

# **Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel**

in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Umwelt BAFU

Heinz Singer, Sebastian Huntscha, Juliane Hollender, Eawag, Dübendorf  
Jan Mazacek, Amt für Umwelt und Energie, Basel

Dübendorf, Juni 2008

**Kurzfassung des Abschlussberichtes**

## Ausgangssituation

Die Rhein-Überwachungsstation Weil am Rhein wurde entsprechend den Beschlüssen der Ministertreffen als Folge des Brandes bei Schweizerhalle von 1986 eingerichtet. Ziel ist die frühzeitige Erkennung erhöhter Konzentrationen von möglicherweise toxischen Stoffen. Dies dient dem Schutz der Trinkwasserfassungen unterhalb und oberhalb der Stadt Basel, dem Schutz der Ökosysteme in und am Rhein und der Alarmierung im Rahmen der Hauptwarnzentrale Basel (HWZ1 des Warn- und Alarmdienstes Rhein der IKSР). Folgende Aufgaben sind damit verbunden:

- Überwachung des Rheins in Bezug auf alle gemeldeten und nicht gemeldeten Havarien bzw. Fehleinleitungen im Raum Nordwestschweiz und auf deutscher Seite des Hochrheins. (Grundlage für die Aufgaben der HWZ1, Eruiierung und Schliessen der Quellen, Förderung des Vorsorgeprinzips bei den Verursachern durch umfassende Kontrollen).
- Langfristige Qualitätskontrolle (Trendüberwachung) des Rheins nach dem Programm der IKSР im Verbund mit anderen Überwachungsstationen in Deutschland, Frankreich und den Niederlanden.

Die Erfassung von Stoffen aus Havarien bzw. Fehleinleitungen bedingt Analysenverfahren, die unerwartete und unbekannte Stoffe möglichst voll umfänglich erfassen. Die langfristige Trendüberwachung von organischen Mikroverunreinigungen erfordert eine Messmethodik, mit welcher unerwünschte Schadstoffe bis in den tiefen Konzentrationsbereich (ng/L) detektiert und quantifiziert werden können.

In der Analytik für die Rheinüberwachungsstation Weil a.R. wird aktuell ein Screening mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) durchgeführt. Das damit definierte Analysenfenster beschränkt sich auf Stoffe, die weitgehend unpolar sind und sich beim Erhitzen im GC nicht zersetzen. Mit dem aktuellen Analysenprogramm werden damit nur ein Teil der für das Einzugsgebiet relevanten Stoffe erfasst. Kenntnisse über Stoffe im Rhein, die bisher noch nicht erfasst werden können, sind deshalb essentiell. Zur Erweiterung des Analysenfensters im Bereich der polaren organischen Verbindungen bieten sich vor allem flüssigchromatographische Verfahren an.

## Zielsetzung

Ziel der Studie war es die Eignung einer SPE-LC-Orbitrap-Methode für ein Multikomponenten-Screening von Rheinwasser anhand von ausgewählten polaren Verbindungen zu testen. Inwieweit diese Methodik die beiden Hauptziele der

Rheinüberwachungsstation ‚langfristige Qualitätskontrolle‘ sowie ‚Alarmierung von Fehleinleitungen und Havarien‘ abdecken kann, wurde in zwei Teilschritten untersucht.

Im ersten Schritt sollte eine Analysenmethodik mit Anreicherungsschritt für bekannte, polare Mikroverunreinigungen (120 - 170 Substanzen) entwickelt werden. Mit der entwickelten Methodik sollte in ausgewählten Rheinproben abgeklärt werden, ob sich die Methodik für eine langfristige Qualitätsüberwachung im Rhein eignet und welche Rolle bislang nicht erfasste polare Stoffe für die Belastung des Rheins spielen. Die Zielsubstanzen wurden aus der Substanzgruppe der Pestizide, Biozide, Korrosionsschutzmittel, Veterinär- und Humanpharmaka ausgewählt. Zusätzlich wurden Umwandlungsprodukte dieser Stoffe bei der Auswahl mit berücksichtigt.

Im zweiten Schritt sollte getestet werden, ob die LC-Orbitrap-Methode, gegebenenfalls ohne eine Probenaufkonzentrierung, für die Identifizierung von höher konzentrierten, polaren Industriechemikalien, die zum Beispiel aus Fehleinleitungen herrühren, ebenfalls geeignet ist. Hierzu wurden Rheinproben und das gereinigte Abwasser von Kläranlagen (kommunal und industriell) auf ausgewählte Industriechemikalien untersucht. Die Auswahl der Substanzen erfolgte nach Rücksprache mit Kantonen, Rheinüberwachungsstation (AUE BS), Industrie, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) und Regierungspräsidium Freiburg im Br..

## **Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen**

Aus den Hauptaufgaben der Rheinüberwachungsstation mit einer langfristigen Qualitätsüberwachung auf der einen Seite und der Erkennung von Fehleinleitungen und Havarien auf der anderen Seite ergeben sich Anforderungen an die verwendete Analysetechnik, welche von der heute verfügbaren Technik das technisch mögliche abverlangen. Die Analysenmethode muss sowohl eindeutige Messergebnisse im tiefen ng/L-Bereich für eine breite Substanzpalette mit unterschiedlichsten chemisch-physikalischen Eigenschaften liefern als auch die Identifizierung von unbekanntem und hoch konzentrierten Schadstoffen ermöglichen. Grundsätzlich besitzt die Kopplung aus Flüssigchromatographie und hoch auflösender Hybrid-Massenspektrometrie mittels LTQ-Orbitrap das Potential den Anforderungen zum grössten Teil gerecht zu werden ohne hierbei eine Vielfalt von zeit- und kostenaufwendigen Analysetechniken zu beanspruchen.

### ***Nachweis von Zielanalyten***

Um die Möglichkeiten und Grenzen der Technik auszuloten, wurden in diesem Projekt 211 Mikroverunreinigungen mit sehr unterschiedlichen chemisch-physikalischen

Eigenschaften ausgewählt. Durch Optimierung der verschiedenen Analysenschritte konnte eine SPE-LC-HRMS-Methode zur Identifizierung und Quantifizierung ausgearbeitet werden, mit welcher 88% der selektierten Substanzen (185 Substanzen) bis in den tiefen ng/L-Bereich erfasst werden können. 87% aller detektierbaren Substanzen besitzen mit der optimierten Methode eine Bestimmungsgrenze zwischen 0.1 und 10 ng/l.

Von den 211 ausgewählten Mikroverunreinigungen können damit lediglich 26 Wirkstoffe mittels SPE-LC-HRMS nicht hinreichend sensitiv bestimmt werden. Hierbei gingen 2 Substanzen (1%) beim Aufkonzentrierungsschritt mittels SPE verloren. 2 Substanzen waren mit dem gewählten LC-Gradienten nicht kompatibel. Für 15 Substanzen ist generell eine Ionisierung im ESI-Interface des Massenspektrometers nicht möglich, womit sich diese Wirkstoffe der massenselektiven Detektion am LTQ-Orbitrap entziehen. Hier handelt es sich überwiegend um unpolare Chemikalien.

Bei der Gruppe der Industriechemikalien war für 6 der 19 gewählten Leitsubstanzen ebenfalls die unzureichende Ionisierung im ESI-Interface des Massenspektrometers der limitierende Faktor für eine erfolgreiche Detektion.

Die neu entwickelte Methode führt damit zu einer starken Ausweitung des Analysenfensters bei polaren, nicht GC-gängigen Substanzen. Die bestehenden Limitierungen hinsichtlich des Analysenfensters stehen nicht in Zusammenhang mit der Wahl des LTQ-Orbitrap als Massenspektrometer. Vielmehr sind diese Einschränkungen für alle SPE-LC-MS-Methoden gegeben. Die bestehenden Lücken im Bereich der unpolaren Substanzen können zum Teil nur mit komplementären und etablierten Analysentechniken wie GC-MS ausgefüllt werden. Herausragend ist die Eigenschaft der Methode mit einer einzigen Anreicherungsmethode und zwei Messungen am LTQ-Orbitrap eine Vielzahl von Analyten detektieren und quantifizieren zu können. Dies ist bisher nur unter erhöhtem Zeitaufwand mit mehreren substanzgruppenspezifischen LC-TripleQuad-MS-Methoden möglich. Lediglich die im Vergleich zu einem TripleQuad-MS etwa um den Faktor 5 schlechtere Nachweisempfindlichkeit und die bisher auf das Orbitrap schlecht abgestimmte Auswerte-Software setzen der Methodik gewisse Grenzen. Wie die Messergebnisse im Rhein und im gereinigten Abwasser der kommunalen und industriellen Kläranlagen zeigen (siehe Tabelle 1 - Tabelle 4), können mit der entwickelten Methode in der Praxis eine Vielzahl von Mikroverunreinigungen und Industriechemikalien sowohl im tiefen ng/L-Bereich im Rhein als auch im µg/L-Bereich in den Abwasserproben nachgewiesen und quantifiziert werden.

In den 12 Rheinproben wurden insgesamt 672 positive Screening-Befunde (2 IP) getätigt, welche sich auf 84 Substanzen verteilten, darunter 23 Pestizide, 17 Pestizidmetabolite, 8 Biozide, 1 Biozidmetabolit, 26 Arzneimittel, 1 Arzneimittelmetaboliten, 1 Korrosionsschutzmittel, 1 Naturstoff-Alkaloid (Coffein), 1 Personal Care Produkt, 1 Personal Care

Produkt-Metabolit, 1 Additiv, 1 Lebensmittelzusatzstoff und 3 Industriechemikalien. 357 der 672 Screening-Befunde konnten für 43 Substanzen zweifelsfrei (5.5 IP) bestätigt werden.

Für 80 Substanzen, darunter 19 Pestizide, 5 Pestizidmetabolite, 8 Biozide, 31 Arzneimittel, 4 Arzneimittelmetabolite, 1 Korrosionsschutzmittel, 1 Naturstoff-Alkaloid (Coffein), 1 Personal Care Produkt, 1 Personal Care Produktmetabolit, 1 Additiv, 1 Lebensmittelzusatzstoff und 7 Industriechemikalien wurden in den 7 Kläranlagenproben 218 Screening-Ergebnisse (2 IP) erhalten. Für 60 Substanzen konnten 146 Nachweise eindeutig (5.5 IP) bestätigen werden.

### ***Nachweis von Nicht-Zielanalyten***

Die Identifizierung von unbekanntem, polaren, nicht GC-gängigen Substanzen aus Fehleinleitungen und Unfällen in Rhein und Abwasserproben ist prinzipiell mit hoch auflösenden Hybrid-Massenspektrometern gekoppelt an Flüssigchromatographen möglich. Das LTQ-Orbitrap besitzt mit einer Massenauflösung von bis zu 100'000 und einer Massengenauigkeit von kleiner als 5 ppm hierfür beste Voraussetzungen. Da bei hohen, aus Unfällen resultierenden Substanzkonzentrationen unter Umständen auch auf einen Aufkonzentrierungsschritt (Aufkonzentrierungsfaktor 500) mittels SPE verzichtet werden kann, sind je nach Substanz Identifizierungen in Konzentrationsbereichen bestenfalls ab 0.1 bis 1 µg/L direkt aus der Probe möglich. Um sowohl einen sensitiven Nachweis von polaren Mikroverunreinigungen als auch eine lückenlose und schnelle Alarmierung von Havarien und Fehleinleitungen gewährleisten zu können, können die Rheinproben in zwei separaten Messungen jeweils mit und ohne Aufkonzentrierungsschritt mit dem LC-HRMS gemessen werden.

Da in der ESI-Ionenquelle des Massenspektrometers in der Regel protonierte oder deprotonierte Molekülonen gebildet werden, kann eine Substanzidentifizierung in folgenden Schritten ablaufen: Aus den hoch aufgelösten Orbitrap-Massenspektren werden Substanzpeaks aus den extrahierten Chromatogrammen detektiert. Den Substanzpeaks können dann anschliessend mit der exakten Masse und verschiedenen Filterregeln Summenformeln zugeordnet werden. Aus den Summenformeln lassen sich mit Hilfe von Datenbanken und anhand der gleichzeitig akquirierten, hoch aufgelösten MSMS-Spektren Vorschläge für Strukturformeln erzeugen. Hierbei handelt es sich immer um einen Vorschlag für die wahrscheinlichste Struktur der unbekanntem Verbindung; eine eindeutige Identifizierung kann erst mit der Messung einer Referenzsubstanz stattfinden.

Dieses Verfahren hat überdies den Vorteil, dass bereits vorhandene Messungen retrospektiv auf weitere unbekanntem oder bekannte Verbindungen hin ausgewertet werden können, sofern aussagekräftige MSMS-Spektren angefallen sind. Dieses Vorgehen wurde bereits mehrfach

mit hoch auflösenden Massenspektrometern in der Literatur an einzelnen, unbekanntem Verbindungen gezeigt. Die entscheidende Limitierung in der Praxis ist jedoch, dass bisher keine Software existiert, welche basierend auf dem genannten Vorgehen automatisiert Strukturvorschläge für unbekannte Substanzpeaks tätigt. Zurzeit ist das Vorgehen damit sehr zeitaufwändig und bedarf speziell geschultes Personal mit einem gutem analytischen Wissen.

### ***Optimale Anlysentchnik***

Um das Analysfenster auf polare, nicht GC-gängige Verbindungen im Rhein ausdehnen zu können, ist der Einsatz von routinemässig durchgeführten SPE-LC-MS-Screeningmethoden für die Rheinstation sinnvoll. Ob eher ein TripleQuad-MS oder ein hoch auflösendes MS wie das LTQ-Orbitrap eingesetzt werden sollte, hängt von der Aufgabenpriorisierung ab. Ein TripleQuad-MS besitzt die beste Nachweisempfindlichkeit und kann damit am besten die Aufgabe einer langfristigen Trendüberwachung von sehr niedrig konzentrierten Mikroverunreinigungen im Rhein übernehmen. Mit nur wenig schlechterer Nachweisempfindlichkeit, aber höherer Flexibilität bei der Substanzauswahl eröffnet das LTQ-Orbitrap aber die Möglichkeit unbekanntem Substanzen zu identifizieren. Die Einschränkungen bei der Nutzung der prinzipiell vorhandenen Orbitrap-Funktionalitäten aufgrund fehlender Softwaretools werden vermutlich für die nächsten Jahre bestehen bleiben.

Da sich das Screening mittels GC-MS und LC-MS in ihren Anwendungsbereichen ergänzen, ist die Beibehaltung beider Techniken für eine möglichst weitgehende Überwachung von organischen Schadstoffen im Rhein empfehlenswert.

**Tabelle 1** Nachgewiesene Mikroverunreinigungen in den Rhein-Proben

Substanz	Substanzgruppe	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]															
		HR-MS	HR-MSMS	Rhein 22.-23.8.2007	Rhein 27.-28.8.2007	Rhein 31.08.2007	Rhein 3.-4.9.2007	Rhein 6.-7.9.2007	Rhein 9.-10.9.2007	Rhein 16.09.2007	Rhein 17.-18.9.2007	Rhein 20.09.2007	Rhein 21.09.2007	Rhein 2.10.2007	Rhein 3.10.2007				
2,4-D	Pestizid	6.0	n.g.																
3,5-Dibromo-4-hydroxybenzoic acid	Pestizid	42	n.g.																
Acetochlor	Pestizid	4.2	7.5																
Alachlor	Pestizid	4.2	4.7																
Aldicarb	Pestizid	24	n.g.																
Asulam	Pestizid	3.9	7.0																
Atraton	Pestizid	0.1	n.g.																
Atrazin	Pestizid	0.6	0.4	5.0	5.0	9.0	3.2	3.6	2.2	3.1	2.7	3.4	3.4	3.1	2.7				
Azoxystrobin	Pestizid	0.5	1.6																
Bentazon	Pestizid	0.3	1.5	0.5	0.6	0.9	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.7	0.5	0.5	0.5				
Bromazil	Pestizid	4.4	n.g.																
Bromoxynil	Pestizid	0.8	n.g.																
Carbetamide	Pestizid	8.6	n.g.																
Chloridazon	Pestizid	0.5	1.6																
Chlortoluron	Pestizid	0.5	n.g.																
Clomazone	Pestizid	0.7	0.2				3.2			0.9	1.0	0.9	1.7	1.4					
Cymoxanil	Pestizid	24	n.g.																
Cyproconazol	Pestizid	2.2	5.2																
Cyprodinil	Pestizid	1.6	n.g.					3.0	3.1	2.7	3.2	2.8	3.2	2.6	3.8				
Desmedipham + Phenmedipham	Pestizid	1.5	n.g.																
Diazinon	Pestizid	1.0	k.F.	7.9	7.9	8.2	8.0	7.8	7.9				8.4	8.8					
Dicamba	Pestizid	44	n.g.																
Dichlorprop	Pestizid	5.0	n.g.																
Diffufenican	Pestizid	130	n.g.																
Dimethenamid	Pestizid	0.5	0.7																
Dinoseb	Pestizid	1.1	2.5			15					19	6.3							
Epoxyconazol	Pestizid	5.4	n.g.																
Ethofumesate	Pestizid	6.0	n.g.																
Fenpropimorph	Pestizid	0.3	n.g.																
Fluazifop (freie Säure)	Pestizid	2.8	n.g.																
Fludioxonil	Pestizid	1.9	n.g.																
Fluroxypyr (freie Säure)	Pestizid	24	n.g.																
Flusilazole	Pestizid	10	n.g.																
Hexazinon	Pestizid	0.4	n.g.																
Ioxynil	Pestizid	0.5	0.2																
Isoproturon	Pestizid	0.3	0.4	1.0	1.1	2.9	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.8	1.9	1.1	0.8				
Kresoxim-methyl	Pestizid	2.8	n.g.																
Linuron	Pestizid	1.9	1.9		2.9	2.9		2.0											
MCPA	Pestizid	2.4	1.0	2.4	2.8	28	3.2	3.5			3.0	4.7	5.2	7.8	3.7	2.9			
Mecoprop	Pestizid	3.4	0.7	5.0	3.8	32	4.3	6.0	4.6	4.4	4.9	21	19	4.6	4.0				
Mesotrion	Pestizid	62	n.g.																
Metaxyl	Pestizid	0.3	2.1	1.1															
Metamitron	Pestizid	1.7	n.g.																
Metazachlor	Pestizid	0.6	0.3		1.0	5.0	1.3	1.9	1.3	2.8	1.5	1.8	2.4	1.3	1.0				
Metolachlor	Pestizid	0.5	0.4	2.1	3.3	2.6	6.7	3.5	2.7	1.8	1.8	1.5	1.8	0.8	0.7				
Metribuzin	Pestizid	0.8	n.g.																
Metsulfuron-methyl	Pestizid	13	n.g.																
Monuron	Pestizid	0.7	n.g.																
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	Pestizid	0.3	0.3	12	10	19	9.4	9.1	110	61	8.9	15	9.8	10	9.1				
Napropamid	Pestizid	0.3	0.9				13	2.2	1.5	1.7			3.4	3.0					
Nicosulfuron	Pestizid	380	n.g.																
Orbencarb	Pestizid	4.4	n.g.																
Prochloraz	Pestizid	48	n.g.																
Prometon	Pestizid	0.1	0.5	0.1	0.1														
Prometryn	Pestizid	0.4	1.0	0.6	0.6	0.8	0.6	0.5	0.6	0.8	0.7	0.7	1.3	0.8	0.7				
Propaquizafop	Pestizid	11	n.g.																
Prosulfocarb	Pestizid	3.8	n.g.																
Rimsulfuron	Pestizid	320	n.g.																
Sebuthylazine	Pestizid	2.8	n.g.																
Simazin	Pestizid	0.7	0.9	1.5	1.6	4.0	1.6	1.5	1.4	1.4	1.6	1.7	2.0	1.4	1.1				
Simeton	Pestizid	0.1	1.7					0.5	0.4										
Sulcotrione	Pestizid	96	n.g.																
Tebuconazole	Pestizid	5.6	n.g.																
Tebutam	Pestizid	0.2	0.3																
Terbumeton + Sebumeton	Pestizid	0.1	0.2	0.1	0.1														
Terbutylazin	Pestizid	0.8	n.g.																
Thifensulfuron-methyl	Pestizid	18.0	n.g.																
Trinexapac-ethyl	Pestizid	n.b.	n.g.																
2,4-dimethylphenylformamide	Pestizid-Metabolit	0.2	0.7																
2,6-Dichlorbenzamid	Pestizid-Metabolit	1.8	0.6	4.3	5.0	6.0	4.4	4.3	4.2	4.3	3.6	4.2	4.3	4.6	4.0				
2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin	Pestizid-Metabolit	1.7	n.g.																
2-Aminobenzimidazole	Pestizid-Metabolit	0.1	23																
2-Aminosulfonyl-benzoicacid-methylester	Pestizid-Metabolit	74	n.g.																
3-Phenoxybenzoic acid	Pestizid-Metabolit	42	n.g.																
3-Phenoxybenzyl alcohol	Pestizid-Metabolit	140	n.g.																
4-chlor-2-methylphenol	Pestizid-Metabolit	20	k.F.																
4-Isopropylanilin	Pestizid-Metabolit	14	n.g.																
Acetochlor-ESA	Pestizid-Metabolit	0.3	33	0.3															
Acetochlor-OXA	Pestizid-Metabolit	13	n.g.																
Alachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	0.3	52	0.3															
Alachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	5.5	5.6	5.9	7.9		17	17	16										
Atrazin-Desethyl-2-hydroxy (=Prometon-Hydroxy-Desisopropyl)	Pestizid-Metabolit	7.4	1.2																
Atrazine-2-Hydroxy	Pestizid-Metabolit	0.1	0.9	2.9	2.7	5.4	2.0			2.6		1.9	2.1	1.5					
Bifenox-Säure	Pestizid-Metabolit	7.0	n.g.																
Desethylatrazin	Pestizid-Metabolit	1.7	0.6	6.3	5.9	9.1	6.6	5.6	4.9	5.6	5.9	5.8	6.0	5.8	5.3				
Desisopropylatrazin	Pestizid-Metabolit	2.6	4.0		4.8														
Dimethenamid-ESA	Pestizid-Metabolit	3.2	n.g.																
Dimethenamid-OXA	Pestizid-Metabolit	4.6	n.g.																
Diuron-desdimethyl (=1-(3,4-Dichlorphenyl)urea)	Pestizid-Metabolit	7.6	n.g.																
Diuron-desmonomethyl (DCPMU)	Pestizid-Metabolit	4.0	n.g.																
Ethofumesate-2-keto	Pestizid-Metabolit	n.b.	n.g.																
Flufenacet-ESA	Pestizid-Metabolit	2.4	n.g.																
Flufenacet-OXA	Pestizid-Metabolit	3.1	n.g.																
Isoproturon-didemethyl	Pestizid-Metabolit	1.2	n.g.																
Isoproturon-monodemethyl	Pestizid-Metabolit	0.7	n.g.																
Mesotrion-MNBA	Pestizid-Metabolit	72	n.g.																
Metamitron-Desamino	Pestizid-Metabolit	0.7	0.9	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2	0.9	1.1	0.9	0.9	0.9	1.2	0.9				



Substanz	Substanzgruppe	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]											
		HR-MS	HR-MSMS	Rhein 22.-23.8.2007	Rhein 27.-28.8.2007	Rhein 31.08.2007	Rhein 3.-4.9.2007	Rhein 6.-7.9.2007	Rhein 9.-10.9.2007	Rhein 16.09.2007	Rhein 17.-18.9.2007	Rhein 20.09.2007	Rhein 21.09.2007	Rhein 2.10.2007	Rhein 3.10.2007
Metolachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	3,2	4,3	5,8	4,9	30	10	8,1	5,3	5,8	5,4	6,1	9,3	5,4	6,0
Metolachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	1,5	15	2,1	1,8	5,4	3,2	3,6	2,4	2,6	3,9	2,6	3,6	4,9	3,6
Metribuzin-Desamino (DA)	Pestizid-Metabolit	0,5	n.g.												
Metribuzin-Diketo (DK)	Pestizid-Metabolit	320	n.g.												
N-(2,4-dimethylphenyl)-N-methylformamidine	Pestizid-Metabolit	0,4	n.g.												
N,N-Dimethylaminosulfanilid	Pestizid-Metabolit	2,0	1,2	3,4	2,6		1,6	4,8	4,8		4,7			4,2	
N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)-sulfamide	Pestizid-Metabolit	1,3	0,5	2,7											
Propachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	3,9	7,1			5,6									
Propachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	4,6	4,9										9,8		
Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)	Pestizid-Metabolit	0,5	1,3	2,1	3,5	3,1	1,3	1,2	1,1	1,7	2,0	2,5	2,2	2,2	0,8
Simazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	0,8	n.g.												
Sulcotrione-CMBA	Pestizid-Metabolit	30	n.g.												
Terbutylazine-desethyl	Pestizid-Metabolit	0,3	0,3	3,8	3,9	4,1	3,7	3,4	3,2	3,5	3,5	3,4	3,4	3,7	3,5
Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	1,0	0,7			3,5	2,1	1,8	2,2				2,8	2,3	
Terbutylazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	0,6	1,0	2,1	3,5					1,7	2,0				0,8
2-Methylisothiazolin-3-on (MI)	Biozid	3,0	n.b.	3,5											
2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT)	Biozid	0,7	0,4		0,9										
4,5-Dichloro-2-n-octyl-isothiazol-3(2H)-one (DCOIT)	Biozid	19	n.g.												
5-Chloro-2-methylisothiazolin-3-on (CM)	Biozid	3,2	15											7,9	
Benzisothiazolin-3-on (BIT)	Biozid	10	15												
Carbendazim	Biozid	0,9	0,4	3,9	4,8	4,9	3,2	2,6	2,7	4,7	4,4	6,0	5,7	4,1	3,8
Diuron	Biozid	1,1	1,5	2,3	2,8	7,0	3,1	4,4	3,1	3,3	4,0	4,3	5,5	3,9	3,6
IPBC (=Iodocarb)	Biozid	17	n.g.												
Irgarol	Biozid	0,5	0,6	1,8			1,9			1,8	1,8	1,7	1,9	1,8	2,0
Propiconazol	Biozid	5,4	n.g.												
Terbutryn	Biozid	0,4	0,5	0,6	0,6	0,8	0,6	0,5	0,6	0,8	0,7	0,7	1,3	0,8	0,7
Triclosan	Biozid	110	k.F.									9,0			
Irgarol-descyclopropyl	Biozid-Metabolit	0,5	0,4	0,9	1,1	1,0	0,7	0,7		1,1			0,8	0,7	0,9
N,N-Dimethylsulfamide	Biozid-Metabolit	n.b.	n.g.												
Atenolol	Pharmazeutika	0,7	1,2	3,8	2,8	4,1	3,4	3,9	3,4	5,4	4,8	9,9	6,5	6,0	5,0
Azithromycin	Pharmazeutika	0,5	0,9							1,6					
Bezafibrat	Pharmazeutika	0,6	4,6			0,9					1,0	1,0	1,0	0,8	
Carbamazepin	Pharmazeutika	0,6	0,2	21	23	15	9,5	10	11	15	16	23	16	16	16
Clarithromycin	Pharmazeutika	0,8	1,1	1,5	1,2	1,3	1,7	1,2	1,0	2,6	2,1	4,1	2,3	3,9	3,7
Clindamycin	Pharmazeutika	0,8	n.g.												
Clofibrinsäure	Pharmazeutika	4,6	n.g.												
Clotrimazole	Pharmazeutika	520	n.g.												
Diatrizoat (=Amidotrizesäure)	Pharmazeutika	n.b.	n.g.												
Diclofenac	Pharmazeutika	5,1	30	8,1	5,6	12	5,8	7,9	5,4	9,5	9,0	17	12	10	7,5
Exemestane	Pharmazeutika	0,4	4,6				10								
Fenofibrat	Pharmazeutika	24	n.g.												
Fluconazole	Pharmazeutika	2,4	5,9	77											
Fluoxetin	Pharmazeutika	0,3	8,7	0,5	0,4	0,7	2,0	2,6	1,4	1,0	1,1	1,1	0,9	0,6	
Iohexol	Pharmazeutika	120	n.g.												
Iomeprol+Iopamidol	Pharmazeutika	50	120		62		60	70	98	100	140	140	95	160	68
Iopromid	Pharmazeutika	25	30	38	27	40	25	50	40	54	50	89	62	63	50
Ioxitalaminsäure	Pharmazeutika	n.b.	n.g.												
Ketoprofen	Pharmazeutika	0,4	0,8												
Mefenamic acid	Pharmazeutika	2,8	20			4,0	3,1	3,8	3,1	3,7	3,7	5,1	5,4	4,0	3,3
Metoprolol	Pharmazeutika	0,5	4,4	5,4	3,5	4,9	3,7	2,7	4,3	6,8	5,4	9,4	6,7	19	18
Naproxen	Pharmazeutika	5,5	k.F.	6,1											
Oseltamivir	Pharmazeutika	0,5	2,8				1,7	2,7	2,9	1,9	1,7	9,4		2,9	5,1
Pantoprazol	Pharmazeutika	52	k.F.			>BG			>BG	>BG	>BG	>BG		>BG	
Paracetamol	Pharmazeutika	1,6	1,6									29			
Phenazon	Pharmazeutika	0,3	2,9	0,5	0,5	0,4		0,4	0,5	0,5	0,4		0,5	0,5	0,3
Primidon	Pharmazeutika	8,2	n.g.												
Propranolol	Pharmazeutika	0,5	4,0							0,9		0,9	0,8		
Roxithromycin	Pharmazeutika	1,3	n.g.												
Sotalol	Pharmazeutika	1,4	0,9	2,3	1,9	2,5	2,2	2,2	2,6	3,9	3,9	4,7	3,1	3,3	3,6
Sulfadiazine	Pharmazeutika	12	n.g.												
Sulfadimethoxine	Pharmazeutika	2,2	n.g.												
Sulfamethazine	Pharmazeutika	2,5	3,3			3,0							2,6		
Sulfamethoxazole	Pharmazeutika	1,5	1,4	3,8	3,1	1,9	3,3	4,2	3,0	3,1	2,4	2,8	2,2	5,0	4,0
Sulfapyridin	Pharmazeutika	2,2	4,0			2,4		2,7						2,9	3,3
Sulfathiazole	Pharmazeutika	2,8	8,5	5,2	8,0	3,6	8,0	4,6	6,1	22	29	7,9	20	8,2	7,7
Trimethoprim	Pharmazeutika	0,6	1,9				0,6	1,1	0,6	0,9	1,1	1,1	1,2	1,9	1,7
Tylosin	Pharmazeutika	28	n.g.												
Venlafaxine	Pharmazeutika	0,1	1,6	14	26	38	40	18	22	62	69	220	110	50	40
Verapamil hydrochloride	Pharmazeutika	0,2	n.g.												
Erythromycin + Erythromycin-H2O	Pharmazeutika + -metabolit	1,4	12												
Oseltamivir-Carboxylat	Pharmazeutika-Metabolit	4,1	25												
Fenofibrat-acid	Pharmazeutika-Metabolit	4,2	n.g.												
N4-Acetyl-Sulfadiazin	Pharmazeutika-Metabolit	10	12												
N4-Acetyl-Sulfadimethoxin	Pharmazeutika-Metabolit	3,0	n.g.												
N4-Acetyl-Sulfamethazin	Pharmazeutika-Metabolit	4,0	n.g.												
N4-Acetyl-Sulfamethoxazole	Pharmazeutika-Metabolit	3,6	n.g.												
N4-Acetyl-Sulfathiazol	Pharmazeutika-Metabolit	14	n.g.												
N-Acetyl-4-Aminoantipyrin	Pharmazeutika-Metabolit	0,7	2,1	18	17	14	15	15	18	20	27	34	23	30	23
Benzothiazol	Additiv	n.b.	n.b.	>600	470	>600	>600	>600	83	>600	230	>600	>600	370	>600
5-Methyl-Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	4,0	n.g.												
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	3,8	140	80	94	140	98	170		180		190		270	140
Sucralose	Lebensmittelzusatzstoff	2,0	n.g.	10	12	9	10	11	10	15	15	17	13	14	12
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	Personal Care Product	0,5	2,1	0,9				0,6	5,4	2,2	1,8				
Octocrylene	Personal Care Product	120	n.g.												
Galaxolidon	Personal Care Product-Metabolit	1,0	1,6	9,4	5,7	13	6,5	6,8	12	30	8,3	35	7,8	11	5,7
Coffein	Tracer	3,6	1,1	12	10	12	18	14	30	41	15	65	26	22	19

BG = Bestimmungsgrenze; n.b. = nicht bestimmbar; n.g. = nicht gemessen; k.F. = kein Fragment bei gegebener HCD-Energie; **00** = Befunde mit 5.5 IP; *00* = Befunde mit 2 IP



**Tabelle 2** Nachgewiesene Mikroverunreinigungen in den ARA-Auslaufproben

Substanz	Substanzgruppe	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]						
		HR-MS	HR-MSMS	ARA Birs 2.-3.10.07	ARA Steinh 2.-3.10.07	ARA DSM 2.10.07	ARA Rhein AG 2.10.07	ARA Chemie 3.10.07	ARA Basel 3.10.07	ARA Ciba G.-W. 2.-3.10.07
2,4-D	Pestizid	10	10		320				15	50
3,5-Dibromo-4-hydroxybenzoic acid	Pestizid	630	n.g.							
Acetochlor	Pestizid	22	52							
Alachlor	Pestizid	22	35							
Aldicarb	Pestizid	360	k.F.							
Asulam	Pestizid	30	36							
Atraton	Pestizid	1,7	1,9					2,9		
Atrazin	Pestizid	19	19	20				2000	32	
Azoxystrobin	Pestizid	12	25				19		13	
Bentazon	Pestizid	2,5	10							
Bromazil	Pestizid	210	n.g.							
Bromoxynil	Pestizid	1,5	8,3							
Carbetamid	Pestizid	390	290							
Chloridazon	Pestizid	29	n.b.							
Chlortoluron	Pestizid	19	n.g.							
Clomazone	Pestizid	22	n.g.							
Cymoxanil	Pestizid	100	k.F.							
Cyproconazol	Pestizid	140	48				>5000	360		
Cyprodinil	Pestizid	72	n.g.							
Desmedipham + Phenmedipham	Pestizid	64	k.F.							
Diazinon	Pestizid	25	n.g.							
Dicamba	Pestizid	1100	k.F.							
Dichlorprop	Pestizid	140	n.g.							
Diflufenican	Pestizid	>5000	n.g.							
Dimethenamid	Pestizid	19	n.g.							
Dinoseb	Pestizid	29	7							
Epoxyconazol	Pestizid	390	n.g.							
Ethofumesate	Pestizid	180	n.g.							
Fenpropimorph	Pestizid	13	7,8	14						
Fluazifop (freie Säure)	Pestizid	100	n.g.							
Fludioxonil	Pestizid	110	n.g.							
Fluroxypyr (freie Säure)	Pestizid	830	60							
Flusilazole	Pestizid	1400	35							
Hexazinon	Pestizid	17	n.g.							
Ioxynil	Pestizid	1	1,6						1,0	
Isoproturon	Pestizid	12	3,9	13			42		24	23
Kresoxim-methyl	Pestizid	110	170							
Linuron	Pestizid	14	15		26					
MCPA	Pestizid	110	6,2							
Mecoprop	Pestizid	7,3	5,2	53			71		31	
Mesotrion	Pestizid	750	n.b.							
Metalaxyl	Pestizid	11	13							18
Metamitron	Pestizid	62	n.g.							
Metazachlor	Pestizid	27	n.g.							
Metolachlor	Pestizid	3,3	3,5				1500	75	8,5	
Metribuzin	Pestizid	28	n.g.							
Metsulfuron-methyl	Pestizid	390	n.g.							
Monuron	Pestizid	21	7,1				24			
N,N-diethyl-3-methylbenzamid (DEET)	Pestizid	2,4	2,6	180	2,6	2,8	800	9,7	280	880
Napropamid	Pestizid	11	6,6				18			
Nicosulfuron	Pestizid	200	n.b.							
Orbencarb	Pestizid	160	n.g.							
Prochloraz	Pestizid	>5000	n.g.							
Prometon	Pestizid	0,5	3,8				3,0			
Prometryn	Pestizid	16	19							
Propaquizafop	Pestizid	1100	n.g.							
Prosulfocarb	Pestizid	150	n.g.							
Rimsulfuron	Pestizid	4300	n.g.							
Sebutylazin	Pestizid	7,4	27							
Simazin	Pestizid	24	6,4	17					26	
Simeton	Pestizid	11	14							
Sulcotrione	Pestizid	1200	n.b.							
Tebuconazole	Pestizid	400	n.g.							
Tebutam	Pestizid	13	2,9							
Terbumeton + Sebumeton	Pestizid	0,5	1,5				3,0			
Terbutylazin	Pestizid	25	2,7					120		
Thifensulfuron-methyl	Pestizid	300	n.b.							
Trinexapac-ethyl	Pestizid	180	82							
2,4-dimethylphenylformamide	Pestizid-Metabolit	3,0	5,7							
2,6-Dichlorbenzamid	Pestizid-Metabolit	20	5,8							
2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5 triazin	Pestizid-Metabolit	78	n.g.							
2-Aminobenzimidazole	Pestizid-Metabolit	10	190							
2-Aminosulfonyl-benzoicacid-methylester	Pestizid-Metabolit	500	n.b.							
3-Phenoxybenzoic acid	Pestizid-Metabolit	620	n.g.							
3-Phenoxybenzyl alcohol	Pestizid-Metabolit	5000	k.F.							
4-chlor-2-methylphenol	Pestizid-Metabolit	1900	n.g.							
4-Isopropylanilin	Pestizid-Metabolit	2000	n.b.							

Substanz	Substanzgruppe	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]						
		HR-MS	HR-MSMS	ARA Birs 2.-3.10.07	ARA Steinh 2.-3.10.07	ARA DSM 2.10.07	ARA Rhein AG 2.10.07	ARA Chemie 3.10.07	ARA Basel 3.10.07	ARA Ciba G.-W. 2.-3.10.07
Acetochlor-ESA	Pestizid-Metabolit	15	250							
Acetochlor-OXA	Pestizid-Metabolit	15	250							
Alachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	15	250							
Alachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	20	25							
Atrazin-desethyl-2-hydroxy (=Prometon-Hydroxy-Desisopropyl)	Pestizid-Metabolit	330	n.g.							
Atrazine-2-Hydroxy	Pestizid-Metabolit	350	n.g.							
Bifenox-Säure	Pestizid-Metabolit	200	n.g.							
Desethylatrazin	Pestizid-Metabolit	56	4,5							
Desisopropylatrazin	Pestizid-Metabolit	83	25							
Dimethenamid-ESA	Pestizid-Metabolit	11	17						18	
Dimethenamid-OXA	Pestizid-Metabolit	11	60							
Diuron-desdimethyl (=1-(3,4-Dichlorophenyl)urea)	Pestizid-Metabolit	330	n.g.							
Diuron-desmonomethyl (DCPMU)	Pestizid-Metabolit	120	n.g.							
Ethofumesate-2-keto	Pestizid-Metabolit	4300	n.g.							
Flufenacet-ESA	Pestizid-Metabolit	13	31							
Flufenacet-OXA	Pestizid-Metabolit	23	30							
Isoproturon-didemethyl	Pestizid-Metabolit	40	n.g.							
Isoproturon-monodemethyl	Pestizid-Metabolit	14	n.b.							
Mesotrion-MNBA	Pestizid-Metabolit	550	760							
Metamitron-Desamino	Pestizid-Metabolit	5,0	4,0					15		
Metolachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	20	24				290	77		
Metolachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	9,7	85				880			
Metribuzin-Desamino (DA)	Pestizid-Metabolit	17	n.g.							
Metribuzin-Diketo (DK)	Pestizid-Metabolit	>5000	n.g.							
N-(2,4-dimethylphenyl)-N-methylformamidine	Pestizid-Metabolit	20	3,6							
N,N-Dimethylaminosulfanilid	Pestizid-Metabolit	8,8	9,6		110					49
N,N-dimethyl-N'-(4-methylphenyl)-sulfamide	Pestizid-Metabolit	8,0	4,0							
Propachlor-ESA	Pestizid-Metabolit	19	38							
Propachlor-OXA	Pestizid-Metabolit	33	n.b.							
Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)	Pestizid-Metabolit	34	n.g.							
Simazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	16	n.g.							
Sulcotrione-CMBA	Pestizid-Metabolit	80	1300							
Terbutylazine-desethyl	Pestizid-Metabolit	3,6	k.F.							
Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	14	6,1							
Terbutylazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	34	n.g.							
2-Methylisothiazolin-3-on (MI)	Biozid	97	350	390	190				110	270
2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT)	Biozid	15	3,1	18						
4,5-Dichloro-2-n-octyl-isothiazol-3(2H)-one (DCOIT)	Biozid	800	n.g.							
5-Chloro-2-methylisothiazolin-3-on (CMI)	Biozid	66	110	73						
Benzisothiazolin-3-on (BIT)	Biozid	470	280					580		>5000
Carbendazim	Biozid	48	5,5				61		405	
Diuron	Biozid	17	14	20					34	
IPBC (=Iodocarb)	Biozid	220	n.g.							
Irgarol	Biozid	20	n.g.							
Propiconazol	Biozid	400	n.g.							
Terbutryn	Biozid	16	3,2		17		24		29	19
Triclosan	Biozid	200	k.F.						210	830
Irgarol-descyclopropyl	Biozid-Metabolit	18	2,8							
N,N-Dimethylsulfamide	Biozid-Metabolit	n.b.	n.g.							
Atenolol	Pharmazeutika	26	10	330			540		1100	330
Azithromycin	Pharmazeutika	10	k.F.	49					88	
Bezafibrat	Pharmazeutika	180	39				250		440	310
Carbamazepin	Pharmazeutika	26	4,9	490	47		310	>>5000	1100	440
Clarithromycin	Pharmazeutika	2,6	k.F.	61			110		240	150
Clindamycin	Pharmazeutika	13	k.F.				230	66	33	68
Clofibrinsäure	Pharmazeutika	10	50							10
Clotrimazole	Pharmazeutika	n.b.	n.g.							
Diatrizoat (=Amidotrizesäure)	Pharmazeutika	>5000	n.g.							
Diclofenac	Pharmazeutika	90	630	1800				1000	760	1000
Exemestane	Pharmazeutika	4,8	n.g.							
Fenofibrate	Pharmazeutika	3500	n.g.							
Fluconazole	Pharmazeutika	26	46						46	
Fluoxetine	Pharmazeutika	28	k.F.	33						
Iohexol	Pharmazeutika	3000	n.g.							
Iomeprol+Iopamidol	Pharmazeutika	900	k.F.	1100					>5000	
Iopromid	Pharmazeutika	80	k.F.	89					>5000	
Ioxitalaminsäure	Pharmazeutika	n.b.	k.F.						1300	
Ketoprofen	Pharmazeutika	19	6,1				110		160	20
Mefenamic acid	Pharmazeutika	42	48	99			1300		1900	62
Metoprolol	Pharmazeutika	13	46	450			280	260	790	760
Naproxen	Pharmazeutika	170	140				960		750	200
Oseltamivir	Pharmazeutika	7,7	56					>>5000	>5000	
Pantoprazol	Pharmazeutika	3000	k.F.							
Paracetamol	Pharmazeutika	160	9,3						270	
Phenazon	Pharmazeutika	8,4	25	9,9					52	30
Primidon	Pharmazeutika	40	19	120					50	
Propranolol	Pharmazeutika	23	36	29					68	
Roxithromycin	Pharmazeutika	26	k.F.							53
Sotalol	Pharmazeutika	50	6,8	230			150		150	550

Substanz	Substanzgruppe	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]						
		HR-MS	HR-MSMS	ARA Birs 2.-3.10.07	ARA Steinh 2.-3.10.07	ARA DSM 2.10.07	ARA Rhein AG 2.10.07	ARA Chemie 3.10.07	ARA Basel 3.10.07	ARA Ciba G.-W. 2.-3.10.07
Sulfadimethoxine	Pharmazeutika	67	n.g.							
Sulfadiazine	Pharmazeutika	65	n.g.							
Sulfamethazine	Pharmazeutika	120	n.g.							
Sulfamethoxazole	Pharmazeutika	23	16	820					53	51
Sulfapyridin	Pharmazeutika	40	80	110			80			43
Sulfathiazole	Pharmazeutika	120	62						470	
Trimethoprim	Pharmazeutika	29	20	340			110	>5000	190	
Tylosin	Pharmazeutika	1100	n.g.							
Venlafaxine	Pharmazeutika	14	24	380	48	41	290	21	520	170
Verapamil	Pharmazeutika	2.8	18	34				23	34	26
Erythromycin + Erythromycin-H2O	Pharmazeutika + -metabolit	21	k.F.	340	22			74	80	160
Oseltamivir-Carboxylat	Pharmazeutika-Metabolit	35	22					>5000	960	
Fenofibric-acid	Pharmazeutika-Metabolit	7.3	13	34			160		1100	
N4-Acetyl-Sulfadiazin	Pharmazeutika-Metabolit	320	n.g.							
N4-Acetyl-Sulfadimethoxin	Pharmazeutika-Metabolit	48	100							
N4-Acetyl-Sulfamethazin	Pharmazeutika-Metabolit	110	n.g.							
N4-Acetyl-Sulfamethoxazole	Pharmazeutika-Metabolit	29	38	170			350		190	150
N4-Acetyl-Sulfathiazol	Pharmazeutika-Metabolit	360	n.g.							
N-Acetyl-4-Aminoantipyrin	Pharmazeutika-Metabolit	36	53	620			410		2000	1000
Benzothiazol	Additiv	1000	3100	>BG	>BG		>BG	>BG	>BG	>BG
5-Methyl-Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	n.b.	n.g.							
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	300	970				>5000			
Sucralose	Lebensmittelzusatzstoff	10	12	500					260	
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	Personal Care Product	78	16						100	
Octocrylene	Personal Care Product	n.b.	n.g.							
Galaxolidon	Personal Care Product-Metabolit	6	8.5	>5000			36	24	960	22
Coffein	Tracer	33	11				2300		480	140

BG = Bestimmungsgrenze; n.b. = nicht bestimmbar; n.g. = nicht gemessen; k.F. = kein Fragment bei gegebener HCD-Energie; **00** = Befunde mit 5.5 IP; **00** = Befunde mit 2 IP

**Tabelle 3** Abgeschätzte Bestimmungsgrenzen und ermittelte Konzentrationen in den Rhein-Proben für die Industriechemikalien

Substanz	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]											
	HR-MS	HR-MSMS	Rhein 22.-23.8.2007	Rhein 27.-28.8.2007	Rhein 31.08.2007	Rhein 3.-4.9.2007	Rhein 6.-7.9.2007	Rhein 9.-10.9.2007	Rhein 16.09.2007	Rhein 17.-18.9.2007	Rhein 20.09.2007	Rhein 21.09.2007	Rhein 2.10.2007	Rhein 3.10.2007
BDD-PEO	42	n.g.												
2,7-Naphthalindisulfonsäure	50	n.g.												
2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure	200	n.g.												
2-Naphthalinsulfonsäure	3.1	10	10	86	16	5.2	16	36	130	170	220	130	120	80
4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	140	n.g.												
4,4'-Dinitrostilbene-2,2'-disulfonsäure	n.b.	n.g.												
Diglyme (Diethylen glycol dimethyl ether)	2.2	1.5	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
N-(4-Aminophenyl)-N-methyl-acetamid	0.5	n.g.												
N-Methyl-N-phenyl-acetamid	0.3	n.g.												
Sulfanilsäure	>600	n.g.												
Surfynol_104A	n.b.	k.F.			>600									

BG = Bestimmungsgrenze; n.b. = nicht bestimmbar; n.g. = nicht gemessen; k.F. = kein Fragment bei gegebener HCD-Energie; **00** = Befunde mit 5.5 IP; 00 = Befunde mit 2 IP

**Tabelle 4** Abgeschätzte Bestimmungsgrenzen und ermittelte Konzentrationen in den ARA-Proben für die Industriechemikalien

Substanz	BG [ng/L]		Konzentration [ng/L]						
	HR-MS	HR-MSMS	ARA Birs 2.-3.10.07	ARA Steih 2.-3.10.07	ARA DSM 2.10.07	ARA Rhein AG 2.10.07	ARA Chemie 3.10.07	ARA Basel 3.10.07	ARA Ciba G.-W. 2.-3.10.07
BDD-PEO	140	k.F.					>5000		>>5000
2,7-Naphthalindisulfonsäure	390	890	>5000	>5000		>5000	>5000	>5000	>5000
2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure	>5000	n.g.							
2-Naphthalinsulfonsäure	200	58	>5000	>5000	4000	>5000	>5000	>5000	3400
4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	2700	n.g.							
4,4'-Dinitrostilbene-2,2'-disulfonsäure	n.b.	k.F.							>>5000
Diglyme (Diethylen glycol dimethyl ether)	n.b.	9	370	>5000	2800	>5000	>5000	>5000	1200
N-(4-Aminophenyl)-N-methyl-acetamid	68	29							110
N-Methyl-N-phenyl-acetamid	14	k.F.	300	180	190	310	620	410	110
Sulfanilsäure	n.b.	41							
Surfynol_104A	n.b.	k.F.							

BG = Bestimmungsgrenze; n.b. = nicht bestimmbar; n.g. = nicht gemessen; k.F. = kein Fragment bei gegebener HCD-Energie; **00** = Befunde mit 5.5 IP; 00 = Befunde mit 2 IP