

Bericht

Studie zur chemischen Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter Stoffe in Wässern des Landgrabensystems (Hessisches Ried)

24.03.2025
BfG-2209

Nina Hermes
Arne Wick
Thomas A. Ternes

Jens Mayer
Holger Martin
Bernd Leßmann

Bericht

Studie zur chemischen Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter Stoffe in Wässern des Landgrabensystems (Hessisches Ried)

Abschlussbericht

Kurztitel Studie zur chemischen Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter Stoffe in Wässern des Landgrabensystems (Hessisches Ried)

Autoren /-innen Hermes, Nina; Wick, Arne; Ternes, Thomas A.
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Referat G2, Gewässerchemie
Mayer, Jens; Martin, Holger; Leßmann, Bernd
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
W2, Gewässergüte

Projekt-Nummer M39620204059
BfG-Nummer BfG-2209

DOI **Doi: 10.5675/BfG-2209**

Impressum

Herausgeber Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz

Telefon +49 261 1306-0
Telefax +49 261 1306-5302

E-Mail posteingang@bafg.de
Internet www.bafg.de

Zitiervorschlag Hermes, N., Mayer, J., Martin, H., Leßmann, B., Wick, A., Ternes, T. A., (2025): Studie zur chemischen Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter Stoffe in Wässern des Landgrabensystems (Hessisches Ried). Bundesanstalt für Gewässerkunde. BfG-2209. **Doi: 10.5675/BfG-2209.**

Inhaltsverzeichnis

Impressum	3
Inhaltsverzeichnis	4
Einleitung	6
Hintergrund.....	6
Zielstellung	8
Das Untersuchungsgebiet.....	10
1 Materialien und Methoden	14
1.1 Abgrenzung infiltrierender Gewässerabschnitte.....	14
1.2 Probenahme.....	15
1.2.1 Grundwasser	16
1.2.2 Oberflächengewässer	18
1.2.3 ZABA-Ablauf der Firma Merck	18
1.2.4 Zu- und Ablauf des ZKW Darmstadt	19
1.3 Non-Target-Screening (NTS)	19
1.4 Auswertung	20
1.4.1 Allgemeiner Workflow, Pre-Processing	21
1.4.2 Annotierung	23
1.4.3 Workflow Thema 1: Chemische Charakterisierung der Messstellen.....	23
1.4.4 Workflow Thema 2: Ermittlung der Eintragsquellen grundwassergängiger organischer Verbindungen.....	25
1.4.5 Workflow Thema 3: Erfassung und Identifizierung direkt eingetragener industrieller organischer Verbindungen.....	26
1.4.6 Workflow Thema 4: Erfassung der durch weitere Quellen eingetragenen organischen Verbindungen.....	27
1.4.7 Workflow Thema 5: Retrospektive Quantifizierung	28
2 Ergebnisse und Diskussion	30
2.1 Charakterisierung des Grundwassers	30
2.2 Eintragsquellen grundwassergängiger Features.....	35
2.3 Erfassung und Identifizierung der über den Ablauf der ZABA Merck eingetragenen organischen Verbindungen	39
2.3.1 Überblick	39
2.3.2 Priorisierung und Identifizierung unbekannter Features.....	41
2.4 Erfassung der durch weitere Quellen eingetragenen organischen Verbindungen.....	57
2.4.1 Industrielle Indirekteinleitung über das ZKW Darmstadt	57
2.4.2 Durch den Schlimmergraben in das Grundwasser eingebrachte organische Verbindungen.....	62
3 Retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen	65
3.1 Retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen im Ablauf der ZABA Merck	66

3.2	Einordnung der Relevanz der quantifizierten Substanzen für eine zukünftige Gefährdungsbeurteilung.....	67
4	Zusammenfassung.....	69
5	Einordnung der Ergebnisse und Empfehlungen aus Sicht des Gewässerschutzes	73
	Danksagung.....	Error! Bookmark not defined.
	Glossar und Abkürzungsverzeichnis	76
	Abbildungsverzeichnis	77
	Tabellenverzeichnis	79
	Literaturverzeichnis	81

Einleitung

Hintergrund

Mehr als zehntausend Substanzen sind über die REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) und weitere Regularien registriert und zugelassen. Eine Vielzahl wissenschaftlicher Studien belegt das Vorkommen zahlreicher dieser Chemikalien in der aquatischen Umwelt, darunter Vertreter verschiedener Substanzklassen wie Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel sowie Industrie- und Haushaltschemikalien. In den Wasserkreislauf gelangen diese anthropogenen Substanzen über verschiedene Pfade (Abbildung 1), beispielsweise über Kläranlagen oder durch Abschwemmungen von Straßen und landwirtschaftlich genutzten Flächen durch Regen (Kiefer, et al. 2021).

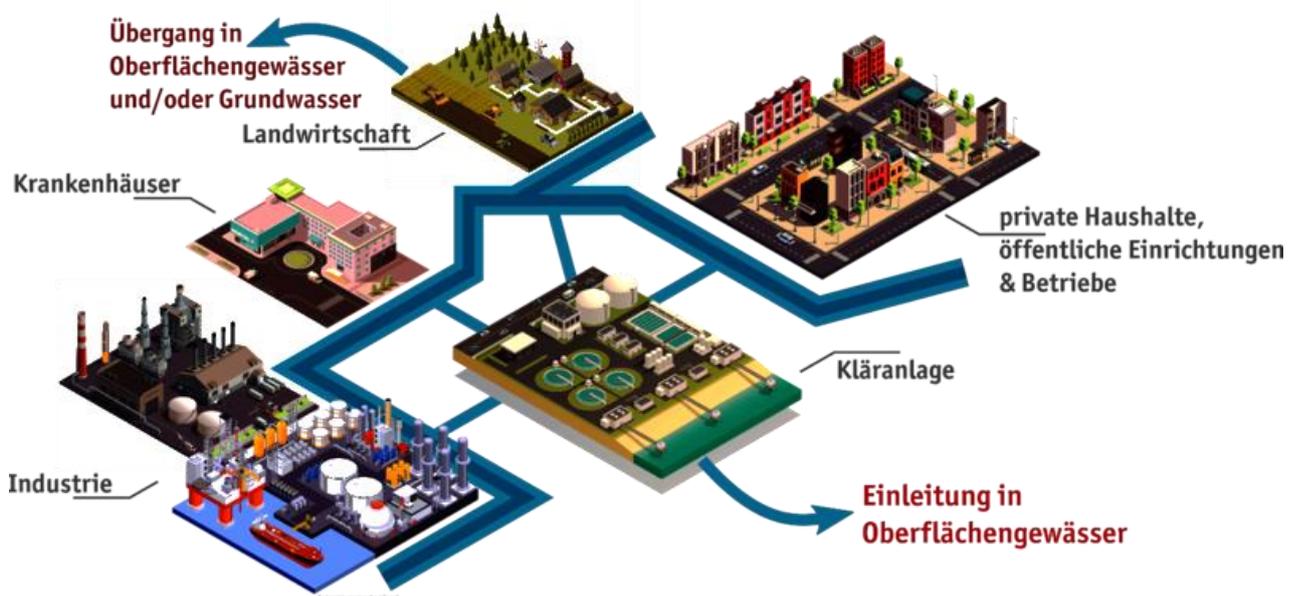


Abbildung 1. Typische Szenarien wie Spurenstoffe durch den Menschen in die Umwelt bzw. Gewässer gelangen können (Graphik: G. Renner, L. Hohrenk-Danzouma, unter Verwendung von macrovector/Freepik.com)

Erweitert wird das Substanzspektrum durch Metabolite und Transformationsprodukte (TPs). Nimmt ein Mensch beispielsweise Pharmazeutika zu sich, so werden die Wirkstoffe im Körper umgesetzt bzw. metabolisiert. Anteile der unveränderten Ausgangssubstanz sowie der Metaboliten, die über das Abwasser in die Kläranlagen gelangen, werden ausgeschieden. Durch die angewendeten Behandlungsprozesse in Kläranlagen kommt es durch biotische und abiotische Prozesse zur Bildung von TPs für abbaubare Substanzen, teilweise sind organische Substanzen aber auch stabil gegenüber der eingesetzten Aufbereitungstechnik. Da die behandelten Abwässer in Bäche und Flüsse eingeleitet werden, gelangen so anthropogene Substanzen inkl. der Metaboliten und TPs in die Oberflächengewässer. Durch Infiltration der abwasserbelasteten Oberflächengewässer wiederum, entweder aufgrund natürlicher Begebenheiten oder im Rahmen von Uferfiltration, können die verschiedenen Substanzen einschließlich weiterer gebildeter TPs in das Grundwasser gelangen. Bei infiltrierenden Abschnitten abwasserbeeinflusster Fließgewässer in Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen können infolgedessen unerwünschte Inhaltsstoffe in das Rohwasser dieser Gewinnungsanlagen gelangen. Für verschiedene, in Gewässermatrizes detektierte organische Substanzen konnten in Abhängigkeit von den Konzentrationen bereits toxische Effekte nachgewiesen werden (Minkus, Bieber und Letzel 2022). Bisher kaum untersucht und daher nicht einschätzbar sind Effekte, die von der

Mischung organischer Substanzen ausgehen können, auch wenn die Einzelkonzentrationen im Spurenbereich liegen (Simonnet-Laprade, et al. 2021, Hollender, et al. 2019).

Im Routinemonitoring zur Gewässerüberwachung werden vorwiegend sogenannte Target Methoden verwendet (Purschke, et al. 2020, Minkus, Bieber und Letzel 2022). Die Analysemethoden werden spezifisch auf vorausgewählte Substanzen zugeschnitten und für diese optimiert. In der Überwachung von Oberflächengewässern werden dabei vorwiegend die prioritären und flussgebietsspezifischen Stoffe der Oberflächengewässerverordnung berücksichtigt, die aber nur einen kleinen Teil der anthropogen eingetragenen Stoffe darstellen (Jewell, et al. 2021). Diese Methoden eignen sich zwar insbesondere zur sensitiven Quantifizierung von Spurenstoffen, können aber nicht flexibel angepasst werden, z. B. bei Produktionswechsel in der Industrie und damit verbundenen geänderten Eintragscharakteristika, und erfassen keine bisher unbekannt Verbindungen, z. B. TPs. Abhilfe schaffen hier Non-Target-Screening (NTS)-Methoden, die nicht auf die Quantifizierung einzelner spezifischer Substanzen abzielen, sondern einen qualitativen Nachweis über alle mit der eingesetzten Methode erfassbaren Verbindungen liefern (Purschke, et al. 2020, Hollender, et al. 2019, Minkus, Bieber und Letzel 2022, Jewell, et al. 2021). Dazu wird die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) eingesetzt und z. B. mit flüssigkeitschromatographischen (LC) Systemen gekoppelt.

Eine große Herausforderung des NTS besteht in der Datenprozessierung, da die einzelnen Massenspuren je analysierter Probe zunächst extrahiert werden müssen, bevor je sogenanntem *Feature* (individuelle Kombination aus Masse, Retentionszeit und Intensität) eine Zusammenfassung der Einzelergebnisse über alle Proben hinweg erfolgen kann (Purschke, et al. 2020, Minkus, Bieber und Letzel 2022). Dabei stellt nicht jedes Feature eine einzelne Substanz dar. Auch Isotopologe, Addukte, Quellfragmente etc. bilden einzelne Features, die in einem weiteren Schritt der Prozessierung der eigentlichen Ausgangssubstanz zugeordnet werden müssen.

Anschließend müssen diejenigen Features entfernt werden, die beispielsweise durch Verunreinigungen oder als Messartefakte im Datensatz vorhanden sind. Da NTS-Datensätze auch nach diesen Prozessierungsschritten in der Regel hunderte bis tausende Einträge aufweisen, müssen Priorisierungsmaßnahmen getroffen werden, um diejenigen Features zu ermitteln, die einer Identifizierung zugeführt werden sollen. Die Priorisierungsmaßnahmen sind abhängig von der jeweiligen Fragestellung. Es können Algorithmen zur Priorisierung von Features mit bestimmten Strukturmerkmalen angewendet werden (über die Erfassung der Isotopenmuster oder Massendefekte), als auch datenbezogene Algorithmen (Trendanalysen, Clusterverfahren, Ermittlung von Prozesseffekten). Der finale Schritt des NTS ist die Identifizierung priorisierter organischer Verbindungen und die Verifizierung mittels eines Referenzstandards. Auch hier gibt es verschiedene Möglichkeiten. Über Referenzstandards erstellte Spektrenbibliotheken bieten eine schnelle Möglichkeit der Identifizierung. Sind diese institutsintern erstellt worden, kann ein automatisierter Abgleich mit den aufgenommenen Daten erfolgen. Zudem können Recherchen in Online-Spektrendatenbanken wie mzCloud¹ vorgenommen werden. In-silico-Fragmentierungen wie MetFrag (Ruttgies, et al. 2016) ermöglichen die Suche nach Substanzen in verschiedenen Substanzdatenbanken wie PubChem², die theoretisch ein ähnliches Massenspektrum wie das aufgenommene bilden könnten. Dies liefert aber nur einen ersten Hinweis, im Anschluss muss die Identifizierung geprüft und über einen Referenzstandard verifiziert werden.

Lassen sich in den Spektren- und Substanzdatenbanken keine übereinstimmenden Ergebnisse finden, so muss der Weg über die manuelle Dateninterpretation durch Bildung möglicher Summenformeln und der Auswertung der Massenspektren erfolgen. Die Identifizierung ist der zeitaufwendigste Schritt im NTS und Bedarf Expertenwissen zur Plausibilisierung der Ergebnisse. Erst wenn durch die Messung eines Referenzstandards die Identität einer chemischen Verbindung bestätigt werden kann, ist die Identifizierung final abgeschlossen.

¹ <https://www.mzcloud.org/>

² <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Zielstellung

Die Gewässersituation im Hessischen Ried ist stark geprägt durch den anthropogenen Einfluss einer hohen Besiedlungsdichte (HMUKLV 2018). Verschiedene Abwasserbehandlungsanlagen, kommunal und industriell, leiten die behandelten Abwässer in die Fließgewässer des Rieds ein, so dass eine Vielzahl an Substanzen verschiedenster Substanzklassen in das Gewässersystem gelangen. Über verschiedene Studien wurde bereits festgestellt, dass diverse Stoffe von den teilweise nur geringmächtigen Deckschichten nicht zurückgehalten werden und bis in das Grundwasser gelangen (HMUKLV 2018). Das Grundwasser im Hessischen Ried wiederum ist eine bedeutende Quelle zur Trinkwassergewinnung in der Region (HMUKLV 2018).

Im Rahmen dieser Studie wird ein Untersuchungsgebiet genauer betrachtet, in dem auch ein Teileinzugsgebiet des Wasserwerks (WW) Dornheim verortet ist. Im Untersuchungsgebiet liegen mit den Kläranlagen Weiterstadt, Büttelborn und Griesheim sowie dem Zentralklärwerk (ZKW) Darmstadt vier kommunale Kläranlagen vor. Zusätzlich beeinflusst der Ablauf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (ZABA) der Firma Merck sowie der Ablauf der Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn das Gewässersystem.

Ziel der Studie war die chemische Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter organischer Verbindungen in Abwässern, Oberflächengewässern und Grundwässern im Untersuchungsgebiet „Landgrabensystem“ mit Fokus auf Einleitungen aus Industriebetrieben, insbesondere der Firma Merck mittels NTS. Dazu erfolgten umfangreiche Probenahmen im Landgrabensystem, inklusive des Grundwassers aus Grundwassermessstellen sowohl außerhalb als auch im Teileinzugsgebiet des WW Dornheim und der Abwässer des ZKW sowie der ZABA.

Im Verlauf der Studie musste die Zielstellung aus verschiedenen Gründen angepasst werden:

- Eine umfassende chemische Charakterisierung der Oberflächengewässer konnte aufgrund des geringen Probenumfangs (Kapitel 1.2.2) nicht durchgeführt werden. Der Darmbach/Landgraben sowie der Scheidgraben wurden lediglich als Transportweg betrachtet und flossen nicht in die weitere Auswertung ein.
- Aufgrund der hohen Anzahl an detektierten Features in den Abläufen der ZABA Merck (Kapitel 2.3), des ZKWs Darmstadt (Kapitel 2.4.1) und in den Zuflüssen (Kapitel 2.4.2) war eine Priorisierung der genauer zu betrachteten Features notwendig. Dies erfolgte durch den Abgleich mit den im Grundwasser detektierten Features.
- Aufgrund des vorhergehenden Punktes war es notwendig, zunächst das Grundwasser näher zu betrachten und die dort detektierten Features den aktuellen Eintragsquellen zuzuordnen.

Es ergaben sich dadurch die folgenden Teilziele für die Studie:

- 1) Chemische Charakterisierung der durch die Grundwassermessstellen erfassten Grundwässer mit besonderer Berücksichtigung industrieller und spezifischer Einträge,
- 2) Ermittlung der aktuellen spezifischen und hauptsächlichen Eintragsquellen für im Grundwasser detektierte organische Verbindungen,
- 3) Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf eingetragenen organischen Verbindungen,
- 4) Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen,
- 5) Retrospektive Quantifizierung ausgewählter in das Grundwasser eingetragener Substanzen.

Dazu wurde ein Auswerte-Workflow entwickelt, der zur Priorisierung der zu identifizierenden chemischen Verbindungen führt.

Die Identifizierung der organischen Verbindungen ist Voraussetzung für deren Quantifizierung, um über die ermittelten Konzentrationen eine toxikologische Bewertung durchführen zu können. Diese Bewertung wiederum ist ein notwendiger Schritt, um eine Maßnahmenpriorisierung zur Minderung der Immission ergreifen zu können. Eine toxikologische Bewertung war nicht Teil dieser Studie. Die Studie sollte aber die Grundlage zur Auswahl relevanter Stoffe für eine toxikologische Bewertung schaffen, indem über die oben genannten Teilziele die relevanten organischen Verbindungen priorisiert und identifiziert wurden. Für identifizierte Substanzen, zu denen Referenzstandards kommerziell erhältlich waren, erfolgte zudem eine erste Abschätzung der Konzentrationsbereiche in den unterschiedlichen Matrices.

Das Untersuchungsgebiet

Das Landgrabensystem gehört zum Hessischen Ried und liegt im nördlichen Oberrheingraben, dessen Untergrund primär aus fluviatil abgelagerten Sanden und Kiesen aufgebaut ist. Diese bilden aufgrund ihrer hohen hydraulischen Durchlässigkeit einen ergiebigen Porengrundwasserleiter. Eingeschaltete tonig-schluffige, linsenförmige Schichten mit geringerer hydraulischer Durchlässigkeit durchziehen den Porengrundwasserleiter, wodurch in den quartären Lockersedimenten ein Grundwasserstockwerksbau ausgebildet ist (oberer Grundwasserleiter I und II, mittlerer Grundwasserleiter [oberer, mittlerer, unterer] und unterer Grundwasserleiter) (Abbildung 2). Ein erster flächenhaft wirksamer Trennhorizont (entspricht oberer Zwischenhorizont [OZH]), der den oberen und mittleren Grundwasserleiter voneinander trennt, liegt mit seiner Oberkante zwischen 25–50 m unter der Gelände Oberkante (GOK). Ein zweiter nicht flächenhaft wirksamer Trennhorizont (entspricht dem unteren Zwischenhorizont (UZH)), der eventuell lokal wirksam ist, trennt den mittleren Grundwasserleiter vom unteren Grundwasserleiter. Der beschriebene Grundwasserstockwerksbau ist auch im Untersuchungsgebiet ausgebildet. Der erste Trennhorizont tritt in > 30–35 m u. GOK – begrenzt auf das Gebiet zwischen Darmstadt und Weiterstadt – auf; der zweite Trennhorizont liegt in > 70–80 m u. GOK zwischen Darmstadt und dem WW Dornheim.

Deckschichten, die den Grundwasserleiter überdecken und somit schützen, sind im Bereich des Untersuchungsgebietes teilweise geringmächtig, so dass Stoffe nur zum Teil durch die Deckschichten zurückgehalten werden können. Die heterogene Verbreitung der Deckschichten führt zu wechselnden hydraulischen Verhältnissen und somit zu wechselnden Interaktionen zwischen dem Oberflächengewässer im Untersuchungsgebiet und dem Grundwasser. Die Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser können vielfältig sein und sind gebietspezifisch u.a. abhängig von Oberflächengewässerbeschaffenheit (Stoffspektrum und -frachten), der Wirkungsweise eines Fließgewässers und/oder Gräben im Gewässersystem und den hydraulischen Bedingungen und der Beschaffenheit des Gewässerbettes. Es kann somit in unterschiedlichen Gewässerabschnitten zur Exfiltration von Grundwasser in das Fließgewässer aber auch zur Infiltration vom Fließgewässer in das Grundwasser kommen. Gewässerstrecken sind zu unterteilen in Abschnitte die dauerhaft infiltrieren oder exfiltrieren. Einzelne Abschnitte zeigen auch wechselnde Verhältnisse oder weisen keine Wechselwirkung auf.

Hinsichtlich des Grundwasserschutzes, insbesondere im Einzugsgebiet von Trinkwassergewinnungsanlagen, können infiltrierende Abschnitte oberirdischer Fließgewässer, die stark abwasserbeeinflusst sind, mit Einträgen von unerwünschten Stoffen in das Grundwasser zu einem Nutzungskonflikt führen.

Das Hessische Ried ist weiterhin durchzogen von einem komplexen Geflecht natürlicher und künstlicher Fließgewässer. Viele dieser Fließgewässer dienen kommunalen und industriellen Kläranlagen als Vorfluter für behandelte Abwässer. Im behandelten Abwasser können Substanzen enthalten sein, die in den industriellen und kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen von den bislang vorhandenen Abwasserbehandlungsverfahren nicht oder nur teilweise zurückgehalten werden. Aus den Fließgewässern können je nach gebietspezifischen Randbedingungen wiederum Substanzen in das Grundwasser versickern. Das Hessische Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) hat dazu gemeinsam mit dem Regierungspräsidium Darmstadt, damalige Abteilung Arbeitssicherheit und Umweltschutz Darmstadt (RPAU DA), im Juni 2016 einen Bericht vorgelegt, der den Wirkungszusammenhang bereits im Titel verdeutlicht: „Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried“ (Berthold, Schlösser-Kluger und Seel 2016). Dieser Projektbericht stellt die Ergebnisse einer im Februar 2015 durchgeführten Erhebung der Wasserqualität insbesondere auf Spurenstoffe entlang des Eintragswegs zwischen Kläranlagenabläufen ausgewählter Abwasserbehandlungsanlagen, Vorflutern und dem Grundwasser zusammen. Diese Untersuchung hat gezeigt, dass das Grundwasser im Hessischen Ried von organischen Spurenstoffen beeinflusst ist. Dabei dominieren Stoffe, die typischerweise in kommunalen Abwässern enthalten sind und von den kommunalen Kläranlagen nicht oder nicht vollständig eliminiert werden

können. Als Hauptursache der Belastung im Grundwasser ist die natürliche Infiltration von abwasserbelasteten Fließgewässern in das Grundwasser benannt (Berthold, Schlösser-Kluger und Seel 2016). Diese Ergebnisse bestätigen und ergänzen Untersuchungen der Hessenwasser GmbH & Co. KG in deren eigenen Trinkwassereinzugsgebieten (TW-EZG) im Hessischen Ried (Allendorf, et al. 2017). Die Grundwassergüteuntersuchungen in den TW-EZG belegen einerseits deutliche Einflüsse der abwasserbeeinflussten Fließgewässer auf die Grundwasserbeschaffenheit, andererseits zeigen die Ergebnisse für die Gewinnungsgebiete kein einheitliches Bild, sondern sie weisen darauf hin, dass die Stoffeinträge sowohl in Lage als auch Menge sehr differenziert in den Einzugsgebieten zu bewerten sind.

Hydrogeologische Kartierung Rhein-Neckar-Raum (1997–1999)		Neue lithostratigraphische Gliederung für den nördlichen Oberrheingraben	
Lithostratigraphische Gliederung	Hydrogeologische Gliederung		
Jungquartär	Deckschichten	Deckschichten	
	Oberes Kieslager (OKL)	oOKL OGWLo ZH1 Oberer Grundwasserleiter (OGWL) uOKL OGWLu	Mannheim-Formation
	Oberer Zwischenhorizont (OZH)	Oberer Zwischenhorizont (OZH)	Ludwigshafen-Formation
	Mittlere sandig-kiesige Abfolge	MGWLo MGWLo ZH2 MGWLu ZH2 MGWLu ZH3 MGWLu MGWLu	Vierenheim-Formation
Unterer Zwischenhorizont (UZH)	Unterer Zwischenhorizont (UZH)		
Altquartär	Untere sandig-kiesige Abfolge	Unterer Grundwasserleiter (UGWL)	
(Pliozän)			
Miozän	Aquifersohlschicht	Iffezheim-Formation	

Abbildung 2. Hydrogeologische Gliederung und lithologische Gliederung für den nördlichen Oberrheingraben.

Ein abwasserbeeinflusstes Fließgewässer oder ein Graben trägt nicht automatisch über den gesamten Gewässerlauf Spurenstoffe in das Grundwasser ein. Vielmehr gibt es Abschnitte der Vorfluter mit unterschiedlichen Wirkungsweisen (Infiltration, Exfiltration, keine Wechselwirkung). Die Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser können vielfältig sein (Abbildung 3) und sind gebietspezifisch u. a. abhängig von

- der Oberflächengewässerbeschaffenheit (Stoffspektrum und -frachten),
- der Wirkungsweise eines Fließgewässers und/oder Grabens im Gewässersystem (Infiltration, Exfiltration, keine Wechselwirkung),
- den hydrologischen und hydraulischen Bedingungen (hydraulisches Potenzialgefälle, Pegel- und Grundwasserstände),
- der Beschaffenheit des Gewässerbettes sowie der wasserungesättigten Bodenzone, sofern das infiltrierende Wasser nicht unmittelbar in den Grundwasserraum eindringt.

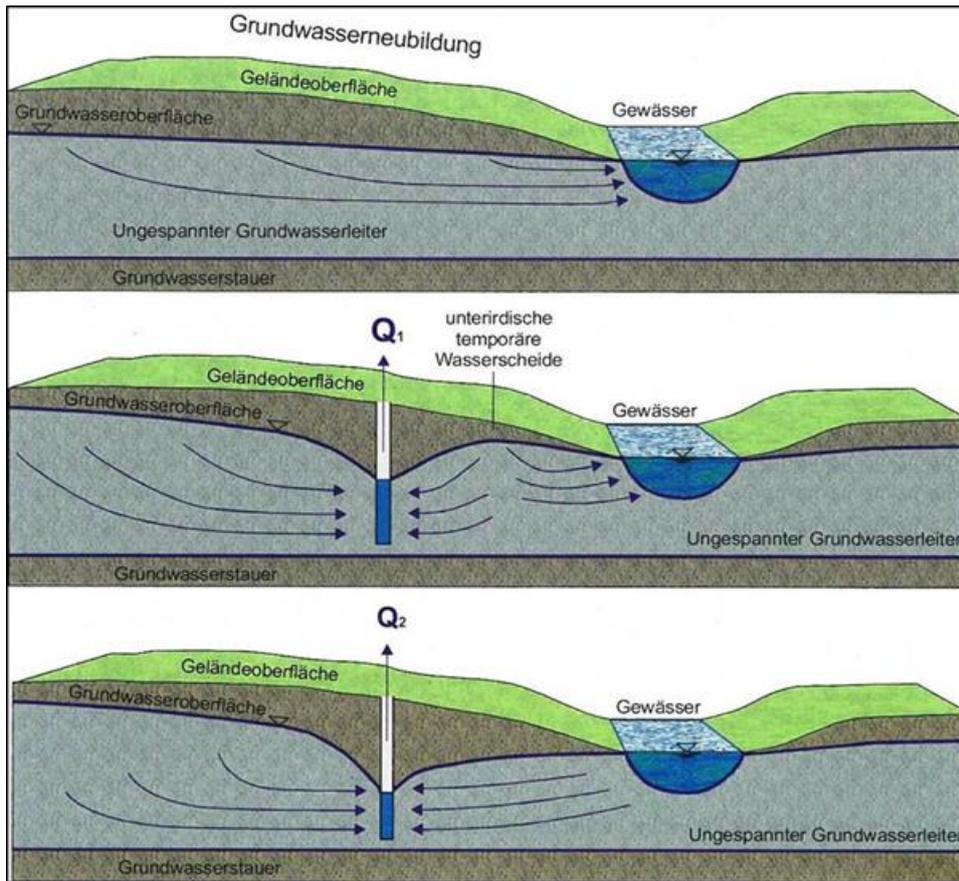


Abbildung 3. Einfluss eines Entnahmehrbrunnens auf die Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser (© DWA-Themen T2/2013 Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser, September 2013)

Auf diesem Ansatz aufbauend werden bei Hessenwasser im Rahmen des Risikomanagements in Trinkwassereinzugsgebieten die Gefährdungen aus dem Eintrag von Kläranlageneinleitungen in das Fließgewässer und in das Grundwasser vertiefend erfasst und bewertet. Hierzu wurden in den Jahren 2016 und 2017 in den Trinkwassereinzugsgebieten der Hessenwasser im Hessischen Ried abwasserbeeinflusste Gewässerabschnitte in Bezug auf ihre Wechselwirkung mit dem Grundwasser anhand objektiver und nachvollziehbarer Kriterien abgegrenzt und die für einen Stoffeintrag ins Grundwasser als kritisch anzusehenden dauerhaft oder temporär infiltrierenden Gewässerabschnitte erfasst und bewertet (Allendorf, et al. 2017).

Landgrabensystem

Den nördlichen Bereich des Hessischen Rieds entwässert das Landgrabensystem. Dessen südlichsten Ast bildet der von Darmstadt kommende Landgraben, der bei Trebur in den Schwarzbach mündet. Der Landgraben und seine Nebengewässer stellen die eigentliche Projektregion dar. Eines der Nebengewässer des Landgrabens ist der Scheidgraben, dem auf Grund seiner Lage direkt östlich des WW Dornheim eine besondere Bedeutung zukommt. Im Schwarzbachsystem außerhalb des Einzugsgebiets des Landgrabens befinden sich die kommunalen Kläranlagen Groß-Gerau und Gräfenhausen. Die Kläranlage Gräfenhausen leitet in den Heistgraben ein, der bei Klein-Gerau in den Mühlbach mündet. Die Kläranlage Groß-Gerau leitet direkt in den Mühlbach ein. Im eigentlichen Einzugsgebiet des Landgrabens liegen die kommunalen Kläranlagen Büttelborn und Weiterstadt, die in den Schlimmergraben einleiten. Dort leitet auch die Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn (AWS 2023) ein. Der Schlimmergraben mündet bei Büttelborn in den Landgraben. Das ZKW Darmstadt und die ZABA der Firma Merck leiten direkt in den Landgraben ein, der namentlich allerdings zunächst als Darmbach, dann als Landwehrgraben und erst in etwa ab der „Hohen Brücke“ als

Landgraben bezeichnet wird. In Bezug auf das Grundwasser ist darüber hinaus die Kläranlage Griesheim mit zu betrachten. Sie entwässert jedoch nicht in Richtung Schwarzbach, sondern nach Westen in den Erfelder Altrhein. Die Kläranlage Griesheim leitet ihr Abwasser in den Geinsbruchgraben ein, von dort fließt das Wasser in den Kuchlergraben, der dauerhaft bespannt ist, da in der Mündung zum Verbindungsgraben eine Schließe mit einer Überfallhöhe von 87,41 müNN vorhanden ist, die das Wasser im Kuchlergraben aufstaut. Sofern keine hohen Grundwasserstände vorherrschen, sind der Flechgraben und der Raingassgraben dagegen weitgehend trocken.

Der sich unterhalb anschließende Scheidgraben fließt in den alten Neckarschlingen und hat nahezu kein Gefälle. Der nördliche Scheidgraben entwässert den Ablauf der Kläranlage Dornheim nach Norden zum Landgraben. Der südliche Scheidgraben entwässert Wolfskehlen und Goddelau (Stadtteile Riedstadts) nach Süden.

Im Scheidgraben befindet sich nördlich von Wolfskehlen und östlich der Bahnstrecke ein Hochpunkt im Sohlgefälle. Dies führt dazu, dass im Regelfall durch das aus dem Verbindungsgraben zuströmende Wasser ein leichter Rückstau Richtung Norden bis zum Hochpunkt im Scheidgraben erfolgt. Das Wasser fließt im südlichen Bereich des Scheidgrabens nach Süden ab und wird unterhalb der Kläranlage Riedstadt am Pumpwerk Goddelau über den Riedkanal dem Altrhein zugeführt. Bei Niedrigwasser im Rhein erfolgt dies über eine Freispiegelleitung, bei Hochwasser über das Pumpwerk. Dieses Gewässersystem gehört somit streng genommen nicht zum Schwarzbach- bzw. Landgrabensystem, steht aber ggf. im Austausch mit zugehörigen Grundwässern. Der Abschnitt des Scheidgrabens, der sich nördlich des Hochpunktes befindet, erhält im Wesentlichen Rückstauwasser aus der Verbindung zum Landgraben. Nur in Ausnahmefällen, d. h. bei hohen Grundwasserständen und langandauernden Niederschlägen tritt ggf. eine Durchströmung des Scheidgrabens von der Mündung des Verbindungsgrabens nach Norden hin auf.

Die Gewässerunterhaltung erfolgt durch den Wasserverband Schwarzbachgebiet-Ried gemäß eines Mäh- und Unterhaltungsplans.

1 Materialien und Methoden

1.1 Abgrenzung infiltrierender Gewässerabschnitte

Im Rahmen einer Studie der Hessenwasser wurden in ausgewählten Bereichen im Hessischen Ried abwasserbeeinflusste Gewässerabschnitte in Bezug auf ihre Wechselwirkung mit dem Grundwasser anhand objektiver und nachvollziehbarer Kriterien abgegrenzt und die für einen Stoffeintrag ins Grundwasser als relevant anzusehenden dauerhaft oder temporär infiltrierenden Gewässerabschnitte erfasst (Allendorf, et al. 2017). Dabei wurde in einem ersten Schritt eine Bestandsaufnahme der von Kläranlageneinleitungen beeinflussten Fließgewässer im Untersuchungsgebiet, u. a. im Landgrabensystem, durchgeführt. In diesem Fließgewässersystem sind mehrere Abläufe aus kommunalen Kläranlagen vorhanden. Für diese sowie für die ZABA wurden die jeweiligen Reinigungsstufen sowie die für die Ableitung genutzten Fließgewässer dokumentiert. Des Weiteren wurde die Einleitung der Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn erfasst.

Für die in der o. a. Studie untersuchten Fließgewässer wurde auf Grundlage der Daten des HLNUG zur Gewässerstrukturgüte der Sohl- und Uferverbau dargestellt und anhand der Erfahrungen der jeweils unterhaltungspflichtigen Verbände zum Gewässer überprüft und z. T. angepasst. Das Sohlsubstrat der Fließgewässer wurde ebenfalls auf Grundlage der Daten des HLNUG zur Gewässerstrukturgüte dargestellt und im Bereich des Scheidgrabens durch Ortsbegehungen der Hessenwasser ergänzt. Während im Scheidgraben Schlick/Schlamm als dominierendes Sohlsubstrat auftritt, ist auf den anderen Gewässerabschnitten im Untersuchungsgebiet vorwiegend Sand, vereinzelt auch Kies als dominierendes Sohlsubstrat vorhanden (Allendorf, et al. 2017).

Die Wechselwirkungen zwischen Fließgewässer und Grundwasser wurden mit instationären Grundwassermodellrechnungen für den Zeitraum von 1960 – 2013 zu den derzeit gültigen Rahmenbedingungen der Grundwasserbewirtschaftung quantifiziert und die Exfiltrationsstrecken (Effluenz) und Infiltrationsstrecken (Influenz) abgegrenzt. Hierbei wurden die Grundwasserentnahmen und Infiltrationsmengen sowie die Wasserstände der Vorfluter als Monatsmittelwerte in das Modell implementiert.

Die Fließgewässer-Grundwasser-Interaktion wurde für folgende Bewirtschaftungszustände unter den derzeitigen Rahmenbedingungen der Grundwasserbewirtschaftung (reale derzeitige Bewirtschaftungssituation im Betrachtungszeitraum ab ca. 1999) ausgewertet und kartenmäßig dargestellt:

- mittlere Grundwasserstände (Richtwerte des Grundwasserbewirtschaftungsplans),
- hohe Grundwasserstände (Infiltration abgeschaltet),
- niedrige Grundwasserstände (Grenzwerte des Grundwasserbewirtschaftungsplans).

In einer Synthese der drei betrachteten Bewirtschaftungszustände wurden sämtlichen Gewässerabschnitten folgende Kategorien von Austauschklassen zugeordnet (Abbildung 4) (Allendorf, et al. 2017) :

- dauerhaft Exfiltration,
- vorwiegend Exfiltration,
- wechselnde Verhältnisse,
- vorwiegend Infiltration,
- dauerhaft Infiltration,
- ohne Wechselwirkung.

Es ist zu erkennen, dass im Bereich des Landgrabensystems vermehrt wechselnde Verhältnisse und abschnittsweise wechselnde Klassen auftreten.

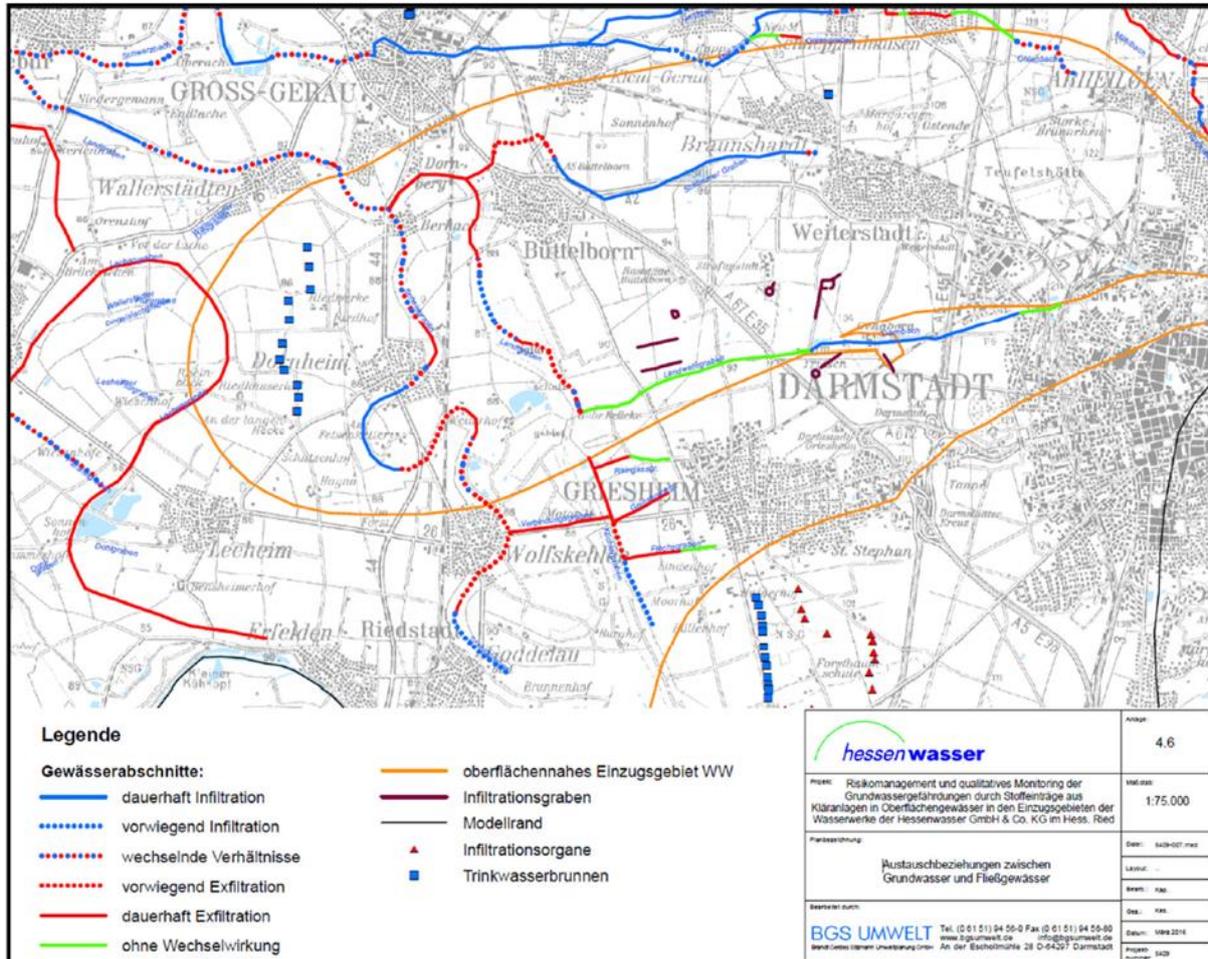


Abbildung 4. Austauschbeziehungen zwischen Oberflächenwasser- und Grundwasserabschnitten (Allendorf, et al. 2017)

1.2 Probenahme

Insgesamt wurden in der Studie vier Probenmatrizes betrachtet (Grundwasser (GW), Oberflächengewässer (OW), Abwässer (AW, Zulauf und Ablauf) mit insgesamt 29 separaten Messstellen und insgesamt 305 Proben. Ein Überblick über die Matrizes, Messstellen, Art der Probenahme und Anzahl an Proben je Matrix ist in Abbildung 5 gezeigt.

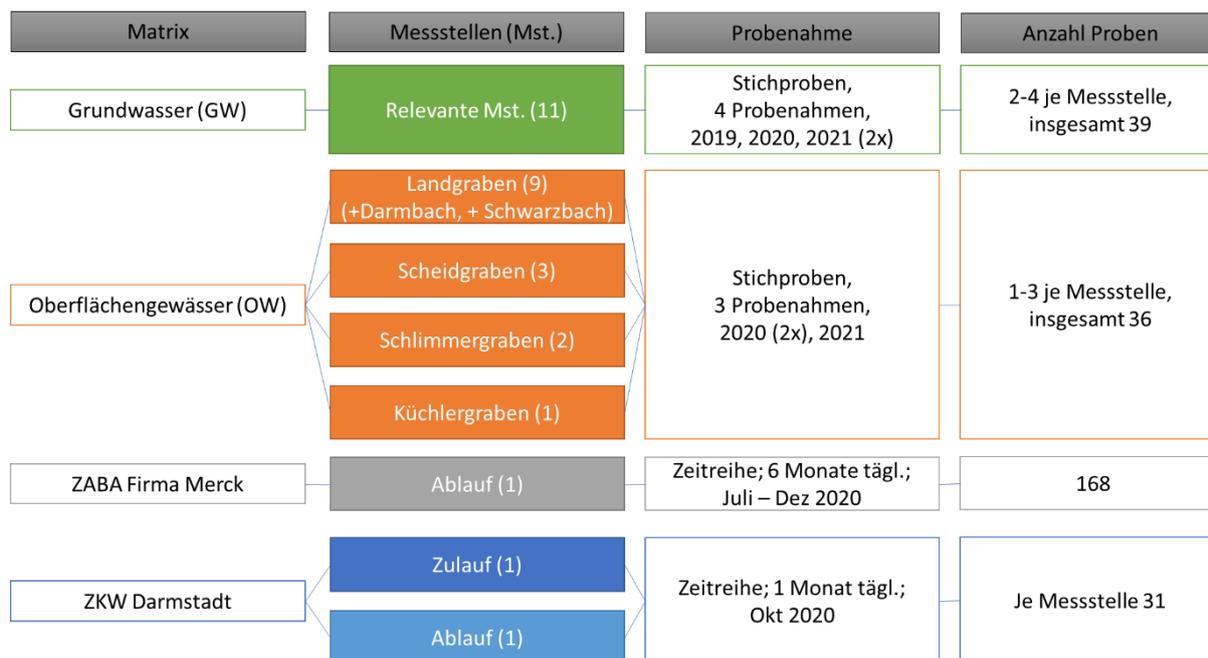


Abbildung 5. Überblick über Matrizes, Anzahl Messstellen, Art der Probenahme und Anzahl an Proben je Matrix

Details zu den einzelnen Matrizes und den jeweiligen Probenahmen werden in den folgenden Unterkapiteln gegeben.

Die Probenahmen wurden durch die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, des HLNUG, der Firma Merck und des ZKW Darmstadt durchgeführt. Die Materialien für die Probenahme wurden von der BfG zur Verfügung gestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Material zur Probenahme

Material	Hersteller
10 mL Braunglasflaschen incl. Schraubdeckel	WICOM, Heppenheim
Spritzenvorsatzfilter, Chromafil CA-45/25	Macherey-Nagel, Düren
10 mL Omnifix Spritzen	Braun

Die jeweilige Probe wurde mittels der zur Verfügung gestellten Spritze entnommen und über die Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) in die Flaschen abgefüllt.

1.2.1 Grundwasser

Für die Grundwassermessstellen erfolgten stichprobenartige Probenahmen in den Jahren 2019, 2020 und 2021. Die einzelnen Messstellen und die Probenahmetage sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Lage der Messstellen kann der Abbildung 6 (orange Markierung, eine Karte mit den Kurznamen der Messstellen ist in Anhang A1 beigelegt) entnommen werden. Für die meisten Messstellen lagen Proben von vier verschiedenen Probenahmetagen vor (n = 4). Ausnahmen bilden GW11735, GW11743 und GW11905 mit jeweils drei Probenahmetagen und GW12513 mit nur zwei Probenahmetagen. Alle elf Messstellen wurden im September 2021 beprobt. Den Messstellen GW11743 und GW11905 kann aufgrund der Lage (Entfernung vom Landgraben und Grundwasserströmungsverhältnisse) nicht unmittelbar ein Einfluss durch abwasserbürtige Stoffe aus

industriellem Abwasser im Landgraben zugeordnet werden. Weitere Angaben zu den Messstellen (Verortung, bauliche Aspekte, Angaben zur Eignung für die Untersuchung) sind in Anhang A2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Überblick über die Grundwassermessstellen und deren Beprobung

Mst.-ID	Name	Kurzname	Probenahmen			
GW11735	D_WWDORN_G52212	G52212	2019-02-11	-	2021-04-22	2021-09-22
GW11738	TREBUR	527258	2019-02-14	2020-11-17	2021-04-09	2021-09-28
GW11743	WALLERSTÄTTEN (alt)	527165	2019-02-14	-	2021-07-21	2021-09-28
GW11749	TREBUR (alt)	527179	2019-02-14	2020-06-08	2021-06-16	2021-09-28
GW11905	WORFELDEN	527182	-	2020-06-16	2021-07-14	2021-09-22
GW12511	DORNHEIM (alt)	527159	2019-02-25	2020-11-17	2021-04-15	2021-09-21
GW12513	D_WWDORN_G52250	G52250	2019-02-11	-	-	2021-09-21
GW12759	BÜTTELBORN flach	527160	2019-02-27	2020-06-18	2021-04-19	2021-09-21
GW12761	BÜTTELBORN	527052	2019-02-27	2020-06-24	2021-07-14	2021-09-21
GW15149	WALLERSTAEDTEN	527321	2019-02-14	2020-06-09	2021-04-14	2021-09-22
GW15150	DORNHEIM	527322	2019-02-25	2020-06-18	2021-04-14	2021-09-22

Bei der Grundwasserprobenahme wurde wie folgt vorgegangen: Die für jede Grundwassermessstelle spezifische Auslauf- bzw. Pumpzeit, sowie die mindestens auszutauschende Wassermenge wurde anhand der hydrogeologischen Gegebenheiten sowie der Ausbaudaten näherungsweise bestimmt. Ein Austausch des Ringraumvolumens wurde zwei- besser dreimalig wiederholt. Das Abpumpen wurde grundsätzlich mit Unterwasserpumpen durchgeführt. Das HLNUG nutzte die 2“-Unterwasserpumpe Grundfos MP1 und Rohrgestänge aus Polypropylen. Die Ansaugtiefe der Pumpe war in der Regel einen Meter unter der Oberkante der im Brunnenrohr befindlichen Filterstrecke oder bei sohlenverfiltertem Ausbau einen Meter unter dem abgesenkten Wasserspiegel. Während des Abpumpvorgangs wurde der Grundwasserspiegel mit Hilfe eines Lots beobachtet. Die Probenahme erfolgte aus einem gleichbleibenden Wasserstrom. Das Abfüllen der Proben zur Analyse an der BfG erfolgte durch das zur Verfügung gestellte Material (Tabelle 2). Der Transport und die Probenlagerung erfolgten bei 4 °C.

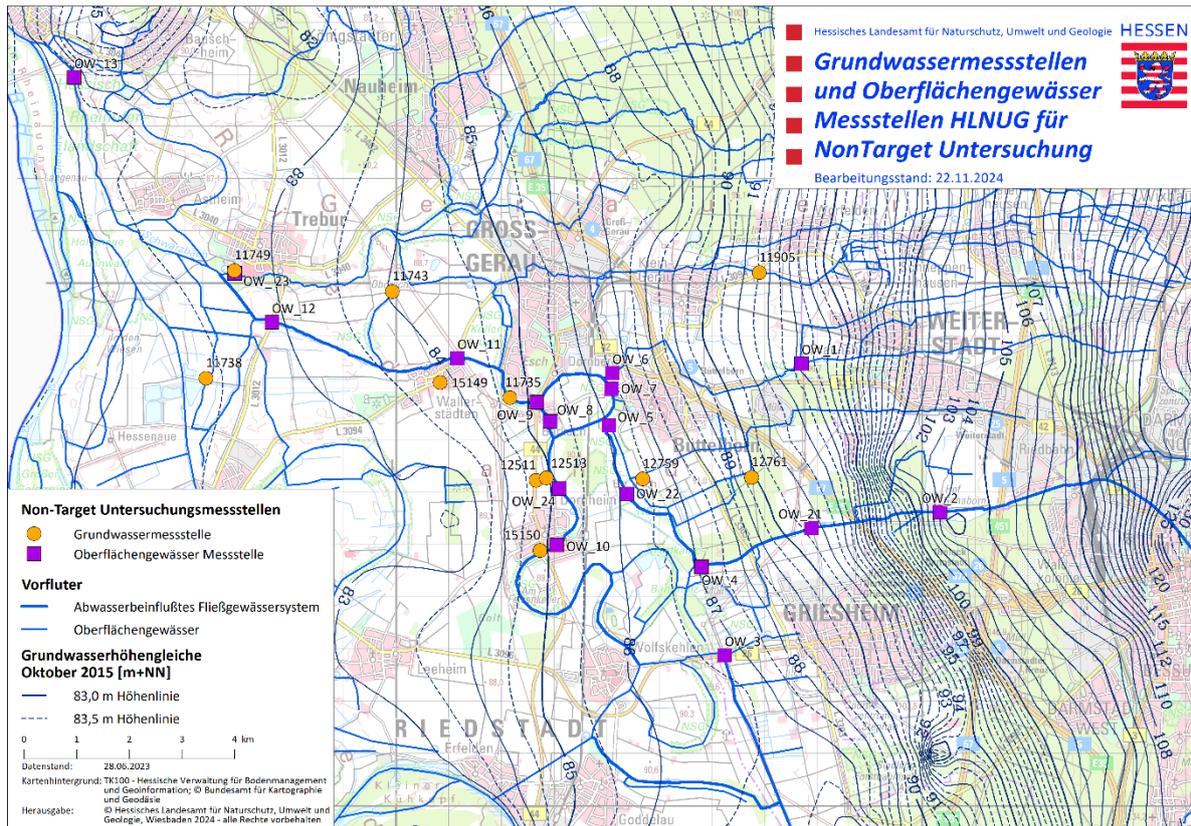


Abbildung 6. Lage der Messstellen. Orange: Grundwassermessstellen, Lila: Oberflächengewässer. Eine Karte mit Darstellung der Kurznamen der Grundwassermessstellen ist in Anhang A1 gegeben.

1.2.2 Oberflächengewässer

Zum Monitoring der Oberflächengewässer wurden drei Messkampagnen durchgeführt, zwei im Jahr 2020 und eine im Jahr 2021. Die einzelnen Messstellen und Probenahmetage sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Lage der Messstellen kann Abbildung 6 (lila Markierung) entnommen werden. Die Probestellen wurden im Verlauf des Landgrabens und seiner relevanten Zuflüsse so gewählt, dass sie vor signifikanten Veränderungen der Morphologie bzw. vor Einleitungen und Einmündungen lagen. Bei sehr langen Gewässerabschnitten wurde eine zusätzliche Messstelle zur Erfassung räumlich/zeitlicher Veränderungen des Stoffspektrums entlang der Fließstrecke eingefügt. Bei der Beprobung wurden einfache Stichproben entnommen und mittels des zur Verfügung gestellten Materials (Tabelle 1) abgefüllt. Der Transport und die Probenlagerung erfolgten bei 4 °C.

1.2.3 ZABA-Ablauf der Firma Merck

Die Probenahme im Ablauf der ZABA fand durch die Mitarbeitenden vor Ort statt. Mit Hilfe eines Probenehmers (MAXX Typ SP4 S PN, Fa. Meß- und Probenahmetechnik GmbH) wurden mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben erzeugt. Aus dem Sammelgefäß aus Glas wurden Einzelproben abgefüllt und mittels des von der BfG zur Verfügung gestellten Probenahmematerials (Tabelle 1) weiterverarbeitet. Die Probenahme erfolgte im Zeitraum 04.07.2020 - 18.12.2020. Die Proben wurden vor Ort gekühlt, bei 4 °C gelagert und im Rhythmus von zwei Wochen gekühlt (mittels Kühlakkus) an die BfG verschickt.

Tabelle 3. Überblick über die Oberflächengewässer und deren Beprobung

Mst.-ID	Gewässer	Kürzel	Probenahmen		
OW_1	Schlimmergraben	Schlimm-01	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_2	Darmbach	Land-01	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_3	Küchlergraben	Kuech	2020-07-06		2021-09-30
OW_4	Landgraben	Land-03	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_6	Schlimmergraben	Schlimm-02	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_7	Landgraben	Land-05	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_8	Mühlgraben	Scheid-01		2020-10-19	2021-09-30
OW_9	Landgraben	Land-06	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_10	Scheidgraben	Scheid-02			2021-09-30
OW_11	Landgraben	Land-07		2020-10-19	2021-09-30
OW_12	Landgraben	Land-08	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_13	Schwarzbach	Land-10	2020-07-06	2020-10-19	2021-09-30
OW_21	Landgraben	Land-02		2020-10-19	2021-09-30
OW_22	Landgraben	Land-04		2020-10-19	
OW_23	Schwarzbach	Land-09			2021-09-30
OW_24	Scheidgraben	Scheid-03			2021-09-30

1.2.4 Zu- und Ablauf des ZKW Darmstadt

Die Probenahme des Zu- und Ablaufs des ZKW wurde von den Mitarbeitenden vor Ort durchgeführt. Die Probenahme erfolgte über einen Monat hinweg im Zeitraum 04.10.2020 - 04.11.2020. Auch hier wurden täglich 24-Stunden-Mischproben gezogen. Diese wurden filtriert (Tabelle 1) und bis zur Auslieferung der gesamten Proben an die BfG gekühlt (bei 4 °C) gelagert.

1.3 Non-Target-Screening (NTS)

Das NTS wurde mittels Flüssigchromatographie (LC)-hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) durchgeführt (Nürnberg, et al. 2015). Dafür wurde eine LC-Anlage bestehend aus einer binären Pumpe, einer quaternären Pumpe, Autosampler und Säulenofen (Agilent 1200 Series) an ein Flugzeitmassenspektrometer (Sciex 6600 TripleTOF) mittels einer Elektrospray (ESI)-Quelle gekoppelt. Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 Narrow Bore Säule (2.1 × 150 mm; 3.5 µm) im Gradientenmodus. Als Laufmittel wurden (A) MilliQ + 0.1 % HCOOH und (B) ACN + 0.1 % HCOOH verwendet. Der Gradient wurde folgendermaßen programmiert: 0 - 1 min: 2 % B; 2 min: 20 % B; 14,5 - 20 min: 98 % B; 20,1 - 27 min: 2 % B, die Gesamtlaufzeit war 27 min. Der Fluss des Laufmittels betrug 300 µL/min, und es wurden 100 µL Probe direkt, d. h. ohne vorherige Anreicherung, injiziert. Die MS-Konfiguration ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Es erfolgten je Probe eine Messung bei positiver und negativer Ionisierung.

Tabelle 4 Einstellungen der MS für das NTS

Parameter	Einstellungen
MS¹	Accumulation time = 0.2 s, Cycle time = 0.6 s, Scan range = 100–1200 Da
MS²	Accumulation time = 0.05 s, Scan range = 30–1200 Da Collision energy setting = 40 V, Collision energy spread setting = 15 V
Ionenauswahl für MS²	Trigger threshold = 100 cps, max. ions per cycle = 8, dynamic exclusion = 3 s

Die Proben des Ablaufs der ZABA und des Ablaufs des ZKW wurden vor der Analyse 1:1 mit Reinstwasser verdünnt, die Proben des Zulaufs des ZKW im Verhältnis 1:2. Die Oberflächen- und Grundwasserproben wurden unverdünnt analysiert. Allen Proben wurde eine Mischung aus drei isotoopenmarkierten internen Standards (IS) zugegeben (Tabelle 5).

Tabelle 5 Interne Standards

Name	Summenformel	Konz. (µg/L)	t _R (min)	m/z pos ESI [neg ESI] (Da)
Bezafibrat-d4	C ₁₉ H ₁₆ ² H ₄ ClNO ₄	1,0	10,9	366.1405 [364.1259]
Olmestansäure-d6	C ₂₄ H ₂₀ ² H ₆ N ₆ O ₃	0,5	7,3	453.2516 [451.2370]
Iopromid-d3	C ₁₈ H ₂₁ ² H ₃ I ₃ N ₃ O ₈	2,0	4,7	794.8959 [792.8813]

Über Kontrollkarten für Intensität, spektrale Peakbreite, Stabilität der Retentionszeit, chromatographische Peakbreite und Massengenauigkeit der internen Standards wurde messtäglich die Qualität der Messung überprüft.

1.4 Auswertung

Aufgrund der Komplexität und Größe der Datensätze wurde die Auswertung in verschiedene Themenblöcke unterteilt, die sich mit speziellen, im Rahmen der Studie zu untersuchenden Fragestellungen beschäftigen. Insgesamt ergaben sich fünf Themenblöcke, die sich in der betrachteten Matrix, in der Fragestellung und im angewendeten Workflow voneinander unterscheiden. Ein Überblick dazu ist in Abbildung 7 gegeben.

Thema	Datensätze	Ziel der Auswertung	Workflow	Ergebnis
Thema 1	GW	Chemische Charakterisierung	1.4.3	2.1
Thema 2	GW OW ZABA Merck ZKW	Ermittlung der Eintragsquellen je GW-gängigem Feature	1.4.4	2.2
Thema 3	GW OW ZABA Merck	Erfassung und Identifizierung der durch die Firma Merck direkt eingetragenen organischen Verbindungen	1.4.5	2.3
Thema 4	GW OW ZKW	Erfassung der durch weitere Quellen (kommunal, industriell indirekt) eingetragenen org. Verbindungen	1.4.6	2.4
Thema 5	GW OW ZABA Merck ZKW	Retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen	1.4.7	3

Abbildung 7. Überblick der bearbeiteten Themen, dazu betrachtete Matrizes, Ziele der Auswertung und Kapiteln zum Vorgehen und den Ergebnissen

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Workflows genauer beschrieben. Der allgemeine Workflow zur Vorbereitung der Datensätze (Kapitel 1.4.1) sowie das Vorgehen zum Abgleich der NTS-Daten mit der Spektrenbibliothek der BfG (Kapitel 1.4.2) werden dabei gesondert vorangestellt.

1.4.1 Allgemeiner Workflow, Pre-Processing

Die Anwendung des NTS erfordert ein hohes Maß an Nachbereitung der Daten. So müssen beispielsweise die einzelnen Massenspuren erst aus dem Gesamtchromatogramm extrahiert werden, bevor weitere Bearbeitungsschritte durchgeführt werden können. Zur NTS-Auswertung stehen verschiedene Software-Lösungen von HRMS-Geräteherstellern als auch frei zugängliche Lösungen wie mzMine (Schmid, et al. 2023) und EnviMass (Loos 2019) zur Verfügung. Für die meisten dieser Software-Anwendungen ist nicht einsehbar, wie die einzelnen Schritte der Prozessierung durchgeführt werden und welche Algorithmen angewendet werden. Daher wurde an der BfG eine eigene Lösung in der freien Programmiersprache *R* geschrieben (Dietrich, Wick und Ternes 2021). Die eigentliche Prozessierung wird durch ein in der Programmiersprache *R* geschriebenes Skript verwirklicht, welches jederzeit einsehbar ist. Für die Anwendung wurde dieses jedoch mit einer Nutzeroberfläche versehen, was die Bearbeitung der Daten für die Nutzung deutlich vereinfacht. In dieser Nutzeroberfläche lassen sich die einzelnen Prozessierungsschritte (Abbildung 8) separat voneinander durchführen.

Jede Matrix (Grundwasser, Oberflächenwasser, Ablauf der ZABA, Zulauf ZKW, Ablauf ZKW) wurde in einer separaten Auswertedatei bearbeitet. Allen gemein waren die fünf Teilschritte der allgemeinen Prozessierung (Abbildung 8):

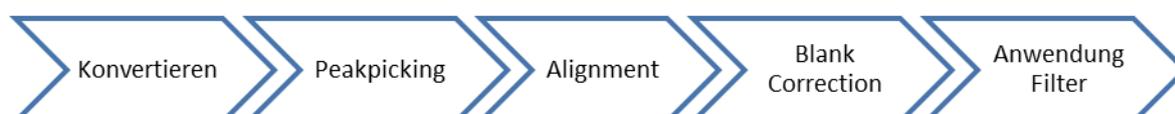


Abbildung 8. Workflow Allgemeine Prozessierung

a) Konvertierung der Daten

Für die Bearbeitung in der Software *R* mussten die an dem LC-QToF-MS aufgenommenen Daten zunächst in ein offenes Format (mzXML) konvertiert werden. Dies erfolgte im MSConvertGUI der Software ProteoWizard (V 3.0.10235).

b) Peakpicking (& Komponentisierung)

Im Peakpicking wurden die einzelnen Massenspuren je Probe extrahiert und Signale (Peaks) erkannt. Es ergaben sich je Probe sog. Featurelisten (Müller, et al. 2011), wobei ein Feature die individuelle Kombination aus exakter Masse, Retentionszeit (RT), Intensität und ggf. MS²-Spektrum ist. Dabei stellt nicht jedes Feature eine individuelle Substanz dar. Im NTS werden auch Isotopologe und Addukte erfasst, die separat als Features in den Listen auftauchen. Während der Komponentisierung wurden die zusammengehörigen Features einer Substanz anhand des Massenunterschieds, der Retentionszeit und der Peakform zusammen gruppiert (Köppe, et al. 2020). Die Einstellungen für das Peakpicking sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Beim Peakpicking kann es durch den automatisierten Algorithmus zur Erkennung von Peaks kommen, die bei manueller Kontrolle nicht als solche wahrnehmbar sind (Falsch-Positive). Dies ist z. B. der Fall, wenn ein Peak durch elektronisches Rauschen erzeugt wird. Gleichmaßen können teilweise echte Peaks nicht als solche erkannt werden (Falsch-Negativ), wenn beispielsweise die eingegebenen Parameter zu Peakbreite etc. nicht eingehalten werden. Der verwendete Algorithmus weist maximale Falsch-Positiv und Falsch-Negativ Raten von 20 % bei der in dieser Studie zur Prozessierung genutzten Mindestintensität von 1 auf (Dietrich, Wick und Ternes 2021).

c) Alignment

Durch das sog. Alignment wurden die Featurelisten der einzelnen Proben über die gesamte Probenreihe hinweg zusammengefasst. Dies erfolgte über vorgegebene Toleranzen für die MS¹-Daten und die Retentionszeit (Tabelle 6).

d) Blankabzug

Im Blankabzug wurden die als Blank definierten Proben (Negativkontrollen) von allen anderen in der Alignmentliste abgezogen. Dabei wurde ein Blankfaktor definiert (Tabelle 6). Überschritt in einer Probe der Intensitätswert eines Features den Wert im Blank um den Blankfaktor, so wurde das Feature nicht gelöscht.

e) Anwendung von Filtern

Nach dem Alignment und dem Blankabzug können zur Reduzierung der Gesamtfeatureanzahl verschiedene Filter angewendet werden. Die Filter können je nach Fragestellung angepasst werden. Die für diese Studie angewendeten Filter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Vor der weiteren Bearbeitung wurden die Intensitäten der isopenmarkierten, internen Standards in den einzelnen Matrices überprüft (Anhang A3.1). Der Einfluss der einzelnen Prozessierungsschritte auf die Anzahl der detektierten Features ist in Anhang A3.2 gezeigt.

Tabelle 6. Parameter für die Prozessierung der Daten

Parameter	Wert
Peakpicking	
Massenbereich	100 – 1000 Da (step size 0,02 Da)
Retentionszeitbereich	2.2 – 20 min
Mindestintensität	1 counts (für Blanks 0,1 count)
S/N	3 (für Blanks 2)
Alignment	
m/z Toleranz	10 ppm
Retentionszeit Toleranz	30 s
Blankabzug	
Blank Faktor	10
Anwendung Filter	
Für alle Dateien	<ul style="list-style-type: none"> - Feature in mind. 2 Proben detektiert - Höchste Intensität in Gruppe
Zusätzlich in den Zeitreihen	<ul style="list-style-type: none"> - ZABA Merck: Feature muss an mind. 4 aufeinanderfolgenden Tagen detektiert worden sein - ZKW Darmstadt Zu- und Ablauf: Feature muss an mind. 3 aufeinanderfolgenden Tagen detektiert worden sein
Annotierung	
MS1 Toleranz	5 mDa
Retentionszeit Toleranz	1 min
MS2 Toleranz	20 mDa

1.4.2 Annotierung

Im Anschluss an die allgemeine Prozessierung wurde die Annotierung durchgeführt. Diese ist in der Nutzeroberfläche integriert und wird auf die Daten der erzeugten Alignmentliste nach Anwendung des Blankabzugs und der Filter angewendet. Für den Abgleich mit der hausinternen Spektrenbibliothek wurden die in Tabelle 6 angegebenen Toleranzen eingestellt. Nach Durchführung der Annotierung wurde manuell die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den in der Spektrenbibliothek hinterlegten Daten überprüft.

1.4.3 Workflow Thema 1: Chemische Charakterisierung der Messstellen

In Thema 1 erfolgte eine chemische Charakterisierung der Wässer aus den beprobten Grundwassermessstellen anhand eines Kategoriensystems (Abbildung 9). Die Auswahl der Grundwassermessstellen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem HLNUG und der Hessenwasser basierend auf folgenden Kriterien:

- Eignung der Grundwassermessstellen zur qualifizierten Probenahme (technischer Ausbau) und
- Beeinflussung des Grundwassers in den Zustrombereichen der Grundwassermessstellen durch die Infiltration aus Fließgewässern.

Zur besseren Einordnung hinsichtlich der Beeinflussung durch die Fließgewässer wurden bei einigen Messstellen auch die Fließzeiten von der Infiltration aus dem Fließgewässer zur Grundwassermessstelle ermittelt. Die Fließzeit wurde bei den untersuchten Grundwassermessstellen der Hessenwasser (GW11735 und GW12513) über die mittlere Abstandsgeschwindigkeit für mittlere klimatische Verhältnisse und dem zugehö-

rigen Fließweg anhand stationärer Grundwassermodellrechnungen für das Jahr 2013 bestimmt (siehe Kapitel 1.1). Die Verweilzeit in der ungesättigten Bodenzone sowie Dispersionseffekte wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Zudem wurden zur Charakterisierung des Grundwassers das Verweilzeitenmodell des HLNUG herangezogen (Berthold, et al. 2011). Dieses hydrogeologische, konzeptionelle Modell ermöglicht eine Abschätzung von Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone sowie von Verweilzeiten des Grundwassers im oberen Grundwasserleiter.

Zunächst wurden die Daten entsprechend des allgemeinen Workflows (Kapitel 1.4.1) vorbereitet und der Annotierung (Kapitel 1.4.2) unterzogen. Anschließend erfolgte die Charakterisierung (Abbildung 9). Auf die einzelnen Kategorien wird im Folgenden genauer eingegangen.

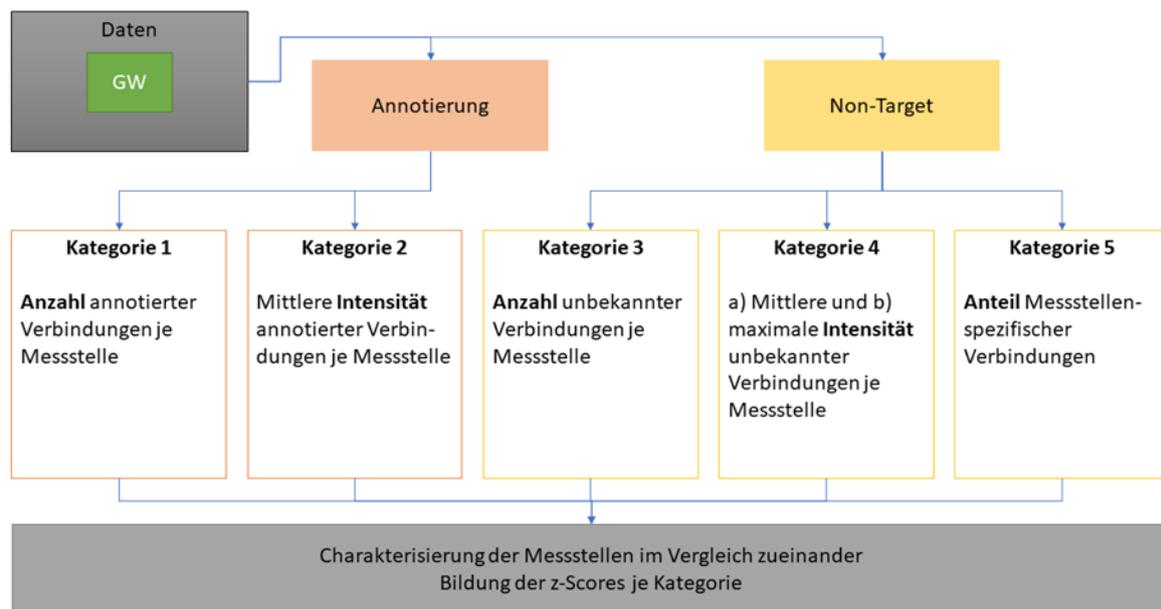


Abbildung 9. Kategorien zur chemischen Charakterisierung der beprobten Grundwassermessstellen

Kategorie 1: Die Anzahl annotierter Substanzen wurde als Maß für die Beeinträchtigung der Gewässergüte durch anthropogene Stoffe in den jeweiligen Messstellen hinsichtlich bekannter Substanzen verwendet. Dabei wurden zum einen die Gesamtanzahl der annotierten Substanzen betrachtet, zum anderen die Anzahl der Substanzen der Klassen Pharmaka, Pflanzenschutzmittel (PSM) und Industrie.

Kategorie 2: Die mittlere Intensität der annotierten Substanzen, sowohl für die Gesamtanzahl als auch je Substanzklasse, wurde als Indikator für die Höhe der Beeinträchtigung der Wässer in bzw. an den jeweiligen Messstellen hinsichtlich bekannter Substanzen bestimmt.

Kategorie 3: Für die unbekannt organischen Verbindungen wurde die Beeinträchtigung der Gewässergüte anhand der Gesamtanzahl der detektierten Features je Messstelle abgeschätzt.

Kategorie 4: Zur Abschätzung der Höhe der Beeinträchtigung in Bezug auf unbekannte organische Verbindungen wurden zum einen die mittlere und zum anderen die maximale Intensität betrachtet.

Kategorie 5: Über den Anteil an Features, die nur an der jeweiligen Messstelle oder dort mit deutlich höherer Intensität als an anderen Messstellen detektiert wurde, wurde die spezifische Beeinträchtigung an dieser Messstelle bestimmt. Die spezifische Beeinträchtigung ergab sich als prozentualer Anteil bezogen auf die Gesamtfeaturezahl der Wässer aus den Messstellen, die in Kategorie 3 ermittelt wurden.

Innerhalb jeder Kategorie wurden anschließend sogenannte z-Scores je Messstelle gebildet,

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

mit x = Einzelwert der Messstelle, μ = Mittelwert der Kategorie über alle Messstellen, σ = Standardabweichung der Kategorie über alle Messstellen. Der z-Score gibt somit an, um wie viele Standardabweichungen der Einzelwert vom Mittelwert abweicht. Darüber wurden Auffälligkeiten der Messstelle charakterisiert (Tabelle 7).

Tabelle 7. Charakterisierung anhand des z-Scores

z-Score	Charakterisierung	Symbol
< 0	Deutlich unauffällig	-, --, ---
0 – 1	Unauffällig	0
1 – 2	Auffällig	+
2 – 3	Sehr auffällig	++
> 3	Extrem auffällig	+++

Die Charakterisierung erfolgte separat für jeden Probenahmezyklus. Ausschlaggebend für die finale Charakterisierung und Einordnung der Ergebnisse war die aktuellste Probenahme aus September 2021.

1.4.4 Workflow Thema 2: Ermittlung der Eintragsquellen grundwassergängiger organischer Verbindungen

Die Ermittlung der aktuellen Eintragsquellen in Thema 2 erfolgte durch die Bildung von Schnittmengen der detektierten organischen Verbindungen zwischen den einzelnen Matrizes.

Jede Matrix (Grundwasser, Oberflächengewässer, Ablauf ZABA, Zulauf ZKW, Ablauf ZKW) wurde separat über die in Kapitel 1.4.1 und 1.4.2 beschriebenen Workflows bearbeitet. Zur Bearbeitung von Thema 2 wurden die jeweils erhaltenen Ergebnisdateien zusammengeführt. Für Oberflächengewässer erfolgte anschließend eine weitere Differenzierung der Ergebnisse nach dem Ort bzw. Gewässer der Probenahme: Wie in Kapitel 1.2.2 gezeigt, stammten die Oberflächenwasserproben aus verschiedenen Gewässern, nämlich dem Landgraben als Hauptgewässer und den zufließenden Gewässern. Da die zufließenden Gewässer ebenfalls durch Kläranlagen beeinflusst sind und somit selbst mögliche Eintragsquellen für grundwassergängige Features darstellen, erfolgte für die Oberflächenwasserproben eine Differenzierung in Landgraben („Land“), Scheidgraben („Scheid“), Schlimmergraben („Schlimm“) und Küchlergraben („Kuch“).

Aus den einzelnen Listen wurden jeweils die Spalten m/z und RT extrahiert und diese gegeneinander in der Software *R* abgeglichen, wobei als Basisdatei die Alignmentliste Grundwasser verwendet wurde. Dazu wurde die Funktion *find_matches()* aus dem Package *Hmisc* verwendet. Für den Abgleich wurden Toleranzbereiche von 0,01 Da und 0,3 min gesetzt. Als Informationen wurden weiterhin eingefügt, ob MS²-Spektren vorlagen und welche maximale Intensität das Feature je Matrix aufwies.

Ziel der Auswertung war die Ermittlung der aktuellen Eintragsquellen für die Features, die in den Grundwassermessstellen detektiert wurden. Als mögliche Eintragsquellen wurden dabei die Zuflüsse zum Landgraben, also Schlimmergraben und Küchlergraben, der Ablauf des ZKW und der Ablauf der ZABA festgelegt. Differenziert wurde zwischen spezifischer, ubiquitärer und unbekannter Einleitung, s. Tabelle 8.

Tabelle 8. Differenzierung der Eintragungen

Einleitung	Beschreibung
Spezifisch	Im Grundwasser detektiertes Feature kommt nur in einer untersuchten Eintragsquelle vor.

Ubiquitär Allgemein	Im Grundwasser detektiertes Feature kommt in mehr als einer untersuchten Eintragsquelle vor, die maximalen Intensitäten in den Eintragsquellen liegen in ähnlichen Bereichen.
Ubiquitär mit Haupteintrag	Im Grundwasser detektiertes Feature kommt in mehr als einer untersuchten Eintragsquelle vor, und die maximale Intensität einer Eintragsquelle liegt 5-fach über den maximalen Intensitäten der anderen Eintragsquellen.
Unbekannt	Im Grundwasser detektiertes Feature kommt in keiner der untersuchten Eintragsquellen im Beprobungszeitraum vor.

1.4.5 Workflow Thema 3: Erfassung und Identifizierung direkt eingetragener industrieller organischer Verbindungen

Thema 3 behandelt die Erfassung organischer Verbindungen, die über den Ablauf der ZABA in das Grundwasser eingetragen werden und hat zum Ziel, für möglichst viele dieser Verbindungen eine Identifizierung der Strukturen zu erreichen.

Über die durch den Workflow aus Kapitel 1.4.4 ermittelte Schnittmenge ergab sich eine hohe Anzahl an spezifisch und ubiquitär mit Haupteintrag durch die Firma Merck eingetragenen Features (Kapitel 2.3). Da davon auszugehen ist, dass im Ablauf der ZABA nicht nur organische Verbindungen aus industriellen Produktionsprozessen zu finden sind, sondern z. B. auch solche aus Sanitärabwässern durch die dort beschäftigten Mitarbeitenden (über 11.000 Mitarbeitende) und Kantinen, wurde eine Differenzierung von kontinuierlich und diskontinuierlich eingetragenen Verbindungen vorgenommen. Dies erfolgte über die Berechnung der Spannweite der Intensitätswerte, dem sog. Intensity Spread (Anliker, et al. 2020):

$$\text{Intensity Spread} = \frac{\text{Quantil}_{95\%}}{\text{Quantil}_{5\%}}$$

Als diskontinuierlich eingetragene Verbindungen werden diejenigen definiert, für die der Intensity Spread > 5 war.

Die Priorisierung der zu identifizierenden Verbindungen erfolgte anhand des Intensity Spreads und der Schnittmenge mit dem Grundwasser. Dabei wurden zwei Strategien verfolgt:

a) Priorisierung und Identifizierung der spezifisch und hauptsächlich über den ZABA-Ablauf der Firma Merck in das Grundwasser eingetragenen organischen Verbindungen

Die über den Workflow aus Kapitel 1.4.4 ermittelte Schnittmenge wurde nach den spezifisch und hauptsächlich durch den Ablauf der ZABA eingetragenen Verbindungen gefiltert. Eine weitere Priorisierung der zur Identifizierung auszuwählenden Substanzen erfolgte durch:

1. Priorisierung von diskontinuierlich eingetragenen Features, die vermutlich einem zeitlich begrenzten Produktionsprozess zuzuordnen sind:
 - i. Filterung nach den Features, die einen Intensity Spread > 5 aufwiesen
 - ii. Sortierung nach absteigendem Intensity Spread
2. Priorisierung von Features, für die Massenspektren zur Verfügung stehen, die grundsätzlich eine Identifizierung ermöglichen
 - i. Filterung nach Features, für die ein MS²-Spektrum im Ablauf der ZABA und im Grundwasser aufgenommen wurden
 - ii. Manueller Abgleich der MS²-Spektren auf Übereinstimmung

Für die so priorisierten Features wurde eine Identifizierung angestrebt.

b) Korrelationsanalysen zu diskontinuierlich eingetragenen Substanzen

Die Gesamtliste der im Ablauf der ZABA detektierten organischen Verbindungen wurde nach annotierten, d. h. direkt über die Spektrendatenbank identifizierten Substanzen gefiltert. Für diejenigen Substanzen, deren Intensity Spread auf einen diskontinuierlichen Eintrag hinwies, wurden die Zeitreihen manuell nachkontrolliert. Lagen eindeutige Intensitätsspitzen vor, wurden über Korrelationsanalysen entsprechend verlaufender Zeitreihen weitere Features ermittelt. Für diejenigen korrelierenden Features, die ebenfalls im Grundwasser detektiert wurden und für die MS²-Spektren vorhanden waren, wurde eine Identifizierung angestrebt. Für verschiedene Features, die über die Strategien a und b priorisiert wurden, wurden ebenfalls Korrelationsanalysen durchgeführt.

Zur Identifizierung der über die Strategien priorisierten Features wurden zunächst mittels des frei verfügbaren Software-Tools Genform (Meringer, et al. 2011) mögliche Summenformeln aus der exakten Masse generiert und anhand der „7 Golden Rules“ (Kind und Fiehn 2007) geprüft. Anschließend erfolgten Abgleiche mit online-Spektren- und Substanzdatenbanken (mzCloud, MetFrag) zu den Summenformeln. Je priorisiertem Feature wurden Steckbriefe erstellt, die die gesammelten Informationen zu Masse, Retentionszeit, Zeitreihe, MS-Spektren und Vorschlägen zu potentiellen Summenformeln enthalten. Die Benennung der Features erfolgte nach dem Schema (m/z)_RT_ESI, also z.B. 212.9787_6.5_n. Die weitere Bearbeitung erfolgte wiederum in zwei Vorgehensweisen:

- 1) Unterstützung durch die Firma Merck: Zu den durch die BfG übermittelten Summenformeln erstellte die Firma Merck Listen mit im Merck-Produktkatalog enthaltenen Substanzen zu den Summenformeln. Diese wurden an der BfG auf Plausibilität hinsichtlich der Struktur und des MS²-Spektrums geprüft.
- 2) BfG-intern: Für die aus den Korrelationsanalysen mit annotierten Substanzen priorisierten Verbindungen wurden Summenformeln abgeleitet. Des Weiteren wurden Recherchen zu Substanzen durchgeführt, die mit der jeweiligen Ausgangssubstanz in Zusammenhang stehen könnten (z. B. Edukte oder bekannten Nebenprodukte in der Herstellung, Substanzen ähnlicher Struktur etc.). Zum anderen wurde auf die Unterstützung der Firma Merck (s. o.) zurückgegriffen.

Konnte eine unbekannt Verbindung über die beschriebenen Wege vorläufig identifiziert werden, so wurde für diese nach einem Referenzstandard recherchiert, um die Identifizierung final durch deren Messung bestätigen zu können. Referenzstandards wurden entweder käuflich erworben oder von der Firma Merck zur Verfügung gestellt.

1.4.6 Workflow Thema 4: Erfassung der durch weitere Quellen eingetragenen organischen Verbindungen

Neben dem Ablauf der ZABA liegen im Hessischen Ried und vor allem im Landgrabensystem noch weitere potenzielle Eintragsquellen von anthropogenen Verbindungen vor, beispielsweise kommunale Kläranlagen, die Sickerwasserreinigungsanlage der AWS, Mischwasserentlastungen und diffuse Eintragsquellen wie Landwirtschaft und Regenwassereinleitungen. Im Rahmen dieser Studie wurden zwei weitere Quellen betrachtet:

- ZKW Darmstadt: Wie in Kapitel 1.2.4 beschrieben, lagen für den Zu- und Ablauf des ZKW Zeitreihen mit täglichen Probenahmen über einen Monat hinweg vor.
- Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn: Beide Kläranlagen leiten ihre behandelten Abwässer in den Schlimmergraben ein, der wiederum in den Landgraben führt. Die Kläranlagenabläufe wurden nicht direkt beprobt, die Proben aus dem Schlimmergraben werden stellvertretend dafür verwendet.

Zur Differenzierung zwischen kontinuierlich und diskontinuierlich eingetragenen organischen Verbindungen wurde für die im Ablauf des ZKW detektierten Features der Intensity Spread berechnet. Als chemische Verbindungen industriellen Ursprungs wurden diejenigen betrachtet, die einen Intensity Spread > 3 aufwiesen.

Für die industriellen Indirekteinleitungen des ZKW wurden Recherchen zu unbekanntem Features in Online-Spektrendatenbanken durchgeführt. Dazu wurde die Featureliste nach absteigendem Intensity Spread sortiert und nur die Features betrachtet, für die MS²-Spektren vorlagen.

Der Schlimmergraben wurde an zwei Stellen beprobt: nach Einleitung der Kläranlage Weiterstadt und nach Einleitung der Kläranlage Büttelborn. Die Proben beider Probenahmestellen werden miteinander verglichen. Zum einen wurde die Gesamtanzahl detektierter Features je Probenahmestelle und je Probenahmetag betrachtet. Zum anderen wurden die detektierten Features entsprechend ihrer Intensitätsunterschiede (engl. fold change, fc) zwischen den Probenahmestellen kategorisiert (Bader, et al. 2017). Der fc berechnet sich als:

$$fc = \frac{\text{Intensität}_{OW6}}{\text{Intensität}_{OW1}}$$

Die Kategorisierung wurde anhand der in Tabelle 9 gegebenen Parameter durchgeführt.

Tabelle 9. Kategorisierung der Features anhand des Intensitätsunterschieds (engl. Fold change, fc) nach Bader, et al. 2017

Kategorie	Fold change (fc)
Verminderung	$0.00 \leq fc < 0.50$
Stabil	$0.50 \leq fc < 2.00$
Neu	$2.00 < fc < \infty$

1.4.7 Workflow Thema 5: Retrospektive Quantifizierung

Für ausgewählte identifizierte Substanzen wurde eine retrospektive Quantifizierung durchgeführt. Ausschlaggebend für die Substanzauswahl war deren Detektion im Grundwasser in der aktuellsten Probenahme (Probenahme September 2021) und/oder die Identifizierung innerhalb dieser Studie in einer der betrachteten Matrizes.

Externe Kalibrierungen für die ausgewählten Substanzen wurden in Reinstwasser vorbereitet. Den einzelnen Kalibrierstandards wurde zudem der Mix der drei internen Standards der NT-Messung in gleicher Konzentration wie in den Proben zugefügt. Die Messung der Kalibrierstandards erfolgte mit der NT-Methode, wie in Kapitel 1.3 beschrieben.

Zunächst wurde die allgemeine Prozessierung (Workflow aus Kapitel 1.4.1) für die Kalibrierproben durchgeführt. Die erhaltenen Intensitäten für die internen Standards und die kalibrierten Substanzen wurden in Excel importiert.

Für alle zu quantifizierenden Substanzen erfolgte zunächst eine Normierung über den internen Standard Bezafibrat-d4. Anschließend wurde für jede Substanz ein Umrechnungsfaktor berechnet, indem je Kalibrierprobe das normierte Signal der Substanz durch die Sollkonzentration des Standards geteilt wurde. Der Umrechnungsfaktor ergab sich als Mittelwert aller für die Kalibrierung verwendeten Standards.

Mittels des Umrechnungsfaktors wurden die über Bezafibrat-d4 normierten Intensitäten der Substanzen in den einzelnen Matrizes retrospektiv, d. h. anhand der bereits vorhandenen Daten, zu Konzentrationen umgerechnet. Dabei wurden nur die je Matrix ermittelten Maximalkonzentrationen berücksichtigt. Für diese

wurde vorab die Richtigkeit des Peakpicking und der Substanzidentifizierung überprüft. Aufgrund der hohen Anzahl an Proben und identifizierten Substanzen in der Studie konnte dies nicht für alle Proben durchgeführt werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Charakterisierung des Grundwassers

Knapp 25 % des Trinkwassers in Hessen werden aus dem Grundwasser des Hessischen Rieds gewonnen (HMUKLV 2018). Aufgrund der besonderen hydrogeologischen Situation in dem Gebiet kommt es durch Infiltration von Oberflächenwasser zu einem Eintrag von organischen Verbindungen, die aus dem Abwasser stammen können, in das Grundwasser. Im Rahmen der Studie wurde das Grundwasser von ausgewählten Grundwassermessstellen im Landgrabensystem, das auch ein Teileinzugsgebiet der Trinkwassergewinnungsanlagen des WW Dornheim beinhaltet, auf ihre anthropogene Belastung hin charakterisiert.

Zu berücksichtigen ist jedoch, dass je länger die Fließzeit ist, desto schwieriger ist es, einen Zusammenhang zwischen dem Eintrag aus dem Fließgewässer und den Befunden im Grundwasser an den ausgewählten Grundwassermessstellen herzustellen.

Die Charakterisierung des Grundwassers im Vergleich zueinander erfolgte zum einen hinsichtlich bekannter Substanzen und zum anderen hinsichtlich unbekannter Verbindungen anhand des Workflows aus Kapitel 1.4.3. Die Charakterisierung wurde für jeden Probenahmezyklus durchgeführt, wobei für das Jahr 2021 nur die aktuellste Probenahme aus dem September betrachtet wurde. Diese war ausschlaggebend für die finale Einordnung der Ergebnisse, da in diesem Zeitraum alle elf Messstellen beprobt wurden. Das Ergebnis der Charakterisierung ist in „+/-“-Kodierungen in Tabelle 10 für September 2021 und im Anhang A4.1 für alle Jahre aufgezeigt. Eine Gesamtliste aller über die Spektrenbibliothek identifizierten Substanzen ist in Anhang A4.2 zu finden.

Im Grundwasser aus allen Grundwassermessstellen wurden verschiedene bekannte (annotierte) als auch bisher unbekannte Verbindungen detektiert, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß. Anhand der Anzahl der mit einem „+“-Zeichen gekennzeichneten Kategorien in Tabelle 10 fallen die Messstellen GW11735, GW11749, GW12511 und GW12761 auf. Auch in Bezug auf die Ermittlung industrieller (Kategorie 1 und 2) und spezifischer (Kategorie 5) Einleitungen wiesen die vier genannten Grundwassermessstellen höhere Anteile an Einleitungen auf als im Mittel über alle Grundwassermessstellen. Zusätzlich wurde die Grundwassermessstelle GW12759 aufgrund des hohen Anteils an spezifischen Features (Kategorie 5) als relevant zur genaueren Betrachtung eingestuft.

Die Grundwassermessstellen GW11735, GW11749 und GW12511 wiesen in der Charakterisierung in 13, 14 und 11 von 16 Kategorien erhöhte Werte im Vergleich zu den anderen Grundwassermessstellen für die Probenahme im Jahr 2021 auf. Während GW12511 auch in den vorherigen Jahren eine hohe Anzahl an auffälligen Kategorien zeigte (2019: 8, 2020: 13), waren GW11735 und GW11749 zuvor unauffällig. GW11735 und GW11749 liegen im Grundwasserabstrombereich in unmittelbarer Nähe des Landgrabens, flussabwärts nach Einleitung des Schlimmergrabens. Beide Grundwassermessstellen werden durch die Infiltration des Wassers aus dem Landgraben beeinflusst, der in diesem Gewässerabschnitt bereits durch die flussaufwärts liegenden Einmündungen des Darmbachs, Küchlergrabens und Schlimmergrabens durch die Abläufe verschiedener Kläranlagen beeinflusst ist. Die Verweilzeiten im Bereich der beiden Messstellen GW11735 und GW11749 liegen entsprechend dem Verweilzeitenmodell bei mehreren Jahren (Berthold, et al. 2011). Die aktuell ermittelte Belastung des Grundwassers in den Grundwassermessstellen ist daher auch auf die Infiltrationseinflüsse aus vergangenen Jahren zurückzuführen. Daraus folgt, dass nicht nur die Beschaffenheit der Fließgewässer zum Stoffeintragszeitpunkt vor vielen Jahren für die aktuell erfasste Grundwasserbeschaffenheit ausschlaggebend ist, sondern ggf. weitere hydrochemische Prozesse, wie auch weitere Stoffeinträge aus anderen Eintragsquellen auf dem Fließweg zwischen dem Landgraben und der Grundwassermessstelle, die die derzeitige Beschaffenheit des an diesen Grundwassermessstellen erfassten Grundwassers mitbeeinflussen.

Weiterhin ist bei einem Abgleich der Grundwasserbeschaffenheit mit der Beschaffenheit des Oberflächenwassers aus dem Landgraben zu beachten, dass aufgrund der räumlichen Lage den Grundwassermessstellen jeweils die nächstgelegenen Oberflächengewässermessstellen zum Vergleich heranzuziehen wären. Die Wasserführung und die Zustromverhältnisse sind in den betrachteten Gewässerabschnitten unterschiedlich, da auf dem Fließweg des Landgrabens in Richtung Rhein auch Grundwasser in den Landgraben exfiltriert und somit Verdünnungseffekte zu veränderten Fließgewässerbeschaffenheiten an den betrachteten Oberflächengewässermessstellen führen.

Hinsichtlich der o. a. Unterschiede in den erfassten Belastungen sind auch die sich immer wieder verändernden hydraulischen Verhältnisse zu berücksichtigen, die wiederum zu häufig wechselnden Exfiltrations- und Infiltrationsverhältnissen führen. Die in Abbildung 4 dargestellten Austauschbeziehungen zeigen gerade für die Gewässerabschnitte, die den o. a. Grundwassermessstellen zuzuordnen sind, häufig wechselnde Infiltrationsverhältnisse.

GW12511 liegt im Grundwasserabstrombereich in unmittelbarer Nähe des Scheidgrabens auf Höhe der OW_24 (Abbildung 6). Der Scheidgraben besteht im nördlichen Teil größtenteils aus einem Rückstau des Landgrabens, allerdings sind die Fließverhältnisse nicht zu jeder Zeit eindeutig geklärt. Für die Probe von September 2021 wurde über die Bildung einer Schnittmenge zwischen den in GW12511 detektierten Features und denen in OW_10 (Scheidgraben, südlich der Messstelle), OW_24 (Scheidgraben, auf Höhe der Messstelle) und OW_22 (Landgraben, auf Höhe der Messstelle) die Ähnlichkeit der Messstellen zueinander betrachtet (Venn-Diagramm in Anhang A4.3). Es zeigte sich eine hohe Anzahl Features, die sowohl in GW12511 als auch in der Probe des Landgrabens (OW_22) detektiert wurden, während die Schnittmengen mit den jeweils anderen OW-Messstellen deutlich geringer ausfielen, was auf eine deutliche Beeinflussung durch den Landgraben hindeutet. Der Landgraben trägt an dieser Stelle bereits die behandelten Abwässer der ZABA, des ZKW und ggf. der Kläranlage Griesheim (über Küchlergraben). Es konnten sowohl Industriechemikalien wie Phosphoniumverbindungen als auch eine Vielzahl an Pharmazeutika direkt über den Abgleich mit der Spektrendatenbank identifiziert werden. Allerdings wurden nur einzelne Stichproben für diesen Vergleich verwendet.

Die Grundwassermessstellen GW12759 und GW12761 liegen beide östlich des Landgrabens. Beide Grundwassermessstellen sind nicht unmittelbar vom Landgraben beeinflusst (liegen im Zustrom). Die Grundwassermessstelle GW12759 liegt in einem immer wieder überfluteten Feuchtgebiet und wies bei der Probenahme im September 2021 den höchsten Anteil an messstellenspezifischen Features (Kategorie 5) im Vergleich zu den anderen Grundwassermessstellen auf. Auch in den Jahren zuvor überstieg hier der Kategorienwert den Mittelwert über alle Grundwassermessstellen. Die Grundwassermessstelle GW12761 liegt nicht in unmittelbarer Nähe des Landgrabens, die Charakterisierung des Grundwassers ergab aber deutlich erhöhte Werte in elf der betrachteten 16 Kategorien für den September 2021. In den Ergebnissen der Probenahme von 2019 (Anhang A4.1) war dies nur für sechs Kategorien der Fall, u. a. für die Intensitäten der Industriechemikalien (Kategorie 2). Im Jahr 2020 ergaben sich keine Auffälligkeiten. Beide Grundwassermessstellen liegen im Abstrombereich der ehemaligen Rieselfelder, auf denen bis Mitte der 1960er Jahre die Abwässer der Stadt Darmstadt inkl. der Abwässer der Firma Merck erlaubterweise verrieselt wurden. Daher repräsentieren sie nicht den Einfluss des Landgrabens oder deren relevante Zuflüsse auf das Grundwasser. Die Verweilzeiten im Bereich der beiden Messstellen GW12759 und GW12761 sind laut der Berechnung des Verweilzeitenmodells relativ kurz und liegen bei wenigen Jahren.

Das Grundwasser aus den Grundwassermessstellen GW11743 und GW11905 zeigte sich im Vergleich zu den anderen Grundwassermessstellen als größtenteils unauffällig, d. h. die einzelnen Kategorienwerte lagen im Bereich der Mittelwerte aller Grundwassermessstellen. Allerdings lagen an GW11905 bezüglich der Anzahl an PSM und der mittleren Intensität aller annotierter Substanzen erhöhte Werte vor. Die Annotierung von Features als Pestizide zeigt, dass hier zumindest eine landwirtschaftliche Beeinflussung gegeben war. Die Verweilzeiten im Bereich der beiden Grundwassermessstellen GW11743 und GW11905 liegen entsprechend dem Verweilzeitenmodell bei wenigen Jahren. D. h., die ermittelte Belastung z. B. mit Pestiziden ist

auf frühere Ausbringungen zurückzuführen und spiegelt nicht die aktuelle Oberflächensituation wider. Die Auffälligkeit bei den mittleren Intensitäten war hauptsächlich auf N-Ethyl-4-menthan-3-carboxamid zurückzuführen, das in einer Vielzahl verschiedener Produkte vorkommt (u. a. Biozide, Parfüm und Kosmetika) und auch in der Industrie eingesetzt wird. Detektiert wurde es 2021 an sieben von elf Grundwassermessstellen. Die höchsten Intensitäten wurden im Grundwasser der Grundwassermessstellen GW11905 und GW12511 analysiert, wobei die Intensität im Grundwasser der an GW11905 viermal so hoch war wie im Grundwasser der GW12511 und zehnfach so hoch wie im Grundwasser der anderen Grundwassermessstellen.

Im Grundwasser aller untersuchten Grundwassermessstellen konnten diverse organische Verbindungen nachgewiesen werden. Die über die Spektrenbibliothek direkt identifizierten Substanzen zeigten dabei eindeutig den anthropogenen Einfluss auf das Grundwasser. So wurden diverse, typischerweise über kommunale Abwässer eingetragene Substanzen detektiert (z. B. Carbamazepin und Diclofenac) und auch typische Industriechemikalien (z. B. Phosphoniumverbindungen). Über eine retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen (s. Kapitel 3) wurden maximale Konzentrationen im Bereich von 0,003 µg/L bis deutlich über 10 µg/L ermittelt. Eine (öko)toxikologische Bewertung war nicht Bestandteil der vorliegenden Studie, in nachfolgenden Arbeiten sollten für die bereits identifizierten und in hohen Konzentrationen (z. B. > 1 µg/L) vorliegenden Substanzen vorläufige Bewertungen anhand veröffentlichter Studien vorgenommen werden. In Tabelle 11 sind für die Probenahme von September 2021 die Anzahl an Substanzen mit Konzentrationen > 1 µg/L sowie die fünf Substanzen mit höchsten Konzentrationen je Grundwassermessstelle zusammengefasst. Insgesamt etwa 80 der annotierten Substanzen wurden retrospektiv quantifiziert. Die bereits über die Charakterisierung hervorgehobenen Grundwassermessstellen wiesen sowohl die höchste Anzahl an quantifizierten Substanzen als auch an Substanzen mit Konzentrationen > 1 µg/L auf.

Tabelle 10. Charakterisierung des Grundwassers aus unterschiedlichen Grundwassermessstellen im Vergleich zueinander anhand der z-Scores. Angabe für die Probenahme im September 2021. Wert = 0 entspricht dem Mittelwert der jeweiligen Kategorie, Anzahl an „+“ und „-“ gibt die Anzahl Standardabweichungen, die der Kategorienwert vom Mittelwert abweicht. Die Bestimmung für Kategorie 3 – 5 erfolgte sowohl für Messungen in positiver als auch in negativer Ionisation. Angegeben ist hier die maximale Anzahl an Standardabweichungen über beide Modi. Eine Gesamt-Tabelle für alle Probenahmen und mit Einteilung in die Ionisationsmodi ist in Anhang A4.1 gegeben.

Kat.		GW11735	GW11738	GW11749	GW12511	GW12513	GW12759	GW12761	GW15149	GW15150	GW11743	GW11905
1	Gesamt	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0
	Pharmaka	+	-	+	+	-	-	+	0	-	-	0
	PSM	+	--	+	+	-	-	0	0	-	0	+
	Industrie	+	-	+	+	-	-	0	++	-	-	0
2	Gesamt	+	-	+	0	-	-	0	-	-	-	++
	Pharmaka	++	-	++	+	-	-	+	-	-	-	0
	PSM	+	-	0	0	++	+	+	-	-	0	-
	Industrie	0	-	+	+	-	-	++	0	-	0	-
3	-	+	-	+	+	-	0	++	0	-	-	-
4 a	-	+	-	++	+	-	-	+	-	-	0	0
4 b	-	++	0	++	0	0	0	+++	0	0	0	0
5	-	+	0	+	0	-	+++	0	0	-	0	0

Tabelle 11. Anzahl an quantifizierten Substanzen, Substanzen mit Konzentrationen > 1 µg/L je Grundwassermessstelle (Sept. 2021) und die fünf Substanzen mit den höchsten Konzentrationen

Mst.	Quantifiziert	> 1 µg/L	Top-1	Top-2	Top-3	Top-4	Top-5
GW11735	65	14	Benzotriazol	Oxipurinol	Candesartan	4-Formylantipyrin	Valsartansäure
GW11738	12	0	Caprolactam	Triisobutylphosphat	Koffein	Benzotriazol	Pregabalin
GW11743	12	0	Caprolactam	Benzotriazol	Koffein	Benzothiazole-2-sulfonsäure	Metolachlor ESA
GW11749	67	14	Benzotriazol	Oxipurinol	4-Formylaminoantipyrin	Valsartansäure	Iohexol
GW11905	33	2	Valsartansäure	4-Formylaminoantipyrin	Candesartan	Gabapentin-lactam	Acridin-9-Carbonsäure
GW12511	67	12	Benzotriazol	Oxipurinol	4-Formylaminoantipyrin	Dikegulac	Valsartansäure
GW12513	10	0	Caprolactam	Triisobutylphosphat	Koffein	Benzotriazol	Metazachlor ESA
GW12759	16	1	Dikegulac	Caprolactam	Koffein	Triisobutylphosphat	Thiamindisulfid
GW12761	65	13	Benzotriazol	Dikegulac	Chlormethiazol	4-Formylaminoantipyrin	Oxipurinol
GW15149	55	2	Dikegulac	Benzotriazol	4-Formylaminoantipyrin	4-Toluenesulfonsäure	Caprolactam
GW15150	8	0	Caprolactam	Triisobutylphosphat	Koffein	Thiamindisulfid	Benzotriazol

2.2 Eintragsquellen grundwassergängiger Features

Die Charakterisierung des Grundwassers aus den beprobten Grundwassermessstellen (Kapitel 2.1) verdeutlichte eindeutig den Einfluss abwasserbelasteter Oberflächengewässer auf die untersuchten Standorte dieser Studie. Über Kategorie 5 in Tabelle 10 zeigte sich zudem, dass bei dem Grundwasser aus den Grundwassermessstellen wie GW11749 und GW12759 spezifische Eintragsquellen vorliegen müssen. In der Probenahme von September 2021 konnten über 100 Substanzen mittels des Abgleichs mit der Spektrenbibliothek direkt identifiziert werden (Anhang A4.2), die verschiedenen Substanzklassen angehören. Darunter befanden sich bekannte und vorwiegend ubiquitär über kommunale Kläranlagen eingetragene Substanzen wie die Arzneistoffe Carbamazepin, Candesartan oder Diclofenac, aber auch eher spezifisch emittierte Industriechemikalien wie verschiedene Phosphoniumverbindungen sowie Alteinträge wie Dikegulac (Piroth, Starke und Haberer 2020) als Abfallprodukt der ehemaligen Vitamin C Produktion, aber auch Pflanzenschutzmittel wie Bentazon.

Wie bereits in Kapitel 1.4.4 erwähnt, wurden im Rahmen der Studie Probenahmen aus verschiedenen Gewässern und Abwasserbehandlungsanlagen vorgenommen, die sich im Landgrabensystem befinden und als potenzielle Eintragsquellen für organische Verbindungen ins Grundwasser in Frage kommen. Darunter befanden sich:

- der Schlimmergraben, in den die behandelten Abwässer der Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn sowie der Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn eingeleitet werden,
- der Küchlergraben, in den das behandelte Abwasser der Kläranlage Griesheim eingeleitet wird,
- der ZABA-Ablauf der Firma Merck, der über den Darmbach in den Landgraben eingeleitet werden und
- der Ablauf des ZKW Darmstadt, der ebenfalls über den Darmbach in den Landgraben eingeleitet wird.

Über die Bildung von Schnittmengen zwischen den im Grundwasser detektierten Features und den Detektionen in den genannten Quellen wurden spezifische, ubiquitäre und unbekannte Einträge ermittelt. Spezifisch bedeutet dabei, dass ein im Grundwasser detektiertes Feature nur in einer genannten Eintragsquelle im Beprobungszeitraum detektiert wurde. Unter ubiquitär eingetragenen Features werden diejenigen verstanden, die mehr als einer Eintragsquelle zuzuordnen sind. Differenziert wurde hier zwischen ubiquitär allgemein, d. h. das Feature kam zwar in mehr als einer Eintragsquelle vor, aber in einem ähnlichen Intensitätsbereich, und ubiquitär mit Haupteintrag, d. h. das Feature kam in mehr als einer Eintragsquelle vor, in einer davon aber in deutlich höherer Intensität (Faktor > 5). Unter unbekannter Eintragsquelle ist zu verstehen, dass das Feature im Grundwasser keiner der untersuchten Quellen zugeordnet werden kann. Mögliche Gründe dafür können sein:

- Das Feature stammt aus einer in dieser Studie nicht betrachteten Eintragsquelle, z. B. aus kommunalen Siedlungs- oder Gewerbegebieten im Zustrom der Grundwassermessstellen oder diffusen Einträgen wie z. B. der landwirtschaftlichen Nutzung sowie Punktquellen im Zusammenhang mit gewässerrelevanten Ereignissen in der Vergangenheit.
- Das Feature trat in den unterschiedlichen, quellenspezifischen Beprobungszeiträumen nicht in den betrachteten Quellen auf (im Wesentlichen bedingt durch die sehr unterschiedlichen Beprobungszeiträume, -qualitäten und -intensitäten).
- Es handelt sich um natürlich vorkommende organische Verbindungen.
- Es handelt sich um Stoffeinträge deutlich älteren Ursprungs.

- Es handelt sich um TPs, die z. B. bei der Passage ins Grundwasser oder im Grundwasser selbst entstehen.

In Abbildung 10 sind die Anteile der jeweiligen Eintragskategorie für die Grundwasser-Features gezeigt, die in der positiven Ionisation detektiert wurden. Die Verteilung für die im negativen Modus detektierten Features war vergleichbar, die zugehörige Abbildung ist in Anhang A5.1 zu finden. Von den mehr als 20.000 / 16.000 (pos. ESI / neg. ESI) an den relevanten Messstellen detektierten Features wurden etwa 18 % / 16 % einer spezifischen Quelle, 19 % / 16 % einer hauptsächlichen Quelle, 15 % / 10 % ubiquitären und 46 % / 57 % unbekanntem Quellen zugeordnet (Abbildung 10 a).

Betrachtet man die Anteile der einzelnen Eintragsquellen für die spezifischen Einträge (Abbildung 10 b), so fallen die hohen Anteile im ZABA-Ablauf (44 %) und im Schlimmergraben (37 %) auf, wobei sich die Anteile aufgrund der unterschiedlichen Beprobungsintensität und -qualität nur sehr eingeschränkt miteinander vergleichen lassen. Über die Herstellungsprozesse bei der Firma Merck können zur Produktion eingesetzte Substanzen (Edukte), die erzeugten Substanzen (Produkte) sowie verschiedene Nebenprodukte, Hilfs- und Betriebsstoffe in das Abwasser gelangen. Durch die firmeneigene, zentrale Abwasserbehandlungsanlage können wiederum aus diesen Substanzen durch einen unvollständigen Abbau TPs entstehen. Dies ergibt eine Mischung aus Substanzen verschiedenster Substanzklassen, wie sie in den anderen untersuchten Quellen nicht zu vermuten sind. In Kapitel 2.3 wird genauer auf die Einträge durch den ZABA-Ablauf eingegangen.

Der hohe Anteil spezifischer Einträge durch den Schlimmergraben war unerwartet, da nur insgesamt sechs Stichproben (jeweils an drei Tagen an zwei Messstellen) im Vergleich zum langen Beprobungszeitraum der ZABA mit deutlich höherer Beprobungsintensität und -qualität vorlagen. Dennoch ergab sich ein Anteil spezifischer Einträge in einer ähnlichen Größenordnung wie über die 6-monatige Zeitreihe für den ZABA-Ablauf. Der Schlimmergraben ist durch behandelte Abwässer der zwei Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn geprägt. Diese sollten in der Zusammensetzung zwar vergleichbar mit dem Ablauf des ZKW sein, jedoch bestehen in Abhängigkeit der Größenklassen von kommunalen Kläranlagen sowohl Unterschiede in den rechtlichen Anforderungen als auch in den spezifischen Eliminationsleistungen. Der hohe Anteil spezifischer Einträge zeigt, dass hier neben diffusen Eintragsquellen, wie beispielsweise Stoffeinträge aus Grundwasserexfiltrationen aus unterschiedlichen Landnutzungen wie Entwässerungen aus urbanen Bereichen, landwirtschaftlichen Flächen und Verkehrswegen, mit der Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn eine weitere potente Eintragsquelle vorliegt. Auf Einträge durch den Schlimmergraben wird in Kapitel 2.4.2 genauer eingegangen.

Bei den Anteilen an hauptsächlich durch eine Quelle eingetragenen Features fällt wiederum deutlich der hohe Anteil des ZABA-Ablaufs (80 %) auf (Abbildung 10 c). Über kommunale Kläranlagen wie das ZKW werden auch Industrieabwässer behandelt (Indirekteinleiter). Es ist davon auszugehen, dass es zwischen den Indirekteinleitern und dem Direkteinleiter Firma Merck zu Überschneidungen bei im Abwasser vorhandenen Industriechemikalien kommt. Der höhere Anteil, hauptsächlich über den ZABA-Ablauf eingetragener Features, lässt sich auf das breite Produktportfolio der Firma Merck zurückführen. Zudem ist hier zu berücksichtigen, dass deutlich unterschiedliche Längen des Beprobungszeitraums (Faktor 6) vorlagen. Aufgrund der kürzeren Beprobungszeit des Ablaufs des ZKW könnten weitere spezifisch oder hauptsächlich über Indirekteinleiter eingetragene Features nicht erfasst worden sein.

Eine weitere Überschneidung liegt zwischen den eingetragenen Substanzen über die kommunalen Kläranlagen und den ZABA-Ablauf der Firma Merck vor. Beispielsweise wird bei der Firma Merck das Pharmazeutikum Bisoprolol formuliert. Hierbei handelt es sich um eine Substanz, die auch über kommunale Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen wird. Aufgrund des Stoffumgangs im produktionstechnischen Maßstab ist aber damit zu rechnen, dass eine solche Substanz im Abwasser einer herstellenden Firma in deutlich höheren Mengen und mit anderem Emissionsmuster auftritt, als durch Ausscheidungen aus dem menschlichen Körper in kommunalen Abwässern zu erwarten ist.

Die Anteile an spezifischen (9 %) und hauptsächlichen (10 %) Einträgen über den Ablauf des ZKW Darmstadt sind zwar im Vergleich zu den anderen Quellen niedrig, dennoch wird in Kapitel 2.4.1 detaillierter auf diese eingegangen.

In Anhang 5.2 ist eine Gesamttabelle der über die Spektrenbibliothek identifizierten Substanzen zu finden, inklusive der maximalen Intensitäten je Matrix und der Information zur Haupteintragsquelle in das Grundwasser.

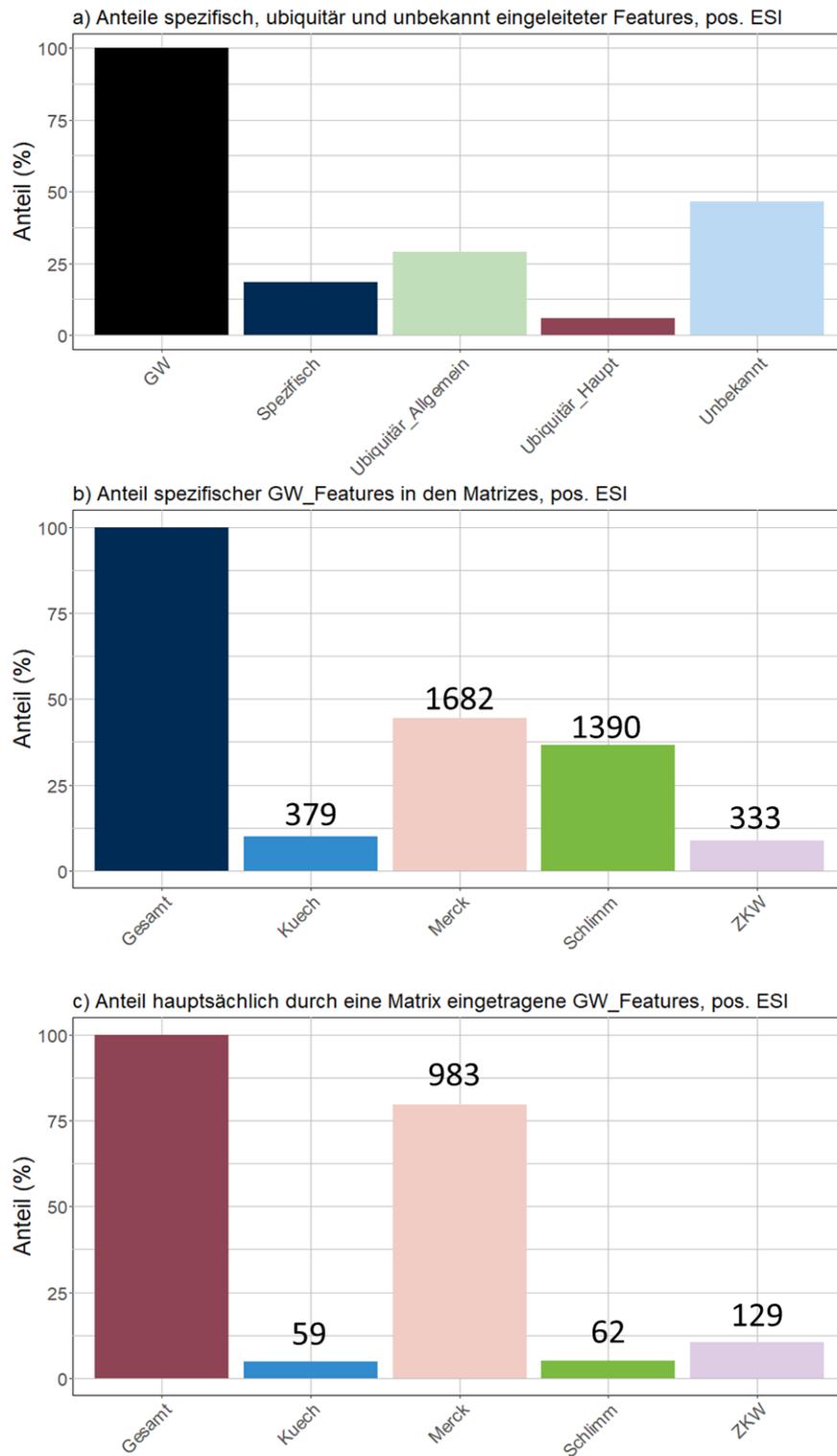


Abbildung 10. Anteile an im Grundwasser detektierten Features (positive Ionisierung, für das Ergebnis für die negative Ionisierung siehe Anhang A5.1), die aus spezifischen, ubiquitären oder unbekanntem Quellen stammen (a) sowie Differenzierung der spezifisch (b) und ubiquitär, aber hauptsächlich über eine Quelle eingetragenen Features (c) je betrachteter Quelle. Die Zahlen in b) und c) geben die Anzahl der Features an. Zu beachten sind hier die unterschiedlichen Beprobungsintensitäten (Abbildung 5)

2.3 Erfassung und Identifizierung der über den Ablauf der ZABA Merck eingetragenen organischen Verbindungen

2.3.1 Überblick

Mit dem ZABA-Ablauf der Firma Merck konnte innerhalb dieser Studie der Eintrag von organischen Verbindungen vom Fließgewässer ins Grundwasser durch einen industriellen Direktleiter intensiv analysiert werden. Wie in Kapitel 1.2.3 beschrieben, wurden hierzu von der Firma Merck tägliche 24-Stunden-Mischproben über einen Zeitraum von sechs Monaten zur Verfügung gestellt. Dies ermöglichte die Erfassung von organischen Verbindungen, die sowohl aus kurzzeitigen Batch-Prozessen (z. B. Antipyrin, Abbildung 11) als auch wiederkehrenden Prozessen (z. B. Bisoprolol, Abbildung 11) stammten.

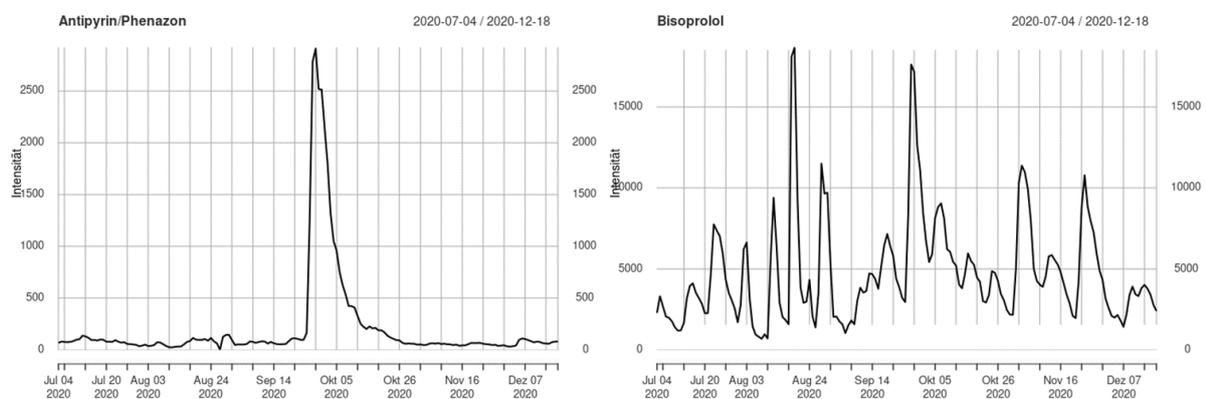


Abbildung 11. Beispiel-Zeitreihen für kurzzeitige (Antipyrin) und wiederkehrende (Bisoprolol) Einträge durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck

Insgesamt wurden 21.727 Features im positiven und 13.672 Features im negativen Modus im Ablauf der ZABA detektiert. Wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, wurden dabei nur die Features berücksichtigt, die an mindestens vier aufeinanderfolgenden Tagen auftraten. Insgesamt 74 Substanzen konnten durch Abgleich mit der hausinternen Spektrendatenbank direkt identifiziert werden (Anhang A6.1). Von diesen wurden 47 Substanzen auch im Grundwasser detektiert (Abbildung 12). Für insgesamt 19 Substanzen wurde der ZABA-Ablauf als hauptsächliche Eintragsquelle ermittelt, d. h. die Substanzen wurden entweder spezifisch über den Ablauf der ZABA eingetragen (5 Substanzen), oder deren Intensität war mindestens um das Fünffache höher als in einer der anderen untersuchten Eintragsquellen (14 Substanzen). Bei den fünf spezifisch eingetragenen Substanzen handelte es sich um (Methoxymethyl)diphenylphosphinoxid, Diphenylphosphinoxid, Praziquantel, Triisobutylphosphat und den Lipidsenker Clofibrinsäure (Tabelle 12). Die spezifisch eingetragenen Substanzen wiesen im Ablauf der ZABA einen diskontinuierlichen Verlauf auf, was an den auftretenden Intensitätsmaxima zu erkennen ist. Die Clofibrinsäure allerdings wurde regelmäßig eingetragen, d. h. ohne ausgeprägte Maxima. Aufgrund der geringen Intensitäten war jedoch in einigen Proben die Nachweisgrenze unterschritten. Eine retrospektive Quantifizierung der Clofibrinsäure (Kapitel 3) ergab Konzentrationen um etwa 0,1 µg/L, was auch den maximal im Grundwasser detektierten Konzentrationen entspricht. Der regelmäßige Eintrag lässt vermuten, dass Clofibrinsäure nicht über industrielle Prozesse in den Ablauf der ZABA gelangt, sondern entweder über das sanitäre Abwasser der Belegschaft oder über die Entnahme von Grundwasser als Betriebswasser auf dem Werksgelände durch die Firma Merck.

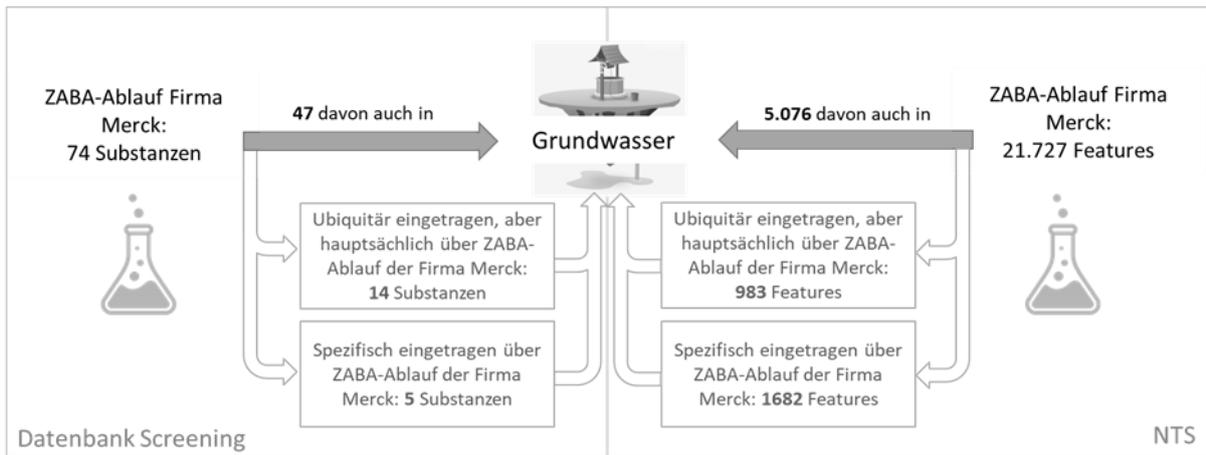
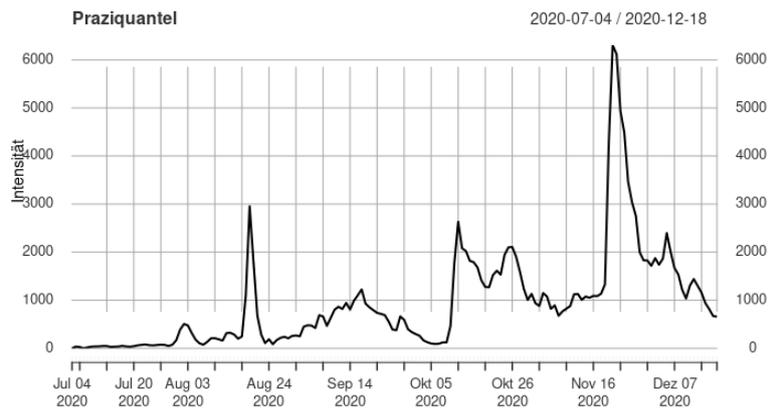


Abbildung 12. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) im ZABA-Ablauf und Anzahl der ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).

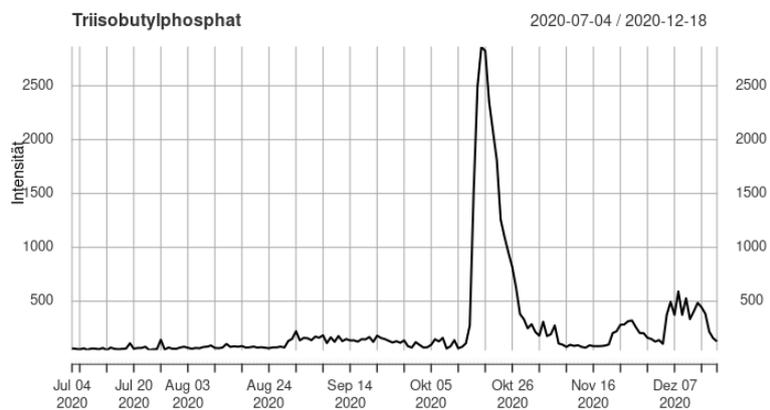
Tabelle 12. Spezifisch über den ZABA-Ablauf vom Fließgewässer ins Grundwasser eingetragene Substanzen

Substanz / Verwendung / maximale Intensität	Zeitreihe im ZABA-Ablauf der Firma Merck
(Methoxymethyl)diphenylphosphinoxid Industrie; z. B. zur Herstellung von Methylvinylethern über die Horner-Wittig Reaktion 204	
Diphenylphosphinoxid Industrie; z. B. in Buchwald-Hartwig-Kupplungsreaktionen 2100	

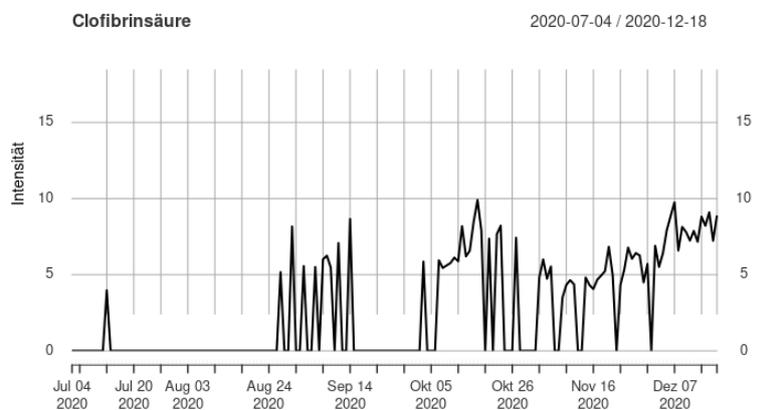
Praziquantel
Pharmazeutikum Anthelminthikum (Wurmmittel)
6300



Triisobutylphosphat
Entschäumer
2800



Clofibrinsäure
Pharmazeutikum
Lipidsenker
10



2.3.2 Priorisierung und Identifizierung unbekannter Features

Von den insgesamt 21.727 im positiven und 13.672 im negativen Modus detektierten Features im ZABA-Ablauf wurden 5.076 bzw. 3.084 auch im Grundwasser nachgewiesen (Abbildung 12). Für etwa die Hälfte dieser grundwassergängigen, organischen Verbindungen konnte der Ablauf der ZABA als spezifische oder hauptsächliche Eintragsquelle ausgemacht werden. Dies bedeutet, dass die Verbindungen in keiner anderen untersuchten Eintragsquelle detektiert wurden oder lediglich mit einer mindestens fünffach geringeren Intensität vorkamen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Befunde im Grundwasser aufgrund der teilweise langen Verweilzeiten (Anhang A2) nicht durch aktuelle Eintragungssituationen herrühren, sondern ursprünglich aus anderen, nicht untersuchten oder sogar nicht mehr bestehenden Eintragsquellen stammten. Diese Befunde bestätigen das Potenzial der Verbindungen zur Infiltration von Oberflächen- in die Grundwasser. Dies wurde bereits durch vorhergehende Studien untersucht und nachgewiesen (Berthold, Schlösser-

Kluger und Seel 2016), sodass davon auszugehen ist, dass aktuell durch den ZABA-Ablauf in das Oberflächengewässer eingetragene Verbindungen auch zukünftig noch in das Grundwasser infiltrieren und dort nachweisbar sein werden. Zusätzlich ist es möglich, dass bisher nicht im Grundwasser aber im Ablauf der ZABA detektierte Substanzen noch nicht bis zu den Grundwassermessstellen transportiert wurden und erst zukünftig dort nachweisbar sein könnten. Dies trifft aber auch für alle weiteren Einleitungen in das Landgrabensystem zu.

Für hohe Anteile der spezifisch oder hauptsächlich über den Ablauf der ZABA über die Fließgewässer in das Grundwasser eingetragenen Substanzen lassen sich aufgrund des *Intensity Spreads* ein diskontinuierlicher Eintrag in das Landgrabensystem vermuten (Abbildung 13), was auf den Einsatz bzw. die Herstellung in Batch-Prozessen schließen lässt.

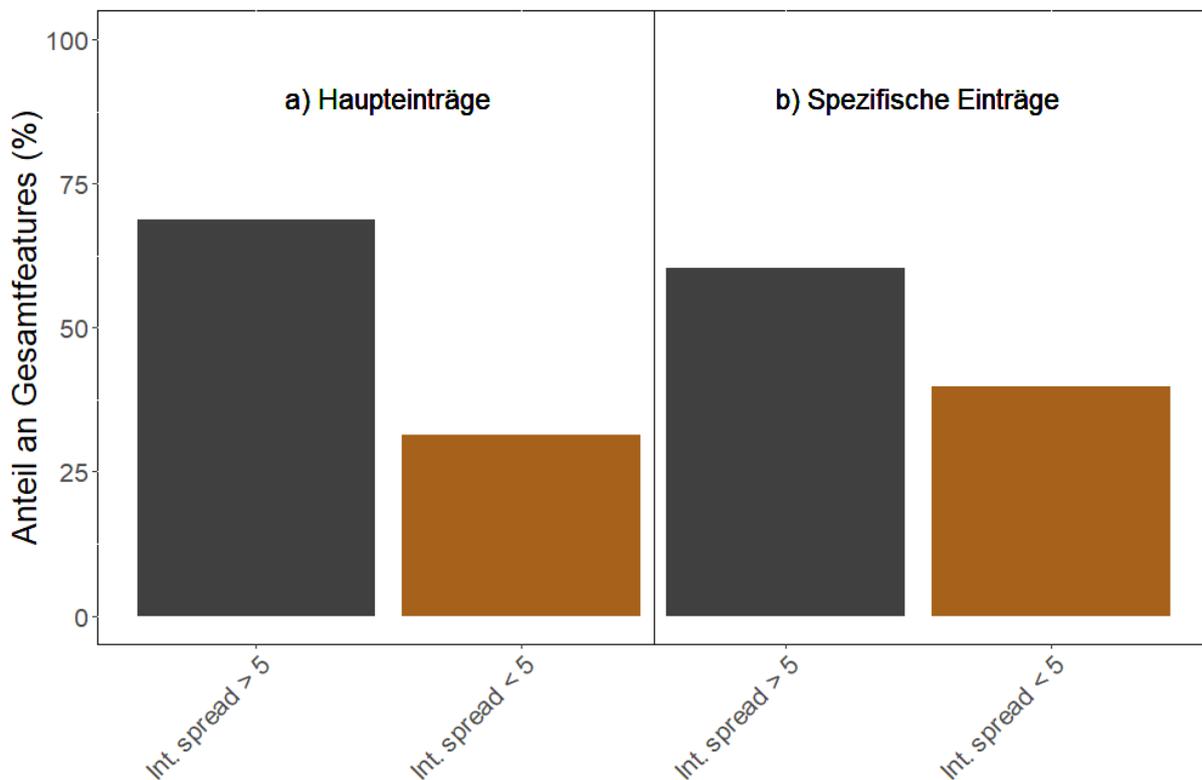


Abbildung 13. Anteile an Features aus diskontinuierlichen (Int. Spread > 5) und kontinuierlichen (Int. Spread < 5) Einleitungen über den ZABA-Ablauf (pos. ESI. Diagramm für neg. ESI befindet sich in Anhang A6.2). a) Summe der Features, die als ubiquitär mit Haupteintrag ZABA und als spezifisch kategorisiert wurden, b) Features, die als spezifisch eingetragen kategorisiert wurden.

Zur Priorisierung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf über die Infiltration von Wasser aus Oberflächengewässern in das Grundwasser eingetragenen Features wurden verschiedene Strategien angewendet, die in Kapitel 1.4.5 beschrieben sind. Insgesamt wurden bisher 10 Substanzen neu identifiziert, von denen sieben bereits über die Messung von Referenzstandards verifiziert werden konnten. Details zum Vorgehen und zu den neu identifizierten Substanzen werden im Folgenden beschrieben, eine Gesamtübersicht findet sich in Tabelle 15.

2.3.2.1 *Priorisierung und Identifizierung der spezifisch und hauptsächlich über den ZABA-Ablauf in das Grundwasser eingetragenen Features*

Wie in Abbildung 10 und Abbildung 12 zu sehen ist, wurden über 2.500 im Grundwasser detektierte Features (pos. ESI) spezifisch oder hauptsächlich dem Ablauf der ZABA zugeordnet. Über eine Korrelationsanalyse über alle Zeitreihen unter Berücksichtigung der Massenunterschiede zwischen den Features und der Retentionszeiten wurde abgeschätzt, dass es sich bei maximal 10 % der Features um „Artefakte“ wie Addukte, Isotopologe, Quellfragmente etc. handeln könnte, die über die Prozessierung im Workflow aus Kapitel 1.4.1 nicht erkannt und entfernt wurden.

Da die Substanzidentifizierung ein sehr aufwendiger Prozess ist, wurden weitere Priorisierungsmaßnahmen durchgeführt:

- 1) Priorisierung von diskontinuierlich eingetragenen Features, die vermutlich einem zeitlich begrenzten Produktionsprozess zuzuordnen sind:
 - Filterung nach den Features, die einen Intensity Spread > 5 aufwiesen,
 - Sortierung nach absteigendem Intensity Spread.
- 2) Priorisierung von Features, für die Massenspektren zur Verfügung stehen, die grundsätzlich eine Identifizierung ermöglichen:
 - Filterung nach den Features, für die ein MS²-Spektrum im Ablauf der ZABA und im Grundwasser aufgenommen wurde.

Anschließend erfolgte eine manuelle Prüfung der Zeitreihen auf deutlich vorhandene Intensitätsmaxima, und es wurden Feature-Steckbriefe mit allen direkt zur Verfügung stehenden analytischen Informationen (Masse, Retentionszeit, Polarität der Messung, Zeitpunkt der maximalen Intensität, Verlauf der Zeitreihe und Massenspektren) erstellt. Insgesamt konnten so etwa 1.000 Features in der positiven und etwa 460 Features in der negativen Ionisierung priorisiert werden, darunter ca. 480 bzw. 270 spezifisch über den ZABA-Ablauf eingetragene Features. Für etwa 50 Features wurden bisher Steckbriefe angefertigt. Anschließend erfolgte entweder die Bildung von Summenformeln und die Recherche in Online-Spektrendatenbanken oder eine manuelle Datenauswertung.

Bei der manuellen Prüfung der Zeitreihen und der Erstellung der Steckbriefe fiel auf, dass verschiedene in der positiven Ionisierung priorisierten Features ein ähnliches Fragmentierungsmuster aufwiesen, gekennzeichnet durch die Fragmente m/z 122 bzw. 123 und m/z 80 bzw. 81. Für Feature 266.0954_2.6_p (Abbildung 14a) erfolgte zunächst eine Recherche zur exakten Masse in FOR-IDENT und mzCloud. Als Ergebnis mit passendem MS²-Spektrum wurde Thiamin (Vitamin B1) erhalten. Dabei handelt es sich allerdings um ein permanentes Kation mit der m/z 265.1123. Die Messung eines Referenzstandards ergab zudem eine geringere Retentionszeit von ca. 2 min (Abbildung 14b). Aufgrund der Ähnlichkeit der MS²-Spektren wurde für Feature 266.0954_2.6_p ein Zusammenhang mit Thiamin vermutet und die Auswertung dahingehend ausgerichtet. Als mögliche Summenformel wurde C₁₂H₁₆N₃O₂S⁺ erhalten, was z.B. Oxythiamin entspräche. Diese vorläufige Identifizierung muss über die Messung eines Referenzstandards überprüft werden. Das Feature 249.1343_4.5_p wies zwei MS²-Fragmente auf (Abbildung 14c), die ebenfalls charakteristisch für Thiamin sind und auch im MS² von Feature 266.0954_2.6_p sichtbar waren. Daher wurde auch hier von einem Zusammenhang mit Thiamin ausgegangen. Als Summenformel ergab sich C₁₂H₁₆N₄O₂⁺, ein Strukturvorschlag ist in Abbildung 16 gegeben. Beide auch im Grundwasser detektierten Features waren keiner anderen aktuellen Eintragsquelle zuzuordnen und gelangen wahrscheinlich spezifisch über den ZABA-Ablauf über die Fließgewässer in das Grundwasser.

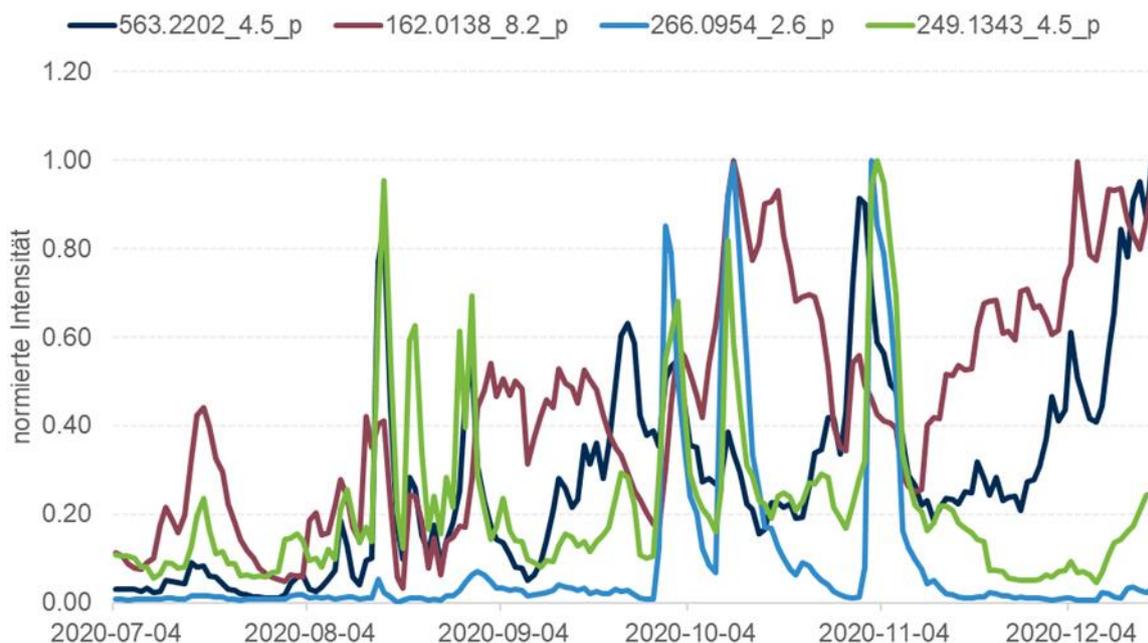


Abbildung 15. Zeitreihen der vier vermutlich mit Thiamin (Vitamin B1) in Verbindung stehenden Features. Feature 563.2202_4.5_p = Thiamindisulfid (bestätigt), 162.0138_8.2_p = Chlormethiazol (bestätigt), 266.0954_2.6_p = Oxythiamin (vorläufig), 249.1343_4.5_p = unbekannt

Drei weitere wahrscheinlich hauptsächlich über den Ablauf der ZABA in das Grundwasser eingetragene Features konnten ebenfalls erstmals identifiziert werden. Feature 114.0912_5.3_p konnte Caprolactam und Feature 217.0773_8.2_p Methyl-diphenylphosphinoxid zugeordnet werden. Diese Identifizierungen wurden beide durch Referenzstandards verifiziert. Feature 150.1036_2.3_p wurde als 3-chloro-N,N-diethylpropan-1-amin identifiziert. Hier steht eine Verifizierung über einen Referenzstandard noch aus.

In Abbildung 16 sind die neu identifizierten Substanzen, die bisher nicht in der zur Verfügung stehenden Spektrenbibliothek enthalten waren, zusammengefasst dargestellt. Wie bereits geschrieben, wurden für eine Vielzahl weiterer priorisierter Features umfangreiche Steckbriefe erstellt, über die zukünftig weitere Identifizierungen durchgeführt und erleichtert werden können. Durch die Speicherung der NTS-Daten wird es zudem auch in Zukunft möglich sein, retrospektive Auswertungen bei neu identifizierten Substanzen vorzunehmen.

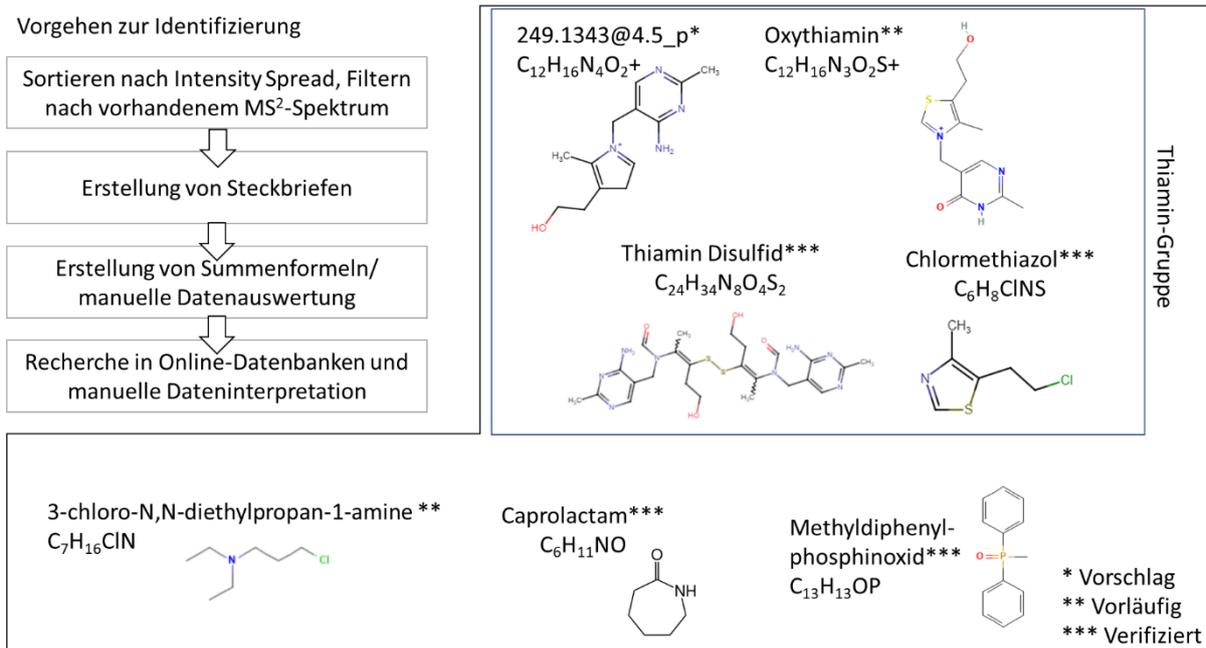


Abbildung 16. Neu identifizierte Substanzen, die spezifisch oder hauptsächlich über den ZABA-Ablauf der Firma Merck in das Grundwasser eingetragen werden

2.3.2.2 Priorisierung und Identifizierung über Korrelationsanalysen

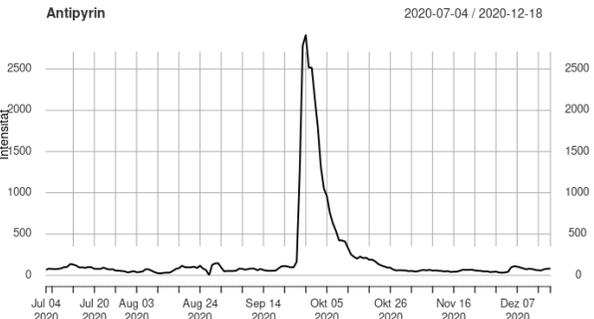
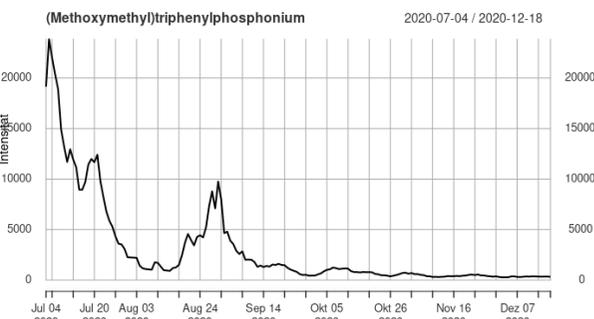
Durch die Auswertung von Zeitreihen können organische Verbindungen, die aus gleichen Prozessen und Eintragsquellen stammen, über Korrelationsanalysen einander zugeordnet werden. Dies ermöglicht bereits eine Charakterisierung der Features und eine Einordnung der Eintragsquelle, auch wenn die Identität dieser Features noch unbekannt ist. Ein unbekanntes Feature, das einen korrelierenden Verlauf mit einer bekannten Substanz aufweist, kann beispielsweise eine ähnliche Struktur aufweisen und ein Synthesenebenprodukt oder ähnliches sein. Durch Hintergrundinformationen zu einem industriellen Prozess und den eingesetzten Edukten und erzielten Produkten kann in der Korrelationsgruppe gezielt nach Substanzen geschaut werden, deren chemische Strukturen miteinander in Zusammenhang stehen.

Sortiert man die im ZABA-Ablauf annotierten Substanzen nach absteigendem Intensity Spread, so befinden sich unter den Top 20 fünf Substanzen, die der Substanzgruppe der Phenazone zuzuordnen sind. Die Zeitreihe für Antipyrin/Phenazon ist in Abbildung 11 gezeigt, die Zeitreihen der anderen vier in Tabelle 13 aufgeführten Substanzen verlaufen deckungsgleich.

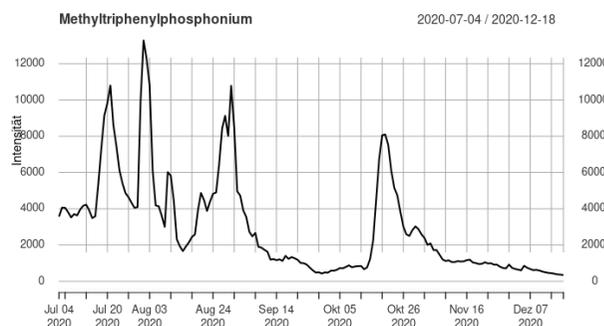
Tabelle 13. Annotierte Substanzen der Phenazon-Gruppe

Substanz	Verwendung	Maximale Intensität/ Intensity Spread
Antipyrin/Phenazon	Pharmazeutikum (Analgetikum)	2911 / 29
4-Formylaminoantipyrin	Metabolit von Aminophenazon	1075 / 32
4-Aminoantipyrin	Metabolit von Aminophenazon und Metamizol	7842 / 282
4-Acetamidoantipyrin	Metabolit von Metamizol	351 / 172
4-Hydroxyantipyrin	Metabolit von Antipyrin	2125 / 993

Tabelle 14. Überblick über die für Korrelationsanalysen verwendeten Substanzen und die erhaltenen Ergebnisse. Anzahl korrelierender Features / überprüft: Sortierung nach absteigender maximaler Intensität und manuelle Prüfung auf Vorhandensein im Grundwasser

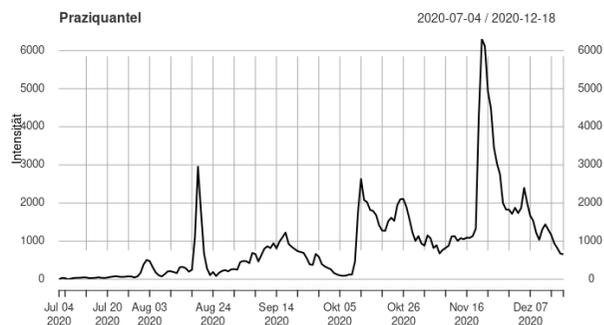
Vorläufer (ESI) / Verwendung	Zeitreihe	a) Anzahl korrelierender Features / überprüft b) Anzahl GW-gängig unter den geprüften c) Identifizierte GW-gängige Features, inkl. „Vorläufer“
Antipyrin/Phenazon (pos) Pharmazeutikum, Analgetikum/Antipyretikum	 <p>Antipyrin 2020-07-04 / 2020-12-18</p>	a) 137 / 52 b) 12 c) 5 annotiert, 1 verifiziert
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium (pos) Industriechemikalie; Verwendung z. B. in der Wittig-Reaktion	 <p>(Methoxymethyl)triphenylphosphonium 2020-07-04 / 2020-12-18</p>	a) 155 / 99 b) 14 c) 2 annotiert

Methyltriphenylphosphonium (pos)
Industriechemikalie; Verwendung z.B. in der Wittig-Reaktion



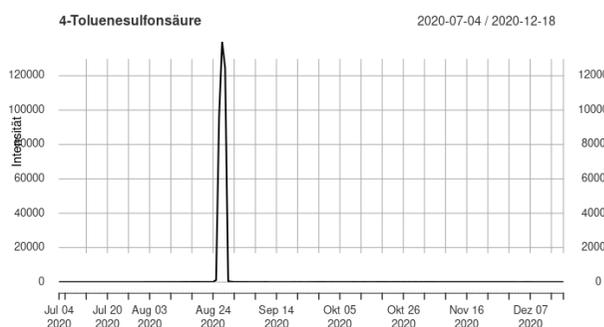
- a) 13 / 13
- b) 3
- c) 1 annotiert

Praziquantel (pos)
Pharmazeutikum, Anthelminthikum



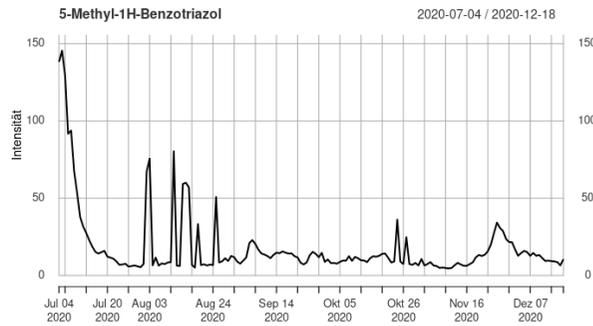
- a) 376 / 344
- b) 15
- c) 1 annotiert

4-Toluenesulfonsäure (neg)
Industriechemikalie; Verwendung z.B. als Katalysator für Acetylosierungen und zur Synthese verschiedener Pestizide



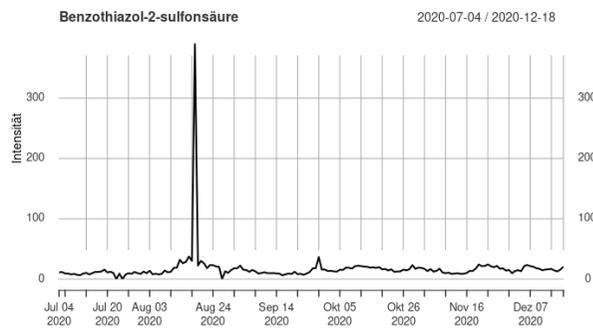
- a) 37 / 18
- b) 3
- c) 1 annotiert

5-Methyl-1H-Benzotriazol (neg)
Frostschutzmittel, Korrosionsschutzmittel



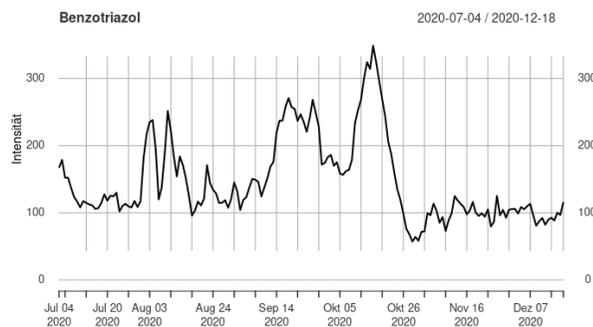
a) 39 / 20
b) 2
c) 1 annotiert

Benzothiazol-2-sulfonsäure (neg)
Vulkanisationsbeschleuniger



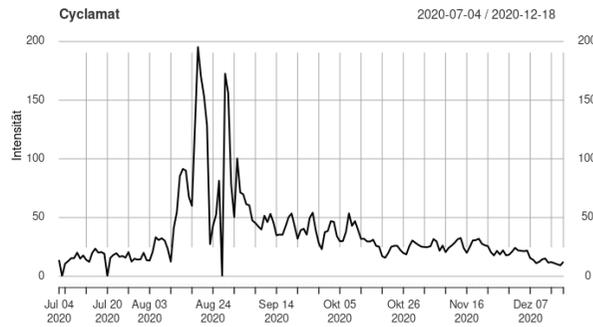
a) 14 / 14
b) 3
c) 1 annotiert

Benzotriazol (neg)
Korrosionsschutzmittel; Kühlschmiermittel



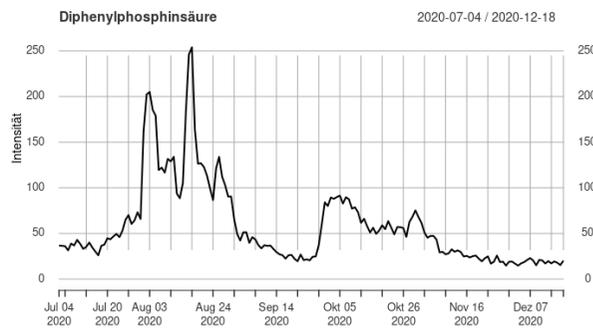
a) 43 / 27
b) 9
c) 1 annotiert

Cyclamat (neg)
Synthetischer Süßstoff



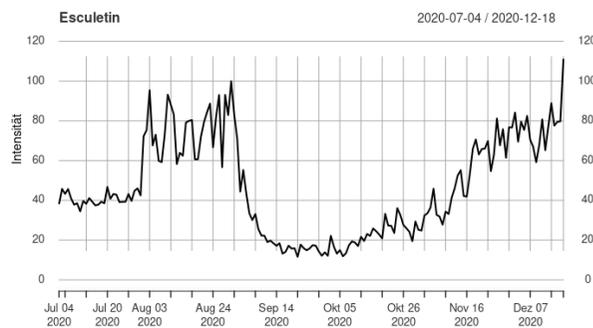
a) 22 / 19
b) 1
c) 1 annotiert

Diphenylphosphinsäure (neg)
Industriechemikalie; Verwendung z.B. in der
Synthese von Organophosphin-Substanzen,
Polymeren



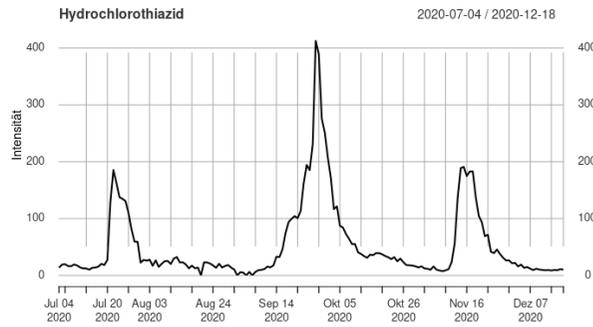
a) 53 / 25
b) 7
c) 1 annotiert

Esculetin (neg)
Cumarin-Derivat; Antioxidans



a) 15 / 12
b) 2
c) -

Hydrochlorothiazid (neg)
Pharmazeutikum, Diuretikum



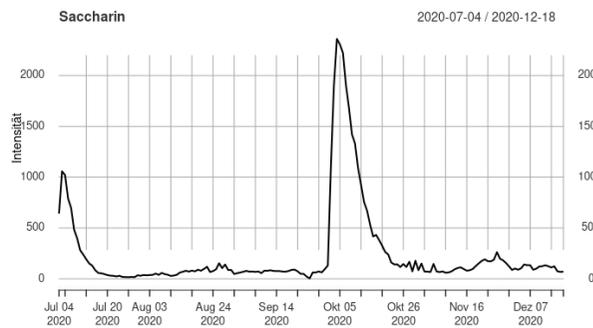
- a) 18 / 11
- b) 4
- c) 2 annotiert

Mecoprop (neg)
Pflanzenschutzmittel, Herbizid



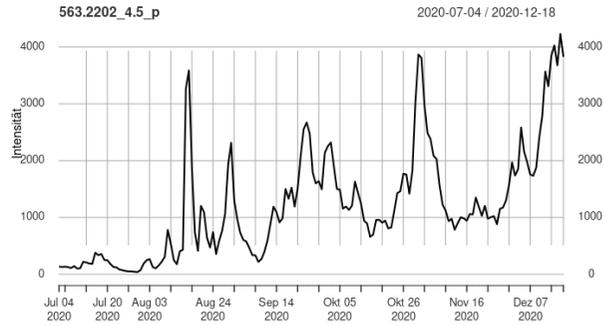
- a) 29 / 17
- b) 2
- c) -

Saccharin (neg)
Synthetischer Süßstoff



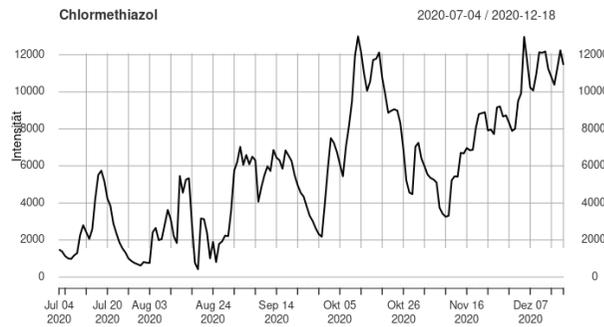
- a) 94 / 18
- b) 1
- c) 1 verifiziert

563.2202_4.5_p (Thiamindisulfid)
Thiamin-Derivat



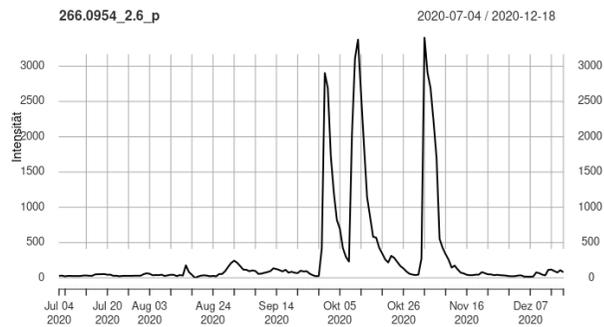
- a) 155 / 155
- b) 33
- c) 1 verifiziert

162.0138_8.2_p (Chlormethiazol)
Pharmazeutikum, Sedativum



- a) 218 / 134
- b) 41
- c) -

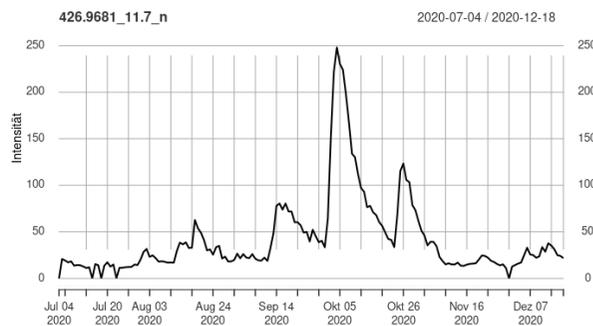
266.0954_2.6_p (Oxythiamin)
Thiamin Antimetabolit



- a) 35 / 35
- b) 5
- c) 1 vermutet

426.9681_11.7_n (6:2 Fluortelomersulfonsäure)

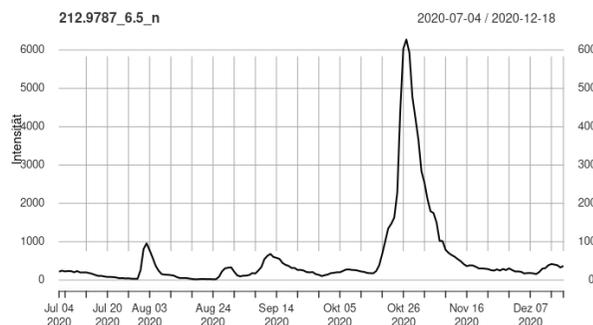
Industriechemikalie; Ersatzprodukt für PFOS; Einsatz z. B. in Löschsäumen, in der Galvanotechnik



- a) 113 / 99
- b) 3
- c) 1 verifiziert

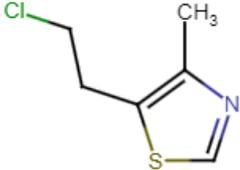
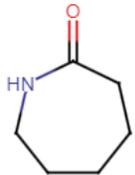
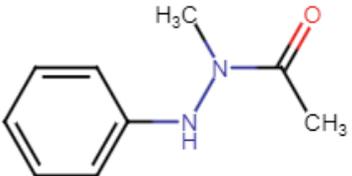
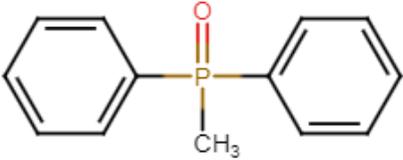
212.9787_6.5_n (Perfluorbutansäure)

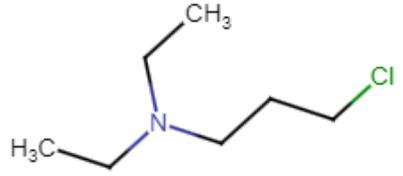
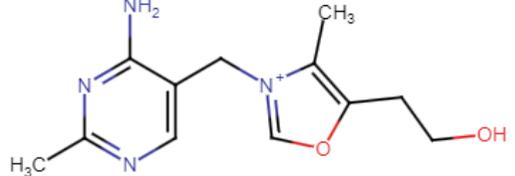
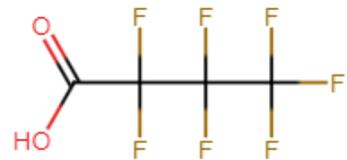
Ionenpaar-Reagenz in der RP-HPLC; Einsatz in Sequenzierung und Synthese von Proteinen und Peptinen; Additiv in der galvanischen Zinkabscheidung



- a) 96 / 96
- b) 2
- c) 1 verifiziert

Tabelle 15 Übersicht über die manuell identifizierten, bisher nicht in der Spektrenbibliothek enthaltenen, grundwassergängigen Substanzen im Ablauf ZABA der Firma Merck. Status: verifiziert = Abgleich mit Messung eines Referenzstandards, Vorschlag = bisher kein Abgleich mit Referenzstandard

Feature / Substanzname	Postulierte Summenformel	Postulierte Strukturformel	Status
162.0138_8.2_p / Chlormethiazol	C ₆ H ₈ ClNS		Verifiziert
563.2202_4.5_p / Thiamindisulfid (Vitamin B1 Derivat)	C ₂₄ H ₃₄ N ₈ O ₄ S ₂		Verifiziert
114.0912_5.3_p / Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO		Verifiziert
165.1012_7.8_p / 2-Acetyl-2-methyl-1-phenylhydrazin	C ₉ H ₁₂ N ₂ O		Verifiziert
217.0773_8.2_p / Methyl-diphenylphosphinoxid	C ₁₃ H ₁₃ OP		Verifiziert

<p>150.1036_2.3_p / 3-chloro-N,N-diethylpropan-1-amin</p>	<p>C₇H₁₆ClN</p>		<p>Vorschlag</p>
<p>266.0954_2.6_p / Oxythiamin</p>	<p>C₁₂H₁₆N₃O₂S⁺</p>		<p>Vorschlag</p>
<p>249.1343_4.5_p</p>	<p>C₁₂H₁₆N₄O₂⁺</p>		<p>Vorschlag</p>
<p>426.9681_11.7_n / 6:2-Fluortelomersulfonsäure</p>	<p>C₈H₅F₁₃O₃S</p>		<p>Verifiziert</p>
<p>212.9787_6.5_n / Perfluorbutansäure</p>	<p>C₄HF₇O₂</p>		<p>Verifiziert</p>

2.4 Erfassung der durch weitere Quellen eingetragenen organischen Verbindungen

Wie in Kapitel 2.2 ersichtlich, befinden sich im Landgrabensystem neben der Firma Merck noch weitere potenzielle Quellen für den Eintrag anthropogener Verbindungen in das Grundwasser. Dies betrifft sowohl die Abläufe kommunaler Kläranlagen, welche auch industrielle Indirekteinleiter enthalten, als auch diffuse Eintragsquellen wie durch Regen induzierte Abschwemmungen von landwirtschaftlichen oder industriellen Flächen sowie Einträge von Straßen.

2.4.1 Industrielle Indirekteinleitung über das ZKW Darmstadt

Auf der Basis einer täglichen Beprobung des Ablaufs des ZKW Darmstadt über einen Zeitraum von einem Monat (Probenahme siehe Kapitel 1.2.4) war es möglich, die durch diese Quelle eingetragenen organischen Verbindungen genauer zu untersuchen.

Im Ablauf des ZKW wurden insgesamt 120 Substanzen direkt über einen Abgleich mit der Spektrenbibliothek identifiziert (Abbildung 18). Davon wurden 90 Substanzen auch im Grundwasser nachgewiesen. Vier der über Fließgewässer ins Grundwasser eingetragenen Substanzen können spezifisch auf den Ablauf des ZKW zurückgeführt werden (Tabelle 16). Fünf weitere Substanzen wurden zusätzlich über mindestens eine weitere Quelle eingetragen. Die im Ablauf des ZKW gemessenen Intensitäten überschritten jedoch deutlich (mindestens fünffach) die der anderen Eintragsquellen (Abbildung 18).

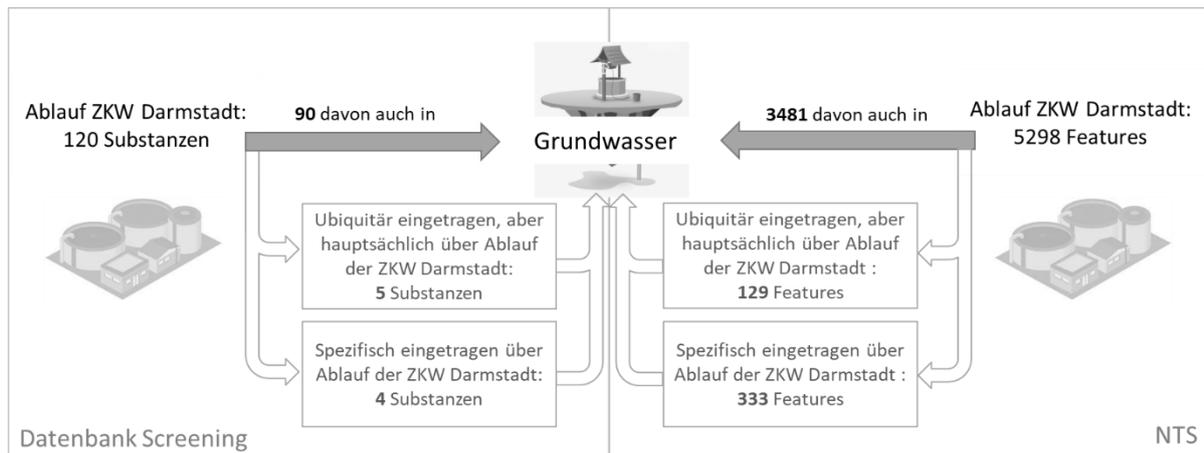


Abbildung 18. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) im Ablauf des ZKW Darmstadt und Anzahl der über Fließgewässer ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).

In Tabelle 16 sind die Substanzen und zugehörigen Zeitreihen zusammengestellt, deren Eintrag über die Fließgewässer in das Grundwasser spezifisch oder hauptsächlich auf den Ablauf des ZKW zurückgeführt werden konnte. Acht der neun Substanzen wiesen bis auf Fluorescein deutliche, gleichzeitige Intensitätsmaxima auf. Interessanterweise handelt es sich dabei ausnahmslos um Substanzen, die normalerweise gut in der biologischen Stufe von Kläranlagen entfernt werden können (z. B. Koffein). Es wird nicht davon ausgegangen, dass es sich bei diesen acht Substanzen um industrielle Einleitungen handelt, sondern dass die Intensitätsmaxima möglicherweise mit einer Störung in der Kläranlage zusammenhängen. Im Verlauf dieses Kapitels wird nochmals darauf eingegangen.

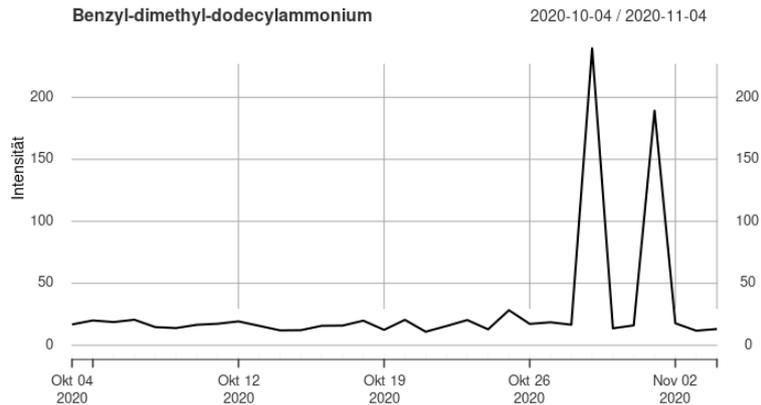
Tabelle 16. Spezifisch oder hauptsächlich über den Ablauf des ZKW Darmstadt ins Grundwasser eingetragene Substanzen

Substanz / Verwendung / maximale Intensität	Zeitreihe im Ablauf des ZKW Darmstadt
<p>10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin Metabolit von Carbamazepin 135</p>	<p>10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin 2020-10-04 / 2020-11-04</p> <p>The graph shows the intensity of 10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin over time. The y-axis represents intensity from 0 to 100. The x-axis shows dates from Oct 04 to Nov 02, 2020. The intensity starts at approximately 95, drops to a low of about 70, then rises to a peak of about 120 around Oct 19, before declining and showing another smaller peak around Oct 26.</p>
<p>3,7-Dimethylxanthin Metabolit von Koffein 1900</p>	<p>3,7-Dimethylxanthin 2020-10-04 / 2020-11-04</p> <p>The graph shows the intensity of 3,7-Dimethylxanthin over time. The y-axis represents intensity from 0 to 1500. The x-axis shows dates from Oct 04 to Nov 02, 2020. The intensity remains very low (near 0) until Oct 26, where it spikes sharply to approximately 1800 units before returning to near zero.</p>
<p>Adenosin Nukleosid; natürlich vorkommend; Pharmazeutikum 30</p>	<p>Adenosin 2020-10-04 / 2020-11-04</p> <p>The graph shows the intensity of Adenosin over time. The y-axis represents intensity from 0 to 30. The x-axis shows dates from Oct 04 to Nov 02, 2020. The intensity is zero until Oct 19, then rises to about 10 units, followed by a sharp peak of approximately 22 units on Oct 26, and a final peak of about 32 units on Oct 28.</p>

Benzyl-dimethyl-dodecylammonium

Quaternäre Ammoniumverbindung; Einsatz z.B. als Korrosionsschutzmittel

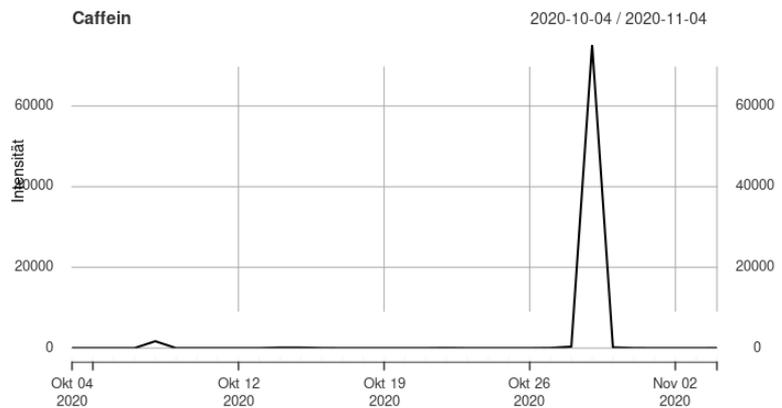
240



Koffein

Genussmittel

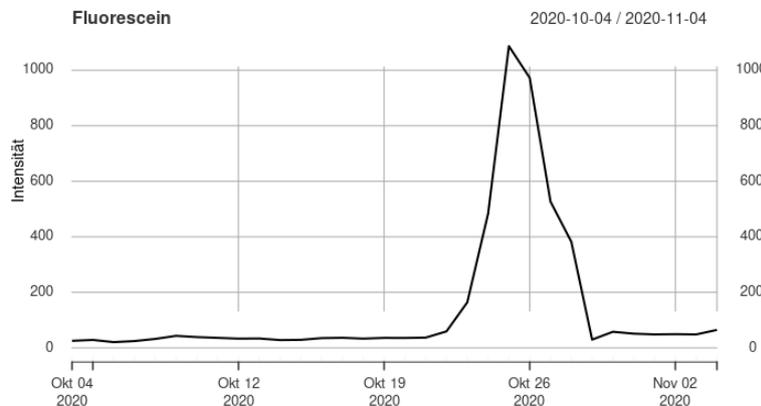
75000



Fluorescein

Fluoreszierender Farbstoff; Einsatz als Indikator; Einfärbung von Kosmetika, Frostschutzmitteln (Uranin); zur Ortung von Leckagen (Uranin)

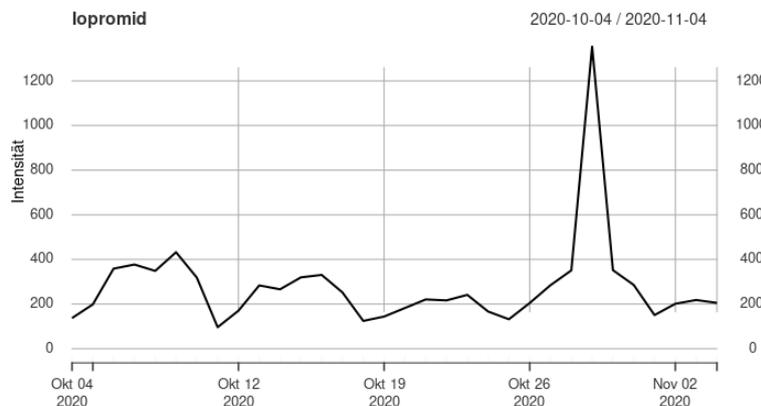
1000



Iopromid

Röntgenkontrastmittel

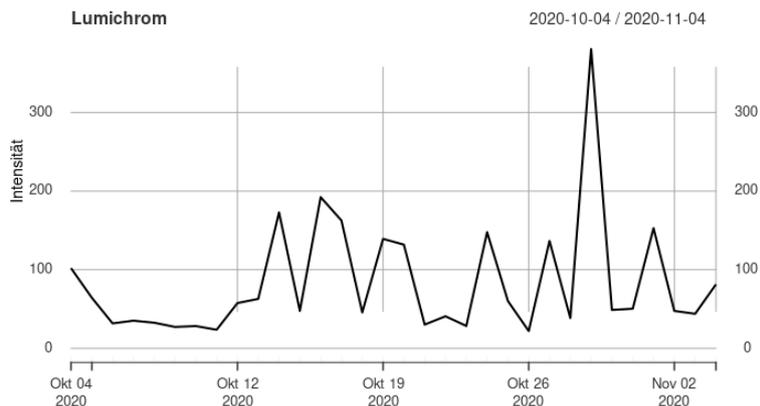
1300



Lumichrom

Fluoreszierendes Photolyseprodukt von Riboflavin; Einsatz als Farbstoff

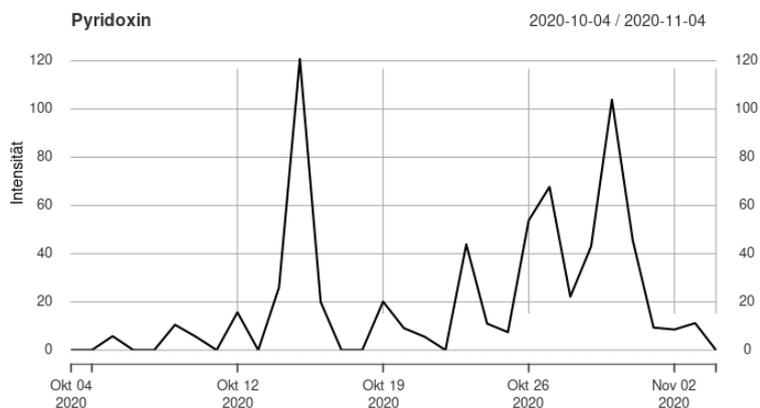
380



Pyridoxin

Vitamin B6

120



Im Ablauf des ZKW wurden insgesamt 5.298 Features in der positiven und 5.480 in der negativen Ionisierung detektiert, von denen 3.481 bzw. 2.853 auch im Grundwasser detektiert wurden (Abbildung 18, Anhang A5.1). In beiden Ionisationsmodi konnten für jeweils ca. 300 Features der Ablauf des ZKW als spezifische Eintragsquelle ermittelt werden, während jeweils ca. 120 Features zwar auch über mindestens eine weitere Quelle eingetragen wurden, aber mit deutlich höherer Intensität (mindestens Faktor 5) im Ablauf des ZKW vorkamen. Für die hauptsächlich oder spezifisch eingetragenen Features erfolgte über die Berechnung des Intensity Spreads (beschrieben in Workflow 1.4.5) eine Differenzierung in kontinuierlich (Intensity Spread < 3) und diskontinuierlich (Intensity Spread > 3) eingetragene Features (Abbildung 19).

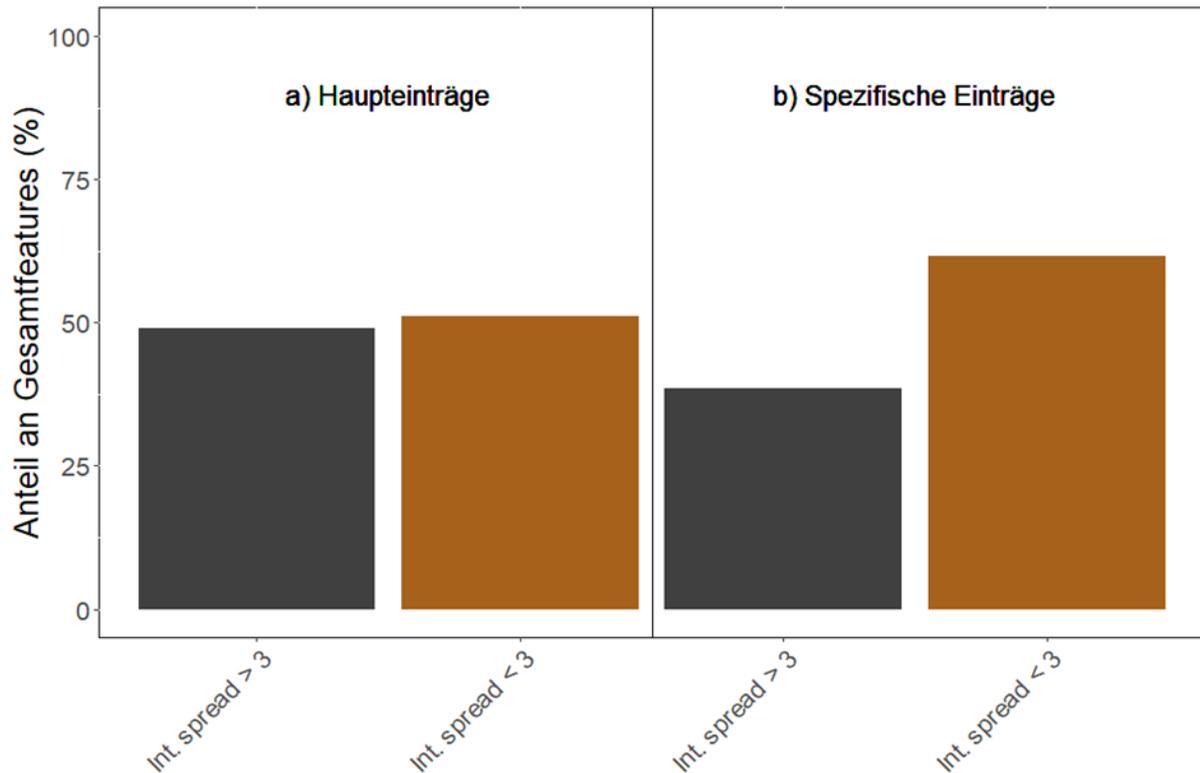


Abbildung 19. Anteile an Features aus diskontinuierlichen (Int. spread > 3) und kontinuierlichen (Int. Spread < 3) Einleitungen über den Ablauf des ZKW Darmstadt. a) Summe der Features, die als ubiquitär mit Haupteintrag ZKW und als spezifisch kategorisiert wurden, b) Features, die als spezifisch eingetragen kategorisiert wurden.

Von den im Grundwasser und im Ablauf des ZKW detektierten Features wurden etwa 140 in der positiven und etwa 120 in der negativen Ionisation über folgende Vorgaben zur genaueren Betrachtung priorisiert:

- Die Features wurden hauptsächlich oder spezifisch über das ZKW über Fließgewässer in das Grundwasser eingetragen.
- In beiden Matrizen wurden MS²-Spektren aufgenommen und stimmen überein.
- In der Zeitreihe des Ablaufs des ZKW ist ein Intensity Spread > 3 berechnet worden, um diskontinuierlich eingetragene Substanzen, die aus industriellen Indirekteinleitern stammen könnten, zu priorisieren.

Für die priorisierten Features wurden anschließend Recherchen in Online-Spektren- und Substanzdatenbanken (mzCloud, FOR-IDENT, metFrag in Kombination mit PubChem) durchgeführt.

In der Priorisierung dominierten Features mit Zeitreihen, die der von Koffein entsprechen (Maximum rund um den 29.10.2020, Abbildung 20). Feature 209.0682_5.1_n wurde vorläufig als Koffein-Humanmetabolit 1,3,7-Trimethyluric acid identifiziert, und es gibt Hinweise auf weitere mit Koffein in Verbindung stehende Substanzen, wie z. B. 1,7-Dimethyluric acid. Wie oben bereits erwähnt, fiel auch für weitere, typischerweise leicht abbaubare und entfernbare Substanzen ein deutliches Intensitätsmaximum am 29.10.2020 auf (u. a. Valsartan, Bezafibrat, verschiedene quaternäre Ammoniumverbindungen). Es wird davon ausgegangen, dass diese Substanzen nicht aus einer industriellen Einleitung stammen, sondern dass deren Intensitätsmaxima mit einer Störung der biologischen Stufe der Kläranlage in Verbindung gebracht werden können. Möglicherweise steht auch das Maximum von Fluorescein, das wenige Tage vor dem 29.10.2020 auftrat (Abbildung 20), damit in Verbindung, da diese Substanz u. a. zur Ermittlung von Leckagen eingesetzt wird.

Für weitere priorisierte Features, z. B. 261.0368_8.3_p und 360.1330_7.3_p (Abbildung 21), konnten noch keine Identifizierungen erreicht werden. Die zeitlichen Verläufe wiesen Maxima zu anderen Zeitpunkten als Koffein auf und haben somit eine andere, möglicherweise industrielle Quelle. Zu beachten ist allerdings der verhältnismäßig kurze Beprobungszeitraum des Ablaufs des ZKW, so dass kein abschließendes Bild über das Ausmaß der Substanzeinträge durch Indirekteinleiter gewonnen werden konnte. Hierfür sind weitere Analysen notwendig.

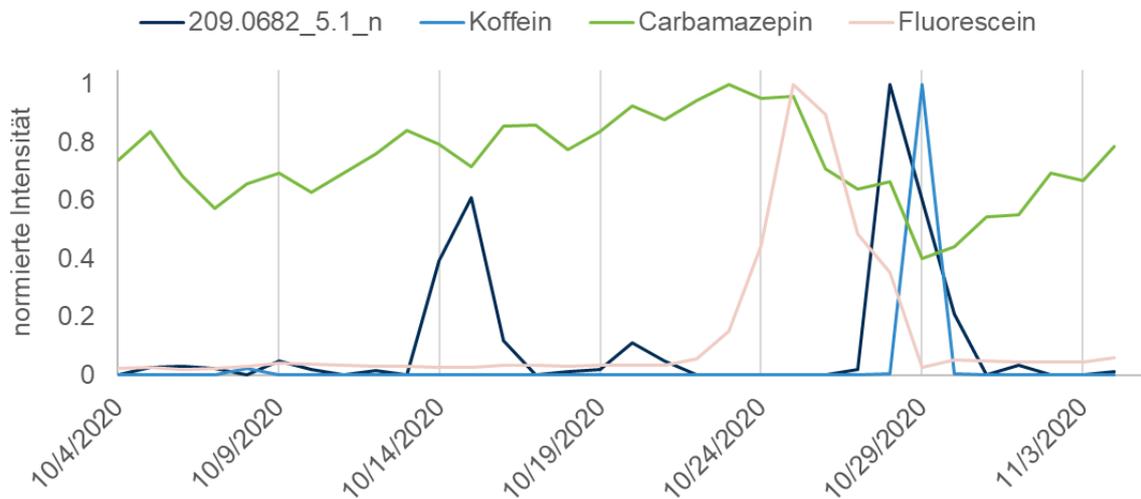


Abbildung 20. Intensitätsverläufe von Feature 209.0682_5.1_n, Koffein, Carbamazepin und Fluorescein.

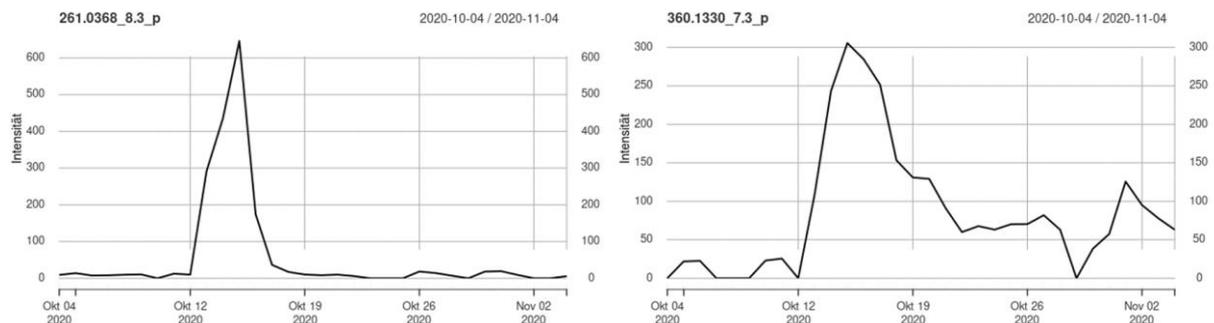


Abbildung 21. Über die Zeitreihen priorisierte organische Verbindungen, die über den Ablauf des ZKW Darmstadt in das Grundwasser eingetragen werden. Eine Recherche in online-Spektrenbibliotheken ergab bisher keine Identifizierung.

2.4.2 Durch den Schlimmergraben in das Grundwasser eingebrachte organische Verbindungen

Über Abbildung 10 ist zu erkennen, dass der Schlimmergraben eine nicht unbedeutende Eintragsquelle für organische Verbindungen ist, insbesondere vor dem Hintergrund, dass lediglich sechs Stichproben (je drei an zwei Messstellen) untersucht wurden. In Abbildung 22 ist die Anzahl der Features dargestellt, die spezifisch oder in deutlich erhöhten Konzentrationen bzw. Intensitäten (mindestens Faktor 5) in den Proben aus dem Schlimmergraben detektiert und in das Grundwasser eingetragen werden.

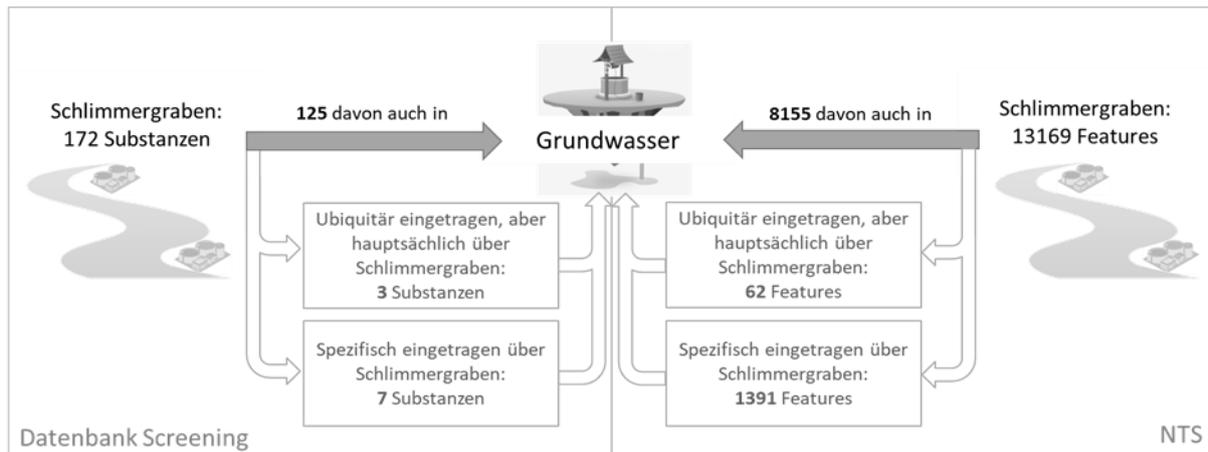


Abbildung 22. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) an mindestens einer Messstelle im Schlimmergraben und Anzahl der ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).

Im Schlimmergraben wurden an zwei Stellen Proben genommen (OW_1 und OW_6, Tabelle 3). Oberhalb von OW_1 liegt die Einleitung der Kläranlage Weiterstadt, oberhalb von OW_6 die Einleitung der Kläranlage Büttelborn. Zwischen beiden Messstellen sind Stoffeinträge aus Grundwasserexfiltrationen zu berücksichtigen (Abbildung 4), die wiederum Stoffe unterschiedlicher Landnutzungen und Eintragspfade enthalten können. Beispielsweise sind Entwässerungen aus urbanen Bereichen, landwirtschaftlichen Flächen, von Verkehrswegen wie Bundesautobahn und Bundesstraßen nicht auszuschließen und auch von einer räumlich in der Nähe befindlichen Deponie, über deren Sickerwasserreinigungsanlage auch Industrieabwässer behandelt werden, zu berücksichtigen. Um beide Oberflächenwassermessstellen hinsichtlich des Vorkommens von Features miteinander zu vergleichen, wurde der Intensitätsunterschied (engl. Fold Change, fc) je Feature zwischen den beiden Oberflächenwassermessstellen berechnet. Anschließend wurden anhand der berechneten fc-Werte die Kategorien „Verminderung“ (= Intensität in OW_6 ist geringer als in OW_1, z. B. durch Verdünnung oder Abbau), „Stabil“ (= Intensitäten sind an beiden Oberflächenwassermessstellen ähnlich) und „Neu“ (= Intensität ist in OW_6 höher als in OW_1, z. B. durch Bildung von TPs oder Einträgen zwischen OW_1 und OW_6) vergeben (Bader, et al. 2017). Es zeigte sich ein deutlicher Anstieg an Features, deren Intensität von OW_1 zu OW_6 zunahm (Kategorie „Neu“, Abbildung 23).

Typischerweise über kommunale Kläranlagen eingetragene Pharmazeutika wie Carbamazepin, Diclofenac, Sitagliptin oder verschiedene Sartane waren in den Proben der Kategorie „Stabil“ zuzuordnen. Allerdings wies beispielsweise das Pharmazeutikum Amisulprid deutlich höhere Intensitäten in OW_6 als in OW_1 auf und wurde der Kategorie „Neu“ zugeordnet. Dies war auch für verschiedene unbekannte Features der Fall. Da je Oberflächenwassermessstelle nur drei Proben mit zeitlich hohem Abstand voneinander vorlagen, können keine eindeutigen Aussagen zum Einfluss der durch den Schlimmergraben eingetragenen organischen Verbindungen getroffen werden. Die erhobenen Daten deuten aber darauf hin, dass genauere Untersuchungen durchgeführt werden sollten, um die Bedeutung des Schlimmergrabens zu ermitteln. Beispielsweise durch zeitlich sowie örtlich höher aufgelöste Probenahmen und durch Erhebung und Bewertung der Grundwasserexfiltrationen wie auch der Entwässerungsinfrastruktur der o. a. Flächen und Gebiete und Anlagen in räumlicher Nähe zum Schlimmergraben.

$$\text{Fold Change } (fc) = \frac{\text{Intensität}_{OW6}}{\text{Intensität}_{OW1}}$$

Kategorie	Verminderung	Stabil	Neu
Fold Change	$fc < 0,5$	$0,5 < fc < 2$	$fc > 2$

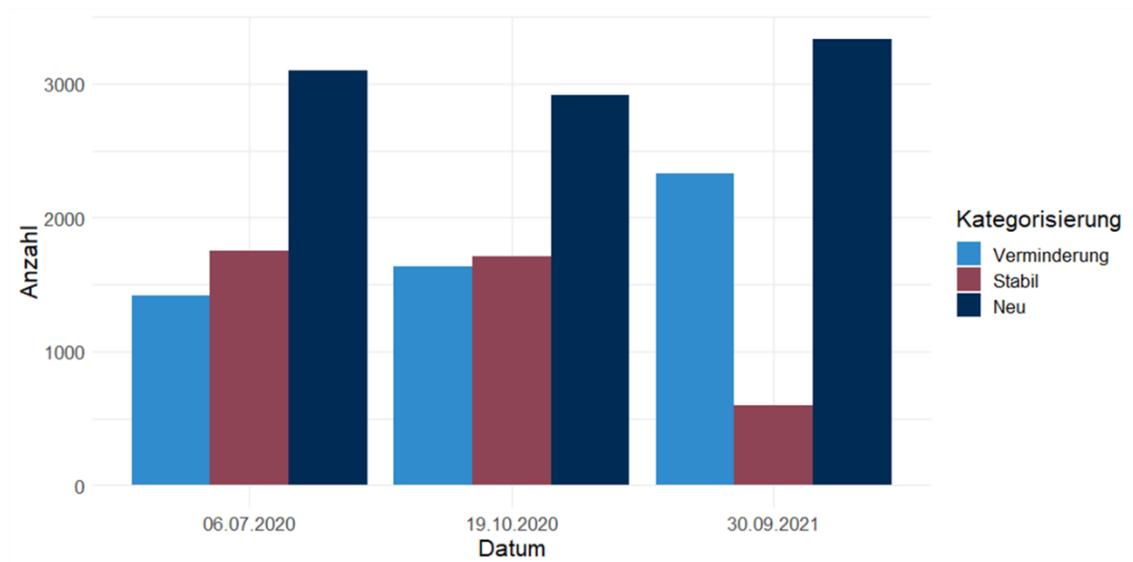


Abbildung 23. Anzahl an Features der Kategorien "Verminderung", "Stabil" und "Neu" je Probenahmedatum

3 Retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen

Das in dieser Studie angewendete NTS liefert in erster Linie einen qualitativen Nachweis von organischen Verbindungen in einer Probe und deren Intensität. Diese lässt zunächst keinen Aufschluss darüber zu, welche Konzentration eine detektierte Verbindung hat. So liefern leicht ionisierbare Substanzen bereits bei niedrigen Konzentrationen hohe Intensitäten, während bei schwer ionisierbaren Substanzen niedrige Intensitäten bereits das Vorliegen von vergleichsweise hohen Konzentrationen bedeuten können.

Der Fokus des Projekts lag auf der Erfassung, Priorisierung und Identifizierung grundwassergängiger organischer Verbindungen und ihrer Eintragsquellen mittels NTS. Darüber hinaus sollten für ausgewählte Substanzen zusätzlich auch erste quantitative Werte (Konzentrationen) zum Vorkommen in den untersuchten Proben ermittelt werden, um aufbauend auf der vorliegenden Studie die (öko-)toxikologische Relevanz der Befunde bewerten und die Priorisierung von Maßnahmen ableiten zu können. Dazu wurde im Rahmen dieser Studie für die ausgewählten Substanzen eine retrospektive Quantifizierung durch die Erstellung einer externen Kalibrierung in Reinstwasser und der Abschätzung der Konzentration in den einzelnen Matrices durchgeführt. Allerdings können bei der retrospektiven Quantifizierung auf der Basis von Non-Target-Daten im Gegensatz zu Target Methoden die Matrixeffekte und Schwankungen in der Sensitivität des Geräts nicht für jeden Analyten über die Normierung des Analytensignals mit den Signalintensitäten von isotoopenmarkierten, internen Standards individuell korrigiert bzw. kompensiert werden. Eine Kompensation kann in der Regel nur mit wenigen internen Standards erfolgen, die auch im Rahmen des NTS den Proben zur Qualitätssicherung zugesetzt werden. Im Rahmen dieser Studie erfolgte die Kompensation ausschließlich über die Normierung mit dem internen Standard Bezafibrat-d4. Auch wenn sich dies in der Vergangenheit bewährt hat, ist bei diesem Verfahren nicht auszuschließen, dass es in Folge von substanzspezifischen Matrixeffekten zu Über- oder Unterbefunden kommt. Basierend auf den im Rahmen einer Target-Studie ermittelten absoluten Wiederfindungen (ohne Korrektur durch isotoopenmarkierten Standard) ist davon auszugehen, dass Abweichungen vom wahren Wert im Grundwasser maximal einen Faktor 2 und in den Kläranlagenabläufen maximal einen Faktor 4 betragen (Hermes, et al. 2018). Die angegebenen Konzentrationen sind daher zwar als vorläufige Werte zu sehen, die aber durchaus für eine Ermittlung der Größenordnung und damit auch für erste Relevanzabschätzungen geeignet sind.

Des Weiteren ist anzumerken, dass es sich bei der Beprobung der Grundwassermessstellen um wenige Stichproben (3 - 4) über einen Zeitraum von drei Jahren handelt. Da die Messergebnisse teilweise deutliche Schwankungen der Intensitäten und ermittelten Konzentrationen aufwiesen, wird im Folgenden auf die ermittelten Maximalkonzentrationen fokussiert, die alle einzeln darauf geprüft wurden, dass es sich hierbei um reale Befunde (keine sogenannten Falschpositive) mit Konzentrationen innerhalb des oben genannten Unsicherheitsbereichs handelt (Workflow aus Kapitel 1.4.7).

Zukünftig sollten weitere Proben entnommen und diese basierend auf den Ergebnissen dieses Berichts zusätzlich mit validierten Target Methoden analysiert werden, um auch statistisch belastbare Mittelwerte und Varianzen ermitteln zu können.

Für ca. 100 in dieser Studie über die Spektrenbibliothek direkt identifizierte Substanzen wurden zusätzlich zu den neu identifizierten Substanzen eine retrospektive Quantifizierung durchgeführt. Ca. 80 der retrospektiv quantifizierten Substanzen wurden auch im Grundwasser detektiert. Ein Gesamtüberblick über die retrospektiv ermittelten Maximalkonzentrationen in den einzelnen Matrices ist in Anhang 8.1 zu finden.

3.1 Retrospektive Quantifizierung ausgewählter Substanzen im Ablauf der ZABA Merck

Von den 19 vermutlich spezifisch oder hauptsächlich über den ZABA-Ablauf der Firma Merck in das Grundwasser eingetragenen Substanzen wurde für 16 eine retrospektive Quantifizierung durchgeführt, darunter die in dieser Studie neu identifizierten (also zuvor nicht in der Spektrenbibliothek enthaltenen) Substanzen Caprolactam, Chlormethiazol und Thiamindisulfid. Die maximalen Konzentrationen je untersuchter Matrix sind in Abbildung 24 dargestellt. Zusätzlich eingefügt sind fünf typischerweise über kommunale Kläranlagen eingetragene Substanzen (Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Diclofenac und Sitagliptin). Dabei handelt es sich um Substanzen, die in kommunalen Kläranlagen nur mittelmäßig bis schwer abbaubar sind und regelmäßig mit Konzentrationen im unteren µg/L-Bereich detektiert werden können (Hermes, et al. 2018).

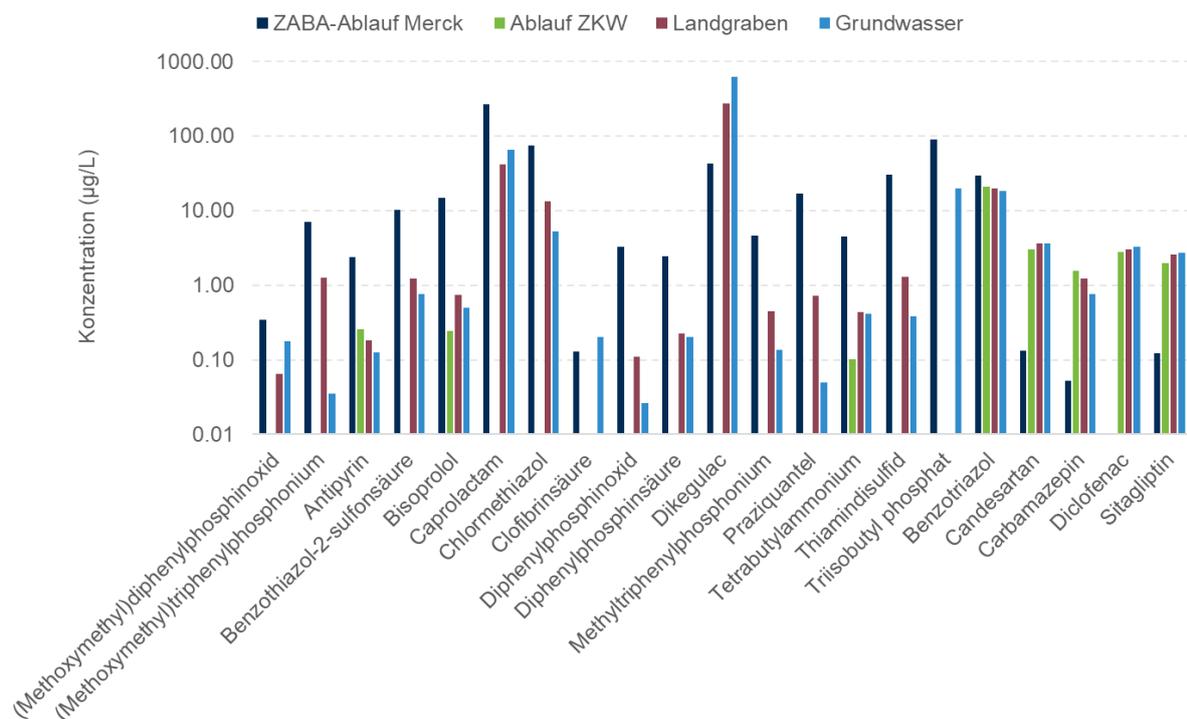


Abbildung 24. Über die retrospektive Quantifizierung bestimmte Maximalkonzentrationen für die jeweiligen Matrices für Substanzen, die spezifisch oder hauptsächlich über den ZABA-Ablauf vom Fließgewässer in das Grundwasser eingetragen werden. Zum Vergleich mit typischen Konzentrationen aus kommunalen Abwässern sind Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Diclofenac und Sitagliptin mit aufgeführt.

Candesartan, Carbamazepin, Diclofenac und Sitagliptin wurden im Ablauf des ZKW Darmstadt, im Landgraben und im Grundwasser mit Konzentrationen im erwarteten Bereich von 1 bis 5 µg/L detektiert. Im ZABA-Ablauf ergaben sich deutliche geringere Konzentrationen, die auf das sanitäre Abwasser zurückgeführt werden können. Benzotriazol, dessen Konzentrationen auch im Ablauf von kommunalen Kläranlagen regelmäßig deutlich über 5 µg/L liegen, wies in allen Matrices Konzentrationen im Bereich bis 30 µg/L auf, wobei sich nur geringe Unterschiede zwischen den Matrices ergaben (höchster Maximalwert 30 µg/L im ZABA-Ablauf, niedrigster Maximalwert 18 µg/L im Grundwasser). Von den insgesamt 16 spezifisch oder hauptsächlich durch den ZABA-Ablauf ins Grundwasser eingetragenen und retrospektiv quantifizierten Substanzen wiesen nur zwei Substanzen deutlich geringere Konzentrationen (< 1 µg/L) im ZABA-Ablauf und im Grundwasser auf als die typischen kläranlagenbürtigen Pharmazeutika, und zwar (Methoxymethyl)diphenylphosphinoxid und Clofibrinsäure. Demgegenüber ergaben sich für sieben Substanzen (Bisoprolol, Caprolactam, Chlormethiazol,

Dikegulac, Praziquantel, Thiamindisulfid und Triisobutylphosphat) im ZABA-Ablauf und für drei davon (Caprolactam, Dikegulac und Triisobutylphosphat) auch im Grundwasser maximale Konzentrationsspitzen über 10 µg/L.

3.2 Einordnung der Relevanz der quantifizierten Substanzen für eine zukünftige Gefährdungsbeurteilung

Aussagen über die (öko)toxikologische Relevanz einer Substanz lassen sich nur nach Kenntnis der vorliegenden Konzentrationen treffen. NTS dient in erster Linie dem qualitativen Nachweis organischer Verbindungen. Um für identifizierte Verbindungen auch valide Konzentrationswerte innerhalb eines definierten Fehlerbereichs zu erhalten, sind zwingend validierte Target Methoden notwendig. Durch eine retrospektive Quantifizierung der NTS-Ergebnisse lassen sich jedoch bereits erste, grobe Aussagen zum Konzentrationsbereich der Substanzen treffen.

Von den 152 im Grundwasser identifizierten Substanzen (siehe Anhang A4.2) wurden für 82 Substanzen retrospektive Quantifizierungen vorgenommen. Für 20 Substanzen lagen die Konzentrationen über 1,0 µg/L (Abbildung 25).

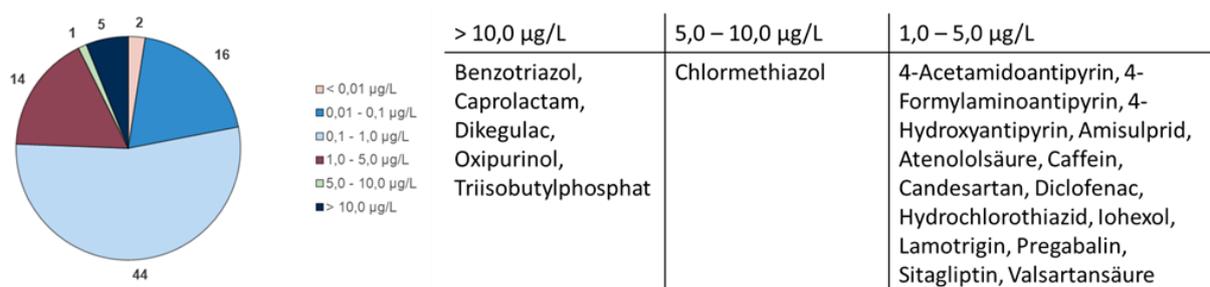


Abbildung 25. Anzahl an Substanzen je Konzentrationsbereich im Grundwasser und Substanzen mit höchsten Konzentrationen

Fünf Substanzen wiesen im Grundwasser Konzentrationen > 10 µg/L auf: Benzotriazol, Caprolactam, Dikegulac, Triisobutylphosphat und Oxipurinol.

Der Eintrag von Benzotriazol und Oxipurinol kann auf kommunale Quellen zurückgeführt werden. Triisobutylphosphat wurde in dieser Studie spezifisch dem Ablauf der ZABA zugeordnet und dort mit einer maximalen Konzentration von 90 µg/L retrospektiv quantifiziert. Der zeitliche Verlauf (Tabelle 12) wies ein deutlich abgegrenztes Intensitätsmaximum (an 11 von 168 Beprobungstagen) auf, was auf den Einsatz oder die Entstehung in einem industriellen Prozess zurückzuführen ist. Im Mittel über die 168 Beprobungstage ergibt sich daraus eine Konzentration von etwa 0,01 µg/L. In den Proben der Oberflächengewässer wurde Triisobutylphosphat nicht detektiert, es fand allerdings keine Probenahme im entsprechenden Zeitraum statt. Da die Substanz bereits in hohen Konzentrationen im Grundwasser vorhanden ist und zumindest zeitlich sehr eingeschränkt in hohen Konzentrationen über den Ablauf der ZABA in das Landgrabensystem eingetragen wird, sollte hier eine (öko)toxikologische Bewertung und eine weitere Beobachtung erfolgen. Der Eintrag von Caprolactam wurde hauptsächlich auf den Ablauf der ZABA zurückgeführt, allerdings ergaben sich auch im Schlimmergraben und Küchlergraben Konzentrationen deutlich über 3,0 µg/L. Auch hier sollten weitere Beobachtungen erfolgen, um Eintragsquellen zu detektieren.

Die höchste Maximalkonzentration im Grundwasser wurde für Dikegulac ermittelt (> 500 µg/L). Das Vorhandensein von Dikegulac ist auf Alteinträge zurückzuführen. Das Vorkommen im Ablauf der ZABA (Konzentration > 10 µg/L) wird sehr wahrscheinlich durch eine Rückführung der Substanz durch die Förderung des

Grundwassers durch die Firma Merck bei der Grundwassersanierung verursacht. Dies bedeutet, dass Dikegulac weiterhin über den Ablauf der ZABA in die Oberflächengewässer und damit in das Grundwasser gelangt und weiterhin quantitativ beobachtet werden sollte und auch wird.

Weitere Substanzen mit Konzentrationen $> 3,0 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser waren z. B. Candesartan, Diclofenac, Oxipurinol und Valsartansäure, die auf kommunale Eintragsquellen zurückgeführt werden können. Die höchsten Konzentrationen im Oberflächengewässer für diese vier Substanzen wurden im Schlimmergraben ermittelt (jeweils $> 3 \mu\text{g/L}$), in den zwei kommunale Kläranlagen einleiten.

4 Zusammenfassung

Das Hessische Ried ist durchzogen von einem komplexen Geflecht natürlicher und künstlicher Fließgewässer. Viele der kommunalen und industriellen Abwasserbehandlungsanlagen sowie weiteren Eintragsquellen leiten ihr behandeltes Abwasser in diese Gewässer ein. In diesen Abwässern sind organische Stoffe enthalten, die zum Zeitpunkt der Beprobung weder in den industriellen Abwasserbehandlungsanlagen noch in den kommunalen Kläranlagen mit den vorhandenen Verfahren der Abwasserbehandlung vollständig zurückgehalten werden können. Aus den Fließgewässern infiltrieren wiederum Stoffe in das Grundwasser.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden Wasserproben aus mehreren Grundwassermessstellen, verschiedenen Fließgewässern, aus dem Ablauf des ZKW Darmstadt sowie aus dem Ablauf der ZABA Merck mittels NTS untersucht. Hierdurch wurde sowohl eine chemische Charakterisierung der beprobten Wässer, als auch die Identifizierung bislang unbekannter organischer Substanzen mit besonderem Fokus auf industrielle Einträge vorgenommen. Ein Schwerpunkt war die Detektion von organischen Verbindungen, die aus industriellen Abwassereinleitungen stammen. Diese Verbindungen sollten – soweit möglich – charakterisiert und identifiziert sowie – falls möglich – auch quantifiziert werden.

Durch die Archivierung von NTS-Daten können auch zukünftig weitere Auswertungen und Identifizierungen erfolgen. Die erhobenen NTS-Daten können zudem mit anderen NTS-Studien verglichen werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Identifizierung bislang unbekannter Substanzen zunimmt.

Die umfassenden Untersuchungen führten zu einer Reihe von Ergebnissen für die betrachteten Wasserarten Grundwasser, Fließgewässer und Abwässer, die im Folgenden zusammengefasst werden:

GRUNDWASSER

Im Grundwasser der gesamten untersuchten Grundwassermessstellen wurden organische Verbindungen nachgewiesen, die auf anthropogene Eintragsquellen zurückzuführen sind.

Insgesamt wurden 152 Features (Signale bestehend aus Masse-zu-Ladungsverhältnis, Retentionszeit und Messintensität) aus dem NTS direkt annotiert, d. h. sie konnten einer bekannten Substanz zugeordnet werden (siehe Anhang A4.2). Ein automatisierter Abgleich mit einer umfassenden, aktuell ca. 1.500 Stoffe umfassenden Spektrenbibliothek, erwies sich für die Identifizierung als besonders effizient. Allerdings sind in allen derzeit verfügbaren Spektrenbibliotheken Verbindungen aus industriellen Prozessen unterrepräsentiert, während sie primär Arzneistoffe und Pestizide enthalten. Bei dem Großteil der im Rahmen der vorliegenden Studie annotierten Substanzen (ca. 60 %) handelt es sich daher um organische Substanzen, die in der Regel aus kommunalen Kläranlagen stammen. Einige wenige Substanzen waren ausschließlich industriellen Prozessen zuzuordnen, wie beispielsweise die Phosphonium-Verbindungen. Zusätzlich wurden im Grundwasser zahlreiche weitere Features (ca. 20.000 Features bei positiver und 16.000 bei negativer Ionisierung³) detektiert, die aufgrund fehlender Standards bisher noch keiner organischen Substanz zugeordnet werden konnten.

Durch Untersuchungen potenzieller Eintragsquellen konnten die im Grundwasser detektierten organischen Verbindungen teilweise aktuellen Eintragsquellen zugeordnet werden.

Im Untersuchungsgebiet, dem Landgrabensystem, liegen verschiedene bekannte Eintragsquellen vor, über die organische Substanzen in die Oberflächengewässer gelangen. Dazu gehören sowohl kommunale Kläranlagen (ZKW Darmstadt sowie die Kläranlagen Weiterstadt, Büttelborn und Griesheim) als auch die zentrale Abwasserbehandlungsanlage der Firma Merck (ZABA) sowie die Sickerwasserreinigungsanlage der AWS

³ Im NTS werden je Probe zwei Messläufe durchgeführt, einmal im positiven Ionisationsmodus, einmal im negativen. Einige chemische Substanzen sind in beiden Modi nachweisbar, sodass eine gewisse Überschneidung in der Anzahl der detektierten Features vorliegt. Da diese Überschneidung nicht genau benannt werden kann, werden die Ergebnisse für beide Ionisationsmodi separat angegeben.

GmbH Büttelborn. Die Abläufe der ZABA und des ZKW wurden direkt beprobt (Zeitreihen über sechs Monate bei der ZABA und einen Monat bei dem ZKW). Anstelle der Abläufe der Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn sowie der Sickerwasserreinigungsanlage der AWS GmbH Büttelborn wurden der abwasseraufnehmende Schlimmergraben an zwei Stellen und anstelle des Ablaufs der Kläranlage Griesheim der Küchlergraben an einer Stelle beprobt. Durch Vergleich der detektierten Substanzen/Features im Grundwasser mit denen in den Oberflächengewässern und den Abläufen der Abwasserbehandlungsanlagen (ZABA, ZKW) wurde versucht, die im Grundwasser detektierten Substanzen den Eintragsquellen zuzuordnen.

Aufgrund der Verweilzeiten des Grundwassers an den gemessenen Grundwassermessstellen von z. T. mehreren Jahren resultieren die aktuellen Befunde im Grundwasser jedoch mutmaßlich auch aus länger zurückliegenden Einträgen. In der vorliegenden Studie konnten für 90 % der über die Spektrenbibliothek identifizierten und für 50 % der unbekanntem Features Einträge in das Grundwasser des Landgrabensystems ermittelt werden, die auch heute noch im Fließgewässersystem zu finden sind.

Selbst wenn unmittelbar keine Stoffe mehr in die Oberflächengewässer eingetragen werden würden, könnten aufgrund der Verweilzeiten im Grundwasser noch über viele Jahre entsprechende Substanzen im Grundwasser nachgewiesen werden.

Etwa 50 % aller im Grundwasser detektierten Features waren keiner der untersuchten Abwässer oder Fließgewässer zuzuordnen (Abbildung 26). Dabei kann nicht differenziert werden, ob diese Substanzen aktuell nicht mehr eingetragen werden oder ob sie bei der Bodenpassage durch Abbau- und Transformationsprozesse oder von anderen nicht untersuchten Quellen eingetragen werden.



Abbildung 26. Anzahl der spezifisch oder hauptsächlich über eine Quelle in das Grundwasser eingetragenen unbekanntem chemischen Verbindungen

ABWÄSSER

Etwa 20 % der grundwassergängigen Features wurden im Rahmen des ausgewählten Untersuchungsaufbaus einer spezifischen oder hauptsächlichen (Intensität fünffach höher) Eintragsquelle (ZABA Merck, ZKW Darmstadt oder Zuflüsse) zugeordnet. Etwa die Hälfte von diesen wird auf den Eintrag durch den Ablauf der ZABA zurückgeführt.

Von den im Grundwasser detektierten Substanzen (20.480 im positiven und 16.295 im negativen Modus) konnten 5.017 Substanzen (24 %) im positiven und 3.265 (20 %) im negativen Modus einer spezifischen oder hauptsächlichen (Intensität fünffach höher als in anderen Quellen) Eintragsquelle zugeordnet werden (Abbildung 26, Summe der Einzelangaben). Über den Ablauf der ZABA gelangen Substanzen in den Landgraben und von dort aus durch Infiltration auch in das Grundwasser. Insgesamt wurden 2.665 Features aus Messungen mit positiver Ionisierung und 1.688 Features aus Messungen mit negativer Ionisierung (Abbildung 26) der ZABA als spezifische oder hauptsächliche Eintragsquelle zugeordnet. Der lange Beprobungszeitraum von über sechs Monaten hinweg ermöglichte dabei die Erfassung von organischen Verbindungen aus Prozessen, die nur einmalig über einen kurzen Zeitraum (z. B. wenige Tage) eingetragen wurden. Bisher wurden 24 Substanzen mit Hilfe von Referenzstandards eindeutig identifiziert, die nach den Erkenntnissen dieser Untersuchung nahezu ausschließlich oder vorrangig durch den Ablauf der ZABA in das Grundwasser eingetragen wurden. Für zwei weitere Substanzen liegen bereits Vorschläge zur chemischen Struktur vor. Die retrospektive Quantifizierung von 16 dieser identifizierten Substanzen wiesen Konzentrationen auf, die einzeln deutlich höher lagen als die von Substanzen wie die Arzneistoffe Candesartan, Carbamazepin, Diclofenac und Sitagliptin, die typischerweise in Sanitärabwässern enthalten sind und über kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden.

Neben diesen identifizierten Substanzen liegen viele weitere bisher noch unbekannte Features vor, die aufgrund ihres Vorkommens im Grundwasser, ihrer Herkunft aus dem Ablauf der ZABA und ihres diskontinuierlichen zeitlichen Intensitätsverlaufs (Hinweis auf Produktionsprozess als Quelle) für eine Identifizierung priorisiert wurden. Für mehr als 50 priorisierte und noch unbekannte Features wurden umfangreiche Steckbriefe mit zahlreichen Informationen (u. a. Verlauf der Zeitreihe und massenspektrometrischen Daten) erstellt, die in Zukunft eine Identifizierung von Substanzen erleichtern.

Korrelationsanalysen mit den Ergebnissen der zeitlich hochaufgelösten Messungen des Ablaufs der ZABA ermöglichen die Gruppierung organischer Verbindungen, die aus der gleichen Eintragsquelle bzw. dem gleichen industriellen Prozess stammen.

Die Aufnahme der langen Zeitreihe im Ablauf der ZABA ermöglichte es, Korrelationsanalysen zwischen den detektierten Features vorzunehmen. So ließen sich Gruppen von Features erstellen, die aus der gleichen Eintragsquelle oder dem gleichen Prozess stammten. Die Ergebnisse können beispielsweise genutzt werden, um gezielt die Prozesse zu identifizieren, aus denen besonders viele organische Verbindungen in das Gewässersystem des Landgrabens und ins Grundwasser gelangen. Sie zeigten auch eindrucksvoll, dass aus einer überschaubaren Anzahl von 19 Produktionsprozessen (bezogen auf die Anzahl der untersuchten Substanzen) eine große Anzahl an Features (1.662) resultieren können (Tabelle 14). Insgesamt 162 der korrelierenden Features wurden auch im Grundwasser detektiert. Diese Zuordnung unbekannter Features zu bereits bekannten Substanzen und Prozessen kann deren Identifizierung deutlich beschleunigen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn weitergehende Informationen zum Prozess (eingesetzte Edukte, Katalysatoren, bekannte Nebenprodukte etc.) existieren und auch genutzt werden können/dürfen. Die Inbetriebnahme der ersten industriellen sog. 4. Reinigungsstufe in Südhessen mit der Erweiterung der bestehenden ZABA durch die Merck KGaA, die im Dezember 2023 – u. a. mit dem Verfahren einer Aktivkohlestufe – in Betrieb gegangen ist, wird voraussichtlich zu einer deutlichen Verringerung der in dieser Studie nachgewiesenen Features beitragen.

Weitere Eintragsquellen, über die chemische Verbindungen in das Grundwasser eingetragen werden.

Als weitere potenzielle Eintragsquelle organischer Substanzen über die Oberflächengewässer in das Grundwasser wurde der Ablauf des ZKW Darmstadt, der Schlimmergraben und der Küchlergraben untersucht. Für den Ablauf des ZKW wurde über einen Monat hinweg eine tägliche Probenahme durchgeführt, um neben kontinuierlich über kommunale Quellen eingetragene Substanzen auch diskontinuierlich über industrielle Indirekteinleiter eingetragene Substanzen zu differenzieren. Etwa 10 % der aus spezifischen oder hauptsächlichlichen Eintragsquellen stammenden grundwassergängigen Substanzen konnten hierbei auf den Ablauf des ZKW zurückgeführt werden (Abbildung 10b/c und Abbildung 26), darunter direkt identifizierte Substanzen wie Fluorescein und Lumichrom. Aber auch bekannte Substanzen wie Koffein und deren Metabolite wurden erwartungsgemäß als spezifischer bzw. hauptsächlichlicher Eintrag über das ZKW nachgewiesen. Dies war auf eine kurzzeitige hohe Einleitung zurückzuführen, die vermutlich nicht mit einer industriellen Einleitung in Verbindung steht, sondern auf eine Störung beim ZKW zurückgeführt werden kann (Kapitel 2.4.1).

Allerdings waren in den Zeitreihen sowohl bei der ZABA als auch bei dem ZKW organische Substanzen nachzuweisen, die nur über wenige Tage eingetragen wurden. Es ist nicht auszuschließen, dass bei einer verlängerten Probenahmezeit des Ablaufs des ZKW noch weitere Substanzen nachweisbar sind, die aus kurzzeitigen Einleitungen, z. B. von Indirekteinleitern stammen.

FLIEßGEWÄSSER

Besonders auffällig und in diesem Ausmaß nicht erwartet, war die hohe Anzahl der über den Schlimmergraben eingetragenen organischen Verbindungen (ca. 1.450 Features in der positiven, Abbildung 10 und Abbildung 22, und 860 Features in der negativen Ionisierung, Anhang A5.1). Eine bedeutende Anzahl an Features wurde erst im Verlauf der Fließstrecke zwischen den beiden untersuchten Oberflächengewässermessstellen detektiert, oder deren Intensitäten nahmen sogar deutlich zu. Hierfür sind offensichtlich weitere Eintragsquellen verantwortlich, die jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht weiter lokalisiert werden konnten. Beispielsweise ist denkbar, dass Substanzen über die Sickerwasserreinigungsanlage der zwischen den beiden Oberflächengewässermessstellen liegenden Deponie eingeleitet werden. Daher wird empfohlen, detailliertere Untersuchungen des Schlimmergrabens sowohl zeitlich als auch örtlich höher aufgelöst vorzunehmen.

PRIORISIERUNG VON IDENTIFIZIERTEN SUBSTANZEN

Eine retrospektive Quantifizierung ermöglichte es, die Konzentrationsbereiche identifizierter Substanzen abzuschätzen und für eine Gefährdungsbeurteilung zu priorisieren. Für 20 der im Grundwasser identifizierten Substanzen lag die maximale Konzentration über 1,0 µg/L.

Quantitative Aussagen über die (öko)toxikologische Relevanz einer Substanz lassen sich nur nach Kenntnis der vorliegenden Konzentrationen treffen. Die vorliegende Studie mittels NTS dient in erster Linie dem qualitativen Nachweis organischer Verbindungen. Um für identifizierte Verbindungen auch validierte Konzentrationswerte innerhalb eines definierten Fehlerbereichs zu erhalten, sind validierte Target Methoden zwingend notwendig. Durch eine retrospektive Quantifizierung der NTS-Ergebnisse lassen sich jedoch bereits erste, grobe Aussagen zum Konzentrationsbereich der Substanzen treffen.

Von den 152 im Grundwasser identifizierten Substanzen (Anhang A4.2) wurden für 82 Substanzen retrospektive Quantifizierungen vorgenommen. Für 20 Substanzen lagen die Konzentrationen über 1,0 µg/L (Abbildung 25). Darunter befinden sich auch Substanzen, die auf einen hauptsächlichlichen Eintrag durch den Ablauf der ZABA zurückgeführt wurden, z. B. Caprolactam und Chlormethiazol, aber auch die hauptsächlich über kommunale Kläranlagen eingetragene Arzneistoffe Diclofenac, Valsartansäure oder Sitagliptin.

5 Einordnung der Ergebnisse und Empfehlungen aus Sicht des Gewässerschutzes

Grundsätzlich sollte aus Sicht eines vorsorgenden Gewässerschutzes und einer nachhaltigen Sicherstellung der Wasserversorgung der Eintrag von Spurenstoffen so gering wie möglich gehalten werden. Insbesondere die hydrochemische Beschaffenheit der Fließgewässerabschnitte mit Stoffeinträgen in das Grundwasser, die in einem Trinkwassereinzugsgebiet liegen, sollten im Hinblick auf eine humantoxikologische Relevanz bewertet werden. Ein fortlaufendes Monitoring der Spurenstoffbelastung im Oberflächen- und Grundwasser in diesen Bereichen einschließlich relevanter Abwassereinleitungen liefert die Datengrundlage für eine Relevanzbewertung sowie der ggf. erforderlichen Festlegung und Ausgestaltung von Maßnahmen.

Das Vorkommen von anthropogenen Spurenstoffen in einem Fließgewässer kann unter Umständen bereits in geringsten Konzentrationen eine nachteilige Wirkung auf aquatische Lebewesen entfalten, während diese im Hinblick auf das Grundwasser sowie auf Trinkwasser und ihre Auswirkungen auf den Menschen anders bewertet werden müssen. Zur Bewertung der Trinkwasserrelevanz von bisher nicht oder nur teilweise bewerteten Stoffen in Trinkwässern mit einer Konzentration oberhalb von 0,1 µg/l hat das UBA das Konzept der „Gesundheitlichen Orientierungswerte“ (GOW) (H. H. Dietrich 2014, UBA 2003) entwickelt. Im GOW-Konzept des UBA wird aus trinkwasserhygienischer Sicht sowie aus Vorsorgegründen für nicht genotoxische Verbindungen ein allgemeiner Zielwert von 0,1 µg/l im Trinkwasser empfohlen.

Vor diesem Hintergrund stellen die in diesem Projekt erzielten Erkenntnisse eine wichtige Grundlage für die Relevanzbewertung der gefundenen Spurenstoffe für den Gewässerschutz und für Folgearbeiten dar. Nach Identifizierung bislang unbekannter Substanzen sollte eine Relevanzbewertung für ökotoxikologische Wirkungen in Fließgewässern, für ökotoxikologische und humantoxikologische Wirkungen im Grundwasser sowie für humantoxikologische Wirkungen im Rohwasser von Wassergewinnungsanlagen durchgeführt werden, um das Erfordernis geeigneter Maßnahmen abschätzen zu können. Hierbei ist möglichst auch die Befundverteilung und (modellgestützte) Erwartung resultierender Befunde im Rohwasser eines Wasserwerks zu bewerten.

Eine generelle Verringerung der Einträge von Spurenstoffen in das Landgrabensystem ist auch aufgrund der dokumentierten Verbindung zum Grundwasser angezeigt. Hier ist zu erwarten, dass die bereits gebauten bzw. vorgesehenen 4. Reinigungsstufen an allen einleitenden kommunalen Kläranlagen sowie an der ZABA Merck eine deutliche Verbesserung bewirken werden.

Es wird daher empfohlen, die im Rahmen des Dialogforums „Spurenstoffe im Hessischen Ried“ erarbeiteten, zahlreichen Maßnahmen (v. a. an den Eintragsquellen) möglichst zeitnah umzusetzen, um eine weitere Reduzierung der Spurenstoffbelastung zu erreichen. Weitere Informationen hierzu sind unter www.spurenstoff-dialog-hessen.de zu finden.

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen dieses Berichts werden folgende weitere Untersuchungen und Studien empfohlen:

- (1) Es wird empfohlen,
 - a) eine ökotoxikologische Bewertung für eine Gefährdungsbeurteilung durch das Umweltbundesamt anschließen zu lassen, z. B. an Hand von verfügbaren und behördlich geprüften PNECs (Predicted no effect concentration) und
 - b) eine toxikologische Einstufung anhand von vorliegenden Geringfügigkeitsschwellenwerten sowie

Schwellenwerten der Grundwasserverordnung sowie anhand von Grenzwerten der Trinkwasserverordnung, Trinkwasserleit- und Höchstwerten und GOW-Werten für alle aufgeklärten Substanzen vorzunehmen, die im Grundwasser nachweisbar sind. Für Stoffe, für die bisher noch keine entsprechenden Werte vorliegen, sollten diese durch das Umweltbundesamt abgeleitet werden.

- (2) Es wird empfohlen, den Wasserversorgern im Untersuchungsgebiet die im Grundwasser identifizierten Substanzen im Hinblick auf eine Trinkwasserrelevanz für weitergehende Untersuchungen zu nennen.
- (3) Der Betreiberin der ZABA Merck wird empfohlen, dass das Ergebnis der Behandlung des Abwassers nach einer entsprechenden Einfahrphase der 4. Reinigungsstufe anhand der in dieser Studie identifizierten als auch quantifizierten Verbindungen im Rahmen des bereits existierenden Monitoringprogramm gemäß Nebenbestimmung 4.1 des Erlaubnisbescheids vom 19.12.2019 überprüft wird, um ggf. darüber hinaus eine Erfordernisabschätzung und Priorisierung für weitere Maßnahmen zur gezielten Verminderung von Spurenstoffeinträgen aus spezifischen, industriellen Prozessen zu ergreifen.
- (4) Den Betreibern kommunaler Kläranlagen wird empfohlen, dass zur Untersuchung industrieller Indirekteinleiter weitere NTS-Untersuchungen durchgeführt werden, um insbesondere über einen deutlich längeren Beprobungszeitraum (6 - 12 Monate) auch diese potenziellen Eintragsquellen besser charakterisieren und identifizieren zu können.
- (5) Es wird empfohlen, die Rolle des Schlimmergrabens mit Blick auf spezifische Stoffeinträge, insbesondere durch die Sickerwasserreinigungsanlage der Betreiberin AWS GmbH Büttelborn (Deponie Büttelborn), in das Landgrabensystem sowie das Grundwasser näher zu untersuchen.
- (6) Es wird empfohlen, alle Substanzen, die im Rahmen dieser Studie in den untersuchten Wässern identifiziert und nachgewiesen wurden, in ein Spurenstoffmonitoringprogramm im Rahmen der Spurenstoffstrategie für das Hessische Ried zur validierten Konzentrationsbestimmung über Target Methoden aufzunehmen.
- (7) Es wird empfohlen, eine weitere Identifizierung bislang unbekannter abwasserbürtiger Features zu veranlassen, wenn diese im Oberflächengewässer und/oder im Grundwasser in erhöhten Intensitäten nachweisbar sind.

Danksagung

Die Studie wurde im Rahmen einer Kooperationsvereinbarung zwischen dem Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) und der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) durchgeführt.

Wir danken dem Hessischen Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, Weinbau, Forsten, Jagd und Heimat für die finanzielle Förderung der Studie.

Die Verfassenen des Berichts bedanken sich bei der Firma Merck KGaA, namentlich Arne Leibfritz, Dr. Dorothee Ortner und Daniel Bockting, und der Hessenwasser GmbH & Co. KG, namentlich Arnd Allendorf, Angelika Fink, Sven Götz und Dr. Oliver Huschens. Dies gilt für die Begleitung des Projekts und für die Unterstützung bei den Probenahmen. Ohne ihre Mitarbeit hätte das Vorhaben nicht umgesetzt werden können.

Auch bei der Entega AG bedanken wir uns für die Unterstützung der Studie durch die Probenahmen am Zentralklärwerk Darmstadt.

Des Weiteren gilt unser Dank allen Kolleginnen und Kollegen des HLNUG und der BfG, die an den Probenahmen, der Versandlogistik, der Probenvorbereitung und -analyse u. a. beteiligt waren. Insbesondere gilt dies für Dr. Christina Klein, Harald Rückert, Dr. Georg Berthold und Kim Hußmann vom HLNUG und Björn Ehlig von der BfG.

Glossar und Abkürzungsverzeichnis

Begriff/Abkürzung	Erklärung
Addukt	Bei der Massenspektrometrie in der Ionisationsquelle entstehende Verbindung aus der Interaktion zwischen geladenem Ion und einem weiteren Molekül (z.B. aus dem Eluenten)
Annotierung	Ableich gemessener Daten mit der Spektrendatenbank
ESI	Electrospray Ionisation
Feature	Unbekannte organische Verbindung, charakterisiert durch Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z), Retentionszeit und Intensität. Synonym: organische Verbindung
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
Infiltration	Versickerung von Wasser in den Boden
In-silico Fragmentierung	Anhand von Reaktionsregeln vorhergesagtes Fragmentierungsschema einer chemischen Verbindung
Isotopenmuster	Charakteristisches Linienmuster in der Massenspektrometrie, das die Häufigkeit der Isotope eines Moleküls aufzeigt
Isotopologe	Moleküle, die sich nur in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, z.B. CH ₄ , CH ₃ D, CH ₂ D ₂
Massendefekt	Differenz von exakter Masse zur Nominalmasse
Metabolit	Zwischenprodukt in Stoffwechsel-Vorgängen; gemeint sind hier vor allem Human-Metabolite
PNEC	Predicted no effect concentration. Vorausgesagte Konzentration eines Stoffes, bis zu der sich keine negativen Effekte zeigen.
Quellfragment	In der Ionisationsquelle erzeugtes Fragment einer chemischen Verbindung, z.B. durch die bereits in der Quelle erfolgte Abspaltung der Carboxylgruppe bei Carbonsäure
REACH	Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 zur R egistration, E valuation, A uthorisation and R estriction of C hemicals
Substanz	Identifiziertes Feature (durch Annotierung oder manuelle Datenauswertung). Synonym: Stoff
Transformationsprodukt, TPs	Durch biotische und abiotische Reaktionen in der Umwelt gebildete Umwandlungsprodukte chemischer Verbindungen
ZABA	Zentrale Abwasserbehandlungsanlage
ZKW	Zentralkläwerk Darmstadt

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Typische Szenarien wie Spurenstoffe durch den Menschen in die Umwelt bzw. Gewässer gelangen können (Graphik: G. Renner, L. Hohrenk-Danzouma, unter Verwendung von macrovector/Freepik.com)	6
Abbildung 2. Hydrogeologische Gliederung und lithologische Gliederung für den nördlichen Oberrheingraben.....	11
Abbildung 3. Einfluss eines Entnahmebrunnens auf die Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser (© DWA-Themen T2/2013 Wechselwirkungen zwischen Grund- und Oberflächenwasser, September 2013).....	12
Abbildung 4. Austauschbeziehungen zwischen Oberflächenwasser- und Grundwasserabschnitten (Allendorf, et al. 2017)	15
Abbildung 5. Überblick über Matrices, Anzahl Messstellen, Art der Probenahme und Anzahl an Proben je Matrix	16
Abbildung 6. Lage der Messstellen. Orange: Grundwassermessstellen, Lila: Oberflächengewässer. Eine Karte mit Darstellung der Kurznamen der Grundwassermessstellen ist in Anhang A1 gegeben.....	18
Abbildung 7. Überblick der bearbeiteten Themen, dazu betrachtete Matrices, Ziele der Auswertung und Kapiteln zum Vorgehen und den Ergebnissen	21
Abbildung 8. Workflow Allgemeine Prozessierung	21
Abbildung 9. Kategorien zur chemischen Charakterisierung der beprobten Grundwassermessstellen	24
Abbildung 10. Anteile an im Grundwasser detektierten Features (positive Ionisierung, für das Ergebnis für die negative Ionisierung siehe Anhang A5.1), die aus spezifischen, ubiquitären oder unbekanntem Quellen stammen (a) sowie Differenzierung der spezifisch (b) und ubiquitär, aber hauptsächlich über eine Quelle eingetragenen Features (c) je betrachteter Quelle. Die Zahlen in b) und c) geben die Anzahl der Features an. Zu beachten sind hier die unterschiedlichen Beprobungsintensitäten (Abbildung 5)	38
Abbildung 11. Beispiel-Zeitreihen für kurzzeitige (Antipyrin) und wiederkehrende (Bisoprolol) Einträge durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck.....	39
Abbildung 12. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) im ZABA-Ablauf und Anzahl der ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).	40
Abbildung 13. Anteile an Features aus diskontinuierlichen (Int. Spread > 5) und kontinuierlichen (Int. Spread < 5) Einleitungen über den ZABA-Ablauf (pos. ESI. Diagramm für neg. ESI befindet sich in Anhang A6.2). a) Summe der Features, die als ubiquitär mit Haupteintrag ZABA und als spezifisch kategorisiert wurden, b) Features, die als spezifisch eingetragenen kategorisiert wurden.....	42
Abbildung 14. MS ² -Spektren für Feature 266.0954_2.6_p (a), Thiamin (b) und Feature 249.1343_4.5_p (c)	44

Abbildung 15. Zeitreihen der vier vermutlich mit Thiamin (Vitamin B1) in Verbindung stehenden Features. Feature 563.2202_4.5_p = Thiamindisulfid (bestätigt), 162.0138_8.2_p = Chlormethiazol (bestätigt), 266.0954_2.6_p = Oxythiamin (vorläufig), 249.1343_4.5_p = unbekannt.....	45
Abbildung 16. Neu identifizierte Substanzen, die spezifisch oder hauptsächlich über den ZABA-Ablauf der Firma Merck in das Grundwasser eingetragen werden	46
Abbildung 17. Übereinandergelegte Zeitreihen a) aller korrelierenden Zeitreihen für Phenazon mit maximaler Intensität > 100 (n = 13), b) von Saccharin und Feature 426.9681_11.7_n, c) identifizierte Substanzen.....	47
Abbildung 18. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) im Ablauf des ZKW Darmstadt und Anzahl der über Fließgewässer ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).....	57
Abbildung 19. Anteile an Features aus diskontinuierlichen (Int. spread > 3) und kontinuierlichen (Int. Spread < 3) Einleitungen über den Ablauf des ZKW Darmstadt. a) Summe der Features, die als ubiquitär mit Haupteintrag ZKW und als spezifisch kategorisiert wurden, b) Features, die als spezifisch eingetragen kategorisiert wurden.....	61
Abbildung 20. Intensitätsverläufe von Feature 209.0682_5.1_n, Koffein, Carbamazepin und Fluorescein. .	62
Abbildung 21. Über die Zeitreihen priorisierte organische Verbindungen, die über den Ablauf des ZKW Darmstadt in das Grundwasser eingetragen werden. Eine Recherche in online- Spektrbibliotheken ergab bisher keine Identifizierung.	62
Abbildung 22. Anzahl annotierter Substanzen und NT-Features (pos. ESI) an mindestens einer Messstelle im Schlimmergraben und Anzahl der ins Grundwasser eingetragenen Substanzen/Features (Ergebnis NTS zu neg. ESI in Anhang A5.1).....	63
Abbildung 23. Anzahl an Features der Kategorien "Verminderung", "Stabil" und "Neu" je Probenahmedatum	64
Abbildung 24. Über die retrospektive Quantifizierung bestimmte Maximalkonzentrationen für die jeweiligen Matrizes für Substanzen, die spezifisch oder hauptsächlich über den ZABA- Ablauf vom Fließgewässer in das Grundwasser eingetragen werden. Zum Vergleich mit typischen Konzentrationen aus kommunalen Abwässern sind Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Diclofenac und Sitagliptin mit aufgeführt.....	66
Abbildung 25. Anzahl an Substanzen je Konzentrationsbereich im Grundwasser und Substanzen mit höchsten Konzentrationen	67
Abbildung 26. Anzahl der spezifisch oder hauptsächlich über eine Quelle in das Grundwasser eingetragenen unbekannt chemischen Verbindungen	70

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Material zur Probenahme.....	16
Tabelle 2. Überblick über die Grundwassermessstellen und deren Beprobung.....	17
Tabelle 3. Überblick über die Oberflächengewässer und deren Beprobung	19
Tabelle 4 Einstellungen der MS für das NTS.....	20
Tabelle 5 Interne Standards	20
Tabelle 6. Parameter für die Prozessierung der Daten	23
Tabelle 7. Charakterisierung anhand des z-Scores.....	25
Tabelle 8. Differenzierung der Eintragungen	25
Tabelle 9. Kategorisierung der Features anhand des Intensitätsunterschieds (engl. Fold change, fc) nach Bader, et al. 2017	28
Tabelle 10. Charakterisierung des Grundwassers aus unterschiedlichen Grundwassermessstellen im Vergleich zueinander anhand der z-Scores. Angabe für die Probenahme im September 2021. Wert = 0 entspricht dem Mittelwert der jeweiligen Kategorie, Anzahl an „+“ und „-“ gibt die Anzahl Standardabweichungen, die der Kategorienwert vom Mittelwert abweicht. Die Bestimmung für Kategorie 3 – 5 erfolgte sowohl für Messungen in positiver als auch in negativer Ionisation. Angegeben ist hier die maximale Anzahl an Standardabweichungen über beide Modi. Eine Gesamt-Tabelle für alle Probenahmen und mit Einteilung in die Ionisationsmodi ist in Anhang A4.1 gegeben.....	33
Tabelle 11. Anzahl an quantifizierten Substanzen, Substanzen mit Konzentrationen > 1 µg/L je Grundwassermessstelle (Sept. 2021) und die fünf Substanzen mit höchsten Konzentrationen.....	34
Tabelle 12. Spezifisch über den ZABA-Ablauf vom Fließgewässer ins Grundwasser eingetragene Substanzen.....	40
Tabelle 13. Annotierte Substanzen der Phenazon-Gruppe	46
Tabelle 14. Überblick über die für Korrelationsanalysen verwendeten Substanzen und die erhaltenen Ergebnisse. Anzahl korrelierender Features / überprüft: Sortierung nach absteigender maximaler Intensität und manuelle Prüfung auf Vorhandensein im Grundwasser	48
Tabelle 15 Übersicht über die manuell identifizierten, bisher nicht in der Spektrenbibliothek enthaltenen, grundwassergängigen Substanzen im Ablauf ZABA der Firma Merck. Status: verifiziert = Abgleich mit Messung eines Referenzstandards, Vorschlag = bisher kein Abgleich mit Referenzstandard	55
Tabelle 16. Spezifisch oder hauptsächlich über den Ablauf des ZKW Darmstadt ins Grundwasser eingetragene Substanzen.....	58

Literaturverzeichnis

- Allendorf, Arnd, Marion Kapp, Markus Kämpf, und Anja Weygand. 2017. *Grundwassergefährdungen durch Stoffeinträge aus abwasserbeeinflussten Oberflächengewässer in Trinkwassereinzugsgebieten im Hessischen Ried - Abgrenzung kritischer Gewässerabschnitte*. Groß-Gerau: Hessenwasser GmbH & Co. KG.
- Anliker, Sabine, Martin Loos, Rahel Comte, Matthias Ruff, Kathrin Fenner, und Heinz Singer. 2020. „Assessing Emissions from Pharmaceutical Manufacturing Based on Temporal High-Resolution Mass Spectrometry Data.“ *Environmental Science & Technology* 54: 4110-4120.
- AWS. 2023. *Umwelterklärung*. Büttelborn: Abfall-Wirtschafts-Service GmbH. <https://aws-service.com/app/uploads/2023/05/Umwelterkl%C3%A4rung-2023.pdf>.
- Bader, Tobias, Wolfgang Schulz, Klaus Kümmerer, und Rudi Winzenbacher. 2017. „LC-HRMS Data Processing Strategy for Reliable Sample Comparison Exemplified by the Assessment of Water Treatment Processes.“ *Analytical Chemistry* 89: 13219-13226. doi:10.1021/acs.analchem.7b03037.
- Berthold, Georg, Johann-Gerhard Fritsche, Axel Thomas, Frank Herrmann, Ralf Kunkel, und Frank Wendland. 2011. „Konzeptionelles hydrogeologisches Modell zur zeitlichen Bewertungen von Maßnahmenprogrammen für die EU-WRRL in Hessen ("Verweilzeitenmodell Hessen").“ *Jahresbericht*.
- Berthold, J., I. Schlösser-Kluger, und P. Seel. 2016. *Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried*. Projektbericht, Wiesbaden: Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG).
- Dietrich, Christian, Arne Wick, und Thomas T. Ternes. 2021. „Open-source feature detection for non-target LC-MS analytics.“ *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 36: e9206. doi:<https://doi.org/10.1002/rcm.9206>.
- Dietrich, Hermann H. 2014. „Health related guide values for drinking-water since 1993 as guidance to assess presence of new ana-lytes in drinking-water.“ *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 217: 117-132. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.05.001>.
- Hermes, Nina, Kevin S. Jewell, Arne Wick, und Thomas A. Ternes. 2018. „Quantification of more than 150 micropollutants including transformation products in aqueous samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using scheduled multiple reaction monitoring.“ *Journal of Chromatography A* 1531: 64-73.
- HMUKLV. 2018. *Spurenstoffstrategie Hessisches Ried*. Bericht, Wiesbaden: Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV).
- Hollender, Juliane, Bert van Bavel, Valeria Dulio, Eivind Farmen, Klaus Furtmann, Jan Koschorreck, Uwe Kunkel, et al. 2019. „High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management.“ *Environmental Sciences Europe* 31-42. doi:<https://doi.org/10.1186/s12302-019-0225-x>.
- Jewell, Kevin S., Nina Hermes, Björn Ehlig, Franziska Thron, Toni Köppe, Ute Thorenz, Michael P. Schlüsener, Christian Dietrich, Arne Wick, und Thomas A. Ternes. 2021. *Methodik zur Anwendung von Non-Target Screening (NTS) mittels LC-MS/MS in der Gewässerüberwachung*. Abschlussbericht, Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt.
- Kiefer, Karin, Letian Du, Heinz Singer, und Juliane Hollender. 2021. „Identification of LC-HRMS non-target signals in groundwater after source related prioritization.“ *Water Research* 196: 116994. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116994>.
- Kind, Tobias, und Oliver Fiehn. 2007. „Seven Golden Rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry.“ *BMC Bioinformatics* 8.

- Köppe, Toni, Kevin S. Jewell, Christian Dietrich, Arne Wick, und Thomas A. Ternes. 2020. „Application of a non-target workflow for the identification of specific contaminants using the example of the Nidda river basin.“ *Water Research* 178: 115703. doi:10.1016/j.watres.2020.115703.
- Kruve, Anneli, Karin Kiefer, und Juliane Hollender. 2021. „Benchmarking of the quantification approaches for the non-targeted screening of micropollutants and their transformation products in groundwater.“ *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413: 1549-1559.
- Loos, Martin. 2019. *enviMass version 3.5 LC-HRMS trend detection workflow - R package*. doi:https://doi.org/10.5281/zenodo.1213098.
- Meringer, Markus, Stefan Reinker, Juan Zhang, und Alban Muller. 2011. „MS/MS Data Improves Automated Determination of Molecular Formulas by Mass Spectrometry.“ *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 65: 259-290.
- Minkus, Susanne, Stefan Bieber, und Thomas Letzel. 2022. „Spotlight on mass spectrometric non-target screening analysis: Advanced data processing methods recently communicated for extracting, prioritizing and quantifying features.“ *Analytical Science Advances* 3: 103-112. doi:doi.org/10.1002/ansa.202200001.
- Müller, Alexander, Wolfgang Schulz, Wolfgang K. L. Ruck, und Walter H. Weber. 2011. „A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis.“ *Chemosphere* 85: 1211-1219. doi:doi:10.1016/j.chemosphere.2011.07.009.
- Nürnberg, Gudrun, Manoj Schulz, Uwe Kunkel, und Thomas A. Ternes. 2015. „Development and validation of a generic non-target method based on liquid chromatography – high resolution mass spectrometry analysis for the evaluation of different wastewater treatment options.“ *Journal of Chromatography A* 1426: 77-90. doi:https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.014.
- Piroth, Klaus, Bettina Starke, und Christina Haberer. 2020. *Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodellierung für ein Teilgebiet des Hessischen Rieds*. Wiesbaden: Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV).
- Purschke, Kirsten, Maryam Vosough, Juri Leonhardt, Markus Weber, und Torsten C. Schmidt. 2020. „Evaluation of Nontarget Long-Term LC–HRMS Time Series Data Using Multivariate Statistical Approaches.“ *Analytical Chemistry* 92: 12273-12281.
- Ruttgies, Christoph, Emma L. Schymanski, Sebastian Wolf, Juliane Hollender, und Steffen Neumann. 2016. „MetFrag relaunched: incorporating strategies beyond in silico fragmentation.“ *Journal of Cheminformatics* 8. doi:DOI 10.1186/s13321-016-0115-9.
- Schmid, Robin, Steffen Heuckeroth, Ansgar Korf, Aleksandr Smirnov, Owen Myers, Thomas S. Dyrlund, Roman Bushuiev, et al. 2023. „Integrative analysis of multimodal mass spectrometry data in MZmine 3.“ *Nature Biotechnology* 41: 447-449. doi:https://doi.org/10.1038/s41587-023-01690-2.
- Simonnet-Laprade, Caroline, Stephane Bayen, Bruno Le Bizec, und Gaud Dervilly. 2021. „Data analysis strategies for the characterization of chemical contaminant mixtures. Fish as a case study.“ *Environmental International* 155: 106610. doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106610.
- UBA. 2003. „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht.“ *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 46: 249-251. doi:DOI 10.1007/s00103-002-0576-7.

Bundesanstalt für Gewässerkunde

Am Mainzer Tor
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz

Telefon: +49 261 1306-0
Telefax: +49 261 1306-5302
E-Mail: posteingang@bafg.de

www.bafg.de

Studie zur chemischen Charakterisierung und Quantifizierung bisher nicht bekannter Stoffe in Wässern des Landgrabensystems (Hessisches Ried)

Anhang

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
A1 Lage der Messstellen.....	3
A2 Meta-Daten der Grundwasser-Messstellen.....	4
A3 Qualitätssicherung der NT Analyse.....	5
A4 Charakterisierung der Grundwasser-Messstellen.....	6
A5 Ermittlung der Eintragsquellen grundwassergängiger Features.....	9
A6 Erfassung und Identifizierung direkt eingetragener industrieller chemischer Verbindungen	11
A7 Erfassung durch weitere Quellen eingetragener chemischer Verbindungen	16
A8 Quantifizierung ausgewählter Substanzen.....	17

A2 Meta-Daten der Grundwasser- Messstellen

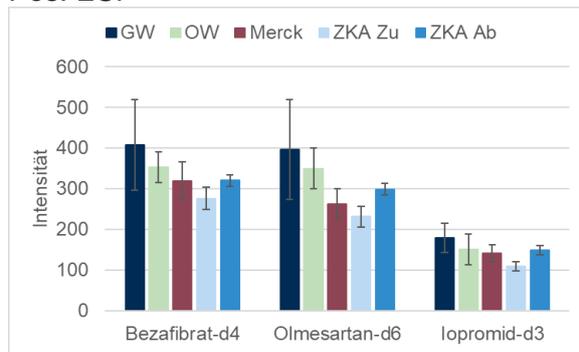
----- s. entsprechende Excel-Datei -----

A3 Qualitätssicherung der NT Analyse

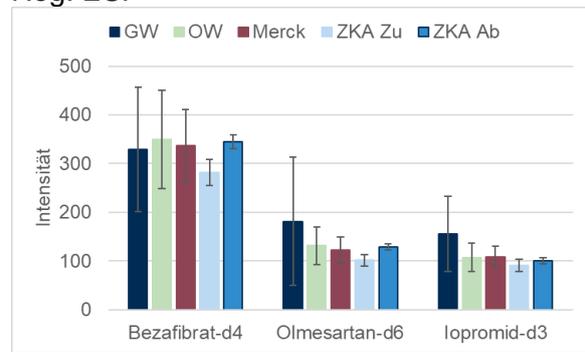
A3.1 Mittlere Intensität der internen Standards in den einzelnen Matrices

GW = Grundwasser, OW = Oberflächengewässer, Merck = Ablauf der ZABA Merck, ZKA_Zu = Zulauf der ZKA Darmstadt, ZKA_Ab = Ablauf der ZKA Darmstadt

Pos. ESI



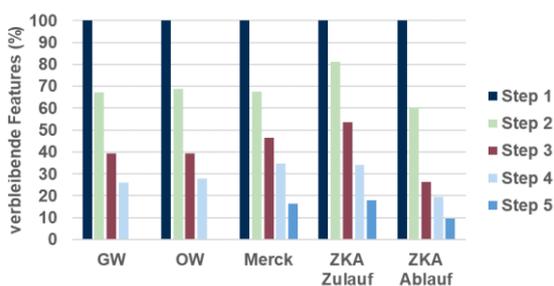
Neg. ESI



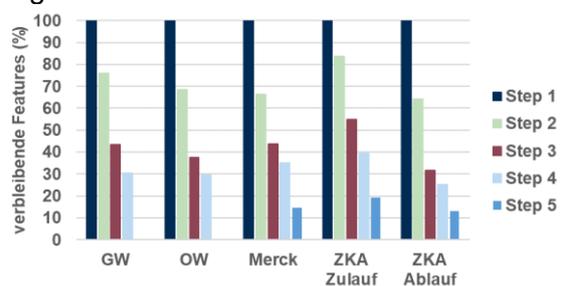
A3.2 Reduktion der Anzahl Features je Schritt der allgemeinen Prozessierung

Step	Detail	Matrices
1	Peakpicking + Componentization + Alignment	Alle
2	Blankabzug	Alle
3	Löschen der Feature, die in weniger als 2 Proben detektiert wurden	Alle
4	Löschen der Features, die nicht die höchste Intensität in der Komponente haben (= Löschung von Isotopologen und Addukten)	Alle
5	Löschen der Features, die an weniger als 3 (ZKA) bzw. 4 (Merck) aufeinanderfolgenden Tagen detektiert wurden	Merck, ZKA Zu- und Ablauf

Pos. ESI



Neg. ESI



A4 Charakterisierung der Grundwasser-Messstellen

A4.1 Charakterisierung über alle Jahre

Kat.		GW11735	GW11738	GW11749	GW12511	GW12513	GW12759	GW12761	GW15149	GW15150	GW11743	GW11905
1	Gesamt	++/n.g./+	n.g./-/-	0/+++	+/+/+	0/n.g./-	-/-	-/-+	0/0/+	0/0/-	-/n.g./-	n.g./0/0
	Pharmaka	++/n.g./+	n.g./-/-	0/+++	0/+/+	0/n.g./-	-/-	-/-+	0/0/0	0/0/-	-/n.g./-	n.g./0/0
	PSM	0/n.g./+	n.g./-/-	+/+/+	+/-/+	+/n.g./-	+/0/-	-/-0	-/-0	0/0/-	0/n.g./0	n.g./+/+
	Industrie	++/n.g./+	n.g./-/-	-/+/+	+/+++	0/n.g./-	-/-	--/0	+/-+++	0/+/-	-/n.g./-	n.g./0/0
2	Gesamt	-/n.g./+	n.g./0/-	-/0/+	-/0/0	++/n.g./-	+/0/-	+/-0	0/0/-	-/++/-	0/n.g./-	n.g./-/+
	Pharmaka	0/n.g./++	n.g./+/-	0/+++	-/+/+	0/n.g./-	++/-/-	-/-+	-/-	-/0/-	+/n.g./-	n.g./-0
	PSM	0/n.g./+	n.g./0/-	0/0/0	0/++/0	+++/n.g./++	0/0/+	0/0/+	0/0/-	0/0/-	0/n.g./0	n.g./0/-
	Industrie	0/n.g./0	n.g./0/-	0/-/+	0/0/+	+/n.g./-	-/-	++/0/++	-/0	0/++/-	-/n.g./0	n.g./+/-
3	pos ESI	0/n.g./+	n.g./+/-	-/-+	+/+++	0/n.g./-	0/0/0	-/-++	+/0/0	--/0	0/n.g./-	n.g./-/-
	neg ESI	--/n.g./+	n.g./+/-	0/-+	0/+++	+/n.g./-	+/0/0	0/0/++	+/0/0	0/-	0/n.g./-	n.g./-0
4 a	pos ESI	0/n.g./+	n.g./+/-	-/-++	+/+++	0/n.g./-	0/-	+/-+	+/-	--/0	+/n.g./0	n.g./-0
	neg ESI	--/n.g./+	n.g./++/-	0/-++	+/+/+	+/n.g./-	0/-	+/-+	0/-	-/0	0/n.g./0	n.g./0/0
4 b	pos ESI	0/n.g./0	n.g./+0	--/0	+/+++0	0/n.g./-	0/-0	+0/+++	0/-0	--/0	+/n.g./0	n.g./0/0
	neg ESI	--/n.g./++	n.g./++/-	-/-++	+/+0	+/n.g./0	+/0/-	+/-+	0/0/0	-/-	+/n.g./-	n.g./-/-
5	pos ESI	0/n.g./+	n.g./+/-	-/-+	-/++0	-/n.g./-	+0/++	-/0	++/-0	+0/-	0/n.g./-	n.g./0/0

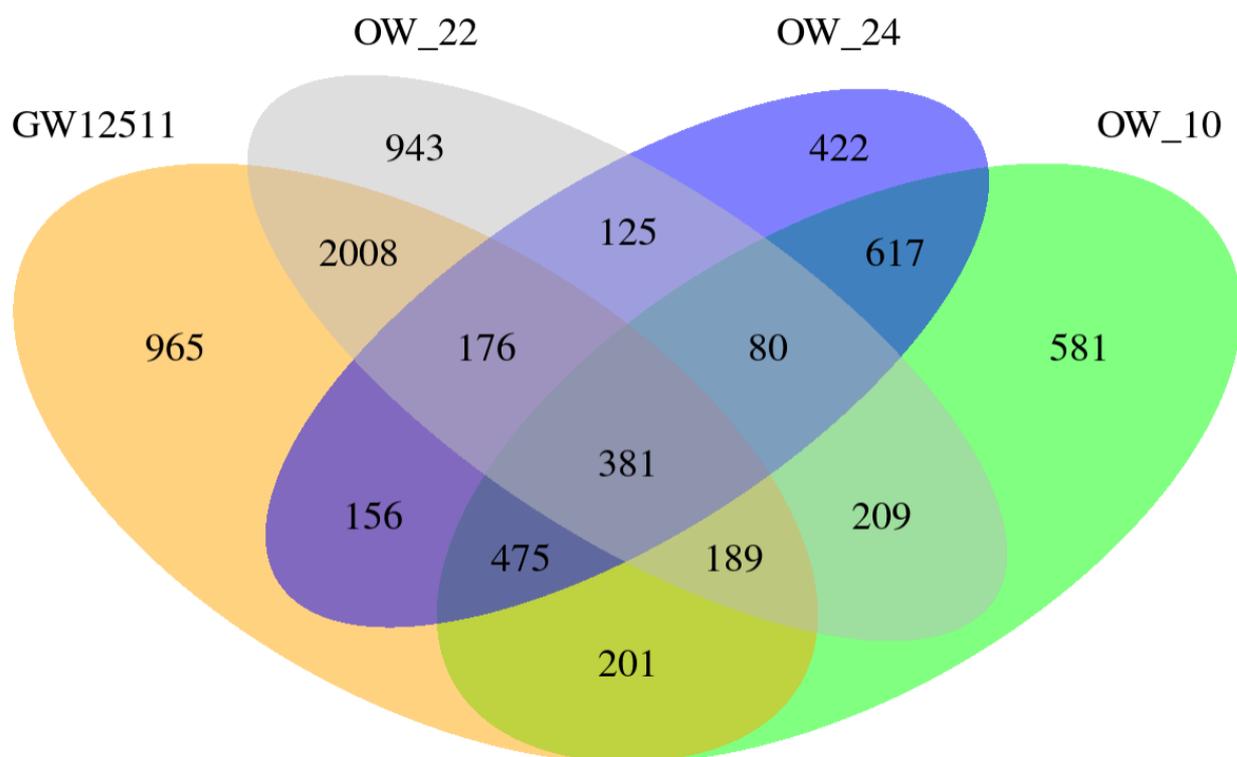
Kat.		GW11735	GW11738	GW11749	GW12511	GW12513	GW12759	GW12761	GW15149	GW15150	GW11743	GW11905
	neg ESI	-/n.g./0	n.g./++/0	+/0/+	-/+/-	+/n.g./-	+/+/>+++	-/-/-	0/-/-	+/0/-	-/n.g./0	n.g./-/0

n.g. = nicht gemessen

A4.2 Annotierte Substanzen in den GW-Messstellen

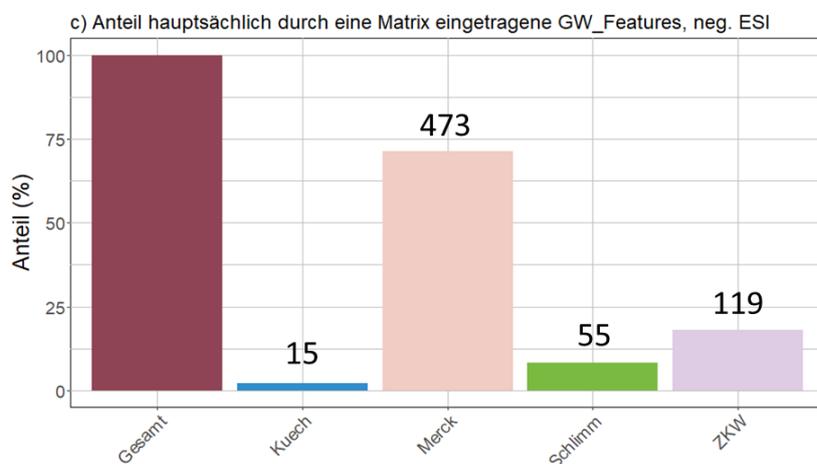
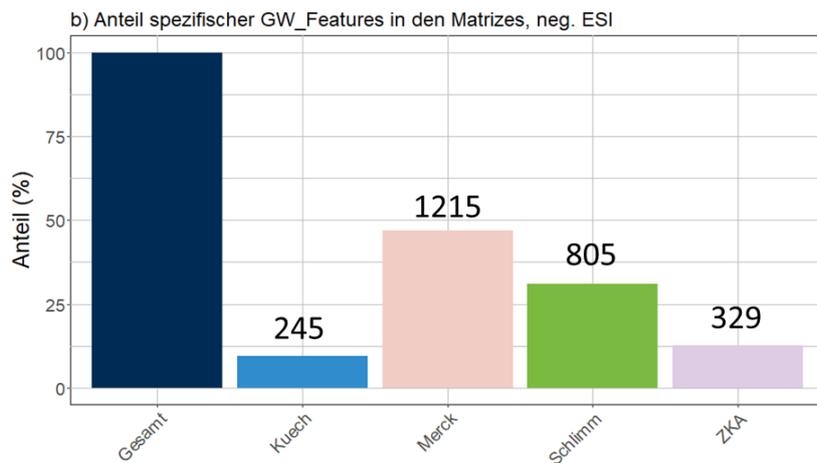
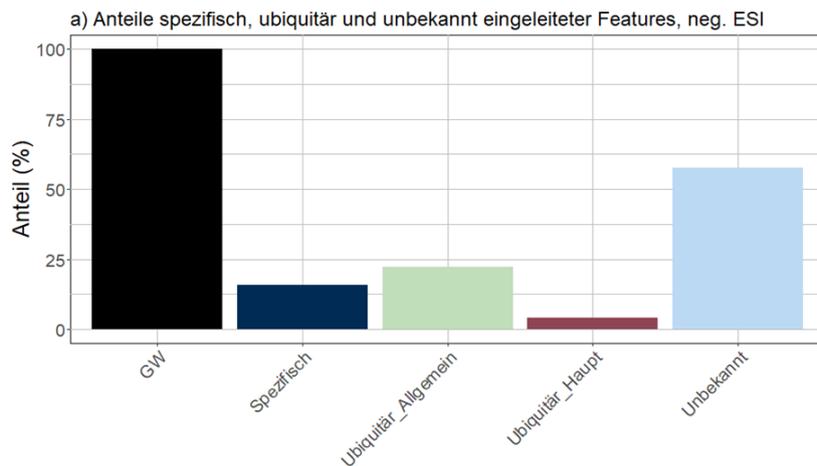
----- s. entsprechende Excel-Datei -----

A4.3 Vergleich GW12511, OW_10 (Scheid, südl), OW_24 (Scheid an Mst) und OW_22 (Land)



A5 Ermittlung der Eintragsquellen grundwassergängiger Features

A5.1 Anteile an in GW detektierten Features (negative Ionisierung), die aus spezifischen, ubiquitären oder unbekannten Quellen stammen sowie Differenzierung der spezifisch und ubiquitär, aber hauptsächlich über eine Quelle eingetragenen Features je betrachteter Quelle. Die Zahlen geben die Anzahl Features wieder



A5.2 Gesamt-Tabelle annotierte Substanzen der Schnittmenge

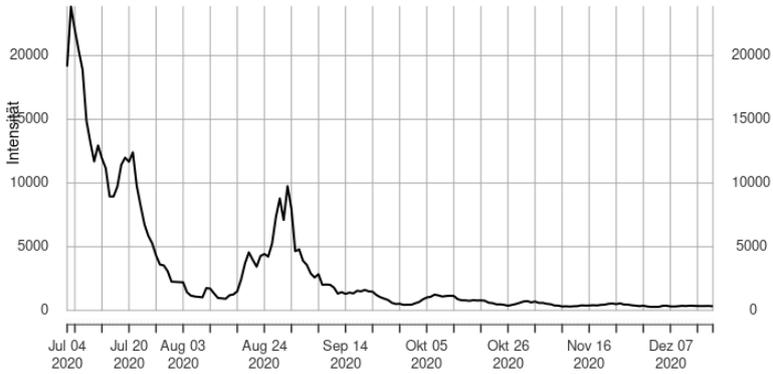
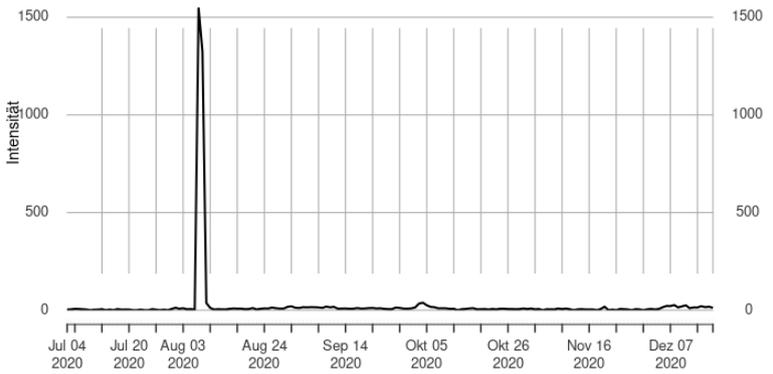
----- s. entsprechende Excel-Datei -----

A6 Erfassung und Identifizierung direkt eingetragener industrieller chemischer Verbindungen

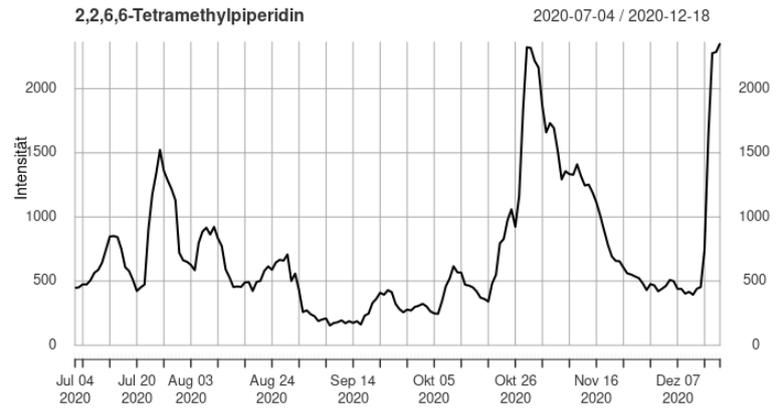
A6.1 Gesamt-Tabelle annotierte Substanzen

----- s. entsprechende Excel-Datei -----

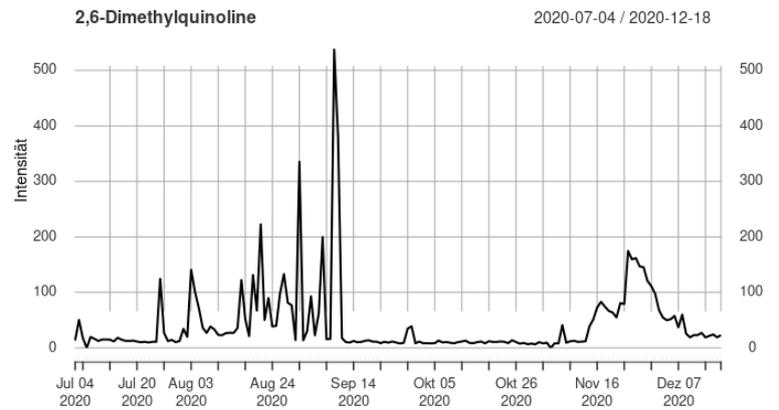
A6.2 Zeitreihen der annotierten Substanzen, die hauptsächlich durch den KA-Ablauf der Firma Merck in das GW eingetragen werden

Substanz / Verwendung / maximale Intensität	Zeitreihe im KA-Ablauf der Firma Merck
<p>(Methoxymethyl)triphenylphosphonium Industrie z.B. in der Wittig-Reaktion 23800</p>	<p>(Methoxymethyl)triphenylphosphonium 2020-07-04 / 2020-12-18</p> 
<p>1-Methyl-2-pyrrolidinone Vielfach z.B. als Lösungsmittel in Beschichtungen, Anwendungen in der Halbleiterindustrie, in Arzneimitteln 1500</p>	<p>1-Methyl-2-pyrrolidinone 2020-07-04 / 2020-12-18</p> 

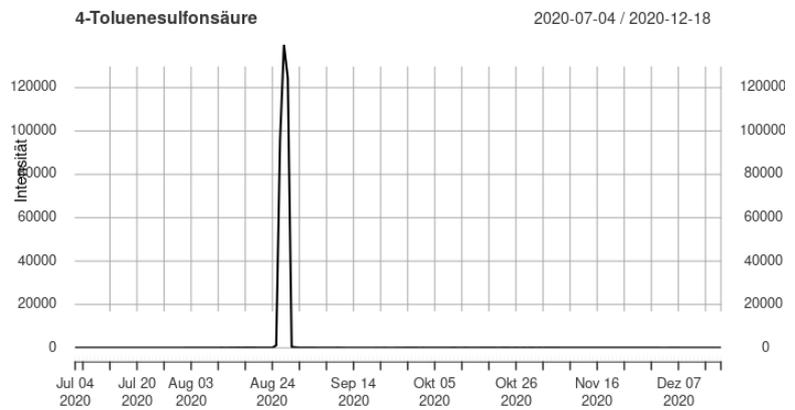
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine
UV-Stabilisator; Anwendung in chemischen
Synthesen
2300



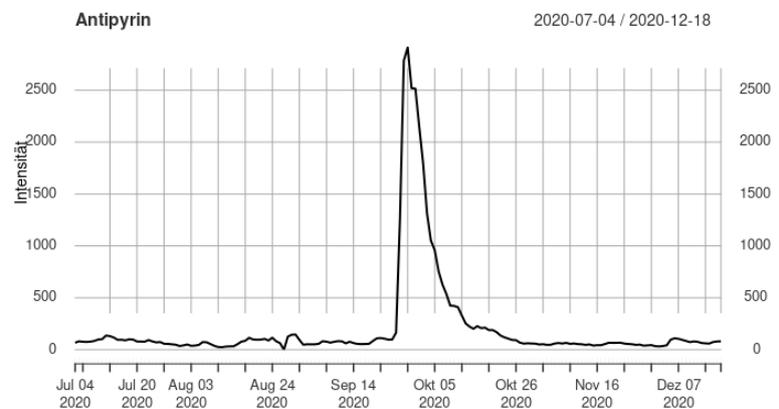
2,6-Dimethylquinoline
CYP1A2 inhibitor
500



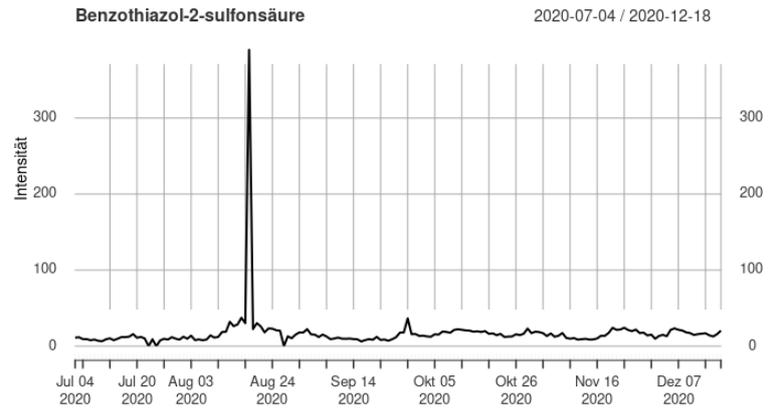
4-Toluenesulfonic acid
Industrie
z.B. Katalysator für Acetalisierungen oder
Veresterungen
140000



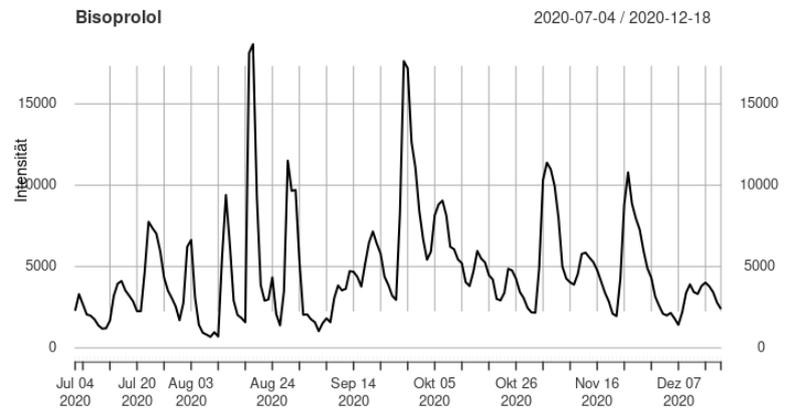
Antipyrine
Pharmazeutikum
Analgetikum/Antipyretikum
2900



Benzothiazole-2-sulfonic acid
Vulkanisationsbeschleuniger
2800



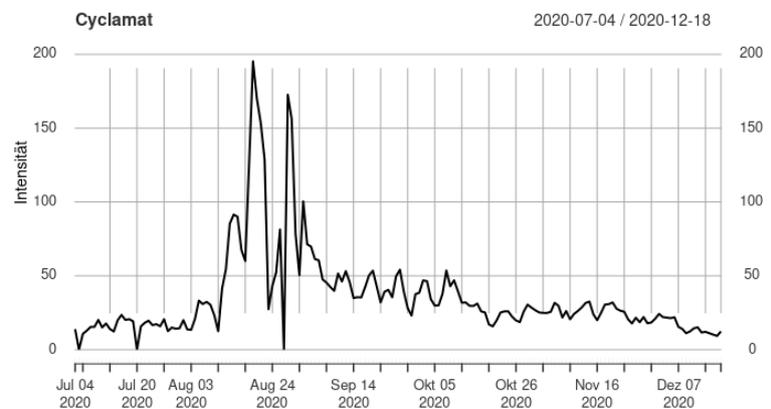
Bisoprolol
Pharmazeutikum
Betablocker
18000



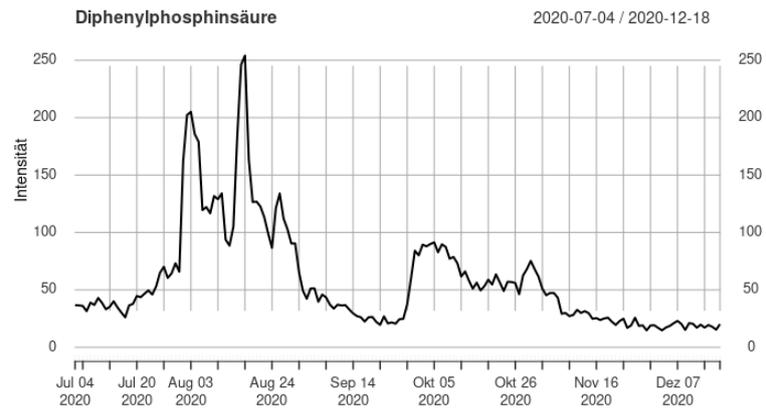
Chlorothiazide
Pharmazeutikum; Metabolit/TP von
Hydrochlorothiazid
70



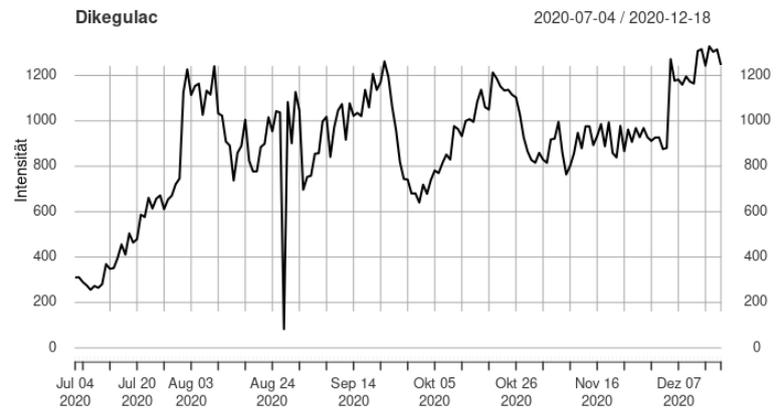
Cyclamat
Synthetischer Süßstoff
200



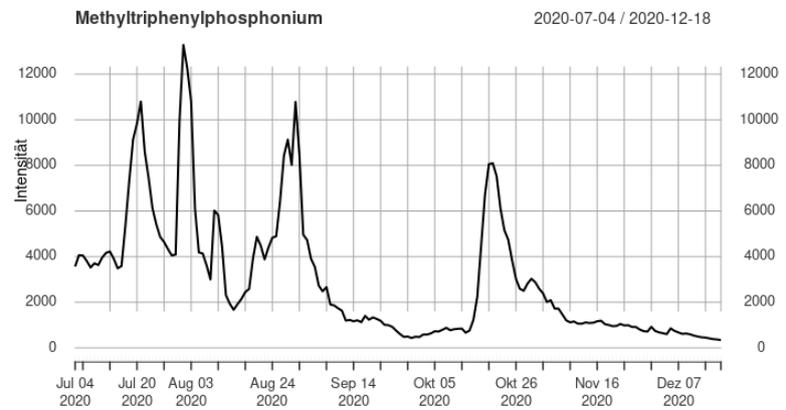
Diphenylphosphinsäure
Industrie
Ausgangsstoff für die Synthese von
phosphororganischen Verbindungen
250



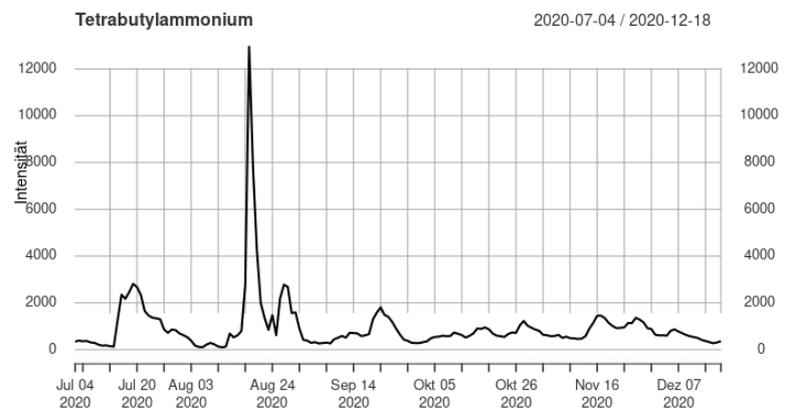
Dikegulac
Pflanzenschutzmittel
1300



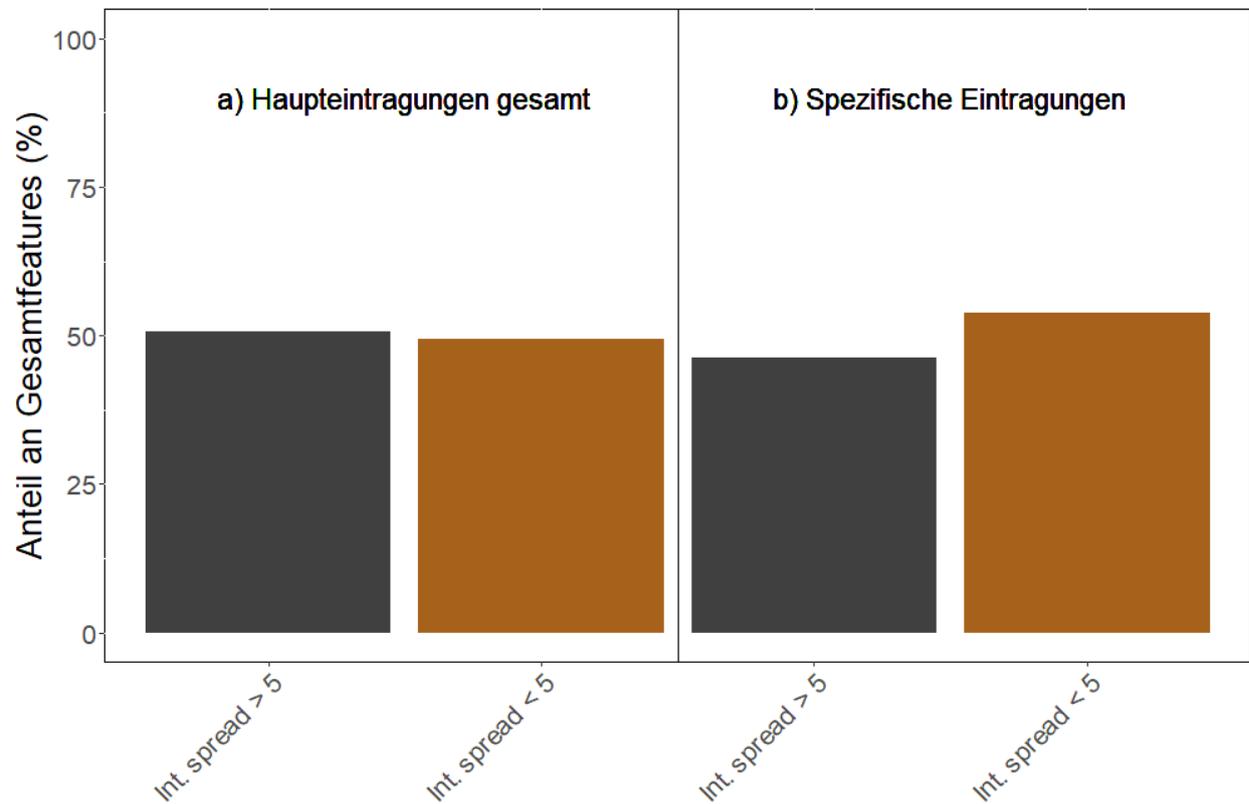
Methyltriphenylphosphonium
Industrie
z.B. Wittig Reaktion
13000



Tetrabutylammonium
Industrie
z.B. als Katalysator
13000



A6.2 Anteile an Features aus diskontinuierlichen (Int. spread > 5) und kontinuierlichen (Int. Spread < 5) Einleitungen über den KA-Ablauf der Firma Merck (neg. ESI). a) Summe der Features, die als ubiquitär mit Haupteintrag Merck und als spezifisch kategorisiert wurden, b) Features, die als spezifisch eingetragen kategorisiert wurden



A7 Erfassung durch weitere Quellen eingetragener chemischer Verbindungen

A7.1 Gesamt-Tabelle annotierte Substanzen

----- s. entsprechende Excel-Datei -----

A8 Quantifizierung ausgewählter Substanzen

A8.1 Gesamt-Tabelle retrospektiv quantifizierter Substanzen

----- s. entsprechende Excel-Datei -----