

# Projektphase I

Zeitgemäßer Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industrieclustern in kommunale Kläranlagen zum Schutz von Mensch und Umwelt



## Impressum

Medieninhaber und Herausgeber:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft,  
Stubenring 1, 1010 Wien

Autorinnen und Autoren: Liad Weisz, Anna Gutsohn, Sandra Peer, Vanessa Parravicini,  
Karl Svardal, Norbert Kreuzinger, Anna-Lena Grabher, Jacqueline Meng-Reiterer,  
Stefan Weiß, Dennis Worgull

Gesamtumsetzung: TU Wien, Umweltbundesamt

Fotonachweis: TU Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement



Wien, 2022. Stand: 16. September 2022

### Copyright und Haftung:

Auszugsweiser Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet, alle sonstigen Rechte sind ohne schriftliche Zustimmung des Medieninhabers unzulässig.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft und der Autorin / des Autors ausgeschlossen ist. Rechtausführungen stellen die unverbindliche Meinung der Autorin / des Autors dar und können der Rechtsprechung der unabhängigen Gerichte keinesfalls vorgreifen.



## Inhalt

<b>Impressum</b> .....	<b>2</b>
<b>Inhalt</b> .....	<b>4</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>7</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>9</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>11</b>
1.1 Projektziele .....	12
1.2 Projektstruktur.....	13
1.2.1 Projektstruktur und Ziele der Projektphase I: Screening-Phase.....	13
1.3 Zeitplan .....	14
<b>2 Literaturstudie und Praxisbeispiele</b> .....	<b>16</b>
2.1 Allgemeine Erläuterungen .....	18
2.2 Probenahme, -behandlung und -vorbereitung für Target und Non-Target Analytik....	22
2.3 Vorwort zu Target-Analytik und Non-Target Screening .....	24
2.4 Target Analytik.....	24
2.4.1 Target Analytik organischer Verbindungen .....	26
2.4.2 Target Analytik von anorganischen Ionen .....	28
2.4.3 Target Analytik von Schwermetallen.....	29
2.4.4 Bewertung der Target Analytik im Hinblick auf Industrieabwässer .....	30
2.5 Non-Target Screening .....	31
2.5.1 Generische Datenverarbeitung beim Non-Target Screening von Abwasserproben	36
2.5.2 Bewertung des Non-Target Screenings im Hinblick auf Industrieabwässer .....	36
2.6 Suspect Screening .....	38
2.7 3D-Fluoreszenzspektroskopie .....	42
2.8 Effektbasierte Tests: Bioassays.....	45
2.8.1 <i>In vitro</i> Bioassays.....	48
2.8.2 Einsatzmöglichkeit von <i>In vitro</i> Bioassays .....	51
2.8.3 Untersuchungen in Österreich.....	53
2.8.4 Bewertung der <i>in vitro</i> Bioassays/CALUX®-Tests im Hinblick auf	
Industrieabwässer .....	55
2.9 Effektbasierte Tests: Immunoassay .....	57
2.10 Effektbasierte Tests: Aktivitätsmessungen und Hemmtest mit Belebtschlamm..	58
2.10.1 Bewertung der Aktivitätsmessungen im Hinblick auf Industrieabwässer.....	63
2.11 Praxisbeispiele Maßnahmenebene 1: Prävention.....	65

2.11.1	Bespiel I – Genehmigungsprozess in den Niederlanden .....	65
2.11.2	Bespiel II – “Risk Assessment” Fa. Patheon .....	69
2.12	Praxisbeispiele Maßnahmenebene 2: Detektion .....	71
2.12.1	Bespiel I – Abwasserüberwachung eines Chemiewerks.....	71
2.12.2	Bespiel II – Non-Target Analytik - Überwachung im Fluss Rhein.....	74
2.12.3	Bespiel III – Substanz Analytik und effektbasierte Überwachung.....	75
<b>3</b>	<b>Beschreibung der teilnehmenden Unternehmen und Kläranlagen .....</b>	<b>78</b>
3.1	Industriepark und Kläranlage A .....	79
3.2	Industriepark und Kläranlage B .....	82
<b>4</b>	<b>Ergebnisse der Non-Target Analysen.....</b>	<b>83</b>
4.1	Beprobungsplan.....	83
4.2	Mess- und Auswertungsmethoden der Non-Target Analytik.....	86
4.3	Ergebnisse .....	90
4.3.1	TOP 20 Ergebnisse Industriepark A und Kläranlage A .....	90
4.3.2	Level 1+2 identifizierte Substanzen Industriepark A und Kläranlage A.....	105
4.3.3	Auswertung im Hinblick der Industrieleitungen - Industriepark A.....	106
4.3.4	TOP 20 Ergebnisse Industriepark B und Kläranlage B .....	121
4.3.5	Level 1+2 identifizierte Substanzen Industriepark B und Kläranlage B.....	135
4.3.6	Auswertung im Hinblick der Industrieleitungen - Industriepark B.....	136
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der 3D-Fluoreszenzspektroskopie .....</b>	<b>145</b>
5.1	Methodenbeschreibung und Probenahmeplan .....	145
5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	146
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>151</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>155</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>163</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>174</b>



# Kurzfassung

Die indirekte Einleitung komplexer Industrieabwässer, wie jene aus Industrieclustern mit häufig wechselnden Inhaltsstoffen, stellen bei der Bewilligung und Überwachung eine große Herausforderung für alle beteiligten Stellen (Industrie, Kläranlagen, Behörde) dar. Besonders problematisch ist es, wenn Stoffe im Abwasser vorliegen, die mit den Einzel- und Summenparametern der Abwasseremissionsverordnungen nicht oder in nicht ausreichender Weise erfasst werden. Um die Auswirkungen auf Kläranlagen und Vorfluter im Einzelfall beurteilen zu können, werden neue Methoden für die Abwasserbeurteilung sowie geeignete Präventions- und Überwachungsstrategien zum Schutz von Umwelt und Mensch benötigt.

Die grundlegende Zielsetzung des Forschungsprojektes ist die Erarbeitung von Kriterien und Grundlagen zur Erstellung eines operativen Leitfadens, um sowohl für Behörden wie auch für Kläranlagenbetreiber und indirekt einleitende Betriebe einen nachvollziehbaren Rahmen für den Umgang mit komplexen Industrieabwässern zu etablieren. Die Projektergebnisse sollen als Anstoß zur Weiterentwicklung der bestehenden wasserrechtlichen Herangehensweisen dienen.

Im Rahmen der Projektphase I, die im gegenständlichen Bericht dokumentiert ist, war es Ziel, eine solide wissenschaftliche Basis als Grundlage für die weitere Bearbeitung dieser Fragestellung zu schaffen. Basierend auf einer Literaturrecherche sowie der Erhebung von „best practice“-Beispielen im europäischen Kontext wurden auf der Maßnahmenebene „Prävention“ Ansätze für eine praktikable Risikobewertungsmethodik für Betriebe, Kläranlagenbetreiber und Behörde erhoben. Auf der Maßnahmenebene „Detektion“ wurden chemisch-analytische sowie biologische effektbasierte Methoden zur Überwachung von Abwässern aus Industrieclustern vor und nach einer aufnehmenden Kläranlage beschrieben sowie deren Potential dargestellt. Im Fokus stand dabei das „Non-Target Screening“, mit dem neben der methodischen Beschreibung im Rahmen dieses Projekts auch Abwasserproben aus zwei österreichischen Standorten mit abwasserrelevanten Industrieparks über die Dauer eines halben Jahres untersucht wurden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass diese Methodik für den Einsatz auf den in den Mittelpunkt gestellten Maßnahmenebenen grundsätzlich geeignet ist für i) die Vertiefung einer Risiko-Abschätzung durch die Erfassung von unbekanntem Stoffen bzw. Transformationsprodukten, ii) das Etablieren von standortspezifischen „Fingerprints“ der Abwässer zu unterschiedlichen Messzeitpunkten, iii) die qualitative Priorisierung von Stoffen für eine weitere vertiefende Analyse. Bis zur Implementierung

einer auf dem Non-Target Screening basierenden Überwachungsmethodik sind jedoch noch weitere Herausforderungen bei der Identifikation von Stoffen sowie bei der Aufarbeitung der großen generierten Datensätze zu überwinden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus der gegenständlichen Projektphase I wird der Fokus der Projektphase II auf der Entwicklung des operativen Leitfadens liegen, bei dem Kriterien bzw. Methoden zur fachlichen Beurteilung von Anträgen auf indirekte Abwassereinleitung nicht geregelter Stoffe erarbeitet werden. In einem iterativen Diskussionsprozess sollen dabei die unterschiedlichen Bedürfnisse aller Projektteilnehmer (Industrie, Kläranlagen, Behörde) miteinbezogen werden. Für die Entwicklung des Leitfadens soll zudem untersucht werden, inwiefern die Informationen aus der Non-Target Analytik mit effektbasierten Tests (z.B. CALUX® Bioassays) kombiniert werden können.



# Abstract

The approval procedure and setting the monitoring requirements for the discharge of complex industrial wastewaters (such as those from industrial clusters with frequently changing production processes and subsequent composition of wastewater) in sewer systems poses a huge challenge for all stakeholders involved (industry, wastewater treatment plant, authority). The decision process becomes particularly difficult when the wastewater contains compounds that are not specifically covered by the current industrial wastewater emission regulations. To determine the impact of these wastewater discharges on wastewater treatment plants and receiving water bodies on a case-by-case basis, new assessment methods as well as suitable prevention and monitoring strategies for the protection of the environment and human health are needed.

The objective of the overall research project is to develop criteria and methodological approaches in form of an operational guidance, thereby establishing a comprehensible framework for the handling of complex industrial wastewaters that can be applied by authorities, wastewater treatment plant operators and dischargers. The project results are intended to promote the further development of existing legislative approaches for industrial wastewater discharge.

The goal of Project Phase I, as documented in the present report, is to provide a solid scientific base on two measure levels, thus achieving the projects' objectives specifically addressed in Project Phase II. Based on literature research and relevant "best practice" examples in the European context, approaches for a practicable risk assessment methodology at the prevention measure level are addressed. At the detection measure level, an emphasis is laid on both chemical-analytical and effect-based methods as monitoring strategies before and after the receiving wastewater treatment plant. A special attention is devoted to chemical non-target analysis. In this context, wastewater samples were analysed over the course of half a year at two sites with wastewater-relevant industrial parks in Austria. Results showed that non-target screening can be basically applied at different levels of action, such as i) to refine a risk assessment strategy by considering the detection of transformation products or unknown compounds, ii) to establish site-specific "fingerprints" of the wastewater and describe temporal discontinuities, iii) to prioritize substances for further in-depth analysis. It should be emphasized, however, that until a monitoring methodology based on non-target screening can be implemented, further efforts are required for

improving substance identification within the existing databases and the processing of the large data sets generated.

Building on the insights gained during Project Phase I, the focus of Project Phase II will lie on the development of an operational guidance, in which criteria and methodological approaches to authorize and monitor the indirect discharge of non-regulated substances in industrial wastewater will be compiled. In an iterative discussion process, the different needs of all stakeholders (industry, wastewater treatment plants, authority) will be considered. For the development of the guidance, it will also be investigated to what extent the information gained from the non-target analysis can be combined with effect-based tests (e.g., CALUX® bioassays).

# 1 Einleitung

Beim vorliegenden Bericht handelt es sich um den Bericht der Projektphase I zum Projekt „Zeitgemäßer Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industrieclustern in kommunale Kläranlagen zum Schutz von Mensch und Umwelt“.

Abwassereinleitungen aus Industrieclustern (räumliche Konzentration von Unternehmen) mit häufig wechselnden Produktionsprozessen und damit Inhaltsstoffen stellen bei Bewilligung und Überwachung eine große Herausforderung für die Betriebe selbst, die aufnehmenden Kläranlagen und die zuständigen Behörden dar. Besonders problematisch gestaltet sich die Einleitung von Stoffen, die mit den Einzel- und Summenparametern der Abwasseremissionsverordnungen nicht oder in nicht ausreichender Weise erfasst werden und über deren Bedeutung für die Umwelt wenig bis keine Informationen vorliegen. Diese indirekten Einleitungen können zu Beeinträchtigungen der Funktion der empfangenden Kläranlagen sowie in weiterer Folge zur Gefährdung des guten chemischen und ökologischen Zustands der Gewässer führen. Um die Auswirkungen auf Kläranlagen und Gewässer im Einzelfall beurteilen zu können, werden neue Ansätze und Methoden für die Beurteilung des Abwassers sowie für die Prävention und frühzeitige Erkennung von möglichen Störungen im Sinne der Wasserrechtsgesetzgebung benötigt. Darüber hinaus benötigen Kläranlagenbetreiber und Behörden geeignete, einheitliche und nachvollziehbare Beurteilungsmethoden, um unter Berücksichtigung der vorher genannten Herausforderungen bestehende Vorgangsweisen weiterzuentwickeln, um sicherzustellen, dass eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit und der Umwelt verhindert wird.

Im Rahmen des Projekts „Zeitgemäßer Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industrieclustern in kommunale Kläranlagen zum Schutz von Mensch und Umwelt“ sollen Möglichkeiten sowie alternative Ansätze für einen zeitgemäßen und praktikablen Umgang mit indirekten Einleitungen von Abwässern aus Industrieclustern aufgezeigt werden. Hervorzuheben ist dabei, dass das Projekt Vertreter aller beteiligter Stellen (Industrie, Kläranlagen, Behörde) miteinschließt, so dass ein konstruktiver Austausch sowie die Betrachtung der Komplexität der Problematik gewährleistet sind.

Im vorliegenden Bericht sind die Ergebnisse der Projektphase I dargestellt. In dieser Projektphase (Screening Phase) erfolgte eine Sammlung und Auswertung von Informationen, Kriterien und Instrumentarien zur Überwachung von Abwasser aus Industrieclustern vor

und nach einer Kläranlage. Dies erfolgte einerseits durch eine Literaturrecherche und die Erhebung von praktischen Beispielen im europäischen Kontext, wobei bei den praktischen Beispielen auch Ansätze auf der Maßnahmenebene „Prävention (Risiko-Abschätzung)“ berücksichtigt wurden. Andererseits wurde über ein halbes Jahr eine Non-Target Analytik durchgeführt, um eine konkrete Datenbasis für die Bewertung des Potentials dieser vergleichsweise neuen Screening-Methode zu schaffen. Darüber hinaus wurden verschiedene Überwachungsstrategien für die Beurteilung der Hemmwirkung des Abwassers aus einem Industriepark auf die Nitrifikation in der aufnehmenden Kläranlage untersucht.

## 1.1 Projektziele

Das übergeordnete Ziel des Forschungsprojekts ist es, Möglichkeiten für einen zeitgemäßen und praktikablen Umgang mit indirekten Einleitungen von Abwässern aus Industrieclustern aufzuzeigen. Dies soll einerseits den sicheren Betrieb der empfangenden Kläranlagen gewährleisten und andererseits verhindern, dass Stoffe, die eine Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen können, die Kläranlage passieren und in das aufnehmende Gewässer gelangen.

Daraus abgeleitet lassen sich auf unterschiedlichen Management- bzw. Maßnahmenebenen die folgenden, spezifischen Projektziele formulieren:

- **Maßnahmenebene 1 – Prävention**  
Auf der Maßnahmenebene 1 sollen Vorschläge einer praktikablen Risikobewertungsmethodik für Betriebe, Kläranlagenbetreiber und Behörden zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt erarbeitet werden. Die Methodik soll aufzeigen, wie Anträge auf indirekte Einleitung nicht geregelter Stoffe insbesondere von Industrieclustern fachlich beurteilt werden können.
- **Maßnahmenebene 2 – Detektion**  
Ziel der Maßnahmenebene 2 ist es, ein Instrumentarium beziehungsweise eine Reihe von Maßnahmenvorschlägen für die Überwachung von Abwasser aus Industrieclustern zu schaffen. Dies umfasst zum Beispiel auch Früherkennungsmaßnahmen von potenziellen Störeffekten auf der empfangenden Kläranlage durch Online-Monitoring, die auch zur Beweissicherung herangezogen werden können.

- **Alle Maßnahmenebenen**

Die erarbeiteten Kriterien für die Maßnahmenebenen Prävention und Detektion sollen in einem operativen Leitfaden für den Umgang mit Industrieabwässern zusammengefasst werden. Die Empfehlungen aus dem Leitfaden sollen auch Anregungen zur Anpassung (z.B. von Stand-der-Technik- und Überwachungsvorgaben) in den einschlägigen wasserrelevanten Rechtsnormen liefern.

Es ist nicht Ziel des Projekts, eine detaillierte Analyse der aktuellen Industrieeinleitungsproblematik an den Standorten der am Projekt teilnehmenden Betriebe und Kläranlagen durchzuführen sowie spezifische Lösungsansätze für diese Standorte zu formulieren.

## **1.2 Projektstruktur**

Die grundlegende Fragestellung dieses Forschungsprojekts ist die Erarbeitung von Kriterien und Grundlagen zur Erstellung eines operativen Leitfadens, um für Behörden, für Kläranlagenbetreiber sowie für indirekt einleitende Betriebe einen Rahmen für den Umgang mit komplexeren Industrieabwässern zu schaffen, wobei die Komplexität der Abwasserzusammensetzung auch in der Produktionscharakteristik liegen kann (u.a. Vielzahl der in der Produktion eingesetzten Stoffe; häufig wechselnde Abwasserinhaltsstoffe; Einleitung von Stoffen, über deren Umweltverhalten wenig bekannt ist). Das Forschungsprojekt ist dazu in zwei Phasen unterteilt, die aufeinander aufbauen. In der gegenständlichen Projektphase I werden als Grundlage Daten erhoben, Messungen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend in Hinblick auf die Fragestellung ausgewertet. Die zweite Projektphase wird sich aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Phase mit der Entwicklung von Kriterien und konkreten Ansätzen auf den unterschiedlichen Maßnahmenebenen auseinandersetzen.

### **1.2.1 Projektstruktur und Ziele der Projektphase I: Screening-Phase**

Die Projektphase I ist in zwei Arbeitspakete gegliedert. Arbeitspaket 1 besteht aus einer Literaturrecherche zu analytischen und wirkbasierten Erkennungsmethoden von Stoffen in Abwasserproben. Zusätzlich erfolgte eine Erhebung von diesbezüglichen praktischen Beispielen in Industrieclustern anderer, vorwiegend europäischer Staaten. Die Literaturstudie und die Erhebung von praktischen Beispielen dienen der Entwicklung von Kriterien sowohl für die Maßnahmenebene 1 – Prävention als auch für die Maßnahmenebene 2 – Detektion.

Im Rahmen von Arbeitspaket 2 wurden anhand realer Abwässer Beprobungen und Messungen durchgeführt, mit dem Ziel, die Praxistauglichkeit einer Non-Target Analytik zu untersuchen. Die Messungen mittels Non-Target Analytik wurden am Umweltbundesamt durchgeführt. Die Untersuchungen zur Praxistauglichkeit dienen speziell der Entwicklung von Kriterien für die Maßnahmenebene 2 – Detektion.

Die Beprobungen für die Non-Target Analytik wurden am Standort zweier ausgewählter österreichischer kommunaler Kläranlagen durchgeführt, die von ausgeprägten indirekten Einleitungen aus Industrieclustern mit komplexen Abwässern charakterisiert sind. Die Probenahme erfolgte im Zu- und Ablauf der kommunalen Kläranlagen sowie aus dem Ablauf eventuell vorhandener betrieblicher Vorreinigungsanlagen vor Einleitung in die Kläranlage. Zudem wurden an einem Standort Proben aus dem Gewässer oberhalb der Einleitung der untersuchten Kläranlage entnommen, um Informationen zu den Referenzbedingungen des empfangenden Gewässers im Sinne einer potenziellen Vorbelastung zu erhalten.

Parallel zur Non-Target Analytik wurden Abwasserproben an der TU Wien mittels 3D-Fluoreszenzspektroskopie untersucht, mit dem Ziel, das Potential dieser Messmethode als Summenparameter für die Erkennung von Stoffen aus Industrieinleitungen zu bewerten. Diese Untersuchungen waren im ursprünglichen Projektantrag nicht enthalten und wurden nur für eine Auswahl von Proben durchgeführt.

Darüber hinaus wurden verschiedene auf Atmungstests und ähnlichen Ansätzen basierende Überwachungsstrategien für die frühzeitige Erkennung von Störstoffen in Abwassereinleitungen aus Industrieclustern im Hinblick auf die Funktion der aufnehmenden Kläranlagen beurteilt.

### **1.3 Zeitplan**

Für die Bearbeitung des Projektes (Phase I und II) ist eine gesamte Projektdauer von zwei Jahren vorgesehen. In Tabelle 1 sind die Meilensteine sowie der Zeitplan für Projektphase I dargestellt. Die Projektphase I wurde mit einer Dauer von einem Jahr geplant.

Tabelle 1. Meilensteine und inhaltliche Zielsetzungen der ersten Projektphase.

<b>Meilenstein</b>	<b>Zielsetzung, Inhalt</b>	<b>Zeitliche Einordnung</b>
1	Projektstart, Beginn der Literaturstudie	1. Monat (01.02.2021)
2	Beginn der Erhebung von Praxis-Beispielen	2. Monat
3	Beginn der Beprobung und Messungen	4. Monat
4	Abschluss Projektphase I, Abgabe Bericht Projektphase I	16. Monat (31.05.2022)

Im zweiten Jahr des Projektes ist die Umsetzung der Projektphase II vorgesehen. Da die Entwicklung der Kriterien und Vorschläge für die zwei Maßnahmenebenen sehr stark von den Ergebnissen der Projektphase I abhängt, ist eine Festlegung des Zeitplanes der zweiten Projektphase sowie die genaue inhaltliche Planung erst nach Finalisierung der Projektphase I möglich.

## 2 Literaturstudie und Praxisbeispiele

Die Projektphase I sieht im ersten Arbeitspaket eine Literaturstudie zu einer breiten Palette an Analysemethoden sowie die Erhebung von auf die zwei Maßnahmenebenen bezogenen, praktischen Beispielen im europäischen Kontext vor.

Bei der **Literaturrecherche** wurden sowohl chemisch-analytische Verfahren als auch effektbasierte Tests, mit denen die Wirkung auf spezifisch definierte Endpunkte von bekannten sowie unbekanntem Abwasserinhaltsstoffen oder -stoffgruppen abgeschätzt werden kann, berücksichtigt. Neben der Beschreibung der Messmethoden wurde auch auf folgende methodische Bewertungskriterien eingegangen:

- Robustheit (wie verlässlich und reproduzierbar sind die Messergebnisse)
- Verbreitung in der Praxis
- Ziel ableitbar (inwieweit kann ein Zielwert wie etwa ein Grenzwert aus den Messergebnissen abgeleitet werden)
- Zeitaufwand (für Probenvorbereitung, Analyse, Auswertung)
- Erforderliche Expertise (des Laborpersonals)
- Kosten (Instrumente, Verbrauchsmaterialien, Personal)
- Eignung für zeitlich hoch-aufgelöste (täglich) bzw. online Überwachung
- Möglichkeit, eine stoffbezogene Priorisierung für weitere Maßnahmen durchzuführen
- Möglichkeit, stoffbezogene Risikoabschätzung durchzuführen

Die Bewertung wurde dabei je nach Fragestellung und Zielsubstanz differenziert dargestellt.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Methoden zur Erfassung unterschiedlicher Abwasserinhaltsstoffe gegeben. Der Fokus wurde dabei auf Ansätze gelegt, welche für das Projekt von Bedeutung sind.

Im Zuge der Erhebung von **praktischen Beispielen im europäischen Kontext**, wurden Gespräche mit zahlreichen Industrieparkbetreibern, Wasserwirtschaftsverbänden, Kläranlagenbetreibern und Forschungseinrichtungen im Bereich Industrieabwasser geführt (Tabelle 2).



Tabelle 2. Liste der kontaktierten ExpertInnen im Rahmen der Literaturrecherche.

Bereich	Unternehmen/Einrichtung	Kontaktperson
Industrieparkbetreiber	Currenta GmbH & Co. OHG	Dr. Markus Weber Dr. Robert Friebe
	Infraserv GmbH & Co. Höchst KG	-
Universitäten und Forschungseinrichtungen	Eawag	Dipl. Ing. Heinz Singer
	Leibniz Universität Hannover	Prof. Dr. Rosenwinkel Dr. Maike Beier
	Stockholm University	Dr. Marie Löf
	Technische Universität Darmstadt	Prof. Dr. Engelhart Prof Dr. Linke
	Universität Duisburg-Essen	Prof. Dr. Torsten Schmidt
Industrieparks/Firmen	BASF	Dr. Monika Wortberg
	BioDetection Systems b.v.	Dr. Peter Behnisch Dr. Harrie Besselink
	CHEMPARK Leverkusen	Dr. Markus Weber
	Industriepark Höchst	-
	Levapor GmbH Biofilm Technologies	Dr. Imre Pascik
	OFI Technologie & Innovation GmbH	Dr. Christian Kirchnawy
	Sitech Services b.v.	Hans Geijselaers Ger Notermans
Wasserwirtschaftsverbände	DWA Fachgremium Industrieabwässer und anlagenbezogener Gewässerschutz	Dr. Andrea Poppe
	RIWA-Rhein	André Bannink
	Ruhrverband	Prof. Dr. Jardin
	Vewin (Association of Dutch Water Companies)	Dr. Harrie Timmer
Staatliche Einrichtungen	Deutsches Umweltbundesamt (BREF)	Ulrich Gromke Michael Suhr
	EC Joint Research Centre, ISPRA (IT)	Victoria Tornero
	Metropolitana Milanese Spa	Marco Blazina
	Rijkswaterstaat Zuid-Nederland	Roel Kwanten
	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf	Christoph Schwertfechter

Bei der Recherche der praktischen Beispiele wurde deutlich, dass es keine einheitliche Vorgehensweise zur Beurteilung von Abwässern aus Industrieclustern gibt. Der Fokus der Beurteilungen liegt oft bei der Betrachtung und Regelung von direkten Einleitungen aus einzelnen Industriebetrieben und nur selten aus Industrieparks. Es konnten nur vereinzelte Beispiele für den Umgang mit indirekten Einleitungen aus Industrieclustern mit komplexer und wechselnder Abwasserzusammensetzung im Sinne des gegenständlichen Projekts gefunden werden. Trotzdem war es möglich, einige interessante Beispiele für praktikable Ansätze und Herangehensweisen hinsichtlich des Genehmigungsprozesses bzw. der Überwachungsstrategien zu identifizieren. Ausgewählte praktische Beispiele sind in den Kapiteln 2.11 und 2.12 näher beschrieben. Die im Antrag geplanten Besuche von Standorten konnten aufgrund der COVID-19 Verkehrseinschränkungen nicht realisiert werden.

## 2.1 Allgemeine Erläuterungen

Um ein hohes Niveau im Umweltschutz aufrechtzuerhalten und den Schutz der menschlichen Gesundheit zu gewährleisten, werden weltweit verschiedene Richtlinien und Praktiken zur Verminderung und Prävention von Industrieemissionen umgesetzt. Dabei stellt das Konzept der besten verfügbaren Techniken (BVT) das Kernelement dar. Die besten verfügbaren Techniken werden nach Artikel 3 der Richtlinie 2010/75/EU als der *„effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der bestimmte Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte und sonstige Genehmigungsaufgaben, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern“* definiert. Zur Konkretisierung der BVT hat die europäische Kommission ein Arbeitsprogramm erstellt, wonach die BVT in branchenspezifischen Merkblättern („best available techniques reference documents“, BREFs) angeführt werden. Die Definition der BVT bezieht sich in erster Linie auf die Prävention von Emissionen. Ist eine Prävention nicht realisierbar, werden Techniken zur Verminderung der Emissionen als BVT herangezogen. Dabei werden Emissionsbereiche ermittelt, für die entsprechende Grenzwerte abgeleitet werden können. Bei der Erteilung einer Industriegenehmigung müssen die EU-Mitgliedstaaten die BVT und die BVT-Schlussfolgerungen berücksichtigen, wobei die letzteren per Verordnung und/oder per Bescheid national rechtlich umzusetzen sind. Neuanlagen müssen laut der Industrieemissions-Richtlinie den BVT-Anforderungen und insbesondere den mit den besten verfügbaren Techniken assoziierten Emissionswerten (BVT-AEL) sofort entsprechen. Bestehende Anlagen sind innerhalb von vier Jahren nach Veröffentlichung der relevanten spezifischen BVT-Schlussfolgerungen anzupassen (IE-RL, EU 2010). In Österreich werden die das

Abwasser betreffenden Regelungen in den einzelnen Abwasseremissionsverordnungen umgesetzt (Allgemeine Abwasseremissionsverordnung und 64 branchenspezifische Abwasseremissionsverordnungen).

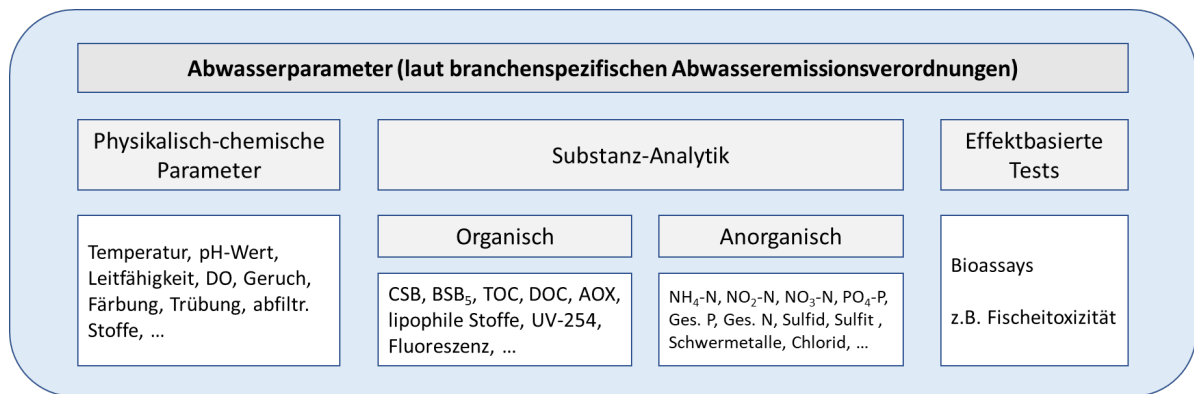
Da die BVT Merkblätter branchenspezifisch sind, ist ihre Umsetzung bei Abwässern aus sektorübergreifenden Industrieclustern schwer realisierbar. Hier fallen üblicherweise Abwässer mit einer Vielzahl von Inhaltsstoffen unterschiedlicher chemischer Natur und mit zeitlich schwankender Belastung und Menge an. Die in den branchenspezifischen Merkblättern bestimmten assoziierten Emissionswerte erlauben die Festlegung von Emissionsgrenzwerten für eine Reihe von Verbindungen, allerdings werden dabei nicht alle Abwasserinhaltsstoffe berücksichtigt. Dies gilt generell für Industriebetriebe und nicht ausschließlich für Industriecluster. Zum Schutz der Umwelt sollten jedoch nicht nur einzelne bekannte Verbindungen berücksichtigt werden, sondern auch deren Transformationsprodukte sowie die komplexen Interaktionen zwischen den Verbindungen, die zu Summenwirkungen führen. Die derzeit in den Abwasseremissionsverordnungen enthaltenen Einzel- und Summenparameter (Abbildung 1) sind zudem oft nicht geeignet die Vielzahl der zum Teil immissionsseitig vorgegebenen und als gefährlich eingestuft Einzelstoffe abzudecken oder eine umfassende Risikoabschätzung durchzuführen. Um im Einzelfall die Auswirkungen von Indirekteinleitern auf Kläranlagen und Gewässer im Sinne des Wasserrechtsgesetzes beurteilen zu können, werden deshalb neue Ansätze für die Emissionsbeurteilung sowie geeignete Überwachungsmethoden zur Prävention eines Eintrags und zur frühzeitigen Erkennung von möglichen Störungen auf der empfangenden Kläranlage benötigt.

Für ein umfangreiches Screening der unterschiedlichen Inhaltsstoffe und deren Wirkung sind alternative Herangehensweisen erforderlich. Der stoffspezifische Nachweis bzw. die Quantifizierung zahlreicher Stoffe – insbesondere von Metaboliten – stellt oft eine Herausforderung dar und erfordert die Anwendung bzw. Entwicklung neuer Methoden, um die Stoffe überhaupt im Abwasser nachweisen zu können.

Das Hauptziel einer Kläranlage ist die Entfernung von sauerstoffzehrenden organischen Kohlenstoffverbindungen und Nährstoffen (N- und P-Verbindungen) aus dem Abwasser. Dementsprechend umfasst die Abwasseranalytik nach den Abwasseremissionsverordnungen primär eine Überwachung allgemeiner hydrochemischer Abwasserparameter, die einen ersten Überblick über die allgemeine Ablaufqualität liefern. Dies beinhaltet neben der Online-Messung von physikalisch-chemischen Parametern wie pH, Temperatur und Leitfähigkeit auch die Messung von organischen Summenparametern wie CSB und BSB<sub>5</sub> (sowie SAK<sub>254</sub>). Anorganische Parameter umfassen routinemäßig die Konzentrationen relevanter

Ionen wie  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  und  $\text{PO}_4\text{-P}$  sowie von Ges.N (Gesamt-Stickstoff) und Ges.P (Gesamt-Phosphor). Im Fall von Industriekläranlagen werden relevante branchenspezifische Parameter wie z.B. Sulfit, Sulfid und Schwermetalle oder auch spezifische organische Verbindungen dem Überwachungsprogramm hinzugefügt.

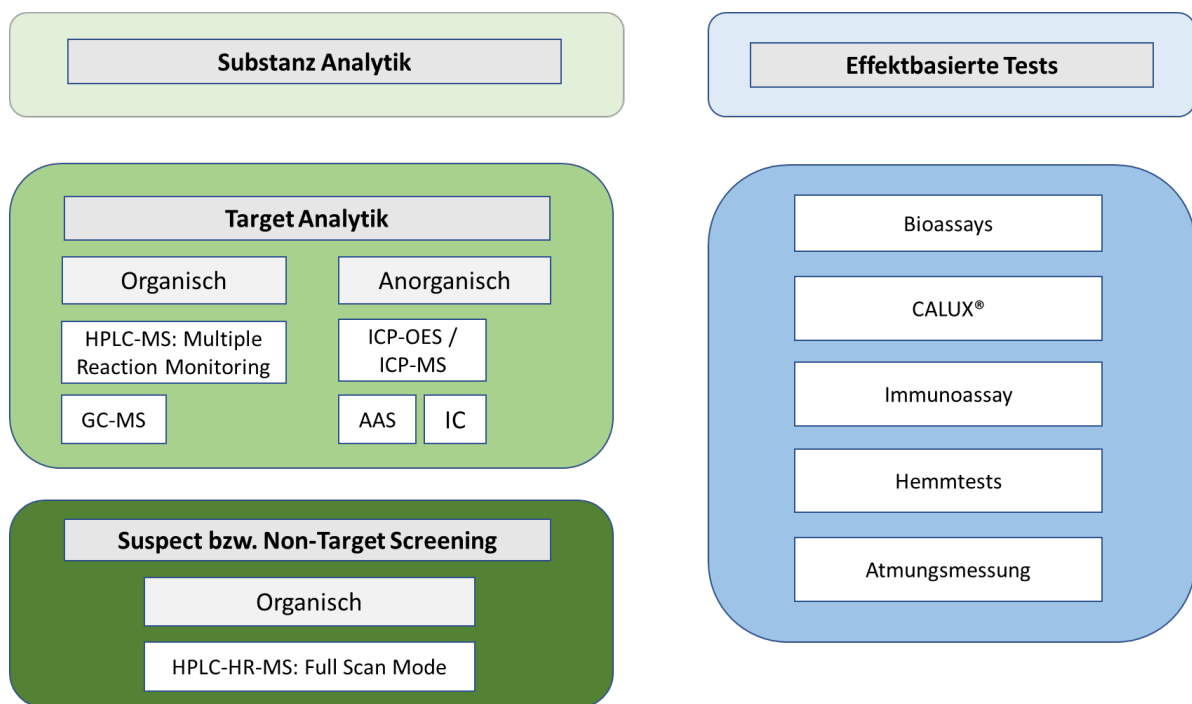
Abbildung 1. „Herkömmliche“ Abwasserparameter laut branchenspezifischer Abwasseremissionsverordnungen.



In den letzten 20 Jahren hat sich der Fokus der Wassergütwirtschaft vermehrt auf organische Mikroverunreinigungen bzw. deren Monitoring und die Frage gerichtet, ob diese Substanzen gezielt aus dem Abwasser entfernt werden müssen. Im Rahmen der laufenden Überarbeitung der Europäischen kommunalen Abwasserrichtlinie (91/271/EWG) stellt der Anpassungsbedarf im Bereich des Umgangs mit bisher nicht geregelten gewässerrelevanten Mikroschadstoffen (wie zum Beispiel Arzneimitteln) einen zentralen Punkt der Diskussion dar. In der Wirkungsfolgenabschätzung wurden Szenarien zur Entfernung dieser Stoffe in einer vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen bewertet (Pistocchi *et al.*, 2022). Für die qualitative Detektion und Quantifizierung dieser Stoffe, die in Abwasser- und Wasserproben im Spurenbereich vorliegen, war die Entwicklung neuer hochauflösender und empfindlicher Analyseverfahren Voraussetzung. Wenn die Zusammensetzung von Abwasserproben bekannt ist bzw. bestimmte Stoffe gezielt quantifiziert werden müssen, bietet die stoffspezifische „Target Analytik“, je nach Art der zu erfassenden Verbindungen, mehrere methodologische Optionen an (Abbildung 2). Wenn das Ziel auf einer qualitativen Erfassung von unbekanntem Inhaltsstoffen bzw. von zahlreichen unterschiedlichen Inhaltsstoffen liegt, stößt die Target Analytik an ihre Grenzen und eine „Non-Target Analytik“ ermöglicht eine Charakterisierung der Probe.

Die substanzspezifische Analytik kann Wasserproben im Hinblick auf ihre Inhaltsstoffe qualitativ oder quantitativ charakterisieren. Direkte Informationen über die (öko-)toxikologische Wirkung der Proben bzw. der einzelnen Inhaltsstoffe können jedoch anhand dieses Ansatzes nicht gewonnen werden. Im Gegensatz zur Substanz-Analytik können hier effektbasierte Tests Auskunft über Art und Ausmaß einer Wirkung geben. Bei diesen Methoden steht die Erfassung einer Summenwirkung aller Inhaltsstoffe einer Probe mit demselben (adversen) Wirkspektrum bzw. toxikologischen Effekt als Endpunkt einer Messung im Vordergrund und nicht die einzelnen Inhaltsstoffe selbst. Unter dem Begriff „effektbasierte Tests“ sind unterschiedlichste Messansätze vertreten, die von Bioassays bis hin zu Atmungs- und Nitrifikationshemmtests reichen (Abbildung 2).

Abbildung 2. Bewertungsmethoden von Wasser- und Abwasserproben, unterteilt zwischen Substanz-Analytik und effektbasierte Tests.



In den folgenden Kapiteln wird auf die einzelnen Messmethoden in Abbildung 2 näher eingegangen. Dabei wird herausgearbeitet welche Methoden mit welchem Ziel sinnvoll zur Charakterisierung und Bewertung von Abwässern aus Industrieclustern im Rahmen der Fragestellung eingesetzt werden können. Hierbei werden die Non-Target Analytik und die effektbasierten Tests als vergleichsweise neue Ansätze in den Mittelpunkt gestellt. Es wird darauf hingewiesen, dass die vergleichsweise jungen und neuen Ansätze für Non-Target Analytik und effektbasierte Tests (z.B. Bioassays und CALUX®-Tests) auch auf

europäischer Ebene als vielversprechende Methoden für Umweltmonitoring angesehen werden (Hollender *et al.*, 2019).

Vor der Diskussion über die Analysemethoden wird in Kapitel 2.2 auf die Aspekte Probenahme und -vorbereitung eingegangen.

## **2.2 Probenahme, -behandlung und -vorbereitung für Target und Non-Target Analytik**

Die Methodenvorschriften für Emissionsmessungen im Abwasserbereich werden in der Methodenverordnung Wasser (BGBl. II Nr. 129/2019 – MVW) zusammengefasst. Diese beinhalten Anforderungen bezüglich Abwassermengenmessung, Probenahme und Probenbehandlung (Probenkonservierung und -homogenisierung), Analyse, Art der Messung, der Abwasserparameter sowie der Qualitätssicherung.

Im Rahmen der off-line Messung stellt die Probenahme und die Gewährleistung der Repräsentativität einen zentralen Punkt dar. Eine geeignete Probenahmestelle sowie die Entnahme einer repräsentativen Mischprobe über den Zeitraum des Abwasseranfalls soll gewährleisten, dass die entnommene Probe die Beschaffenheit des Gesamtabwassers widerspiegelt. Bei der Probenbehandlung handelt es sich um die Konservierungs- und Lagerungsbedingungen sowie Aufbewahrungszeit in Abhängigkeit vom Analyten. So sind beispielsweise bei der Analyse eines rasch veränderlichen Parameters Probenkonservierungsmaßnahmen vorzusehen.

Nach der Probenahme und Probenbehandlung erfolgt die Probenvorbereitung, die aus präparativer Aufreinigung und Isolierung der Analyten besteht. Abhängig von den Analyten stehen verschiedene Probenvorbereitungsmethoden zur Verfügung, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Wichtige Faktoren bei der Wahl einer Probenvorbereitungsmethode sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Analyten. Diese sind bei organischen Verbindungen unter anderem Polarität, Ladung, Flüchtigkeit und Ausblasbarkeit. Die weit verbreitete Festphasenextraktion ist je nach Sorbens für unterschiedliche organische Analytenklassen geeignet. Die Festphasenextraktion mittels Oasis HLB (Waters Corporations, USA) – ein hydrophilic-lipophilic balanced (HLB) Sorbens – erweitert in der modernen Analytik das Analysenfenster und lässt die Anreicherung und Elution von neutralen Molekülen, Anionen und Kationen gleichzeitig zu. Zusätzlich zur Aufreinigung und Extraktion besteht der Probenvorbereitungsschritt auch darin, die Analyten für die gewählte Analysenmethodik

vorzubereiten bzw. anzupassen. Bei einer gas-chromatographischen Analyse erfolgt zum Beispiel eine Derivatisierung, um die Polarität zu reduzieren und die Flüchtigkeit zu erhöhen.

Tabelle 3. Auswahl möglicher Probenvorbereitungsmethoden je nach Analytenklasse, sowie in Normen angegebene Anwendungsbeispiele.

Probenvorbereitungsmethode	Analyten	Anwendungsbeispiele
Festphasenextraktion (SPE): normal phase, reversed phased und Ionenaustausch	Polare und apolare organische Verbindungen, Ionen	Alkylphenole, Ethoxylate, Bisphenol A (ÖNORM EN ISO 18857-2:2011-12-15)
Derivatisierung	Polare, nicht-flüchtige organische Verbindungen	Alkylphenole, Ethoxylate, Bisphenol A (ÖNORM EN ISO 18857-2:2011-12-15)
Purge-und-Trap Anreicherung und thermische Desorption	Flüchtige, ausblasbare organische Verbindungen (VOC)	Monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthalin, chlorierte Substanzen (DIN EN ISO 15680)
Aufschluss mit Königswasser	Spurenelemente	Auswahl bestimmter Elemente (EN ISO 15587-1:2002)
Flüssig-Flüssig Extraktion	Apolare und semi-polare organische Verbindungen	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (DIN EN ISO 17993)
Azeotrope Destillation	Flüchtige, nicht ausblasbare, wasserlösliche Verbindungen	Aceton, Acetonitril, Allylalkohol, 1,4-Dioxan, Ethanol, Methanol (EPA Methode 5031)

Wichtige Aspekte im Zusammenhang mit Probenvorbereitung werden im Bericht „Evaluating Analytical Methods for Detecting Unknown Chemicals in Recycled Water“ (Maruya und Wong, 2020) aufgeführt. Dabei wird auf eine Minimierung der Behandlungsschritte Wert gelegt, da jeder Schritt zu Verlust an Analyten oder Kontamination der Probe führen kann. Darüber hinaus stellen robuste analytische Methoden sowie die Verfügbarkeit von Referenzstandards und die Möglichkeit zur Quantifizierung wichtige Faktoren dar.

## 2.3 Vorwort zu Target-Analytik und Non-Target Screening

Sowohl die Target als auch die Non-Target Analytik basieren auf einer Kopplung von unterschiedlichen Messtechniken („hyphenated methods“), wobei meist die Kopplung einer chromatographischen Separationsmethode mit einer nachfolgenden massenspektrometrischen Detektion (MS) erfolgt. Mit Flüssigchromatografie (LC) werden nichtflüchtige, überwiegend polare und hochmolekulare Verbindungen analysiert, wohingegen mit Gaschromatografie semiflüchtige/flüchtige, eher apolare und niedermolekulare Verbindungen gemessen werden.

Bei einer LC-MS Messung wird eine Probe durch eine analytische Säule geschickt. Aufgrund der Wechselwirkungen von Substanzen in der mobilen Phase der Wasserprobe mit der festen Phase der Säule werden diese räumlich und bei der Elution aus der Säule heraus zeitlich getrennt (Otto, 2019). Für die darauffolgende Erfassung werden die Substanzen im Massenspektrometer ionisiert und detektiert. Letztlich resultiert aus dieser Hybridmethode ein Chromatogramm, das aus zeitaufgelösten Peaks besteht. Jedes derartige Signal enthält ein Massenspektrum, welches eine Darstellung der Intensität der Ionen in Abhängigkeit des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ) zeigt. Jeder Peak in einem Massenspektrum kennzeichnet somit eine Molekülmasse, die mit einer oder mehreren Ladungen versehen ist (Molekül-Ion). Bei der Non-Target Analytik spielt die Auflösung des gekoppelten Massenspektrometers eine wichtige Rolle. Dabei werden üblicherweise hochauflösende Massenspektrometer („high resolution mass spectrometry“, HR-MS) verwendet, die Massen auf mehrere Nachkommastellen auseinanderhalten können. Im Unterschied zu den in der Target Analytik verwendeten Quadrupolen, können mit HR-MS auch Isobare (Moleküle der gleichen nominellen Masse) differenziert werden. Daher bietet die Non-Target Analytik ein qualitatives, informationsreiches Massenspektrum. Demgegenüber wird bei der Target Analytik auf eine Quantifizierung der interessanten Substanzen abgezielt. Die Quantifizierung erfolgt in der Regel durch Einsatz interner Standards, wobei jede zu analysierende Substanz durch die Erstellung einer Kalibrierkurve quantifiziert werden muss. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die Methoden der Target Analytik und des Non-Target Screenings näher eingegangen.

## 2.4 Target Analytik

Bei der Target Analytik werden gezielt bestimmte Verbindungen in einer Wasser- bzw. Abwasserprobe gesucht und anhand ihres physikalisch-chemischen Verhaltens bzw. ihrer



Eigenschaften (z.B. Retentionszeit, Massenspektrum, Leitfähigkeit) analytisch erfasst. Im Unterschied zum Non-Target Screening handelt es sich in der Regel um etablierte Methoden für die Untersuchungen von bestimmten bekannten Chemikalien bzw. Chemikaliengruppen.

Tabelle 4. Auswahl möglicher analytischen Methoden für die Erfassung von Analyten in Wasserproben.

Verbindung	Methode	Vorteile	Nachteile
<b>Organisch: nichtflüchtig</b>	Flüssigchromatographie – Massenspektrometrie (LC-MS)	Hohe bis mittlere Empfindlichkeit, hohe bis mittlere Selektivität	Mittlere Kosten, Mittleres Expertise-Level
	Flüssigchromatographie – Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)	Hohe Empfindlichkeit, hohe Selektivität	Hohe Kosten, hohe Expertise, erhöhte Analysedauer
<b>Organisch: semiflüchtig / flüchtig</b>	Gaschromatographie - Massenspektrometrie (GC-MS)	Hohe bis mittlere Empfindlichkeit, hohe bis mittlere Selektivität	Mittlere Kosten, Mittleres Expertise-Level
	Gaschromatographie – Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS)	Hohe Empfindlichkeit, hohe Selektivität	Hohe Kosten, hohe Expertise, erhöhte Analysedauer
<b>Anorganisch: Anionen, Kationen</b>	Ionenchromatographie mit Leitfähigkeits- bzw. UV/VIS Detektion (IC-LF, IC-UV/VIS)	Hohe bis mittlere Selektivität, hohe Präzision und Reproduzierbarkeit, Einfachheit, hoher Durchsatz	Geringe bis mittlere Empfindlichkeit
<b>Anorganisch: Metalle</b>	Optische Emissionsspektrometrie bzw. Massenspektrometrie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES / ICP-MS)	Hohe Empfindlichkeit, hohe Selektivität, hohe Präzision und Reproduzierbarkeit, hoher Durchsatz	Hohe Kosten, hohe Expertise, Interferenzen
	Atomabsorptions- spektrometrie mit elektrothermischer Aufheizung (GF-AAS)	Hohe Empfindlichkeit, hohe Präzision, Einfachheit	Hohe Kosten, Niedriger Durchsatz

Selektivität: das Ausmaß, in dem andere in der Probe befindliche Verbindungen (Störstoffe / Matrix) die Bestimmung einer Zielsubstanz stören. Präzision: Der Grad der Übereinstimmung zwischen unabhängigen Testergebnissen, die durch die Umsetzung der experimentellen Vorgehensweise unter festgelegten Bedingungen, erhalten wurden (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). Empfindlichkeit: Die Steigung der Kalibrierkurve. Dementsprechend bedeutet eine hohe Steigung eine hohe Empfindlichkeit, d.h. eine verhältnismäßig kleine Änderung der Analyt-Konzentration führt zu einer starken Signaländerung.

Der große Vorteil der Target Analytik besteht darin, dass sich durch die Einschränkung auf bestimmte Verbindungen z. B. mit ähnlichem Verhalten im Separationsschritt, die methodische Selektivität und Empfindlichkeit erhöht. Dies erlaubt die Quantifizierung von Zielsubstanzen durch die Verwendung von Referenzstandards und die Erstellung von Kalibrierkurven. Wie in Tabelle 4 gezeigt, bietet sich bei der Target Analytik eine breite Palette von analytischen Methoden an.

### 2.4.1 Target Analytik organischer Verbindungen

Bei der Target Analytik in Abwasserproben wird häufig die Technik „multiple reaction monitoring“ (MRM) eingesetzt. Kommerziell erhältliche und häufig verwendete Massenspektrometer sind der Triple-Quadrupol (QqQ) und im geringeren Umfang, die Quadrupol-Ionenfalle (QIT). Beim QqQ werden zwei Massenanalytoren und eine Kollisionszelle gekoppelt. Demnach wird ein der Zielverbindung entsprechendes Vorläufer-Ion im ersten Massenanalysator (Q1) analytisch erfasst und in der Kollisionszelle (q) fragmentiert. Die entstandenen Produkt-Ionen werden im Massenanalysator (Q3) detektiert. Für die Detektion eines Analyten müssen beide Massenanalytoren vordefinierte  $m/z$  Signale registrieren, entsprechend den Vorläufer- und den Produkt-Ionen. Sowohl QqQ als auch QIT bieten hohe Empfindlichkeit und Selektivität. Allerdings sind die Instrumente durch „Einheitsauflösung“ charakterisiert („unit mass resolution“). Das bedeutet, dass zwei Peaks erst bei zumindest einer Masseneinheit Unterschied gerade noch aufgelöst werden können. Um falsch-positive Ergebnisse zu vermeiden und somit eine ausreichende Bestätigung der Peakzuordnung zu erhalten, schreibt die EU (Entscheidung 2002/657/EC) die Messung von zwei Massenübergängen pro Zielverbindung vor.

- Ein Quantifier-Peak, für die Quantifizierung des Analyten durch die Integration der Peakfläche. Dabei spielt die Empfindlichkeit eine wichtige Rolle;
- Ein Qualifier-Peak, für die Identifizierung des Analyten. Dabei spielt die Spezifität eine wichtige Rolle.

Die Target Analytik mittels HPLC-MS weist trotz der Messung von zwei Massenübergängen mehrere Limitierungen auf (Krauss, 2010). Zum einen ist SIM abhängig von der vorgeschalteten chromatographischen Trennung üblicherweise auf 100-150 Zielverbindungen limitiert. Bei zu geringer Erfassungszeit leidet die Genauigkeit und die Empfindlichkeit. Weiters treten bei manchen Analyten nur unspezifische Massen-Übergänge auf, wie Neutralverluste von  $H_2O$  und  $CO_2$ , welche auch für Matrixinterferenzen charakteristisch sind. Schließlich

haben niedermolekulare Analyten häufig nur einen einzigen Massenübergang mit hinreichender Signalintensität, woraus eine höhere Bestimmungsgrenze (LOQ) resultiert.

Eine verbesserte Target Analytik kann durch den Einsatz von hochauflösender Massenspektrometrie (HR-MS) erzielt werden. Außer dem Einsatz in reiner Non-Target Analytik, bei der alle  $m/z$  Peaks im gesamten Massenspektrum analysiert werden, kann die HR-MS auch als eine vorgeschaltete Data-abhängige Erfassungsmethode („Data-Dependent Acquisition“, DDA) zur konventionellen QqQ eingesetzt werden. Dabei wird zuerst eine Messung im Full-Scan Modus durchgeführt, woraufhin identifizierte Verbindungen durch eine Target Analytik quantifiziert werden können. Eine solche Kopplung erlaubt die Erfassung von selektiveren MS/MS Spektren und eine verbesserte Analyt-Zuordnung (Krauss, 2010). Für die qualitative Identifizierung bietet sich auch laut Krauss (2010) der Q-Flugzeit-Massenspektrometer (QTOF) an. Dieser weist allerdings hierfür unzureichende Sensitivität (1-2 Größenordnungen niedriger als QqQ) und einen zu limitierten dynamischen Bereich (10-fach unterhalb QqQ) auf. QTOF eignet sich trotzdem als eine Screening-Methode für die Identifizierung von Non-Target Verbindungen, obwohl mögliche isobarische Interferenzen erforderlichenfalls berücksichtigt werden müssen. Im Vergleich zum QTOF ist der LTQ Orbitrap durch einen besseren dynamischen Bereich und durch eine zu QqQ ähnliche Empfindlichkeit charakterisiert (Krauss, 2010).

Als Beispiel einer anderen Hybridmethode, beschreiben Martinez Bueno *et al.* (2007) den Einsatz von LC-MS bei der Analyse von 56 organischen Mikroschadstoffen im Abwasser. Dabei wurde sowohl der QqQ-LIT Massenspektrometer (QTRAP, Sciex) als Hybridinstrument, als auch der Flugzeitmassenspektrometer (TOF), eingesetzt. Beim QqQ-LIT werden die Vorläufer-Ionen in Q1 selektiert, in der Kollisionszelle fragmentiert und die entstandenen Produktionen werden in der linearen Ionenfalle (LIT) gehalten. Da die Produkt-Ionen in der LIT sowohl gehalten als auch analysiert werden, liefert ein solches Hybrid-Instrument hoch sensitive MS/MS Data. Um mehr Informationen bezüglich der möglichen Verbindungen in der Abwasserprobe zu erhalten, wurde zusätzlich eine Non-Target Analyse mittels LC-TOF-MS durchgeführt und mit den Ergebnissen der QqQ-LIT verglichen. Als eindeutige Bestätigung von Zielsubstanzen haben die gemessenen und die berechneten Massen eine Übereinstimmung der Retentionszeit und der Massenspektren mit einem Messfehler  $< 5$  ppm gezeigt. Zusätzlich zur Identifizierung von Substanzen durch die Suche in Datenbanken konnten Verbindungen durch charakteristische  $\Delta m/z$  Verhältnisse (Alkylgruppe mit  $\Delta m/z = 14$ ) und das Vorhandensein einer Isotopensignatur (Schwefelverbindungen) zugeordnet werden.

Dominguez *et al.* (2020) haben die automatisierte Kopplung einer Festphase-Mikroextraktion (SPME) mit GC-Orbitrap Massenspektrometer für das Monitoring von organischen Mikroschadstoffen im Abwasser eingesetzt. Die methodischen Vorteile, die das Hybridinstrument anbietet, sind einerseits die vereinfachte Probenvorbereitung und der einhergehende gesteigerte Durchsatz, andererseits die besondere Eignung des Massenspektrometers für sowohl Target als auch Non-Target Analytik. Das Messprinzip des Orbitraps basiert auf den Kreisbewegungen der Ionen um eine spindelförmige Innenelektrode beim angelegten elektrostatischen Feld. Der dadurch erzeugte Bildstrom wird folglich mittels Fourier-Transformation in  $m/z$  Peaks übersetzt. Neben einer Target Analytik von 15 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) wurde die Methode auch als Post-Target bzw. Suspect Screening für eine versuchsweise Identifizierung von vermuteten Verbindungen als auch als Non-Target Screening für die versuchsweise Identifizierung von unbekanntem Verbindungen verwendet, wobei mit „versuchsweise“ die Identifizierung ohne die Verwendung von internen Standards gemeint wird. Schließlich konnte dadurch eine Kombination von Target Analytik, Non-Target und Suspect Screening erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Einsatz eines chromatographischen Trennsystems mit einer nachgeschalteten massenspektrometrischen Detektion für die Target Analytik organischer Verbindungen besonders geeignet und deshalb eine weit verbreitete Praxis darstellt. Dabei erfolgt die Trennung in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der Analyten entweder durch Gas- oder Flüssigchromatographie. Es können zusätzliche Methoden ins GC/LC-MS System gekoppelt werden, die dabei unterschiedliche Hybridmethoden bilden können, welche bestimmte Aspekte der analytischen Prozedur optimieren. Bei der Target Analytik von Abwässern ist die Probenvorbereitung von großer Bedeutung, da dies ermöglicht eine besonders niedrige Nachweisgrenze zu erreichen, welche für die Quantifizierung essenziell ist. Im Hinblick auf die Prozessanalytik kann die Target Analytik organischer Verbindungen grundsätzlich auch online betrieben werden.

## 2.4.2 Target Analytik von anorganischen Ionen

Für die Analyse von anorganischen ionischen Verbindungen hat sich die Ionenchromatografie (IC) etabliert. Mit der Kationen- bzw. Anionenaustausch-Chromatografie werden positiv-geladene Ionen (Kationen) bzw. negativ-geladene Ionen (Anionen) durch eine analytische Säule getrennt. Die Detektion erfolgt üblicherweise entweder konduktometrisch oder bei Vorhandensein eines Chromophors an der nachzuweisenden Verbindung mit einem UV-VIS Detektor. Alternativ kann eine Ionenanalyse auch nass-chemisch mittels beispielsweise

Titration, Photometrie und Kolorimetrie erfolgen, allerdings büßt diese dabei Genauigkeit ein. In der Überblicksarbeit „Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis“ (Michalski, 2018) werden die Vorteile der IC Methode detailliert beschrieben. Neben der kurzen Analysezeit (~10-15 Minuten), den niedrigen Analysekosten und einfacher Probenvorbereitung (Filtration) weist die Ionenchromatographie auch hohe Empfindlichkeit und hohe Selektivität bei komplexer Wassermatrix auf. Ebenfalls vorteilhaft ist die gleichzeitige Erfassung von sowohl Alkali- und Erdalkalitionen als auch abwasserrelevanten Ammonium und Nitrit Ionen. Weiters ermöglicht die IC eine Speziationsanalyse, welche Aussagen in Bezug auf die Oxidationsstufe eines Elements ermöglicht. Als Beispiel einer wichtigen Spezies, kann das hexavalente Chrom genannt werden, welches aufgrund seiner (öko-)toxikologischen Bedeutung auch im industriellen Abwasser überwacht wird.

### 2.4.3 Target Analytik von Schwermetallen

Schwermetallverunreinigungen können atomspektroskopisch analysiert werden. Als eine Target Analyse betreffend Metalle bietet sich dabei die Methode des induktiv-gekoppelten Plasmas an, welche häufig mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) oder Massenspektrometrie (ICP-MS) gekoppelt ist. Bei einer ICP-OES Messung werden die Analyten in einem Argonplasma atomisiert, ionisiert und ein Emissionsspektrum aus charakteristischen Spektrallinien aufgenommen. Im Gegensatz dazu werden bei der ICP-MS die Ionen durch einen nachgeschalteten Massenspektrometer detektiert. Alternativ kann Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS) verwendet werden, bei der eine Flamme zur Atomisierung einer Probe führt. Bei der F-AAS erfolgt die Detektion durch eine Schwächung der Absorption elementspezifischer Spektrallinien einer Hohlkathodenlampen (Otto, 2019; Isai und Shrivastava, 2015).

Je nach Aufgabestellung lassen sich in der Atomspektroskopie unterschiedliche Nachweisgrenzen erreichen – mit der F-AAS und ICP-OES werden Nachweisgrenzen im ppb (parts per billion,  $10^{-9}$ ) Bereich erreicht. Im Vergleich dazu werden bei einer ICP-MS Kopplung Nachweisgrenzen im ppt (parts per trillion,  $10^{-12}$ ) Bereich erreicht. Aufgrund der sequenziellen Arbeitsweise, bei der eine Lampe pro Element eingesetzt wird, ist die Analysezeit eines Atomabsorptionsspektrometers üblicherweise länger als die eines ICP-OES/ICP-MS Geräts. Generell wird AAS häufig in der Routineanalyse bei limitierter Probenlast und Elementanzahl verwendet. Dagegen sind die ICP-basierten Methoden für komplexe Fragestellungen geeignet. Diese ermöglichen die Analyse einer Vielzahl von Elementen und weisen einen großen Dynamikbereich auf.

## 2.4.4 Bewertung der Target Analytik im Hinblick auf Industrieabwässer

In Tabelle 5 wurde die Methode der Target Analytik nach verschiedenen Kriterien bewertet. Bei der Target Analytik ist festzuhalten, dass generell alle etablierten Methoden eine sehr hohe Robustheit aufweisen. Die Verbreitung in der Praxis ist sowohl für organische als auch für anorganische Verbindungen als hoch bis sehr hoch einzustufen. Abhängig von den Fragestellungen ist bei Schwermetallen AAS für routinemäßige Fragestellungen normalerweise ausreichend.

Tabelle 5. Bewertung der Target Analytik im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.

Bewertungskriterium	Target Analytik	
	Organische Verbindungen	Anorganische Verbindungen
Robustheit	+++	+++
Zielwert ableitbar	+++	++/+++
Verbreitung in der Praxis	+++	+++
Zeit- und Arbeitsaufwand	+	+
Expertise des Personals	+	++
Kosten	++/+	++/+
Geeignet für zeitlich hoch-aufgelöste bzw. <b>online</b> Überwachung?	<b>ja / ja</b> mit Aufwand und hohen Kosten	<b>ja / ja</b> mit Aufwand und hohen Kosten
Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen möglich?	<b>nein</b> ja nur wenn Substanzen bekannt sind	<b>nein</b> ja nur wenn Substanzen bekannt sind
Risikoabschätzung von Stoffen möglich?	<b>++</b> <b>quantitativ</b>	<b>++</b> <b>quantitativ</b>

- niedrig; + mäßig; ++ hoch; +++ sehr hoch

Da ein bestimmter Stoff gesucht und quantifiziert wird, ist es auch möglich, die Unterschreitung eines vorab definierten Zielwertes zu überprüfen. Der zeitliche Aufwand hängt stark

vom durchgeführten Analyseverfahren ab, wobei hier die Anzahl der zu bestimmenden Verbindungen bzw. Elemente ausschlaggebend ist. Die erforderliche Expertise des Laborpersonals wird für die Bestimmung von organischen Verbindungen als mäßig eingestuft, sodass es denkbar ist, diese auch innerbetrieblich durchzuführen. Bei der Bestimmung von Schwermetallen mittels ICP-MS ist eine höhere Expertise notwendig. Zudem sind entsprechende Sicherheitsmaßnahmen beim Aufschluss (Probenvorbereitung) erforderlich. Je nach Umfang der Analyse sind die Kosten tendenziell mäßig bis hoch.

Die Target Analytik ist sowohl für eine Online- als auch für eine zeitlich hoch-aufgelöste (z.B. täglich) Überwachung geeignet, wobei eine Online-Variante nur mit hohem Aufwand und Kosten umzusetzen ist. Ein praktisches Beispiel für eine online Analytik organischer Verbindungen mittels Target Analytik ist im Kapitel 2.12.1 dargestellt. Eine Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen bzw. Messungen ist bei dieser Methode eingeschränkt möglich, weil bei der Target Analytik nur Informationen über jene Verbindungen vorliegen, die gezielt in den Abwasserproben gesucht werden. Alle anderen Stoffe bzw. Stoffgruppen werden nicht erfasst. Erst wenn mehr über die Zusammensetzung des Abwassers bekannt ist, dann wäre eine Priorisierung aussagekräftig. Für Stoffe von Interesse kann anhand der bestimmten Konzentrationen eine Risikoabschätzung durchgeführt werden.

## 2.5 Non-Target Screening

Eine Möglichkeit zur Identifizierung von unbekanntem Wasserinhaltsstoffen bietet das Non-Target Screening bzw. die Non-Target Analytik. Hierbei handelt es sich um eine nicht-stoffgerichtete, qualitative Methode. Für die Non-Target Analytik wird seit den 90er-Jahren in der Wasser- und Abwasseranalytik eine Kombination von Flüssigchromatographie (liquid chromatography, LC) und Massenspektrometrie (MS) eingesetzt, da hiermit mittelpolare bis polare Substanzen erfasst werden können, die gut wasserlöslich sind. Solche Substanzen können sich in einer Wassermatrix gut fortbewegen, und etwa auch ins Grundwasser vordringen. Immer weiter in den Fokus gerückt sind auch Transformationsprodukte von Substanzen, die in der Regel polarer und kleiner als ihre Ausgangssubstanzen sind, und die mit LC-MS gut erfasst werden können (Kotthoff, 2019).

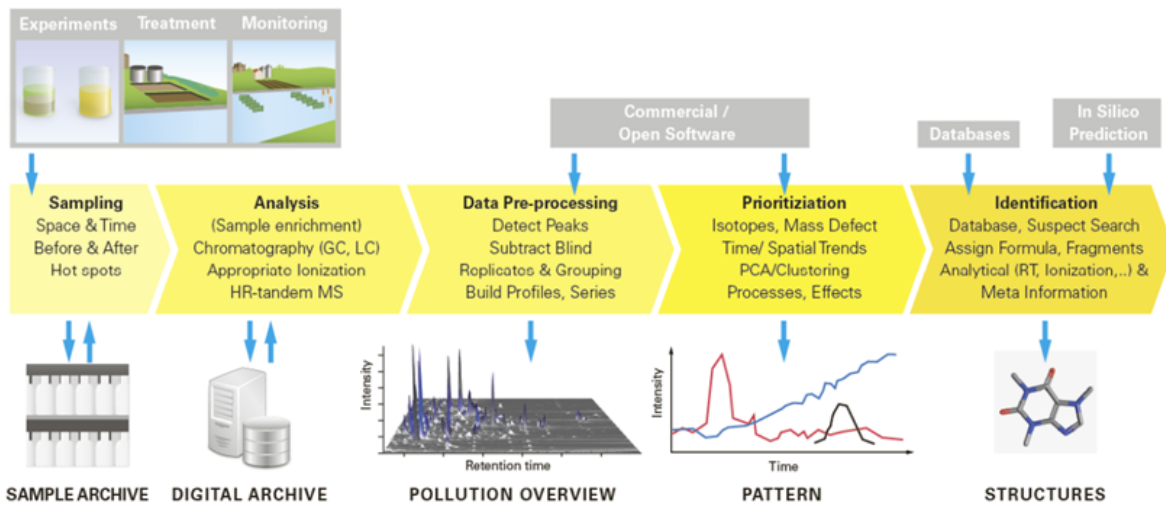
Um möglichst viel Informationen zur chemischen Struktur einer Substanz zu erhalten, wird bei der Non-Target Analytik von Abwasserproben typischerweise eine Kopplung von Flüssigchromatographie mit hochauflösender Tandem-Massenspektrometrie (LC-HR-MS/MS) verwendet. Als zusätzlicher Non-Target Ansatz erwähnt Hollender *et al.* (2017) aber auch

den Einsatz von GC×GC-HR-MS Kopplung, die eine Erfassung von apolaren und bioakkumulativen Verbindungen ermöglicht (Hoh *et al.*, 2012; Ieda *et al.*, 2011). Da es bei der LC-HR-MS/MS Analyse von Substanzen zu niedriger Ionisierungseffizienz oder unvollständiger Trennung kommen kann, erweitert dieser Non-Target Ansatz einer vorgeschalteten zweidimensionalen Chromatographie das „analytische Fenster“. Krauss *et al.* (2010) beschreiben die in der Literatur aufgeführten wesentlichen Schritte bei der Entwicklung einer Non-Target Methode. Dabei spielen die akkurate Masse und die Differenzierung zwischen Isotopen für die Zuordnung einer Summenformel eine wichtige Rolle. Bei hochauflösenden Massenspektrometern lässt sich üblicherweise ein  $m/z$  Verhältnis mit hoher Massengenauigkeit (innerhalb von 5 ppm) oder sehr hoher Massengenauigkeit (innerhalb von 1 ppm) bestimmen, welches eine Zuordnung auf 3 Nachkommastellen entspricht. Basierend auf dem Massendefekt der beteiligten Atome einer Verbindung lässt sich bei genügend hoher Auflösung die Anzahl an möglichen Summenformeln weiter reduzieren. Weitere Kriterien für die Verringerung möglicher Summenformelvorschläge werden durch die „seven golden rules“ aufgeführt (Kind und Fiehn, 2007).

Die Kosten von hochauflösenden Massenspektrometern sind in den letzten Jahren signifikant gesunken, wohingegen sich die Leistungsfähigkeit bezüglich Auflösungsvermögen, Sensitivität und Erfassungsgeschwindigkeit gleichzeitig verbessert hat (Hollender *et al.*, 2019). Zudem kommen Auswerteprogramme zum Einsatz, die eine Ableitung der Elementarzusammensetzungen aus der detektierten Masse ermöglichen. Bei unzureichender Auflösung für eine Isobarentrennung spielt die Chromatographie eine wichtige Rolle. Dies erlaubt durch Änderung der chromatographischen Einstellungen Isobare bei co-eluierenden (also gleichzeitig von der Säule austretenden) chromatographische Peaks zeitlich zu trennen, wodurch eine Differenzierung erfolgen kann.



Abbildung 3. Darstellung eines allgemeinen Workflows des Non-Target Screenings.



Quelle: Hollender, J., Schymanski, E.L., Singer, H.P., Ferguson, L.P., 2017. Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: ready to go? *Environ Sci Technol* 51:11505-11512, Lizenz für die Abbildung erteilt von ACS Publications.

Ein Beispiel eines Workflows des Non-Target Screenings ist in Abbildung 3 dargestellt. Nach der Beprobung und Probenvorbereitung wird die Analyse durchgeführt. Die Auswertung, die aus aufeinanderfolgenden Schritten besteht, nimmt dabei den Großteil der Arbeit in Anspruch. Die Auswertungsschritte sind Datenvorverarbeitung, Priorisierung und Identifizierung (Hollender *et al.*, 2017).

Bei der Auswertung wird nach der Zuordnung einer Summenformel mithilfe von internen und externen Datenbanken nach einer plausiblen chemischen Struktur gesucht. Bei der Strukturaufklärung werden heuristische Regeln angewendet, die beispielsweise die elektronische Konfiguration bei chemischen Bindungen betreffen. Zusätzlich werden die Isotopenmuster im Massenspektrum und die Retentionszeit im Chromatogramm in Betracht gezogen. Mit dem in der Tandem-Massenspektrometrie generierten Fragmentierungsmustern ist es möglich, sowohl durch eigene Messungen von Referenzstandards, sowie die Erstellung von internen Datenbanken als auch mithilfe von externen MS/MS Datenbanken, oder anhand eines „*in silico*“ Fragmentierung-Tools, auf eine passende chemische Struktur zu schließen. Die verschiedenen Identifizierungsmethoden und die wachsenden Datenbanken bedeuten einerseits eine erleichterte Identifizierung, andererseits ist gleichzeitig mehr Arbeit notwendig, diese Datenbanken abzugleichen.

Der vom deutschen Umweltbundesamt verfasste Abschlussbericht „Methodik zur Anwendung von Non-Target Screening (NTS) mittels LC-MS/MS in der Gewässerüberwachung“ (Jewell *et al.*, 2021) führt Vor- und Nachteile der Non-Target Analytik als Screening-Methode auf. Demnach kann mit einer Methode eine breite Bandbreite von Analyten (z.B. bis 1000 Da) mit hoher Massengenauigkeit ( $\pm 0.001$  Da) und Massenauflösung (FWHM > 20.000), ohne Vorkenntnisse über die möglicherweise vorhandenen Verbindungen erfasst werden. Hinzu kommt, dass durch eine gezielte Daten-Priorisierung unbekannte bzw. in Datenbanken registrierter Verbindungen erfasst werden können. Ein weiterer Vorteil der Non-Target Analytik ist, dass archivierte Spektren jederzeit retrospektiv auf spezifische Substanzen untersucht werden können. Die zwei wesentlichen Nachteile umfassen das Fehlen von experimentellen Erfahrungen mit der Messtechnik im Vergleich zur Target Analytik sowie die Vergleichbarkeit der produzierten Daten bei unterschiedlichen Geräten und Auswertemethoden. Um den ersten Nachteil entgegenzuwirken, wurde 2019 von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) der Leitfaden „Anwendung des Non-Target Screenings mittels LC-ESI-HR-MS in der Wasseranalytik“ (Wasserchemische Gesellschaft, 2019) veröffentlicht, der Richtlinien betreffend die Messtechnik, Datenauswertung und Interpretation enthält.

Die Non-Target Analytik gibt zwar einen Überblick über die in der Wasserprobe vorhandenen Verbindungen, jedoch hat jede Methode aufgrund der unterschiedlichen physikalischen chemischen Eigenschaften der Verbindungen einen „cut-off“ für deren Detektierbarkeit. Somit muss bedacht werden, dass bei der Non-Target Analytik immer eine Teilmenge von priorisierten Verbindungen detektiert wird, und die Detektion einer anderen Teilmenge die Adaptierung der Prozedur erfordert (Nürnberg *et al.*, 2015).

Beispielsweise kann eine hohe Polarität von Substanzen dazu führen, dass deren Peaks im Chromatogramm nicht zuordenbar sind. Um sehr polare Verbindungen zu erfassen, erwähnt Hollender *et al.* (2017) alternative flüssigchromatographische Ansätze – HILIC (hydrophilic interaction liquid chromatography), Ionenchromatographie oder Kapillarelektrophorese, gekoppelt mit HR-MS. Um einer Co-Elution entgegenzuwirken, ist eine Trennung mittels zweidimensionaler Flüssigchromatographie möglich - entweder mit zwei Reversed-Phase analytischen Säulen oder durch eine Aneinanderreihung einer Größenausschluss-säule mit einer Reversed-Phase Säule.

Je nach Fragestellung spielt die Beprobung, die Probenvorbereitung und die Analyse eine wichtige Rolle. Bei polaren, nicht-flüchtigen oder semi-flüchtigen Verbindungen wird häufig eine Festphase-Extraktion (SPE) eingesetzt. Dadurch wird die Messung zwar erleichtert,

aber es werden nicht alle Substanzen gleich gut aufkonzentriert, da manche während der Extraktion verloren gehen. Um die falsch-negative Ergebnisrate zu reduzieren sind deshalb Vorkenntnisse über die möglichen Analyten erforderlich bzw. kann das Extrakt wieder im Abwasser aufgelöst werden.

Trotz der vielen Identifizierungsmöglichkeiten in der Non-Target Analytik, ist eine eindeutige konfigurative Identifizierung oftmals ohne einen Vergleich mit Referenzstandards oder der Verwendung von komplementären Methoden nicht möglich. Ein Beispiel für eine komplementäre Methode ist die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), welche die Detektion von bestimmten funktionellen Gruppen ermöglicht, und dadurch auch die Unterscheidung zwischen Stereoisomeren erlaubt. Im Vergleich zu NMR können mit LC-HR-MS teilweise auch bestimmte funktionelle Gruppen detektiert und Stereoisomere unterschieden werden (mit Referenzstandards). Eine Detektion mit NMR ist jedoch wesentlich eindeutiger und ohne Referenzmaterial möglich. Aufgrund niedriger Sensitivität, sind jedoch, anders als in der Spurenanalytik üblich, größere Mengen an Analyten erforderlich. Ein anderes Beispiel ist der hochauflösende Ionenmobilität Massenspektrometer - dieser erlaubt die zusätzliche Trennung von Isomeren nach deren Geometrie (Krauss, 2010; Hollender, 2017).

Aufgrund der hohen Variabilität der Matrix von Industrieabwässern ist die Identifizierung von Verbindungen von Interesse oft sehr zeitaufwändig. Um diese Einschränkung zu überwinden, wurden Priorisierungsmethoden entwickelt, um sogenannte „bekannte Unbekannte“ (known unknowns), d. h. häufig nachgewiesene Stoffe inklusive Transformationsprodukten als priorisierte Verbindungen im Industrieabwasser zu identifizieren. In einer Proof-of-Concept Studie untersuchten z.B. Purschke *et al.* (2020) eine im industriellen Abwasser befindliche „bekannte Unbekannte“ mittels einer Kopplungsmethode von 2D-Chromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie. Die Kopplung der vorgeschalteten 2D-Chromatographie dient dazu, eine Priorisierung für eine bestimmte Stoffgruppe zu schaffen, um dadurch die großen Datensätze aus den zahlreichen Massenspektren zu reduzieren. In der ersten Dimension der chromatographischen Trennung wurden jene Stoffe gewählt, die nach einer definierten Elutionszeit eine bestimmte UV-Absorption aufweisen. Diese Fraktion wurde danach in einer zweiten chromatographischen Dimension getrennt und mit einem hochauflösendem Massenspektrometer analysiert. Durch eine abgestufte Auswertungsmethode konnte die Substanz von Interesse (Dichlorodinitrophenol) mithilfe der charakteristischen Isotopensignatur des Chloratoms und Tandem-Massenspektrometrie aus mehr als 4000 Peaks (sowohl im negativen als auch im positiven Messmodus) identifiziert werden. Als eine komplementäre Methode für die Identifizierung des

Strukturisomers wurde im weiteren Schritt  $^1\text{H-NMR}$  durchgeführt, um damit ein vollständiges Substitutionsmuster des Moleküls zu erzielen.

### **2.5.1 Generische Datenverarbeitung beim Non-Target Screening von Abwasserproben**

Eine Studie von Nürnberg *et al.* (2015) beschreibt basierend auf einer Kopplung von LC-HR-MS (QTOF-MS) den Arbeitsablauf einer Non-Target Methode für die Detektion von Mikroverunreinigungen in realen Abwasserproben. Bei der Durchführung einer Non-Target Analytik ist nicht nur die Wahl einer geeigneten analytischen Säule und die Verwendung eines hochauflösenden Massenspektrometers von großer Bedeutung. Überdies ist auf eine fortgeschrittene Datenverarbeitung Wert zu legen, um aus dem gescannten Datensatz auf die tatsächlichen Peaks zu schließen. Dafür wurde eine abgestufte Prozedur für die Peak Extraktion entwickelt.

Da die Non-Target Analytik eine ungerichtete Methode ist, werden durch die Messung tausende  $m/z$  Signale mit entsprechender Retentionszeit erzeugt. Diese großen Mengen an Daten müssen verarbeitet werden, um relevante Informationen zu erhalten. Die ersten Schritte der Datenverarbeitung beinhalten die Peak-Findung und die Peak-Filterung. Diese sind für die Qualität der Features im Hinblick auf falsch-positive und falsch-negative Ergebnisse von großer Bedeutung. Isotopen- und Addukt-Peaks werden zusammengefasst und die Daten durch Blindwert- und Replikat-Messungen korrigiert. Schlussendlich erfolgen die statistische Auswertung und die Identifikationsschritte der unbekanntem Verbindungen.

### **2.5.2 Bewertung des Non-Target Screenings im Hinblick auf Industrieabwässer**

In Tabelle 6 ist eine orientierende Bewertung für das Non-Target Screening angeführt. Dabei ist festzuhalten, dass die Methode eine hohe Robustheit aufweist, jedoch wird diese als geringer als bei der Target-Substanzanalytik eingestuft. Die Einschränkung ergibt sich u.a. aus der noch unzureichenden Entwicklung bzw. Verfügbarkeit von Stoffen in Datenbanken für den Vergleich von MS/MS Spektren, obwohl sich diese in stetigem Wachstum befinden. Aufgrund der qualitativen Informationen des Screenings kann die Erreichung eines Zielwerts (z.B. Grenzwert) nicht abgeleitet werden.

Die Methodik ist in der Praxis noch nicht so verbreitet wie die Target Analytik, obwohl es sich um keine neue Methodik handelt. Die Umsetzbarkeit hat sich in jüngster Zeit durch die technologische Entwicklung und Kommerzialisierung hochauflösender Massenspektrometern deutlich verbessert. Die fortschreitende Entwicklung der Auswertungssoftware und der Datenbanken könnte die Einsatzmöglichkeiten weiter erhöhen. Der Zeit- und Arbeitsaufwand, die Expertise des Personals sowie die Kosten sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt als sehr hoch einzustufen.

Das Non-Target Screening eignet sich nicht für eine Online-Überwachung. Eine zeitlich hoch-aufgelöste (z.B. tägliche) Überwachung wäre denkbar, jedoch mit sehr großem Aufwand und hohen Kosten verbunden. Kapitel 2.12.2 veranschaulicht an einem Beispiel wie dies in der Praxis zu Monitoring-Zwecken realisierbar wäre.

Das Non-Target Screening liefert einen breiten, qualitativen Fingerabdruck des Abwassers, was eine Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen (z.B. Target Analytik oder effektbasierte Tests) ermöglicht. Die Priorisierung kann je nach Fragestellung unterschiedlich erfolgen. So können etwa die intensivsten Signale zur Priorisierung herangezogen werden, obwohl diese nicht unbedingt mit höheren Konzentrationen gleichzusetzen sind. Eine Priorisierung nach der (öko-)toxikologischen Wirkung der Substanzen ist mit Non-Target Analytik nicht möglich, da hier Molekülmassen gemessen werden. Anhand der funktionellen Gruppen der detektierten Stoffe kann jedoch z.B. mittels QSAR Modellen eine toxische Wirkung abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse des Non-Target Screenings ermöglichen die Prüfung einer Risikoabschätzung auf Vollständigkeit. Ohne Quantifizierung der Stoffe von Interesse kann jedoch keine quantitative Risikoabschätzung (z.B. die Berechnung der „Predicted Environmental Concentration“), sondern nur eine qualitative Risikoabschätzung unter Berücksichtigung der chemischen Struktur und der daraus abzuleitenden Gefährlichkeit eines Stoffes erfolgen. Wenn neue organische Verbindungen identifiziert werden, die in einer Risikoabschätzung zu berücksichtigen sind, kann in weiterer Folge eine Quantifizierung mittels Target Analytik durchgeführt werden.

Tabelle 6. Bewertung der Non-Target Analytik im Hinblick auf den Umgang mit Abwasser-einleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.

Bewertungskriterium	Non-Target Analytik
Robustheit	++
Zielwert ableitbar	-
Verbreitung in der Praxis	+
Zeit- und Arbeitsaufwand	+++
Expertise des Personals	+++
Kosten	+++
Geeignet für zeitlich hoch-aufgelöste bzw. <b>online</b> Überwachung?	<b>ja / nein</b> aber mit sehr großem Aufwand und hohen Kosten
Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen möglich?	<b>ja</b> qualitativ
Risikoabschätzung von Stoffen möglich?	<b>++</b> <b>qualitativ</b>

- niedrig; + mäßig; ++ hoch; +++ sehr hoch

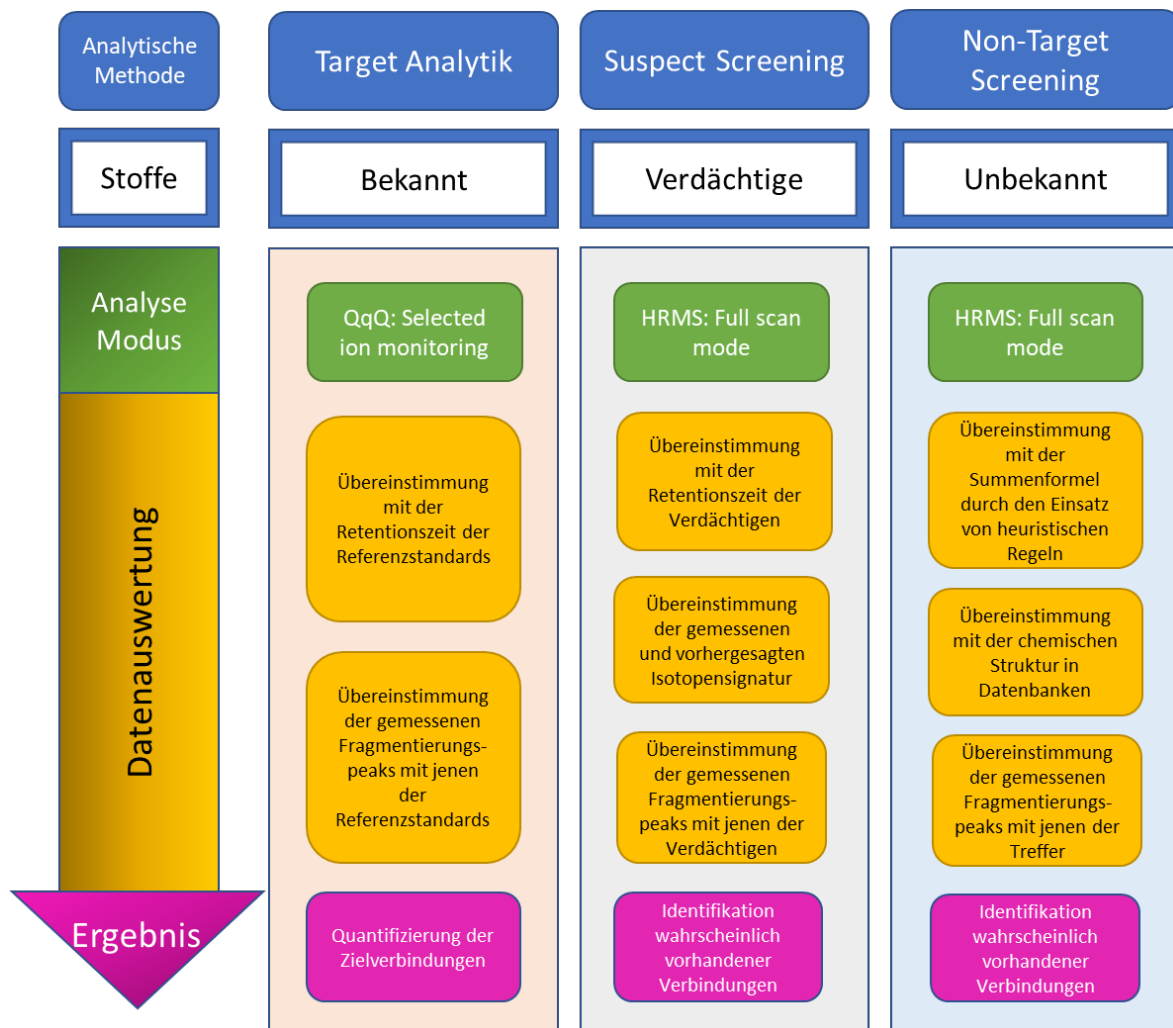
## 2.6 Suspect Screening

Von Target und Non-Target Analytik abzugrenzen ist das sogenannte Suspect Screening. Da zertifizierte Referenzstandards nicht für alle Stoffe von Interesse verfügbar sind - insbesondere nicht für deren Metaboliten und Abbauprodukte - können verdächtige Stoffe im Chromatogramm bzw. im Massenspektrum anhand von charakteristischen Merkmalen untersucht werden. Sowohl beim Suspect Screening als auch bei der Target Analytik werden ausschließlich bekannte Verbindungen berücksichtigt. Im Gegensatz zur Target Analytik stützt sich das Suspect Screening nicht auf Referenzstandards für eine Bestätigung und Quantifizierung von Analyten, weshalb wie bei der Non-Target Analytik nur qualitative Informationen über die möglicherweise vorhandenen Verbindungen erhalten werden.

Durch das Nachschlagen in unterschiedlichen Datenbanken können Informationen zu verdächtigen bzw. infrage kommenden Substanzen beschafft werden. Das NORMAN Netzwerk veröffentlicht kontinuierlich Suspect-Listen. Dabei sind bei jeder aufgelisteten Datensammlung Excel oder CSV Dateien mit den relevanten Informationen inklusive einer Liste von Strukturen als InChI Strukturcode erhältlich. Zusätzlich kann man in frei zugänglichen Datenbanken wie ChemSpider und Pubchem je nach Eigenschaft einer Verbindung gezielt nach potenziellen Kandidatenstoffen suchen. Von großer Wichtigkeit ist beim Suspect Screening der Abgleich von Fragmentierungsmustern eines erwarteten Moleküls. Dafür sind MS/MS Datenbanken verfügbar, die es erlauben mittels „*in silico*“ Algorithmen Fragmentierungsmuster vorauszusagen (Hollender *et al.*, 2017).

Eine mehrstufige Prozedur des Suspect Screenings wurde von Kern *et al.* (2009) beschrieben, wo Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen untersucht wurden. Für eine anfängliche Beurteilung der Detektionseffizienz wurden im Zuge einer Target Analytik 205 aufgestockte Referenzstandards analysiert. Dabei wurden bei 80 % der Referenzstandards eine 70 %-ige Wiederfindungsrate und eine Nachweisgrenze von 0,1-10 ng/L erreicht. Durch die große Anzahl von wiedergefundenen Referenzstandards, und deren unterschiedlich inhärenten physikalischen chemischen Eigenschaften, lässt sich die Anzahl von falsch negativen Ergebnissen reduzieren. Bei der Untersuchung der Transformationsprodukte von 52 Mikroschadstoffen wurde dabei sowohl eine Software für die Vorhersage von Reaktionswegen verwendet, als auch in der „peer-reviewed“ wissenschaftlichen Literatur nachgeschlagen. Das Ergebnis ergab in Summe 1794 mögliche Transformationsprodukte biotischen (Metaboliten) und abiotischen (durch Hydrolyse / Photolyse) Ursprungs.

Abbildung 4. Gegenüberstellung der Mess- und Auswertung-Workflows für die Target Analytik, Suspect Screening und Non-Target Screening.

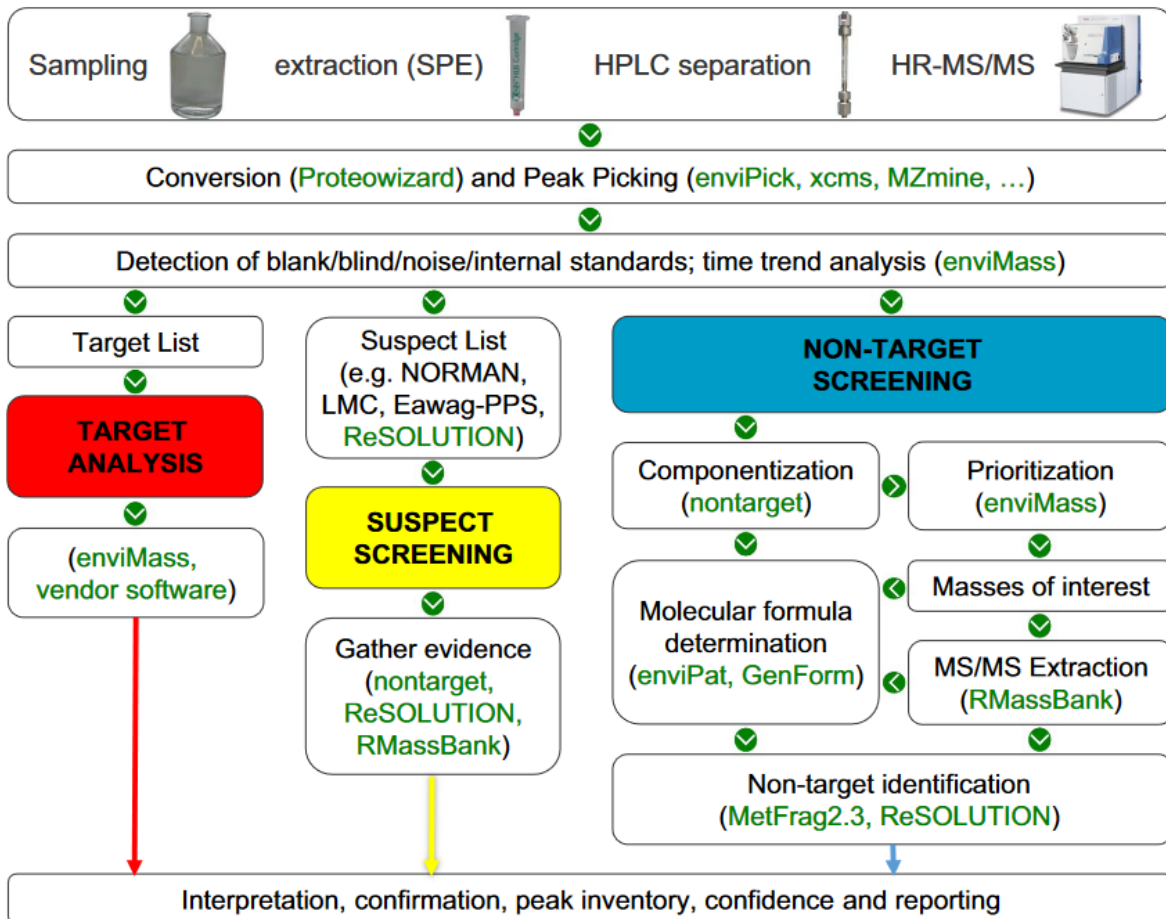


Für die Identifizierung der erwarteten Transformationsprodukte wurde ein Suspect Screening entwickelt, das aus einer mehrstufigen Prozedur besteht, bei der sich nach jeder Stufe die Anzahl an falsch positiven Ergebnissen verringert. Die ersten zwei Stufen setzten das Vorhandensein einer exakten Masse ( $< 5$  ppm), das Fehlen vom Signal im Chromatogramm der Blindprobe ( $\pm 0,1$  Minute) und eine hohe Signalintensität ( $> 105$ ) voraus. Anschließend wurde für die Berechnung der Retentionszeit von 92 Referenzstandards eine lineare Korrelation zwischen der Retentionszeit und dem Octanol-Wasser Partitionskoeffizient ( $\log K_{ow}$ ) erstellt. Um sowohl neutrale als auch ionische Spezies einzuschließen, wurde dabei ein 95 %-iges Prognoseintervall gewählt. Als vierte Stufe wurde die charakteristische Isotopensignatur von bestimmten konstituierenden Elementen (Cl, Br, S) einer Verbindung ermittelt. Beim fünften Schritt wurde die Ionisierungseffizienz im jeweiligen Messmodus anhand von bekannten funktionellen Gruppen untersucht. Als letzter Schritt wurde bei verdächtigen



Transformationsprodukten eine hochauflösende MS/MS Messung durchgeführt. Dabei wurde sowohl versuchsweise nach entsprechenden Peaks gesucht als auch durch ein „in silico“ Fragmentierungsmuster vorhergesagt. Dabei erfolgt eine Bestätigung nicht nur anhand vom Fragmentierungsmustern, denn zusätzlich können Isomere differenziert werden, wodurch die Anzahl der falsch negativen Ergebnisse durch die hohe Auflösung reduziert wird. Schließlich hat sich bei der Umsetzung der Suspect Screening auf die Wasserprobe die Anzahl der 1794 möglichen Transformationsprodukte auf 19 reduziert, wobei 12 durch Referenzstandards bestätigt wurden.

Abbildung 5. Arbeitsablauf für die Strukturzuweisung bei der Target Analytik, Suspect und Non-Target Screening am Beispiel des EU-Projekts SOLUTIONS.



Quelle: Altenburger *et al.*, 2019. Future water quality monitoring: improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures. *Environ Sci Eur*, 31-12, Springer Open gestattet die uneingeschränkte Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung von publizierten Abbildungen im Rahmen von <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Abbildung 4 zeigt die Charakterisierung bzw. Positionierung des Suspect Screening in Bezug auf die Target Analytik und das Non-Target Screening. Zusammenfassend handelt es sich bei Suspect Screening de facto um eine Non-Target Analytik, bei der durch Vorwissen verdächtige Verbindungen bzw. ihre Metaboliten und Abbauprodukte im Massenspektrum gesucht werden. Demgegenüber werden bei der Target Analytik Referenzstandards herangezogen, die für die Kalibration und Quantifizierung der Zielverbindungen verwendet werden. Dabei erfordert die Datenauswertung ausschließlich die Übereinstimmung der Retentionszeit und der Fragmentierungspeaks der Zielsubstanzen mit jenen der Referenzstandards. Bei Suspect Screening von verdächtigen Substanzen werden zusätzlich die genaue Molekülmassen (Masse/Ladung) und Isotopensignatur berücksichtigt, wobei das Non-Target Screening noch zusätzliche Schritte erfordert, wie die Anwendung von heuristischen Regeln bei der Bestimmung von Summenformeln und die Suche in Datenbanken für die Bestimmung der chemischen Struktur. Abbildung 5 aus Altenburger *et al.* (2019) verdeutlicht die Steigerung des Aufwandes und der Komplexität bei der Auswertung der Messergebnisse des Non-Target Screenings.

## 2.7 3D-Fluoreszenzspektroskopie

3D-Fluoreszenzspektroskopie ist ein optisches Messverfahren für die Analyse von Wasserproben. Bei der Fluoreszenz handelt es sich um eine spontane Emission von Licht bei einer bestimmten Anregungs-Wellenlänge. Stoffe die gut als Fluorophore agieren sind jene mit Doppelbindungen bzw. konjugierten Doppelbindungen, da die beteiligten Elektronen besonders gut anregbar sind. Im Gegensatz zur klassischen Fluoreszenzmessung wird mit einer Anregungswellenlänge nicht nur eine einzelne Emissionswellenlänge detektiert, sondern ein komplettes Emissionsspektrum aufgenommen. Das Ergebnis der Messung ist eine sogenannte Excitation-Emission-Matrix (EEM).

Der Sammelbegriff „gelöste organische Verbindungen“ (Dissolved Organic Matter, DOM) bezeichnet eine Mischung organischer Verbindungen unterschiedlichen Ursprungs und variabler Zusammensetzung. Bei einer Veränderung der Lage des höchsten Peaks im EEM-Fingerprint liegt daher die Hypothese nahe, dass diese durch eine Veränderung in der Zusammensetzung der gelösten organischen Verbindungen verursacht wird. Speziell für EEM wurden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, um Bereiche in der EEM zu definieren, welche überwiegend gewissen Verbindungen zugeordnet werden können.

Verglichen mit anderen Mess-Methoden ist Fluoreszenzspektroskopie schnell, günstig, hoch sensitiv, benötigt keine zusätzlichen Chemikalien und erfordert wenig bis gar keine spezielle Vorbereitung der Proben (Carstea et al., 2016).

Die derzeitigen Anwendungen reichen von der Erkennung von Kontaminationen in Karstquellen (Frank *et al.*, 2017) bis hin zur Untersuchung der Dynamik und des Ursprungs von gelösten organischen Verbindungen bei unterschiedlichen Abflussbedingungen in verschiedenen Gewässern (Yamashita *et al.*, 2008, Harjung *et al.*, 2018). Von besonderem Interesse ist beispielweise die Charakterisierung von gelösten organischen Verbindungen (Coble *et al.*, 2014). Dadurch konnten beispielsweise, anhand der Zunahme der Aromatizität von gelöstem organischem Kohlenstoff, Kontaminationen durch Diesel in einem Fließgewässer festgestellt werden, welche durch landwirtschaftliche Nutzfahrzeuge bei der Ernte verursacht und bei Starkregen in den Fluss abgeschwemmt wurden (Carstea *et al.*, 2010). Es ist auch möglich, Verschiebungen der Fluoreszenzpeaks während und zwischen Niederschlagsereignissen zu beobachten, was auf Veränderungen der DOM-Quellen hinweist (Croghan *et al.*, 2021). Im Abwasserbereich wurde die Methode zur (qualitativen) Überwachung der Reinigungsleistung von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen herangezogen. Dabei konnten Korrelationen zwischen bestimmten Fluoreszenzpeaks und den im Abwasser gebräuchlichen organischen Summenparametern BSB<sub>5</sub>, CSB und TOC abgeleitet werden.

Da je nach Industriebranche unterschiedliche Chemikalien in das Abwasser gelangen, sind die Fluoreszenzspektren von Industrieabwässern branchenabhängig. So wurden etwa für Textil-, Zellstoff- und Kokereiabwässer kennzeichnende Komponenten identifiziert (Carstea, 2016). Auf dieser Basis ist es theoretisch möglich, Einträge von Industrieabwässern in Gewässer zu identifizieren. Borisover *et al.* (2011) beobachteten z.B. eine Verschiebung eines charakteristischen Peaks in einen bestimmten Wellenlängenbereich in Flussproben, bei denen Abwässer aus Ölraffinerien sowie aus chemischen und biochemischen Industrien eingeleitet wurden. Diese Verschiebung könnte den Forschern zufolge als ein Fluoreszenz-Tracer für unspezifische industrielle Verschmutzung verwendet werden.

Die Erkenntnisse aus der Literatur stützen sich überwiegend auf die begrenzten Informationen ausgewählter Wellenlängenkombinationen, wie z.B. die sogenannten Coble Peaks (Coble, 1996). Das Potenzial, das die Informationen des gesamten EEM in Verbindung mit multivariaten und dimensionsreduzierenden statistischen Methoden bietet, ist in diesem Bereich noch nicht voll ausgeschöpft. Es gibt z.B. Hinweise, dass die parallele Faktorenanalyse (PARAFAC) (Bro, 1997) als statistisches Verfahren bei der Identifizierung der

Zusammensetzung und Dynamik von gelösten organischen Verbindungen die Informationsdichte der Ergebnisse steigert (Austnes *et al.*, 2010, Fellman *et al.*, 2009, Hong *et al.*, 2012). Die PARAFAC-Analyse ist eine mehrstufige dimensionsreduzierende Methode zur gleichzeitigen Bestimmung und Quantifizierung der zugrundeliegenden unabhängigen Fluoreszenzkomponenten (Murphy *et al.*, 2013). Jedoch ist die Interpretation der PARAFAC-Ergebnisse nicht trivial. Bisher ist es zudem nicht gelungen, die PARAFAC-Komponenten eindeutig bestimmten chemischen Verbindungen zuzuordnen, obwohl angenommen wird, dass die Werte der Komponenten mit den tatsächlichen Konzentrationen korrelieren (Stedmon und Bro, 2008, Wünsch *et al.*, 2019).

Die 3D-Fluoreszenzspektroskopie wurde von Peer *et al.* (2022) erfolgreich verwendet, um Schwankungen der Chlorid-Konzentration in Flusswasserproben zu beschreiben. Dabei konnte - vorerst jedoch nur qualitativ - eine bestimmte PARAFAC-Komponente den Chlorid-Ionen zugeordnet werden. Zur Quantifizierung der Chlorid-Konzentration konnten 18 ausgewählte Wellenlängenkombinationen mittels eines multivariaten statistischen Modells identifiziert werden. Außerdem konnten Cohen *et al.* (2014) Schwankungen der Reinigungsleistung von vier kommunalen Kläranlagen anhand der PARAFAC-Komponente, die proteinartigen tryptophanähnlichen Stoffen zugeordnet wurden, qualitativ beschreiben.

Zusammenfassend strebt die 3D-Fluoreszenzspektroskopie die Charakterisierung der gelösten organischen Verbindungen in einer Wasserprobe anhand des Fluoreszenz-Emissionsspektrums an. Bis dato konnten nur vereinzelte Bereiche der Excitation-Emission-Matrix (EEM) spezifischen organischen Verbindungsgruppen zugeordnet werden, wobei die Variation der Fluoreszenzintensität sowohl qualitative als auch semi-quantitative Informationen über die Schwankungen der Konzentrationen enthält. Derzeit wird die Methode vor allem zur Beurteilung der Gewässergüte, zur Erkennung von Kontaminationen unterschiedlicher Herkunft, sowie zur Überwachung der kommunalen Abwasserreinigung verwendet. Speziell für die Beschreibung der komplexen Abwassermatrix industrieller Herkunft scheint die 3D-Fluoreszenzspektroskopie aufgrund ihrer hohen Sensitivität geeignet zu sein, allerdings bedarf es hierzu noch weiterer Forschungs- und Entwicklung.

## 2.8 Effektbasierte Tests: Bioassays

Neben der chemischen Analyse sind bei der Überwachung von Industrie-Chemikalien auch die effektbasierten Tests (effect based methods, EBM), die auch als biologische Wirktests bekannt sind, von Relevanz. Im Unterschied zur Substanz Analytik steht nicht die Substanz selbst im Vordergrund, sondern ein definierter Effekt („Endpunkt“), den diese auf biologische Systeme (Zellen, Mikroorganismen, Tiere, Bevölkerung) entfalten. Dieser wird mit Bewertungskriterien verglichen, um abschätzen zu können, inwiefern die detektierte Wirkung einen negativen Effekt aufweist (Fürhacker *et al.*, 2022).

Im Unterschied zur Target Analytik wird mit EBM anstatt einer oder mehrerer Verbindungen, eine breite Palette an Verbindungen (Verbindungsklasse) mit demselben Endpunkt bzw. derselben Wirkung erfasst. Der Einzelstoffansatz der Target Analytik setzt im Allgemeinen *a priori* Kenntnisse über die zu überwachenden Verbindungen voraus. Da es jedoch aus analytischen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich ist, alle in der aquatischen Umwelt vorkommenden Verbindungen zu erfassen und zu quantifizieren, kann die Target Analytik immer nur einen vergleichsweise kleinen und vordefinierten Teil der zahlreichen chemischen Stoffe, die in Verwendung sind und in die Umwelt eingetragen werden, prüfen. Der EBM-Ansatz erlaubt über die Messung der Intensität des hervorgerufenen Effekts die Quantifizierung der Vertreter einer entsprechenden Substanzklasse, was wiederum in der Non-Target Analytik ohne die Verwendung von Referenzstandards nicht möglich ist. Trotz der großen Anzahl an Verbindungen, die mit der Non-Target Analytik erfasst werden können, können dennoch nicht alle Unbekannten detektiert werden („cut-off“ der Methode).

Um das Risiko sowie die Auswirkungen, die von der großen Anzahl an Verbindungen, inklusive deren Metaboliten und andere Transformationsprodukte ausgehen, abzuschätzen, wäre es erforderlich sehr viele individuelle Bewertungskriterien (Qualitätsstandards) zu entwickeln. Basierend auf Laboruntersuchungen würden sich solche Bewertungskriterien auf einzelne Stoffe beziehen, wobei selbst dann eine Co-Exposition durch mehrere Chemikalien und ein damit einhergehender kumulativer (öko-)toxikologischer Effekt nicht erfasst werden kann (EK, 2014). Im Gegensatz dazu werden bei EBM die komplexen Chemikaliengemische, wie sie in der aquatischen Umwelt in der Regel vorkommen und die daraus entstandenen Mischtoxizitäten über die Effektebene zusammengefasst. Dies selbst dann, wenn die Einzelstoffe dieser Gemische unter ihren jeweiligen Wirkkonzentrationen bzw. Wassergrenzwerten liegen (Walter *et al.*, 2002; Altenburger *et al.*, 2018).

Einem Bericht der Europäischen Kommission hinsichtlich der Wasserrahmenrichtlinie zufolge (EK, 2014), werden folgende Anwendungsbereiche für biologische Wirktests genannt:

- Als Screening-Tools bei der Belastungs- und Risikoanalyse, um die Priorisierung von Gewässern zu unterstützen, die weitere Untersuchungen erfordern;
- Als Frühwarnsystemen bzw. zur Priorisierung weiterer Untersuchungen in Gewässern, bei denen es keine bekannten Belastungen gibt, und die in der Belastungs- und Risikoanalyse nicht als gefährdet eingestuft wurden;
- Um die Auswirkungen von Schadstoffgemischen oder nicht routinemäßig analysierten Chemikalien zu analysieren (z. B. zur Unterstützung der investigativen Überwachung), wenn die Ursachen für einen Rückgang bestimmter Organismenarten der biologischen Qualitätselemente unbekannt sind;
- Als zusätzliche Unterstützung bei der Bewertung der Wasser- und Sedimentqualität, jedoch nicht als Ersatz für die herkömmliche chemische und ökologische Überwachung im Rahmen der WRRL.

Im Zuge der Evaluierung der Europäischen Wasserrichtlinien, unter anderem der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), der Umweltqualitätsnorm-Richtlinie (UQN-RL) und der Kommunalen Abwasserrichtlinie (KA-RL, EWG, 1991) im Jahr 2019 wurde angeregt, die chemischen Belastungen von Oberflächengewässern ganzheitlicher und nicht ausschließlich auf Ebene von Einzelstoffen zu berücksichtigen (EK, 2019a). Der fehlende Bezug zu organischen Mikroschadstoffen, den sogenannten „contaminants of emerging concern“ (CEC) wie etwa Pharmazeutika, Industriechemikalien oder Pestiziden, wurde zeitgleich im Rahmen der Evaluierung der Kommunalen Abwasserrichtlinie als Defizit der Richtlinie identifiziert (EK, 2019b).

Die derzeit zur Verfügung stehenden effektbasierten Tests können nach dem zugrundeliegenden Monitoring-Ansatz in drei Kategorien eingeteilt werden (EK, 2014):

- Bioassays (*in vitro* und *in vivo*), welche die Toxizität von Umweltproben unter definierten Laborbedingungen quantifizieren;
- Biomarker, die biologische Reaktionen auf individueller oder niedrigerer Organisationsebene bei Organismen anzeigen;
- Ökologische Indikatoren, die Effekte auf der Ebene von höheren biologischen Organisationsebenen (z.B. Biozöosen) nachweisen.

Um Informationen bezüglich der Wasserqualität zu vervollständigen, offene Fragen zur Mischtoxizität besser abzudecken und Managementmaßnahmen gezielt ableiten zu können, werden Bioassays heute zunehmend eingesetzt. Für die Bewertung werden wirkungsbezogene Bewertungskriterien mit UQN für ausgewählte Einzelstoffe kombiniert, wobei die ausgewählten Einzelstoffe als Leitparameter und Äquivalenzparameter für bestimmte toxikologische Endpunkte dienen. Toxikologische Endpunkte beinhalten beispielsweise Genotoxizität (schädigende Veränderungen des Erbguts), endokrine Wirkungen (schädigende Wirkungen über die Beeinflussung des Hormonsystems), Kanzerogenität (krebserzeugende Wirkungen) oder Neurotoxizität (schädliche Wirkungen auf das Nervensystem).

Im Unterschied zu Bioassays werden Biomarker in der Regel auf der Ebene gesamter Organismen eingesetzt. Die Beziehung zwischen der Reaktion eines Biomarkers und der chemischen Belastung ist aufgrund von evolutionären Anpassungsmechanismen sowie zahlreichen innerzellulären Reparaturmechanismen nicht unbedingt linear (Mayer et al. 1992). Biomarker werden bereits in den Überwachungsprogrammen regionaler Meeresschutzübereinkommen (z.B. OSPAR, HELCOM) eingesetzt. Damit können Auswirkungen von Stoffen ermittelt werden, die zuvor nicht als bedenklich eingestuft wurden, um Regionen mit verminderter Umweltqualität zu identifizieren und Trends zu untersuchen. Die Referenzarten der biologischen Qualitätselemente zur Beurteilung des ökologischen Zustandes von Gewässern können etwa als Biomarker angesehen werden.

Mit Ökologischen Indikatoren werden Veränderungen auf die Struktur von Lebensgemeinschaften analysiert. Diese sind vor allem für die ökologische Zustandsbewertung von Gewässern (z.B. unter der WRRL) maßgeblich und umfassen etwa die biologischen Qualitätskomponenten von Fließgewässern, Seen, Übergangsgewässern und Küstengewässern, die in Anhang V der WRRL definiert sind. Ein Beispiel für einen ökologischen Indikator ist der SPEAR-Index, der den Einfluss der Schadstoffbelastung auf die Artenzusammensetzung in Fließgewässern indiziert (EK, 2014).

Im folgenden Kapitel wird ausschließlich auf die *in vitro* Bioassays zur Bewertung von Abwasserproben näher eingegangen, da Biomarker sowie ökologische Faktoren im Abwasser konzeptionell nicht anwendbar sind.

### 2.8.1 *In vitro* Bioassays

*In vitro* Bioassays basieren überwiegend auf den Einsatz von humanen oder tierischen Zelllinien (oft „Krebszellen“, die keine Einschränkung in der Vermehrung über viele Generationen hinweg aufweisen) für die Erkennung von unerwünschten Effekten auf molekularer Ebene. Beispiele für unerwünschte Effekte sind etwa die Aktivierung eines spezifischen zellulären Rezeptors (z.B. humaner Östrogenrezeptor) oder Signalwegs, die Induktion oder Hemmung einer bestimmten enzymatischen Aktivität sowie das Herbeiführen von Mutationen. Dabei reagieren die *in vitro* Bioassays konzentrationsabhängig auf all jene Verbindungen in einer Probe, welche denselben Wirkmechanismus haben, sodass eine Dosis-Wirkungs-Beziehung abgeleitet werden kann. Für die Detektion und die Quantifizierung des Signals werden in der Regel genetische Reportersysteme eingesetzt, die auf der Induktion fluoreszierender Farbreaktionen oder anderen sensitiven Messmethoden beruhen.

In Analogie zu den Umweltqualitätsnormen (UQN), die für chemische Einzelstoffe definiert wurden, um eine Gefährdung für oder durch die aquatische Umwelt beurteilen zu können, müssen auch bei der Bewertung von Bioassays Kriterien definiert werden, ab welcher Signalintensität ein Effekt als unerwünscht bzw. schädlich gilt. Für die Ableitung entsprechender Kriterien gibt es derzeit noch keine Übereinkunft bzw. standardisierte Vorgehensweise, allerdings werden diese aktuell auf internationaler Ebene diskutiert. Um tolerierbare Effektivitäten im Sinne von Grenzwerten abzuleiten, werden aufgrund fehlender Detailinformationen über das Verhalten einzelner Verbindungen in chemischen Gemischen und der methodischen Heterogenität von Studien zur Bewertung der Wirksamkeit von biologischen Wirktests, mehrere Ansätze vorgeschlagen (Tang *et al.*, 2013, Jarosova *et al.*, 2014, Kunz *et al.*, 2015, van der Oost *et al.*, 2017, Escher *et al.*, 2018). Um Grenzen zwischen tolerierbaren und adversen Effekten bzw. über Referenzsubstanzen definierte Wirkkonzentrationen abzuleiten, wurde das Konzept der effektbasierte Triggerwerte (effect-based trigger values, EBT) entwickelt. Der EBT stellt jenen Effekt- bzw. Wirkungsbereiche dar, ab dem der ausgelöste Effekt bzw. die untersuchte Wirkung beobachtet wird (siehe Tabelle 7). Aufgrund der unterschiedlichen, noch nicht harmonisierten methodischen Ansätze zur Ableitung von EBTs variieren diese selbst für denselben Endpunkt zum Teil jedoch deutlich.

Die Definition bzw. Ableitung der EBT-Werte spielt bei *in vitro* Tests deshalb eine große Rolle, weil eine gemessene Wirkung für sich alleine genommen noch keinen schädlichen Effekt darstellt, sondern nur die Intensität einer molekular initiierten Reaktion widerspiegelt, die in weiterer Folge bzw. im physiologischen Gefüge eines Organismus einen potenziell schädlichen Effekt hervorrufen kann. Effekte auf molekularer Ebene können bis zu



einem gewissen Grad durch Regelsysteme im Organismus kompensiert werden. Es hängt von zahlreichen biotischen und abiotischen Faktoren ab, ob und bei welcher Intensität es auch zu einem schädlichen Effekt für den Organismus oder eine Population kommt. Bei der Ableitung der EBT-Werte müssen daher viele Unsicherheitsfaktoren berücksichtigt werden. Diese sind etwa das fehlende Wissen zu Mischeffekten, die Extrapolation von Ergebnissen von einer Spezies auf eine andere, oder die Unterscheidung zwischen sofortigen, akuten Wirkungen und langfristigen, chronischen Effekten. Der Vorschlag der Europäischen Kommission für den Einsatz von Bioassays unter der WRRL (EK, 2021) beschreibt die Methode zur Ableitung von EBT-Werten, gibt einen Überblick zu derzeit bereits bestehenden und auf breiterer Ebene akzeptierten EBT-Werten und eine Empfehlung, welche EBT-Werte für bestimmte methodische Verfahren herangezogen werden sollen. Ein Beispiel für die Bandbreite von EBT Werten unterschiedlicher *in vitro* Bioassays zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7. Effekt-basierte Triggerwerte (EBT) aus der Literatur. Die von der europäischen Kommission derzeit vorgeschlagen EBT sind fett gedruckt. Quelle: Umweltbundesamt / TU Wien (nach EK, 2021).

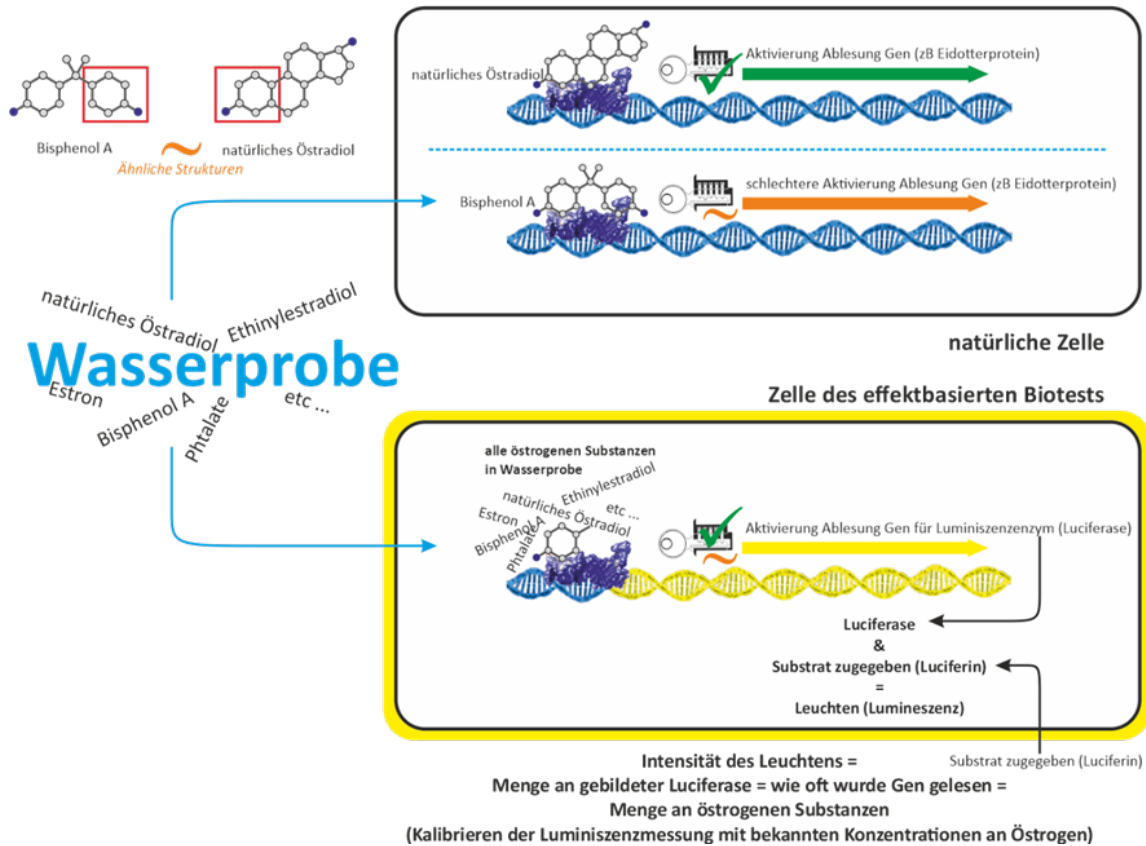
Wirkung	Referenzsubstanz	Effekt-basierte Triggerwerte
Östrogen (ER $\alpha$ )	17 $\beta$ -Östradiol-Äquivalente (EEQ)	0,0001 $\mu\text{g/L}$ EEQ (Escher 2018) <b>0,00028 <math>\mu\text{g/L}</math> EEQ</b> (Brion 2019) 0,0004 $\mu\text{g/L}$ EEQ (Kienle <i>et al.</i> , 2018) 0,0005 $\mu\text{g/L}$ EEQ (Van der Oost <i>et al.</i> 2017)
Anti-androgen (anti-AR)	Flutamid-Äquivalente (Flu-EQ)	<b>14,4 <math>\mu\text{g/L}</math> Flu-EQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018), 25 $\mu\text{g/L}$ Flu-EQ (Van der Oost <i>et al.</i> 2017)
Dioxin-ähnlich (DR)	2,3,7,8-TCDD-Äquivalente (TCDD-EQ)	<b>0,00005 <math>\mu\text{g/L}</math> TD-EQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018, Van der Oost <i>et al.</i> 2017)
PAK-ähnlich (PAK)	Benzo[a]pyren-Äquivalente (B[a]P-EQ)	<b>0,0062 <math>\mu\text{g/L}</math> B[a]P-EQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018) 0,15 $\mu\text{g/L}$ B[a]P-EQ (Van der Oost <i>et al.</i> 2017)
Oxidativer Stress (Nrf2)	Curcumin-Äquivalente (Cur-EQ) oder Dichlorvos-Äquivalente (Dic-EQ)	<b>21 <math>\mu\text{g/L}</math> Cur-EQ bzw. 26 <math>\mu\text{g/L}</math> Dic-EQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018), 10 $\mu\text{g/L}$ Cur-EQ bzw. 6,2 $\mu\text{g/L}$ Dic-EQ (Van der Oost <i>et al.</i> 2017)
Photosynthesehemmung	Diuron-Äquivalente (DEQ)	<b>0,07 <math>\mu\text{g/L}</math> DEQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018)
Wachstumshemmung		<b>0,13 <math>\mu\text{g/L}</math> DEQ</b> (Escher <i>et al.</i> 2018)

Um Erfahrungen in der Anwendung unterschiedlicher biologischer Wirktests für die Untersuchung von Abwasser und Gewässern zu gewinnen sowie die Datenbasis in Österreich zu erweitern, wurde vom Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus eine Studie in Auftrag gegeben (Braun *et al.*, 2020). Dabei sind mehrere Kläranlagen (Zu- und Abläufe) und Fließgewässer anhand von 15 *in vitro* Wirktests auf ihre biologische Wirkung hin untersucht worden. Zusätzlich zu den Toxizitätstests wurden die Proben auch auf eine Reihe von Einzelstoffen analysiert, welche ein bekanntes Wirkpotential aufweisen, das jenem der eingesetzten Wirktests entspricht. Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass biologische Wirktests geeignet sind, die Bewertung von Abwässern und Gewässern, die auf Ergebnissen der chemischen Einzelstoffanalytik basieren, zu ergänzen.

Von den im Projekt angewendeten Wirktests, erwiesen sich neben dem kombinierten Algentest, die CALUX<sup>®</sup>-Wirktests, die auf dem CALUX<sup>®</sup>-Verfahren (Chemical Activated Luciferase eXpression) basieren, als robust und geeignet für die Untersuchung von Abwasser- und Gewässerproben. Die kommerziellen CALUX<sup>®</sup> Wirktests basieren auf der Messung der Luciferase-Aktivität der eingesetzten Zellen. Dabei werden genetisch modifizierte Zelllinien eingesetzt, welche in den unterschiedlichen Wirktests einen entsprechenden wirkungsspezifischen Promotor sowie ein einheitliches Luciferase-Reportergen implementiert haben. Bestimmte Substanzklassen, die als Liganden fungieren, lösen durch die Bindung an spezifische Rezeptoren eine biochemische Response aus. Dieser Molekül-Rezeptor-Komplex bindet an spezifische DNA-Sequenzen („responsive elements“; Promotor) und es kommt in weiterer Folge zur Transkription des inserierten Luciferase-Reportergens (siehe Abbildung 6). Die dabei erzeugte Menge an Luciferase und die in weiterer Folge die durch Zugabe einer definierten Menge an Luciferin produzierte und messbare Lichtmenge ist proportional zur Menge des Rezeptor-Komplexes und damit der Menge an Liganden (BioDetection Systems, Niederlande).

Ein Vorteil der CALUX<sup>®</sup> Zelllinien ist, dass unterschiedlichste Effekte / Wirkungen durch Implementierung unterschiedlicher Promotoren umgesetzt werden können, ohne die Messinfrastruktur anpassen zu müssen und für zahlreiche Effekte Bewertungskriterien (effektbasierte Triggerwerte) zur Beurteilung der Ergebnisse vorhanden sind (NORMAN, 2019, Anhang 3).

Abbildung 6. Wirkweise von Bioassays anhand der Östrogenität.



## 2.8.2 Einsatzmöglichkeit von *In vitro* Bioassays

Im Programm „Toxikologie des 21. Jahrhunderts“ (<https://tox21.gov/>) werden in den USA *in vitro* Bioassays intensiv erforscht. Ziel des Programms ist es, Alternativen zu traditionellen Tierversuchen bei der Gefährdungsbeurteilung von Chemikalien für den Menschen zu etablieren. In den USA wurde 2007 die Strategie zur Durchführung von Toxizitätstests geändert und *in vivo* Tests mit Labortieren durch *in vitro*-Toxizitätspfad-Assays an menschlichen Zellen oder Zelllinien unter Verwendung von robotergestützten Hochdurchsatz-Screenings ersetzt. Analog dazu werden auch für das REACH Programm der EU (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) für die drei Bereiche Mutagenität in Bakterien, Mutagenität in Säugetierzellen sowie Chromosomen-Aberration in Säugetierzellen bereits jetzt *in vitro* Tests gefordert und eingesetzt.

Angesichts der Überarbeitung der Kommunalen Abwasserrichtlinie schlagen NORMAN und Water Europe (2019) unter anderem den Einsatz von *in vitro* und *in vivo* Bioassays vor, um die Risiken von Stoffgemischen im Ablauf von Kläranlagen, die eine Reihe von bekannten

und noch viel mehr unbekannte Schadstoffe enthalten, zu bewerten und somit den Schutz des Wasserkörpers vor chemischen Restverunreinigungen und deren negativen Effekten insbesondere durch synergistische Wirkungen zu garantieren.

Biotests per se sind bereits in der Regulatorik einiger EU-Mitgliedsländer (z.B. Österreich, Deutschland, Schweden, Niederlande) zur Bewertung der Toxizität von Abwässern, Oberflächengewässern und Sediment vorgesehen und werden auch in einigen BVT-Schlussfolgerungen der Industrieemissions-Richtlinie (IE-RL, EU, 2010) genannt (EK, 2021; Ökotoxzentrum, 2015). Dabei werden meist *in vivo* Testbatterien mit Organismen verschiedener trophischer Stufen vorgeschrieben, während *in vitro* Tests bisher nur in geringem Umfang rechtlich verankert sind. Gemäß der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (BGBl. Nr. 186/1996 i.d.g.F.) ist in Österreich im Bedarfsfall die Bewertung der Toxizität mittels Algen, Bakterien, Daphnien oder Fischen vorgesehen (*in vivo* Verfahren). Diese Methoden werden in der Praxis jedoch kaum angewandt, da es sich hierbei um die Bewertung einer akuten Toxizität handelt oder wegen des Tierversuchsverbotsgesetzes nicht mehr praktikabel sind. Im Zuge der Änderung verschiedener AEVEN (BGBl. II Nr 389/2021) wurde deshalb der Parameter Fischeitoxizität  $G_{F,Ei}$  eingeführt. Im Rahmen der Fremdüberwachung ist dieser bei begründetem Verdacht oder konkretem Hinweis einer fließgewässerschädigenden Wirkung einer Abwassereinleitung durchzuführen.

Im Zuge von unterschiedlichen Forschungsprojekten wurden in Österreich in den vergangenen Jahren vor allem *in vitro* Bioassays für die Untersuchung von Wasserproben herangezogen, da zahlreiche dieser Verfahren bereits standardisiert und aufgrund ihrer routinemäßigen Anwendbarkeit auch kostengünstig sind.

Bis vor Kurzem war die Regulatorik im Bereich der Toxikologie an ein starres Bewertungskonzept gebunden, das sich erst jüngst durch die Berücksichtigung eines evidenzbasierten Ansatzes („weight-of-evidence“) bei der Risikobewertung für Chemikalien geändert hat. Nun ist es auch möglich, neue Methoden (new approach methodologies, NAMS), d.h. Informationen aus *in silico*-, *in vitro*- und *in vivo*-Untersuchungen in das bestehende REACH System (z.B. durch REACH Anhang XI) zu integrieren. Anders als beim konventionellen Ansatz, folgt die Verwendung von NAMs anderen Leitlinien. Dabei ist es wichtig, dass für die Gewinnung der wesentlichen Informationen eine Kombination aus mehreren NAMs („NAM-Batterie“) verwendet wird und Aussagen nicht auf Basis von "stand-alone" Tests getroffen werden. Für die Interpretation der Ergebnisse sind ein umfangreiches Hintergrundwissen sowie eine komplexe Datenverarbeitung erforderlich. Bisher hat sich die Implementierung der NAMs als schwierig und nicht unproblematisch erwiesen. Die Anwendung des neuen

Systems sollte es in Zukunft jedoch ermöglichen, wissenschaftlich fundierte Entscheidungen zu treffen, die innerhalb des bestehenden Rechtsrahmens das Sicherheitsniveau des konventionellen Ansatzes bieten, wobei weniger Tierversuche herangezogen werden müssen, weniger Zeit in Anspruch genommen wird und weniger finanzielle und fachliche Ressourcen notwendig sind (Ball *et al.*, 2022).

### 2.8.3 Untersuchungen in Österreich

In Österreich wurden Oberflächengewässer und Abwässer in den letzten Jahren verstärkt mittels *in vitro* Bioassays untersucht, um sowohl deren Eignung für den Nachweis der Auswirkungen von Chemikaliengemischen zu bewerten, als auch Erfahrung im Umgang mit dieser Methodik zu sammeln.

Im Vorfeld des Joint Danube Survey 4 (ICPDR, 2021) wurden 12 Kläranlagenabläufe im Donaeinzugsgebiet (eine Kläranlage in Österreich) mittels chemischer Analytik auf rund 2.200 Spurenstoffe und mittels *in vitro* Bioassays auf unterschiedliche Schadwirkungen geprüft (Alygizakis *et al.*, 2019). Dabei kam das CALUX®-Verfahren mit den folgenden zehn unterschiedlichen Wirkmechanismen zum Einsatz: östrogene Wirkung: E $\alpha$ -CALUX®, anti-androgene Wirkung: anti-AR CALUX®, Glucocorticoid-ähnliche Wirkung: GR-CALUX®, anti-progesteron ähnliche Wirkung: anti-PR CALUX®, die obesogene (PPAR $\alpha$ - und PPAR $\gamma$ -CALUX®), PAK-ähnliche (PAK-CALUX®) und zytotoxische Wirkung sowie den xenobiotischen Metabolismus (PXR-CALUX®) und den oxidativen Stress (Nrf2-CALUX®). Am häufigsten wurde eine östrogene und PAK-ähnliche Wirkungen beobachtet. Im Joint Danube Survey 4 (ICPDR, 2021) selbst wurden 11 Kläranlagenabläufe im Donaeinzugsgebiet (eine Kläranlage in Österreich) sowohl mit chemischer Analytik als auch mit einer Testbatterie von sieben *in vitro* Bioassays untersucht, die vom NORMAN-Netzwerk und im Projekt SOLUTIONS vorgeschlagen wurden. Zum Einsatz kam abermals die Auswahl jener CALUX® Bioassays, die bereits oben beschrieben wurden: Die am häufigsten detektierten Wirkungen dabei waren abermals die östrogene, die PAK-ähnliche aber auch xenobiotischer Metabolismus und oxidativer Stress. Zahlreiche Kläranlagenablaufproben lagen über den im Projekt verwendeten Triggerwerten (EBTs).

Im Projekt „KomOzAk II“ (Krampe *et al.*, 2020) wurde die weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe auch hinsichtlich Toxikologie untersucht. Die toxikologische Betrachtung war neben der chemischen Einzelstoffanalytik deswegen erforderlich, da die bei der Abwasserreinigung

eingesetzten Ozondosen zur Bildung unerwünschter, toxikologisch relevanter Abbauprodukte führen können, die in der chemischen Analytik nicht erfasst werden. Im Projekt wurde die genotoxische Wirkung der Abwasserproben mittels Ames-Test und Comet Assay bestimmt und zusätzlich eine Testbatterie bestehend aus insgesamt 8 CALUX®-Bioassays angewandt (ER $\alpha$ -, anti-ER $\alpha$ -, anti-AR-, PAK-, PXR-, Nrf2, p53- und Cytotox-CALUX®). Demzufolge zeigen die CALUX®-Wirktests, dass die weitergehende Abwasserreinigung zu einer deutlichen Reduktion der untersuchten Wirkungen und zu keiner Zunahme führt.

Das Projekt „Untersuchung von Abwässern und Gewässern auf unterschiedliche toxikologische Endpunkte“ (Braun *et al.*, 2020) hatte das Ziel, Erfahrungen in der Anwendung effektbasierter Tests für die Untersuchung von Abwasser und Gewässern zu sammeln, die österreichische Datenbasis zur Anwendung von Wirktests systematisch zu erweitern und ihre Eignung als ergänzende Methode der Bewertung der Wasserqualität zu evaluieren. Im Rahmen des Projekts wurden 9 Kläranlagen (Zu- und Abläufe) sowie acht Fließgewässer anhand von 15 *in vitro*-Wirktests untersucht. Zum Einsatz kamen jene CALUX®-Bioassays, die bereits im Joint Danube Survey verwendet wurden (ER $\alpha$ -, anti-AR-, PAK-, DR-, Nrf2-, Cytotox-CALUX®), aber auch weitere toxikologische Verfahren, welche die anti-östrogene (anti-ER $\alpha$ -CALUX®), die androgene (AR-CALUX®), die mutagene (p53-CALUX®, Ames-Fluktuationsstest), die zytotoxische (MTT-Test), genotoxische (umuC-Test, Comet Assay) und herbizide (kombinierter Algentest) Wirkung untersuchten. Zusätzlich wurden die Proben durch eine chemische Analytik auf eine Vielzahl von Einzelstoffen, wie z.B. Hormone, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine und dioxinähnliche Stoffe sowie pharmazeutische Wirkstoffe analysiert. Die Stoffauswahl erfolgte im Hinblick auf ein bekanntes Wirkpotential dieser Stoffe bei den eingesetzten Wirktests, um die Übereinstimmung von nachgewiesenen Einzelstoffen und gemessener biologischer Wirkung zu testen.

In den Kläranlagenzuläufen waren Wirkungen bei bis zu 13 der 15 Tests nachweisbar. Dagegen waren die Wirkungen in den Kläranlagenabläufen in Umfang und Ausmaß deutlich reduziert. Die ermittelten Reduktionsraten lagen meist deutlich über 50 %. Für die mutagene und genotoxische Wirkung konnten Reduktionsraten näherungsweise in einem Bereich zwischen 50 % und 90 % abgeschätzt werden. In den Gewässerproben konnten Wirkungen bei bis zu 10 der 15 Tests nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den Kläranlagenabläufen war das Ausmaß der festgestellten Wirkungen geringer. Beim Vergleich mit den EBT-Werten für die anti-androgene, herbizide und PAK-ähnliche Wirkung sowie den oxidativen Stress konnten bei den Gewässerproben vereinzelt Überschreitungen der EBT-Werte festgestellt werden. Dabei zeigten die Ergebnisse der biologischen Wirktests und der chemischen Analysen

für die östrogene und die dioxin-ähnliche Wirkungen in zahlreichen Proben eine gute Übereinstimmung der beiden Untersuchungsmethoden.

Die AutorInnen des Projekts führen aus, dass hinsichtlich eines routinemäßigen Einsatzes von biologischen Wirktests noch Erfahrung gesammelt werden muss. Für eine breite Anwendung in der Praxis sind unter anderem die Standardisierung der Ableitung von Bewertungskriterien sowie Mechanismen zum Vergleich verfahrensabhängiger unterschiedlicher EBTs für dieselbe Wirkung erforderlich. Der Vergleich von Ergebnissen biologischer Wirktests mit jenen der chemischen Analysen, wie der Non-Target Analytik, bietet definitiv neue Möglichkeiten für eine Beurteilung von Abwassereinleitungen aus Industrieclustern.

#### **2.8.4 Bewertung der *in vitro* Bioassays/CALUX®-Tests im Hinblick auf Industrieabwässer**

In Tabelle 8 ist analog der Bewertungen der chemischen Analytik die Bewertung für die effektbasierten Tests des CALUX® Systems angeführt. Die Robustheit der Methode kann als hoch eingestuft werden. Im Vergleich zur Target Analytik ist trotz der intensiven Entwicklung der letzten Jahre noch Verbesserungspotential vorhanden. Sofern effektbasierte Triggerwerte vorhanden sind, kann auf deren Basis ein Zielwert (z.B. Grenzwert) abgeleitet werden. Die CALUX® Wirktests stellen eine vergleichsweise junge Entwicklung der „*in vitro*“ Wirktests dar und sind deshalb in der Praxis noch nicht weit verbreitet. Der Zeit- und Arbeitsaufwand sowie die Kosten können, ähnlich wie bei der Target Analytik, als mäßig eingestuft werden. Die Expertise des Personals für die Analytik liegt zwischen mäßig und hoch.

Die Methode ist für eine Online-Überwachung nicht geeignet. Eine zeitlich hoch-aufgelöste (z.B. täglich) Überwachung ist grundsätzlich möglich, jedoch mit entsprechendem Aufwand und Kosten verbunden. Eine Priorisierung von Stoffen auf Basis derer Wirkung wäre mit einer Batterie an Wirktests erzielbar. Um die Wahl der Tests zielgerichtet zu treffen, müssen jedoch bereits Hintergrundinformationen über die Inhaltsstoffe der Abwasserproben vorliegen. Innerhalb einer breit angelegten Test-Batterie können Stoffgruppen nach ihrer Wirkung priorisiert werden. Im Hinblick auf der Anwendbarkeit im industriellen Abwasser variiert deshalb die Bewertung je nach zu untersuchendem Effekt zwischen mäßig und hoch.

CALUX®-Tests liefern Informationen über die toxikologische Wirkung der Abwasserproben (inklusive Mischtoxizität) und ermöglichen somit den Einsatz in der Risiko-Abschätzung. Das setzt jedoch das Vorliegen effektbasierter Triggerwerte (EBT) voraus, für deren Ableitung

eine umfangreiche Datenbasis erforderlich ist. Besonders vorteilhaft sind CALUX®-Tests bei Stoffen, für die wenige Informationen über deren Toxizität vorliegen. Das gleiche gilt für Stoffe, die bei einem Non-Target Screening nicht fix identifiziert werden konnten. Durch die Anwendung von EBT-Werten kann sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Abschätzung erzielt werden. Um die gewonnenen Hinweise über das Vorliegen bestimmter Stoffgruppen zu bestätigen, können zusätzlich Non-Target Analysen bzw. Target Analysen in den Abwasserproben durchgeführt werden.

Tabelle 8. Bewertung der CALUX®-Tests im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.

Bewertungskriterium	Effektbasierte Tests z.B. CALUX®
Robustheit	++
Zielwert ableitbar	+ / ++
Verbreitung in der Praxis	+
Zeit- und Arbeitsaufwand	+
Expertise des Personals	+ / ++
Kosten	+ / ++
Geeignet für zeitlich hoch-aufgelöste bzw. online Überwachung?	ja / nein aber mit Aufwand und hohen Kosten
Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen möglich?	(ja) Hintergrundinformationen notwendig
Risikoabschätzung von Stoffen möglich?	++ qualitativ/quantitativ (EBT)

- niedrig; + mäßig; ++ hoch; +++ sehr hoch



## 2.9 Effektbasierte Tests: Immunoassay

Ein zusätzlicher Ansatz zur Durchführung einer Target Analytik stellt der Immunoassay dar. Wie die Bioassays zählen auch die Immunoassays zu den biologischen Detektionsmethoden. Im Unterschied zu den Bioassays erfolgt die Detektion nicht durch Zellen bzw. Mikroorganismen, sondern durch spezifische Antikörper. Es handelt sich hierbei nicht um einen induzierten Effekt per se, sondern um eine Immunoreaktion, die extrazellulär erfolgt. Verglichen mit dem Standardscreening, basierend auf einer Kopplung von einer Separationstechnik mit einer massenspektrometrischen Detektion, weist der immunoanalytische Ansatz vielfache Vorteile auf. Gegenüber Bioassays bietet das Immunoassay den Vorteil, dass keine Zellkultur erforderlich ist, deren Einsatz ein qualifiziertes Personal und spezielle Ausrüstung erfordert.

Mit Immunoassays wird eine Zielsubstanz durch die Anwendung eines selektiven Antikörpers nachgewiesen. Das System beruht auf dem Prinzip, dass ein Antikörper an die zu bestimmende Zielsubstanz, die als Antigen fungiert, andockt und somit eine Antigen-Antikörper Immunoreaktion auslöst (Wild, 2013). Mit Immunoassays können sowohl natürliche und synthetische Chemikalien als auch Bakterien und Viren detektiert werden. Die Detektion bzw. Quantifizierung erfolgt durch eine Farbreaktion, die entweder direkt oder indirekt erfolgen kann. Bei einer direkten Markierung wird der Antikörper mit einem Signalmolekül konjugiert (beispielsweise Fluorophor oder Radioisotop), das ein messbares Signal unmittelbar nach der Reaktion abgibt. Dagegen wird bei der indirekten Markierung nach der Immunoreaktion ein enzymmarkierter Sekundärantikörper aufgetragen – dieser bindet an den Erstantikörper und durch die Zugabe eines geeigneten Substrats wird eine enzymatische Reaktion induziert, die ein messbares Signal liefert. Häufig verwendete Enzymmarkierungen rufen ein Signal kolorimetrischer oder fluorometrischer Natur hervor, das mit einem geeigneten Gerät gemessen werden kann. Ein üblicher Immunoassay ist ELISA („Enzyme-linked Immunosorbent Assay“). Beim ELISA wird der Erstantikörper häufig an eine Mikrotiterplatte adsorptiv gebunden, und ein Enzym-gekoppelter Zweitantikörper löst bei der Bindung eines nachzuweisenden Antigens eine Farbreaktion aus.

Eine Studie von Bahlmann *et al.* (2012) konnte eine Korrelation zwischen ELISA Signal und der konventionellen LC-MS/MS bei der Untersuchung von drei Verbindungen in unterschiedlichen Gewässern – Abwasserzulauf, Abwasserablauf und Oberflächengewässer – feststellen. Bei der Analyse von Carbamazepin und Cetirizin wurde ein Antikörper eingesetzt, der pH-abhängig unterschiedliche Selektivitäten für die zwei Verbindungen aufwies, wobei ein zweiter Antikörper bei der Analyse von Koffein eingesetzt wurde. Sowohl in ELISA

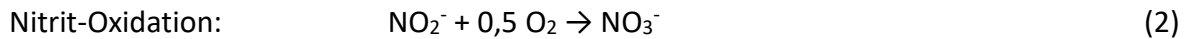
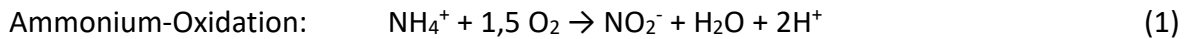
als auch in LC-MS/MS konnten ähnlich niedrige Bestimmungsgrenzen erreicht werden, die für die Spurenstoffanalytik geeignet ist. Im Vergleich zu LC-MS/MS wurde allerdings eine systematische Überschätzung der jeweiligen Stoffkonzentration, bedingt durch eine Kreuzreaktivität des Antikörpers mit den jeweiligen Metaboliten, festgestellt. Auch Farre *et al.* (2006) haben bei der Analyse von linearen Alkylbenzosulfonaten mittels ELISA über eine hohe Übereinstimmung zwischen LC-MS und ELISA berichtet. Allerdings wurde auch hier eine systematische Überschätzung von 10 % - 12 % der Stoffkonzentration festgestellt, die durch eine 1:10 Verdünnung der Probe verringert werden konnte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Immunoassays von der Aussage her jener der Target Analytik ähneln, indem ein Stoff erfasst und quantifiziert wird. Um das breite Spektrum der Verbindungen einer Abwasserprobe zu erfassen, ist der Immunoassay-Ansatz nicht geeignet, da damit nur eine Substanz oder eine strukturell sehr ähnliche Verbindung, welche dieselbe Immunoreaktion hervorruft, analysiert werden kann. Da es sich beim Immunoassay um ein *in vitro* Verfahren handelt, wird dabei im Unterschied zu Bioassays zudem kein Effekt / Response im Organismus induziert. Üblicherweise bindet ein Farbstoff-gekoppelter Antikörper über eine extrazelluläre „Immunoreaktion“ an die Zielsubstanz und führt damit zu einem messbaren Signal. In Analogie zu Bioassays, bei denen strukturanaloge Substanzen zu demselben Effekt bei unterschiedlichen Intensitäten führen, kann der Einsatz vom Immunoassay das Vorhandensein von Transformationsprodukten - jedoch nur bis zu einem gewissen Grad - berücksichtigen. Inwiefern Metaboliten im Abwasser im Allgemeinen und insbesondere im industriellen Abwasser berücksichtigt werden, bedarf weitere Forschung.

## **2.10 Effektbasierte Tests: Aktivitätsmessungen und Hemmtest mit Belebtschlamm**

Die Funktion der biologischen Reinigungsstufe von kommunalen Kläranlagen, die Industrieabwässer mitbehandeln, kann durch hemmende Inhaltsstoffe dieser Abwässer beeinträchtigt werden. Um auf Störungen frühzeitig reagieren zu können, werden oftmals Belebtschlamm basierte Überwachungssysteme verwendet. Dabei kommt der biologischen Oxidation des Ammoniums und des Nitrits durch autotrophe nitrifizierende Bakterien die Rolle als Leitprozess zu. Es ist bekannt, dass Nitrifikanten im Vergleich zu anderen Mikroorganismen im Belebtschlamm (z.B. heterotrophe Bakterien) besonders sensibel auf Hemmungen reagieren und dass sie aufgrund ihrer langsameren Wachstumsrate auch länger brauchen, um sich von Hemmungen zu erholen. Es ist daher sinnvoll, die Aktivität dieser

Mikroorganismen zu überwachen und bereits bei ersten Anzeichen einer möglichen Hemmung im Überwachungstool, gezielte Maßnahmen für die Großanlage zu setzen. Zur besseren Verständlichkeit der unten angeführten Aktivitätsmessungen wird hier die stöchiometrische Formel der Nitrifikation (vereinfacht auf zwei Schritten) veranschaulicht:



Die Eignung von so genannten Respirationstests, die akute Hemmwirkung von indirekten Einleitungen in kommunalen Belebungsanlagen über den Sauerstoffumsatz pro Zeiteinheit zu messen, wurde u.a. von Schweighofer (1998) wissenschaftlich nachgewiesen. Diese Methode zur Identifikation und Bewertung beruht, unter Verwendung der Atmungsmessung in Kurzzeitversuchen, auf der Aktivitätsbestimmung der nitrifizierenden Bakterien direkt im Belebtschlamm. In der Praxis gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden für die Aktivitätsmessung, die entwickelt bzw. optimiert wurden, um spezifische Fragestellungen zu beantworten. Die Methoden unterscheiden sich prinzipiell anhand folgender Merkmale:

- Detektionsmethode (z.B. chemische Analytik, Verbrauch an gelöstem Sauerstoff, Titration);
- Batchversuche oder kontinuierlich betriebene Systeme;
- Zielsetzung (z.B. Überwachung der Belebtschlammaktivität oder Testung der Hemmwirkung von Abwässern).

Bei den Detektionsmethoden haben sich folgende Ansätze etabliert:

- Chemische Analytik: Eine Möglichkeit die Aktivität der nitrifizierenden Bakterien in Belebtschlammproben zu messen, ist es, die Abnahme der Ammonium-Konzentration bzw. die Zunahme der Nitrit-/Nitratkonzentration in einem Batchversuch analytisch zu erfassen. Weil die Umsetzung des Ammoniums unter Substratüberschuss (maximale Wachstumsrate der Bakterien) einer Reaktionskinetik nullter Ordnung folgt (die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant), nimmt die Ammoniumkonzentration linear mit der Zeit ab (Gerade mit negativer Steigung). Die Neigung dieser Gerade entspricht der Geschwindigkeit des Oxidationsprozesses und gibt somit Auskunft über die Umsatzrate der Nitrifikanten. Der analytische Ansatz der Aktivitätsmessung wird z.B. für den Nitrifikationshemmtest nach DIN EN ISO 9509, der zum Beispiel beim

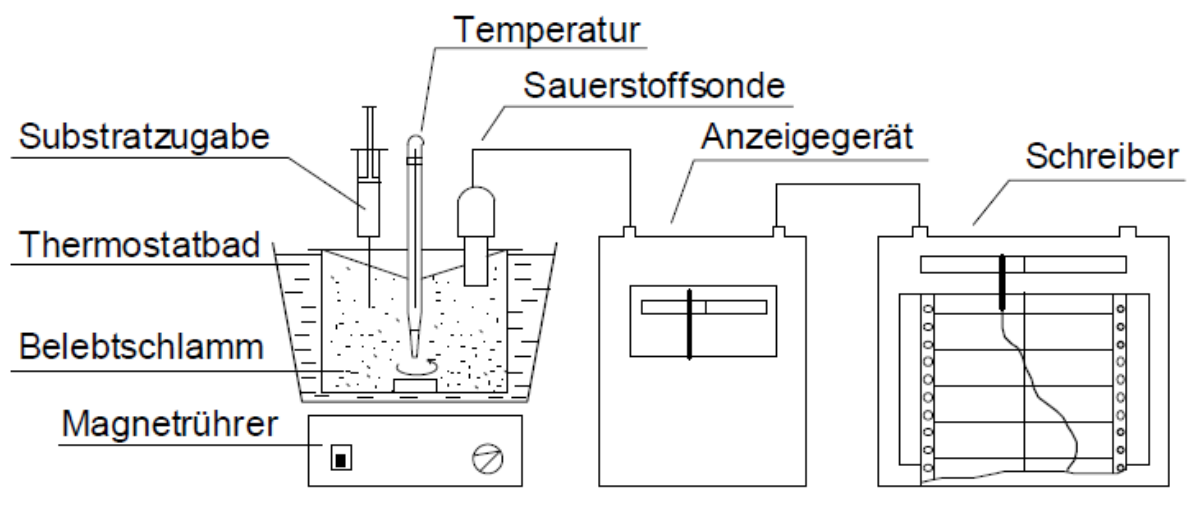
Ruhrverband (DE) zur Überwachung kritischer indirekter Industrieemissionen eingesetzt wird, verwendet (Jardin, 2022).

- **Sauerstoffverbrauch:** Eine sehr verbreitete Variante der Aktivitätsmessung von Belebtschlamm ist die sogenannte Atmungsmessung. Dabei wird mit einer Sauerstoffsonde die Abnahme der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Belebtschlammprobe erfasst. Da stöchiometrisch für die biologische Oxidation von einem Mol Ammonium bzw. Nitrit eine bestimmte Molanzahl an Sauerstoff verbraucht werden (siehe obige Gleichungen 1 und 2), liefert die Geschwindigkeit der Sauerstoffzehrung Auskunft über die Nitrifikationsaktivität. Der Stickstoffumsatz (N) kann bei Atmungsmessungen immer nur aus der Differenz der gemessenen Gesamtatmung (für die gesamte N und C Oxidation) und der Kohlenstoffatmung (Sauerstoffverbrauch für die Oxidation von organischem C) berechnet werden. Eine Hemmung der im Belebtschlamm immer vorhandenen Kohlenstoffatmung, ohne Beeinflussung der Stickstoffatmung ist nicht möglich. Diese Art der Messung bedarf keiner chemischen Analytik, liefert sofort Auskunft über die gemessene Aktivität (Svardal, 1997).
- **Set-Point-Titration:** Bei der Oxidation von Ammonium zu Nitrit wird Alkalität verbraucht. Dies führt dazu, dass der pH-Wert in der Probe sinkt. Um den pH-Wert konstant zu halten (Set-Point), kann während der Aktivitätsmessung eine Lauge dosiert werden. Es ist daher möglich, aus der Geschwindigkeit der Laugen-Dosierung die Aktivität der Nitrifikanten abzuleiten, ohne die Atmung der heterotrophen kohlenstoffabbauenden Bakterien zu ermitteln. Diese Art der Aktivitätsmessung wurde beispielweise von Ficara und Rozzi (2001) verfeinert und in der Praxis eingesetzt. Da allerdings der pH-Wert in der Schlammprobe nicht nur vom Nitrifikationsprozess, sondern auch von der Konzentration an gelöstem  $\text{CO}_2$  beeinflusst wird, das wiederum vom Belüftungskoeffizient ( $k_{\text{La}}$ ) und von der  $\text{CO}_2$ -Produktion durch die Kohlenstoffatmung abhängig ist, ist diese Methode nur eingeschränkt aussagekräftig (Svardal, 1997).

Aktivitätsmessungen werden meistens als Batchversuche ausgeführt. Dabei wird die Belebtschlammprobe je nach Fragestellung mit Substrat und Chemikalien versetzt, in ein Gefäß gefüllt, luftdicht verschlossen und danach die Aktivität mit einer der oben angeführten Methoden gemessen. Durch die Kombination mehrerer Versuche und der Zugabe von Reagenzien kann die Aktivität beider Oxidationsstufen (Ammonium-Oxidation und Nitrit-Oxidation) bestimmt werden. Eine vereinfachte Darstellung der Apparatur für die Atmungsmessung im Batchmodus ist in Abbildung 7 dargestellt.

Neben der auf diskontinuierlichen manuellen Kurzzeittests basierenden Variante, können Respirationstests auf Kläranlagen auch quasi-kontinuierlich inline durchgeführt werden, indem in regelmäßigen Abständen, Belebtschlammproben von einem automatisierten „Respirometer“ entnommen und untersucht werden. Entsprechende Beispiele sind in einer Publikation der International Water Association (IWA, 2016), Kapitel 3, zu finden. Ein weiteres, auf der pH-Wert- und Dissolved-Oxygen-Set-Point-Titration basierendes System für ein quasi kontinuierliches Nitrifikations-Monitoring mittels automatisierten Analysators in Belebungsbecken, wurde von Fiocchi *et al.* (2008) entwickelt. Für weitere Ausführungen wie z.B. jene von Gernaey *et al.* (1998) und Yuan *et al.* (2001) wird auf die Literatur verwiesen.

Abbildung 7. Versuchsanordnung für Atmungsmessung in Batchmodus (Svardal, 1997).  
Der Schreiber kann auch ein Laptop sein.



Atmungsmessungen können auch in kontinuierlichem Modus bei konstanter Belüftung durchgeführt werden. Der Ansatz dient jedoch mehr einem wissenschaftlichen Zweck und eignet sich nur bedingt für eine Prozessüberwachung (Svardal, 1997; IWA, 2016).

Die gewonnenen Informationen über die maximale Stickstoffatmung können dazu verwendet werden, die Reservekapazität an Nitrifikationsleistung (Nitrifikationskapazität) im Belebungsbecken festzustellen (Svardal, 1997). Dafür ist die gemessene maximale Stickstoffatmung mit dem (belüftbaren) Beckenvolumen zu multiplizieren und mit der zu nitrifizierenden Stickstofffracht (z.B. Tagesmittelwert) zu vergleichen. Vereinfacht ausgedrückt werden somit die Maximalatmung und die Atmung der Nitrifikanten unter laufenden Bedingungen

gegenübergestellt. Auf diese Weise kann beurteilt werden, inwieweit Belastungsspeaks bzw. Hemmwirkungen in der Belebung abgefedert werden können, ohne dass die Nitrifikationsleistung signifikant beeinträchtigt wird. Ist die Nitrifikationskapazität eingeschränkt, kann versucht werden diese durch Optimierung des Betriebs (z.B. Erhöhung des Schlammalters) zu erhöhen. Zudem lässt sich der Eintrag von akut hemmenden Substanzen durch einen Vergleich der maximalen Stickstoffatmung mit den Werten der Vortage erkennen.

Darüber hinaus wurde von Nowak *et al.* (1994) und Nowak (1996) basierend auf der regelmäßigen Messung der maximalen Stickstoffatmung eine Methodik erarbeitet, mit der auch chronische Hemmungen der Nitrifikation erkannt werden können, selbst wenn diese noch zu keiner Beeinträchtigung der Ablaufqualität geführt haben. Dabei wird anhand der Betriebsdaten der Belebung die maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten ermittelt und mit der gemessenen maximalen Stickstoffatmung verglichen. Der Ansatz ist besonders als Monitoringmaßnahme dann interessant, wenn Probleme mit Nitrifikationshemmung zu erwarten sind, da sich daraus die Möglichkeit ergibt, das aktuelle Ausmaß der Nitrifikationshemmung abzuschätzen. Die Methode ist allerdings aufwändig, was den Einsatz in der Praxis unter Realbedingungen einschränkt. Eine ähnliche Aussage kann auch mit der dynamischen Simulation des biologischen Abwasserreinigungsprozesses erzielt werden.

Aktivitätsmessungen im Batchversuch können Informationen über akute Hemmwirkungen zur Verfügung stellen. Um die Gefahr von chronischen Hemmungen zu beurteilen, sind biologische Systeme notwendig, bei denen sich potenziell hemmende Stoffe des Abwassers über einen längeren Zeitraum in den Belebtschlammflocken anreichern können. Zu diesem Zweck kommen Laborkläranlagen zum Einsatz, die idealerweise unter gleichen verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen (z. B. Schlammalter) betrieben werden wie die reale Kläranlage. Diese labormaßstäblichen Kläranlagen können mit dem realen Abwasser der Kläranlage (inkl. Industrieabwasser) beschickt werden und dienen in der Regel der Simulation des biologischen Reinigungsprozesses der Großanlage. Um als Frühwarnungssystem zu fungieren, sollte im Zulauf die Dotierung mit Industrieabwasser erhöht werden. Wenn ein Einfluss der kommunalen Abwasserfraktion ausgeschlossen werden soll, können die Laboranlagen mit einer Abwassermischung aus synthetischem Abwasser und Industrieabwasser betrieben werden. Der Nitrifikationsprozess soll in der Laboranlage nicht nur über die erzielten Ablaufwerte überwacht werden, sondern auch über optimalerweise tägliche Aktivitätsmessungen.

In der Praxis sind auch kontinuierlich betriebene Laboranlagen mit kurzer Verweilzeit für die Erkennung von akuten Hemmwirkungen zu finden. Zwei Anlagen dieser Art befinden

sich z.B. am Standort einer der am Projekt teilnehmenden kommunalen Kläranlage und des darin einleitenden Industrieparks (siehe Kapitel 3) vorhanden.

Neben der Nutzung von Aktivitätsmessungen zur Überwachung des Nitrifikationsprozesses, werden diese Methoden auch zur Beurteilung der akuten Hemmwirkung von Abwasserinhaltsstoffen eingesetzt. Atmungsmessungen sind u.a. in den OECD Leitlinien für die Prüfung chemischer Stoffe in der Liste der wichtigsten international vereinbarten Prüfmethode, die von Regierung, Industrie und unabhängigen Laboratorien zur Identifizierung und Charakterisierung potenzieller Gefahren aus chemischen Stoffen eingesetzt werden, ausgewiesen (OECD, 2010). Werden die Tests ohne Abwasser und mit Abwasser in verschiedenen Verdünnungen angesetzt, kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, ab welcher Verdünnung das Abwasser z.B. eine 50 % Hemmung verursacht. Bei diesen Kurzzeittests soll allerdings angemerkt werden, dass nur die akute Hemmwirkung bewertet wird. Im Fall der kontinuierlichen Einleitung von hemmwirkenden Stoffen in Kläranlagen ist auch eine langfristige Betrachtung relevant, um die Adaptation der Biozönose bzw. chronische Hemmeffekte zu erfassen. Die Anwendung einer nicht adaptierten Biozönose kann zudem zu einer Überbewertung der festgestellten Hemmung führen.

### **2.10.1 Bewertung der Aktivitätsmessungen im Hinblick auf Industrieabwässer**

In Tabelle 9 ist die Bewertung für die Aktivität-/Hemmtests im Batchmodus sowie für Laborkläranlagen zur Überwachung zusammengefasst. Respirationstests sind eine anerkannte Methode, um die Aktivität der am Abwasserreinigungsprozess beteiligten Mikroorganismen zu bewerten und zu überwachen. Es ist jedoch hervorzuheben, dass, obwohl Aktivitätstests ein bekanntes Verfahren sind, deren Ausführung und Interpretation nicht trivial sind und konsolidierter Expertise und Erfahrung bedürfen. Der betriebliche Aufwand kann als mittel (Batchtests) bis hoch (beim Betrieb von Laborkläranlagen) angegeben werden. Die erforderlichen Kenntnisse des Personals sind mit Mittel zu bewerten. Die Methode liefert im Allgemeinen solide, repräsentative Ergebnisse, wobei es bei den Hemmtests in Batchmodus davon abhängig ist, ob ein geeigneter Belebtschlamm (z.B. aus der aufnehmenden Kläranlage) für die Messung verwendet werden kann. Das Ergebnis kann auch verfälscht werden, wenn ein bereits gehemmter Schlamm der betroffenen Kläranlage eingesetzt wird. Die Methode hat ein großes Potential, um Beeinträchtigungen der Reinigungsleistung auf empfangenden Kläranlagen aus der indirekten Einleitung von Abwässern aus Industrieclustern zu erkennen und zu bewerten. Ein Vorteil liegt zudem darin, dass auch die Wirkung von

Metaboliten und von synergetischen Effekten erfasst werden. Hemmwirkungen können im Vergleich zum Referenzwert quantifiziert werden. Eine Zuordnung der Hemmwirkung zu bestimmten Stoffen/Stoffgruppen ist mit Aktivitätsmessungen nicht möglich. Das könnte im Zusammenhang mit der Non-Target Analytik ermöglicht werden. Grenzwerte für die darin enthaltenen Hemmstoffe können nicht abgeleitet werden. Eine wesentliche Stärke der Aktivitätsmessungen liegt darin, dass sie für eine zeitlich hoch-aufgelöste (quasi-kontinuierliche) Überwachung geeignet sind. Überwachungs-Laborkläranlagen werden online betrieben.

Tabelle 9. Bewertung der Hemmtests in Batchmodus und der Überwachungs-Laborkläranlagen im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.

Bewertungskriterium	Aktivitäts-/Hemmtests in Batchmodus	Überwachungs- Laborkläranlagen
Robustheit	+/**	++
Zielwert ableitbar	+	-
Verbreitung in der Praxis	+++	+++
Zeit- und Arbeitsaufwand	+	++
Expertise des Personals	+	+
Kosten	+	++
Geeignet für zeitlich hoch-aufgelöste bzw. <b>online</b> Überwachung?	ja	ja/ja
Priorisierung von Stoffen für weitere Maßnahmen möglich?	nein	nein
Risikoabschätzung von Stoffen möglich?	nein	nein

- niedrig; + mäßig; ++ hoch; +++ sehr hoch



## 2.11 Praxisbeispiele Maßnahmenebene 1: Prävention

### 2.11.1 Beispiel I – Genehmigungsprozess in den Niederlanden

Dieses Beispiel bezieht sich auf den Fachbericht von Harrie Timmer und André Bannink in GWF - Wasser|Abwasser (Timmer und Bannink, 2021) sowie auf die in den Niederlanden angewendete allgemeine Bewertungsmethode für Industrieabwässer (GAM, 2016). Zusätzlich behandelt das Beispiel die am Industriepark Chemelot eingesetzten Erkennungsmethoden (VNCl, 2021), wobei fehlende Informationen nach persönlicher Kontaktaufnahme ergänzt wurden (Bannink, 2022; Geijselaers, 2022; Kwanten, 2022; Notermans, 2022; Timmer, 2022). Dieses Beispiel für eine synergistische Kombination von Forschung und gesetzlichen Bestimmungen kann speziell bei der Weiterentwicklung von Genehmigungsverfahren für industrielle Einleitungen einen wesentlichen Beitrag zum Gewässer- und Trinkwasserschutz leisten. Als Beispiel wird die Entwicklung eines verbesserten Genehmigungsprozesses für Industrieabwässer in den Niederlanden aus dem Jahr 2019 vorgestellt. In der gängigen Praxis der Jahre davor gab es massive Probleme mit Schadstoffen wie Pyrazol, PFOA und GenX im Fluss Rhein, welche ein hohes Risiko für die Trinkwasserversorgung in den Niederlanden darstellten.

Durch die Einbeziehung einer generellen Risikobewertung („General Risk Assessment Methodology Plan“ der Europäischen Kommission) wird der umweltrelevante Einfluss jeder Substanz beurteilt, die den EU-Harmonisierungsvorschriften unterliegt. Entsprechend diesem Ansatz werden Substanzen/Substanzgemische basierend auf ihren intrinsischen Eigenschaften, wie Toxizität, Karzinogenität und Mutagenität in unterschiedlichen Kategorien (Z, A, B, C) eingestuft. Dieses Verfahren wird bei jeder Substanz eingesetzt, die eine chemische und ökologische Relevanz für die Wasserqualität aufweist und bei der eine Beeinträchtigung der Funktionen eines Wasserecosystems auf die Gesellschaft zu erwarten sind. Dazu zählen nicht nur die eingeleiteten Substanzen, sondern auch die daraus entstehenden Transformationsprodukte.

Nach der allgemeinen Bewertungsmethode werden vier Kategorien unterschieden:

- Z: Besonders besorgniserregende Stoffe (“Substances of Very High Concern”, SVHC). Dabei handelt es sich um Stoffe, die insbesondere humantoxikologische Relevanz haben, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine und Quecksilberverbindungen;

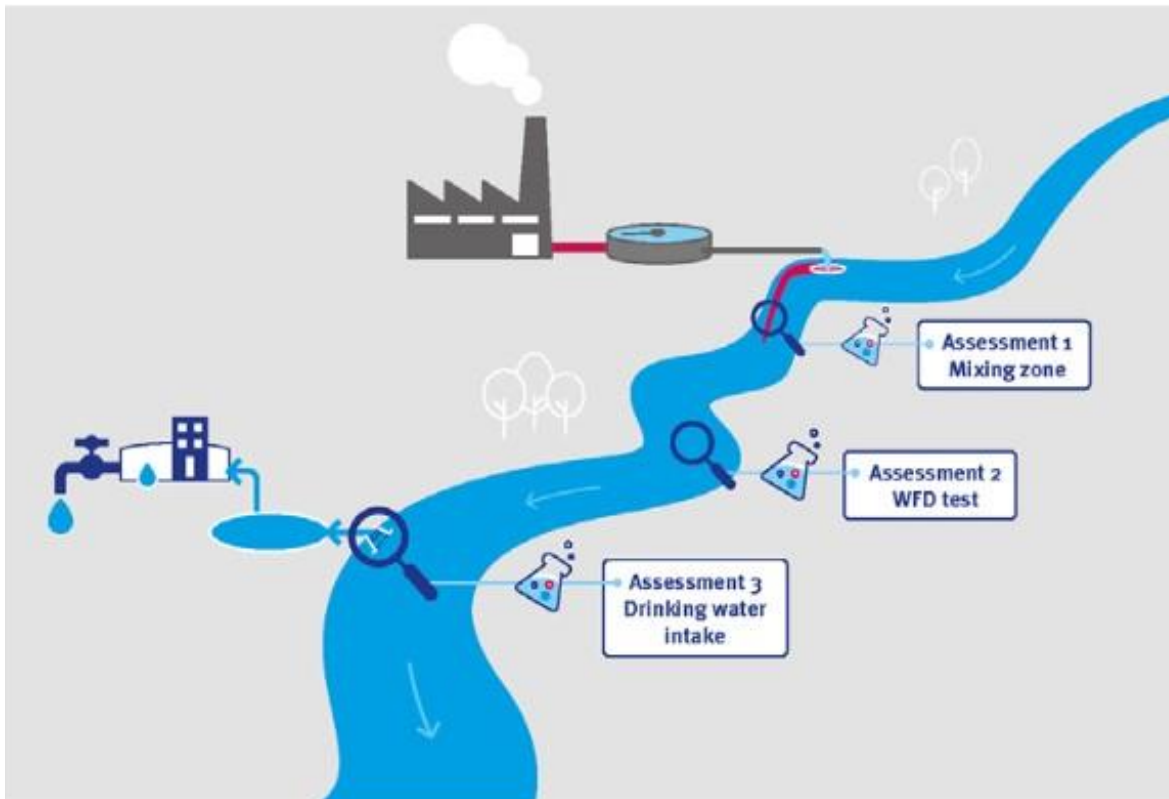
- A: Schadstoffe, die in der aquatischen Welt nicht leicht bioabbaubar sind;
- B: Schadstoffe, die in der aquatischen Welt leicht bioabbaubar sind;
- C: Stoffe, die ein natürliches Vorkommen im Oberflächengewässer aufweisen.

Bei SVHC und nicht leicht bioabbaubaren Schadstoffen (Kategorien Z und A) müssen bei der Bewertung der aquatischen Gefährdung drei Schritte durchgeführt werden. Der erste betrifft Maßnahmen zur Stoffminimierung an der Quelle („Source Approach“). Dazu zählen Überlegungen zu Stoffersatz, Wiederverwendung und Nichteinleitung. Der zweite Schritt ist die Minimierung der Stoffkonzentration im Abwasser. Um dies zu ermöglichen, kann z.B. eine weitergehende Abwasserreinigung implementiert werden. Die ersten beiden Schritte werden entsprechend bester verfügbarer Technik (BVT) durchgeführt. Demgegenüber prüft der dritte Schritt – der Einleitetest – ob durch die Abwassereinleitung in das Oberflächengewässer die Wasserqualität beeinträchtigt wird. Der Einleitetest besteht seinerseits ebenfalls wieder aus 3 Bewertungsschritten (siehe Abbildung 8):

- Bewertung 1, Mischzonentest:  
die Bewertung erfolgt direkt bei der Einleitestelle (Mischzone), um den akuten Einfluss einer Einleitung vor der vollständigen Verdünnung zu erfassen;
- Bewertung 2, Wasserrahmenrichtlinien-Test:  
die Bewertung erfolgt im offenen Gewässer, die Konzentrationen an diesem Punkt werden mit den Umweltqualitätsnormen gemäß Wasserrahmenrichtlinie verglichen;
- Bewertung 3, Rohwasserentnahmetest:  
die Bewertung erfolgt an der nächstgelegenen Entnahmestelle zur Trinkwassergewinnung, die Konzentrationen an diesem Punkt dürfen die Grenzwerte für die Trinkwassergewinnung nicht überschreiten. Wenn keine Grenzwerte vorliegen, gilt ein Wert von 1 µg/L als Kriterium.

Bei der Beurteilung des Einleitetests wird berechnet, ob die Einleitung einen signifikanten Einfluss auf das empfangende Oberflächengewässer hat. Am Rande der Mischzone darf die Konzentration nicht höher als 10 % des flussaufwärts (vor der Einleitung) gemessenen Werts sein. Wird dieser Wert überschritten, muss der einleitende Betrieb ergänzende Maßnahmen ergreifen. Zusätzlich wird überprüft, ob die Konzentration unterhalb des Umweltqualitätsstandards für Oberflächengewässer liegt. Da solche Standards aber nicht für alle Stoffe vorliegen, muss das Unternehmen einen Richtstandard ableiten und dies von der zuständigen Behörde genehmigen lassen.

Abbildung 8. Einleitetest für die wasserrechtliche Bewilligung in den Niederlanden.



Quelle: Timmer und Bannink (2021), Gemeinsame Anwendung von Forschung und Gesetzen für den Gewässer- und Trinkwasserschutz. Ein Plädoyer für eine konzertierte Aktion. GWF Wasser Abwasser, 4/2021.

Über den Einleitetest kann zudem die Notwendigkeit einer Umsetzung der ersten beiden Schritte (Minimierung an der Quelle und im Abwasser) beurteilt werden und bei identifizierter aquatischer Gefährdung können zusätzlichen Maßnahmen schlagend werden – von einer weitreichenden Minimierung bis zum vollständigen Stoffersatz.

Der niederländische Industriepark Chemelot in Geleen an der Maas, ist der erste Fall, der dieses neue Wassergenehmigungsverfahren durchlaufen hat (VNCI, 2021). Die Abwässer von Chemelot werden nach der Reinigung in einen Nebenarm der Ur, einem Bach, der in die Grensmaas mündet, eingeleitet. Dies ist ein Natura 2000-Gebiet und der Fluss dient als Trinkwasserquelle für vier Millionen Einwohner.

Das Unternehmen Sitech Services, das für die Abwasserreinigung des Industrieparks zuständig ist, hat gemäß des neues Genehmigungsverfahren 630 verschiedene Stoffe auf ihren Einfluss auf die Wasserqualität analysiert, wobei für fast zwei Drittel der Stoffe keine

offizielle Norm vorlag. Dementsprechend wurde die Produktion von Stoffen, die die Immissionstest nicht erfüllt haben, zurückgehalten. Zusätzlich benötigte die Produktion mancher Stoffe eine Anpassung der Produktionsprozesse bzw. musste die Produktion reduziert werden.

Der vom niederländischen Verband der chemischen Industrie (VNCI) veröffentlichte Artikel (VNCI, 2021) beschreibt den großen Aufwand für den Industriepark, nicht nur Qualitätsstandards für neue Stoffe zu setzen, sondern auch die große Schwierigkeit durch Immissions-tests eine Quellenzuordnung zu erreichen. Nichtsdestotrotz zeigt dieses Beispiel, dass eine wasserrechtliche Genehmigung transparent und mit Einbezug unterschiedlicher Parteien, einschließlich des Trinkwassersektors, möglich ist.

Neben dem Einleitgenehmigungsverfahren musste der Industriepark auch eine neue Überwachungsstrategie für das eingeleitete, gereinigte Abwasser implementieren. Als routinemäßige Analysen betreibt das Unternehmen Sitech Services sowohl eine Non-Target Screening als auch ein Muschelmonitoring in Ablaufproben, wie nach einer persönlichen Kontaktaufnahme mitgeteilt wurde (Geijselaers, 2022; Notermans, 2022). Für das Non-Target Screening werden Wochenmischproben des Ablaufs an zwei Wasserlaboratorien verschickt. Nach spätestens drei Wochen erhält das Unternehmen die Ergebnisse aller unbekannt Peaks (exakte Masse und Retentionszeit). Bei der Analyse werden die Proben mit internen Standards zur Messung einer „relativen Konzentration“ aufgestockt. Wenn ein unbekannter Stoff die relative Konzentration von 2,2 µg/L an vier aufeinanderfolgenden Messungen übersteigt, muss dies den verantwortlichen Behörden gemeldet werden und einen Plan zur Identifizierung erstellt werden.

Das Muschelmonitoring wird bei kontinuierlicher Ablaufzuführung am Gelände der Kläranlage durchgeführt. Muscheln reagieren direkt auf Abweichungen der Wasserqualität, indem sie die Schalen schließen. Mit Mosselmonitor<sup>®</sup> wird in Minutentakt der Abstand zwischen den Schalenrändern der Muschel gemessen. Sobald sieben der acht Muscheln für eine bestimmte Zeit geschlossen bleiben, wird ein Alarm ausgelöst. Der Alarm des Muschelmonitors dient als Frühwarnsystem, um alle Beteiligten, wie die Trinkwasserversorger, über mögliche toxikologisch relevante Störungen der Wasserqualität zu informieren.

### 2.11.2 Beispiel II – “Risk Assessment” Fa. Patheon

Bei diesem Praxisbeispiel handelt es sich um den Prozess der Risikobewertung des Unternehmens Patheon Austria GmbH, das zum Konzern Thermo Fisher Scientific Inc. zuzuordnen ist. Dieses Unternehmen betreibt unter anderem eine Produkt- und Prozessentwicklung, sowie die chemische Produktion von „kleinen Molekülen“, die als Vorstufe oder direkt als pharmazeutische Wirkstoffe dienen. Die Informationen über den Prozess zur Risikobewertung wurden aus den Präsentationsunterlagen des Unternehmens entnommen, die im Rahmen eines Treffens zum gegenständlichen Projekt zur Verfügung gestellt wurden. Ergänzende Informationen wurden nachträglich nach persönlicher Kontaktaufnahme weitergegeben (Schatka, 2022).

Vor 2015 hat das Unternehmen auf Kundenwunsch eine Risikobewertung für Abwasserinhaltsstoffe durchgeführt. Ebenfalls wurde eine Abschätzung bezüglich des Effekts von Abwasserinhaltsstoffen auf die biologischen Prozesse in Kläranlagen erstellt. Ab 2015 wurde das in weiterer Folge beschriebene Konzept der Risikoabschätzung im Unternehmen weiterentwickelt. Einen wichtigen Eckpfeiler dieses Konzeptes stellt dabei das Heranziehen toxikologischer Daten aus unterschiedlichen Quellen wie ECHA und anderer wissenschaftlicher Literatur dar.

Wichtige Werte bei der Risikobewertung sind die vorausgesagten Umweltkonzentrationen eines Stoffes (PEC - Predicted Environmental Concentration) und der Vergleich dieser vorausgesagten Konzentrationen im Gewässer mit jener Konzentration, bei der keine Wirkung auf Gewässerorganismen wie Fische, Algen und Daphnia auftritt (PNEC - Predicted No Effect Concentration).

Für die Berechnung der PEC im aufnehmenden Oberflächengewässer werden physikalisch-chemische Daten (z.B.  $\log K_{ow}$ , Messwerte aus Laborversuchen, Löslichkeit, Verteilungskoeffizienten, Zahn-Wellens Tests), abgeleitete Frachten aus der Produktion, angenommener Stoffabbau in der Kläranlage und andere relevante Faktoren herangezogen. Für die Berechnung der PNEC werden unterschiedliche Quellen, beispielsweise REACH Dossiers, gemessene Daten und Ergebnisse aus QSAR-Modellen (Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung) herangezogen. Auf Basis der Datenqualität wird ein „Assessment Faktor“ abgeleitet, der für die Berechnung des endgültigen PNEC verwendet wird. Die PNECs werden mit dem Assessment Faktor 10 vermindert, um einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor im Zusammenhang mit Trinkwassergewinnung zu berücksichtigen.

Um festzustellen, ob für einen Stoff ein toxikologisches Risiko besteht, wird in der Risikobewertung der PEC mit dem PNEC verglichen. Durch die Berechnung eines Risikoquotienten (PEC/PNEC) kann das Risiko eingeschätzt werden, wobei ein Quotient  $< 1$  bedeutet, dass die erwartete Umweltkonzentration unter jener Konzentration liegt, bei der kein Effekt mehr zu erwarten ist, was auf ein geringes Risiko hindeutet.

Selbst unter der Annahme eines kontinuierlichen Betriebes mit hohen Maximalfrachten und unter Verwendung des niedrigeren Vorsorgewertes für Pestizide im Trinkwasser von  $0,1 \mu\text{g/L}$  anstatt des PNEC des Stoffes, liegt der Risikoquotient bei der großen Mehrheit der vom Unternehmen berechneten Assessments deutlich unter 1. Bei 99,3 % liegt er unter 0,1 und bei 97,9 % der Substanzen sogar unter 0,01. Alle Stoffe mit einem Risikoquotient  $> 0,2$  werden genaueren toxikologischen Analysen unterzogen. Dies bedeutet beispielsweise eine erweiterte Literaturrecherche zu humantoxikologischen Daten und die Einbeziehung strukturell analoger Verbindungen. Toxikologische Daten werden bei Fehlen von Mess- oder Literaturdaten mittels OECD ECOSAR und EpiSuite modelliert, um die aquatische Toxizität und umweltrelevante Effekte vorherzusagen. Weiters wird die Summe der Risikoquotienten aller Stoffe einer Produktion betrachtet und bei einem summierten Quotienten  $> 0,5$  das produzierte Abwasser weiter untersucht.

Die von Patheon Austria GmbH durchgeführte Risikobewertung stellt ein hilfreiches Entscheidungstool zur Verfügung, das bereits im Planungsstadium zu Prozessänderungen bzw. zu einer vorzeitigen „Aussonderung“ von bedenklichen Stoffen in der Projektierungsphase führen kann. Als generelle Schwachstelle der Risikobewertungsmethode kann angeführt werden, dass ausschließlich bekannte Stoffe betrachtet werden, unerwartete Substanzen und Transformationsprodukte werden nicht vollständig erfasst. Bei den Ausgangs- und Hilfsstoffen handelt es sich meist um gut untersuchte, in der chemischen Industrie häufig verwendete Stoffe mit sehr guter Datenlage und bekannten Abbauwegen. Darüber hinaus sind der toxikologische Effekt sowie die biologische Abbaubarkeit mancher der auftretenden Substanzen noch nicht untersucht. Diese Effekte werden bei der Erstkampagne jedoch im Zuge der Verifizierung über die Messung der Nitrifikations- und Sauerstoffverbrauchshemmung bzw. durch einen Zahn-Wellens Test zumindest als Wirkung des meist komplexen Abwassers auf die nachgeschalteten Kläranlagen geprüft.

Aus diesen Gründen beruhen einige Annahmen der Bewertung auf einer unter Umständen nicht vollständigen Datenbasis, die durch sehr stringente Sicherheitsfaktoren kompensiert wird. Nichtsdestotrotz bietet der niedrige Risikoquotient unter 0,1 bei der großen Mehrheit

der Stoffe auch bei angenommener Metabolisierung eine hohe Sicherheit von mehreren Größenordnungen.

## 2.12 Praxisbeispiele Maßnahmenebene 2: Detektion

### 2.12.1 Beispiel I – Abwasserüberwachung eines Chemiewerks

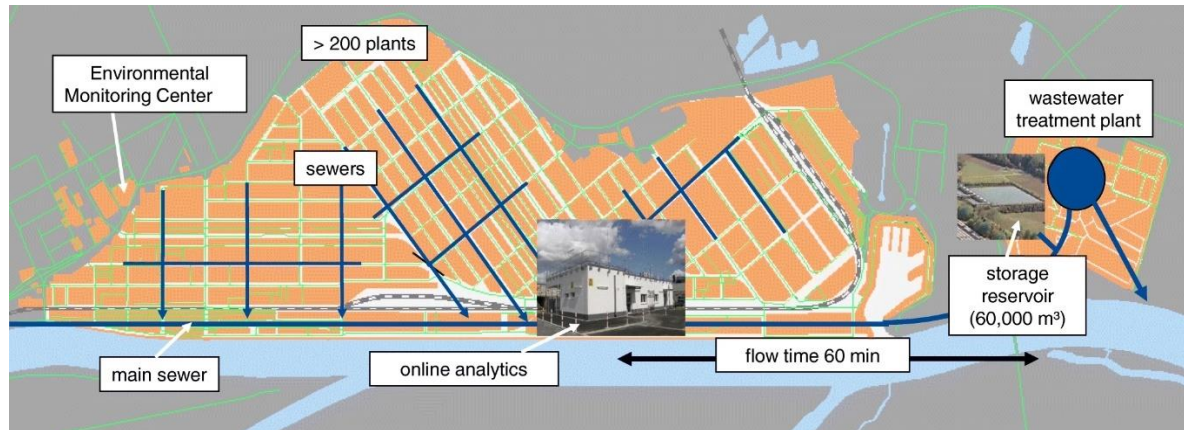
Als Beispiel für die Überwachung des Abwassers in einem Industriepark, wurde insbesondere ein Artikel von Monika Wortberg und Joachim Kurz herangezogen (Wortberg und Kurz, 2019). Das Chemiewerk BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) in Ludwigshafen ist mit einem Areal von 7,5 km<sup>2</sup> und mehr als 200 Betrieben, der weltweit größte Chemiestandort.

Das Abwasser der unterschiedlichen Produktionen wird in einer Kläranlage (etwa 3 Millionen Einwohnergleichwerte) am Standort gereinigt, bevor es in den Rhein geleitet wird. Der Gesamtabwasserstrom aus den unterschiedlichen Produktionen beträgt etwa 300.000 m<sup>3</sup>/d und wird streng überwacht, bevor er zur Kläranlage gelangt. Der Zulauf zur Kläranlage wird einerseits zum Schutz der Abwasserbehandlung als auch zum Schutz des aufnehmenden Gewässers kontinuierlich auf eine Vielzahl von organischen Stoffen untersucht. Vor der Kläranlage befindet sich ein 60.000 m<sup>3</sup> großes Speicherbecken, welches bei Verdacht auf Verunreinigungen das gesamte Abwasser für mehrere Stunden zwischenspeichern kann. Die Fließzeit vom letzten Einleiter aus dem Industriepark bis zum Speicherbecken beträgt etwa eine Stunde (siehe Abbildung 9).

Das Abwasserüberwachungskonzept der BASF beruht auf die Auswertung der gängigen Parameter der Abwassertechnik (CSB, BSB<sub>5</sub>, TOC). Zusätzlich wird eine Einzelstoffanalytik bestimmter Komponenten durchgeführt. Diese Einzelstoffüberwachung basiert auf einem komplexen, automatisierten Online-Abwasserüberwachungssystem aus GC-, HPLC- und IC-Instrumenten, gekoppelt mit MS. Die Abwasserproben werden in einem 20-min-Intervall automatisch entnommen und nach Durchlaufen eines Sandfangs und Bandfilters an die Messinstrumente verteilt. Für eine direkte Probeninjektion wurde eigens ein Injektortyp entwickelt, um auch partikel- und salzhaltige Abwässer messen zu können. Große Peaks werden automatisch in Spektrendatenbanken gesucht und mit etwa 170 kalibrierten Stoffen verglichen. Liegt eine Probe über den zuvor definierten Alarmschwellen, wird über das

Prozessleitsystem der BASF ein Alarm ausgelöst und je nach Konzentrationsüberschreitung das Abwasser ins Speicherbecken geleitet.

Abbildung 9. Konzept der Abwasserüberwachung im Chemiewerk BASF in Ludwigshafen.



Quelle: Wortberg und Kurz (2019). Analytics 4.0: Online wastewater monitoring by GC and HPLC. Analytical and Bioanalytical Chemistry, Printable Lizenz für die Abbildung wurde von Springer erteilt.

Stoffe, die nicht in der Datenbank vorliegen und somit nicht kalibriert sind, lösen anstelle eines Konzentrationsalarms einen Flächenalarm aus. Das bedeutet, dass die Stoffe eine bestimmte Peakfläche überschreiten. Der Flächenalarm ist die Kombination eines mittleren Response-Faktors, welcher aus kalibrierten Stoffen berechnet wurde, mit einem gemittelten Fracht-Schwellenwert.

Bei der Überschreitung einer bestimmten Peakfläche wird die Spektrendatenbank durchsucht und der beste Treffer löst einen stoffspezifischen Alarm aus. Jeder Alarmierung und Speicherbeckenschaltung wird sofort nachgegangen, um Ort und Ursache der Emission schnellstmöglich zu beheben. Zudem gibt es regelmäßige Schulungen für das Personal, welche eine schnelle und effiziente Störungsbearbeitung und Kommunikation ermöglichen.

Dieses Beispiel zeigt die Komplexität des Abwasserüberwachungsprozesses am Chemiestandort BASF in Ludwigshafen. Neben den bekannten Stoffen, ist auch eine kontinuierliche Messung und Alarmierung von nicht-kalibrierten Substanzen durch den entwickelten Flächenalarm möglich. Die Autoren und Autorinnen sehen zudem die Integration der Non-Target Analytik als eine vielversprechende Option für die Zukunft.



Tabelle 10. Vom Chemiewerk BASF verwendete analytische Systeme.

System	Analyten		Probe- vorbereitung*	Trennung	Detektion	BG**	Zyklus- zeit
	Eigenschaften	Anzahl					
Argus mit Thermo-Desorptions-system	Sehr flüchtig-flüchtig	170 kalibrierte Verbindungen + semi-quantitative Analyse unkalibrierter Verbindungen	Keine	GC	MS	0,5	40
Kastor + Pollux	Wenig flüchtig-flüchtig		Online SPE: Pollux SPE Säule: C-18 Kastor SPE Säule: hydrophiles Polymer  Saure Verbindungen werden bei pH 2 methyliert	GC	MS	0,01	40
Hydra	Polare, aromatische bzw. UV/VIS absorbierende	45	Keine	HPLC	Dioden-array	0,1	20
Quantum	Polare organische, darunter Pestiziden	30	Keine	HPLC	QqQ	0,001	20
Triton	Hochpolare organische Komplexbildner	4	Automatisierte Derivatisierung mit Fe(III)	Ionenpaar - Chromatographie	UV bei 260 nm	0,1	40
Ionos	Polare aliphatischen Monoamine bis quaternären Ammoniumverbindungen	18	Keine	Ionen-chromatographie	QqQ	0,05	20

\* bei allen chromatographischen Trennungssystemen werden die Proben vorfiltriert; \*\* Bestimmungsgrenze.

## 2.12.2 Beispiel II – Non-Target Analytik - Überwachung im Fluss Rhein

Der Ansatz der Non-Target Analytik zur Überwachung der Wasserqualität in Gewässern, die unmittelbar nach Industrieeinleitern situiert sind, wird im folgenden Beispiel erläutert. In dieser Fallstudie wird eine nahezu Echtzeit-Überwachung von bekannten und unbekanntem Stoffen im Rhein durchgeführt (Mazacek *et al.*, 2016; Hollender *et al.*, 2017).

1993 wurde im deutschen Weil am Rhein in der Nähe von Basel eine binationale Rheinüberwachungsstation (RÜS) errichtet. Grund dafür war der Chemieunfall im Industriegebiet „Schweizerhalle“ und dessen Umweltauswirkungen im Jahr 1986. Bei der Errichtung der RÜS wurden Fachleute aus der pharmazeutischen und chemischen Industrie beteiligt, die Stoffe aus ihren Produktionsprozessen für die Aufnahme in das Messprogramm vorgeschlagen haben. Damit können unter anderem Einträge von in Basel situierten Industrieanlagen kontinuierlich überwacht werden. Die Aufgaben der RÜS umfassen sowohl die Alarmierung bei Grenzwertüberschreitung von Schadstoffen als auch eine langfristige Trenderfassung der Wasserqualität.

In der RÜS wird Non-Target Analytik durchgeführt, damit Fehleinleitungen von unbekanntem bzw. unerwarteten Verbindungen zeitnah erkannt werden können. Bis 2013 wurden die Messungen mit GC-MS durchgeführt, die anfangs auf die Erfassung von den in Basel produzierten Basischemikalien und Farben ausgelegt waren. Mit den Jahren hat sich die Produktpalette Richtung komplexerer und polarer chemischer Strukturen (wie Arzneimittel) verschoben, die weniger flüchtig sind und die daher gaschromatographisch nicht nachzuweisen sind. Um das breite Stoffspektrum, das in den Rhein eingeleitet wird, zu erfassen, wurde 2013 ein LC-HR-MS System in der Station eingeführt. Seitdem umfasst das Monitoring den parallelen Betrieb von GC-MS sowie LC-HR-MS. Seit der Einführung der LC-HR-MS Messtechnik und die daraus folgende Erweiterung der analysierten Stoffgruppen haben sich die jährlichen Meldungen seit 2013 mehr als verdoppelt.

In der RÜS erfolgt täglich eine automatisierte Probenahme mit Target Analyse von 320 Zielverbindungen, ein Suspect Screening von 1500 Verdachtssubstanzen und ein Non-Target Screening von „Unbekanntem“. Am Ende des Tages erfolgt automatisiert eine Datenverarbeitung inklusive Trendüberwachung.

Bei einer Tagesmischprobe von Rhein-Wasser gilt für Pestizide und pharmazeutische Wirkstoffe eine Meldeschwelle von 0,1 µg/L. Dies entspricht einer Tagesfracht von 9 kg bei

einem langjährigen mittleren Abfluss von 1051 m<sup>3</sup>/s. Ein internationaler Alarm wird dagegen bei einer Konzentration von 0,3 µg/L ausgelöst.

Im Jahr 2014 wurden aus den 320 Zielverbindungen 90 regelmäßig über der Bestimmungsgrenze detektiert. Eine Bestätigung und anschließende Quantifizierung erfolgte durch den Einsatz von Referenzstandards. Mit der Non-Target Analytik wurden somit zehn Fehleinleitungen dokumentiert, die einer Chemikalienfracht von 25 Tonnen entsprachen (Hollender *et al.*, 2017).

Ebenfalls 2014 konnten zwei zeitlich veränderliche Massenpeaks anhand Datenbank- und Literatursuche identifiziert und Substanzen zugeordnet werden. Dabei wurde festgestellt, dass 600 kg der Substanz 2-Phenyl-2-(2-piperidin)acetamid, ein Zwischenprodukt bei der Synthese pharmazeutischer Wirkstoffe, in den Rhein gelangten. Dies hatte als Folge, dass der Einleiter ab diesem Zeitpunkt die organischen Rückstände in seinem Abwasser verbrennen musste. Die Dauereinleitung der Substanz Tetracarbonitrilpropen, ein Nebenprodukt bei der Produktion eines Lebensmittelzusatzstoffes, konnte mit einer hochgerechneten Jahresfracht von 15 Tonnen im Rhein erfasst werden. Durch die Einführung einer AktivkohleadSORPTIONSSCHRITT konnte der Einleiter den Eintrag auf ein Drittel reduzieren.

Dieses Praxisbeispiel zeigt die Anwendbarkeit der Non-Target Analytik unter regulatorischen Rahmenbedingungen. Dafür ist eine Kooperation zwischen den einleitenden Industrien und der Überwachungsstelle notwendig. Zusätzlich bietet die tägliche Überwachung im Rahmen einer Target und Non-Target Analytik sowie Suspect Screening mittels GC-MS und LC-HR-MS den großen Vorteil, ein breites Spektrum von organischen Stoffen abzudecken, welche die chemischen und pharmazeutischen Industrien bzw. Industriecluster ins Gewässer einleiten. Die große Herausforderung bei der Anwendung der Non-Target Analytik in der Rheinüberwachungsstation ist, die neu auftretenden Substanzen sowie die bis zu 40.000 beobachteten Massenpeaks täglich zu analysieren.

### **2.12.3 Beispiel III – Substanz Analytik und effektbasierte Überwachung**

Dieses Praxis-Beispiel bezieht sich auf Erkenntnisse des internationalen EU-Forschungsprojekts SOLUTIONS, im Rahmen dessen die Einführung neuer Ansätze für das Wasserqualitäts-Monitoring in Gewässern angestrebt wurden. Das allgemeine Ziel des Projekts war den Fokus der bisherigen Monitoring-Ansätze von wenigen Einzelchemikalien zu komplexen chemischen Stoffmischungen zu verschieben und relevante Treiber von toxikologischen

Effekten zu identifizieren. Innerhalb des Projekts wurden verschiedenste Fragestellungen der aktuellen Monitoring-Methoden zur Beschreibung sowohl des chemischen als auch des ökologischen Status von Gewässern formuliert. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Assessment-Methoden bewertet und weiterentwickelt, von der Target Analytik zu Suspect und Not-Target Screening bis hin zu *in vitro*, *in vivo* und *in situ* Bioassays.

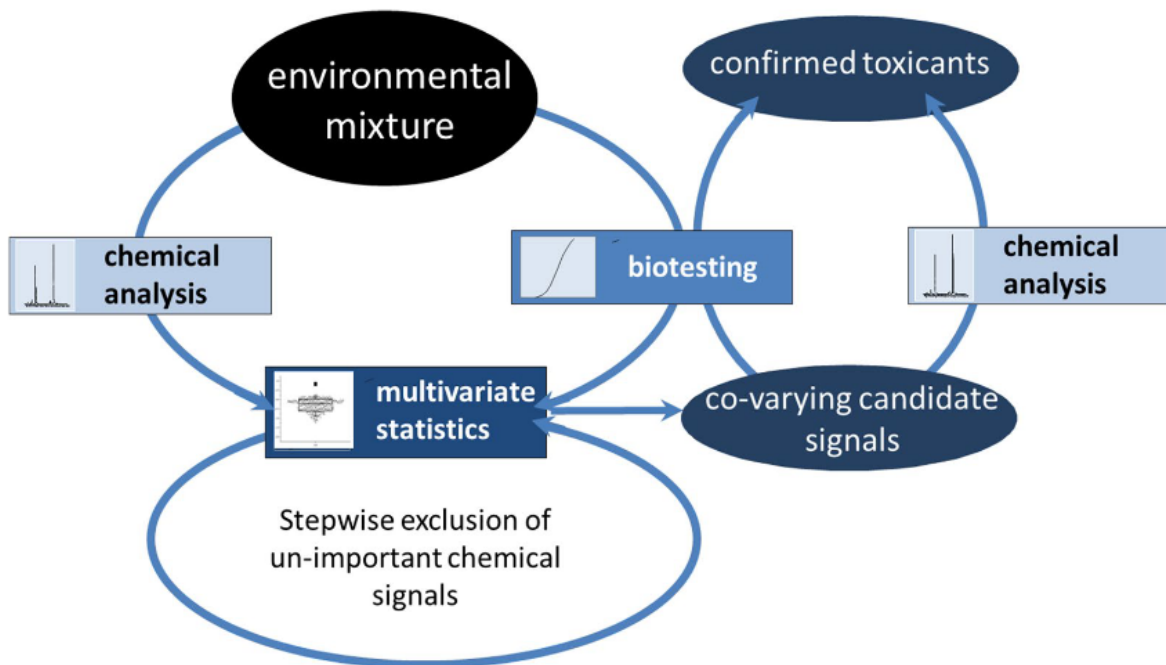
Im Hinblick auf die Bewertung von Industrieabwässern erscheint das Bestreben, die Informationen der Substanzanalytik mit jenen von effekt-basierten Assessment-Methoden durch eine systematische Evidenzauswertung zu verbinden, besonders interessant. Gegenwärtige Überwachungsansätze fokussieren sich tendenziell entweder auf die gezielte Exposition oder die Wirkungserkennung. Hier argumentieren Altenburger *et al.* (2019), dass die Bewertung von Überwachungsergebnissen unabhängig vom spezifischen Zweck erheblich davon profitieren würde, wenn die Informationen über das Auftreten von Chemikalien und jene über die potenziell nachteiligen biologischen Wirkungen verknüpft werden.

In diesem Kontext soll eine „virtuelle wirkungsorientierte Analyse“ helfen, biologische Wirkungen zu erklären, indem die Komplexität von Mischungskomponenten durch Multivariate-Statistik und Mustererkennungsverfahren in einem großen Stichprobenpool reduziert wird. Dieser Ansatz ist in der Lage, Peaks von Non-Target Analysen zu handhaben und ist somit nicht auf zuvor bekannte Chemikalien beschränkt. Die „Virtuelle Wirkungsorientierte Analyse“ ermöglicht es, Peaks zu identifizieren, die mit den beobachteten biologischen Wirkungen kovariieren, und die somit auf potenziell hemmende Chemikalien hinweisen. Dieser Ansatz liefert keine direkten Ursache-Wirkung-Beziehungen, erlaubt aber das Postulieren von Hypothesen, die durch z.B. Literatur- und Datenbankrecherche, quantitative Strukturaktivität-Beziehungen oder eine vollständige Chemikalien-Wirkung-Bewertung mit Referenzstandards bestätigt werden müssen.

Als Beispiel dient eine Fallstudie zu einer Zeitreihe von mutagenen Abwässern einer kommunalen Kläranlage mit industriellen Einleitungen (Hug *et al.*, 2015). Unterschiedliche Mutagenitätsgrade wurden zu verschiedenen Zeitpunkten über mehrere Wochen detektiert und parallel dazu tausende von chemischen Signalen unterschiedlicher Intensität mittels Non-Target Screening generiert. Durch Anwendung der partielle Kleinste-Quadrate-Analyse wurde die Anzahl der relevanten Peaks zur Erklärung der Variabilität der Mutagenität auf etwa 200 Signale reduziert. Das signifikant hohe Vorkommen stickstoffhaltiger Verbindungen unter den ausgewählten Peaks, zusammen mit einer erhöhten Mutagenität in einem diagnostischen für den Ames Test eingesetzten Salmonella-Stamm, deutete auf aromatische Amine als Treiber der Mutagenität hin. Nach Anwendung spezifischer

Derivatisierungstechniken konnten in weiteren Gewässerproben mehrere dieser Verbindungen identifiziert werden und tatsächlich zwei Diaminophenazin-Isomere als treibende Kraft der beobachteten Mutagenität bestätigt werden (Muz *et al.*, 2015; Muz *et al.*, 2017). Dieses Beispiel verdeutlicht, wie durch eine Kombination des Non-Target Screening mit den effektbasierten Tests Information zur Identität chemischer Verbindungen, die toxikologische Relevanz haben, gewonnen werden kann.

Abbildung 10. Arbeitsablauf für die virtuelle wirkungsgerichtete Analyse zur Reduzierung der Mischungskomplexität und zur Identifizierung von Kandidaten, die sich aus Multi Site Daten Korrelationsanalyse ergeben.



Quelle: Altenburger *et al.* (2019). Future water quality monitoring: improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures. *Environ Sci Eur*, 31-12, Springer Open gestattet die uneingeschränkte Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung von publizierten Abbildungen im Rahmen von <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

# 3 Beschreibung der teilnehmenden Unternehmen und Kläranlagen

Die erste Projektphase des Forschungsprojektes „Zeitgemäßer Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industrieclustern in kommunale Kläranlagen zum Schutz von Mensch und Umwelt“ wurde mit Hilfe von zwei indirekt einleitenden Industrieparks sowie den empfangenden Kläranlagen durchgeführt. Informationen über die teilnehmenden Betriebe ist in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 11. Informationen über die teilnehmenden Industrieparks.

Parameter	Industriepark A	Industriepark B
<b>Anzahl Unternehmen am Standort</b>	50 (15 abwasserrelevante Produktionsanlagen, davon 5 Mehrzweckanlagen)	6 (4 abwasserrelevante Produktionsanlagen)
<b>Abwasserrelevante Produktionen</b>	Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Feinchemikalien, Düngemittel, Petrochemikalien, Laboratorien	Herstellung von Schwefelsäure, Distribution von Grund- und Spezialchemikalien wie Chlor, Natronlauge, Salzsäure und Kaliumkarbid, Herstellung von anwendungsspezifischen Mischungen, Reaktivierung von Aktivkohlen, Latex-Herstellung, Tankwagen-Reinigung
<b>Abwassermenge</b>	3.000 m <sup>3</sup> /d (max. 6.000 m <sup>3</sup> /d) CSB-Fracht: 20.000-40.000 kg/d	400 m <sup>3</sup> /d CSB-Fracht: nicht vorhanden
<b>Abwasservorreinigung am Standort</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gefährliche Stoffe werden zum Teil im Einzelstrom behandelt               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alle Abwasserströme in betrieblicher Vorreinigungsanlage:</li> <li>- CSB-Reduktion (65-75 % unfiltriert, 85-95 % 0,45 µm filtriert)</li> </ul> </li> </ul>	Neutralisation mit Salpetersäure, Dosierung von Eisenchlorid
<b>Frühwarnsysteme</b>	Nitrifikationshemmung EC20/EC50, kontinuierliche Simulation der kommunalen Kläranlage im Labormaßstab, Toximeter mit synthetischem Abwasser	Keine Frühwarnsysteme, begrenzende Maßnahmen bei Industrieunfällen

Beide Industrieparks sind Indirekteinleiter von kommunalen Kläranlagen. Im Industriepark A wird das Abwasser vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation in einer innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage vorgereinigt. Das vorbehandelte Abwasser wird dann gemeinsam mit dem häuslichen Abwasser in einer kommunalen Kläranlage abschließend gereinigt.

Tabelle 12. Informationen über die teilnehmenden Kläranlagen.

Parameter	Kläranlage A	Kläranlage B
<b>Ausbaugröße</b>	950.000 EW <sub>120</sub> <sup>1</sup>	280.000 EW <sub>120</sub>
<b>Indirekteinleiter</b>	10 Großindustrieeinleiter (> 2.000 EW <sub>120</sub> ), u.a. Industriepark A, Papierherstellung, Stahlproduzent, Getränkeproduzent	Mehrere Großindustrieeinleiter, u.a. Industriepark B, Brauerei, Getränkeproduzent, Weinbau, Papierindustrie, Kunststoff, Autoindustrie
<b>Abwasseranteil Industriepark</b>	Industriepark A etwa 3 %	Industriepark B etwa 0,7 %
<b>Abwassermenge</b>	120.000 m <sup>3</sup> /d (Trockenwetter)	58.000 m <sup>3</sup> /d (Trockenwetter)
<b>Frühwarnsystem auf der Kläranlage</b>	Toximeter Atmungsmessung	keine

### 3.1 Industriepark und Kläranlage A

Der Industriepark A umfasst ca. fünfzig Produktionsanlagen, in denen u.a. Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Feinchemikalien, Düngemittel und Petrochemikalien hergestellt werden. Fünfzehn Produktionsanlagen sind abwasserrelevant und fünf davon sind Mehrzweckanlagen. Daraus ergibt sich eine stark schwankende Abwasserzusammensetzung. Das Abwasser wird am Industrieparkgelände in einer Vorreinigungsanlage biologisch vorbehandelt. Hauptsächlich geht es um die Reduktion der CSB-Fracht, wobei die Anlage teilweise auch nitrifiziert. Das gereinigte Abwasser wird inklusive Belebtschlamm in den kommunalen Kanal eingeleitet. Am Gelände des Industrieparks werden drei Überwachungssysteme

<sup>1</sup> Einwohnerwerte gerechnet auf Basis einer einwohner-spezifischen Schmutzfracht von 120 g CSB pro Einwohner und Tag

betrieben, um auf Störfälle bzw. auf die Einleitung von hemmenden Stoffen frühestmöglich zu reagieren.

- **Überwachungssystem 1: Toximeter.** Dieser labormaßstäbliche Reaktor dient der Erfassung von akuten Hemmwirkungen auf die nitrifizierenden Bakterien in der empfangenden kommunalen Kläranlage. Er wird mit synthetischem kommunalem Abwasser (Pepton, Fleischextrakt, Salze) betrieben, dem täglich eine Stichprobe des Ablaufs der Vorreinigungsanlage des Industrieparks mit einem Volumenanteil von 6 % beigemischt wird. Da der tatsächliche Anteil an Industriepark-Abwasser im Zulauf der kommunalen Kläranlage 3 % beträgt, simuliert der erhöhte Volumenanteil besonders ungünstige Verdünnungsverhältnisse und dient somit als Frühwarnsystem. Der Toximeter ist ein kontinuierlich vordurchmischter zylindrischer Reaktor (CSTR) mit 20 L Füllvolumen und wird täglich mit 22 L Abwasser beschickt, was eine hydraulische und Schlamm-Verweilzeit von ca. einem Tag entspricht. Die Betriebstemperatur liegt bei 25° C. Zur Beurteilung akut toxischer Einflüsse werden täglich Analysen der Ablaufkonzentration an Ammonium, Nitrit und Nitrat durchgeführt. Wie oben erwähnt, wird der Toximeter mit täglichen Stichproben aus dem Ablauf des Industrieparks beschickt. Aufgrund der langen Verweilzeit des Abwassers in der Vorreinigungsanlage des Industrieparks von 3-4 Tagen unterscheidet sich die Stichprobe von der mengenproportionalen Probe nur geringfügig. Der Betrieb des Toximeters ist aufgrund des kurz eingestellten Schlammalters labil und es muss wiederkehrend mit Belebtschlamm aus der Kläranlage A neu angeimpft werden.
- **Überwachungssystem 2: Laborkläranlage.** Die Laborkläranlage wurde als Verbesserung des Frühwarnsystems in Betrieb genommen. Damit wird angestrebt auch chronische Hemmwirkungen auf die Nitrifikanten zu erfassen, die durch die Anreicherung von Hemmstoffen in den Belebtschlammflocken erst nach einigen Schlammaltern wirksam werden. Das 10 L große Belebungsbecken mit getrenntem Nachklärbecken (5 L Volumen) wird aktuell täglich mit 15 L mengenproportionaler Tagesmischprobe des Kläranlagenzulaufs beschickt. Beim Beimengen des Ablaufs der Vorreinigungsanlage des Industrieparks entsteht eine Verdoppelung des Anteiles an Industrieabwasser von ca. 3 auf 6 %. Das Schlammalter wird derzeit durch einen Abzug von etwa 2 L Schlamm pro Tag aus dem Belebungsbecken eingestellt, bei 10 L Belebungsbecken ergibt das ein Schlammalter von 5 Tagen. Die Betriebstemperatur beträgt im Winter ca. 20° C und im Sommer ca. 26° C. Die Laborkläranlage dient als Dauersimulation der kommunalen Kläranlage A, wobei der Einfluss des Abwassers aus dem Industriepark auf die Performance der



Nitrifikation überwacht wird. Es werden täglich Analysen von Standardparametern (CSB, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N) im Zu- und Ablauf der Laborkläranlage sowie Atmungsmessungen zur Ermittlung der maximalen Aktivität der Nitrifikanten durchgeführt. Aufbauend auf den Atmungsmessungen und auf den Nitrit- und Ammonium-Ablaufwerten der Laborkläranlage wurde gemeinsam mit der Kläranlage A ein Frühwarnsystem mit verschiedenen Alarmschwellen entwickelt. Dieses wird sowohl im Industriepark A als auch in der Kläranlage A angewendet.

- **Überwachungssystem 3: Nitrifikationshemmung EC20/EC50.** Die Nitrifikationshemmtests werden mit dem Ablauf aus dem Industriepark und Belebtschlamm aus der Kläranlage A durchgeführt. Die Messung ist eigentlich eine Wiederholung von Batch-Atmungsmessungen, die mit steigender Verdünnung des Abwassers ausgeführt werden. Als Ergebnis wird die Verdünnung angegeben, bei der eine 20 %-ige bzw. eine 50 %-ige Hemmung im Vergleich zur ungehemmten Atmung im Belebtschlamm gemessen wurde. Die Messung wird nach standardisierter Methode (Arbeitsmethode 1900, UIS Umweltinstitut synlab GmbH) durch ein externes Labor durchgeführt.

Die Kläranlage A hat eine Ausbaugröße von 950.000 EW<sub>120</sub> und reinigt ca. 120.000 m<sup>3</sup>/d Abwasser bei Trockenwetter. Neben dem Industriepark A gibt es noch weitere Großindustrieeinleiter (> 2.000 EW<sub>120</sub>) u.a. aus der Papier-, Stahl- und Getränkeproduktion. Die Abwässer aus der Papierherstellung und Stahlproduktion werden direkt in die Belebung eingeleitet und sind daher im Zulauf der Kläranlage nicht erfasst.

Auf der Kläranlage gab es in der Vergangenheit immer wieder Probleme mit der Performance des Nitrifikationsprozesses. Diese konnten in manchen Fällen durch die Einleitung von hemmenden Stoffen aus dem Industriepark geklärt werden. Aus diesem Grund betreibt die Kläranlage A zwei Überwachungssysteme:

- Überwachungssystem 1: Toximeter. Ähnlich wie im Industriepark betreibt auch die Kläranlage A einen eigenen „Toximeter“ mit synthetischem Abwasser und Ablauf des Industrieparks.
- Überwachungssystem 2: Atmungsmessung. Außerdem wird die maximale Atmung der nitrifizierenden Bakterien im Belebungsbecken überwacht. Die Bestimmung der Atmung erfolgt mehrmals wöchentlich mittels Batch-Atmungsmessungen. Die maximale Atmung wird mit der unter durchschnittlichen Belastungsbedingungen

(Tagesmittel) errechneten Stickstoffatmung verglichen. In Analogie zum Industriepark A werden die Ergebnisse der Atmungsmessungen sowie die Performance der Kläranlage (Nitrit- und Ammonium-Ablaufkonzentration) in den verschiedenen Alarmstufen des Überwachungssystems mitberücksichtigt.

## 3.2 Industriepark und Kläranlage B

Der Industriepark B besteht aus sechs Unternehmen mit unterschiedlichen Produktionen von beispielsweise Schwefelsäure und Latex. Bei einigen Betrieben werden Chemikalien am Standort nicht produziert, sondern anwendungsspezifische Mischungen von Grund- und Spezialchemikalien erstellt. Vier Betriebe sind abwasserrelevant. Darunter ein Betrieb in dem Tankwagen gereinigt werden, welcher das Abwasser über eine eigene Leitung in die Kläranlage B leitet.

Aufgrund der wenig wechselnden Produktionsprozesse sind keine ausgeprägten Schwankungen der Abwasserzusammensetzung zu erwarten. Das Abwasser aus der Tankwaschanlage könnte eine Ausnahme darstellen.

Am Standort Industriepark werden die Abwasserströme mancher Betriebe chemisch-physikalisch vorbehandelt (durch z.B. Neutralisation, Flotation). Der Latex-Hersteller betreibt eine biologische Vorreinigung. Online-Frühwarnsysteme sind nicht vorhanden.

Die kommunale Kläranlage B reinigt das Abwasser von rund 110.000 EinwohnerInnen im Einzugsgebiet. Die Gesamtbelastung liegt bei rund 210.000 EW<sub>120</sub>, die Ausbaugröße bei 280.000 EW<sub>120</sub>. Das Abwasser kommt auf der Kläranlage in zwei getrennte Sammelkanäle. „Zulauf-Industrie“ enthält das Abwasser aus dem Industriepark B sowie von zwei Gemeinden. Darin macht der Abwasseranteil aus dem Industriepark B mengenbezogen ca. 0,7 % aus. Im „Zulauf-kommunal“ wird kommunales Abwasser gemeinsam mit jenem von anderen Großindustrieeinleitern (u.a. Brauerei, Getränkeproduzent, Weinbau, Papierindustrie, Kunststoff, Autoindustrie) eingeleitet.

Die Kläranlage ist für die biologische Stickstoffentfernung ausgelegt. Dabei wird die Performance der Nitrifikation nicht über Atmungsmessungen überwacht.

# 4 Ergebnisse der Non-Target Analysen

## 4.1 Beprobungsplan

Um das Potential der Non-Target Analytik als Maßnahme zur Erreichung der Projektziele zu beurteilen, wurden im Rahmen der Projektphase I Beprobungen und Messungen an beiden ausgewählten Standorten durchgeführt. Die Abwasserproben wurden beim Industriepark A sowohl am Industriepark-Gelände im Zulauf und Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage als auch im Zulauf und Ablauf der aufnehmenden Kläranlage genommen (siehe Kapitel 3.1). Zusätzlich wurden in drei Probenahmerunden (PNR 9, 10 und 11) flussaufwärts von der Kläranlageeinleitstelle jeweils eine Stichprobe vom Vorfluter genommen. Beim Industriepark B erfolgte die Probenahme der Abwasserproben im Ablauf des Industrieparks, in beiden Zuläufen der Kläranlage (siehe Kapitel 3.2) sowie im Ablauf. Auf der Kläranlage B wurde auch der zweite Zulaufstrom ohne Abwasser aus dem Industriepark B beprobt, weil dieser auch das Abwasser anderer großer Industrieeinleiter enthält (siehe Kapitel 3.2.). Der Probenahmeplan ist in Tabelle 13 bis Tabelle 15 im Detail dargestellt.

Die Art der Probenahme war je nach Standort unterschiedlich:

- Industriebetrieb A (IP A): Zulauf- und Ablaufproben der Vorreinigungsanlage
  - 24h-Tagesmischprobe 6:00 h - 6:00 h
- Kläranlage A (KA A): Zulauf- und Ablaufproben
  - 24h-Tagesmischprobe von 0:00 h - 0:00 h
- Industriebetrieb B (IP B): Ablaufproben
  - 1h-Mischprobe um jeweils 10:00 h oder 11:00 h
- Kläranlage B (KA B): Zulauf 1 (kommunal), Zulauf 2 (industriell) und Ablauf
  - 24h-Tagesmischprobe 8:00 h - 8:00 h
  - Zulauf = mengenproportional
  - Ablauf = zeitproportional

Um die Fließzeit des Abwassers auf dem Weg von den Industrieparks bis zu den jeweiligen Kläranlagen zu berücksichtigen, wurden die Proben zeitversetzt genommen. Die durchschnittliche Verweilzeit des Abwassers in der Vorreinigungsanlage des Industrieparks A beträgt drei Tage, im Kanal einen Tag und in der Kläranlage A nochmal einen Tag. In der Kläranlage B beträgt die Verweilzeit auch einen Tag. Der Ablauf des Industrieparks B wurde

nicht aus einer Tagesmischprobe, sondern aus einer 1h-Mischprobe jeweils um 10:00 oder 11:00 Uhr gezogen. Aufgrund der zu erwartenden geringen Schwankungen bei der Abwasserzusammensetzung der Betriebe im Industriepark B kann man davon ausgehen, dass die Probenahmen ausreichend repräsentativ sind.

Tabelle 13. Beprobungsplan Probenahmerunde I und II für die Non-Target Analytik, inklusive Zulaufmengen der Kläranlagen am Tag der Beprobungen (PNR = Probenahmerunde).

		<b>I. Runde</b>	<b>PNR 1 (KW 27/28)</b>	<b>PNR 2 (KW 29/30)</b>	<b>PNR 3 (KW 31/32)</b>	<b>PNR 4 (KW 35/36)</b>
<b>Industriepark A</b>	<b>Zulauf IP A</b>	08./09.07.2021 3.386 m <sup>3</sup> /d	22./23.07.2021 2.977 m <sup>3</sup> /d	05./06.08.2021 2.383 m <sup>3</sup> /d	02./03.09.2021 2.947 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Ablauf IP A</b>	11./12.07.2021 3.259 m <sup>3</sup> /d	25./26.07.2021 4.044 m <sup>3</sup> /d	08./09.08.2021 2.416 m <sup>3</sup> /d	05./06.09.2021 3.143 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Zulauf KA A</b>	12.07.2021 137.887 m <sup>3</sup> /d	26.07.2021 326.997 m <sup>3</sup> /d	09.08.2021 172.309 m <sup>3</sup> /d	06.09.2021 124.070 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Ablauf KA A</b>	13.07.2021 121.520 m <sup>3</sup> /d	27.07.2021 310.288 m <sup>3</sup> /d	10.08.2021 156.192 m <sup>3</sup> /d	07.09.2021 133.624 m <sup>3</sup> /d	
<b>Industriepark B</b>	<b>Ablauf IP B</b>	12.07.2021	26.07.2021			
	<b>Zulauf 1 + 2 KA B</b>	12./13.07.2021 47.600 m <sup>3</sup> /d	26./27.07.2021 83.290 m <sup>3</sup> /d			
	<b>Ablauf KA B</b>	13./14.07.2021 50.490 m <sup>3</sup> /d	27./28.07.2021 68.150 m <sup>3</sup> /d			
		<b>II. Runde</b>	<b>PNR 5 (KW 41)</b>	<b>PNR 6 (KW 43)</b>	<b>PNR 7 (KW 44/45)</b>	<b>PNR 8 (KW 46/47)</b>
<b>Industriepark A</b>	<b>Zulauf IP A</b>	11./12.10.2021 2.703 m <sup>3</sup> /d	25./26.10.2021 2.360 m <sup>3</sup> /d	07./08.11.2021 2378 m <sup>3</sup> /d	21./22.11.2021 2072 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Ablauf IP A</b>	14./15.10.2021 2.515 m <sup>3</sup> /d	28./29.10.2021 2.876 m <sup>3</sup> /d	10./11.11.2021 3286 m <sup>3</sup> /d	24./25.11.2021 2721 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Zulauf KA A</b>	14.10.2021 154.517 m <sup>3</sup> /d	28.10.2021 108.114 m <sup>3</sup> /d	11.11.2021 107.693m <sup>3</sup> /d	25.11.2021 107.792 m <sup>3</sup> /d	
	<b>Ablauf KA A</b>	15.10.2021 147.888 m <sup>3</sup> /d	29.10.2021 125.400 m <sup>3</sup> /d	12.11.2021 131.048 m <sup>3</sup> /d	26.11.2021 137.816 m <sup>3</sup> /d	
<b>Industriepark B</b>	<b>Ablauf IP B</b>	11.10.2021	25.10.2021			
	<b>Zulauf 1 + 2 KA B</b>	11./12.10.2021 57.580 m <sup>3</sup> /d	25./26.10.2021 52.350 m <sup>3</sup> /d			
	<b>Ablauf KA B</b>	12./13.10.2021 70.960 m <sup>3</sup> /d	26./27.10.2021 50.650 m <sup>3</sup> /d			

Tabelle 14. Beprobungsplan der Probenahmerunde III für die Non-Target Analytik, inklusive Zulaufmengen der Kläranlagen am Tag der Beprobungen (PNR = Probenahmerunde).

	<b>III. Runde</b>	<b>PNR 9 (KW 49/50)</b>	<b>PNR 10 (KW 52/01)</b>	<b>PNR 11 (KW 02/03)</b>	<b>PNR 12 (KW 04/05)</b>
<b>Industriepark A</b>	<b>Zulauf IP A</b>	12./13.12.2021 2.056 m <sup>3</sup> /d	02./03.01.2022 2.046 m <sup>3</sup> /d	16./17.01.2022 2.275 m <sup>3</sup> /d	30./31.01.2022 2.451 m <sup>3</sup> /d
	<b>Ablauf IP A</b>	15./16.12.2021 2.966 m <sup>3</sup> /d	05./06.01.2022 2.397 m <sup>3</sup> /d	19./20.01.2022 3.025 m <sup>3</sup> /d	02./03.02.2022 2.802 m <sup>3</sup> /d
	<b>Zulauf KA A</b>	16.12.2021 125.224 m <sup>3</sup> /d	06.01.2022 141.250 m <sup>3</sup> /d	20.01.2022 135.569 m <sup>3</sup> /d	03.02.2022 182.733 m <sup>3</sup> /d
	<b>Ablauf KA A</b>	17.12.2021 139.880 m <sup>3</sup> /d	07.01.2022 153.344 m <sup>3</sup> /d	21.01.2022 134.384 m <sup>3</sup> /d	04.02.2022 160.240 m <sup>3</sup> /d
<b>Industriepark B</b>	<b>Ablauf IP B</b>	13./14.12.2021	01.02.2022		
	<b>Zulauf 1 + 2 KA B</b>	14./15.12.2021 60.760 m <sup>3</sup> /d	01./02.02.2022 61.260 m <sup>3</sup> /d		
	<b>Ablauf KA B</b>	15./16.12.2021 59.790 m <sup>3</sup> /d	02./03.02.2022 61.890 m <sup>3</sup> /d		

Tabelle 15. Beprobungsplan für die Non-Target Analytik im Vorfluter der Kläranlage A flussaufwärts von der Einleitstelle der Kläranlage.

<b>Vorfluter</b>	<b>PNR 9 (KW 49/50)</b>	<b>PNR 10 (KW 52/01)</b>	<b>PNR 11 (KW 02/03)</b>
<b>Vorfluter Kläranlage A</b>	20.12.2021	04.01.2022	25.01.2022

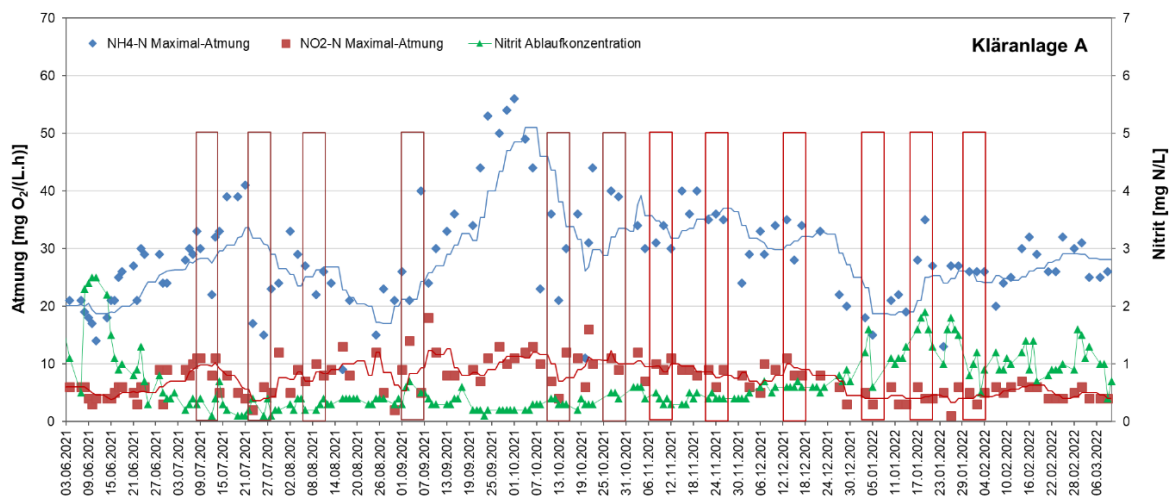
Die betriebliche Abwasservorreinigungsanlage beim Industriepark A war über den Zeitraum der Beprobung für die Non-Target Analytik im normalen Betrieb und wies eine CSB-Reinigungsleistung von über 90 % auf. Auffällig war nur, dass die CSB-Zulauffracht Ende August bis Ende September um ca. 20 % höher als in den vorherigen und nachfolgenden Monaten lag. Das beeinträchtigte jedoch nicht die CSB-Abbauperformance.

Die Beprobung bei der Kläranlage A fand vorwiegend an Trockenwettertagen statt. Eine Ausnahme gilt für die PNR 2 am 26.-27.07.2021, die während eines ausgeprägten Mischwasserereignisses stattfand. Am 09.-10.08.2021 (PNR 3) und am 03.-04.02.2022 (PNR 12) waren die Zulauf- und Ablaufmengen der Kläranlage ebenfalls durch Regen ein wenig erhöht. Im Zeitraum der Beprobung war die Reinigungsleistung der Kläranlage A sehr

zufriedenstellend. Anhand der Nitrit-Konzentration im Ablauf sowie der Ergebnisse der Atmungsmessung im Belebungsbecken (maximale Nitritatmung, Abbildung 11) konnte jedoch in der kalten Jahreszeit ab Dezember 2021 eine mäßige Verschlechterung der Nitritationsperformance festgestellt werden.

Auf der Kläranlage B wurden die Proben ähnlich wie bei der Kläranlage A vorwiegend bei Trockenwetter genommen. Ein Regenereignis fand ebenfalls am 26.-27.07.2021 (PNR 2) statt. Die Reinigungsleistung der Kläranlage war über den gesamten Zeitraum sehr gut und laut Kläranlagebetreiber wurden keine betrieblichen Probleme festgestellt, die mit der Einleitung von Industrieabwasser in Zusammenhang stehen können. Auf der Kläranlage B werden keine Atmungsmessungen mit Belebtschlamm durchgeführt.

Abbildung 11. Verlauf der Nitrit-Konzentration im Ablauf der Kläranlage A sowie der Ergebnisse der Atmungsmessung für die Ammonium-Maximal-Atmung und die Nitrit-Maximal-Atmung.



## 4.2 Mess- und Auswertungsmethoden der Non-Target Analytik

Die Abwasserproben wurden mittels eines Non-Target Screening-Workflows für mittelpolare, organische Substanzen mittels Flüssigchromatographie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HR-MS), in Anlehnung an den Leitfaden „Anwendung des Non-Target Screenings mittels LC ESI-HR-MS in der Wasseranalytik (Wasserchemische Gesellschaft, 2019) untersucht.

Probenvorbereitung:

50 ml Probe wurden nach der Zugabe einer Isotopen-markierten Surrogat-Standard-Mischung mittels Festphasenextraktion angereichert. Die Extraktion erfolgte mit selbstgestopften Festphasenkartuschen mittels automatischer Festphasenextraktion (Horizon Smart Prep Extractor). Bei der Kartusche für die Extraktion handelte es sich um eine Schicht von 35 mg Mischung der Festphasenmaterialien und eine zusätzliche Schicht, getrennt durch Polyethylen-Fritten, von 20 mg der Oasis HLB.

Herstellung der Festphasenkartuschen:

1. Schicht:

Mischung der Festphasenmaterialien:

- 10 mg Strata-X-AW (schwacher Anionenaustauscher)
- + 10 mg Strata-X-CW (schwacher Kationenaustauscher)
- + 15 mg Strata XL (für polare Analyten)

2. Schicht:

20 mg Oasis HLB (Reversed Phase)

Somit besteht die Festphasenkartusche in Summe aus 55 mg SPE Packungsmaterial pro 3 ml Kartusche (Singer, 2009).

Die Elution erfolgte mit 2 ml MeOH/Ethylacetat (50:50, v:v) mit 2 % NH<sub>3</sub> und 1 ml MeOH/Ethylacetat (50:50, v:v) mit 1,7 % Ameisensäure. Die beiden eluierten Fraktionen wurden vereint, das Lösungsmittel mittels Stickstoffstrom (Stuart Sample Concentrator) entfernt und der Rückstand in 200 µl der ursprünglichen Probe wiederaufgenommen.

Messung:

Die Extrakte der Abwasserproben wurden als technische Triplikate mittels LC-ESI-HR-MS (LC: Dionex UltiMate 3000, MS: Orbitrap Q Exactive Focus) gemessen. Die chromatographische Trennung der Analyten erfolgte auf einer Agilent Eclipse Plus C18-Säule mit LC-MS Wasser mit 0,1 % Ameisensäure als Mobile Phase A und LC-MS MeOH mit 0,1 % Ameisensäure als Mobile Phase B. Die Messung wurde im Full MS-ddMS2 bei einer Auflösung von 70.000, einem Scan Range von 100 bis 1000 m/z für MS und einer Auflösung von 17.500 für MS2 im positiven und negativen Ionisierungsmodus durchgeführt.

Auswertung:

Drei verschiedene Auswertungssoftwares wurden für die LC-HR-MS Non-Target Analytik verwendet, die Compound Discoverer 3.1 Software (Thermo Fisher Scientific), enviMass 4.4 Software (envibee GmbH) und als Ergänzung die Auswertung mittels MSforID Search mit einem von der Gerichtsmedizin Innsbruck entwickelten Auswerteworkflow.

Die Rohdaten als RAW Files (.raw), die das LC-HR-MS generiert, wurden in eine der Auswertesoftware geladen. Der grundlegende Workflow besteht aus:

- Peakfinding: Ermittlung von Features;
- Alignment: Zuordnung gleicher Features innerhalb einer Probe und bei Mehrfachmessung auch zwischen mehreren Proben;
- Komponentisierung: unterschiedliche Features (Addukte, Fragmentierung in der Quelle) zu einer Komponente zusammenfassen;
- Blindwertkorrektur;
- Replikatkorrektur.

Bei der angewendeten Messmethode handelte es sich um eine qualitative Methode. Dementsprechend kann keine Aussage über die Konzentrationen der nachgewiesenen Substanzen in den Proben getroffen werden. Durch den Vergleich mit internen und externen Datenbanken erfolgt die qualitative Auswertung und Identifizierung der Substanzen.

Level der Identifikation:

Beim qualitativen Non-Target Screening mittels LC-HR-MS werden den detektierten Signalen Identifizierungslevel zugewiesen. Diese sind in Tabelle 16 erläutert.

Verschiedene Auswertungen:

Bei der TOP 20 Auswertung wurden je Messmodus – ESI (Elektrosprayionisation) positiv und negativ – die 20 intensivsten Signale mit zugehörigem Identifizierungslevel dargestellt. Die Signalintensität ist hierbei nicht notwendigerweise gleichzusetzen mit der Konzentration. Bei der Auswertung der fix-identifizierten Ergebnisse wurden nur die Identifizierungslevels 1 und 2 berücksichtigt („sichere Identifizierung“, siehe Tabelle 16).

Die TOP 20-NEU und die TOP 20-HÖHER wurden mit der enviMass 4.4 Software ausgewertet. Dabei erfolgte ebenfalls die Zuordnung der Signale pro Messmodus in die Level der



Identifikation. Bei den TOP 20-NEU handelt es sich um die 20 intensivsten Signale, die bei der jeweiligen Probenahmerunde neu dazugekommen sind, wobei die TOP 20-HÖHER die Signale sind, die sich im Vergleich zu dem Mittel der Intensitäten der vorherigen Probenahmerunde am stärksten erhöht haben.

Tabelle 16. Level der Identifikation bei qualitativem Non-Target Screening mittels LC-HR-MS.

Level	Beschreibung
1	<b>1a Identifikation der Substanz durch Vergleich mit internen Datenbanken</b> Bestätigung durch ✓ übereinstimmende Retentionszeit ✓ akkurate Molekülmasse der Substanz ✓ akkurate Molekülmassen von Fragmenten der Substanz (Grenzen: HR-MS < 5 ppm, Rt < 0.5 min, MS/MS < 10 ppm)
	<b>1b Identifikation der Substanz durch Vergleich mit externen Datenbanken</b> Bestätigung durch ✓ übereinstimmende Retentionszeit ✓ akkurate Molekülmasse der Substanz ✓ akkurate Molekülmassen von Fragmenten der Substanz (Grenzen: HR-MS < 5 ppm, Rt < 0.5 min, MS/MS < 10 ppm)
2	<b>2a Wahrscheinliche Substanz identifiziert durch Vergleich mit interner Datenbank</b> Bestätigung durch ✓ akkurate Molekülmasse der Substanz ✓ akkurate Molekülmassen von Fragmenten der Substanz (Grenzen: HR-MS < 5 ppm, MS/MS < 10 ppm)
	<b>2b Wahrscheinliche Substanz identifiziert durch Vergleich mit externen Datenbanken</b> Bestätigung durch ✓ akkurate Molekülmasse der Substanz ✓ akkurate Molekülmassen von Fragmenten der Substanz (Grenzen: HR-MS < 5 ppm, MS/MS < 10 ppm)
3	<b>Summenformeln mit oder ohne mögliche Substanzvorschläge</b> Bestätigung der Summenformeln mit ✓ akkurater Molekülmasse der Substanz ✓ Retentionszeit kann vorhanden sein (interne Datenbank) (Grenzen: HR-MS < 5 ppm, Rt < 0.5 min)
4	<b>Summenformeln können nicht eindeutig bestimmt werden</b> ✓ akkurate Molekülmasse der Substanz

Probenahmerunde 1 bis 6: Diese Proben wurden auf Basis von Molekülmassen- und Fragmentmassen-Spektren abgeglichen, mit internen und externen Datenbanken, mit der Compound Discoverer Software 3.1 und der MSforID Software, auf sicher identifizierbare Substanzen analysiert. Des Weiteren erfolgte die TOP 20 Auswertung der intensivsten Signale mittels Compound Discoverer Software 3.1 für den positiven und negativen Messmodus für jede Probe.

Probenahmerunde 7 bis 12: Die Probenahmerunden 1 bis 6 dienten als Basis für die weiteren Auswertungen der Probenahmerunden 7 bis 12 um in der Folge die Auswertungen auf fix-identifizierte Substanzen mittels der enviMass 4.4 Software durchführen zu können. Der Aufwand zur Erstellung der weiteren fix-identifizierten Listen wird durch die Nutzung der mit Probenahmerunden 1 bis 6 erstellten Datenbasis durch den Einsatz von enviMass reduziert. Die TOP 20 Auswertung erfolgte analog zu der Auswertung der Probenahmerunden 1 bis 6.

## 4.3 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Non-Target Messungen dargestellt. Als erstes werden die Ergebnisse der intensivsten Verbindungen (TOP 20) sowie der identifizierten Verbindungen tabellarisch dargestellt. Als nächster Schritt werden Möglichkeiten der Auswertung der Messwerte im Hinblick auf potenzielle Problem-inhaltsstoffe aus den Industrieparks diskutiert und Beispiele einer möglichen Herangehensweise bei der Nutzung der Ergebnisse im Kontext der Maßnahmenebenen Prävention und Detektion sowie bei der Beweissicherung dargestellt.

### 4.3.1 TOP 20 Ergebnisse Industriepark A und Kläranlage A

Bei den TOP 20 Ergebnissen werden je Messmodus (positiver und negativer ESI Messmodus) die 20 intensivsten Signale bei einem zugehörigen Identifizierungslevel dargestellt. Bei den in der Non-Target Analytik erhaltenen Signalen handelt es sich um Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse ( $m/z$ ) der im Massenspektrometer generierten Molekül-Ionen. Diese  $m/z$  wurden unter Berücksichtigung der Ladung in Molekülmassen umgerechnet. Generell gilt, dass im positiven Modus eher neutrale bis alkalische Verbindungen, und im negativen Modus eher neutrale bis saure Verbindungen, gemessen werden.

Die TOP 20 intensivsten Signale, angegeben mit der Molekülmasse bzw. als identifizierte Verbindungen (Level 1+2), sind in Tabelle 17 bis Tabelle 20 zusammengefasst. Die TOP 20 Ergebnisse für die drei Proben aus dem Vorfluter der Kläranlage A, die vor der Einleitstelle der Kläranlage genommen wurden, sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Molekülmassen sind in den Tabellen nach der Intensität gereiht. Wie bereits im Kapitel 4.2 beschrieben, ermöglicht die Intensität der Signale keine Aussage über die Konzentration der detektierten Verbindungen in den Abwasserproben, da das Signal stark vom Ionisierungsprozess im Massenspektrometer abhängt. Der stoffabhängige Ionisierungsprozess sowie der Suppressioneffekt beschränken somit eine quantitative Analyse. Nichtsdestotrotz kann unter Anwendung eines semi-quantitativen Ansatzes abgeleitet werden, dass die intensivsten Signale jenen Verbindungen zugeordnet werden könnten, die in der Probe bei vergleichsweise höheren Konzentrationen vorliegen.









Tabelle 21. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Vorfluter der kommunalen Kläranlage A, flussaufwärts von der Einleitstelle: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus.

a)

VORFLUTER - positiver Modus		
PNR 9	PNR 10	PNR 11
KW 49/50	KW 52/01	KW 02/03
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
424,3034	366,2616	319,1529
366,2615	424,3035	331,2369
220,1687	308,2195	472,3273
222,1465	482,3453	354,2627
337,2730	215,1521	419,3008
239,1633	176,1049	278,2105
328,2107	271,2509	291,2057
355,2468	337,2730	355,2468
119,0486	222,1466	425,3002
428,2407	428,2409	167,1423
319,1531	380,2409	420,2848
257,1739	113,0844	291,1582
442,3307	192,1362	491,3219
331,2370	169,1103	589,3952
252,1949	339,2521	543,3645
268,1898	226,1681	536,3686
291,1582	119,0486	239,1633
133,0641	245,1165	424,3036
309,2162	212,1413	885,5505
137,1205	273,1939	327,2267

Caprolactam
PPG
Benzotriazol
Tolytriazol
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetra glyme)

b)

VORFLUTER - negativer Modus		
PNR 9	PNR 10	PNR 11
KW 49/50	KW 52/01	KW 02/03
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
642,3953	215,1522	331,2373
298,1603	322,1415	465,3065
366,1712	272,0720	322,1416
307,1818	200,0508	230,1518
208,0194	208,0194	400,2689
322,1416	350,1731	200,0508
200,0508	286,0876	374,2167
296,1446	258,0564	420,2852
320,1625	230,1517	471,3060
350,1729	329,1299	374,0286
290,0615	242,1519	401,2529
286,0877	294,1504	294,1504
342,1502	290,0615	278,2108
272,0721	320,1625	320,1625
294,1503	278,1518	285,1691
671,3711	340,1709	536,3437
329,1300	222,0893	286,0877
222,0892	257,0724	350,1732
284,1851	380,2413	329,1300
250,0301	364,1524	472,2900

Dodecandisäure
vermutlich Decylbenzonsulfonsäure
(2-Ethylhexyl)hydrogenphthalat / Dibutylphthalat
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure
Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)
Bisphenol S (=4,4'-Sulfonyldiphenol)

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass die Anzahl der identifizierten Verbindungen unter den TOP 20 in allen Probenarten und Probenahmerunden eingeschränkt ist. In den Proben aus dem Industriepark dominieren wie erwartet die Industriechemikalien, wobei in den Proben mit kommunalem Abwasser weitere Verbindungen wie Arzneimittel, Kosmetika und Körperpflegeprodukte, Lebensmittelzusatzstoffe und Drogen hinzukommen (Tabelle 22 bis Tabelle 25).

Im Rahmen der TOP 20 Auswertung wurde die gesamte Einteilung der Substanzen in die Level der Identifikation betrachtet (Mehrfachangaben von Substanzen wurden hier nicht entfernt). Beim Standort A wurden bei den 12 Probenahmerunden insgesamt 1020 Ergebnisse (Molekülmassen) je Messmodus erhalten. Im positiven Modus wurden ca. 64 % und



somit die meisten Substanzen mit dem Level 3 (Summenformelangebe) identifiziert. Ca. 20 % wurden mit Level 1 und 2 eindeutig identifiziert, und bei 16 % konnte keine Identifizierung erfolgen, wobei ausschließlich die Molekülmasse angegeben wurde (Level 4). Im Vergleich zum negativen Messmodus (ca. 10 % Level 1 und 2), konnten im positiven Messmodus mehr Substanzen identifiziert werden. Das lässt sich, unter anderem, dadurch erklären, dass es im positiven Messmodus mehr Substanzinträge in Datenbanken gibt. Des Weiteren wurden im negativen Messmodus ca. 76 % mit Level 3 und 15 % mit Level 4 angegeben. Es ist auffällig, dass bei beiden Standorten mehr Substanzen in den Zuläufen als in den Abläufen mit Level 1 und 2 identifiziert werden konnten, insbesondere im positiven Messmodus. Vermutlich entstehen durch die Abwasserreinigung vermehrt unbekannte Metabolite und Abbauprodukte, die schwerer zu identifizieren sind.

Auf Substanzen, die mit Level 1 und 2 identifiziert wurden, wird in Kapitel 4.3.2 genauer eingegangen. Der Umgang mit unidentifizierten Substanzen auf Level 3 und 4 stellt dabei eine besondere Herausforderung dar. Im ersten Schritt ist es wichtig, durch die Non-Target Analytik die Molekülmassen zu erfassen und möglichst viele Informationen, die zur Identifizierung führen können, zu sammeln (Retentionszeiten, Summenformeln, Isotopensignatur usw.). In den nächsten Schritten können durch Proben-Vergleiche besonders auffällige Kandidaten herausgefiltert werden, zum Beispiel auch solche die möglicherweise industriellen Ursprungs sind. Es können auch weitere Identifizierungstools angewendet werden, um noch mehr Informationen bezüglich der chemischen Struktur von Substanzen zu erhalten. Der Vorteil der retrospektiven Analyse der Non-Target Messungen macht es möglich, jederzeit auf die bereits gemessenen Daten zurückzugreifen, um damit Informationen über spätere Fragestellungen zu eruieren.

Tabelle 22. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf betrieblicher Vorreinigungsanlage Industriepark A“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2-4-D)	Pestizide und Metaboliten
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)	Pestizide und Metaboliten
Adipinsäure	Andere
Dimethyl sebacat (=DMS)	Industriechemikalien und Metaboliten
Fumarsäure / Maleinsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Maleinsäurediethylester	Pestizide und Metaboliten
Methylmalonsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Weichmacher
Pirfenidon	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
Tetraethylglycoldimethylether (=Tetraglyme)	Industriechemikalien und Metaboliten

Tabelle 23. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf betrieblicher Vorreinigungsanlage Industriepark A“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2-4-D)	Pestizide und Metaboliten
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)	Pestizide und Metaboliten
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
4-Formylaminoantipyrin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
Chlorotoluron	Pestizide und Metaboliten
Norharman	Natürliches Vorkommen
Pirfenidon	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetraglyme)	Industriechemikalien und Metaboliten
Tolyltriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Triethylenglycoldimethylether	Industriechemikalien und Metaboliten
Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	Industriechemikalien und Metaboliten
Zimtsäuremethylester	Natürliches Vorkommen

Tabelle 24. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf kommunaler Kläranlage A“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Andere
4-Acetamidoantipyrin (= 4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Benzotriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Cholsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
Dodecylsulfat (= Laurylsulfat)	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Ethyl-Palmitoleinsäure	Natürliches Vorkommen
Hydroxyquinolin	Andere
Koffein	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzen
Myristyl sulfat	Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Na- türliches Vorkommen
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Andere
Nikotin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzen
Oxindol	Andere
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Weichmacher
Pirfenidon	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Salicylsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Tatrazin	Andere
Tetraethylglycoldimethylether (= Tetraglyme)	Industriechemikalien und Metaboliten
Tolytriazol	Industriechemikalien und Metaboliten

Tabelle 25. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf der kommunalen Kläranlage A“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Andere
1-Dodecansulfonsäure	Andere
4-Acetamidoantipyrin (= 4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
4-Formylaminoantipyrin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Diphenylguanidin	Industriechemikalien und Metaboliten
Hydroxyquinolin	Andere
N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	Pestizide und Metaboliten
Norharman	Natürliches Vorkommen
Pirfenidon	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Tartrazin	Andere
Tetraethylglycoldimethylether (=Tetraglyme)	Industriechemikalien und Metaboliten
Tolyltriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Triethylglycoldimethylether	Industriechemikalien und Metaboliten

Um wiederkehrende Verbindungen im Verlauf der Probenahmerunden zu identifizieren, wurden die in den TOP 20 Tabellen angeführten Molekülmassen, die bis auf 3 Nachkommastellen und einem Retentionszeitintervall von  $\pm 0,5$  min übereinstimmen, farbkodiert. Dabei kennzeichnet eine farbkodierte Molekülmasse vermutlich dieselbe bestimmte Verbindung. Auf diese Weise wird ersichtlich, welche Molekülmassen in welchen Probenahmerunden unter den TOP 20 wiederholt detektiert wurden. Molekülmassen, die nur einmal in den Probenahmerunden vorkommen, wurden weiß kodiert. Die Auswertung wurde in Excel mittels Makros durchgeführt, kann aber mit einer dedizierten Auswertungssoftware noch weiter verfeinert und je nach Vorgaben adaptiert werden. Diese Vorgehensweise wird am

Beispiel der Proben „Ablauf Vorreinigung Industriepark A“ und „Ablauf kommunale Kläranlage A“ in Tabelle 18 und Tabelle 20 dargestellt. Tabelle 26 bis Tabelle 29 zeigen, dass in beiden Abläufen sowohl Molekülmassen zu finden sind, die sehr variabel sind, als auch Molekülmassen, die in mehreren hintereinander folgenden Probenahmerunden vorkommen. Bei den Industrieabläufen lassen sich anhand der Farbkodierung häufige Produktionswechsel erahnen. In den Probenahmerunden 1 bis 4 zeigt sich zum Beispiel ein ganz anderes Farbmuster als in den folgenden Beprobungen. Das gleiche gilt für die Probenahmerunde 11 und 12. Hier wäre von Interesse, die Variation der TOP 20 Molekülmassen den Produktionsplänen des Industrieparks gegenüberzustellen. Manche Molekülmassen werden durchgehend in mehreren Probenahmerunden in den TOP 20 Listen detektiert (z.B. im negativen Modus die Massen 286,084 Da, oder 219,969 Da, identifiziert als 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure = 2,4-D), andere treten für einen kürzeren Zeitraum auf (z.B. 222,146 Da identifiziert als Tetraethylglycoldimethylether / Tetraglyme). Die Tatsache, dass manche Molekülmassen nur in einer Probenahmerunde vorkommen (in Weiß gekennzeichnet), könnte auf Batchproduktionsprozesse hinweisen. Mittels statistischer Auswertungsprogramme, wie z.B. die in diesem Projekt eingesetzte enviMass 4.4 Software, ist es außerdem möglich, das Vorliegen der Molekülmassen auch außerhalb der TOP 20-Liste zu verfolgen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass nicht nur Produktionswechsel, sondern auch die Abbauleistung der betrieblichen Vorreinigungsanlage im Industriepark einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Abwasserproben hat. Die Messergebnisse bieten daher eine zusätzliche qualitative Bewertung der Reinigungsperformance der Vorreinigungsanlage. Vorteilhaft bei der Non-Target Analytik ist auch, dass Informationen über erwartete bzw. nicht erwartete Metaboliten und Abbauprodukte der im Zulauf vorliegenden Ausgangsstoffe gewonnen werden können (die Limitierungen der Methode beachtend). Die Identifizierung ist jedoch arbeitsintensiver als z.B. für Ausgangsstoffe, die sich häufiger als deren Metaboliten in Datenbanken befinden. Bei einer vertieften Auswertung könnte man aus den Tabellen auffällige Kandidaten rausfiltern und versuchen, diese zu identifizieren. Ein Beispiel dazu ist im Kapitel 4.3.4 für die Kläranlage B dargestellt.

Bei den Ablaufproben der Kläranlage sind sowohl Molekülmassen zu finden, die fast immer unter den TOP 20 vorkommen (z.B. 133,064 Da identifiziert als Tolyltriazol), als auch welche, die nur in manchen Probenahmerunden detektiert wurden (231,007 Da, identifiziert als 4-Formylaminoantipyrin). Um Verbindungen heranzugehen, die möglicherweise vom Industriepfad in den Ablauf der Kläranlage gelangen, ist auf Kapitel 4.3.3 zu verweisen.

Tabelle 26. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industrieparks A (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1	PNR 2	PNR 3	PNR 4	PNR 5	PNR 6	PNR 7	PNR 8	PNR 9	PNR 10	PNR 11	PNR 12
KW 27/28	KW 29/30	KW 31/32	KW 35/36	KW 41	KW 43	KW 44/45	KW 46/47	KW 49/50	KW 52/01	KW 02/03	KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
185,084	222,146	222,147	222,146	239,163	241,277	355,246	241,276	239,163	284,210	284,210	169,110
222,147	266,173	266,173	266,173	355,247	355,247	284,210	284,210	241,277	524,357	241,277	284,210
266,173	354,225	354,225	122,085	241,277	220,169	209,141	209,141	284,210	283,226	310,200	355,247
310,199	310,152	414,179	896,482	209,141	211,157	407,289	310,199	266,173	168,126	426,284	239,163
360,178	185,084	310,199	852,456	426,284	407,289	169,110	173,141	209,142	209,141	209,142	222,147
322,199	310,199	212,071	310,199	284,210	209,141	216,129	266,172	524,357	266,173	226,168	266,173
398,251	162,068	398,251	398,251	310,200	284,210	295,171	291,158	407,289	295,172	295,172	354,225
295,142	212,071	295,142	414,179	350,231	295,172	310,200	408,273	295,172	355,247	266,173	241,088
212,072	309,121	162,068	764,403	408,273	306,231	408,273	426,283	168,126	211,157	187,121	209,141
720,377	178,120	278,086	808,429	266,173	226,168	222,146	283,226	354,225	310,200	211,157	310,199
178,120	360,178	203,116	354,225	407,289	288,220	426,283	222,146	408,273	226,168	169,110	307,214
808,430	442,277	185,084	155,095	236,988	310,200	306,230	524,357	466,315	310,199	287,173	398,251
162,068	398,251	122,085	720,377	306,230	426,284	283,226	295,171	426,284	222,147	151,100	388,203
486,231	173,124	178,120	310,153	295,172	307,214	211,157	350,231	211,157	169,110	190,120	211,157
852,456	334,126	316,142	984,535	524,357	283,226	266,173	211,157	310,200	241,088	466,315	162,068
574,283	344,151	323,136	676,351	466,315	524,357	273,195	216,129	169,110	398,251	257,174	258,194
276,147	203,116	340,127	162,068	291,206	216,130	155,131	291,205	350,231	258,194	241,088	239,119
676,351	414,179	442,277	442,278	155,131	273,195	297,205	306,230	220,169	354,225	297,205	249,086
588,299	486,231	348,214	203,116	297,205	262,168	292,189	273,195	306,230	297,205	350,232	442,277
202,168	676,351	290,173	178,120	348,214	354,263	291,205	239,119	292,190	350,231	220,169	200,095

Tabelle 27. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industrieparks A (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1	PNR 2	PNR 3	PNR 4	PNR 5	PNR 6	PNR 7	PNR 8	PNR 9	PNR 10	PNR 11	PNR 12
KW 27/28	KW 29/30	KW 31/32	KW 35/36	KW 41	KW 43	KW 44/45	KW 46/47	KW 49/50	KW 52/01	KW 02/03	KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
210,092	309,121	309,121	309,121	192,082	239,163	192,082	192,082	239,163	239,163	220,077	210,092
309,121	210,093	266,079	219,969	289,098	355,247	246,129	310,200	355,247	355,247	310,201	388,203
310,109	219,969	601,928	286,084	310,200	280,179	207,056	246,129	207,056	192,082	355,247	224,156
206,098	286,084	200,024	384,157	356,166	192,082	310,200	210,092	310,200	310,200	224,156	246,129
192,082	266,080	286,084	224,156	280,179	219,969	289,098	207,056	219,969	268,154	426,284	355,246
286,084	384,157	338,152	266,079	207,056	310,200	280,178	289,098	289,098	207,056	299,050	239,163
266,079	306,095	573,896	310,109	378,146	289,098	384,157	280,178	292,190	286,084	310,109	219,969
200,051	196,077	557,901	334,105	310,109	224,156	292,190	239,163	192,082	224,156	292,190	280,178
164,051	360,179	310,109	200,051	286,084	270,129	224,156	356,165	224,156	289,098	210,093	265,080
360,178	220,991	219,969	338,152	350,232	263,119	210,092	286,084	280,179	384,157	284,210	299,049
219,969	248,145	384,157	256,113	263,119	286,084	284,210	350,231	284,210	299,050	289,099	216,172
246,129	294,074	210,093	300,100	426,284	220,077	268,153	292,190	426,284	292,190	192,082	260,198
300,121	410,173	408,157	356,166	219,969	284,210	360,178	284,210	350,232	219,969	304,225	297,052
140,014	300,121	260,105	212,141	224,156	331,237	426,284	263,119	384,157	280,179	280,179	404,198
248,145	260,105	300,100	300,103	270,129	350,232	350,231	200,024	263,119	350,232	384,157	328,199
384,157	179,930	454,232	497,190	258,093	258,093	206,097	224,156	220,077	237,103	286,084	220,991
277,135	192,082	364,168	154,030	200,051	426,284	286,084	219,969	268,154	178,030	178,030	187,084
304,146	200,051	583,917	500,247	256,113	292,190	337,211	374,216	453,295	343,157	237,104	207,056
224,157	486,231	179,930	144,042	317,929	343,156	408,274	309,216	348,251	338,152	350,232	317,928
530,257	356,166	543,886	294,074	284,210	337,211	299,049	337,211	304,225	474,116	348,251	372,208

Tabelle 28. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der kommunalen Kläranlagen A (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47	PNR 9 KW 49/50	PNR 10 KW 52/01	PNR 11 KW 02/03	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
185,084	133,064	133,064	133,064	239,163	239,163	239,163	355,246	355,247	239,163	239,163	169,110
133,064	222,147	222,147	195,058	355,247	355,247	355,246	169,110	155,131	355,247	355,247	133,064
102,051	102,051	195,058	222,147	169,110	169,110	169,110	310,200	169,110	284,210	284,210	143,095
222,147	320,162	320,162	320,162	257,174	220,169	133,064	143,095	284,210	169,110	169,110	239,163
195,058	195,058	366,225	245,116	133,064	143,095	216,129	133,064	133,064	115,100	310,200	115,100
249,046	366,225	159,082	122,085	328,210	310,200	143,095	309,216	115,100	310,200	115,100	222,146
360,178	380,241	168,069	424,303	310,200	211,157	310,200	211,157	310,200	426,284	143,095	241,088
231,101	159,081	191,131	309,121	143,095	309,216	309,216	209,141	216,130	328,211	309,216	125,121
145,053	125,121	231,101	231,101	309,216	257,174	211,157	284,210	143,095	133,064	211,157	195,058
168,069	168,069	380,241	249,046	209,141	284,210	284,210	177,126	309,216	283,226	133,064	245,116
248,177	185,084	364,210	366,262	177,127	216,130	184,121	220,169	426,284	309,216	328,211	335,148
153,127	231,101	249,046	438,246	426,284	209,141	209,141	426,283	211,157	211,157	226,168	211,157
125,121	261,061	125,121	168,069	211,157	133,064	222,146	216,129	177,127	143,095	297,205	231,101
159,068	245,116	309,121	159,082	284,210	426,284	426,283	222,146	295,172	209,141	283,226	162,068
191,131	211,111	159,068	248,177	291,206	354,263	132,097	354,262	283,226	184,158	350,232	424,303
222,137	191,131	414,179	380,205	354,263	295,172	254,174	328,210	291,206	168,126	216,130	249,046
164,105	249,046	438,283	482,345	219,961	291,206	291,205	291,205	222,147	295,172	137,120	307,214
178,121	133,093	118,053	510,304	283,226	350,232	220,169	283,225	297,205	335,148	524,357	155,131
132,069	424,267	132,069	452,262	350,231	331,237	407,289	132,097	328,210	216,130	209,142	118,053
245,116	118,053	380,205	191,131	132,097	262,168	295,171	295,171	226,168	198,137	291,206	168,069

Tabelle 29. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der kommunalen Kläranlagen A (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47	PNR 9 KW 49/50	PNR 10 KW 52/01	PNR 11 KW 02/03	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
250,030	250,030	210,035	250,030	310,109	239,163	250,030	250,030	235,030	250,030	210,035	250,030
210,035	320,162	286,088	210,035	302,155	210,035	210,035	468,004	355,222	239,163	264,046	210,035
264,046	210,035	309,121	286,087	239,163	286,088	286,087	210,035	310,201	314,119	355,247	342,150
286,088	286,088	320,162	309,121	210,035	264,046	289,098	264,045	249,046	210,035	310,201	328,134
468,005	310,109	264,046	300,103	289,098	289,098	264,045	286,087	468,005	320,162	342,150	264,045
300,103	309,121	266,079	320,162	286,088	355,247	310,108	289,098	352,062	342,150	249,046	286,087
224,051	264,046	300,103	342,150	300,103	300,103	226,030	408,009	289,099	264,046	289,099	250,160
408,009	300,103	250,160	264,046	264,046	310,200	355,247	300,103	226,030	286,088	300,103	300,103
249,046	296,145	249,046	250,160	257,174	224,051	192,082	312,176	355,247	300,103	224,051	226,030
223,030	210,093	352,062	266,079	328,211	249,046	300,103	226,030	408,009	289,098	286,088	224,050
250,160	266,079	224,051	249,046	355,247	355,222	224,051	224,051	223,030	355,247	340,135	223,030
226,030	318,147	226,030	384,157	342,150	192,082	249,046	249,046	210,035	226,030	250,160	249,046
407,025	226,030	310,109	224,051	223,030	320,162	207,056	310,200	224,051	250,160	328,211	352,061
266,080	342,150	386,058	223,030	249,046	296,145	310,200	355,247	192,082	310,201	223,030	288,193
309,121	272,072	223,030	356,166	224,051	250,160	223,030	192,082	320,162	224,051	226,030	236,144
302,155	352,062	272,072	272,072	310,200	257,174	358,018	296,144	286,088	352,062	214,971	133,064
352,062	249,046	133,064	352,062	207,056	207,056	178,030	207,056	264,046	249,104	356,166	282,110
133,064	200,051	264,013	366,171	192,082	178,030	133,064	352,061	300,103	209,072	472,290	224,156
328,135	224,051	200,051	226,030	272,072	352,062	299,049	214,971	328,135	328,211	224,157	210,092
282,110	392,184	318,147	286,084	214,971	282,110	250,160	407,025	312,176	249,046	396,015	298,087



Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen des Projekts flussaufwärts zur Einleitung von der Kläranlage A Vorfluterproben in drei Probenahmerunden (PNR 9-11) genommen und analysiert (siehe Tabelle 21). Diese Proben liefern Informationen über die chemische Grundbelastung des Vorfluters während dieser drei Probenahmerunden. Unter den TOP 20 im positiven Modus identifizierten Verbindungen wurden die wasserlöslichen PPG- und PEG-basierten Polymere sowie die Industriechemikalie Caprolactam und Tetraglyme, und die Korrosionsinhibitoren Benzotriazol und Tolytriazol nachgewiesen. Unter den TOP 20 im negativen Modus wurden die Industriechemikalie Dodecandisäure und das Herbizid Metalochlor ESA erfasst.

Der Korrosionsinhibitor Tolytriazol und die Industriechemikalie Tetraglyme erscheinen beispielsweise in der TOP 20 Liste der PNR 9 sowohl im Ablauf der Kläranlage A als auch im Vorfluter. Diese Verbindungen erscheinen zwar nicht in der TOP 20 Liste des Zu- oder Ablaufs des Industrieparks A, wohl aber unter den fix-identifizierten Verbindungen.

Die Ergebnisse des Non-Target Screening erlauben nicht, die zusätzliche chemische Belastung durch die Kläranlage A im Vorfluter zu quantifizieren. Um dies abzuschätzen, müsste zusätzlich eine stoffspezifische Target Analytik durchgeführt und die Frachten der einzelnen Stoffe unter Berücksichtigung der Durchflussmengen berechnet werden.

### **4.3.2 Level 1+2 identifizierte Substanzen Industriepark A und Kläranlage A**

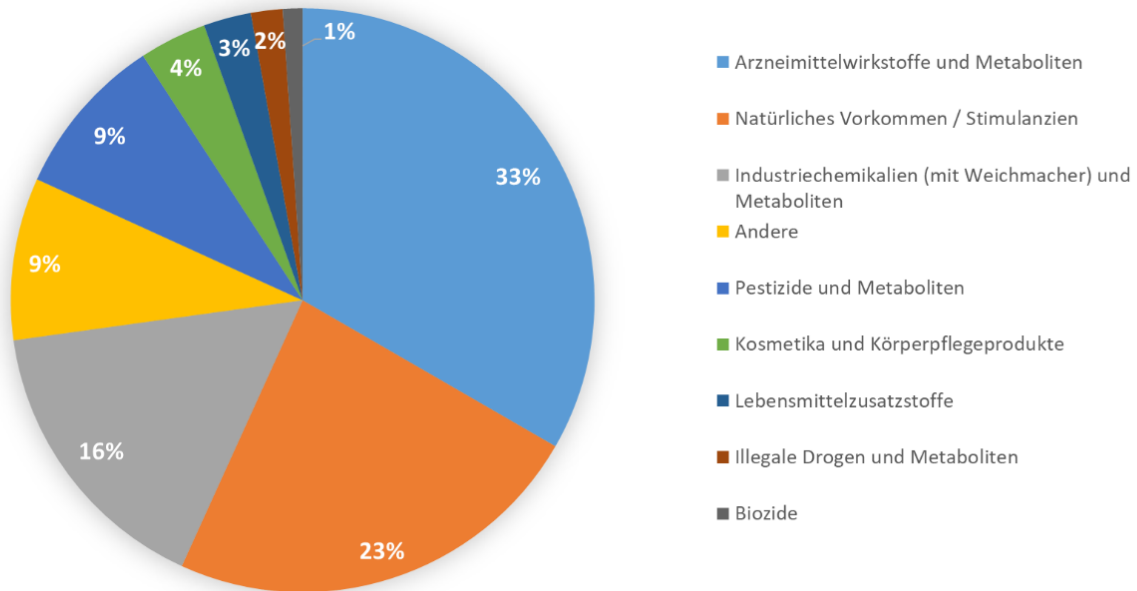
Bei der Auswertung der fix-identifizierten Ergebnisse wurden nur die Identifikationslevels 1 und 2 berücksichtigt. Die Ergebnisse aller Probenahmerunden im Ablauf der Kläranlage sind in Tabelle 60 bis Tabelle 65 im Anhang zusammengefasst. Insgesamt wurden in allen Proben 466 Substanzen gefunden, davon bereits 325 in der ersten Probenahmerunde.

In den nachfolgenden Probenahmerunden kamen immer weniger Verbindungen hinzu: +49 in PNR 2, +44 in PNR 3, +15 in PNR 4, +20 in PNR 5 und +13 in PNR 6. Abbildung 12 zeigt die prozentuelle Aufteilung der identifizierten Verbindungen in verschiedenen Stoffkategorien.

In allen Probenarten wurden Valsartan (Kategorie Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten), 2,4-D, MCPA und Chlortoluron (Pestizide und Metaboliten), PPGs (Polypropylenglykol Polymere), Tetraethylenglycoldimethylether, Tolytriazol und Triphenylphosphanoxid (=TPPO) (Industriechemikalien und Metaboliten) sowie 2,4-Dimethylbenzaldehyd und Hydroxyquinolin gefunden.

Abbildung 12. Prozentuelle Aufteilung der in allen Probenahmerunden und Probenarten identifizierten Verbindungen in verschiedenen Stoffkategorien.

**Standort A**



In den Zuläufen des Industrieparks A sowie der Kläranlage A wurden PEGs (Polyethylenglykol Polymere) und PEG-ähnliche Verbindungen detektiert (mehrere bei unterschiedlicher Monomeranzahl auch in den TOP 20-Listen), die im Zuge der Abwasserreinigung eliminiert wurden. Im Ablauf der kommunalen Kläranlage wurden u.a. die Arzneimittel Aminopyrin und Metamizol, das Insektenabwehrmittel DEET, der Korrosionsinhibitor Tolyltriazol und PPG identifiziert. Im negativen Modus wurden die Tenside 8-(4-Sulfophenyl) Octansäure, 10-(4-Sulfophenyl) Decansäure und 1-Dodecansulfonsäure, der Lebensmittelfarbstoff Tartrazin und der Korrosionsinhibitor Tolyltriazol detektiert.

### 4.3.3 Auswertung im Hinblick der Industrieeinleitungen - Industriepark A

Die TOP 20 Listen in Verbindung mit den Listen der identifizierten Verbindungen erlauben eine Art „Fingerprints“ der analysierten Abwasserströme zu etablieren. Bereits im Rahmen des gegenständlichen Projekts war es über die zwölf Probenahmerunden möglich, einen guten Einblick in die Zusammensetzung und Variabilität der Abwasserströme zu gewinnen. Bei den identifizierten Verbindungen war es erkennbar, dass nach den ersten Probenahmerunden die Anzahl der neu dazukommenden Verbindungen in allen Abwasserströmen immer weniger wurde. Es ist daher zu erwarten, dass durch weitere Beprobungen und

Messungen der Pool der gewonnenen Informationen nur eingeschränkt erweitert werden kann. Unter diesen Bedingungen wäre es dann möglich, neu dazukommende Substanzen durch Vergleich mit den vorhandenen abwasserspezifischen „Fingerprints“ leichter zu erkennen. Dieser Ansatz wäre insbesondere für die Untersuchung des Industrieabwasserstromes im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage vorteilhaft. Erste Umsetzungen in der Praxis beim Industriepark BASF (DE) und beim Industriepark Chemelot (NL) zeigen, dass dieser Ansatz auch für eine zeitlich hochaufgelöste Überwachung der Abwasserzusammensetzung (Erkennen von Diskontinuitäten) geeignet wäre (siehe Kapitel 2.11.1 und 2.12.1). Weitere messtechnische Entwicklungen sind jedoch noch gefragt, um den Aufwand (Zeit und Kosten) zu reduzieren.

Verbindungen, die die biologischen Vorgänge in der Kläranlage beeinträchtigen können, sind oft durch eine eingeschränkte biologische Abbaubarkeit gekennzeichnet. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise Halogen- bzw. Phenolverbindungen (Blum und Speece, 1991). Diese werden im Belebungsbecken der Kläranlage nicht bzw. nur teilweise abgebaut und sind daher im Ablauf noch enthalten. Unter diesen Bedingungen erscheint es sinnvoll, nach potenziell toxischen bzw. hemmenden Verbindungen in den Ablaufproben der Kläranlage zu suchen. Als erster Schritt soll geklärt werden, ob die Verbindungen industrieller oder kommunaler Herkunft sind. Zu diesem Zweck können mittels geeigneter Auswertungsprogramme die Messergebnisse der Non-Target Analytik für die Ablaufproben des Industrieparks und der Kläranlage bei jeder Probenahmerunde abgeglichen werden. Somit kann eine Liste an Verbindungen bzw. Molekülmassen generiert werden, die in beiden Ablaufströmen vorkommen. Diese Art der Auswertung wurde im Rahmen des Projekts sowohl mit den TOP 20 Molekülmassen als auch mit den fix-identifizierten Verbindungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse werden im Unterkapitel „Auswertungsbeispiel 1“ erläutert.

Auswertungsbeispiel 2 und Auswertungsbeispiel 3 zeigen weitere Möglichkeiten auf, wie die Ergebnisse der Non-Target Analytik, in eine Präventions- bzw. Überwachungsstrategie eingebunden werden können.

## Auswertungsbeispiel 1:

Die TOP 20 Molekülmassen der Ablaufproben der Kläranlage A (Tabelle 20) und der Ablaufproben der Vorreinigungsanlage des Industrieparks A (Tabelle 18) wurden mittels Excel-Auswertungsmakros abgeglichen. Tabelle 30 und Tabelle 31 zeigen anhand der Farbkodierung für die TOP 20-Listen, welche Molekülmassen in Ablaufproben der Kläranlage A auch in den Ablaufproben des Industrieparks A in den jeweiligen Probenahmerunden 1-12 detektiert wurden. Nur diese sind in den Tabellen farblich markiert hervorgehoben. Es wird darauf hingewiesen, dass bei dieser Auswertung ausschließlich die TOP 20 intensivsten Signale herangezogen werden. Molekülmassen, die außerhalb der Liste liegen, werden nicht berücksichtigt, obwohl sie auch in beiden Abläufen vorhanden sind. Soll ein breiteres Spektrum der Massen erfasst werden, kann das Ranking der zu berücksichtigenden Signale weiter nach unten erweitert werden (z.B. TOP 50 oder höher).

Die gleiche Auswertung wurde mit den Listen der fix-identifizierten Verbindungen in den Ablaufproben der Kläranlage A und des Industrieparks A durchgeführt (siehe Tabelle 32 bis Tabelle 34). Die Auswertung ermöglicht jene Verbindungen zu identifizieren, die aus dem Industriepark stammen. Ob diese Verbindungen auch durch das kommunale Abwasser in die Kläranlage eingetragen werden, kann anhand der gewählten Probenahme-Strategie nicht beantwortet werden. Unter den fix-identifizierten Verbindungen wurden neben zahlreichen aus dem Industriepark stammenden Industriechemikalien und deren Metaboliten auch Pestizide im Ablauf der kommunalen Kläranlage A nachgewiesen, wie u.a. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2-4-D), 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA), Chlortoluron, Mecoprop, Thiamethoxam und Difluorbenzoesäure. Diese waren in den untersuchten Proben jedoch nicht in den TOP 20-Listen vertreten. Hervorzuheben ist, dass die identifizierten Stoffe sehr unterschiedliche chemischen Strukturen aufweisen und mit routinemäßig eingesetzten Target Methoden, die sich häufig auf eine Substanzklasse konzentrieren, nicht gemeinsam erfasst hätten werden können.

Tabelle 30. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der kommunalen Kläranlage A: Farbkodierung der Molekülmassen, die sowohl in den Ablaufproben des Industrieparks A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-12 vorkommen (positiver Modus).

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47	PNR 9 KW 49/50	PNR 10 KW 52/01	PNR 11 KW 02/03	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
185,084	133,064	133,064	133,064	239,163	239,163	239,163	355,246	355,247	239,163	239,163	169,110
133,064	222,147	222,147	195,058	355,247	355,247	355,246	169,110	155,131	355,247	355,247	133,064
102,051	102,051	195,058	222,147	169,110	169,110	169,110	310,200	169,110	284,210	284,210	143,095
222,147	320,162	320,162	320,162	257,174	220,169	133,064	143,095	284,210	169,110	169,110	239,163
195,058	195,058	366,225	245,116	133,064	143,095	216,129	133,064	133,064	115,100	310,200	115,100
249,046	366,225	159,082	122,085	328,210	310,200	143,095	309,216	115,100	310,200	115,100	222,146
360,178	380,241	168,069	424,303	310,200	211,157	310,200	211,157	310,200	426,284	143,095	241,088
231,101	159,081	191,131	309,121	143,095	309,216	309,216	209,141	216,130	328,211	309,216	125,121
145,053	125,121	231,101	231,101	309,216	257,174	211,157	284,210	143,095	133,064	211,157	195,058
168,069	168,069	380,241	249,046	209,141	284,210	284,210	177,126	309,216	283,226	133,064	245,116
248,177	185,084	364,210	366,262	177,127	216,130	184,121	220,169	426,284	309,216	328,211	335,148
153,127	231,101	249,046	438,246	426,284	209,141	209,141	426,283	211,157	211,157	226,168	211,157
125,121	266,173	125,121	168,069	211,157	133,064	222,146	216,129	177,127	309,216	297,205	231,101
159,068	245,116	309,121	159,082	284,210	426,284	426,283	222,146	295,172	209,141	283,226	162,068
191,131	211,111	159,068	248,177	291,206	354,263	132,097	354,262	283,226	184,158	350,232	424,303
222,137	191,131	414,179	380,205	354,263	295,172	254,174	328,210	291,206	168,126	216,130	249,046
164,105	249,046	438,283	482,345	219,961	291,206	291,205	291,205	222,147	295,172	137,120	307,214
178,121	133,093	118,053	510,304	283,226	350,232	220,169	283,225	297,205	335,148	524,357	155,131
132,069	424,267	132,069	452,262	350,231	331,237	407,289	132,097	328,210	216,130	209,142	118,053
245,116	118,053	380,205	191,131	132,097	262,168	295,171	295,171	226,168	198,137	291,206	168,069

Tabelle 31. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der kommunalen Kläranlage A: Farbkodierung der Molekülmassen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-12 vorkommen (negativer Modus).

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47	PNR 9 KW 49/50	PNR 10 KW 52/01	PNR 11 KW 02/03	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
250,030	250,030	210,035	250,030	310,109	239,163	250,030	250,030	210,035	250,030	210,035	250,030
210,035	320,162	286,088	210,035	302,155	210,035	210,035	468,004	468,005	239,163	264,046	210,035
264,046	210,035	309,121	286,087	239,163	286,088	286,087	210,035	264,046	314,119	355,247	342,150
286,088	286,088	320,162	309,121	210,035	264,046	289,098	264,045	312,176	210,035	310,201	328,134
468,005	310,109	264,046	300,103	289,098	289,098	264,045	286,087	286,088	320,162	342,150	264,045
300,103	309,121	266,079	320,162	286,088	355,247	310,108	289,098	289,099	342,150	249,046	286,087
224,051	264,046	300,103	342,150	300,103	300,103	226,030	408,009	355,247	264,046	289,099	250,160
408,009	300,103	250,160	264,046	264,046	310,200	355,247	300,103	300,103	286,088	300,103	300,103
249,046	296,145	249,046	250,160	257,174	224,051	192,082	312,176	310,201	300,103	224,051	226,030
223,030	210,093	352,062	266,079	328,211	249,046	300,103	226,030	226,030	289,098	286,088	224,050
250,160	266,079	224,051	249,046	355,247	355,222	224,051	224,051	224,051	355,247	340,135	223,030
226,030	318,147	226,030	384,157	342,150	192,082	249,046	249,046	249,046	226,030	250,160	249,046
407,025	226,030	310,109	224,051	223,030	320,162	207,056	310,200	352,062	250,160	328,211	352,061
266,080	342,150	386,058	223,030	249,046	296,145	310,200	355,247	235,030	310,201	223,030	288,193
309,121	272,072	223,030	356,166	224,051	250,160	223,030	192,082	192,082	224,051	226,030	236,144
302,155	352,062	272,072	272,072	310,2	257,174	358,018	296,144	320,162	352,062	214,971	133,064
352,062	249,046	133,064	352,062	207,056	207,056	178,030	207,056	328,135	249,104	356,166	282,110
133,064	200,051	264,013	366,171	192,082	178,030	133,064	352,061	223,030	209,072	472,290	224,156
328,135	224,051	200,051	226,030	272,072	352,062	299,049	214,971	355,222	328,211	214,257	210,092
282,110	392,184	318,147	286,084	214,971	282,110	250,160	407,025	408,009	249,046	396,015	298,087

Tabelle 32. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-4 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)	2,3,4,9-Tetrahydro-1H-β-carbolin-3-carbonsäure	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)
2,4-Dimethylbenzaldehyd	2,4-Dimethylbenzaldehyd	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)	2,4-Dimethylbenzaldehyd
2,5 / 2,6-Dimethylpyrazin	2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)	2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)	2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)
2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)	4-Acetamidantipyrin (= 4-Acetylaminoantipyrin)	4-Acetamidantipyrin (= 4-Acetylaminoantipyrin)	Acetilsulfam (= Acetosulfam)
4-tert-Octylphenolmonooctinoxid (= OP1EO)	4-Chloro-2-methylaminiol	6-Methylthioguanin (= 2-Amino-6-methylmercaptopurin)	Benzotriazol
6-Hydroxy-2-naphthoesäure	5-G-Dimethyl-1H-benzotriazol	Acetilsulfam (= Acetosulfam)	Chlorotoluron
6-Methylquinoline	Acetilsulfam (= Acetosulfam)	Benzotriazol	Cotinon
6-Phenoxy-Nikotinsäure	Adenin	Chlorotoluron	Ethylsulfat
Amphetamin	Amphetamin	Cyclaminsäure	Hydroxyquinolin
Amphetamin	Benzotriazol	Hydroxyquinolin	Mecoproprop
Benzotriazol	Butylparaben (= 4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Mecoproprop	Metformin
Butylparaben (= 4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Chlorotoluron	Metformin	Nikotin
Chlorotoluron	Cyclaminsäure	Metoclopramid (= MCP)	PPG n6
Citra / Camphor / Pulegon	Cyclaminsäure	PPG n6	PPG n7
Cyclaminsäure	Diphenhydramin	PPG n7	PPG n8
Difluorbenzoesäure	Hydroxyquinolin	PPG n8	Pyridostigmin
Dimethyl sebacat (= DMS)	Mecoproprop	Pyridostigmin	Tetraethylammonium
Diphenhydramin	Metenaminsäure	Tetraethylammonium	Tetraethylglycoldimethylether (= Tetraglyme)
Ethylparaben (= 4-Hydroxybenzoesäureethylester)	Pyridaol	Tetraethylammonium	Tolytriazol
Hydroxyquinolin	Tetraethylammonium	Thiamethoxam	Tributylamin
Koffein	Tetraethylglycoldimethylether (= Tetraglyme)	Thiamethoxam	Tributylphosphinoxid (= TBPO)
Mecoproprop	Thiamethoxam	Thiamethoxam Metabolit CGA 355190 (= 3-(2-chlorothiazol-5-yl)met	Triethylglycoldimethylether
Naphthalin-1-sulfonsäure / Naphthalin-2-sulfonsäure	Thiamethoxam Metabolit CGA 355190 (= 3-(2-chlorothiazol-5-yl)met	Thiamethoxam Metabolit NOA 407475 (= 3-(2-chlorothiazol-5-yl)met	Triphenylphosphinoxid (= TPPO)
PPG n7	Thiamethoxam Metabolit NOA 407475 (= 3-(2-chlorothiazol-5-yl)met	Tolytriazol	
Pyridoxal	Tolytriazol	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	
Tetraethylammonium	Tributylphosphinoxid (= TBPO)	Tributylphosphinoxid (= TBPO)	
Tetraethylglycoldimethylether (= Tetraglyme)	Triphenylphosphinoxid (= TPPO)	Triethylglycoldimethylether	
Thiamethoxam Metabolit NOA 407475 (= 3-(2-Chlorothiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1-(3-5-oxadiazinan-4-ylideneamine)	Xylolsulfonat	Triphenylphosphinoxid (= TPPO)	
		Valsartan	
		Xylolsulfonat	
		Zeatin	

Tabelle 33. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 5-8 vorkommen.

PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)	17_alpha-Estradiol / 17_beta-Estradiol / Galaxolidon	17_alpha-Estradiol / 17_beta-Estradiol / Galaxolidon	17_alpha-Estradiol / 17_beta-Estradiol / Galaxolidon
Diphenylamin	1-Dodecanoinsäure	1-Dodecanoinsäure	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidol
Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureester)	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidol	2,3,5,6-Tetramethylpiperin / Betahiszin
PPG n7	6-Methylindol	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Benamin	2,4-Diaminotoluol
PPG n8	Chlorotoluron	2,4-Diaminotoluol	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)
Pyridostigmin	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureester)	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)	2,4-Dimethylbenzaldehid
Tetraethylglycoldimethylether (= Tetraglyme)	Microprop	2,4-nitro-4-methylpyridin	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)
Tributylphosphinoxid (=TBPO)	PPG n7	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)	2-Naphthylamin / 6-Methylguanine
Triphenylphosphinoxid (=TPPO)	Tributylamin	2-Phenylacetoxentriol	3,4-Dimethoxybenzoesäure / Methoxyresorcin
		3,5-Dikterbutyl-4-Hydroxybenzaldehid	4-Chloro-2-methylamin
		3,5-Dikterbutyl-4-Hydroxybenzoesäure	4-Oxazolol
		4-Chloro-3-methylamin	4-Ethoxyethylbenzoesäure / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäure)
		4-Cyanolol	4-Formylaminoantipyrin
		4-Ethoxyethylbenzoesäure / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäure)	4-Hydroxyindol
		4-Formylaminoantipyrin	4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin
		4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	4-Methoxyacetophenon (=Acetanisol)
		4-Methoxyacetophenon (=Acetanisol)	4-Piperidylidol
		5,6-Dimethyl-1H-Benzotriazol	6-Hydroxy-2-naphthoesäure
		6-Hydroxy-2-naphthoesäure	6-Methylnindol
		6-Methylnindol	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)
		8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure
		8-Chlorothephylin	8-Chlorothephylin
		Alskrien	Alskrien
		Amidopyrin (=4-Dimethylaminoantipyrin, Amiropyrin)	Amidopyrin (=4-Dimethylaminoantipyrin, Amiropyrin)
		Aminoethanol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin	Amsulprid
		Amsulprid	Amphetamin
		Amphetamin	Berain / Valin
		Benzotriazol	Chlorotoluron
		Chlorotoluron	Codein / Dihydrocodein
		Clozapin	Diphenhydramin
		Codein / Dihydrocodein	Duron (=DCMU)
		Dibutylphosphat	Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)
		Diphenylamin	Echedrin / Pseudoephedrin
		Echedrin / Pseudoephedrin	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureester)
		Ethoxybenzoesäure / Lindensäure / Pindensäure	Eucalyptol
		Ephedrin / Pseudoephedrin	Fluometuron
		Eucalyptol	Fluometuron
		Fluometuron	Hydroxymethylfurfural (=HMF)
		Levamisol	Isophoron
		Lidocaine	Levamisol
		Microprop	Microprop
		Minocyclin	Minocyclin
		Mycophenolsäure (=MPA)	N-(2,4-Dimethylphenyl)formamide
		N-Methylacetanilid	N-Methylacetanilid
		N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)
		PEG n6	Oxindol
		PEG n7	PPG n6
		Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)	PPG n8
		Tetraethylammonium	Pyridoxaloxime
		Tributylamin	Sorakol
		Tributylphosphat (=TBPP)	Tributylphosphat (=TBPP)
		Tributylphosphat (=TBPP)	Tributylphosphat (=TBPP)
		Trimethylglycoldimethylether	Triethylglycoldimethylether
		Triphenylphosphinoxid (=TPPO)	Triphenylphosphinoxid (=TPPO)
		Valsartan	Valsartan
		Venlafaxin	Venlafaxin
		Vidagliptin	Zimadetyl / Histamin
		Xanthurenensäure (=Xanthurenat)	





Aus öko- und humantoxikologischer Sicht ist es sinnvoll, fix-identifizierte Verbindungen, die häufig, und vor allem auch in den Abläufen der kommunalen Kläranlagen vorkommen, in Bezug auf ihre potenzielle Umweltschädlichkeit zu bewerten. Zu diesem Zweck können toxikologische Daten aus bestehenden Datenbanken abgerufen werden. Hierfür wurde das von der ECHA erstellte und online abrufbare Anhang III-Verzeichnis von PMT (Persistente, Mobile und Toxische) Stoffen, das auf öffentlich zugänglichen Datenbanken basiert, exemplarisch herangezogen, um fix-identifizierte Verbindungen von Tabelle 32 bis Tabelle 34 entsprechend des Anhangs als PMT zu klassifizieren. Der Prozentsatz der PMT Stoffe, die sich in beiden Abläufen vorfinden, variiert je nach Probenahmerunde zwischen 10 % (PNR 3) und 51 % (PNR 12), wobei der errechnete Mittelwert aller Probenahmerunden bei 23 % liegt. Die Liste der PMT-Stoffe im Ablauf sind dem Anhang zu entnehmen (Tabelle 74).

Bei Stoffen, die eine Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen, sollte hinterfragt werden, ob für einen festgelegten Zeitraum eine Überwachung über Target Analytik notwendig wäre, um die im Abwasser vorliegenden Konzentrationen zu erfassen und die PEC-Werte (Predicted Environmental Concentration) in der Kläranlage und im Vorfluter zu überprüfen. Falls es sich um chemische Verbindungen handelt, die in der Risiko-Bewertung der Ausgangssubstanzen des Industriepark bislang nicht berücksichtigt wurden, soll fallspezifisch diskutiert werden, ob diese unter bestimmten Rahmenbedingungen inkludiert werden sollen (siehe auch Kapitel 2.11.2). Dieses Beispiel zeigt, wie mittels Non-Target Screenings und Target Analytik die Risiko-Bewertung für die eingesetzten Stoffe im Industriepark, speziell im Hinblick auf unerwartete Substanzen, überprüft bzw. optimiert werden kann. Diese Form der Überwachung könnte auch verwendet werden, um die Eintragspfade über kommunale Abwässer sowie Abwässer aus diffusen Quellen (z.B. landwirtschaftlich genutzten Flächen) zu erfassen.

Zusammenfassend ermöglicht die vergleichende Auswertung der fix identifizierten Verbindungen in Ablaufproben des Industrieparks und der Kläranlage die Identifikation von potenziell toxikologisch relevanten Verbindungen, welche in den Kläranlagen nicht entfernt werden und deren möglicher Ursprung im Industriepark liegt. Ob das Vorliegen dieser Stoffe im Abwasser zur Beeinträchtigung der Reinigungsleistung (z.B. Nitrifikationshemmung) der Kläranlagen führen kann, kann von den analytischen Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Um diese Frage zu beantworten, ist es notwendig, das Vorkommen dieser Stoffe mit den Betriebsdaten der Kläranlagen (z.B. Atmungsmessungen) bzw. mit den Daten von den in der Kläranlage parallel betriebenen Überwachungssystemen (z.B. Toximeter, Hemmtests) gegenüberzustellen. Dabei könnte in Zeiträumen mit Hinweisen auf Hemmung/Störung der biologischen Reinigungsprozesse im Belebungsbecken überprüft werden, ob sich die

Ablaufzusammensetzung der Kläranlage deutlich verändert hat bzw. kritische Stoffe hinzugekommen sind. Darüber hinaus könnten auch die „Fingerprints“ der Zuläufe herangezogen werden, die potenziell toxische Metaboliten in der Belebung bilden können. Eine weitere Option wäre, parallel zu Non-Target Analytik effektbasierte Tests durchzuführen.

In der oben dargestellten Vorgehensweise der Auswertung sollen auch die nicht identifizierten Verbindungen (nur Molekülmasse) miteinbezogen werden. Vorerst soll angestrebt werden, diese Stoffe anhand der über die Non-Target Analytik gewonnene chemischen Informationen sowie anhand der Produktionspläne des Industrieparks zu identifizieren. Ein möglicher Ansatz wird im folgenden Beispiel 2 dargestellt.

### **Auswertungsbeispiel 2:**

Die Masse 185,0840 Da (Summenformel  $C_{12}H_{11}NO$ ) wurde bei der ersten Probenahmerunde beim Standort Industriepark A bei allen vier Probenahmestellen (Zu- und Ablauf der Vorreinigungsanlage des Industrieparks und Zu- und Ablauf der Kläranlage A) unter den TOP 3 der intensivsten Signale im positiven Messmodus gefunden (siehe Tabelle 17 bis Tabelle 19). Bei den weiteren Probenahmerunden wurde dieses Massensignal zwar weiter nach unten gereiht, konnte aber auch bei den Probenahmerunden 2 und 3 noch unter den TOP 20 der intensivsten Signale identifiziert werden (die Masse kam im Ablauf der Vorreinigungsanlage des Industrieparks, sowie im Ablauf der Kläranlage A vor).

Anfangs konnte die Molekülmasse 185 Da anhand der Datenbanken nicht fix identifiziert werden. Aufgrund der hohen Intensität und der mutmaßlichen industriellen Herkunft, wurde die Auswertung vertieft. Anhand der Summenformel ( $C_{12}H_{11}NO$ ) und des Fragmentmassenspektrums wurden Strukturvorschläge vom Umweltbundesamt erstellt (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14). All diese Informationen wurden vom Fachpersonal des Industrieparks A weiter analysiert und in Verbindung zu den Produktionsplänen und eingesetzten Ausgangsstoffen gestellt. Als Ergebnis stellte sich heraus, dass es sich um den pharmazeutischen Wirkstoff Pirfenidon handeln könnte, der im Produktportfolio des Chemieparks vorhanden ist. Eine Probe dieses Stoffes wurde vom Industriepark zur Verfügung gestellt und vom Umweltbundesamt mittels LC-HR-MS/MS untersucht. Sowohl die Molekülmassen, Retentionszeiten, als auch die Fragmentmassenspektren ergaben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gelieferten Standard und der detektierten Molekülmasse 185 Da und somit konnte die Verbindung auf diese Weise als Pirfenidon identifiziert werden. Dieses Beispiel zeigt, wie die Non-Target Analytik dazu führen kann, bisher nicht im Fokus stehende Substanzen zu erfassen, besonders auffällige Kandidaten aufzudecken, die Identifikation

weiter voranzutreiben und das Pool der gewonnenen Informationen über die Abwasserzusammensetzung zu erweitern.

Der Pirfenidon-Peak kam in den weiteren Probenahmerunden nicht mehr unter den TOP 20 vor. Dafür war u.a. eine neue Substanz (identifiziert auf Level 3, Molekülmasse: 355,2467 Da, Summenformel:  $C_{18}H_{33}N_3O_4$ ) in fast allen Proben der Probenahmerunden 5 bis 7 auffällig (sie kommt auch in den Vorfluter-Proben vor). Für dieses Molekül sowie für andere intensive Signale könnte eine ähnliche Vorgehensweise wie für Pirfenidon angestrebt werden.

Abbildung 13. Fragmentmassenspektrum der Masse 185,0840 Da aus der Non-Target Analytik.

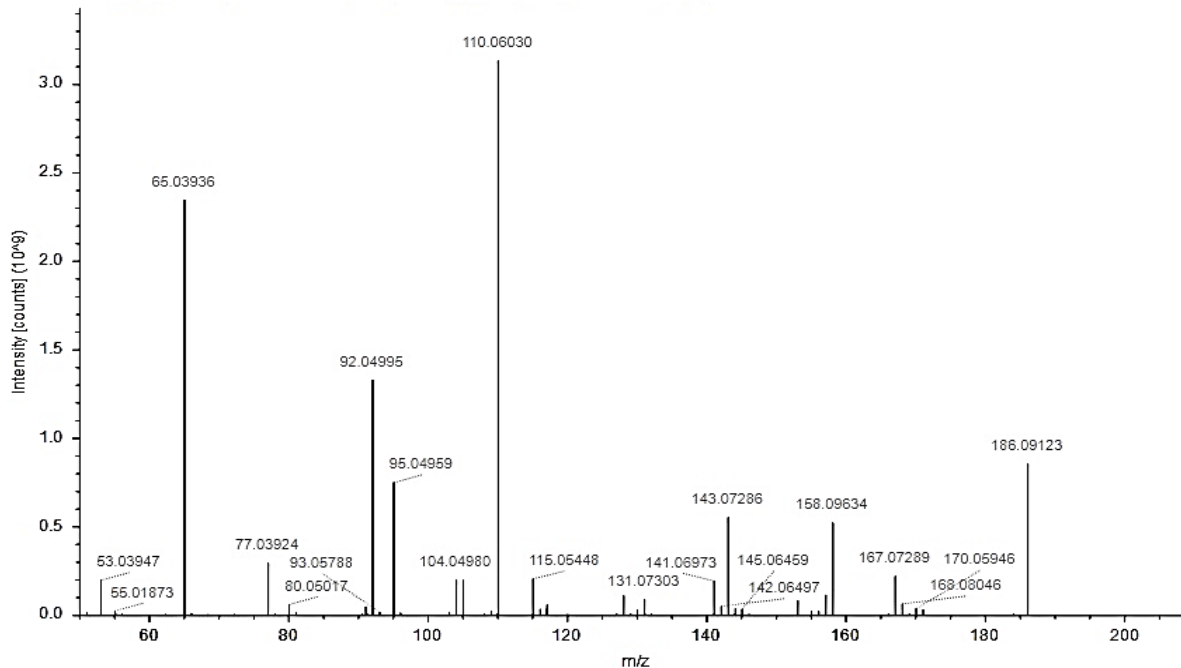
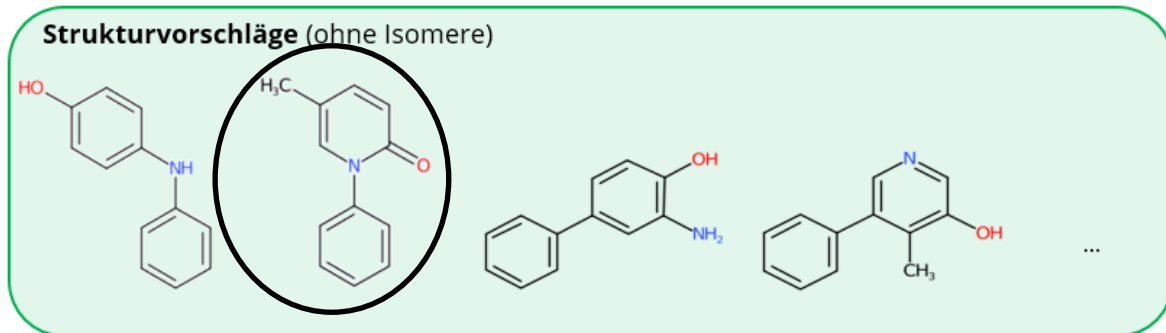


Abbildung 14. Strukturvorschläge vom Umweltbundesamt für die Masse 185,0840 Da und Formel C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO inklusive der als richtig herausgestellten Strukturformel, eingekreist in schwarz.



### Auswertungsbeispiel 3:

Im Rahmen der letzten Probenahmerunden teilten die Betreiber der Kläranlage A mit, dass ab Mitte Dezember 2021 der Nitrifikationsprozess im Belebungsbecken nicht optimal verlief. Die Nitritkonzentration im Ablauf der Belebung war erhöht und lag zwischen 1 und 2 mg NO<sub>2</sub>-N/L, die Atmung der nitritoxidierenden Bakterien war um ca. die Hälfte reduziert. Um zu klären, ob diese Auffälligkeiten im Zusammenhang mit den Einleitungen des Industrieparks A standen, oder durch andere betriebliche Parameter (z.B. niedrigere Abwassertemperatur) hervorgerufen wurde, wurde zusätzlich zur „Standard-Auswertung“ der Non-Target Analytik (TOP 20 + fix-identifizierte Substanzen) eine statistische Auswertung vom Umweltbundesamt durchgeführt.

Die statistische Auswertung erfolgte mittels enviMass 4.4 Software (envibee GmbH, CH). Hierbei wurden die Molekülmassen (jeweils im positiven und negativen Messmodus) aus den Abläufen der kommunalen Kläranlage in den Probenahmerunden, die am Anfang und während der betrieblichen Probleme der Kläranlage lagen (PNR 9+10), mit jenen Molekülmassen aus Probenahmerunden von Zeiträumen ohne Auffälligkeiten (PNR 1+2+3+7+8) verglichen. Bei der Wahl der Probenahmerunden 9+10 wurde berücksichtigt, dass die Messwerte eines der Überwachungssysteme des Industrieparks A (Nitrifikationshemmtests) bereits während der Probenahmerunde 9 auffällig waren.

Zum einen wurden die zwanzig intensivsten Molekülmassen, die bei den ausgewählten Probenahmerunden 9+10 neu dazugekommen sind, (TOP 20-NEU) ermittelt. Zum anderen

wurden die zwanzig Molekülmassen, die sich im Vergleich zum Mittel der Intensitäten der vorherigen Probenahmerunden am stärksten erhöht haben, ausgewertet (TOP 20-HÖHER).

Die statistische Auswertung für die Probenahmerunden 9+10 (Group 1) im Vergleich zu den Probenahmerunden 1+2+3+7+8 (Group 2) wurde mittels Volcano-Plots durchgeführt (Abbildung 15 und Abbildung 16). Auf der X-Achse wird der binäre Logarithmus des Quotienten aus den Intensitäten beider Gruppen dargestellt. Nach dem angewendeten Ansatz handelt es sich um eine signifikante Erhöhung der Intensität, wenn  $x = \log_2(\text{group1}/\text{group2}) > 1,5$  (entspricht dreifacher Erhöhung der Intensität). Die Y-Achse gibt die statistische Signifikanz der Erhöhung der Intensität an. Ausschließlich Erhöhungen ab  $y = -\log_{10}(p) > 1,3$  (entspricht einem Signifikanzwert  $p > 5\%$ ) wurden hier berücksichtigt. Im rechten Quadranten wurden die Substanzen mit höherer Intensität in Gruppe 1 mit roten Punkten dargestellt. Dabei entsprechen die eingerahmten Punkte bereits fix-identifizierten Substanzen. Da neu auftretende Molekülmassen nicht verglichen werden können, stehen sie übereinander ganz rechts.

In Analogie zum Auswertungsbeispiel 1 wurde davon ausgegangen, dass problematische Stoffe für die biologischen Prozesse in der Belebung im Ablauf der Kläranlage noch enthalten sind. Aus diesem Grund wurde diese statistische Auswertungsmethode vorerst für die Ablaufproben der Kläranlage A angewendet. Unter den TOP 20-NEU und TOP 20-HÖHER Substanzen konnten keine auf Level 1+2 identifiziert werden. Wie bereits erwähnt, wurden in den Ablaufproben generell weniger Substanzen identifiziert, weil es sich dabei vermehrt um Metaboliten handelt und diese weniger in den bestehenden Datenbanken vorkommen. Anhand der Molekülmassen und Retentionszeiten wurde überprüft, ob Substanzen aus den „TOP 20-NEU“ auch in den anderen Probenarten (Zulauf/Ablaufproben des Industrieparks A sowie Zulauf der Kläranlage A der Probenahmerunden 9+10) zu finden waren. Zum Beispiel wurden folgende Molekülmassen gefunden, die sich bis mindestens zum Ablauf des Industrieparks A rückverfolgen lassen:

- Die Molekülmasse 168.1263 (Summenformel  $C_9H_{16}N_2O$ ) unter den TOP 3-NEU (positiver Messmodus) kommt in allen Proben der PNR 9+10 vor, u.a. auch unter den TOP 20 des Ablaufs des Industrieparks A;
- Die Molekülmasse 322.1567 unter den TOP 1-NEU (negativer Messmodus) findet man in allen Proben der PNR 9+10, bis auf eine Industriepark-Zulaufprobe. Auch im zweiten Industriepark-Zulauf ist diese Substanz von der Signalintensität relativ schwach (findet sich unter den TOP 3000). Es könnte sich daher um einen Metaboliten handeln, der im Zuge der biologischen Vorreinigung im Industriepark gebildet wird.

Da diese Peaks bisher nur mit einem Level 3 (Summenformel) oder Level 4 (Molekülmasse) angegeben werden konnten, könnte man in den nächsten Schritten wie im Auswertungsbeispiel 2 vorgehen, und anhand des Fragmentierungsspektrums sowie der Informationen über die in der Produktion eingesetzten Ausgangsstoffe versuchen, diese zu identifizieren.

Abbildung 15. Volcano-Plot für die „Vergleichs-Auswertung“ im positiven Modus der Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) (Group 1) mit den Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47) (Group 2). TOP 20-HÖHER sind in Blau eingerahmt, TOP 20-NEU in Violett.

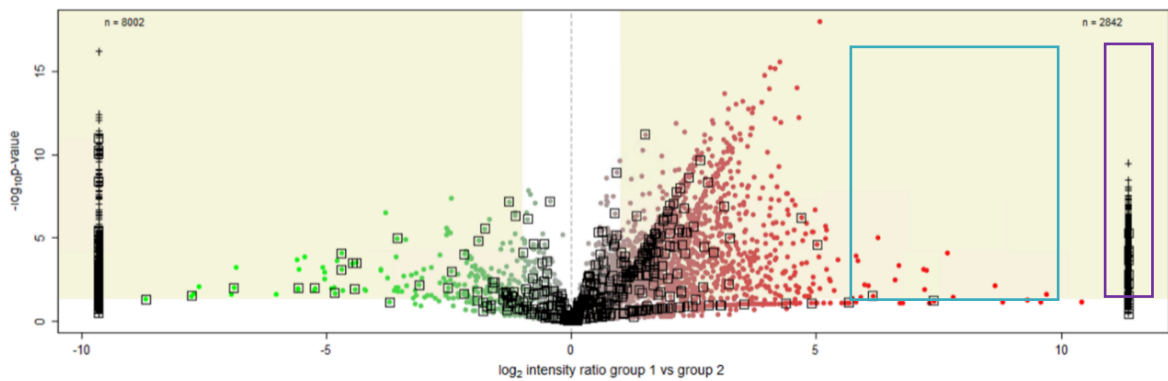


Abbildung 16. Volcano-Plot für die „Vergleichs-Auswertung“ im negativen Modus der Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) (Group 1) mit den Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47) (Group 2). TOP 20-HÖHER sind in Blau eingerahmt, TOP 20-NEU in Violett.

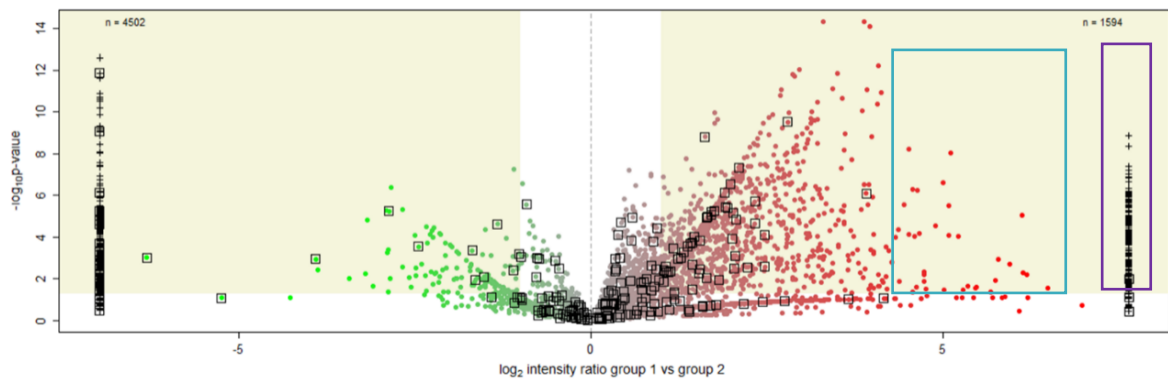


Tabelle 35. TOP 20-NEU im Ablauf der Kläranlage A; Vergleiche Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) und Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47).

POSITIVER MESSMODUS

Top 20	Level der Identifikation	Summenformel	Molekülmasse (Da)	Retentionszeit (min)
1	3	C15 H28 N2 O3	284,2099	6,85
2	3	C15 H29 N3 O2	283,2259	5,09
3	3	C9 H16 N2 O	168,1263	2,58
4	3	C13 H26 N2 O3	258,1943	5,85
5	3	C7 H13 N O2	143,0948	7,04
6	3	C7 H14 N2 O2	158,1057	6,69
7	3	C12 H21 N O5	259,1419	8,66
8	3	C9 H17 N O3	187,1209	2,71
9	3	C15 H27 N3 O	265,2153	5,84
10	3	C13 H26 N2 O5 S oder C12 H26 N2 O6 Si	322,1561	6,03
11	3	C14 H25 N O5	287,1733	14,45
12	3	C18 H32 N2 O3	324,2413	10,47
13	3	C15 H27 N3 O	265,2154	6,49
14	3	C9 H20 N2 O	172,1577	3,07
15	3	C12 H26 N2 O2	230,1995	5,25
16	3	C12 H21 N O5	259,1420	10,02
17	3	C12 H24 N2 O	212,1889	1,37
18	3	C15 H22 N2 O2 S oder C14 H22 N2 O3 Si	294,1402	14,86
19	3	C18 H34 N2 O3	326,2570	11,30
20	3	C13 H26 N2 O2	242,1995	7,33

NEGATIVER MESSMODUS

Top 20	Level der Identifikation	Molekülmasse (Da)	Retentionszeit (min)
1	4	322,1567	6,04
2	4	364,1673	6,09
3	4	364,1675	6,63
4	4	571,2027	6,01
5	4	566,1981	12,79
6	4	358,2150	19,28
7	4	512,2448	12,78
8	4	261,1039	14,99
9	4	302,0831	10,14
10	4	603,0952	12,40
11	4	404,1988	8,22
12	4	368,2063	1,71
13	4	244,0775	8,85
14	4	387,9375	13,13
15	4	354,0957	13,87
16	4	652,2736	17,79
17	4	259,1425	8,70
18	4	350,1517	7,32
19	4	304,2005	5,86
20	4	246,0932	12,13

Tabelle 36. TOP 20-HÖHER im Ablauf der Kläranlage A; Vergleiche Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) und Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47).

POSITIVER MESSMODUS

Top 20	Level der Identifikation	Summenformel	Molekülmasse [Da]	Retentionszeit [min]
1	3	C9 H18 N2 O2	186,1368	1,89
2	3	C7 H14 N2 O2	158,1055	6,14
3	3	C14 H25 N O5	287,1733	15,57
4	3	C12 H24 N2 O	212,1889	5,66
5	4		254,1055	8,23
6	3	C11 H22 N2 O2	214,1682	5,85
7	3	C13 H24 N2 O3	256,1786	10,84
8	3	C13 H24 N2 O3	256,1787	11,34
9	3	C10 H20 O3	188,1420	5,80
10	3	C21 H37 N3 O4	395,2786	8,92
11	3	C11 H22 N2 O2	214,1682	4,61
12	3	C11 H18 N2	178,1470	6,48
13	4		361,1668	6,90
14	3	C13 H20 N2 O	220,1576	5,90
15	3	C6 H9 N O S oder C5 H9 N O2 Si	143,0406	7,77
16	3	C19 H28 O10	416,1685	15,44
17	4		264,0569	14,57
18	3	C9 H13 N3 O	179,1059	6,43
19	3	C11 H23 N O2	201,1729	10,80
20	4		662,2786	17,30

NEGATIVER MESSMODUS

Top 20	Level der Identifikation	Summenformel	Molekülmasse [Da]	Retentionszeit [min]
1	3	C19 H28 O	272,2142	20,13
2	4		361,1673	6,91
3	3	C12 H22 N2 O4	258,1580	5,67
4	4		254,0462	7,67
5	4		272,1085	12,61
6	4		351,0923	8,01
7	4		858,4531	20,45
8	4		464,2988	18,24
9	4		414,1167	11,55
10	4		350,1843	10,16
11	3	C11 H15 N O2	193,1104	12,98
12	4		301,1462	6,41
13	4		407,1551	9,00
14	4		580,3819	19,64
15	4		556,2462	20,22
16	4		315,2161	4,80
17	4		638,4239	20,19
18	4		396,1058	12,50
19	4		522,3399	18,98
20	4		696,4661	20,65



#### 4.3.4 TOP 20 Ergebnisse Industriepark B und Kläranlage B

Im Standort B wurden im Projekt insgesamt 6 Probenahmerunden durchgeführt, die bei der TOP 20 Auswertung zu 480 Ergebnissen je Messmodus führten (Tabelle 37 bis Tabelle 40). Erfreulicherweise konnten im positiven Modus mehr als die Hälfte (ca. 53 %) der TOP 20 Molekülmassen mit Level 1 und 2 eindeutig identifiziert werden. Ca. 35 % wurden mit Level 3 (mit Summenformel) und 13 % mit Level 4 (ausschließlich Molekülmasse) angegeben. Im negativen Messmodus waren es wieder deutlich weniger eindeutige Identifizierungen mit ca. 15 % im Level 1 und 2, 46 % mit Level 3 und 38 % mit Level 4.

In Analogie zum Standort A konnten auch in Standort B mehr Substanzen in den Zuläufen als in den Abläufen der Kläranlagen mit Level 1 und 2 identifiziert werden, insbesondere im positiven Messmodus, was vermutlich auf die höhere Anzahl an Metaboliten und Abbauprodukten in den Abläufen zurückzuführen ist (siehe Tabelle 41 bis Tabelle 44). Unter den TOP 20 intensivsten Signalen beider Zuläufe wurden vermehrt PEG- bzw. PEG-ähnliche Verbindungen detektiert, die jedoch im Zuge der Abwasserreinigung entfernt werden. Immer wieder erschienen in allen Proben Tolyltriazol, Tributoxyethylphosphat (= TBoEP) sowie die Molekülmassen 179.1309 Da, 356.2043 Da, 273.1936 Da im positiven Modus und 8-(4-Sulfophenyl) Octansäure, Xylolsulfonat und 286.0875 Da im negativen Modus.

Im Ablauf der kommunalen Kläranlage wurden im positiven Modus etwa die Arzneimittel Aminopyrin und Metamizol, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, das Melaminharz Hexamethoxymethylmelamin (= HMMM) und Polypropylenglykol (PPG) detektiert. Im negativen Modus wurden beispielsweise die Tenside bzw. Zwischenprodukte Naphthalin-1-sulfonsäure/Naphthalin-2-sulfonsäure und 8-(4-Sulfophenyl) Octansäure, der Entzündungshemmer Diclofenac und das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol identifiziert. Als Beispiel einer Verbindung, die sowohl in den kommunalen Zuläufen sowie in den Abläufen (positiver Messmodus) unter den TOP 20 erschien, zeigt sich die Verbindung Hexamethoxymethylmelamin (Molekülmasse 390,222 Da). In einer Ablaufprobe wurde zudem die Molekülmasse 376,2067 Da unter den TOP 20 detektiert, bei der es sich vermutlich um ein Abbauprodukt von Hexamethoxymethylmelamin (CH<sub>2</sub>-Abspaltung) handelt. Abbauprodukte, wie dieses, können noch mehr mobil oder toxisch sein, werden aber bei routinemäßig eingesetzten Target Analysen nicht erfasst (Waternet, 2015). Wie im Kapitel 4.3.1 wurden auch für den Ablauf des Industrieparks B sowie für die Zuläufe und Ablauf der Kläranlage B die identifizierten Verbindungen, die sich unter den TOP 20 Listen befinden, hervorgehoben und nach der Stoffklasse unterteilt, wie in Tabelle 41 bis Tabelle 44 ersichtlich ist.

Tabelle 37. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf Industriepark B:

a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farb-kodiert.

a)

ABLAUF INDUSTRIEPARK B - positiver Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,0460	199,2297	133,0640	133,0640	133,0640	179,1309
179,1309	133,0639	179,1309	229,2405	213,2455	133,0640
390,2765	213,2453	390,2765	199,2299	281,2716	316,2611
374,2818	303,2921	296,2348	278,0859	199,2299	296,2349
286,2255	194,0802	374,2815	269,2716	162,1255	273,1937
388,2611	287,2455	227,1519	308,2196	303,2922	390,2764
216,1548	179,1308	214,1567	342,2878	179,1309	194,0804
162,1256	243,2196	291,2195	179,1309	464,3709	214,1568
271,2510	282,1674	300,2662	366,2616	326,1936	372,2661
306,2405	326,1935	199,2299	213,2456	282,1676	362,3027
435,2269	508,3970	312,2660	188,1048	309,3028	414,2462
202,1392	366,2612	398,2427	424,3035	370,2199	337,3341
400,2306	638,4959	372,2660	250,1779	287,2457	242,1881
444,2570	370,2196	316,2611	424,1452	406,3292	356,2711
398,2430	652,5114	424,3032	194,0804	283,2873	458,2726
424,3036	414,2460	366,2616	396,2723	414,2462	422,3239
488,2833	424,3031	194,0942	594,4702	238,1414	466,3504
366,2618	162,1255	388,2611	352,2460	458,2725	450,3554
350,2666	710,5534	311,3184	652,5122	255,2561	510,3766
356,2044	250,1778	482,3452	440,2984	436,3396	388,2609

Tolytriazol	PPG	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)
Valsartan	Tetradecylamin	Benzylidimethyl dodecyl ammonium (= BAC-C12)
Eprosartan	Ölsäureamid	Vmtl. ein Polymer
Stearamid	Hexadecanamid	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)
Koffein	Erucamid	PEG / vmtl. PEG-ähnlich
		4-Ethoxy ethylbenzoat

b)

ABLAUF INDUSTRIEPARK B - negativer Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,0639	338,1940	484,1592	200,0505	200,0505	298,1599
378,2076	818,3949	398,2335	354,2074	398,2333	310,1811
216,1360	454,2415	298,1602	484,1592	266,1551	354,2072
194,0976	133,0640	200,0506	202,98873	354,2075	213,0094
392,2929	366,1711	392,2928	310,1813	378,2074	276,1756
310,1813	785,4215	442,2601	216,0455	408,28764	366,1708
188,0143	188,0143	338,2127	410,1974	188,0142	188,0141
366,1711	888,4520	312,1759	278,1915	392,2927	408,28747
213,0096	282,1501	310,1814	454,2236	300,1031	392,2927
435,2270	228,9971	342,1864	133,0639	133,0639	138,03156
188,1412	906,4628	410,1974	200,0142	314,1188	330,2405
216,1725	236,1448	227,1522	318,1288	286,0875	214,1568
408,28775	456,1281	133,0639	241,0718	213,0096	133,0639
250,0395	528,2782	352,1920	280,0074	299,2459	368,1654
230,1517	213,0096	472,2495	258,2195	236,1446	179,0614
390,2773	840,4634	378,2077	213,0095	282,1500	872,4561
214,1569	370,2026	260,1082	890,4673	342,1864	342,1498
330,2407	886,4361	330,2406	186,0083	278,1915	796,42505
191,9044	342,1863	366,1710	528,6542	465,3089	210,1019
300,2664	1128,4848	214,1570	242,0977	515,2915	300,1030

9,12,13-Trihydroxy-15-Octadecensäure	Valsartan	Salicylsäure
4-Chlorphenoxycyessigsäure (4-CPA)	Cholsäure	Cyclaminsäure
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Tolytriazol	Vmtl. ein Polymer
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Koffein	Cholyglycin
Desoxycholsäure/Ursodesoxycholsäure/Chenodesoxycholsäure		

Tabelle 38. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf Kläranlage B – Industrie:  
a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert.

a)

ZULAUF KLÄRANLAGE B - INDUSTRIEPARK B GESAMT - positiver Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
468,2694	181,1831	282,1677	370,2200	173,1780	194,0803
179,1309	414,2461	370,2198	282,1679	179,1309	326,1937
181,1831	370,2198	271,2508	414,2463	181,1830	370,2198
273,1939	326,1938	326,1938	326,19395	390,2221	414,2462
194,0804	179,1310	414,2462	179,1310	195,1987	458,2726
119,0486	458,2724	458,2725	458,2727	285,1033	502,2990
133,0641	282,1676	238,1415	194,0805	113,0843	245,1163
390,2221	173,1779	502,2985	502,2990	119,04855	273,1938
590,3512	502,2987	468,2695	634,3775	282,1677	590,3510
678,4036	206,1516	590,3511	590,3512	424,3031	398,2429
271,2146	238,1414	194,0804	678,4038	194,0804	634,3771
113,0843	546,3248	634,3773	546,3253	326,1938	119,04855
162,1256	590,3511	546,3250	113,0843	273,1938	546,3250
634,3774	634,3770	179,1310	238,1416	133,0640	133,0640
722,4297	678,4037	678,4036	722,4299	370,2199	678,4035
245,1164	468,2693	208,1311	766,4561	266,1727	162,1156
766,4558	250,1777	722,4296	133,0641	414,2462	722,4296
133,0641	722,4294	113,0843	173,1781	464,3344	766,4558
173,1780	208,1310	766,4560	810,4825	398,2429	104,0629
129,1519	766,4555	162,1256	245,11645	245,1163	143,1674

Koffein	Caprolactam	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)
Benzotriazol	Nikotin	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
Tolytriazol	Hexamethoxymethylmelamin	
PPG	PEG / vmtl. PEG-ähnlich	

b)

ZULAUF KLÄRANLAGE B - INDUSTRIEPARK B GESAMT - negativer Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
200,0506	200,0506	312,1758	194,0975	200,0505	200,0505
310,1085	342,1500	210,0925	310,1085	312,1757	210,0924
172,0194	356,1658	194,0975	210,0925	298,1600	450,1767
194,0976	172,0194	406,1505	342,14983	210,0924	172,0192
468,2696	310,1087	116,01085	356,1656	285,1033	266,15501
230,15171	450,1771	450,1770	406,1504	310,1084	406,1503
138,03166	406,1506	362,1245	172,0193	450,1769	362,1243
226,0793	362,1247	266,1647	450,1769	194,0975	138,03159
362,1246	314,1189	293,8529	286,0875	172,0193	310,1084
406,1506	328,1708	494,2032	362,1245	266,1645	314,1187
266,1646	286,0877	179,0615	314,1187	266,15505	300,1030
314,1190	494,2033	342,1500	494,2031	210,1020	342,1498
450,1772	194,0976	172,0194	328,1344	406,1504	271,2146
286,0876	285,1035	224,1178	293,8530	208,01916	356,1657
342,1501	538,2295	142,1357	538,2292	271,2147	286,0874
266,1552	318,0983	188,1412	186,0350	468,2694	194,0975
208,01937	257,0723	212,1413	318,0982	362,1244	494,2029
293,8529	293,8530	342,1864	272,0720	314,1187	186,0348
186,0350	210,1021	186,0350	328,1707	342,1498	188,1411
212,1413	152,0473	210,1021	212,1412	300,1030	294,1864

Dodecandisäure	Fumarsäure / Maleinsäure	Vmtl. Octansulfonsäure
Salicylsäure	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Vmtl. Decylbenzensulfonsäure
Xylolsulfonat	10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Vmtl. Undecylbenzensulfonsäure
Cyclaminsäure	Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure

Tabelle 39. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf Kläranlage B – Kommunal:  
a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert.

a)

ZULAUF KLÄRANLAGE B - KOMMUNAL - positiver Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,0641	206,1517	271,2508	133,0641	1020,7169	282,1677
424,3034	370,2198	282,1676	282,1678	904,6325	326,1937
194,0804	282,1677	326,1937	326,1939	846,5901	414,2460
366,2615	326,1937	133,0640	370,22001	1136,8004	370,2197
271,2509	414,2461	370,2198	414,2462	1194,8414	458,2725
482,3455	458,2724	194,0803	458,2728	133,0640	502,2987
127,1363	502,2986	414,2461	194,0804	194,0803	634,3772
245,1163	238,1415	458,2725	502,2991	788,5487	238,1414
133,05283	590,3508	300,2662	238,1416	1252,8837	590,3510
390,2766	546,3248	273,1937	546,3251	370,2197	546,3248
119,04861	722,4294	502,2988	590,3513	414,2461	722,4296
540,3873	678,4035	238,1414	634,3775	133,05276	194,0804
326,1939	766,4556	245,1163	245,1164	282,1676	678,4035
678,4037	194,0804	424,3034	678,4038	458,2725	766,4557
634,3775	810,4818	390,2765	424,3035	424,3032	946,6802
400,2308	854,5082	133,05278	390,2765	245,1163	133,0641
144,0899	133,0640	400,2306	722,4300	326,1937	888,6381
162,1157	898,5345	298,2505	400,2308	590,3509	810,4818
356,2044	634,3772	590,3509	162,1157	634,3772	1120,8055
722,4298	942,5611	546,3249	133,05286	678,4035	1178,8474

Tolytriazol	Oxindol	PEG / vermutlich PEG-ähnlich
Koffein	Benzotriazol	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
PPG	Nikotin	

b)

ZULAUF KLÄRANLAGE B - KOMMUNAL - negativer Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
200,0506	342,1500	200,0505	210,0925	282,0594	200,0504
210,0925	266,15532	210,0925	342,1499	150,0349	342,1495
282,1287	314,1188	342,1497	328,1707	298,1600	300,1028
328,1707	284,1448	326,1763	450,17692	210,0925	356,1652
300,1031	328,1345	328,1343	406,1505	342,1498	314,1184
406,1505	406,1506	406,1504	494,2032	328,1706	210,0923
450,1770	210,0926	314,1187	314,1187	450,1769	406,1502
328,1344	342,1864	212,1412	328,1344	406,1503	266,15495
362,1246	328,1709	450,1769	326,1552	326,1551	328,1704
326,1552	450,1772	300,1031	212,1413	494,2030	450,1766
286,0875	494,2032	494,2032	300,1031	300,1030	362,1244
314,1189	294,1868	340,1709	362,1246	358,1483	342,1860
494,2033	362,1247	362,1245	538,2292	362,1245	494,2028
212,1412	286,0877	286,0875	314,1553	314,1187	286,0873
340,1707	370,1814	326,1552	286,0876	340,1707	328,1340
314,1553	538,2295	138,03165	582,2558	538,2290	326,1548
538,2293	484,1595	186,0350	340,1709	286,0875	538,2288
182,9990	186,0351	538,2292	312,1397	314,1552	284,14436
318,0982	340,1710	188,1412	242,0615	212,1412	370,1809
386,1513	326,1553	368,1656	142,1357	582,2556	340,1705

8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Xylolsulfonat
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Salicylsäure
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Testosteronsulfat
Saccharin	Vmtl. Decylbenzonsulfonsäure
	Vmtl. Nonylbenzonsulfonsäure

Tabelle 40. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf Kläranlage B:

a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert.

a)

ABLAUF KLÄRANLAGE B - positiver Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,0640	119,04852	424,3032	119,04858	390,2221	133,0640
390,2222	133,0640	278,0940	278,0942	133,0641	119,0485
119,04854	179,1310	482,3452	278,08594	119,04856	312,1780
245,1163	271,2145	151,0092	133,0641	314,1700	231,10063
179,1309	181,1831	133,0640	201,1729	266,1728	356,2042
231,10074	173,1780	119,04854	229,1678	308,1833	400,2305
312,1781	187,1572	308,2197	324,1359	179,1310	173,1779
356,2044	312,1781	324,1358	266,1728	376,2067	342,1804
221,1779	266,1728	250,1778	215,1522	366,2616	398,24302
273,1936	424,3035	540,3870	231,10082	270,1439	435,2268
270,1438	245,1164	308,1832	203,1059	173,1780	187,0997
308,1833	366,2617	231,10075	380,2049	424,3035	390,2221
366,2254	308,1834	312,1781	366,2619	312,1781	271,2145
400,2307	390,2223	366,2615	390,2223	187,1572	211,1108
346,1963	299,2458	366,2253	322,1992	366,2253	353,0642
248,1775	356,2044	203,1059	151,0127	352,2462	338,1939
151,0126	195,1988	113,0843	496,2886	540,3869	224,9917
292,2360	308,2198	356,2043	145,05282	308,2197	263,1884
324,1838	145,1467	245,1164	226,0630	482,3454	222,1368
353,0642	400,2307	400,2306	312,1784	598,4289	221,1778

PPG	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	2-Hydroxybenzothiazol (=2-OHBT)
Tolytriazol	Hexamethoxymethylmelamin	Tri(butoxyethyl)phosphat (=TBoEP)
Caprolactam	O-Desmethylvenlafaxin	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
Benzotriazol	4-Formylaminoantipyrin	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)
Valsartan	Chinidin / Chinin	Hydroxyquinolin
Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin		Diphenylguanidin
Vmtl. Abbauprodukt von Hexamethoxymethylmelamin (CH2-Abspaltung)		

b)

ABLAUF KLÄRANLAGE B - negativer Modus					
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
300,1031	210,0927	226,0793	314,1187	314,1187	200,0504
226,0793	271,2150	312,1758	298,1601	226,0792	314,1184
272,0719	226,0794	342,1500	300,1030	342,1499	342,1496
310,1087	286,0877	300,1031	342,14989	356,1657	300,1028
286,0875	296,1447	298,1601	296,1445	300,1030	286,0872
342,1501	200,0508	296,1446	286,0875	257,0721	340,1339
298,1601	300,1033	240,0949	293,8530	286,0874	272,0716
293,8529	229,0410	293,8529	226,0793	229,0408	435,2265
298,0873	293,8532	151,0091	340,1344	119,0483	298,0871
356,1658	119,04842	286,0875	272,0720	208,01925	164,0947
119,04833	257,0725	340,1344	200,0240	226,0629	396,01423
284,0718	272,0721	396,0146	119,0483	312,1031	284,1081
208,01931	340,1347	326,1188	240,0950	210,1020	270,0924
164,0949	299,2463	354,1501	312,1032	240,0949	295,0165
258,0927	310,1091	224,1178	298,0874	228,0820	271,2146
295,0168	258,0929	210,1021	326,1551	272,0719	119,04823
748,1585	284,0721	266,1647	326,1188	242,0977	274,1237
396,0147	298,0877	295,0168	270,0927	224,1177	133,0638
133,0640	216,1726	164,0950	186,0350	260,1986	326,1550
242,0565	224,1180	298,0874	229,1677	266,1646	354,1497

Tolytriazol	Naphthalin-1-sulfonsäure/Naphthalin-2-sulfonsäure
Benzotriazol	2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)
Diclofenac	2-Hydroxybenzothiazol (=2-OHBT)
Valsartan	Vmtl. Verbindung mit Cl
Xylolsulfonat	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure

Tabelle 41: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf Industriepark B“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
4-Chlorphenoxyessigsäure (4-CPA)	Pestizide und Metaboliten
4-Ethoxy ethylbenzoat	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
9,12,13-Trihydroxy-15-Octadecensäure	Natürliches Vorkommen
Benzyltrimethyl dodecyl ammonium (= BAC-C12)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Biozide / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Pestizide und Metaboliten
Cholsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
Cholyglycin	Natürliches Vorkommen
Cyclaminsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Desoxycholsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Lebensmittelzusatzstoffe / Natürliches Vorkommen
Desoxycholsäure / Ursodesoxycholsäure / Chenodesoxycholsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Lebensmittelzusatzstoffe / Natürliches Vorkommen
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Eprosartan	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
Erucamid	Andere
Hexadecanamid	Andere
Koffein	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
Ölsäureamid	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Weichmacher
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher

Salicylsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Stearamid	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Tetradecylamin	Andere
Tolytriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Triphenylphosphanoxid (= TPPO)	Industriechemikalien und Metaboliten
Valsartan	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten

Tabelle 42: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf Kläranlage B: Kommunal“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Andere
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Benzotriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Caprolactam	Industriechemikalien und Metaboliten
Cyclaminsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Dodecandisäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Fumarsäure / Maleinsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Hexamethoxymethylmelamin	Industriechemikalien und Metaboliten
Koffein	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzen
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Andere
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Weichmacher
Salicylsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Tolyltriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	Industriechemikalien, Metab. / Weichmacher
Xylolsulfonat	Andere
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Andere
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Benzotriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Caprolactam	Industriechemikalien und Metaboliten



Cyclaminsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Dodecandisäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Fumarsäure / Maleinsäure	Industriechemikalien und Metaboliten
Hexamethoxymethylmelamin	Industriechemikalien und Metaboliten
Koffein	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzien
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Andere
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Salicylsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Tolyltriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	Industriechemikalien, Metab. / Weichmacher
Xylolsulfonat	Andere

Analog zum Kapitel 4.3.1 wurden auch hier die Molekülmassen auf die dritte Nachkommastelle gerundet und unter der Berücksichtigung der Retentionszeit (Differenz  $< \pm 0,5$  min) wurden die Probenahmerunden hinsichtlich der auftretenden Molekülmassen, die vermutlich bestimmte Verbindungen kennzeichnen, analysiert. Diese Molekülmassen wurden in den TOP 20 Tabellen mit einer Farbkodierung dargestellt. Molekülmassen, die nur einmal in den Probenahmerunden vorkommen, wurden weiß kodiert. Diese Auswertung ist in Tabelle 45 bis Tabelle 50 für die Proben „Ablauf des Industrieparks B“, „Zulauf Kläranlage B – Industrie“ und „Ablauf kommunale Kläranlage B“ dargestellt.

Analog zum Standort A sind auch hier sowohl TOP 20 Signale zu beobachten, die sehr variabel sind, als auch Molekülmassen, die fast bei allen Probenahmerunden unter den TOP 20 vorkommen. Insgesamt sind die „Fingerprints“ der Zuläufe durch weniger Schwankungen geprägt. Im Falle der Industrie-Zuläufe lässt sich das auf die eher kontinuierlichen Produktionsprozesse der einleitenden Industriebetriebe zurückführen.

Tabelle 43: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf Kläranlage B: Industrie“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
10-(4-Sulfophenyl) Decansäure	Andere
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Benzotriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)	Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Koffein	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzen
Nikotin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen / Stimulanzen
Oxindol	Andere
PEG (Polyethylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte / Weichmacher
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Saccharin	Lebensmittelzusatzstoffe
Salicylsäure	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegeprodukte
Testosteronsulfat	Natürliches Vorkommen
Tolytriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Xylolsulfonat	Andere

Tabelle 44: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf Kläranlage B“.

Identifizierte Verbindungen	Stoffklasse
2-Hydroxybenzothiazol (= 2-OHBT)	Biozide / Industriechemikalien und Metaboliten
2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)	Pestizide und Metaboliten
4-Acetamidoantipyrin (= 4-Acetylaminoantipyrin)	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
4-Formylaminoantipyrin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Andere
Benzotriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Caprolactam	Industriechemikalien und Metaboliten
Chinidin / Chinin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten / Natürliches Vorkommen
Diclofenac	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
Diphenylguanidin	Industriechemikalien und Metaboliten
Hexamethoxymethylmelamin	Industriechemikalien und Metaboliten
Hydroxyquinolin	Andere
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Andere
O-Desmethylvenlafaxin	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
PPG (Polypropylenglykol)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	Industriechemikalien und Metaboliten / Kosmetika und Körperpflegemittel / Weichmacher
Tolyltriazol	Industriechemikalien und Metaboliten
Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	Industriechemikalien und Metaboliten / Weichmacher
Triphenylphosphanoxid (= TPPO)	Industriechemikalien und Metaboliten
Valsartan	Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten
Xylolsulfonat	Andere

Tabelle 45. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf des Industrieparks B (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,046	199,230	133,064	133,064	133,064	179,131
179,131	133,064	179,131	229,240	213,246	133,064
390,277	213,245	390,276	199,230	281,272	316,261
374,282	303,292	296,235	278,086	199,230	296,235
286,226	194,080	374,281	269,272	162,125	273,194
388,261	287,245	227,152	308,220	303,292	390,276
216,155	179,131	214,157	342,288	179,131	194,080
162,126	243,220	291,220	179,131	464,371	214,157
271,251	282,167	300,266	366,262	326,194	372,266
306,240	326,194	199,230	213,246	282,168	362,303
435,227	508,397	312,266	188,105	309,303	414,246
202,139	366,261	398,243	424,303	370,220	337,334
400,231	638,496	372,266	250,178	287,246	242,188
444,257	370,220	316,261	424,145	406,329	356,271
398,243	652,511	424,303	194,080	283,287	458,273
424,304	414,246	366,262	396,272	414,246	422,324
488,283	424,303	194,094	594,470	238,141	466,350
366,262	162,125	388,261	352,246	458,273	450,355
350,267	710,553	311,318	652,512	255,256	510,377
356,204	250,178	482,345	440,298	436,340	388,261

Tabelle 46. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf des Industrieparks B (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,064	338,194	484,159	200,050	200,051	298,160
378,208	818,395	398,233	354,207	398,233	310,181
216,136	454,241	298,160	484,159	266,155	354,207
194,098	133,064	200,051	202,989	354,207	213,009
392,293	366,171	392,293	310,181	378,207	276,176
310,181	785,421	442,260	216,045	408,288	366,171
188,014	188,014	338,213	410,197	188,014	188,014
366,171	888,452	312,176	278,191	392,293	408,287
213,010	282,150	310,181	454,224	300,103	392,293
435,227	228,997	342,186	133,064	133,064	138,032
188,141	906,463	410,197	200,014	314,119	330,240
216,172	236,145	227,152	318,129	286,088	214,157
408,288	456,128	133,064	241,072	213,010	133,064
250,040	528,278	352,192	280,007	299,246	368,165
230,152	213,010	472,249	258,219	236,145	179,061
390,277	840,463	378,208	213,010	282,150	872,456
214,157	370,203	260,108	890,467	342,186	342,150
330,241	886,436	330,241	186,008	278,192	796,425
191,904	342,186	366,171	528,654	465,309	210,102
300,266	1128,485	214,157	242,098	515,292	300,103

Tabelle 47. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Zulauf Kläranlage B - Industrie (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,064	206,152	271,251	133,064	1020,717	282,168
424,303	370,220	282,168	282,168	904,633	326,194
194,080	282,168	326,194	326,194	846,590	414,246
366,261	326,194	133,064	370,220	1136,800	370,220
271,251	414,246	370,220	414,246	1194,841	458,272
482,346	458,272	194,080	458,273	133,064	502,299
127,136	502,299	414,246	194,080	194,080	634,377
245,116	238,142	458,272	502,299	788,549	238,141
133,053	590,351	300,266	238,142	1252,884	590,351
390,277	546,325	273,194	546,325	370,220	546,325
119,049	722,429	502,299	590,351	414,246	722,430
540,387	678,403	238,141	634,378	133,053	194,080
326,194	766,456	245,116	245,116	282,168	678,403
678,404	194,080	424,303	678,404	458,273	766,456
634,377	810,482	390,276	424,303	424,303	946,680
400,231	854,508	133,053	390,276	245,116	133,064
144,090	133,064	400,231	722,430	326,194	888,638
162,116	898,535	298,251	400,231	590,351	810,482
356,204	634,377	590,351	162,116	634,377	1120,806
722,430	942,561	546,325	133,053	678,403	1178,847

Tabelle 48. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Zulauf Kläranlage B - Industrie (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
200,051	342,150	200,050	210,093	282,059	200,050
210,092	266,155	210,092	342,150	150,035	342,150
282,129	314,119	342,150	328,171	298,160	300,103
328,171	284,145	326,176	450,177	210,092	356,165
300,103	328,134	328,134	406,151	342,150	314,118
406,151	406,151	406,150	494,203	328,171	210,092
450,177	210,093	314,119	314,119	450,177	406,150
328,134	342,186	212,141	328,134	406,150	266,155
362,125	328,171	450,177	326,155	326,155	328,170
326,155	450,177	300,103	212,141	494,203	450,177
286,088	494,203	494,203	300,103	300,103	362,124
314,119	294,187	340,171	362,125	358,148	342,186
494,203	362,125	362,125	538,229	362,124	494,203
212,141	286,088	286,087	314,155	314,119	286,087
340,171	370,181	326,155	286,088	340,171	328,134
314,155	538,230	138,032	582,256	538,229	326,155
538,229	484,160	186,035	340,171	286,087	538,229
182,999	186,035	538,229	312,140	314,155	284,144
318,098	340,171	188,141	242,062	212,141	370,181
386,151	326,155	368,166	142,136	582,256	340,170

Tabelle 49. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf Kläranlage B - Industrie (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,064	119,049	424,303	119,049	390,222	133,064
390,222	133,064	278,094	278,094	133,064	119,049
119,049	179,131	482,345	278,086	119,049	312,178
245,116	271,215	151,009	133,064	314,170	231,101
179,131	181,183	133,064	201,173	266,173	356,204
231,101	173,178	119,049	229,168	308,183	400,231
312,178	187,157	308,220	324,136	179,131	173,178
356,204	312,178	324,136	266,173	376,207	342,180
221,178	266,173	250,178	215,152	366,262	398,243
273,194	424,304	540,387	231,101	270,144	435,227
270,144	245,116	308,183	203,106	173,178	187,100
308,183	366,262	231,101	380,205	424,303	390,222
366,225	308,183	312,178	366,262	312,178	271,214
400,231	390,222	366,261	390,222	187,157	211,111
346,196	299,246	366,225	322,199	366,225	353,064
248,177	356,204	203,106	151,013	352,246	338,194
151,013	195,199	113,084	496,289	540,387	224,992
292,236	308,220	356,204	145,053	308,220	263,188
324,184	145,147	245,116	226,063	482,345	222,137
353,064	400,231	400,231	312,178	598,429	221,178

Tabelle 50. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf Kläranlage B - Industrie (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.

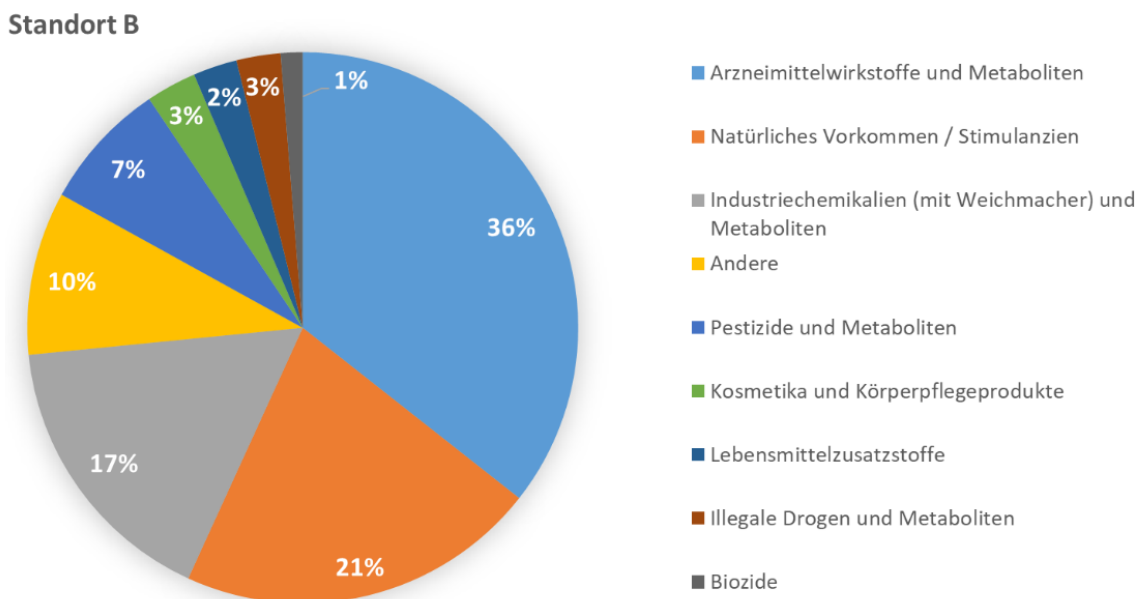
PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
300,103	210,093	226,079	314,119	314,119	200,050
226,079	271,215	312,176	298,160	226,079	314,118
272,072	226,079	342,150	300,103	342,150	342,150
310,109	286,088	300,103	342,150	356,166	300,103
286,087	296,145	298,160	296,144	300,103	286,087
342,150	200,051	296,145	286,088	257,072	340,134
298,160	300,103	240,095	293,853	286,087	272,072
293,853	229,041	293,853	226,079	229,041	435,227
298,087	293,853	151,009	340,134	119,048	298,087
356,166	119,048	286,088	272,072	208,019	164,095
119,048	257,072	340,134	200,024	226,063	396,014
284,072	272,072	396,015	119,048	312,103	284,108
208,019	340,135	326,119	240,095	210,102	270,092
164,095	299,246	354,150	312,103	240,095	295,017
258,093	310,109	224,118	298,087	228,082	271,215
295,017	258,093	210,102	326,155	272,072	119,048
748,159	284,072	266,165	326,119	242,098	274,124
396,015	298,088	295,017	270,093	224,118	133,064
133,064	216,173	164,095	186,035	260,199	326,155
242,056	224,118	298,087	229,168	266,165	354,150

### 4.3.5 Level 1+2 identifizierte Substanzen Industriepark B und Kläranlage B

Insgesamt wurden in allen Proben 542 Verbindungen, davon bereits 399 in der ersten Probenahmerunde identifiziert (siehe Tabelle 66 bis Tabelle 73 im Anhang). In den nachfolgenden Probenahmerunden kamen immer weniger Verbindungen hinzu: +54 in PNR 2, +62 in PNR 5 und +27 in PNR 6. Abbildung 17 zeigt die prozentuelle Aufteilung der identifizierten Verbindungen in verschiedene Stoffkategorien. Im Vergleich zum Standort A wurden hier also mehr Verbindungen fix-identifiziert. Das könnte durch die speziellen und vielfältigen Produktionsprozesse am Standort A erklärt werden.

In allen Probenarten wurden 4-Acetamidoantipyrin, 4-Formylaminoantipyrin, 6-Methylthioguanin, Candesartan, Eprosartan, Hydrochlorothiazid, Mefenaminsäure, Metformin, Rosuvastatin, Valsartan (Kategorie Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten), Benzotriazol, Cyclaminsäure, Polypropylenglykol Polymere (PPGs), Tolyltriazol, Triisopropanolamin (Industriechemikalien und Metaboliten) sowie Amphetamin und Hydroxyquinolin identifiziert. Auffällig ist die höhere Anzahl an Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten im Vergleich zum Standort A.

Abbildung 17. Prozentuelle Aufteilung der in allen Probenahmerunden und Probenarten identifizierten Verbindungen in verschiedenen Stoffkategorien.



### 4.3.6 Auswertung im Hinblick der Industrieleitungen - Industriepark B

Wie für Standort A wurden für Standort B wurden die TOP 20 Ergebnisse sowie die fix-identifizierten Verbindungen in Anlehnung an das Auswertungsbeispiel 1 im Kapitel 4.3.3 ausgewertet. Dabei wurden die TOP 20 Molekülmassen im Ablauf der Kläranlage B mit denen des Industrieparks B sowie mit denen des Zulaufs der Kläranlage B, welche das Abwasser aus dem Industriepark B enthält, verglichen. Um aus Einfachheitsgründen die Anzahl der Tabellen einzuschränken, wurden die Ergebnisse der Vergleiche diesmal gemeinsam in zwei Tabellen (im positiven und negativen Modus) dargestellt (Tabelle 51 und Tabelle 52). In Grün wurden jene Molekülmassen hervorgehoben, die in allen drei Probenarten bei den jeweiligen Probenahmerunden in der TOP 20 Liste vorkamen. In Gelb sind jene Molekülmassen gekennzeichnet, die sowohl im Ablauf der Kläranlage als auch im Ablauf des Industrieparks B detektiert wurden. In Orange sind solche Molekülmassen markiert, die sowohl im Ablauf der Kläranlage als auch im industriellen Zulaufabwasserstrom der Kläranlagen vorlagen. Diese letzteren Molekülmassen können nicht eindeutig den Industrieabwässern zugeordnet werden, weil der Abwasserstrom Zulauf-Industrie auch das Abwasser von zwei Gemeinden enthält.

Es ist für Kläranlage B ebenfalls darauf hinzuweisen, dass mit dieser Auswertung nur die TOP 20 intensivsten Signale berücksichtigt werden. Es können daher mehr Molekülmassen im Ablauf enthalten sein, die ursprünglich vom Industriepark B kommen, jedoch nicht unter der Liste der 20 intensivsten Signale vorliegen. Bei der Auswertung wird angestrebt, Stoffe, die möglicherweise aus dem Industriepark stammen, hervorzuheben. Ein zusätzlicher Input aus dem kommunalen Bereich kann allerdings ohne einen Target-Ansatz nicht ausgeschlossen werden.

Für die Klassifizierung der fix-identifizierten Verbindungen aus Tabelle 53 bis Tabelle 58 als PMT Stoffe wurde analog zu Kapitel 4.3.3 auch hier exemplarisch das von der ECHA erstellte Anhang III-Verzeichnis herangezogen. Der mittlere Prozentsatz der entsprechend des Anhangs klassifizierten PMT Stoffen liegt bei 20 % und ist durch geringe Schwankungen ausgeprägt (15 % in PNR 2 im unteren und 24 % in PNR 9 im oberen Ende). Die Ergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen (Tabelle 75 und Tabelle 76).



Tabelle 51. Farbkodierung der TOP 20 Molekülmassen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B sowie im Zulauf der Kläranlage B in den Probenahmerunden vorkommen (positiver Modus).

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
133,064	119,049	424,303	119,049	390,222	133,064
390,222	133,064	278,094	278,094	133,064	119,049
119,049	179,131	482,345	278,086	119,049	312,178
245,116	271,215	151,009	133,064	314,170	231,101
179,131	181,183	133,064	201,173	266,173	356,204
231,101	173,178	119,049	229,168	308,183	400,231
312,178	187,157	308,220	324,136	179,131	173,178
356,204	312,178	324,136	266,173	376,207	342,180
221,178	266,173	250,178	215,152	366,262	398,243
273,194	424,304	540,387	231,101	270,144	435,227
270,144	245,116	308,183	203,106	173,178	187,100
308,183	366,262	231,101	380,205	424,303	390,222
366,225	308,183	312,178	366,262	312,178	271,214
400,231	390,222	366,261	390,222	187,157	211,111
346,196	299,246	366,225	322,199	366,225	353,064
248,177	356,204	203,106	151,013	352,246	338,194
151,013	195,199	113,084	496,289	540,387	224,992
292,236	308,220	356,204	145,053	308,220	263,188
324,184	145,147	245,116	226,063	482,345	222,137
353,064	400,231	400,231	312,178	598,429	221,178

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR sowohl im Ablauf des Industrieparks B als auch im Zulauf der KA B - Industrie erscheinen

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR auch im Ablauf des Industrieparks B erscheinen

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR auch im Zulauf der KA B - Industrie erscheinen

Tabelle 52. Farbkodierung der TOP 20 Molekülmassen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B sowie im Zulauf der Kläranlage B in den Probenahmerunden vorkommen (negativer Modus).

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]	Molekülmasse [Da]
300,103	179,131	226,079	314,119	179,131	200,050
179,131	271,215	312,176	298,160	226,079	314,118
272,072	226,079	342,150	300,103	342,150	342,150
310,109	286,088	300,103	342,150	356,166	300,103
356,204	296,145	298,160	296,144	300,103	286,087
342,150	200,051	296,145	286,088	257,072	340,134
298,160	300,103	240,095	293,853	286,087	272,072
400,231	229,041	293,853	133,064	133,064	435,227
298,087	293,853	133,064	340,134	119,048	298,087
356,166	119,048	286,088	272,072	208,019	164,095
119,048	257,072	340,134	200,024	226,063	133,064
133,064	272,072	396,015	119,048	312,103	284,108
208,019	133,064	326,119	240,095	210,102	270,092
164,095	299,246	354,150	312,103	240,095	295,017
258,093	310,109	224,118	298,087	228,082	271,215
295,017	258,093	424,303	366,262	272,072	119,048
748,159	284,072	482,345	278,086	242,098	274,124
396,015	298,088	295,017	270,093	224,118	133,064
133,064	216,173	164,095	186,035	260,199	326,155
242,056	224,118	298,087	229,168	266,165	354,150

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR sowohl im Ablauf des Industrieparks B als auch im Zulauf der KA B - Industrie erscheinen

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR auch im Ablauf des Industrieparks B erscheinen

Molekülmassen im Ablauf der KA B, die innerhalb einer PNR auch im Zulauf der KA B - Industrie erscheinen

Tabelle 53. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in den PNR 1, 2 und 5 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41
4-Phenylimidazol	Hydroxyquinolin	4-Phenylimidazol
Hydroxyquinolin	Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Xylolsulfonat	Hydroxyquinolin
Oxindol	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Oxindol
Xylolsulfonat	Eprosartan	Xylolsulfonat
6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	2,6-Dimethyl-γ-pyrone
Candesartan	Losartan	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
Ephedrin / Pseudoephedrin	Mefenaminsäure	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)
Erosartan	Metformin	Acetaminophen (=Paracetamol)
Fexofenadin	O-Desmethyltramadol	Atorvastatin
Gabapentin	Dexpanthenol	Bisoprolol
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Theophyllin / Paraxanthin	Candesartan
Lidocaine	Amphetamin	Clarithromycin
Losartan	Cyclaminsäure	Clopidogrel carbonsäure
Mefenaminsäure	Benzotriazol	Ephedrin / Pseudoephedrin
Metformin	Diphenylguanidin	Erosartan
Metoprolol	Tolyltriazol	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)
Rosuvastatin	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	Hydroxy bupropion
Telmisartan	PPG n4	Mefenaminsäure
Valsartan	PPG n6	Metformin
1,5-Isouinolinediol	PPG n7	N-Desmethylpheniramin
Theophyllin / Paraxanthin	PPG n8	Oxazepam
Koffein	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)	Pheniramin
Nikotin	5-Benzo-yl-4-hydroxy-2-methoxybenzolsulfonsäure (=Sulisobenzon)	Rosuvastatin
Amphetamin	Acetulfam (=Acetosulfam)	Valsartan
Cyclaminsäure	Adenin	EDDP (=2-Ethyliden-1,5-Dimethyl-3,3-Diphenylpyrrolidin)
Benzotriazol	Ferulasäure / Isoferulinsäure	1,5-Isouinolinediol
Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetraglyme)	Harman	4-Formylaminoantipyrin
Tolyltriazol	Norharman	Koffein
Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	Phenylalanin	Amphetamin
4-tert-Octylphenol monoethoxylat (= OP1EO)	Zeatin	Benzoylcegonin
Ensulizol	Cotinin	Cyclaminsäure
Citronensäuretriethylester (=Triethylcitrat)		Benzotriazol
Benzothiazol		Tolyltriazol
PPG n7		Triisopropanolamin
PPG n8		Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin
Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)		PPG n7
Triethyl Phosphat (= TEP)		PPG n8
Trimellitsäureanhydrid		Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethylester)
Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)		Acetosulfam (=Acetosulfam)
Acetosulfam (=Acetosulfam)		Saccharin
Saccharin		5,6-Dimethylbenzimidazol
Adenin		Adenosin
Harman		Harman
Nikotinamid		Methyladenin
Norharman		Norharman
Phenylalanin		Phenylalanin
Pyridoxal		Zeatin
Cotinin		Cotinin
Nornikotin		Nornikotin
Terbutylazin		2,6-Dichlorobenzamid
Terbutylazin-desethyl		trans-3-Hydroxycotinin

Tabelle 54. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in den PNR 6 und 9 vorkommen.

PNR 6 KW 43		PNR 9 KW 49/50
Hydroxyquinolin	1-Hexansulfonsäure	Benzisothiazolinon
Methyldiphenylphosphinoxid	2-Phenyllessigsäurehydrazid	Amphetamin
Xylolsulfonat	4-Cyanoindol	Methamphetamin / Phentermin
Oxindol	4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	2-Anisidin
4-Phenylimidazol	4-Phenylimidazol	6,2-Fluortelomersulfonsäure
6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	4-Propyl-Benzoesäure	Benzotriazol
4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	5-6-Dimethyl-1H-benzotriazol	Perfluorohexansulfonsäure (= PF 6 S- PFHxS)
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Azobenzol / Harman	Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetraglyme)
Diclofenac	Hydroxybenzotriazol	Tolyltriazol
Mefenaminsäure	Kynurensäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxymizsäure	Triisopropanolamin
Fenofibrinsäure	Methyldiphenylphosphinoxid	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)
Venlafaxin	Oxindol	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin
Eprosartan	Pyridoxaloxime	Triethanolamin
Candesartan	Tetradecylamin	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline
Valsartan	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	PPG n4
Metformin	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	PPG n5
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	1,4-Androstadien-3,17-dion	PPG n6
Minoxidil	10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	PPG n7
EDDF (=2-Ethyliden-1,5-Dimethyl-3,3-Diphenylpyrrolidin)	10-Hydroxycarbamazepin	PPG n8
Dexpantenol	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	PPG n9
4-Formylaminoantipyrin	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Trimellitsäureanhydrid
Benzoyllecgonin	Antipyrin (= Phenazon)	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin
Amphetamin	Atenolol	Acesulfam (=Acetosulfam)
Diphenylphosphinsäure	Candesartan	Saccharin
Diphenylguanidin	Carbamazepin	4-Hydroxybenzaldehyd
Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	Desmethylcitalopram	5,6-Dimethylbenzimidazol
Benzotriazol	Ephedrin / Pseudoephedrin	Cyclo(leucylprolyl)
Tolyltriazol	Eprosartan	Indol-3-essigsäure
Triisopropanolamin	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Methyladenin
PPG n5	Lamotrigin	N-Acetyl-tryptophan
PPG n6	Mefenaminsäure	N-Acetyltyramin
PPG n7	Metoprolol	Norharman
PPG n8	O-Desmethylnaproxen	Phenylalanin
4-Methyl-5-thiazol ethanol	O-Desmethylnaproxen	Pyridoxal
Saccharin	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
Citral / Camphor / Pulegon	Oxazepam	Sterkobilin
Zeatin	Propafenon	Tryptamin
Adenosin	Sitagliptin	Tyrosin
6-Methylquinoline	Sulfamethoxazol	Xanthin
Norharman	Tetrahydrocortison	Zeatin
Harman	Tramadol N-Oxid	Zimtsäuremethylester
Dicyclohexylharnstoff	Valsartan	Cotinin / Serotonin
Adenin	1,5-Isoquinolinediol	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2-4-D)
Methyladenin	2,6-Dimethyl-pyrone / Salicylaldehyd	Atrazin
Pyridoxal	4-Formylaminoantipyrin	Atrazin-2-hydroxy
Cotinin	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin	Metolachlor
Nornikotin	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin	Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2-4-D)	Koffein	Phthalimid
		Terbutylazin-2-hydroxy
		Terbutylazin-desethyl
		trans-3-Hydroxycotinin

Tabelle 55. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in der PNR 12 vorkommen.

PNR 12 KW 04/05	
1,2,3,4-Tetrahydro-3-isoquinolin carbonsäure	1,5-Isoquinolinediol
1-Hexansulfonsäure	2,6-Dimethyl-2-pyrone / Salicylalkohol
2-Furyl[5-hydroxy-1-benzofuran-3-yl]methanon	4-Formylaminoantipyrin
2-Hydroxyhippursäure	Cholsäure
2-Phenyllessigsäurehydrazid	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin
3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin
3-Methyl-2-quinoxalinol	Koffein
4-Cyanoindol	Nikotin
4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	Benzisothiazolinon
5,6-Dimethyl-1H-benzotriazol	Amphetamin
Azobenzol / Harman	Methamphetamin / Phentermin
Kynurensäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxyzimtsäure	Cyclaminsäure
Methylindol-3-acetat	2-Anisidin
Methylphenylphosphinoxid	6,2-Fluorotoluensulfonsäure
N-Benzylformamid	Benzotriazol
N-Lauroylsarcosin	Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetraglyme)
Oxindol	Tolyltriazol
Pyridoxaloxime	Triisopropanolamin
Tetradecylamin	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)
4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin
3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure	PEG n10
2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	Triethanolamin
1,4-Androstadien-3,17-dion	2-Methoxy-5-methylanilin / Phenylethanolamin
10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline
10-Hydroxycarbazezin	PPG n5
2,3,4,9-Tetrahydro-1H- $\beta$ -carbolin-3-carbonsäure	PPG n6
4'-Hydroxy Diclofenac	PPG n9
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Tri(isobutoxyethyl)phosphat (=TBoEP)
6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Trimellitsäureanhydrid
8-Chlorotheophyllin	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin
Acetaminophen (=Paracetamol)	Hippursäure
Antipyrin (=Phenazon)	4-Methyl-5-thiazol ethanol
Atenolol	Acetophenon
Atenololsäure (=Metoprololsäure)	Saccharin
Atorvastatin	Citral / Camphor / Pulegon
Bisoprolol	2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin
Candesartan	12,13-DIHOME (=12,13-Dihydroxioctadec-9-enoic acid) / 9,10-DIHOME (=9,10-Dihydroxy-12-octadecenoic acid)
Carboxybupropfen	4-Hydroxybenzaldehyd
Cetirizin	4-Phenyl-3-buten-2-on
Citalopram	4-Pyridoxinsäure
Clopidogrel carbonsäure	5,6-Dimethylbenzimidazol
Codein / Dihydrocodein	7-Methylguanin
Desmethylcitalopram	9-HpODE (=9-Hydroperoxy-octadecadienoic acid)
Diclofenac	Cyclo(leucylprolyl)
Ephedrin / Pseudoephedrin	Daidzein
Eprosartan	Esculetin
Fexofenadin	Guanin
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Hordein
Lacosamid	Indol-3-essigsäure
Losartan	Methyladenin
Mefenaminsäure	N-Acetyl-tryptophan
Metformin	Norharman
Minoxidil	Pyridoxal
N, O-Didesmethylvenlafaxin	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
N-Desmethylvenlafaxin	Sterkobilin
O-Desmethylnaproxen	Thiamin (=Vitamin B1)
O-Desmethyltramadol	Thymin
O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Tropanole
Phenylethylmalonamid	Tryptamin
Procain	Tryptophan
Propafenon	Tyrosin
Rosuvastatin	Xanthurensäure (=Xanthurenat)
Sulpirid	Zeatin
Temisartan	1,3,7-Trimethylursäure
Tetrahydrocortison	Cotinin / Serotonin
Tiapid	Dimethyl-Harnsäure
Tramadol-N-Oxid	4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)
Valsartan	Metolachlor ESA (=Metolachlor ethane sulfonic acid)
Venlafaxin	Phthalimid
Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium (=BAC-C14)	Quinazolin-2,4-diol
Morphin / Hydromorphon / Piperin	trans-3-Hydroxycotinon

Tabelle 56. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in den PNR 1, 2 und 5 vorkommen.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41
3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzoesäure (=Sul(iso)benzol)	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure
8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Hydroxyquinolin
Dibutyl phosphat	Acetylparaben (=Acetosulfam)	Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure
Diethyl phosphat	Saccharin	Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure
Hydroxyquinolin	5,6-Dimethylbenzimidazol	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	Adenin	Xylolsulfonat
Oxindol	Galaxolidon	10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin
Xylolsulfonat	Harnan	10-Hydroxycarbazepin
10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	Phenylalanin	4-Hydroxy Diclofenac
10-Hydroxycarbazepin	Pyridoxal	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)
4-Hydroxy Diclofenac	Zestatin	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Cotinin	Amantadin (=1-Adamantanamin)
4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	Nomikotin	Amisulprid
5-Methylthiouridin (=2-Amino-6-methylmercaptouridin)	4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)	Antipyrin (= Phenazon)
Aliskiren	Carbendazim	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)
Amantadin (=1-Adamantanamin)	N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	Phenylethylmalonamid
Antipyrin (= Phenazon)	Tebuconazol	Furosemid
Atenolol	Terbutylazin	Primidon
Atenololsäure (= Metoprololsäure)	Terbutylazin-2-hydroxy	Sotalol
Atorvastatin	Terbutylazin-desethyl-1	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)
Bezafibrat	Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	Procodamid
Bisoprolol		Pentoxifyllin
Bupropion		Diclofenac
Candesartan		Naproxen
Carbamazepin		Propyphenazon
Carbamazepin-10,11-epoxid		Atenololsäure (= Metoprololsäure)
Clopidogrel carbonsäure		Atenolol
Diclofenac		Oxazepam
Dihydrocodein		Carbamazepin
Carbamazepin-10,11-epoxid		Carbamazepin-10,11-epoxid
Clopidogrel carbonsäure		Clopidogrel carbonsäure
Diclofenac		10-Hydroxycarbazepin
Dihydrocodein		10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin
Ephedrin / Pseudoephedrin		Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)
Eprosartan		Mefenaminsäure
Furosemid		Tiaprid
Gabapentin		O-Desmethylvenlafaxin
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)		Tramadol
Hydroxy bupropion		Mycophenolsäure (=MPA)
Iohexol		Vildagliptin
Irbesartan		Dihydrocodein
Ketoprofen		Bisoprolol
Lacosamid		Bezafibrat
Lamotrigin		Losartan
Lidocaine		Rosuvastatin
Losartan		Eprosartan
Mefenaminsäure		Candesartan
Metformin		Valsartan
Metoprolol		Irbesartan
Minacipran		Atorvastatin
Mycophenolsäure (=MPA)		Metformin
N,N-Di-desmethy venlafaxin		Rosuvastatin
Naproxen		Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)
O-Desmethylvenlafaxin		Sitagliptin
Oxazepam		Sotalol
Oxcarbazepin		Acetaminophen (=Paracetamol)
Pentoxifyllin		Pyridostigmin
Phenylethylmalonamid		Gabapentin
Pregabalin		Lamotrigin
Primidon		Morphin / Hydromorphon
Pyridostigmin		Dexpanthenol
Rosuvastatin		4-Formylaminoantipyrin
Sitagliptin		Ritalinsäure
Sotalol		1,5-Isouinolinediol
Sulfapyridine		Ceftriamonium
Tiaprid		1,5-Isouinolinediol
Tramadol		Methamphetamine / Phentermin
Valcartsan		Benzoylecgonin
Morphin / Hydromorphon		Amphetamin
Dexpanthenol		Laurinlactam
4-Formylaminoantipyrin		Cyclaminsäure
Ritalinsäure		Triphenylphosphinoxid (=TPPO)
Theophyllin / Paraxanthin		Benzotriazol
Koffein		Tolykriazol
Nikotin		Triisopropanolamin
3-Aminobenzamid / Phenylurea		Ensulzol
Icaridin (=Bay repel)		PPG n4
3,4-Methylenedioxy-N-methylamphetamin (MDMA)		PPG n5
Amphetamin		Ensulzol
Benzoylecgonin		Triethyl Phosphat (=TEP)
Cyclaminsäure		Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)
Benzotriazol		Tri(isobutyl)phosphat (=TBoEP)
Diphenylguanidin		Triethyl Phosphat (=TEP)
Tolykriazol		Trimellitinsäureanhydrid
Triisopropanolamin		5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzoesäure (=Sul(iso)benzol)
Triphenylphosphinoxid (=TPPO)		Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)
Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin		Acetylparaben (=Acetosulfam)
Benzophenon		Adenosin
Ensulzol		Metanephrine
Citronensäuretriethylster (=Triethylcitrat)		Methyladenin
Benzothiazol		Phenylalanin
PPG n7		Cotinin
PPG n8		Nornikotin
Tri(isobutoxyethyl)phosphat (=TBoEP)		Terbutryn
Triethyl Phosphat (=TEP)		4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)
Triethyl Phosphat (=TEP)		N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (=DEET, Diethyltoluamid)
Triethyl Phosphat (=TEP)		trans-3-Hydroxy cotinin
Triethyl Phosphat (=TEP)		N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)

Tabelle 57. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in den PNR 6 und 9 vorkommen.

PNR 6 KW 43		PNR 9 KW 49/50
Vitaminsäure	1,2,3,4-Tetrahydro-3-isoquinolin-carbonsäure	2,6-Dimethyl-pyrone / Salicylalkohol
Hydroxyquinolin	1-Hexansulfonsäure	4-Formylaminoantipyrin
Oxindol	3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol	Eucalyptol
Diazabicycloundecen	3-Methyl-2-quinolinaldol	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin
3-(4-Sulfophenyl) Octansäure	2-Cyanoindol	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin
Pentoxifyllin	4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	Koffein
2,6-Dimethyl-pyrone	4-Phenylimidazol	3-Aminobenzamid / Phenylurea
Losartan	4-Propyl-Benzoesäure	Benzisothiazolinon
6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	5-6-Dimethyl-1H-benzotriazol	Amphetamin
10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	Hydroxybenzotriazol	Benzoyllecgonin
Dihydrocoden	Kynureninsäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxyzimtsäure	Methamphetamin / Phentermin
Primidon	Methylidiphenylphosphinoxid	7-Hydroxycoumarin (=Umbelliferon)
Atorvastatin	N-3-Ethoxycarbonyl-3-phenylpropylalanin	Hexamethoxymethylmelamin
N, O-Didesmethylvenlafaxin	Naphthalin-1-sulfonsäure / Naphthalin-2-sulfonsäure	Laurinlactam
Lidocaine	Oxindol	2-Anisidin
Valsartan	4-Ethoxyethylbenzolat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Benzotriazol
Candesartan	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	Diphenylguanidin
Clopidogrel-carbonsäure	1,4-Androstadien-3,17-dion	Perfluorohexansulfonsäure (=PF 6 S- PFHxS)
Sulfapyridine	10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	Tetraethylglycoldimethylether (=Tetra glyme)
Diclofenac	10-Hydroxycarbamazepin	Tolytriazol
Pyridostigmin	2,3,4,9-Tetrahydro-1-H $\beta$ -carbolin-3-carbonsäure	Trisopropanolamin
Lacosamid	4-Hydroxy Diclofenac	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)
Naproxen	4-Acetamidantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin
Tramadol	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	Ensulizol
Vildagliptin	4-Methylaminoantipyrin	Citronensäuretriethylester (=Triethylcitrat)
Rosuvastatin	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Triethanolamin
Atenolol	Acetylsulfamethoxazol	2-Methoxy-5-methylanilin / Phenylethanolamin
10-Hydroxycarbamazepin	Acycloguanosin (=Aciclovir, Acyclovir)	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline
Carbamazepin	Amantadin (=1-Adamantanamin)	2-(Methylsulfanyl)-1,3-benzothiazol
Ephedrin / Pseudoephedrin	Amisulprid	PPG n4
Carbamazepin-10,11-epoxid	Amoxicillin	PPG n5
Sotalol	Antipyrin (= Phenazon)	PPG n7
Bezafibrat	Atenolol	PPG n8
Mycophenolsäure (=MPA)	Atenololsäure (= Metoprololsäure)	PPG n9
Sitagliptin	Atorvastatin	Tributyl Phosphat (= TBP)
Tiaprofen	Bezafibrat	Triethyl Phosphat (= TEP)
Metoprolol	Bisoprolol	Trimellitsäureanhydrid
Amisulprid	Candesartan	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzolsulfonsäure (=Sulisobenzon)
Atenololsäure (= Metoprololsäure)	Carbamazepin	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin	Acetulfam (=Acet sulfam)
Gabapentin	Clopidogrel-carbonsäure	Caryophyllenoxid
Oxazepam	Coden / Dihydrocodein	Saccharin
Antipyrin (= Phenazon)	Diclofenac	2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin
Mefenaminsäure	Ephedrin / Pseudoephedrin	4-Hydroxybenzaldehyd
4-Hydroxy Diclofenac	Ethambutol	5,6-Dimethylbenzimidazol
Metformin	Fluconazol	Cyclo(leucylprolyl)
Bisoprolol	Furosemid	Dicyclohexylharnstoff
Phenylethylmalonamid	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Indo-3-essigsäure
Sulfamethoxazol	Hydroxy bupropion	Metanephrine
Trimethoprim	Ibuprofen	Methyladenin
Amantadin (=1-Adamantanamin)	Lacosamid	N-Acetyl-tryptophan
4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	Levamisol	N-Acetyltyramin
4-Acetamidantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Lidocaine	Nikotinamid
Lamotrigin	Losartan	Phenylalanin
O-Desmethylvenlafaxin	Mefenaminsäure	Pyridoxal
Venlafaxin	Metformin	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
Morphin / Hydromorphon	Metoprolol	Sterkobilin
Dexpanthenol	Minoxidil	Tropanole
4-Formylaminoantipyrin	Mycophenolsäure (=MPA)	Tryptamin
Ritalinsäure	N,O-Didesmethylvenlafaxin	Tyrosin
Amphetamin	Normorphen	Xanthin
Benzoyllecgonin	O-Desmethylnaproxen	Zestin
Methamphetamin / Phentermin	O-Desmethyltramadol	N,N'-Diphenylurea
Trisopropanolamin	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Cotinin / Serotonin
Tolytriazol	Oxazepam	4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)
Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	Pentoxifyllin	Atrazin
Benzotriazol	Phenylephrin	Metolachlor
Ensulizol	Phenylethylmalonamid	Metolachlor ESA (=Metolachlor ethane sulfonk acid)
PPG n7	Pregabalin	N-(2,4-Dimethylphenyl)formamide
5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzolsulfonsäure (=Sulisobenzon)	Primidon	N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (=DEET, Diethyltoluamid)
4-Methyl-5-thiazol ethanol	Procain	Phthalimid
Saccharin	Propafenon	Terbutylaziridin-desethyl
Citral / Camphor / Pulegon	Propylphenazon	Terbutylaziridin-desethyl-2-hydroxy
Zestin	Rosuvastatin	trans-3-Hydroxycotinin
Dicyclohexylharnstoff	Sotalol	
Harman	Sulfamethoxazol	
Metanephrine	Sulfapyridine	
Methyladenin	Tetrahydrocortison	
Adenosin	Tiaprofen	
Adenin	Tramadol N-Oxid	
Cotinin	Trimethoprim	
Nornikotin	Valsartan	
Tebuconazol	Vildagliptin	
N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	Morphin / Hydromorphon / Piperin	
4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)	1,5-Isoquinolinediol	

Tabelle 58. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in der PNR 12 vorkommen.

PNR 12 KW 04/05		
4-Phenylimidazol	Minoxidil	PPG n5
Pyridoxaloxime	Mycophenolsäure (=MPA)	Tributylcitrat
N-1-Ethoxycarbon-yl-3-phenylpropylalanin	N,O-Didesmethylenlafaxin	Tributyl Phosphat (= TBP)
Hydroxybenzotriazol	N-Desmethylpheniramin	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)
Methyl indol-3-acetat	N-Desmethylvenlafaxin	Climbazol
2-Hydroxyhippursäure	Normorphin	Tetrabutylammonium
Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-su fonsäure	O-Desmethylnaproxen	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzoesulfonsäure (=Sulisobenzon)
Oxindol	O-Desmethyltramadol	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin
N-Lauroylsarcosin	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Hippursäure
1-Hexansulfonsäure	Oxazepam	Caryophyllenoxid
4-Cyanoindol	Pentoxifylin	4-Methyl-5-thiazol ethanol
1,2,3,4-Tetrahydro-3-isoquinolin carbonsäure	Pheniramin	Saccharin
2-Furyl(5-hydroxy-1-benzofuran-3-yl)methanon	Phenylethylmalonamid	Citral / Camphor / Pulegon
3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol	Pregabalin	2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin
3-Methyl-2-quinoxalinol	Procain	Tropanole
4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	Propafenon	Hordein
Kynureninsäure / α-Cyano-3-hydroxymitsäure	Propranolol	Tyrosin
Methylphenylphosphinoxid	Propyphenazon	Tryptophan
N-Benzylformamid	Pyrantel	Xanthurensäure (=Xanthurenat)
Tetradecylamin	Rosuvastatin	Thymin
4-Ethoxy ethylbenzozat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutyle	Sitagliptin	Methyladenin
3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure	Sotalol	7-Methylguanin
2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	Sulfamethoxazol	Zeaatin
1-(2-Chlorophenyl)piperazin (c-CPP) / 1-(3-Chlorphenyl)piperazin (m-	Sulfiapyridine	Zimtsäuremethylester
1,4-Androstadien-3,17-dion	Sulpirid	Sterkobilin
10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	Telmisartan	N-Acetyl-tryptophan
10-Hydroxy carbazeplin	Tetrahydrocortison	Norharman
2-[3,4-Dimethoxyphenyl]-5-methylamino-2-isopropylvaleronitril (= DE	Tiaprofid	4-Hydroxybenzaldehyd
2,3,4,9-Tetrahydro-1H-β-carbolin-3-carbonsäure	Tramadol N-Oxid	Daidzein
4-Hydroxy Diclofenac	Trimethoprim	4-Phenyl-3-buten-2-on
4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	Trospium	4-Pyridoxinsäure
4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	Valdeamid	Esculetin
4-Methylaminoantipyrin	Valsartan	9-HpODE (=9-Hydroperoxy-octadecadienoic acid)
6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	Valsartansäure	Indol-3-essigsäure
8-Chlorotheophyllin	Venlafaxin	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
Acetaminophen (=Paracetamol)	Vildagliptin	Thiamin (=Vitamin B1)
Acetylsulfamethoxazol	Benzylidimethyl tetradecyl ammonium (= BAC-C14)	Tryptamin
Acycloguanosin (=Aciclovir, Acydovir)	Ketamin / Norketamin	Cyclo(leucyl)prolyl
Amantadin (=1-Adamantanamin)	Morphin / Hydromorphon / Piperin	Sinapinsäure
Amisulprid	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin	Pyridoxal
Amoxicillin	Berberin	5,6-Dimethylbenzimidazol
Ampicillin	Eucalyptol	Dicyclohexylarnstoff
Antipyrin (= Phenazon)	4-Formylaminoantipyrin	Dimethyl-Harnsäure
Atenolol	1,5-Isosquinolediol	Normikotin
Atenololsäure (= Metoprololsäure)	Cholsäure	Cotinin / Serotonin
Atorvastatin	Koffein	1,3,7-Trimethylursäure
Bazofibrat	Nikotin	Phthalimid
Bisoprolol	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin	Carbendazim
Bupropion	β-Aminobenzamid / Phenylurea	N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)
Butylscopolamin	Benzothiazolinon	Atrazin-2-hydroxy
Candesartan	Benzoylcegonin	Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)
Carbamazepin	Amphetamin	Terbutylazin-desethyl
Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin	Kokain	N-(2,4-Dimethylphenyl)formamide
Carboxybutyrolen	Methamphetamin / Phentermin	Quinazolin-2,4-diol
Cimetidin	Laurinlactam	4,4-Bipyridin (=4,4-Bipyridyl)
Clarithromycin	Hexamethoxymethylmelamin	trans-3-Hydroxycotin in
Clopidogrel carbonsäure	6,2-Fluorotolomersulfonsäure	
Codain / Dihydrocodain	2-Anisidin	
Desmethylcitalopram	Diphenylphosphinsäure	
Diclofenac	Diphenylguanidin	
Diphenhydramin	Tetraethylenglycoldimethylether (=Tetra glyme)	
Edoxaban	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	
Ephedrin / Pseudoephedrin	Trisopropanolamin	
Eprosartan	Tolytriazol	
Fenofibrinsäure	Benzotriazol	
Fluconazol	Perfluorohexansulfonsäure (= PF 6 S-, PFH 6 S)	
Furosemid	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Enculol	
lohexol	β-Hydroxyfluoren / Benzophenon	
lisdartan	Chlornäuretriethyl ester (=Triethylcitrat)	
Lacosamid	Triethanolamin	
Lamotrigin	PEG n 10	
Lidamizol	2-Methoxy-5-methylamini / Phenylethanolamin	
Lidocaine	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline	
Lidocolid	Indol	
Losartan	2-(Methylsulfanyl)-1,3-benzothiazol	
Mefenaminsäure	Biaphenol S (=4,4'-Su Fonyldiphenol)	
Mefantin	Triethyl Phosphat (=TEP)	
Metoprolol	PPG n5	
Milnacipran	PPG n6	



# 5 Ergebnisse der 3D-Fluoreszenzspektroskopie

## 5.1 Methodenbeschreibung und Probenahmeplan

Ziel der Untersuchungen war, das Potenzial der 3D-Fluoreszenzspektroskopie zur Unterstützung der Identifizierung und des Verständnisses von Veränderungen in der Abwassermatrix in den Abwasserproben der am Projekt teilnehmenden Industrieparks und Kläranlagen zu untersuchen. Diese Untersuchungen waren im ursprünglichen Projektantrag nicht enthalten und wurden zunächst für die Abwasserproben des Industrieparks A durchgeführt. Die Messungen fanden in den ersten zwei Probenahmerunden parallel zur Non-Target Analytik statt (Tabelle 59). Zulaufproben des Industriepark A ergaben bei den ersten Messungen trotz Verdünnung der Proben vor der Messung zu hohe Fluoreszenzsignale und konnten aus diesem Grund nicht gemessen werden.

Tabelle 59. Probenahmeplan für die 3D-Fluoreszenzspektroskopie.

<b>I. Runde</b>		<b>Durchlauf 1</b>	<b>Durchlauf 2</b>	<b>Durchlauf 3</b>	<b>Durchlauf 4</b>
<b>Industriepark A</b>	<b>Ablauf IP A</b>	11./12.07.2021 3.259 m <sup>3</sup> /d	-	08./09.08.2021 2.416 m <sup>3</sup> /d	05./06.09.2021 3.143 m <sup>3</sup> /d
	<b>Zulauf KA A</b>	12.07.2021 137.887 m <sup>3</sup> /d	-	09.08.2021 172.309 m <sup>3</sup> /d	06.09.2021 124.070 m <sup>3</sup> /d
	<b>Ablauf KA A</b>	13.07.2021 121.520 m <sup>3</sup> /d	-	10.08.2021 156.192 m <sup>3</sup> /d	07.09.2021 133.624 m <sup>3</sup> /d
<b>II. Runde</b>		<b>Durchlauf 1</b>	<b>Durchlauf 2</b>	<b>Durchlauf 3</b>	<b>Durchlauf 4</b>
<b>Industriepark A</b>	<b>Ablauf IP A</b>	14./15.10.2021 2.515 m <sup>3</sup> /d	28./29.10.2021 2.876 m <sup>3</sup> /d	-	24./25.11.2021 2721 m <sup>3</sup> /d
	<b>Zulauf KA A</b>	14.10.2021 154.517 m <sup>3</sup> /d	28.10.2021 108.114 m <sup>3</sup> /d	-	25.11.2021 107.792 m <sup>3</sup> /d
	<b>Ablauf KA A</b>	15.10.2021 147.888 m <sup>3</sup> /d	29.10.2021 125.400 m <sup>3</sup> /d	-	26.11.2021 137.816 m <sup>3</sup> /d

Vor der Messung wurden alle Proben membranfiltriert (0,45 µm Porengröße) und bei 4° C gelagert. Die Messung der Absorption, sowie die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung wurden mit dem HORIBA Scientific Aqualog® Spektrofluorometer mit einer 1 cm Quarzküvette durchgeführt. Die Anregungswellenlängen wurden von 200 nm bis 600 nm in

3 nm-Schritten mit einer Integrationszeit von 2 s gewählt. Detektiert wurden Emissionswellenlängen von 246 nm bis 824 nm. Die Verdünnung wurde entsprechend gewählt, um eine maximale Absorption von  $< 1,5$  zu gewährleisten.

Eine geeignete Möglichkeit, die bei der Messung berechneten Excitation-Emission-Matrizen (EEM), trotz ihrer hochdimensionalen Struktur, graphisch darzustellen, sind Contour-Plots. Hierbei werden die Bereiche der Anregungs- und Emissionswellenlängen auf die X- beziehungsweise Y-Achse aufgetragen und ergeben so eine Gitterstruktur, die sämtliche Kombinationen aus Anregungs- und Emissionswellenlänge umfasst. Für jede dieser Kombinationen enthält die EEM die entsprechende gemessene Fluoreszenzintensität in Raman Units (R.U.), welche mithilfe einer Farbskala dargestellt wird. Je dunkler der Farbton desto höher ist die Fluoreszenzintensität in diesem Bereich.

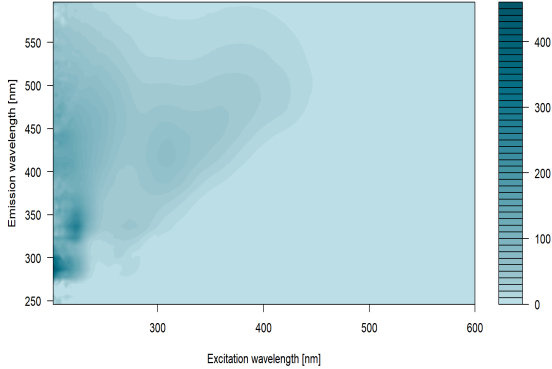
Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Proben herzustellen, wurden Integrationszeit und Verdünnung in den gemessenen Daten rechnerisch normiert. Als Blindwert wurde jeweils das Signal von deionisiertem Wasser verwendet, welches am selben Tag gemessen wurde. Die Korrektur um das Dunkelsignal, die Spektralkorrektur, die Normierung auf den Referenzdetektor und das Subtrahieren des Blindwertes wurden in der Aqualog® Software vorgenommen. Anschließend wurden die EEMs exportiert und mithilfe der statistischen Software R (R Core Team, 2019) analysiert. Für den Import der Daten nach R wurden modifizierte Funktionen des Pakets eemR (Massicotte, 2019) verwendet. Die Rayleigh- und Raman-Maskierung, sowie eine Korrektur der Inner-Filter-Effekte wurden mit Funktionen des Pakets staRdom (Pucher *et al.*, 2019) vorgenommen. Abschließend wurden die Fluoreszenzintensitäten der korrigierten EEM in Raman Units (R.U.) transformiert, um die Vergleichbarkeit zwischen den beprobten Ereignissen unabhängig von den Messeinstellungen und Veränderungen der Lampenintensität aufgrund der zeitlichen Differenz zwischen den Messungen sicherzustellen. Die Raman-Normierung geschieht, indem die Fläche des Raman-Peaks von deionisiertem Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm und den Emissionswellenlängen zwischen 383 nm – 410 nm tagesaktuell bestimmt und zur Normierung herangezogen wird. Die Anzahl der Proben dieser Screening-Messungen war zu gering, um eine PARAFAC-Analyse durchzuführen.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

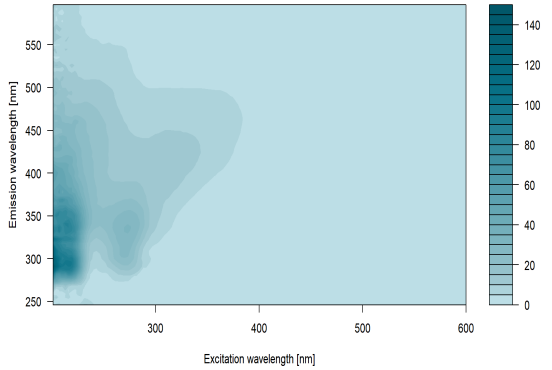
Abbildung 18 zeigt beispielsweise die drei Abwasserproben des Industrieparks A und der Kläranlage A am 12.-13.07.2021. Charakteristisch ist dabei die Position des höchsten

Fluoreszenzsignals, welches beim Zulauf-Kläranlage A bei einer Anregung von 200 bis 230 nm bei einer Emission zwischen 280 nm und 350 nm liegt, während es beim Ablauf-Kläranlage A bei einer Anregung von 210 bis 230 nm bei einer Emission zwischen 340 nm und 370 nm liegt. Die Verschiebung der Fluoreszenzpeaks lässt sich auf die Abbauprozesse in der Kläranlage zurückführen. Ähnliche Contour-Plots konnten in fast allen untersuchten Zulauf- und Ablaufproben wiedergefunden werden. Die Ergebnisse für eine Auswahl von Proben sind in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt. Eine Zuordnung der Fluoreszenzpeaks zu abwasserspezifischen Stoffgruppen ist anhand der vorliegenden Contour-Plots nicht möglich. Das könnte durch die Anwendung von multivariaten Methoden jedoch in einem größeren Datapool versucht werden. Hervorzuheben ist, dass die EEM der Proben Ablauf-Industriepark A deutlich intensivere Signale aufwies (450 bis 1500 Ramanunits auf der Z-Achse) als jenes des Zulaufs zur Kläranlage. Das hängt vorwiegend mit der höheren Konzentration von organischem Material in diesem Abwasserstrom im Vergleich zum kommunalen Abwasser zusammen. Mengenmäßig machte der Industriepark A an Trockenwettertagen 2 bis 3 % des Zulaufs der Kläranlage aus. Bei Regentagen wie z.B. bei der Probenahme im August 2021 lag der Anteil niedriger, bei ca. 1 %. Die gemessenen höchsten Signalintensitäten im Ablauf der Kläranlage lagen für den gesamten Zeitraum in einem vergleichbaren Bereich (max. 140 Ramanunits auf der Z-Achse). Die Zulaufproben wiesen bis zum 14.10.2021 Signalintensitäten bei max. 140 Ramanunits auf und erhöhten sich danach auf bis zu 900 Ramanunits. Der Fingerprint der Fluoreszenzsignale variierte in den Proben Ablauf-Industriepark A stark im Vergleich zu den relativ konstanten Fingerprints der Zulauf- und Ablaufproben der Kläranlage. Die höchsten Fluoreszenzsignale lagen bei einer Anregung von 200 bis 240 nm meistens in zwei Emissionsbereichen: 1) zwischen 280 nm und 350 nm, und 2) zwischen 380 nm und 450 nm. Die Contour-Plots zeigen im Allgemeinen eine große Variabilität, die höchstwahrscheinlich mit den wechselnden Produktionen im Industriepark in Zusammenhang stehen. Ob durch eine PARAFAC-Analyse einzelne Komponenten der Excitation-Emission-Matrizen zu spezifischen Stoffgruppen zugeordnet werden können, ist aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung dieser Abwasserproben eher unwahrscheinlich. Das größte Potenzial in diesem Bereich liegt in einer Kombination aus 3D-Fluoreszenzspektroskopie zur Detektion von Abweichungen im Fingerprint und anschließender Non-Target Analytik zur näheren Eingrenzung der unterscheidenden Stoffgruppen. Allerdings müsste auch hierzu ein größerer Datensatz aufgebaut werden.

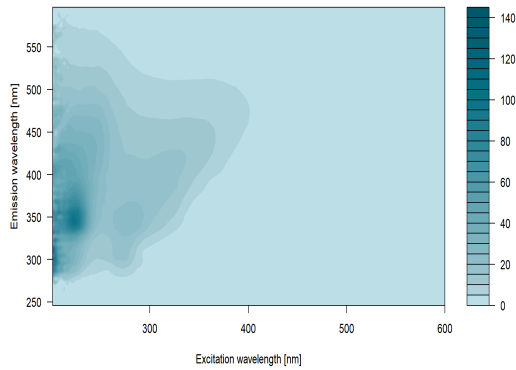
Abbildung 18. Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 12.-13.07.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an.



a)

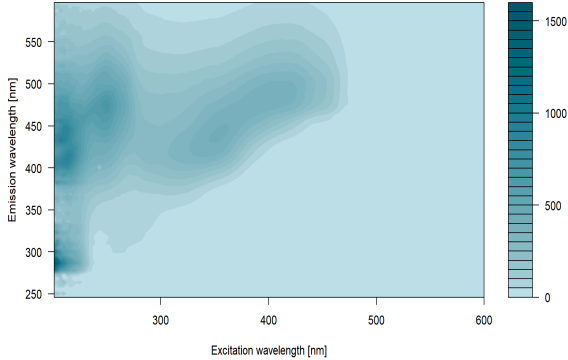


b)

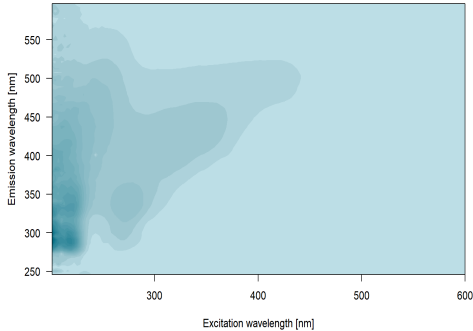


c)

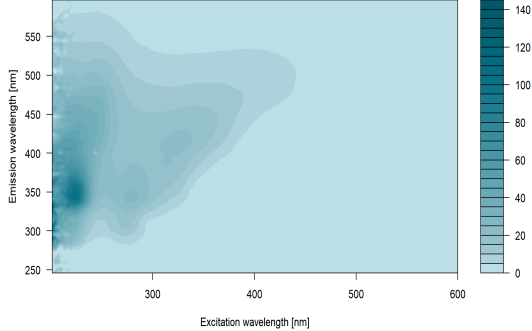
Abbildung 19: Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 06.-07.09.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an.



a)

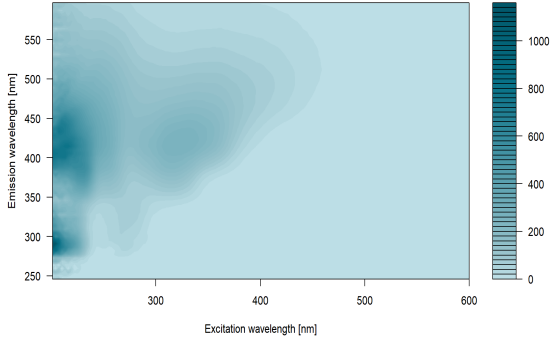


b)

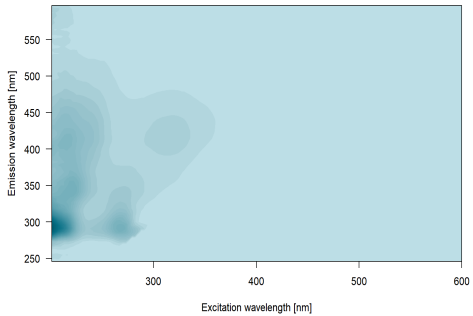


c)

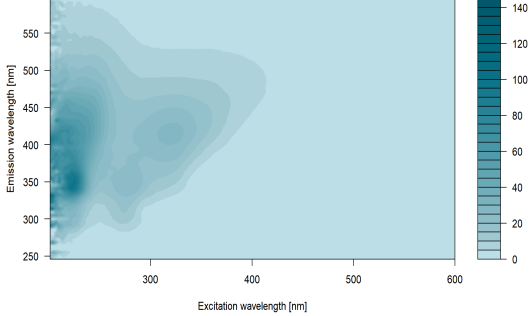
Abbildung 20. Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 25.-26.11.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an.



a)



b)



c)

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Projektphase I (Screening-Phase) war die Schaffung einer soliden Basis als Grundlage für eine weitere Entwicklung und Diskussion von Kriterien bzw. Methoden, mit denen Anträge auf indirekte Abwassereinleitung nicht geregelter Stoffe, insbesondere aus Industrieclustern, fachlich beurteilt werden können. Der Fokus lag dabei sowohl auf der Maßnahmenebene „Prävention“ sowie auf der Maßnahmenebene „Detektion“. Auf der Maßnahmenebene Prävention wurden Ansätze erhoben, mit denen eine praktikable Risikobewertungsmethodik für Betriebe, Kläranlagenbetreiber und Behörde zum Schutz von Mensch und Umwelt erarbeitet werden kann. Auf der Maßnahmenebene Detektion wurden im Rahmen einer Literaturrecherche sowie der Erhebung von Praxis-Beispielen chemisch-analytische und effektbasierte Methoden/Ansätzen dargestellt, welche die Überwachung von Abwässern aus Industrieclustern vor und nach einer aufnehmenden Kläranlage dokumentieren.

Die Literaturrecherche (Arbeitspaket 1) hat gezeigt, dass ein breites Spektrum von Methoden für die Beurteilung von (Industrie-)Abwässern mit wechselnder Zusammensetzung zur Verfügung steht und auch etabliert ist. Wesentliche Fortschritte bei der Target Analytik haben es ermöglicht, die Nachweisgrenze für organische sowie anorganische Stoffe bis in den Spurenbereich zu verschieben. Wenn nicht die Quantifizierung von bekannten Stoffen, sondern vielmehr das qualitative Screening des untersuchten Abwassers im Vordergrund steht, bietet sich die Non-Target Analytik – typischerweise die Kombination einer Flüssigchromatographie mit hochauflösender Tandem-Massenspektrometrie (LC-HR-MS/MS) – als geeignete Methode an. Die Stärke der Methode liegt u.a. darin, dass auch Transformationsprodukte (Metaboliten, Ab- und Umbauprodukte aus einer Photolyse bzw. Hydrolyse) sowie nicht erwartete Stoffe detektiert werden können. Die Limitierung liegt derzeit an der noch eingeschränkten Anzahl von Substanzen, die anschließend mit einem hohen Identifizierungslevel (1 und 2) spezifiziert werden können, sowie am Aufwand bei der Interpretation und Auswertung der Messergebnisse. Neben der chemischen Substanzanalytik liefern effektbasierte Tests Informationen über die toxikologische Wirkung bestimmter Abwasserinhaltsstoffe bzw. -stoffgruppen. Dabei können durch die Ableitung effektbasierter Triggerwerte (EBT) Ziel- bzw. Grenzwerte definiert werden. Mit dieser Methode können auch Mischtoxizitätseffekte unterschiedlicher Verbindungen miterfasst werden.

Aus der Literaturrecherche lässt sich ableiten, dass keine der dargestellten Methoden alleine die vielfältigen Anforderungen aus beiden Maßnahmenebenen für eine Beurteilung von Abwässern aus Industrieclustern erfüllen kann. Nur durch die Kombination verschiedener methodischer Herangehensweisen ist es möglich, die Anforderungen und Fragestellungen auf breiterer Ebene abzudecken. Die Wahl der geeigneten Methoden muss unter Berücksichtigung der spezifischen Fragestellungen, Rahmenbedingungen und Zielsetzungen erfolgen, was anhand der Praxis-Beispiele verdeutlicht wurde.

Für ein Online-Frühwarnungssystem zum Schutz der biologischen Reinigungsprozesse in der aufnehmenden Kläranlage zeigt sich, dass kontinuierlich betriebene labormaßstäbliche Belebungsanlagen sowie Aktivitätsmessungen mit Belebtschlamm nach wie vor eine solide Option darstellen. Alternative Ansätze sind derzeit nicht vorhanden.

Im empirischen Teil der Projektphase I (Arbeitspaket 2) wurden die Abwässer zweier Standorte in Österreich über ein halbes Jahr in regelmäßigen Abständen beprobt. Jeder Standort umfasst einen abwasserrelevanten Industriepark sowie die aufnehmende Kläranlage. Die Zulauf- und Ablaufproben wurden mittels Non-Target Screening untersucht, um Erfahrungen mit der Methode zu sammeln und deren Potential im Hinblick auf die Projektzielsetzung zu bewerten. Anhand vereinzelter Vorfluterproben wurden zusätzlich Informationen über die chemische Vorbelastung des Gewässers gewonnen. Außerdem wurden Messungen mittels 3D-Fluoreszenzspektroskopie, jedoch in geringem Umfang, durchgeführt.

Die Ergebnisse des Non-Target Screenings haben gezeigt, dass diese Methodik grundsätzlich sowohl für den Einsatz auf der Maßnahmenebene „Prävention“ als auch auf der Maßnahmenebene „Detektion“ geeignet ist. Sie ermöglicht die Erfassung und Identifikation von Metaboliten bzw. von unbekanntem Stoffen sowie die Überprüfung von Ansätzen der Risikoabschätzung und diese bei Bedarf nachzuschärfen. Auf Basis der ausgewerteten Messergebnisse war es auch möglich, „Fingerprints“ der Abwässer zu unterschiedlichen Messzeitpunkten zu beschreiben sowie das diskontinuierliche Auftreten einzelner Stoffe zu erkennen, die Abwässer aus Industrieclustern besonders prägen. Auf beiden Maßnahmenebenen stellt das Non-Target Screening qualitative Informationen zur Verfügung, die eine Priorisierung von Stoffen für eine weitere vertiefende Analyse z.B. mittels Target Analytik bzw. effektbasierten Tests ermöglicht. Auf diese Weise können die Stoffe auch quantifiziert und deren toxikologischer Effekt charakterisiert werden. Dieses potenzielle Vorgehen wird jedoch zurzeit dadurch eingeschränkt, dass nicht für alle Stoffe und deren Transformationsprodukte die für eine konkrete Zuordnung des Signals notwendigen Informationen zu einer konkreten chemischen Verbindung in den internationalen Datenbanken enthalten sind. Das



im Bericht angeführte konkrete Beispiel (Pirfenidon) hat jedoch gezeigt, dass die aus der Non-Target Analytik gewonnenen Informationen über die Struktur von Molekülen eine Identifizierung von priorisierten Stoffen grundsätzlich sehr wohl ermöglichen. Darüber hinaus erlaubt die Non-Target Analytik auch zu einem späteren Zeitpunkt eine retrospektive Auswertung von Informationen zum Vorhandensein bestimmter, nunmehr interessierender Stoffe.

Neben der Stärke der Methode soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Auswertung von Non-Target Daten sehr aufwändig ist und sie aufgrund der Vielzahl an generierten Datensätzen eine chemometrische Herausforderung darstellt. Bis zur Implementierung einer auf das Non-Target Screening basierenden Überwachungsmethodik zur Ergänzung einer Target Analyse von Einzel-/Summenparametern in den einschlägigen Abwasserordnungen bedarf es noch weiterer Anstrengungen. Die Projektphase II soll einen Fokus auf diese Aspekte legen.

Die Excitation-Emission-Matrizen der 3D-Fluoreszenzspektroskopie zeigen, dass mit dieser Methodik Veränderungen der Abwassermatrix im Zuge des Reinigungsprozesses durch die Verschiebung der Emissionspeaks grundsätzlich sichtbar gemacht werden können. Zeitliche Diskontinuitäten in den Industrieabwasserproben konnten ebenfalls erfasst werden - jedoch mit geringer Deutlichkeit. Solange jedoch einzelne Emissionspeaks nicht spezifischen Substanzen bzw. Stoffgruppen zugeordnet werden können, kann die Methodik für die Fragestellungen des Projekts nicht eingesetzt werden. Ob weitere Entwicklungen zu wesentlichen Fortschritten bei der Charakterisierung von Abwässern aus Industrieparks führen können, ist aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung dieser Abwässer in Relation zur eingeschränkten Möglichkeit, mit der Methode stoffspezifische Informationen zu gewinnen, unwahrscheinlich.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der ersten Projektphase sollen in einer zweiten Projektphase die Kriterien/Methoden für die Maßnahmenebenen der Prävention und Detektion erarbeitet werden, welche in einem operativen Leitfaden zusammengefasst werden. Zu diesem Zweck ist es von Vorteil, das Wissen, die Erfahrung und die unterschiedlichen Bedürfnisse aller Projektteilnehmer (Industrie, Kläranlagen, Behörde) in den Bearbeitungsprozess miteinzubeziehen und zur Erreichung der Projektziele einen iterativen Weg mit regelmäßigen Workshops vorzusehen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Projektphase II könnte die vertiefende Auswertung der Non-Target Ergebnisse der Phase I sein. Der Fokus könnte dabei z.B. auf der Priorisierung

(Risiko-Abschätzung) von kritischen Stoffen liegen, die mit hoher Signalintensität sowohl in den Industrieclustern als auch im Ablauf der Kläranlagen zu finden waren. Darüber hinaus können standortspezifische „Fingerprints“ der Abwasserproben einzelnen Produktionsplänen bzw. -chargen der Industrieparks zugeordnet werden. Dadurch kann in weiterer Folge beispielsweise eine grundlegende standortspezifische Informationsdatenbank etabliert werden, die als Grundlage für die Entwicklung eines Überwachungssystems herangezogen werden kann. Durch den Vergleich zeitlich getrennter Non-Target Ergebnisse könnten auch Diskontinuitäten und potenzielle Anomalien erkannt werden.

Für die Entwicklung des Leitfadens soll zudem untersucht werden, inwiefern die Informationen aus der Non-Target Analysen mit effektbasierten Tests (CALUX®) kombiniert werden können, wie auch die Erfahrungen auf EU-Ebene (siehe Kapitel 2.12.3) im Monitoring-Bereich zeigen. Auf Basis der Ergebnisse der durgeführten Non-Target Analysen könnte bei hohen Identifizierungslevels (1 und 2) die Wahl geeigneter und sinnvoller CALUX® Wirktests für ein Effektmonitoring potenziell zielgerichteter erfolgen. Ob retrospektive Messungen mit Wirktests für aufbewahrte (eingefrorene) Proben aus der Non-Target Analytik in Projektphase I möglich sind, muss geprüft werden. Ansonsten wären neue parallele Messungen, vorzugsweise in Zeiträumen mit erhöhten Nitrit-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage bzw. bei toxikologisch besonders bedenklichen Produktionsprozessen, angedacht.

Abschließend sollen für die aus dem Projekt resultierenden Maßnahmen/Kriterien der Prävention und Detektion für einen zeitgemäßen und praktikablen Umgang mit indirekten Einleitungen von Abwässern aus Industrieclustern Formulierungsvorschläge zur Anpassung des allgemeinen Wasserrecht-Vollzugs erstellt werden.

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Meilensteine und inhaltliche Zielsetzungen der ersten Projektphase.....	15
Tabelle 2. Liste der kontaktierten ExpertInnen im Rahmen der Literaturrecherche.....	17
Tabelle 3. Auswahl möglicher Probenvorbereitungsmethoden je nach Analytenklasse, sowie in Normen angegebene Anwendungsbeispiele. ....	23
Tabelle 4. Auswahl möglicher analytischen Methoden für die Erfassung von Analyten in Wasserproben. ....	25
Tabelle 5. Bewertung der Target Analytik im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern. ....	30
Tabelle 6. Bewertung der Non-Target Analytik im Hinblick auf den Umgang mit Abwasser- einleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.....	38
Tabelle 7. Effekt-basierte Triggerwerte (EBT) aus der Literatur. Die von der europäischen Kommission derzeit vorgeschlagen EBT sind fett gedruckt. Quelle: Umweltbundesamt / TU Wien (nach EK, 2021). ....	49
Tabelle 8. Bewertung der CALUX®-Tests im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern. ....	56
Tabelle 9. Bewertung der Hemmtests in Batchmodus und der Überwachungs- Laborkläranlagen im Hinblick auf den Umgang mit Abwassereinleitungen aus Industriebetrieben/-clustern.....	64
Tabelle 10. Vom Chemiewerk BASF verwendete analytische Systeme. ....	73
Tabelle 11. Informationen über die teilnehmenden Industrieparks. ....	78
Tabelle 12. Informationen über die teilnehmenden Kläranlagen.....	79
Tabelle 13. Beprobungsplan Probenahmerunde I und II für die Non-Target Analytik, inklusive Zulaufmengen der Kläranlagen am Tag der Beprobungen (PNR = Probenahmerunde). ....	84
Tabelle 14. Beprobungsplan der Probenahmerunde III für die Non-Target Analytik, inklusive Zulaufmengen der Kläranlagen am Tag der Beprobungen (PNR = Probenahmerunde). ....	85
Tabelle 15. Beprobungsplan für die Non-Target Analytik im Vorfluter der Kläranlage A flussaufwärts von der Einleitstelle der Kläranlage. ....	85
Tabelle 16. Level der Identifikation bei qualitativem Non-Target Screening mittels LC-HR-MS.....	89
Tabelle 17. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industriepark A: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus. ....	92

Tabelle 18. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industriepark A: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus. ....	93
Tabelle 19. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf der kommunalen Kläranlage A: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus.....	94
Tabelle 20. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der kommunalen Kläranlage A: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus.....	95
Tabelle 21. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Vorfluter der kommunalen Kläranlage A, flussaufwärts von der Einleitstelle: Molekülmasse und identifizierte Verbindungen, a) im positiven Modus, b) im negativen Modus.....	96
Tabelle 22. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf betrieblicher Vorreinigungsanlage Industriepark A“ . ....	98
Tabelle 23. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf betrieblicher Vorreinigungsanlage Industriepark A“ . ....	99
Tabelle 24. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf kommunaler Kläranlage A“ . ....	100
Tabelle 25. Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf der kommunalen Kläranlage A“ . ....	101
Tabelle 26. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industrieparks A (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	103
Tabelle 27. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der betrieblichen Vorreinigungsanlage des Industrieparks A (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	103
Tabelle 28. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der kommunalen Kläranlagen A (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	104
Tabelle 29. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf der kommunalen Kläranlagen A (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.....	104

Tabelle 30. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der kommunalen Kläranlage A: Farbkodierung der Molekülmassen, die sowohl in den Ablaufproben des Industrieparks A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-12 vorkommen (positiver Modus). .....	109
Tabelle 31. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf der kommunalen Kläranlage A: Farbkodierung der Molekülmassen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-12 vorkommen (negativer Modus). .....	109
Tabelle 32. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 1-4 vorkommen..	110
Tabelle 33. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 5-8 vorkommen..	111
Tabelle 34. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl in den Ablaufproben des Industriepark A als auch der Kläranlage A in den Probenahmerunden 9-12 vorkommen.	112
Tabelle 35. TOP 20-NEU im Ablauf der Kläranlage A; Vergleiche Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) und Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47).....	119
Tabelle 36. TOP 20-HÖHER im Ablauf der Kläranlage A; Vergleiche Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) und Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47).....	120
Tabelle 37. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf Industriepark B: a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert. ....	122
Tabelle 38. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf Kläranlage B – Industrie: a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert.....	123
Tabelle 39. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Zulauf Kläranlage B – Kommunal: a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert.....	124
Tabelle 40. TOP 20 intensivste Molekülmassen im Ablauf Kläranlage B: a) im positiven Modus, b) im negativen Modus; Identifizierte Molekülmassen wurden farbkodiert. ....	125
Tabelle 41: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf Industriepark B“.	126
Tabelle 42: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf Kläranlage B: Kommunal“.....	128
Tabelle 43: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Zulauf Kläranlage B: Industrie“.....	130

Tabelle 44: Liste der identifizierten Verbindungen der TOP 20 Listen in den Proben „Ablauf Kläranlage B“ .....	131
Tabelle 45. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf des Industrieparks B (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.....	132
Tabelle 46. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf des Industrieparks B (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen.....	132
Tabelle 47. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Zulauf Kläranlage B - Industrie (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	133
Tabelle 48. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Zulauf Kläranlage B - Industrie (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	133
Tabelle 49. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf Kläranlage B - Industrie (positiver Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	134
Tabelle 50. Farbkodierung pro TOP 20 wiederkehrende Molekülmasse im Ablauf Kläranlage B - Industrie (negativer Modus). In Weiß sind Massen gekennzeichnet, die in den Probenahmerunden nur einmal in den TOP 20 vorkommen. ....	134
Tabelle 51. Farbkodierung der TOP 20 Molekülmassen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B sowie im Zulauf der Kläranlage B in den Probenahmerunden vorkommen (positiver Modus).....	137
Tabelle 52. Farbkodierung der TOP 20 Molekülmassen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B sowie im Zulauf der Kläranlage B in den Probenahmerunden vorkommen (negativer Modus).....	138
Tabelle 53. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in den PNR 1, 2 und 5 vorkommen. ....	139
Tabelle 54. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in den PNR 6 und 9 vorkommen. ....	140
Tabelle 55. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B in der PNR 12 vorkommen.....	141
Tabelle 56. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in den PNR 1, 2 und 5 vorkommen.....	142
Tabelle 57. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in den PNR 6 und 9 vorkommen. ....	143

Tabelle 58. Liste der identifizierten Verbindungen, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B in der PNR 12 vorkommen. ....	144
Tabelle 59. Probenahmeplan für die 3D-Fluoreszenzspektroskopie. ....	145
Tabelle 60. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 1 bis 77. ....	174
Tabelle 61. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 78 bis 154. ....	175
Tabelle 62. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 155 bis 232. ....	176
Tabelle 63. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 233 bis 309. ....	177
Tabelle 64. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 310 bis 386. ....	178
Tabelle 65. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 387 bis 466. ....	179
Tabelle 66. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 1 bis 74. ....	180
Tabelle 67. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 75 bis 149. ....	181
Tabelle 68. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 150 bis 224. ....	182
Tabelle 69. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 225 bis 298. ....	183
Tabelle 70. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 299 bis 373. ....	184
Tabelle 71. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 374 bis 447. ....	185
Tabelle 72. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 448 bis 520. ....	186
Tabelle 73. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 521 bis 542. ....	187
Tabelle 74. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage A als auch im Ablauf des Industrieparks A detektiert wurden: PNR 1 bis 12. ....	188
Tabelle 75. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B detektiert wurden: PNR 1 bis 12. ....	189

Tabelle 76. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B detektiert wurden:

PNR 1 bis 12..... 190



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. „Herkömmliche“ Abwasserparameter laut branchenspezifischer Abwasseremissionsverordnungen. ....	20
Abbildung 2. Bewertungsmethoden von Wasser- und Abwasserproben, unterteilt zwischen Substanz-Analytik und effektbasierte Tests. ....	21
Abbildung 3. Darstellung eines allgemeinen Workflows des Non-Target Screenings. ....	33
Abbildung 4. Gegenüberstellung der Mess- und Auswertung-Workflows für die Target Analytik, Suspect Screening und Non-Target Screening. ....	40
Abbildung 5. Arbeitsablauf für die Strukturzuweisung bei der Target Analytik, Suspect und Non-Target Screening am Beispiel des EU-Projekts SOLUTIONS. ....	41
Abbildung 6. Wirkweise von Bioassays anhand der Östrogenität. ....	51
Abbildung 7. Versuchsanordnung für Atmungsmessung in Batchmodus (Svardal, 1997). Der Schreiber kann auch ein Laptop sein. ....	61
Abbildung 8. Einleitetest für die wasserrechtliche Bewilligung in den Niederlanden. ....	67
Abbildung 9. Konzept der Abwasserüberwachung im Chemiewerk BASF in Ludwigshafen. ....	72
Abbildung 10. Arbeitsablauf für die virtuelle wirkungsgerichtete Analyse zur Reduzierung der Mischungskomplexität und zur Identifizierung von Kandidaten, die sich aus Multi Site Daten Korrelationsanalyse ergeben. ....	77
Abbildung 11. Verlauf der Nitrit-Konzentration im Ablauf der Kläranlage A sowie der Ergebnisse der Atmungsmessung für die Ammonium-Maximal-Atmung und die Nitrit-Maximal-Atmung. ....	86
Abbildung 12. Prozentuelle Aufteilung der in allen Probenahmerunden und Probenarten identifizierten Verbindungen in verschiedenen Stoffkategorien. ....	106
Abbildung 13. Fragmentmassenspektrum der Masse 185,0840 Da aus der Non-Target Analytik. ....	115
Abbildung 14. Strukturvorschläge vom Umweltbundesamt für die Masse 185,0840 Da und Formel C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO inklusive der als richtig herausgestellten Strukturformel, eingekreist in schwarz. ....	116
Abbildung 15. Volcano-Plot für die „Vergleichs-Auswertung“ im positiven Modus der Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) (Group 1) mit den Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47) (Group 2). TOP 20-HÖHER sind in Blau eingerahmt, TOP 20-NEU in Violett. ....	118

Abbildung 16. Volcano-Plot für die „Vergleichs-Auswertung“ im negativen Modus der Probenahmerunden 9 (KW 49/50) + 10 (KW 52/01) (Group 1) mit den Probenahmerunden 1 (KW 27/28) + 2 (KW 29/30) + 3 (KW 31/32) + 7 (KW 44/45) + 8 (KW 46/47) (Group 2). TOP 20-HÖHER sind in Blau eingerahmt, TOP 20-NEU in Violett. ....	118
Abbildung 17. Prozentuelle Aufteilung der in allen Probenahmerunden und Probenarten identifizierten Verbindungen in verschiedenen Stoffkategorien.....	135
Abbildung 18. Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 12.-13.07.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an. ....	148
Abbildung 19: Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 06.-07.09.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an. ....	149
Abbildung 20. Contour-Plots der Excitation-Emission-Matrix der Proben vom 25.-26.11.2022, a) Ablauf Industriepark A, b) Zulauf Kläranlage A, und c) Ablauf Kläranlage A. Die Farbskala gibt die Fluoreszenzintensität [R.U.] an. ....	150

## Literaturverzeichnis

ALTENBURGER, R., SCHOLZE, M., BUSCH, W., ESCHER, B. I., JAKOBS, G., KRAUSS, M., KRUGER, J., NEALE, P., SELIM AIT-AISSA, S., ALMEIDA, A. C., SEILER, T. B., Brion, F., Hilscherova, K., Hollert, H., Novak, J., Schlichting, R., Serra, H., Shao, Y., Tindall, A., Tollefsen, K. E., Umbuzeiro, G., Williams, T. D., Kortenkamp, A., 2018. Mixture effects in samples of multiple contaminants – An inter-laboratory study with manifold bioassays. *Environment International* 14:95-106. doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.013

ALTENBURGER, R., *et al.*, 2019. Future water quality monitoring: improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures. *Environ Sci Eur*, 31:12 <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0193-1>

ALYGIZAKIS, N. A., BESSELINK, H., PAULUS, G. K., OSWALD, P., HORNSTRA, L. M., OSWALDOVA, M., MEDEMA, G., THOMAIDIS, N. S., BEHNISCH, P. A., SLOBODNIK, J., 2019. Characterization of wastewater effluents in the Danube River Basin with chemical screening, *in vitro* bioassays and antibiotic resistant genes analysis. *Environment International* 127, 420-429. doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.060

AUSTNES, K., C.D. EVANS, C. ELIOT-LAIZE, P.S. NADEN und G.H. OLD, 2010. Effects of storm events on mobilisation and in-stream processing of dissolved organic matter (DOM) in a Welsh peatland catchment [online]. *Biogeochemistry*, 99(1-3), 157-173. ISSN 0168-2563. doi:10.1007/s10533-009-9399-4

BAHLMANN, A., CARVALHO, J. J., WELLER M. G., PANNE, U., SCHNEIDER, R. J., 2012. Immunoassays as high-throughput tools: monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters. *Chemosphere* ;89(11):1278-86

BALL, N., BARS, R., BOTHAM, P. Aa, CUCIUREANU, A., CRONIN, M. T. D., DOE, J. E., DUDZINA, T., GANT, T. W., LEIST, M., VAN RAVENZWAAY, B., 2022. A framework for chemical safety assessment incorporating new approach methodologies within REACH. *Archives of Toxicology* 96(3), 743-766. doi.org/10.1007/s00204-021-03215-9

BANNINK, A., 2022. Schriftliche Information

BEHNISCH, P., 2022. Mündliche und schriftliche Information

BLUM, D. J. W., und SPEECE R. E., 1991. A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. Research Journal Water Pollution Control Federation, Volume 63, Number 3, page 198-207

BORISOVER, M., LAOR, Y., SAADI, I., LADO, M., BUKHANOVSKI, N., 2011. Tracing organic footprints from industrial effluent discharge in recalcitrant riverine chromophoric dissolved organic matter. Water Air Soil Pollut., 222 (1–4), pp. 255-269

BRAUN, R., HARTMANN, C., KREUZINGER, N., LENZ, K., SCHAAR, H., SCHEFFKNECHT, C., 2020. Untersuchung von Abwässern und Gewässern auf unterschiedliche toxikologische Endpunkte - Biologische Wirktests mittels in-vitro Verfahren; 248 S

BRO, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications [online]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 38(2), 149-171. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. doi:10.1016/S0169-7439(97)00032-4

CARSTEA, E.M., BAKER, A., BIEROZA, M., REYNOLDS, D., 2010. Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter [online]. Water Research, 44(18), 5356-5366. ISSN 00431354. doi:10.1016/j.watres.2010.06.036

CARSTEA, E.M., J. BRIDGEMAN, BAKER, A., REYNOLDS, D. M., 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review [online]. Water Research, 95, 205-219. ISSN 00431354. doi:10.1016/j.watres.2016.03.021

COBLE, P., LEAD, J., BAKER, A., REYNOLDS, D., SPENCER, R.G.M., 2014. Aquatic Organic Matter Fluorescence: Cambridge University Press. ISBN 978-1-139-91557-1

COBLE, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [online]. Marine Chemistry, 51(4), 325-346. ISSN 0304-4203. doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3

COHEN, E., LEVY, G. J., BORISOVER, M., 2014. Fluorescent components of organic matter in wastewater: Efficacy and selectivity of the water treatment [online]. Water Research, 55, 323-334. ISSN 00431354. doi:10.1016/j.watres.2014.02.040

CROGHAN, D., KHAMIS, K., BRADLEY, C., VAN LOON, A. F., SADLER, J., HANNAH, D. M., 2021. Combining in-situ fluorometry and distributed rainfall data provides new insights into

natural organic matter transport dynamics in an urban river [online]. Science of The Total Environment, 755, 142731. ISSN 00489697. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142731

DOMINGUEZ, I., JAVIER ARREBOLA, F., MARTINEZ VIDAL, J. L., GARRIDO FRENICH, A. 2020. Assessment of wastewater pollution by gas chromatography and high resolution Orbitrap mass spectrometry. Journal of Chromatography A, Volume 1619, ISSN 0021-9673. doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460964

ESCHER, B. I., AIT-AISSA, S., BEHNISCH, P. A., BRACK, W., BRION, F., BROUWER, A., BUCHINGER, S., CROWFORD, S. E., DU PASQUIER, D., HAMERS, T., HETTWER, K., HILSCHEROVA, K., HOLLERT, H., KASE, R., KIENLE, C., TINDALL, A. J., TUERK, J., VAN DER OOST, R., VERMEIRSEN, E., NEALE, P. A., 2018. Effect-based trigger values for in vitro and in vivo bioassays performed on surface water extracts supporting the environmental quality standards (EQS) of the European Water Framework Directive. Science of The Total Environment 628-629, 748-765. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.340

EK, 2014. Technical report on Aquatic Effect-based Monitoring Tools. Europäische Union, 2014. <https://circabc.europa.eu/sd/a/0d78bbf7-76f0-43c1-8af2-6230436d759d/Effect-based%20tools%20CMEP%20report%20main%2028%20April%202014.pdf>

EK, 2019a. Eignungsprüfung (Zusammenfassung) der Wasserrahmenrichtlinie, der Grundwasserrichtlinie, der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen und der Hochwasserrichtlinie. SWD(2019) 440 final. Europäische Kommission Brüssel, Belgien.

EK, 2019b. Evaluierung (Zusammenfassung) der Richtlinie des Rates 91/271/EWG vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser. SWD(2019) 700 final Europäische Kommission Brüssel, Belgien. [https://ec.europa.eu/environment/water/waterurbanwaste/pdf/1\\_DE\\_dts\\_resume\\_evaluation\\_part1\\_final.pdf](https://ec.europa.eu/environment/water/waterurbanwaste/pdf/1_DE_dts_resume_evaluation_part1_final.pdf)

EK, 2021. Technical Proposal for Effect-Based Monitoring and Assessment under the Water Framework Directive - Report to the Common Implementation Strategy (CIS) Working Group Chemicals on the outcome of the work performed in the subgroup on Effect-Based Methods (EBM). October 2021. <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/5b2f9e69-e078-429f-94b7-b361d123e072/details>

EWG, 1991. Richtlinie des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 135/40 vom 30.5.1991

FARRE, M., RAMON, J., GALVE, R., MARCO, M. P., und BARCELO, D., 2006. Evaluation of a Newly Developed Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for Determination of Linear Alkyl Benzenesulfonates in Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 16, 5064–5070. doi.org/10.1021/es060662+

FELLMAN, J.B., HOOD, E., EDWARDS, R. T., D'AMORE, D. V., 2009. Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds [online]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G1). ISSN 2156-2202. doi:10.1029/2008JG000790

FICARA, E. und ROZZI, A., 2001. pH-stat titration to assess nitrification inhibition. *J. Environ. Eng., ASCE*, 127(8), 698–704

FIOCCHI, N., FICARA, E., CANZIANI, R., BONELLI, S., LUCCARINI, L., CIAPPELLONI, F., RATINI, P., PIRANI, M., MAZOUNI, D., MARIANI, S., HERMAND, J., 2008. Automatic set-point titration for monitoring nitrification in SBRs, *Water Science & Technology*, 58, No 2,331-336

FRANK, S., GOEPPERT, N., GOLDSCHIEDER, N., 2017. Fluorescence-based multi-parameter approach to characterize dynamics of organic carbon, faecal bacteria and particles at alpine karst springs [online]. *Science of The Total Environment*. ISSN 00489697. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.095

FÜRHACKER, M., SCHAAR, H., KREUZINGER, N., LENZ, K., 2022. Grundlagen und erste Ergebnisse in der aquatischen Umwelt für Österreich

GEIJSELAERS, H., 2022. Schriftliche Information

GERNAEY, K., BOGAERT, H., VANROLLEGHEM, P., MASSONE, A., ROZZI, A., VERSTRAETE, W., 1998. A nitrification technique for on-line nitrification monitoring in activated sludge. *Wat. Sci. Technol.*, 37(12), 103–110

HARJUNG, A., SABATER, F., BUTTURINI, A., 2018. Hydrological connectivity drives dissolved organic matter processing in an intermittent stream [online]. *Limnologica*, 68, 71-81. *Limnologica*. doi:10.1016/j.limno.2017.02.007

HOH, E., DODDER, N. G., LEHOTAY, S. J., PANGALLO, K. C., REDDY, C. M., MARUYA, K. A., 2012. Nontargeted comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry method and software for inventorying persistent and bioaccumulative contaminants in marine environments. *Environ. Sci. Technol*, 46 (15), 8001–8008

HOLLENDER, J., SCHYMANSKI, E.L., SINGER, H.P., FERGUSON, L.P., 2017. Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: ready to go? *Environ Sci Technol* 51:11505–11512

HOLLENDER, J., VAN BAVEL, B., DULIO, V., FARMEN, E., FURTMANN, K., KOSCHORRECK, J., KUNKEL, U., KRAUSS, M., MUNTHE, J., SCHLABACH, M., 2019. High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management. *Environmental Sciences Europe*, 31, 1, Springer, Stuttgart, 42

HONG, H., YANG, L., GUO, W., WANG, F., YU, X., 2012. Characterization of dissolved organic matter under contrasting hydrologic regimes in a subtropical watershed using PARAFAC model. *Biogeochemistry*, 109(1/3), 163-174. ISSN 0168-2563

HUG, C., SIEVERS, M., OTTERMANN, R., HOLLERT, H., BRACK, W., KRAUSS, M., 2015. Linking mutagenic activity to micropollutant concentrations in wastewater samples by partial least square regression and subsequent identification of variables. *Chemosphere* 138:176–182

ICPDR, 2021. Joint Danube Survey 4. Scientific report: A shared analysis of the Danube River. [http://www.danubesurvey.org/jds4/jds4-files/nodes/documents/jds4\\_scientific\\_report\\_45mb.pdf](http://www.danubesurvey.org/jds4/jds4-files/nodes/documents/jds4_scientific_report_45mb.pdf)

IEDA, T., OCHIAI, N., MIYAWAKI, T., OHURA, T., HORRI, Y., 2011 Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 27;1218(21):3224-32. doi: 10.1016/j.chroma.2011.01.013

ISAI, K. A., SHRIVASTAVA, V. S., 2015. Detection and Identification of Organics and Metals from Industrial Wastewater by ICP-AES, FTIR and GC-MS. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 164-166

IWA, 2016. *Experimental methods in wastewater treatment*. Editors: Van Loosdrecht, M.C.M., Nielsen, P.H., Lopez-Vazquez, C.M., Brdjanovic, D. IWA Publishing

JARDIN, N., 2022. Ruhrverband, Deutschland, Schriftliche Information

JAROSOVA, B., BLAHA, L., GIESY, J. P., HILSCEROVA, K., 2014. What level of estrogenic activity determined by in vitro assays in municipal waste waters can be considered as safe? *Environment International* 64 (2014) 98–109. doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.009

JEWELL, K. S., HERMES N., EHLIG, B., THRON, F., KÖPPE, T., THORNEZ, U., SCHLÜSENER, M. P., DIETRICH, C., Wick, A., TERNES, T. A., 2021. Methodik zur Anwendung von Non-Target Screening (NTS) mittels LC-MS/MS in der Gewässerüberwachung. Umweltbundesamt (D). [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte\\_144-2021\\_non-targetscreening.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_144-2021_non-targetscreening.pdf)

KIND, T., FIEHN, O., 2007. Seven Golden Rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry. *BMC Bioinformatics*. 27;8:105. doi: 10.1186/1471-2105-8-105. PMID: 17389044; PMCID: PMC1851972

KERN, S., FENNER, K., SINGER, H. P., SCHWARZENBACH, R. P., HOLLENDER, J., 2009. Identification of Transformation Products of Organic Contaminants in Natural Waters by Computer-Aided Prediction and High-Resolution Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 43, 18, American Chemical Society, Washington DC, 7039 – 7046

KUNZ, P. Y., KIENLE, C., CARERE, M., HOMAZAVA. N., KASE, R., 2015. In vitro bioassays to screen for endocrine active pharmaceuticals in surface and waste waters. *J Pharm Biomed Anal*. 106:107-15. 10.1016/j.jpba.2014.11.018.

KWANTEN, R., 2022. Schriftliche Information

KRAMPE, J., KREUZINGER, N., REIF, D., SARACEVIC, E., SCHAAR, H., WEILGUNI, S., WINKELBAUER, A., 2020. KomOzAk II - Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer



mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe - Toxikologie und allgemeine Anwendbarkeit; 180 S

KRAUSS, M., SINGER, H., HOLLENDER, J., 2010. LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Anal Bioanal Chem.*;397(3):943-51. doi: 10.1007/s00216-010-3608-9

MAYER, F. L., VERSTEEG, D. J., MCKEE, M. J., FOLMAR, L. C., GRANEY, F. L., MCCUME, D. C., RATTNER, B. A., 1992. Physiological and nonspecific biomarkers. Bergman H L, editor. *Biomarkers: Biochemical, physiological, and histological markers of anthropogenic stress.* Boca Raton (FL): Lewis. p 5–85

MASSICOTTE, P., 2019. eemR: Tools for Pre-Processing Emission-Excitation-Matrix (EEM) Fluorescence Data. <https://CRAN.R-project.org/package=eemR>

MARTINEZ BUENO, M. J., AGÜERA, A., GOMEZ, M. J., HERNANDO, M. D., GARCIA-REYES, J. F., und FERNANDEZ-ALBA, A. R., 2007. Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Analytical Chemistry* 2007 79 (24), 9372-9384. DOI: 10.1021/ac0715672

MARUYA, K. A., WONG, C. S., 2020. Evaluating Analytical Methods for Detecting Unknown Chemicals in Recycled Water. Southern California Coastal Water Research Project Authority. The Water Research Foundation (WRF) [https://ftp.sccwrp.org/pub/download/DOCUMENTS/TechnicalReports/1164\\_RecycledWaterMethods.pdf](https://ftp.sccwrp.org/pub/download/DOCUMENTS/TechnicalReports/1164_RecycledWaterMethods.pdf)

MAZACEK, J., RUPPE, S., GRIESSHABER, D., LANGLOIS, I., DOLF, R., SINGER, H., LEVE, J., HOFACKER, A., LEU, C., 2016. Vom Unfall zur präventiven Überwachung. Rheinüberwachungsstation (RÜS). *Aqua & Gas* (11): 66-75

MICHALSKI, R., 2018. Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis. *Separations*, 5, 16. <https://doi.org/10.3390/separations5010016>

MURPHY, K.R., C.A. STEDMON, D. GRAEBER und R. BRO, 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC [online]. *Analytical Methods*, 5(23), 6557. *Analytical Methods*. doi:10.1039/c3ay41160e

MUZ, M., OST, N., KÜHNE, R., SCHÜRMANN, G., BRACK, W., KRAUSS, M., 2017. Nontargeted detection and identification of (aromatic) amines in environmental samples based on diagnostic derivatization and LC-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 166:300–310

MUZ, M., DANN, JP., JÄGER, F., BRACK, W., KRAUSS, M., 2017. Identification of mutagenic aromatic amines in river samples with industrial wastewater impact. *Environ Sci Technol* 51(8):4681–4688

NORMAN und Water Europe, 2019. Contaminants of Emerging Concern in Urban wastewater. Joint NORMAN and Water Europe Position paper. [https://www.normandata.eu/sites/default/files/files/Publications/Position%20paper\\_CECs%20UWW\\_NORMAN\\_WE\\_2019\\_Final\\_20190910\\_public.pdf](https://www.normandata.eu/sites/default/files/files/Publications/Position%20paper_CECs%20UWW_NORMAN_WE_2019_Final_20190910_public.pdf)

NOTERMANS, G., 2022. Schriftliche Information

NOWAK, O., SCHWEIGHOFER, P., SVARDAL, K., 1994. Nitrification inhibition - a method for the estimation of actual maximum growth rates in activated sludge systems. *Wat. Sci. Tech.* Vol 30, No.6, 9-19

NOWAK O. (1996): Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgebendem Industrieabwassereinfluß. *Wiener Mitteilungen* - Band 135

NÜRENBERG, N., SCHULZ, M., KUNKEL, U., TERNES, T. A., 2015. Development and validation of a generic nontarget method based on liquid chromatography – high resolution mass spectrometry analysis for the evaluation of different wastewater treatment options, *Journal of Chromatography A*, Volume 1426, Pages 77-90, ISSN 0021-9673. [doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.014](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.014)

OECD (2010). OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 2, Test Nr. 209 – Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation). [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-209-activated-sludge-respiration-inhibition-test\\_9789264070080-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-209-activated-sludge-respiration-inhibition-test_9789264070080-en)

Oekotoxzentrum, 2015. Methoden zur Beurteilung der Wasserqualität anhand von ökotoxikologischen Biotests. Ökotoxzentrum. Zürich, Schweiz.

[https://www.oekotoxzentrum.ch/media/90556/2015\\_kienle\\_biotests\\_methodenempfehlung.pdf](https://www.oekotoxzentrum.ch/media/90556/2015_kienle_biotests_methodenempfehlung.pdf).

OTTO, M.: Analytische Chemie. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2019

PISTOCCHI, A., ANDERSEN, H., BERTANZA, G., BRANDER, A., CHOUBERT, J.-M., CIMBRITZ, M., DREWES, J. E., KOEHLER, C., Krampe, J., LAUNAY, M., NIELSEN, P., STANEV, S., OBERMAIER, N., THORNBERG, D., 2022. Treatment of Micropollutants in Wastewater: Balancing Effectiveness, Costs and Implications. Preprint - Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4052482> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4052482>

PUCHER, M., GRAEBER, D., PREINER, S., PINTO, R., 2019. staRdom: PARAFAC Analysis of EEMs from DOM. <https://CRAN.R-project.org/package=staRdom>

PURSCHE, K., ZOELL, C., LEONHARDT, J., WEBER, M., SCHMIDT, T. C., 2020. Identification of unknowns in industrial wastewater using offline 2D chromatography and non-target screening, *Science of The Total Environment*, Volume 706, 135835, ISSN 0048-9697. [doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135835](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135835)

RAUCHBÜCHL, A., MÜLLER-RECHBERGER, H., 2017. Abwasseremissionsverordnungen und BVT-Schlussfolgerungen. Institut für Wassergüte / TU-Wien (Hg.), *Wiener Mitteilungen*, Band 243, 1-16

SCHATKA, K., 2022. Schriftliche Information

SCHULZ, W., LUCKE, T., *et al.*, 2019. Non-Target Screening in der Wasseranalytik - Leitfaden zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen, Download unter <http://www.wasserchemische-gesellschaft.de>

SCHWEIGHOFER, P., 1998. Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung. Dissertation, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, TU Wien, *Wiener Mitteilung* 138.

SINGER, H., *et al.* 2009. Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel. Abschlussbericht, EAWAG, in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Umwelt BAFU. <http://www.eawag.ch/forschung/uchem/schwerpunkte/projektuebersicht/projekt43/schlussbericht.pdf>

STEDMON, C.A. und BRO, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [online]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572-579. *Limnology and Oceanography: Methods*. doi:10.4319/lom.2008.6.572

SVARDAL, K., 1997. Durchführung und Interpretation von Atmungsmessungen für den Betrieb von Belebungsanlagen. *Wiener Mitteilungen*, Band 141, 247-273. Copyright © 1997 Institut für Wassergüte / TU-Wien

TANG, J. Y. M., MCCARTY, S., GLENN, E., NEALE, P. A., WARNE, M. S. J., ESCHER, B. I., 2013. Mixture effects of organic micropollutants present in water: towards the development of effect-based water quality trigger values for baseline toxicity. *Water Res.* 47, 3300e3314. doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.011

TIMMER, H., 2022. Schriftliche Information

TIMMER, H. und BANNINK, A., 2021. Gemeinsame Anwendung von Forschung und Gesetzen für den Gewässer- und Trinkwasserschutz. Ein Plädoyer für eine konzertierte Aktion. GWF Wasser Abwasser

VAN DER OOST, R., SILENO, G., SUAREZ-MUNOZ, M., NGUYEN, M. T., BESSELINK, H., BROUWER, B., 2017. SIMONI (smart integrated monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I-model design and effect-based trigger values. *Environ Toxicol Chem* 36(9):2385–2399

VNCI (the Royal Association of the Dutch Chemical Industry), 2021. Chemelot pluist 630 stoffen uit voor nieuwe watervergunning (<https://www.vnci.nl/nieuws/nieuwsbericht?newsitemid=5537529856>)

WALTER, H., CONSOLARO, F., GRAMATICA, P., SCHOLZE, M., ALTENBURGER, R., 2002. Mixture toxicity of priority pollutants at no observed effect concentrations (NOECs). *Ecotoxicology* 11, 299–310. doi.org/10.1023/A:1020592802989

WATERNET, MANON BECHGER., 2015. Costs of Removal of Municipal General Cost Estimates for the Netherlands of Effluents of Wastewater Treatment Plants.

WILD, D., 2013. *The immunoassay handbook: theory and applications of ligand binding, ELISA and related techniques*, 4. Auflage.

WÜNSCH, U.J., BRO, R., STEDMON, C. A., WENIG, P., MURPHY, K. R., 2019. Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence [online]. *Analytical Methods*, 11(7), 888-893. *Analytical Methods*. doi:10.1039/C8AY02422G

YAMASHITA, Y., JAFFÉ, R., MAIE, N., TANOUE, E., 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [online]. *Limnol. Oceanogr.*, 53(5), 1900-1908. ISSN 1939-5590. doi:10.4319/lo.2008.53.5.1900

YUAN, Z., BOGAERT, H., VERSTRAETE, W., 2001. A titrimetric respirometer measuring the total nitrifiable nitrogen in wastewater using in-sensor-experiment. *Wat. Res.*, 35(1), 268–276

# 7 Anhang

Tabelle 60. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 1 bis 77.

#	Datum	Ablauf														
		KA A - 1 ABLAUF	KA A - 2 ABLAUF	KA A - 3 ABLAUF	KA A - 4 ABLAUF	KA A - 5 ABLAUF	KA A - 6 ABLAUF	KA A - 7 ABLAUF	KA A - 8 ABLAUF	KA A - 9 ABLAUF	KA A - 10 ABLAUF	KA A - 11 ABLAUF	KA A - 12 ABLAUF			
1	[2-Naphthyl(oxo)-essigsäure (= β-Naphthoxyessigsäure)]	x	x	x	x								x	x	x	x
2	1-(Carboxymethyl)cyclohexancarbonsäure															
3	1,3,7-Trimethylursäure														x	x
4	1,5-Isoquinolinediol	x			x	x				x	x		x	x	x	x
5	10-(4-Sulfophenyl) Decansäure		x													
6	10-11-Di hydro-10-11-di hydroxy-Carbamazepin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7	10-Hydroxy-2-decenoi c acid (=10-HDA)															
8	10-Hydroxycarbazepin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
9	11-nor-9 carboxy-THC															
10	12,13-DiHOME (=12,13-Di hydroxyoctadec-9-enoic acid) / 9,10-DiHOME(12) (=9,10-Di hydroxy-12-octadecenoic acid)															
11	12-Aminododecansäure															
12	12-Octadecansäure methyl ester															
13	13-HOTRE (=13-OH-octadecatrienoic acid)															
14	17 alpha-Estradiol / 17 beta-Estradiol / Galaxolidon			x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
15	1-Benzylquinolinium			x		x	x	x								
16	1-Dodecansulfonsäure	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17	1H-Benzotriazol-5-carbonsäure	x								x	x	x	x	x	x	x
18	1-Heptansulfonsäure															
19	1-Hexansulfonsäure															
20	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin															x
21	1-Monolinolein															
22	1-Naphthol	x		x	x					x	x	x	x	x	x	x
23	1-Phenyl-2-butanon															
24	2-(3,4-Di methoxyphenyl)-5-methylamino-2-isopropylvaleronitril (=D6L7)	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
25	2-(Methylsulfonyl)-1,3-benzothiazol									x	x	x	x	x	x	x
26	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol									x	x	x	x	x	x	x
27	2,3,4,9-Tetrahydro-1H-β-carbolin-3-carbonsäure			x												
28	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	x	x				x			x	x			x	x	x
29	2,4,5-Trichlorophenol															
30	2,4-Diaminotoluol									x	x	x	x	x	x	x
31	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (=2-4-D)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
32	2,4-Di methylbenzaldehyd	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
33	2,4-Quinolinediol									x	x	x	x	x	x	x
34	2,5 / 2,6-Dimethylpyrazin	x	x							x	x	x	x	x	x	x
35	2,6-Di methyl-pyrone / Salicylalkohol		x			x	x									
36	2-Amino-4-methylpyrimidin									x	x					
37	2-Anisidin									x	x	x	x	x	x	x
38	2'-Deoxyadenosin															
39	2'-Deoxycytidin 5'-monophosphat (dCMP)															
40	2-Furyl(5-hydroxy-1-benzofuran-3-yl)methanon															
41	2-Hydroxy-4,5,8a-trimethyl-1'-oxo-4-vinyl octahydro-1'H-spiro[cyclopentan-1,2'-naphthalin]-5-carbonsäure									x						
42	2-Methoxy-5-methylanilin / Phenylethanolamin						x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
43	2-Methyl-4-chlorophenoxyessigsäure (= MCPA)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
44	2-Methyl-5-benzothiazol															
45	2-Naphthol	x								x						
46	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline		x	x	x				x	x	x	x	x	x	x	x
47	2-Phenyl acetocetonitril	x	x							x						
48	2-Phenyl essigsäurehydratid													x		x
49	3,4-Di hydroxyphenylaceton / 3-Methoxyphenyl-Essigsäure												x	x	x	x
50	3,4-Di methoxyzimtsäure / Methoxyellain		x									x	x	x	x	x
51	3,4-Methylenedioxy-N-methylamphetamin (MDMA)	x	x	x	x	x										
52	3,5-Di-tertbutyl-4-hydroxybenzaldehyd									x	x	x	x	x	x	x
53	3,5-di-tert-Butyl-4-Hydroxybenzoesäure									x	x	x	x	x	x	x
54	3-Acetylpyridin / 2-Acetylpyridin	x	x				x			x			x	x	x	x
55	3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure									x						
56	3-Aminobenzamid / Phenylurea	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
57	3-Hydroxyfluoren / Benzophenon	x	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
58	3-Hydroxymyristsäure													x		
59	3-Methylsalicylsäure / Anissäure / Methylparaben (=4-Hydroxybenzoesäuremethylester) / Vanillin					x		x								
60	3-Succinoylpyridin									x	x	x	x	x	x	x
61	4,4-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)															
62	4'-Hydroxy Diclofenac	x								x	x	x	x	x	x	x
63	4-Acetamidopiridin (=4-Acetylaminoantipyrin)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
64	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
65	4-Aminobiphenyl / Diphenylamin	x								x	x	x	x	x	x	x
66	4-Chloro-2-methylanilin		x							x	x	x	x	x	x	x
67	4-Cyanindol	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
68	4-Ethoxy ethyl benzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	x	x							x	x			x	x	x
69	4-Ethyl benzaldehyd		x													
70	4-Formylaminoantipyrin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
71	4-Hydroxybenzaldehyd									x	x					
72	4-Hydroxyindol									x	x			x	x	x
73	4-Indolcarbaldehyd / Hydroxyquinolin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
74	4-Methoxyacetophenon (=Acetanisol)						x			x	x					
75	4-Methyl-5-thiazol ethanol													x	x	x
76	4-Methylaminoantipyrin									x	x			x	x	x
77	4-Nitrobenzoesäure													x	x	x

Tabelle 61. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 78 bis 154.

#	Datum	Ablauf											
		KA A - 1. ABLAUF	KA A - 2. ABLAUF	KA A - 3. ABLAUF	KA A - 4. ABLAUF	KA A - 5. ABLAUF	KA A - 6. ABLAUF	KA A - 7. ABLAUF	KA A - 8. ABLAUF	KA A - 9. ABLAUF	KA A - 10. ABLAUF	KA A - 11. ABLAUF	KA A - 12. ABLAUF
	<b>Substanz</b>												
78	4-Nitrocatechol												
79	4-Phenyl-3-buten-2-ol												
80	4-Phenylbutyric acid							x	x	x	x	x	x
81	4-Phenylimidazol		x	x				x	x	x	x	x	x
82	4-Pyrrodoxinsäure												
83	4-Sulfocatechol												
84	4-tert-Octylphenol monoethoxy(= OP1EO)	x						x	x	x	x	x	x
85	5,6-Dihydrophenanthridin-6-one					x						x	x
86	5,6-Dimethylbenzimidazol	x	x			x		x	x	x	x	x	x
87	5,6-Dimethyl-1-H-benzotriazol	x	x					x	x	x	x	x	x
88	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzolsulfonsäure (=Sulisobenzon)	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
89	5-Methoxyindol-3-essigsäure												
90	5α-Dihydrotestosteron												
91	6,2-Fluortelomersulfonsäure	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
92	6-Chloro-5-methyl-1H-1,2,3-benzotriazol												
93	6-Hydroxy-2-naphthoesäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
94	6-Methyl-2-pyridinemethanol	x	x	x		x		x	x	x	x	x	x
95	6-Methylindol							x	x	x	x	x	x
96	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
97	6-Phenoxy-Nicotinsäure	x											
98	7-Methylguanin										x		
99	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure		x					x	x	x	x	x	x
100	8-Chlorotheophyllin							x	x	x	x	x	x
101	9,12,13-Trihydroxy-15-Octadecensäure												
102	9-HpODE (=9-Hydroperoxy-octadecadienoic acid)												
103	Abietinsäure		x	x				x				x	x
104	Abscisinsäure (=ABA)												
105	Acamprosat												
106	Acesulfam (=Acetosulfam)	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
107	Acetaminophen (=Paracetamol)												
108	Acetanilid							x	x		x	x	x
109	Acetylsulfamethoxazol								x				
110	Acridin	x	x					x	x	x	x	x	x
111	Acycloguanosin (=Aciclovir, Acyclovir)												
112	Adenin		x										x
113	Adenosin / Desoxyguanosin	x											
114	Adenosinmonophosphat												
115	Alliskiren	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
116	Amanatadin (=1-Adamantanamin)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
117	Amidopyrin (=4-Dimethylaminoantipyrin, Aminopyrin)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
118	Aminobenzoessäure												
119	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
120	Amisulprid	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
121	Amphetamin	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x
122	Antipyrin (=Phenazon)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
123	Asparaginsäure												
124	Atenolol	x	x	x	x								
125	Atenololsäure (=Metoprololsäure)	x	x	x		x	x						
126	Atorvastatin	x								x	x	x	x
127	Azobenzol / Harman	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
128	Benzisothiazollinon			x							x	x	
129	Benzoessäure												
130	Benzotriscarbonsäure												
131	Benzothiazol	x	x	x	x		x						
132	Benzo-triazol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
133	Benzoylcegonin	x	x	x				x	x				x
134	Benzyl dimethyl dodecyl ammonium (= BAC-C12)												
135	Benzyl dimethyl hexadecyl ammonium (= BAC-C16)												
136	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium (= BAC-C14)												
137	Berberin	x			x	x	x	x	x		x	x	
138	Bernsteinsäuredimethylester												
139	Betaïn / Valin								x				
140	Betazol					x							
141	Bezafibrat					x	x	x	x	x	x	x	x
142	Bis(2-butoxyethyl) ether												
143	Bisoprolol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
144	Bisphenol S (=4,4'-Sulfonyldiphenol)												
145	Bupropion				x	x		x	x		x	x	x
146	Candesartan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
147	Capecitabin												
148	Caprolactam												
149	Carbamazepin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
150	Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
151	Carbendazim	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
152	Carboxybuprofen												
153	Carnitin												
154	Cathinon		x									x	

Tabelle 62. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 155 bis 232.

#	Datum	Kläranlage A - Ablauf											
		KA A - 1. ABLAUF	KA A - 2. ABLAUF	KA A - 3. ABLAUF	KA A - 4. ABLAUF	KA A - 5. ABLAUF	KA A - 6. ABLAUF	KA A - 7. ABLAUF	KA A - 8. ABLAUF	KA A - 9. ABLAUF	KA A - 10. ABLAUF	KA A - 11. ABLAUF	KA A - 12. ABLAUF
		13.07.21	28.07.21	10.08.21	07.09.21	15.10.21	29.10.21	12.11.21	26.11.21	18.12.21	07.01.22	22.01.22	04.02.22
Substanz													
155	Cetirizin	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x
156	Cetrimonium							x	x	x			
157	Chinidin / Chinin	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
158	Chlormequat		x										
159	Chlorotoluron	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
160	Cholin												
161	Cholsäure												
162	Cholyglycin												
163	Cimetidin	x						x	x		x	x	x
164	Citalopram		x					x	x	x	x	x	x
165	Citral / Camphor / Pulegon	x			x	x					x		
166	Citronensäuretriethylester (=Triethylcitrat)		x										
167	Clarithromycin		x			x	x	x	x	x	x	x	x
168	Climbazol		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
169	Clindamycin	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
170	Clopidogrel carbonsäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
171	Clothianidin / Thiamethoxam Metabolit CGA322704 (= N-[2-chloro-1,2,4-thiazol-5-ylmethyl]-N'-methyl-N''-nitroguanidin)										x		
172	Clozapin		x				x	x	x		x	x	
173	Codein / Dihydrocodein	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
174	Coniin							x	x	x		x	x
175	Corticosteron								x	x			
176	Cotinin / Serotonin	x	x	x	x	x							
177	Coumarin												
178	Cyclaminsäure	x	x	x				x	x				x
179	Cyclo(leucylprolyl)												
180	Cyclo(phenylalanyl-prolyl)												
181	Cyclohexylphenylketon					x		x	x	x	x	x	x
182	Cyclopentamin / Isomethepten								x	x	x	x	x
183	Cytidin / Cytarabin												
184	Cytosin												
185	Daidzein												
186	Dehydroepiandrosteron (=DHEA)		x			x	x	x		x	x	x	x
187	Desmethylcitalopram	x	x			x		x	x	x	x	x	x
188	Desoxycholsäure / Ursodesoxycholsäure / Chenodesoxycholsäure												
189	Dexpanthenol	x	x		x	x	x						
190	Dextrophan					x			x				
191	Dibenzylamin			x									
192	Dibutylphosphat	x	x		x		x	x	x	x	x	x	x
193	Dibutylsuccinat												
194	Diclofenac	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
195	Dicyclohexylharzstoff	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x
196	Didecyl dimethylammoniumchlorid; DDAC-C10					x							
197	Diethylphosphat					x	x	x	x	x	x	x	x
198	Diethylsuccinat												
199	Difluorobenzoensäure		x										
200	Dihydromorphin / Dihydroisomorphin			x									x
201	Dimethylsebacat (=DMS)		x										
202	Dimethyldihexadecylammoniumchlorid; DDAC-C16												
203	Dimethyldioctadecylammoniumchlorid; DDAC-C18												
204	Dimethyl-Harnsäure								x		x	x	x
205	Diphenhydramin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
206	Diphenylguanidin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
207	Diphenylphosphinsäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
208	Diuron (=DCMU)		x					x	x	x	x		x
209	Dodecylsulfat (=Laurylsulfat)								x				
210	Dodecyltrimethylammonium												
211	Ecgonin-Methyl-Ester (EME)												
212	EDDP (=2-Ethyliden-2,5-Dimethyl-3,3-Diphenylpyrrolidin)				x		x	x	x	x	x	x	x
213	Eicosapentaensäure		x					x	x		x	x	x
214	Elaeostearinsäure / Linolensäure / Pinolensäure							x					
215	Ensulizol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
216	Ephedrin / Pseudoephedrin		x			x	x	x	x	x	x	x	x
217	Eprosartan	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
218	Ethylsulfat												
219	Ethylidiphenylphosphinoxid				x			x	x	x	x	x	x
220	Ethylecgonin												
221	Ethyl-Palmitolensäure					x				x			
222	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoäureethylester)	x				x	x		x	x	x		
223	Eucalyptol							x	x			x	x
224	Fenofibrinsäure							x	x	x	x	x	x
225	Ferulasäure / Isoferulinsäure		x							x	x	x	x
226	Fexofenadin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
227	Flecainid	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
228	Fluconazol	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
229	Flufenaminsäure			x	x			x	x	x	x	x	x
230	Fluometuron					x	x	x	x	x	x	x	x
231	Fumarsäure / Maleinsäure										x		
232	Furosemid	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



Tabelle 63. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 233 bis 309.

#	Datum	Ablauf											
		KA A - 1. ABLAUF	KA A - 2. ABLAUF	KA A - 3. ABLAUF	KA A - 4. ABLAUF	KA A - 5. ABLAUF	KA A - 6. ABLAUF	KA A - 7. ABLAUF	KA A - 8. ABLAUF	KA A - 9. ABLAUF	KA A - 10. ABLAUF	KA A - 11. ABLAUF	KA A - 12. ABLAUF
		13.07.21	28.07.21	10.08.21	07.09.21	15.10.21	29.10.21	12.11.21	26.11.21	18.12.21	07.01.22	22.01.22	04.02.22
	<b>Substanz</b>												
233	Gabapentin	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
234	Genistein												
235	Gliclazid					x		x	x	x	x	x	x
236	Glycochenodesoxycholsäure / Glycodeoxycholsäure / Ursodeoxycholyglycin												
237	Guanin												
238	Guanosin												
239	Guanosinmonophosphat												
240	Guanylharnstoff						x	x	x	x	x	x	x
241	Hexadecandicarbonsäure												
242	Hexamethoxymethylmelamin					x		x	x	x	x	x	x
243	Hexamethylen-diisocyanat					x	x	x	x	x	x	x	x
244	Hordein											x	x
245	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
246	Hydroxybupropion	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
247	Hydroxybenzotriazol	x	x	x				x	x	x	x	x	x
248	Hydroxymethylfurfural (=HMF)							x	x				
249	Hypoxanthin												
250	Icaridin (=Bayrepele)	x											
251	Iminostilbene					x		x	x	x	x	x	x
252	Indol												
253	Indol-3-essigsäure							x	x	x	x	x	x
254	Inosin												
255	Iohexol												x
256	Irbesartan	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
257	Isoleucin												
258	Isophoron							x	x	x	x	x	x
259	Ketamin / Norketamin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
260	Ketoprofen					x							
261	Koffein	x											x
262	Kokaïn							x			x	x	
263	Kynureni nsäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxyzimtsäure							x	x		x		
264	Lacosamid	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x
265	Lamotrigin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
266	Laurilactam		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
267	Levamisol	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
268	Levetiracetam												
269	Lidocaine	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
270	Linolsäure					x							
271	Lisinopril												
272	Losartan		x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
273	Maleinsäuredibutylester							x	x	x			
274	Maleinsäurediethylester									x			
275	Maleinsäurehydrazid										x		
276	Mannit												
277	Mecoprop	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
278	Medrohalol							x	x	x	x	x	
279	Mefenaminsäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
280	Melamin												
281	Memantin					x	x	x	x	x	x	x	
282	Metaxyl	x		x									x
283	Metaxyl Metabolite CGA 62826 (= N-(2-6-Dimethylphenyl)-N-(2-methoxyacetyl)-DL-alanine)			x				x	x				
284	Metamitron	x			x			x	x	x	x	x	x
285	Metanephrine												
286	Metformin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
287	Methadon					x	x	x	x	x	x	x	x
288	Methamphetamin / Phentermin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
289	Methionin												
290	Methoxybenzaldehyd		x			x					x	x	x
291	Methyl eleostearat												
292	Methyladenin								x	x	x	x	x
293	Methyl-deoxyadenosin												
294	Methyldi phenylphosphinoxid			x		x	x	x	x	x	x	x	x
295	Methylmalonsäure												
296	Metoclopramid (=MCP)			x	x			x	x	x	x	x	
297	Metolachlor	x									x		
298	Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)			x						x		x	x
299	Metoprolol	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
300	Milnacipran	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
301	Minoxidil	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
302	Mirtazapin		x										x
303	Morphin / Hydromorphon / Piperin	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x
304	Mucosäure												
305	Mycophenolsäure (=MPA)							x		x	x	x	x
306	Myristyl sulfat												
307	N-(2,4-Dimethylphenyl)formamide								x		x	x	
308	N-(2-Acetylthioethyl)-2-[3-[[5-butyl-1,2-oxazol-3-yl)methyl]-4-piperidinyl]acetamid			x									
309	N-(2-Hydroxyethyl)octadecanamid												

Tabelle 64. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 310 bis 386.

#	Datum	Ablauf												
		KA A - 1. ABLAUF	KA A - 2. ABLAUF	KA A - 3. ABLAUF	KA A - 4. ABLAUF	KA A - 5. ABLAUF	KA A - 6. ABLAUF	KA A - 7. ABLAUF	KA A - 8. ABLAUF	KA A - 9. ABLAUF	KA A - 10. ABLAUF	KA A - 11. ABLAUF	KA A - 12. ABLAUF	
		13.07.21	28.07.21	10.08.21	07.09.21	15.10.21	29.10.21	12.11.21	26.11.21	18.12.21	07.01.22	22.01.22	04.02.22	
	Substanz													
310	N,N'-Diphenyl urea					X						X	X	X
311	N,O-Didesmethylvenlafaxin	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
312	N-1-Ethoxycarbonyl-3-phenyl propylalanin	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
313	NB-Acetylsermidin													
314	N-Acetylhistamin													
315	N-Acetyl-tryptophan										X			
316	N-Acetyl tyramin													
317	Naphthalenediamin / Dimethylquinoxalin					X	X	X	X	X	X	X	X	X
318	Naphthalin-1-sulfonsäure/ Naphthalin-2-sulfonsäure	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
319	Naphthalin-disulfonsäure	X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
320	Naproxen	X	X	X										
321	N-Benzylformamid										X			
322	N-Desmethylvenlafaxin	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
323	Niacin (=Nikotinsäure)													
324	Nicosulfuron	X												
325	Nikotin			X	X									
326	Nikotinamid													
327	Nirvanol		X					X	X	X	X	X	X	X
328	N-Lauroylsarcosin													X
329	N-Methylacetanilid							X	X			X	X	X
330	N-N-Diethyl-3-methyl benzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
331	N-Octyl-bicyclohepten-dicarboximid (=MGK 264)													
332	Norephedrin													
333	Norharman	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X
334	Normorphin								X					
335	Nornikotin													
336	Octadecanamine							X	X	X				
337	Octylisothiazolinon (OIT)					X								
338	O-Desmethyl naproxen										X	X	X	
339	O-Desmethyl venlafaxin / Tramadol	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
340	Oleylethanolamid													
341	Ölsäureester													
342	Oxazepam	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
343	Oxindol			X				X	X	X	X	X	X	X
344	Palmitoleinsäure													
345	Palmitylethanolamid													
346	PEG n10													
347	PEG n11													
348	PEG n12													
349	PEG n13													
350	PEG n14													
351	PEG n15													
352	PEG n16													
353	PEG n5													
354	PEG n6							X	X	X	X	X		
355	PEG n7													
356	PEG n8													
357	Pemolin	X				X	X	X	X	X	X	X	X	X
358	Perfluorohexansulfonsäure (= PF 6 S- PFHS)	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
359	Perfluorooctansulfonsäure (= PF 8 S- PFOS)							X	X	X	X	X	X	X
360	Pheniramin				X	X	X	X	X		X	X	X	X
361	Phenolsulfonsäure		X											X
362	Phenylalanin	X								X				X
363	Phenylephrin													
364	Phenylethylmalonamid	X	X	X	X			X		X	X	X	X	X
365	Phthalimid													X
366	Phthalsäure / Isophthalsäure / Terephthalsäure							X	X	X	X	X	X	X
367	Pirrimycin	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
368	PPG n11													
369	PPG n4													
370	PPG n5			X			X							
371	PPG n6			X	X			X	X	X	X	X	X	X
372	PPG n7	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
373	PPG n8		X	X	X	X			X	X	X	X	X	X
374	Pregabalin										X	X	X	X
375	Primidon	X		X	X	X	X	X						X
376	Prohexadion													
377	Prolin													
378	Propafenon	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
379	Propamocarb													X
380	Propranolol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
381	Propylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurepropylester) / Isopropylparaben (= 4-Hydroxybenzoesäureisopropylester)											X		
382	Propyphenazon	X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
383	Pyrantel							X						X
384	Pyridafol		X					X	X			X	X	X
385	Pyridostigmin	X	X	X	X	X	X							
386	Pyridoxal	X						X	X	X	X	X	X	X

Tabelle 65. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage A: Zeile 387 bis 466.

#	Datum	Ablauf											
		KA A - 1. ABLAUF	KA A - 2. ABLAUF	KA A - 3. ABLAUF	KA A - 4. ABLAUF	KA A - 5. ABLAUF	KA A - 6. ABLAUF	KA A - 7. ABLAUF	KA A - 8. ABLAUF	KA A - 9. ABLAUF	KA A - 10. ABLAUF	KA A - 11. ABLAUF	KA A - 12. ABLAUF
		13.07.21	28.07.21	10.08.21	07.09.21	15.10.21	29.10.21	12.11.21	26.11.21	18.12.21	07.01.22	22.01.22	04.02.22
	Substanz												
387	Pyridoxaloxime								x	x		x	x
388	Pyridoxin												
389	Quinazolin-2,4-diol												
390	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)								x	x	x	x	x
391	Ritalinsäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
392	Rosuvastatin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
393	Saccharin			x					x	x	x	x	x
394	Salicylsäure						x	x	x		x		
395	Scopletin												
396	Sebacinsäure												
397	Stagipiptin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
398	Solanidin												
399	Sorbinsäure												
400	Sorbit / Iditol / Mannit										x		
401	Sotalol	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x
402	Spermidin												
403	Spiculisporinsäure												
404	Sterkobilin								x	x	x	x	x
405	Sulcatol												
406	Sulfamethoxazol	x								x			
407	Sulfapyridine								x	x			x
408	Tapentadol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
409	Tebuconazol	x	x	x					x	x	x	x	x
410	Telmisartan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
411	Terbutryn	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
412	Terbutryn-desethyl												
413	Terbutylazin	x	x	x					x	x	x		
414	Terbutylazin-2-hydroxy	x	x	x	x								x
415	Terbutylazin-desethyl	x	x							x			
416	Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	x	x	x									x
417	Testosteronpropionat												
418	Testosteronsulfat												
419	Tetrabutylammonium	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x
420	Tetra decylamin												
421	Tetraethylglycoldimethylether (=Tetra glyme)	x	x	x	x	x	x						x
422	Tetrahydrocortison												
423	Tetraakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
424	Tetramethylcyclopentadien												
425	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin								x				
426	Thiabendazol		x			x			x	x	x	x	x
427	Thiamethoxam			x	x								
428	Thiamethoxam Metabolit NOA 404617 (= 1-[2-chlorothiazol-5-ylmethyl]-3-nitrourea)												
429	Thiamethoxam Metabolit NOA 407475 (= 3-[2-Chlorothiazol-5-ylmethyl]-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylideneamine)	x	x	x									
430	Thymidinmonophosphat												
431	Thymin										x		
432	Tiapid	x	x	x	x				x	x		x	x
433	Tolyltriazol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
434	trans-3-Hydroxycotin			x					x	x	x	x	x
435	Trazodon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
436	Tri(butoxyethyl)phosphat (= TBoEP)			x	x	x			x	x	x	x	x
437	Tributyl Phosphat (= TBP)	x	x	x					x	x	x	x	x
438	Tributylamin			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
439	Tributylcitrat												
440	Tributylphosphinoxid (=TBPO)	x	x	x	x	x	x						
441	Triethanolamin									x	x	x	x
442	Triethyl Phosphat (= TEP)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
443	Triethylenglycol dimethylether	x		x	x				x	x	x	x	x
444	Triisopropanolamin	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x
445	Trimellitsäureanhydrid	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
446	Trimethoprim	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
447	Trimethyl tetradecyl ammonium (= ATMAC-C14)												
448	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
449	Tris(2-ethylhexyl) phosphat (= TEHP)												
450	Trospium	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
451	Tryptamin								x	x	x	x	x
452	Tryptophan									x	x	x	x
453	Tyrosin								x	x	x	x	x
454	Uracil												
455	Urapidil												
456	Valdetamid								x		x		
457	Valsartan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
458	Valsartansäure	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
459	Venlafaxin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
460	Vidaglipin	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x
461	Xanthin												
462	Xanthurensäure (=Xanthurenat)			x					x	x	x	x	x
463	Xylolsulfonat	x	x	x	x	x	x						
464	Zeanin				x	x			x	x	x		
465	Zimtaldehyd / Histamin									x	x	x	x
466	Zimtsäuremethylester								x	x	x	x	x

Tabelle 66. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 1 bis 74.

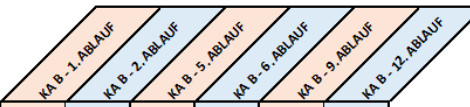
#	Datum						
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	Substanz						
1	(2-Ethylhexyl)hydrogenphthalat / Dibutylphthalat						
2	(2-Naphthyloxy)-essigsäure (=β-Naphthoxyessigsäure)				x		
3	1-(2-Chlorphenyl)piperazin (o-CPP) / 1-(3-Chlorphenyl)piperazin (m-CPP)	x		x	x		x
4	1-(4-Methylphenyl)pyrrolidin-2,5-dion						
5	1,2,3,4-Tetrahydro-3-isoquinolin carbonsäure					x	x
6	1,3,7-Trimethylursäure						x
7	1,4-Androstadien-3,17-dion					x	x
8	1,5-Isoquinolinediol	x	x	x		x	x
9	10-(4-Sulfofenyl) Decansäure						
10	10-11-Dihydro-10-11-dihydroxy-Carbamazepin	x	x	x	x	x	x
11	10-Hydroxy-2-decenoic acid (=10-HDA)						
12	10-Hydroxycarbazepin	x	x	x	x	x	x
13	11-nor-9 carboxy-THC						
14	12,13-DiHOME (=12,13-Dihydroxyoctadec-9-enoic acid) / 9,10-DiHOME(12) (=9,10-Dihydroxy-12-octadecenoic acid)						x
15	12-Aminododecansäure						
16	12-Octadecensäure methyl ester						
17	12-oxo-Phytodienonsäure						
18	13-HOTrE (=13-OH-octadecatrienoic acid)						
19	17 alpha-Estradiol / 17 beta-Estradiol / Galaxolidon	x		x			
20	1H-Benzotriazol-5-carbonsäure						
21	1-Heptansulfonsäure						
22	1-Hexansulfonsäure				x	x	x
23	1-Methylxanthin / 3-Methylxanthin / 7-Methylxanthin					x	x
24	1-Monolinolein						
25	1-Naphthol					x	
26	1-Phenyl-1H-pyrazol						
27	2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-5-methylamino-2-isopropylvaleronitril (=D617)	x		x	x	x	x
28	2-(Methylsulfanyl)-1,3-benzothiazol				x	x	x
29	2,3,4,9-Tetrahydro-1H-β-carbolin-3-carbonsäure					x	x
30	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	x	x	x		x	x
31	2,3-Dihydro-1-benzofuran-2-carbonsäure						
32	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (= 2,4-D)		x		x	x	
33	2,4-Dimethoxyanilin						
34	2,4-Dimethylbenzaldehyd						
35	2,4-Dinitrophenol						
36	2,4-Quinolinediol						
37	2,6-Dichlorobenzamid			x			
38	2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin	x	x			x	x
39	2,6-Dimethyl-pyrone / Salicylalkohol			x	x	x	x
40	2-[(Dimethylamino)methylidene]indan-1-one						
41	2-Amino-3-phenylpropan-1-ol						
42	2-Aminobenzimidazol	x	x	x		x	
43	2-Aminobenzothiazol			x			
44	2-Anisidin					x	x
45	2'-Deoxyadenosin						
46	2-Furoylglycin						
47	2-Furyl[5-hydroxy-1-benzofuran-3-yl]methanon						x
48	2-Hydroxy-4,5,8a-trimethyl-1'-oxo-4-vinyl-octa-hydro-1'H-spiro[cyclopentan-1,2'-naphthalin]-5'-carbonsäure			x	x		
49	2-Hydroxybenzothiazol (=2-OHBT)						
50	2-Hydroxyhippursäure						x
51	2-Mercaptobenzothiazol			x	x		
52	2-Methoxy-5-methylanilin / Phenylethanolamin					x	x
53	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (= MCPA)	x		x	x		
54	2-Methyl-5-benzothiazol				x		
55	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline				x	x	x
56	2-Phenyllessigsäurehydratid					x	x
57	3-(2-Hydroxyethyl)indol (=Tryptophol)						
58	3,4-Dimethoxyzimtsäure / Methoxymelalein			x	x		
59	3,4-Methylenedioxy-N-methylamphetamin (MDMA)	x	x	x	x		
60	3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol	x				x	x
61	3-[(5-Phenyl-1,3-oxazol-2-yl)amino]benzonitril						
62	3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure						x
63	3-Aminobenzamid / Phenyluracil	x	x			x	x
64	3-Hydroxyfluoren / Benzophenon	x					x
65	3-Hydroxymyristinsäure						
66	3-Methyl-2-quinoxalinol	x				x	x
67	3-Methylsalicylsäure / Anissäure / Methylparaben (=4-Hydroxybenzoesäuremethylester) / Vanillin						
68	4,4'-Bipyridin (=4,4'-Bipyridyl)	x		x	x	x	x
69	4,4'-Dihydroxybenzophenon						
70	4'-Hydroxy Diclofenac	x	x		x	x	x
71	4-Acetamidoantipyrin (=4-Acetylaminoantipyrin)	x	x	x	x	x	x
72	4-Aminoacetanilid		x				
73	4-Aminoantipyrin (=Ampyron)	x	x	x	x	x	x
74	4-Chlorphenoxyessigsäure (4-CPA)						

Tabelle 67. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 75 bis 149.

#	Datum						
		KAB - 1. ABLAUF	KAB - 2. ABLAUF	KAB - 5. ABLAUF	KAB - 6. ABLAUF	KAB - 9. ABLAUF	KAB - 12. ABLAUF
#	Datum	13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	Substanz						
75	4-Cyanindol					x	x
76	4-Ethoxy ethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	x	x	x		x	x
77	4-Ethoxybenzaldehyd						
78	4-Ethylbenzaldehyd						
79	4-Formylaminoantipyrin	x	x	x	x	x	x
80	4-Hydroxybenzaldehyd					x	x
81	4-Indolecarbaldehyd / Hydroxyquinolin	x	x	x	x	x	x
82	4-Methoxybenzaldehyd						
83	4-Methyl-5-thiazol ethanol				x		x
84	4-Methylaminoantipyrin					x	x
85	4-Nitrobenzoesäure						
86	4-Nitrocatechol						
87	4-Nitrophenol						
88	4-Nonylphenol-monoethoxylat (= NP1EO)						
89	4-Phenyl-3-buten-2-on						x
90	4-Phenylbutyric acid						
91	4-Phenylimidazol	x		x	x	x	x
92	4-Propyl-Benzoesäure		x	x		x	
93	4-Pyridoxinsäure						x
94	4-Sulfocatechol						
95	4-tert-Octylphenol monoethoxylat (= OP1EO)	x		x	x		
96	4-Toluensulfonamid (=p-Toluolsulfonsäureamid) / 2-Toluensulfonamid (=o-Toluolsulfonsäureamid)		x			x	
97	5,6-Dimethylbenzimidazol	x		x		x	x
98	5-[2-(3-Furyl)ethyl]-1,4a-dimethyl-6-methylenedecahydro-1-naphthoesäure						
99	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazol					x	x
100	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzolsulfonsäure (=Sulisobenzon)	x	x	x	x	x	x
101	5a-Androstan-3,6,17-trion						
102	5a-Dihydrotestosteron						
103	6,2-Fluortolomer sulfonsäure			x		x	x
104	6-Methylthioguanin (=2-Amino-6-methylmercaptapurin)	x	x	x	x	x	x
105	7-Hydroxycoumarin (=Umbelliferon)					x	
106	7-Methylguanin						x
107	7a-Hydroxytestosteron						
108	8-(4-Sulfophenyl) Octansäure	x	x	x	x		
109	8-Chlorotheophyllin					x	x
110	9,12,13-Trihydroxy-15-Octadecensäure						
111	9-HpODE (=9-Hydroperoxy-octadecadienoic acid)						x
112	Abacavir						
113	Abietinsäure						
114	Abscisinsäure (=ABA)						
115	Acesulfam (=Acesulfam)	x	x	x		x	
116	Acetaminophen (=Paracetamol)			x			x
117	Acetanilid						
118	Acetazolamid						
119	Acetophenon						x
120	Acetosyringon						
121	Acetyl-L-Carnitin						
122	Acetylsulfamethoxazol					x	x
123	Acridin	x	x	x		x	x
124	Acycloguanosin (=Aciclovir, Acyclovir)					x	x
125	Adenin	x	x		x		
126	Adenosin / Desoxyguanosin			x	x		
127	Adenosinmonophosphat						
128	Adenylthiomethylpentose						
129	Adipinsäure dibutylester						
130	Adipinsäure diisobutylester			x			
131	Alliskiren	x	x	x	x	x	x
132	Amantadin (=1-Adamantanamin)	x	x	x	x	x	x
133	Aminophenol / 3-Hydroxy-2-methylpyridin					x	x
134	Amisulprid	x	x	x	x	x	x
135	Amoxicillin	x		x	x	x	x
136	Amphetamin	x	x	x	x	x	x
137	Ampicillin	x				x	x
138	Androstenedion						
139	Androsteron						
140	Anthranihsäure						
141	Antipyrin (= Phenazon)	x	x	x	x	x	x
142	Arachidonsäure						
143	Aspirin (=Acetylsalicylsäure)						
144	Atenolol	x	x	x	x	x	x
145	Atenololsäure (=Metoprololsäure)	x	x	x	x	x	x
146	Atorvastatin	x	x	x	x	x	x
147	Atrazin	x				x	x
148	Atrazin-2-hydroxy	x				x	x
149	Azithromycin			x			

Tabelle 68. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 150 bis 224.

#	Datum	<div style="display: flex; justify-content: space-around; text-align: center;"> <div style="background-color: #fce4d6; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 1. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e1bee7; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 2. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 5. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 6. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 9. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 12. ABLAUF</div> </div>					
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	<b>Substanz</b>						
150	Azobenzol / Harman	x	x	x	x	x	x
151	Azoxystrobin	x	x				
152	Benzamid						
153	Benzisothiazolinon	x	x		x	x	x
154	Benzocain						
155	Benzoessäureethylester						
156	Benzoguanamin				x		
157	Benzothiazol	x		x	x	x	
158	Benzotriazol	x	x	x	x	x	x
159	Benzoylcegonin	x	x	x	x	x	x
160	Benzylidimethyl decyl ammonium (= BAC-C10)						
161	Benzylidimethyl dodecyl ammonium (= BAC-C12)						
162	Benzylidimethyl hexadecyl ammonium (= BAC-C16)						
163	Benzylidimethyl octadecyl ammonium (= BAC-C18)						
164	Benzylidimethyl tetradecyl ammonium (= BAC-C14)						x
165	Berberin	x	x	x	x	x	x
166	Bezafibrat	x	x	x	x	x	x
167	Bis(2-ethylhexyl)amin						
168	Bisoprolol	x	x	x	x	x	x
169	Bisphenol S (=4,4'-Sulfonyldiphenol)						x
170	Bufotenin / Psilocin						
171	Bupropion	x	x	x	x	x	x
172	Butylscopolamin	x		x	x	x	x
173	Butylscopolaminiumbromid				x		
174	Candesartan	x	x	x	x	x	x
175	Caprolactam			x			
176	Carbamazepin	x	x	x	x	x	x
177	Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin	x	x	x	x	x	x
178	Carbendazim	x	x	x	x	x	x
179	Carboxybuprofen						x
180	Carnitin						
181	Caryophyllenoxid			x		x	x
182	Cathinon						
183	Cetirizin	x	x		x	x	x
184	Cetrimonium		x				
185	Chinin / Chinin	x	x	x	x	x	x
186	Chinolin-carbonsäure						
187	Chlormequat						
188	Chlorotoluron		x		x	x	x
189	Cholecalciferol						
190	Cholsäure						x
191	Cholyglycin						
192	Cimetidin	x	x	x	x	x	x
193	Cinnamoylglycin						
194	Citalopram	x		x			x
195	Citral / Camphor / Pulegon				x		x
196	Citronensäuretriethylester (=Triethylcitrat)	x	x			x	x
197	Clarithromycin	x	x	x	x	x	x
198	Climbazol	x	x	x	x	x	x
199	Clindamycin	x	x	x	x	x	x
200	Clopidogrel carbonsäure	x	x	x	x	x	x
201	Codein / Dihydrocodein	x	x	x		x	x
202	Corticosteron						
203	Cotinin / Serotonin	x	x	x	x	x	x
204	Coumarin						
205	Cyclaminsäure	x	x	x			x
206	Cyclo(leucyl)prolyl)					x	x
207	Cyclo(phenylalanyl-prolyl)						
208	Cyclohexyl phenyl keton	x				x	x
209	Cyclopentamin						
210	Cyclopentamin / Isomethepten						
211	Cyromazin	x	x				
212	Cytarabin						
213	Cytidin / Cytarabin						
214	Cytosin						
215	Daidzein						x
216	DDAO (Dodecylidimethylaminoxid)						
217	Dehydroepiandrosteron (=DHEA)						
218	Desmethylcitalopram	x	x	x	x	x	x
219	Desoxycholsäure / Ursodesoxycholsäure / Chenodesoxycholsäure						
220	Dexpanthenol	x	x	x	x		
221	Dextrorphan			x	x		
222	Diazabicycloundecen	x		x	x		
223	Dibenzoylmethan (=DBM)	x					
224	Dibenzylamin						



Tabelle 70. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 299 bis 373.

#	Datum	KA B - 1. ABLAUF	KA B - 2. ABLAUF	KA B - 5. ABLAUF	KA B - 6. ABLAUF	KA B - 9. ABLAUF	KA B - 12. ABLAUF
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	<b>Substanz</b>						
299	Ketamin / Norquetamin	x	x	x	x	x	x
300	Ketoprofen	x	x	x	x		
301	Koffein	x		x		x	x
302	Kokain						x
303	Kynurenin						
304	Kynureninsäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxizimtsäure					x	x
305	Lacosamid	x		x	x	x	x
306	Lamivudin			x			
307	Lamotrigin	x	x	x	x	x	x
308	Laurinlactam	x		x		x	x
309	Leucylprolin						
310	Levamisol	x		x	x	x	x
311	Levetiracetam						
312	Lidocaine	x	x	x	x	x	x
313	Lincomycin						
314	Linezolid	x				x	x
315	Linolsäure						
316	Lisinopril						
317	Lithocholsäure (=LCA)						
318	Losartan	x	x	x	x	x	x
319	Lupeol						
320	Maltol						
321	Mandelsäure						
322	Mecoprop	x	x	x	x	x	x
323	Mefenaminsäure	x	x	x	x	x	x
324	Melamin		x			x	x
325	Memantin	x	x	x	x	x	x
326	Mephedron (=4-MMC)						
327	Mesalazin (=5-Aminosalicylsäure)						
328	Metamitron	x					
329	Metamitron-desamino	x					
330	Metanephrene	x		x	x	x	
331	Metformin	x	x	x	x	x	x
332	Methadon						
333	Methamphetamine / Phentermin	x	x	x	x	x	x
334	Methionin						
335	Methoxybenzaldehyd						
336	Methoxyzimtsäure						
337	Methyl eleostearat						
338	Methyl indol-3-acetat						x
339	Methyladenin			x	x	x	x
340	Methylbenzylpiperazin (= MBZP)						
341	Methyl-deoxyadenosin						
342	Methyldiphenylphosphinoxid	x	x	x	x	x	x
343	Methylguanin						
344	Methylisothiazolinon (= MIT)						
345	Metoclopramid (=MCP)	x		x	x	x	x
346	Metolachlor		x			x	x
347	Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)		x			x	x
348	Metoprolol	x	x	x	x	x	x
349	Metronidazol	x				x	x
350	Milnacipran	x	x	x	x	x	x
351	Minoxidil	x	x	x	x	x	x
352	Mirtazapin	x	x	x	x		
353	Monolinuron						
354	Monolein						
355	Morphin / Hydromorphon / Piperin	x	x	x	x	x	x
356	Mycophenolsäure (=MPA)	x	x	x	x	x	x
357	Myristyl sulfat						
358	N-(2,4-Dimethylphenyl)formamide					x	x
359	N-(2-Hydroxyethyl)octadecanamid						
360	N,N-Dimethyldecylamin N-oxid						
361	N,N'-Diphenylurea	x				x	x
362	N,O-Didesmethylenlafaxin	x	x	x	x	x	x
363	N-1-Ethoxycarbonyl-3-phenylpropylalanin		x	x	x	x	x
364	N6-Methyladenosin						
365	N8-Acetylspermidin						
366	N-Acetylhistamin						
367	N-Acetyl-tryptophan					x	x
368	N-Acetyltyramin					x	
369	Naphthalenediamin / Dimethylquinoxalin						
370	Naphthalin-1-sulfonsäure / Naphthalin-2-sulfonsäure	x	x	x		x	x
371	Naphthalin-disulfonsäure	x			x	x	x
372	Naproxen	x	x	x	x		
373	Naringenin						



Tabelle 71. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 374 bis 447.

#	Datum	<div style="display: flex; justify-content: space-around; text-align: center;"> <div style="background-color: #fce4d6; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 1. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e1bee7; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 2. ABLAUF</div> <div style="background-color: #ffe0b2; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 5. ABLAUF</div> <div style="background-color: #ffccbc; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 6. ABLAUF</div> <div style="background-color: #ffb74d; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 9. ABLAUF</div> <div style="background-color: #ffab91; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 12. ABLAUF</div> </div>					
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	<b>Substanz</b>						
374	N-Benzylformamid						x
375	N-Desmethylpheniramin			x	x	x	x
376	N-Desmethylvenlafaxin	x	x	x	x	x	x
377	Niacin (=Nikotinsäure)						
378	Nicosulfuron						
379	Nicotinylalkohol						
380	Nikotin	x					x
381	Nikotinamid	x				x	
382	N-Lauroylsarcosin						x
383	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	x	x	x	x	x	x
384	Norfentanyl			x			
385	Norharman	x	x	x	x	x	x
386	Normorphin					x	x
387	Nornikotin	x		x	x		x
388	N-tert-Butyl- $\alpha$ -phenylnitron			x			
389	N-Tosylpyrrolidon						
390	O,O-Diethyl hydrogen thiophosphat			x			
391	Octadecanamine						
392	O-Desmethylnaproxen					x	x
393	O-Desmethyltramadol	x	x	x		x	x
394	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	x	x	x	x	x	x
395	O-Feruloylquinat						
396	Oleanolsäure						
397	Oxazepam	x	x	x	x	x	x
398	Oxindol	x		x	x	x	x
399	Oxybenzon	x					
400	Palmitinsäuremethylester						
401	Palmitoleinsäure					x	
402	Palmitoleinsäuremethylester						
403	PEG n10						x
404	PEG n11						
405	PEG n12						
406	PEG n13						
407	PEG n13						
408	PEG n14						
409	PEG n14						
410	PEG n15						
411	PEG n15						
412	PEG n16						
413	PEG n5						
414	PEG n6						
415	PEG n7						
416	PEG n8						
417	Pentoxifyllin	x	x	x	x	x	x
418	Perfluorohexansäure (= PF 6 C- PFHxA)						
419	Perfluorohexansulfonsäure (= PF 6 S- PFHxS)					x	x
420	Phenethylamin						
421	Pheniramin			x	x	x	x
422	Phenprocoumon	x			x		
423	Phenylacetylglutamin						
424	Phenylalanin	x	x	x		x	
425	Phenylephrin					x	
426	Phenylethylmalonamid	x		x	x	x	x
427	Phthaldialdehyd	x	x	x		x	x
428	Phthalimid	x				x	x
429	Phthalsäure / Isophthalsäure / Terephthalsäure						
430	Piperanine						
431	Pirlimycin	x	x	x	x	x	x
432	Poly THF n4						
433	Poly THF n6						
434	PPG n4		x	x		x	
435	PPG n5		x	x	x	x	x
436	PPG n6		x		x	x	x
437	PPG n7	x	x	x	x	x	
438	PPG n8	x	x	x	x	x	
439	PPG n9			x		x	x
440	Pregabalin	x				x	x
441	Primidon	x	x	x	x	x	x
442	Procain					x	x
443	Propafenon	x		x	x	x	x
444	Propamocarb						
445	Propiconazol		x		x	x	
446	Propranolol	x	x	x	x	x	x
447	Propyphenazon	x	x	x	x	x	x

Tabelle 72. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 448 bis 520.

#	Datum	<div style="display: flex; justify-content: space-around; text-align: center;"> <div style="background-color: #fce4d6; padding: 2px;">KA B - 1. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e1bee7; padding: 2px;">KA B - 2. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px;">KA B - 5. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px;">KA B - 6. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px;">KA B - 9. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px;">KA B - 12. ABLAUF</div> </div>					
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	Substanz						
448	Pyrantel	x		x	x	x	x
449	Pyridostigmin	x	x	x	x		
450	Pyridoxal	x		x	x	x	x
451	Pyridoxaloxime	x	x	x	x	x	x
452	Pyridoxin						
453	Pyrimethanil				x		
454	Quetiapin			x			
455	Quinazolin-2,4-diol						x
456	Ramipril			x			
457	Ranitidin	x					x
458	Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)					x	x
459	Ricinin						
460	Ritalinsäure	x		x	x		
461	Rivastigmin		x			x	x
462	Ropivacain			x			
463	Rosuvastatin	x	x	x	x	x	x
464	Saccharin	x	x	x	x	x	x
465	Salbutamol (=Albuterol)						
466	Salicylsäure						
467	Scopoletin						
468	Sedanolid						
469	Senkyunolide H						
470	Sinapin						
471	Sinapinsäure						x
472	Sitagliptin	x	x	x	x	x	x
473	Sorbinsäure						
474	Sotalol	x	x	x	x	x	x
475	Spermidin						
476	Stearamid						
477	Sterkobilin					x	x
478	Sulfamethoxazol	x	x	x	x	x	x
479	Sulfapyridine	x	x	x	x	x	x
480	Sulpirid	x		x	x	x	x
481	Tebuconazol	x	x	x	x	x	x
482	Telmisartan	x	x	x	x	x	x
483	Terbutryn	x	x	x		x	x
484	Terbutylazin	x	x				
485	Terbutylazin-2-hydroxy	x	x			x	x
486	Terbutylazin-desethyl	x	x			x	x
487	Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	x	x			x	x
488	Testosteron						
489	Testosteronpropionat						
490	Testosteronsulfat						
491	Tetrabutylammonium	x	x	x		x	x
492	Tetradecylamin					x	x
493	Tetraethylglycoldimethylether (=Tetraglyme)	x		x	x	x	x
494	Tetrahydrocortison					x	x
495	Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamin	x	x	x	x	x	x
496	Tetramethylcyclopentadien						
497	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin	x	x			x	x
498	Thiamin (=Vitamin B1)						x
499	Thymidinmonophosphat						
500	Thymin						x
501	Tiaprid	x	x	x	x	x	x
502	Tolyltriazol	x	x	x	x	x	x
503	Tramadol N-Oxid	x				x	x
504	trans-3-Hydroxycotinin		x	x		x	x
505	Trazodon	x	x	x	x		
506	Tri(butoxyethyl)phosphat (=TBoEP)	x	x				x
507	Tributyl Phosphat (=TBP)			x		x	x
508	Tributylcitrat	x	x				x
509	Tributylphosphinoxid (=TBPO)	x	x				
510	Triethanolamin					x	x
511	Triethyl Phosphat (=TEP)	x	x	x	x	x	x
512	Trisopropanolamin	x	x	x	x	x	x
513	Trimellitsäureanhydrid	x	x		x	x	x
514	Trimethoprim	x	x	x	x	x	x
515	Trinexapac-ethyl						
516	Triphenyl phosphat (=TPP)	x					
517	Triphenylphosphanoxid (=TPPO)	x	x	x	x	x	x
518	Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl) phosphat (= TDCPP- Tris(1-3-dichloro-2-propyl) phosphat)						
519	Tris(2-ethylhexyl) phosphat (=TEHP)						
520	Tropanole					x	x

Tabelle 73. Level 1+2 identifizierte Substanzen Non-Target Analysen im Ablauf der Kläranlage B: Zeile 521 bis 542.

#	Datum	<div style="display: flex; justify-content: space-around; text-align: center;"> <div style="background-color: #fce4d6; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 1. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e1bee7; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 2. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 5. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 6. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 9. ABLAUF</div> <div style="background-color: #e0e0e0; padding: 2px; transform: rotate(-45deg); font-size: 8px;">KA B - 12. ABLAUF</div> </div>					
		13.01.21	28.07.21	12.10.21	25.10.21	15.12.21	02.02.22
	<b>Substanz</b>						
521	Trospium	x	x	x	x	x	x
522	Tryptamin					x	x
523	Tryptophan						x
524	Tyramin						
525	Tyrosin					x	x
526	Uracil						
527	Valdetamid						x
528	Valsartan	x	x	x	x	x	x
529	Valsartansäure	x	x	x	x	x	x
530	Venlafaxin	x	x	x	x	x	x
531	Vigabatrin						
532	Wildagliptin	x		x	x	x	x
533	Xanthin					x	
534	Xanthohumol	x	x			x	
535	Xanthurensäure (=Xanthurenat)						x
536	Xylolsulfonat	x	x	x	x		
537	Zeatin	x	x	x	x	x	x
538	Zerumbon						
539	Zimtaldehyd / Histamin						
540	Zimtsäuremethylester					x	x
541	$\alpha$ -Pyrrolidinohexanophenon			x	x		
542	$\beta$ -Cortolon						

Tabelle 74. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage A als auch im Ablauf des Industrieparks A detektiert wurden: PNR 1 bis 12.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 3 KW 31/32	PNR 4 KW 35/36	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43
Amphetamine	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole	Metoclopramid (=MCP)	Nicotine	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)
Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Mefenaminsäure	Acetulfame	2,4-Dimethylbenzaldehyd		Chlorotoluron
Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)	Amphetamine	Chlorotoluron	Acetulfame		
2,4-Dimethylbenzaldehyd	Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)		Chlorotoluron		
Acetulfame	2,4-Dimethylbenzaldehyd				
2,5 / 2,6-Dimethylpyrazin	Acetulfame				
6-Methylquinoline	Adenine				
Pyridoval	Chlorotoluron				
Chlorotoluron					

PNR 7 KW 44/45	PNR 8 KW 46/47	PNR 9 KW 49/50	PNR 10 KW 52/01	PNR 11 KW 02/03	PNR 12 KW 04/05
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	4-Phenylimidazole	4-Phenylimidazole	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole	4-Phenylimidazole	4-Phenylimidazole
5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole	N-Methylacetanilide	Udocaine	N-Benzylformamide	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazole
N-Methylacetanilide	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Amphetamine	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	Azobenzol / Harman
4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	6,2-Fluorolomersulfonsäure	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	Amphetamine	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)
2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	Amisulpride	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)	Clindamycin	6,2-Fluorolomersulfonsäure	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin
Amisulpride	Codain / Dihydrocodain	2,4-Dimethylbenzaldehyd	Amphetamine	2,4-Dimethylbenzaldehyd	Clindamycin
Clozapine	Levamisole	(=Vitamin B2, Lactoflavin)	6,2-Fluorolomersulfonsäure	Chlorotoluron	Udocaine
Codain / Dihydrocodain	Amphetamine	Chlorotoluron	4-Hydroxyindole	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)	Mefenaminsäure
Levamisole	4-Hydroxyindole		Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)		Propafenone
Udocaine	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline		2,4-Dimethylbenzaldehyd		Dihydromorphin / Dihydroisomorphin
Amphetamine	Ethylparaben (=4-Hydroxybenzoesäureethyl ester)		2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin		Fenolone
2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline	3,4-Dimethoxyzimtsäure / Methoxymelalein		Chlorotoluron		Amphetamine
Eläostearinsäure / Unolensäure / Pinolensäure	Betain / Valin		Mentolchlor. ESA (= Methylchloroethansulfonacid)		6,2-Fluorolomersulfonsäure
Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)	Chlorotoluron		N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)		Perfluorohexansulfonsäure (= PF 6 S- PFHs)
Chlorotoluron	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)				4-Hydroxyindole
N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)					1-Naphthol
					2,4-Dimethylbenzaldehyd
					Acetulfame
					Adenine
					Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
					Dimethylurea
					Chlorotoluron
					N-N-Diethyl-3-methylbenzamid (= DEET, Diethyltoluamid)
					Propamocarb

Tabelle 75. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Ablauf des Industrieparks B detektiert wurden: PNR 1 bis 12.

PNR 1 KW 27/28	PNR 2 KW 29/30	PNR 5 KW 41	PNR 6 KW 43	PNR 9 KW 49/50	PNR 12 KW 04/05
4-Phenylimidazole	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	4-Phenylimidazole	4-Phenylimidazole	2'-phenylacetohydratide	2-Hydroxythiopyrinsäure
Gabapentin	Mefenaminsäure	2,6-Dimethyl-pyrone	Mefenamic acid	4-Phenylimidazole	2'-phenylacetohydratide
Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Amphetamine	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Minoxidil	5-6-Dimethyl-1H-benzotriazol	5-6-Dimethyl-1H-benzotriazol
Lidocaine	Acetulfame	Mefenamic acid	Benzoyllecgonin	Azobenzol / Harman	Azobenzol / Harman
Metoprolol	Adenine	Oxazepam	Amphetamine	Hydroxybenzotriazole	Kynurensäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxyzimtsäure
Nikotin	Harman	Pheniramine	Adenosine	Kynurensäure / $\alpha$ -Cyano-3-hydroxyzimtsäure	N-Benzylformamide
Amphetamine		Amphetamine	6-Methylquinoline	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)	4-Ethoxyethylbenzoat / Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)
Butylparaben (=4-Hydroxybenzoesäurebutylester)		Benzoyllecgonin	Harman	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin	3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure
Acetulfame		Ethylparaben	Adenine	Atenolol	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin / Betahistin
Harman		Acetulfame	Pyridoxal	Carbamazepine	Atenolol
Pyridoxal		5,6-Dimethylbenzimidazole		Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)	Citalopram
		Adenosine		Lamotrigline	Codelin / Dihydrocodin
		Harman		Mefenamic acid	Hydrochlorothiazid (=Hydrochlorthiazid)
		Methyladenine		Metoprolol	Mefenamic acid
		2,6-Dichlorobenzamide		O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Minoxidil
				Oxazepam	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol
				Propafenone	Procaine
				Sulfamethoxazole	Propafenone
				2,6-Dimethyl-pyrone / Salicylkohol	Sulpiride
				Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin	Tiapride
				Amphetamine	Morphin / Hydromorphon / Piperin
				6,2-Fluorolomersulfonsäure	2,6-Dimethyl-pyrone / Salicylkohol
				Perfluorohexansulfonsäure (=PF 6 S- PFHxS)	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin
				2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline	Nicotine
				Acetulfame	Amphetamine
				4-Hydroxybenzaldehyde	Methamphetamine / Phentermin
				5,6-Dimethylbenzimidazole	2-Anisidine
				Pyridoxal	6,2-Fluorolomersulfonsäure
				Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)	2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline
				Tyrosine	4-Hydroxybenzaldehyde
				Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)	5,6-Dimethylbenzimidazole
					Guanine
					Pyridoxal
					Riboflavin (=Vitamin B2, Lactoflavin)
					Thiamin (=Vitamin B1)
					Tyrosine
					Dimethylurea
					Metolachlor ESA (= Metolachlor ethane sulfonic acid)

Tabelle 76. Liste der persistenten, mobilen, toxischen (PMT) Stoffe, die sowohl im Ablauf der Kläranlage B als auch im Zulauf-Industrie der Kläranlage B detektiert wurden: PNR 1 bis 12.

PNR 1 KW 27/28	PNR2 KW 29/30	PNR5 KW 41	PNR6 KW 43	PNR9 KW 49/50	PNR12 KW 04/05
Atenolol	Amisulpride	Furosemide	Dihydrocodeine	4-Phenylmidazole	4-Phenylmidazole
Betafibrata	Atenolol	Primidone	Primidone	5,6-Dimethyl-2H-benzotriazole	Hydroxybenzotriazole
Carbamazepine	Betafibrata	Propyphenazone	Lidocaine	Hydroxybenzotriazole	2-Hydroxyhippuric acid
Dihydrocodeine	Carbamazepine	Atenolol	Tramadol	Kynureninsäure /a-Cyano-3-hydroxyzimtsäure	Kynureninsäure /a-Cyano-3-hydroxyzimtsäure
Furosemide	Dihydrocodeine	Oxazepam	Atenolol	4-Ethoxyethylbenzot / Butylparaben	N-Benzylformamide
Gabapentin	Gabapentin	Carbamazepine	Carbamazepine	2,3,5,6-Tetra methyl pyrazin / Beta histin	4-Ethoxyethylbenzot / Butylparaben
Hydrochlorothiazid	Hydrochlorothiazid	Mefenamic acid	Betafibrata	Acycloguanosin (=Aciclovir, Acyclovir)	3-Amino-2-naphthoesäure / Indol-3-acrylsäure
Ketoprofen	Lamotrigine	Tiaprside	Tiaprside	Amisulpride	2,3,5,6-Tetra methyl pyrazin / Beta histin
Lamotrigine	Lidocaine	Tramadol	Metoprolol	Atenolol	Acycloguanosin
Lidocaine	Mefenamic acid	Dihydrocodeine	Hydrochlorothiazid	Betafibrata	Amisulpride
Mefenamic acid	Metoprolol	Betafibrata	Gabapentin	Carbamazepine	Atenolol
Metoprolol	Oxazepam	Hydrochlorothiazid	Oxazepam	Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin	Betafibrata
Oxazepam	Tiaprside	Gabapentin	Mefenamic acid	Codein / Dihydrocodein	Carbamazepine
Oxcarbazepine	Tramadol	Lamotrigine	Sulfamethoxazole	Ethambutol	Carbamazepin-10,11-epoxid / Oxcarbazepin
Primidone	Trimethoprim	Morphin / Hydromorphon	Trimethoprim	Furosemid	Cimetidine
Tiaprside	Morphin / Hydromorphon	Benzoylgonin	Lamotrigine	Hydrochlorothiazid	Codein / Dihydrocodein
Tramadol	Amphetamine	Amphetamine	Morphin / Hydromorphon	Levamisole	Furosemid
Morphin / Hydromorphon	Benzoylgonin	Ethylparaben	Amphetamine	Lidocaine	Hydrochlorothiazid
Nicotine	Butylparaben	Acetulfame	Benzoylgonin	Mefenamic acid	Lamotrigine
3-Aminobenzamid / Phenylurea	Acetulfame	Adenosine	Harman	Metoprolol	Levamisole
Amphetamine	Adenine	Terbutryn	Adenosine	Minoxidil	Lidocaine
Benzoylgonin	Harman	4,4'-Bipyridin	Adenine	Normorphine	Mefenamic acid
Butylparaben	Carbendazim	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol	Metoprolol
Acetulfame	N-N-Diethyl-3-methylbenzamid		4,4'-Bipyridin	Oxazepam	Minoxidil
5,6-Dimethylbenzimidazole				Primidone	Normorphine
Adenine				Procaine	O-Desmethylvenlafaxin / Tramadol
Harman				Propafenone	Oxazepam
Pyridoxal				Propyphenazone	Pheniramine
Carbendazim				Sulfamethoxazole	Procaine
N-N-Diethyl-3-methylbenzamid				Tiaprside	Propafenone
				Trimethoprim	Propranolol
				Morphin / Hydromorphon / Piperin	Propyphenazone
				Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin	Pyrimetel
				3-Aminobenzamid / Phenylurea	Sulfamethoxazole
				Amphetamine	Sulpiride
				Benzoylgonin	Tiaprside
				Perfluorohexansulfonsäure	Trimethoprim
				2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline	Valdeamide
				Acetulfame	Morphin / Hydromorphon / Piperin
				4-Hydroxybenzaldehyde	Theobromin / Theophyllin / Paraxanthin
				5,6-Dimethylbenzimidazole	Barberine
				Pyridoxal	Nicotine
				Riboflavin	3-Aminobenzamid / Phenylurea
				N,N'-Diphenylurea	Benzoylgonin
				4,4'-Bipyridin	Amphetamine
				Metolachlor ESA	Cocaine
				N-N-Diethyl-3-methylbenzamid	6,2-Fluortelomerzulfonsäure
					Perfluorohexansulfonsäure
					2-Naphthylamin / 6-Methylquinoline
					Indole
					2,6-Dimethylpyrazin / 2,5-Dimethylpyrazin
					Tyrosine
					4-Hydroxybenzaldehyde
					Riboflavin
					Thiamin
					Pyridoxal
					5,6-Dimethylbenzimidazole
					Dimethylurea
					Carbendazim
					N-N-Diethyl-3-methylbenzamid
					Metolachlor ESA
					4,4'-Bipyridin

**Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft**

Stubenring 1, 1010 Wien

[bml.gv.at](http://bml.gv.at)