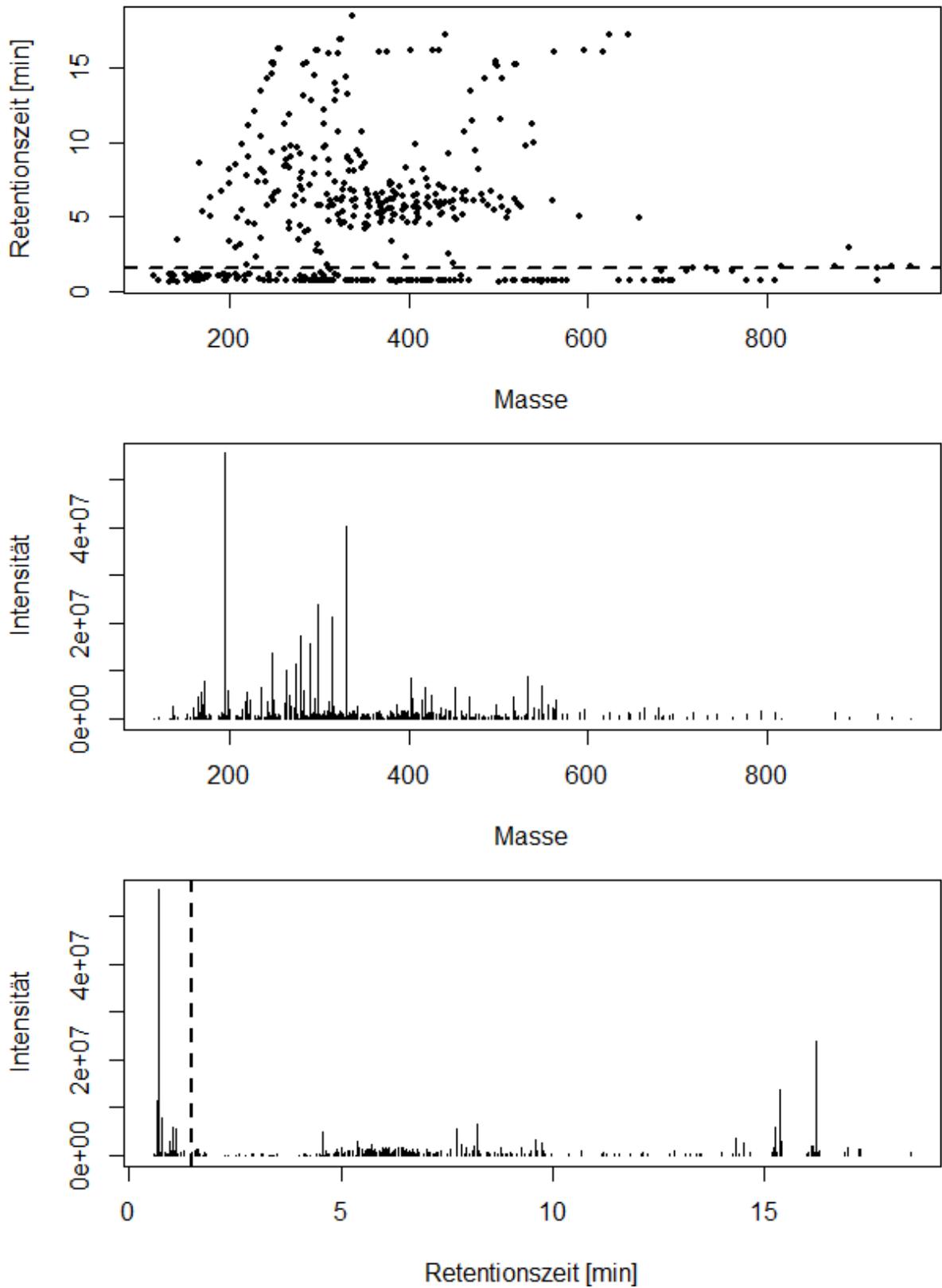


Abbildung 13 Masse, charakteristische Retentionszeit und Messintensität der nach dem AK-Filter detektierbaren Substanzen; negative Ionisierung. Das Ende der Retentions-Totzeit (1.5 Minuten) ist durch die schwarz gestrichelte Linie markiert.

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 ₂ O ₂	-	-
Crotetamid**	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	pos	-
Crotamiton	C ₁₃ H ₁₇ N ₁ O ₁	pos	-
Enallylpromyl	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₃	pos, neg	-
O,O,O-Triethyl-Thiophosphate	C ₆ H ₁₅ O ₃ P ₁ S ₁	-	-
N-Dimethyl-Aprobarbital	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃	-	-
Heptabarbital	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃	pos	-
1H-Pyrazole, 3-Ethoxy-5-Methyl-	C ₆ H ₁₀ N ₂ O	pos	-
Dichloroacetaldehyde	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₁	-	-
Pyrithyldione	C ₉ H ₁₃ N ₁ O ₂	pos, neg	-
Benzolsulfonamid, N-Buthyl	C ₁₀ H ₁₅ N ₁ O ₂ S ₁	-	-
Phosphoroamidothioic acid, O,O-Diethylester	C ₂ H ₈ N ₁ O ₂ P ₁ S ₁	-	-

* -, ' kein Befund auf der Liste der unbekanntenen 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