

## Vorstudie

# Gelöste organische Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser



Zürich, 6. Mai 2022 / v2.0

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

## Impressum

Auftraggeber:	Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Wasser, CH-3003 Bern Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).
Auftragnehmer:	wst21 Michele Steiner.
Autor/Autorin:	Michele Steiner, Patrice Goosse
Analyse Mikroverunreinigungen:	Eawag, Christoph Ort, Viviane Furrer, Heinz Singer
Begleitung BAFU:	Patrick Fischer
Hinweis:	Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.
Titelbild:	Foto: Kanton St. Gallen*, Screenshot HRMS Analyse: Eawag

---

\* <https://www.sg.ch/umwelt-natur/wasser/abwasser/siedlungsentwaesserung---gep/strassenabwasser.html>

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Ausgangslage und Ziele .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Vorgehen.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Standorte und Probenahme .....</b>	<b>6</b>
3.1	SABA 7 .....	6
3.2	SABA Grütswisen .....	7
3.3	Beschreibung der Probenahme.....	7
3.4	Untersuchte Stoffe .....	8
3.4.1	GUS, Kupfer und Zink.....	8
3.4.2	Mikroverunreinigungen .....	8
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>9</b>
4.1	Regenereignisse und Probenahmen.....	9
4.1.1	Übersicht.....	9
4.1.2	SABA 7.....	9
4.1.3	SABA Grütswisen .....	10
4.1.4	Bedeutung für das Schadstoffaufkommen .....	11
4.2	GUS, Kupfer und Zink.....	11
4.3	Mikroverunreinigungen .....	12
4.3.1	Strassenabwasserspezifisch .....	12
4.3.2	Landwirtschaftsspezifische Mikroverunreinigungen .....	14
4.3.3	Mikroverunreinigungen spezifisch für kommunales Abwasser .....	14
<b>5</b>	<b>Erkenntnisse.....</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>16</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>17</b>

# 1 Ausgangslage und Ziele

Strassenabwasser enthält zahlreiche Schadstoffe aus unterschiedlichen Quellen. Dazu gehören beispielsweise Partikel, Schwermetalle wie Kupfer und Zink und PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Je nach Typ der Strassenabwasserbehandlung werden diese Stoffe unterschiedlich gut zurückgehalten. Mit Schilf bewachsene Sandfilter können über 95 % der genannten Schadstoffe entfernen, während heutige Absetzbecken Wirkungsgrade zwischen 60 % und 90 % erzielen [1].

Neuere Untersuchungen zeigen, dass sich im Strassenabwasser auch gelöste organische Mikroverunreinigungen befinden. Solche Stoffe stammen auch aus Reifenabrieb [2], [3]. Zu Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser gibt es heute in der Schweiz noch wenige Untersuchungen.

Während der letzten Jahre hat sich die Analytik organischer Mikroverunreinigungen weiterentwickelt. Somit ist es heute einfacher möglich, organische Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser zu detektieren, auch wenn der Aufwand dazu noch immer sehr hoch ist.

Dieser Bericht fasst die Ergebnisse, welche von der Eawag und wst21 erarbeitet worden sind, zusammen und interpretiert diese.

## Ziele

Die Ziele dieser Vorstudie sind zweierlei. Erstens wird ein grober Überblick zu Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser der Schweiz gegeben. Zweitens werden Analysemethoden getestet, wie sie künftig auch im Feld eingesetzt werden könnten. Die Ergebnisse sollen es ermöglichen, den Rahmen für weitere Untersuchungen abzustecken

Im Rahmen dieses Projekt werden folgende Fragen beantwortet:

- Können ausgewählte strassenabwasserspezifische gelösten organische Mikroverunreinigungen im schweizerischen Strassenabwasser detektiert werden?
- Welche dieser Substanzen eignen sich als Markersubstanzen für Strassenabwasser?
- Welche Konzentrationen werden erreicht? Sind diese Stoffe vergleichbar mit den Messungen in anderen Ländern?
- Ist LC-HRMS (Flüssigchromatografie-hochauflösende Massenspektrometrie) ohne spezifische Probenaufbereitung<sup>1</sup> geeignet, um ausgewählte, gelöste organischen Mikroverunreinigungen zu erfassen die typisch sind für Strassenabwasser?

---

<sup>1</sup> Diese Analytik wird im MS2field – einer transportablen LC-HRMS Plattform – angewendet. MS2field kann alle 20 Minuten eine Messung durchführen und somit die Schadstoffdynamik in dieser zeitlichen Auflösung erfassen. MS2field könnte in der Zukunft auch für die Untersuchung von Strassenabwasser direkt im Feld eingesetzt werden.

## 2 Vorgehen

In einer Literaturstudie wurde ein kleines, strassenabwasser-spezifisches Set organischer Mikroverunreinigungen identifiziert. Bei zwei SABA soll untersucht werden, ob und welche dieser Mikroverunreinigungen vorkommen. Dazu wird die Analytik verwendet, wie sie auch im MS2Field genutzt wird. Die Ergebnisse zeigen, welche gelösten organischen Mikroverunreinigungen sich ohne spezifische Probenaufbereitung mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-MS) erfassen lassen.

Beprobt werden zwei SABA, die Strassenabwasser von Nationalstrassen behandeln. Dieses weist infolge des hohen Verkehrsaufkommens hohe Schadstoffkonzentrationen auf [1], was die Analytik hinsichtlich der Bestimmungsgrenzen erleichtert. Bei einer SABA wird der Zulauf beprobt, bei der anderen der Ablauf des Absetzbeckens.

Das Schadstoffaufkommen im Strassenabwasser ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Damit diese berücksichtigt werden können, wurden die beiden SABA so ausgewählt, dass sie Strassenabwasser unterschiedlichen Abschnitte der Nationalstrasse sowie unterschiedlich grossen Einzugsgebieten behandeln.

Es wurden SABA ausgewählt, bei welchen bereits Funktionsprüfungen durchgeführt wurden. Dies bringt folgende Vorteile mit sich:

- Die Probenahmestellen für automatische und volumenproportionale Probenahme waren bereits eingerichtet oder mussten nur geringfügig angepasst werden.
- Analysen im Zulauf der SABA von GUS (Gesamt ungelöste Stoffe), Kupfer und Zink liegen bereits seit über einem Jahr vor.
- Betriebsdaten wie Durchflüsse, behandelte Volumina und weitere Daten standen zur Verfügung, womit eine Einordnung der Ergebnisse ermöglichen.
- Da die messtechnischen Einrichtungen bereits vorhanden waren, wurden die Kosten optimiert.

### 3 Standorte und Probenahme

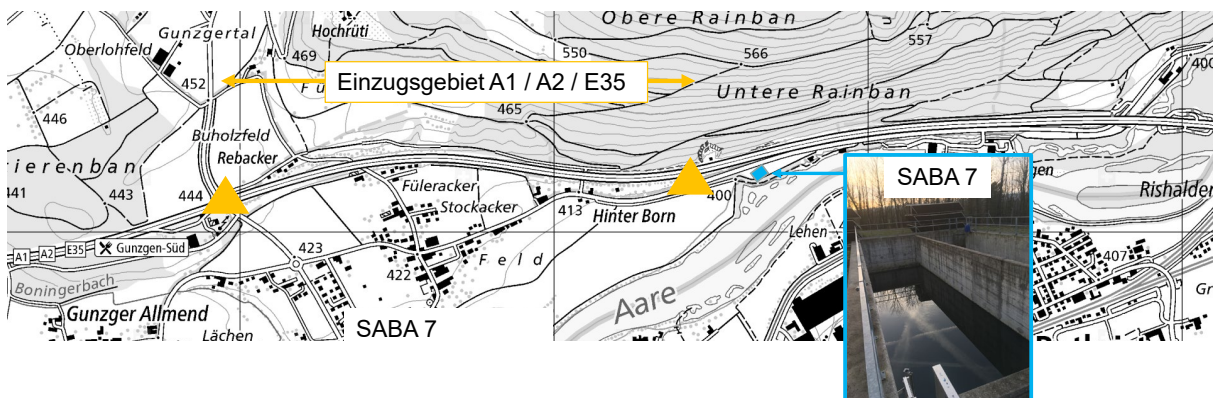
In Tabelle 1 sind zum Überblick die wichtigsten Kenndaten der beiden SABAs und Probenahme-standorte zusammengefasst. Bei der SABA Grütwisen gelangt Fremdwasser via die Strassenentwässerung in die SABA, weshalb das Fremdwasser bei Trockenwetter ebenfalls analysiert wurde. Fremdwasser wird, wie das Strassenabwasser, im Ablauf des Absetzbeckens beprobt. Die Herkunft des Fremdwasser ist unklar. Bei der SABA 7 tritt kein Fremdwasser auf.

**Tabelle 1** Kenndaten der Probenahmen bei der SABA 7 [5] und der SABA Grütwisen [4].

Parameter	Einheit	SABA 7	Grütwisen
Einzugsgebiet	ha	7.4	19.4
Standort Probenahme	-	Zulauf SABA	Ablauf Absetzbecken
Fremdwasser	-	Nein	Ja
Anzahl Sammelproben	-	3	3

#### 3.1 SABA 7

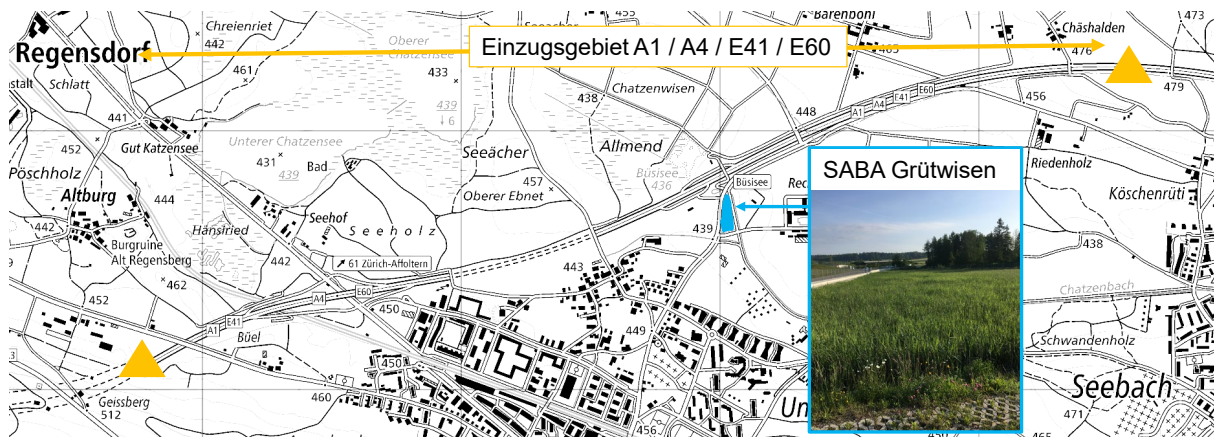
Die SABA 7 befindet sich auf dem Abschnitt Härkingen-Wiggertal an der A1 (Abbildung 1). Sie behandelt das Strassenabwasser einer Strassenfläche von 7.4 ha. Bei der SABA 7 werden seit 5 Jahren Messungen zur Funktionsweise in unterschiedlichen Konfigurationen durchgeführt, weshalb die Zusammensetzung des Strassenabwassers im Zulauf bekannt ist. Entsprechend gut können die genommenen Proben dieses Projekts hinsichtlich der Repräsentativität beurteilt werden. Der Probenahmestandort befindet sich im Zulaufbauwerk des Absetzbeckens.



**Abbildung 1** Einzugsgebiet und Standort der SABA 7.

## 3.2 SABA Grütwisen

Die SABA Grütwisen behandelt des Strassenabwasser der Nordumfahrung Zürich mit einer Einzugsgebietsfläche von 19.4 ha (Abbildung 2). Auch bei der SABA Grütwisen kann zu Vergleichszwecken auf bereits gemessene Messungen zurückgegriffen werden.



**Abbildung 2** Einzugsgebiet und Standort der SABA Grütwisen, im Foto mit Blick auf das Retentionsfilterbecken.

Die Probenahmestelle befindet sich im Ablauf des Absetzbeckens, bevor das vorbehandelte Strassenabwasser in das Retentionsfilterbecken eingeleitet wird. Im Ablauf des Absetzbeckens ist das Strassenabwasser bereits vorbehandelt, indem 60-90 % der partikulären Fracht, gemessen als GUS, im Absetzbecken zurückgehalten wird. Die gelösten Schadstoffe, zu denen teilweise auch die Schwermetalle zählen, werden weniger gut zurückgehalten.

Dieser Standort hat den Vorteil, dass damit Ergebnisse zu Konzentrationen von Mikroverunreinigungen im Ablauf eines Absetzbeckens liefert. Zudem wurde damit einer allfällig problematischen Probenaufbereitung durch stark partikelhaltiges Strassenabwasser entgegengewirkt. Eine zusätzliche Messstelle im Zulauf hätte den Umfang der Untersuchungen überschritten.

## 3.3 Beschreibung der Probenahme

### Sammelproben

Die Konzentrationen im Zulauf zur SABA beziehungsweise im Zulauf zum Retentionsfilterbecken wurden mittels Sammelproben bestimmt. Eine Sammelprobe bestand aus mehreren Einzelproben mit einem Volumen von je 30 bis 40 ml, welche automatisch und volumenproportional genommen wurden. Nach jeder Einzelprobe wurden die Ansaugschläuche mit Luft gespült, damit vorhandenes Restwasser nicht zur Kontamination der nachfolgenden Probe führte. Die Einzelproben wurden in ein gläsernes Sammelgefäss gepumpt, wovon nach Ablauf einer Sammelprobe eine repräsentative Probe entnommen wurde. Im Labor wurden GUS, totales Kupfer und totales Zink analysiert.

Nach jeder Probenahme wurde das Sammelgefäss durch ein neues Glassammelgefäss ersetzt und wieder in Betrieb genommen. Alle Proben wurden nach der Herstellung vor Ort spätestens nach 2 Stunden tiefgefroren bis zur Analyse gelagert.

### Ansteuerung der Probenehmer

Bei der SABA 7 erfolgte die Ansteuerung des Probenehmers mit der Durchflussmessung im Ablauf des Absetzbeckens. Da die hydraulische Dämpfung des Durchflusses gering ist, entsprechen die Probenahmen dem Verlauf des Durchflusses im Zulauf. Das Volumen zur Auslösung einer Einzelprobe betrug 10 m<sup>3</sup>.

Bei der SABA Grütwisen erfolgte die Ansteuerung des Probenehmers anhand der Durchflussmessung im Zulauf der SABA. Das Volumen zur Auslösung einer Einzelprobe betrug 30 m<sup>3</sup>. Zur Verminderung des Einflusses des Fremdwassers erfolgte die Aufsummierung des Volumens erst über einem Durchfluss von 20 l/s.

Der Einfluss des Absetzbeckens als Speicher von sauberem Fremdwasser, welches vom Strassenabwasser nach Regenbeginn zuerst ausgestossen werden muss wurde minimiert, indem Regenereignisse beprobt wurden, deren Volumen über 1'000 m<sup>3</sup> beträgt. Damit wird das Absetzbecken mit einem Volumen von 270 m<sup>3</sup>, mehrfach ausgetauscht.

Die Probenahme des Fremdwassers bei der SABA Grütwisen fand nach mehrtägigem Trockenwetter statt, damit das nach Regenereignissen im Absetzbecken vorhandene Strassenabwasser durch das Fremdwasser ausgetragen werden konnte. Die Einzelproben wurden zeitproportional genommen, und zwar alle 24 Minuten.

## 3.4 Untersuchte Stoffe

### 3.4.1 GUS, Kupfer und Zink

GUS, Kupfer und Zink sind einerseits relevante Schadstoffe im Strassenabwasser und gelten andererseits als Indikatoren für den Schadstoffrückhalt von Partikeln und weiterer Stoffe wie Schwermetalle, PAK und auch teilweise für Reifenabrieb [1]. Deshalb werden GUS, Kupfer und Zink standardmässig bei Funktionsprüfungen von SABA gemessen, weshalb es Angaben zu typischen Konzentrationen im Zulauf einer SABA, also im Strassenabwasser, dieser Stoffe gibt [6].

### 3.4.2 Mikroverunreinigungen

#### Strassenabwasserspezifisch

Gemäss Bericht der Eawag im Anhang wurden bei den Mikroverunreinigungen drei Stoffgruppen untersucht. Der ersten Stoffgruppe sind gelöste, strassenabwasserspezifische Mikroverunreinigungen zugeordnet. Diese sind in drei Typen A, B und C unterteilt, wovon die Typen A und B entscheidend sind.

- A: Gut analysierbare Mikroverunreinigungen: Spezifisch für Strassenabwasser (Indikatorstoffe).
- B: Gut analysierbare Mikroverunreinigungen, jedoch nicht nur spezifisch für Strassenabwasser, da auch andere Quellen wie kommunales Abwasser möglich sind. Wird nur Strassenabwasser analysiert, sind sie spezifisch. Dies ist sicher bei der SABA 7 der Fall.
- C: Schlecht analysierbare Mikroverunreinigungen, da sehr hohe Blindwerte (ubiquitäres Vorkommen in Probenahme- und Analyseequipment).

#### Landwirtschaftsspezifisch

Als landwirtschaftsspezifische Stoffe wurden in dieser Untersuchung die Pestizide Atrazin, Bentazon und Terbutylazin gemessen. Werden diese Stoffe im Strassenabwasser oder im Fremdwasser detektiert, sind sie Indikatoren für die Einleitung von Drainagewasser aus landwirtschaftlich genutzten Flächen in die Kanalisation der Strassenentwässerung.

#### Spezifisch für kommunales Abwasser

Stoffe, welche für kommunales Abwasser spezifisch sind, wurden sicherheitshalber analysiert um zu klären, ob kommunales Abwasser durch Fehllanschlüsse in die Strassenentwässerung gelangt. Als Indikatoren werden die Stoffe Carbamazepin (Antiepileptika), Diclofenac (Entzündungshemmer) und Valsartan (Blutdrucksenker) untersucht.



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Regenereignisse und Probenahmen

#### 4.1.1 Übersicht

Bei beiden SABA wurden je drei Sammelproben genommen (Tabelle 2). Am Standort Grütwisen wurde zudem eine Sammelprobe des Fremdwassers genommen. Zur Qualitätssicherung wurden bei beiden Probennehmern ein Blindwert genommen, anhand dessen Verunreinigungen durch die Schläuche des Probenahmesystems beurteilt wurden. Die Verunreinigungen erwiesen sich bei den Mikroverunreinigungen als wenig relevant (Gemäss Bericht Eawag im Anhang).

Parameter	SABA 7	Grütwisen
Sammelproben Strassenabwasser	3	3
Blindproben Schlauch	1	1
Sammelprobe Fremdwasser	0	1

**Tabelle 2** Kenndaten der Probenahmen bei der SABA 7 und der SABA Grütwisen.

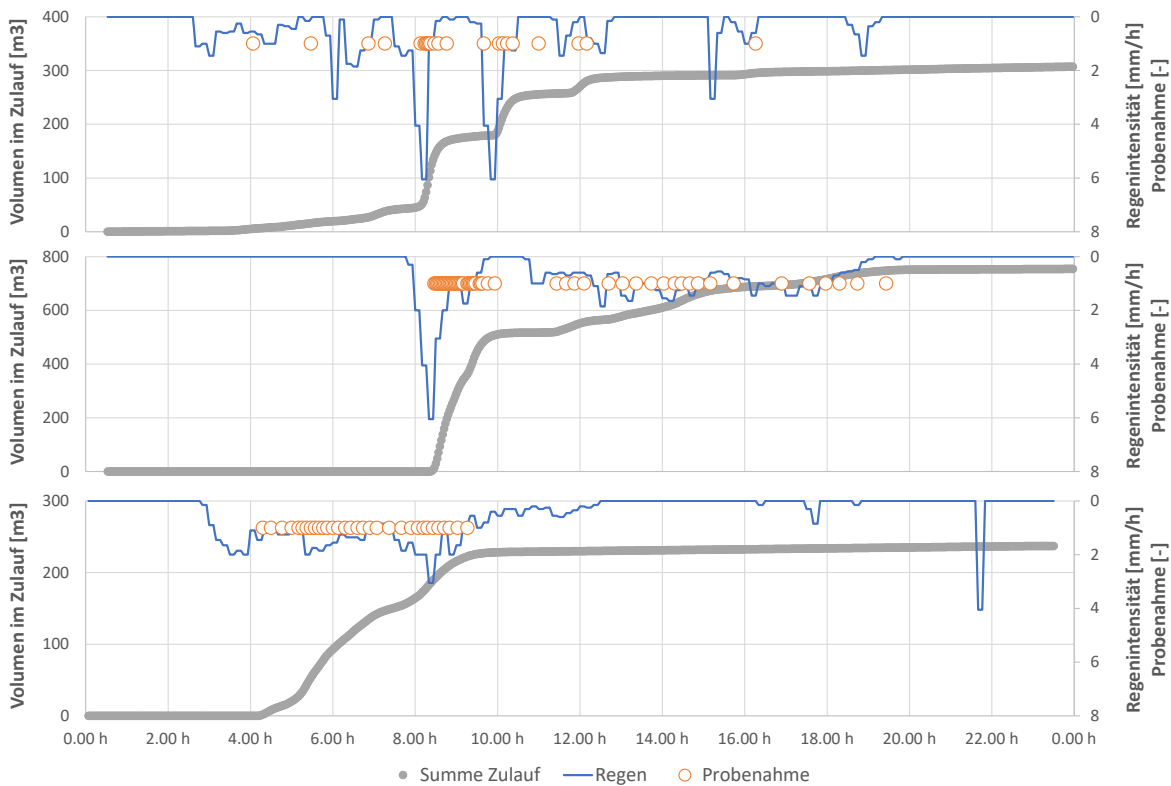
#### 4.1.2 SABA 7

Die drei Sammelproben wurden während drei Regenereignissen genommen und zwar am 16. und 19. September und am 1. November 2021 (Abbildung 3). Die Niederschlagshöhe der drei Ereignisse mit 11 mm bis 12 mm ist vergleichbar. Sie unterscheiden sich bezüglich Dauer und Intensitätsverteilung wie folgt (Tabelle 3).

- Ereignis 1: Probenahme während 14 Stunden, Intensitätsspitzen mit maximalen Intensitäten bis 6.1 mm/h.
- Ereignis 2: Probenahme während 12 Stunden, eine Intensitätsspitze mit 6.1 mm/h.
- Ereignis 3: Probenahme während 5 Stunden. Dauerregen ohne ausgeprägte Intensitätsspitzen, maximal 2.4 mm/h.

Parameter	Einheit	SABA 7			Grütwisen		
		1	2	3	1	2	3
Niederschlag	mm	11	12	11.7	30	13	10.3
Maximale Intensität	mm/h	6.1	6.1	2.4	11	8	2
Max. Durchfluss im Zulauf	l/s	120	192	28	143	176	122

**Tabelle 3** Kennzahlen der beprobten Regenereignisse.



**Abbildung 3** Charakterisierung der Regenereignisse der drei Sammelproben der SABA 7. Die Einzelprobenahmen sind mit orangefarbenen Kreisen gekennzeichnet.

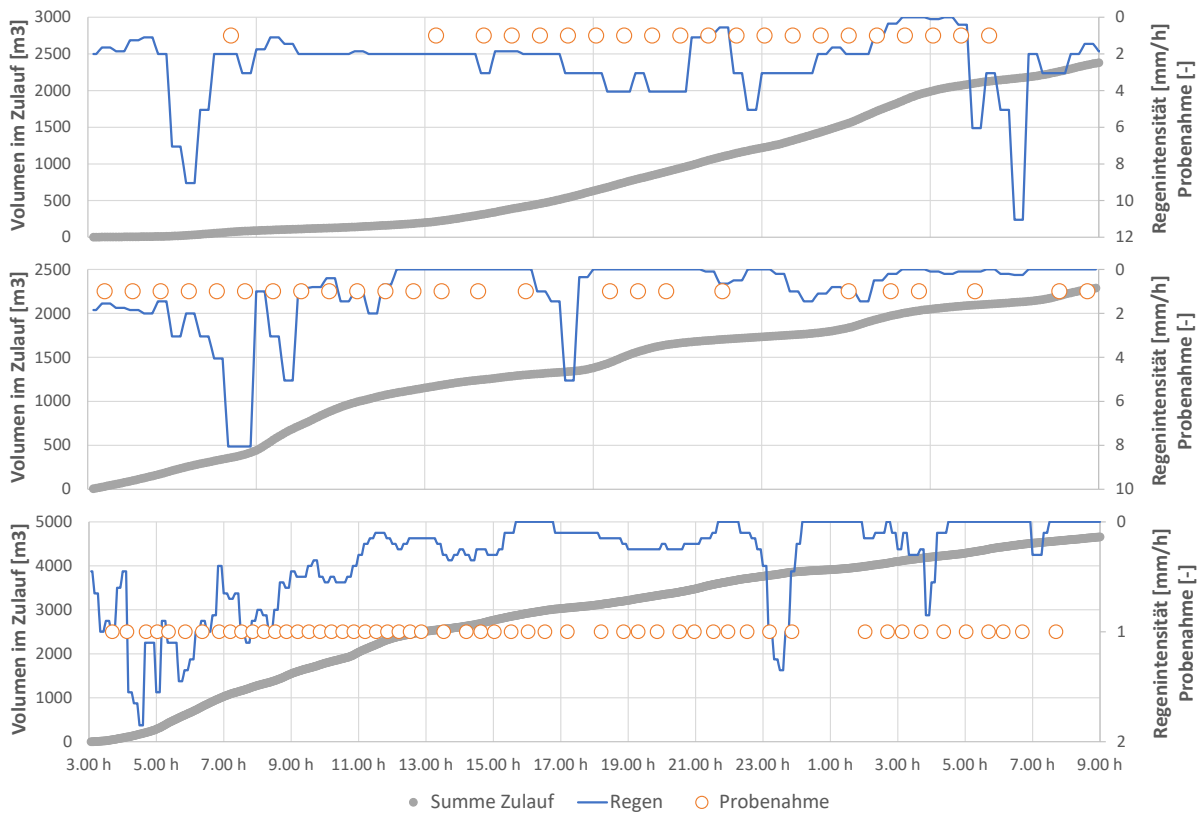
### 4.1.3 SABA Grütwisen

Die drei Sammelproben wurden während zwei Regenereignissen genommen. Das erste Ereignis fand am 4. Dezember statt, das zweite begann am 8. Dezember und endete am 9. Dezember (Abbildung 4). Die ersten beiden Sammelproben fanden nacheinander während des ersten Regenereignisses statt. Während der ersten Sammelprobe fielen 30 mm Niederschlag, während der zweiten 13 mm. Der Gesamtniederschlag während der dritten Sammelprobe umfasste 10.3 mm (Tabelle 3).

Die Regen unterscheiden sich bezüglich der Dauer und Intensitätsverteilung wie folgt.

- Ereignis 1: Längeres Ereignis mit zwei Intensitätsspitzen (9 mm/h, 11 mm/h)
- Ereignis 2: Längeres Ereignis mit zwei Intensitätsspitzen (8 mm/h, 5 mm/h)
- Ereignis 3: Langer Dauerregen ohne ausgeprägte Regenspitzen mit geringer maximaler Intensität (2 mm/h).

Der Fremdwasserdurchfluss bei Trockenwetter bei der SABA Grütwisen lag zwischen 4 l/s und 20 l/s. Er ist wetterabhängig, indem er nach langen Trockenphasen abnimmt und nach regenreichen Phasen zunimmt.



**Abbildung 4** Charakterisierung der Regenereignisse der Sammelposten der SABA Grütswisen.

#### 4.1.4 Bedeutung für das Schadstoffaufkommen

Die je drei beprobten Regenereignisse gehören aufgrund der Regensumme zu den intensiveren Regenereignissen. Deshalb sind im Vergleich zu schwächeren Regen die Schadstofffrachten erhöht [7].

#### 4.2 GUS, Kupfer und Zink

Die Konzentrationen der drei Sammelposten von GUS, Kupfer und Zink beider SABA zeigen die für Regenereignisse typischen Unterschiede (Tabelle 4). Die frachtgemittelten Konzentrationen der drei Sammelposten im Zulauf der SABA 7 sind für alle drei Stoffe um rund 50 % höher als die frachtgemittelten Konzentrationen der Funktionsprüfungen, was auf die beprobten intensiven, regenreichen Niederschläge zurückgeführt wird. Der Vergleich mit typischen Konzentrationen im Zulauf von SABA zeigt, dass bereits die frachtgemittelten Konzentrationen der Funktionsprüfung über den typischen Werten liegen.

Somit repräsentieren die frachtgemittelten Konzentrationen der SABA 7 und damit auch teilweise die Werte der drei Sammelposten vergleichsweise hohe Schadstoffkonzentrationen.

Bei der SABA Grütswisen sind die frachtgemittelten Konzentrationen der drei Sammelposten tiefer als diejenigen der Funktionsprüfung. Dies ist plausibel, da sich die Probenahmestelle nach dem Absetzbecken und nicht im Zulauf zur SABA befand. Im Vergleich zu typischen Konzentrationen im Strassenabwasser sind aber auch diese Werte höher. Somit entsprechen die Sammelposten bei der SABA 7 und der SABA Grütswisen Strassenabwässern, die stark mit Schadstoffen belastet sind, was vermutlich auch auf die Mikroverunreinigungen zutrifft. Damit sind diese Proben geeignet, um allfällig vorhandene Mikroverunreinigungen zu detektieren.

Die GUS, Kupfer- und Zinkgehalte im Fremdwasser liegen unter der Bestimmungsgrenze. Somit ist das Fremdwasser nicht mit Strassenabwasser verunreinigt. Ebenso fand bei der Fremdwasser-Sammelprobe keine messbare Rücklösungen von Kupfer oder Zink im Absetzbecken statt.

Sammelprobe	SABA 7			Grütwisen		
	GUS mg/l	Cu ug/l	Zn ug/l	GUS mg/l	Cu ug/l	Zn ug/l
1	700	169	910	1100	240	960
2	1400	222	2210	1600	190	800
3	200	85	630	400	144	520
<b>Frachtgemittelte Konzentrationen</b>	<b>1015</b>	<b>184</b>	<b>1614</b>	<b>873</b>	<b>180</b>	<b>701</b>
Frachtgemittelte Konzentrationen aus Funktionsprüfungen	650	135	1005	1355 <sup>(*)</sup>	291 <sup>(*)</sup>	1326 <sup>(*)</sup>
Typische Frachtgemittelten Konzentrationen (Median) [1]	302	98	446	302	98	446
Fremdwasser	-	-	-	7.5	1.5	7.5

**Tabelle 4** Konzentrationen von GUS, totalem Kupfer und totalem Zink, <sup>(\*)</sup> Frachtgemittelte Konzentrationen von Funktionsprüfungen und typische Werte im Strassenabwasser.

## 4.3 Mikroverunreinigungen

### 4.3.1 Strassenabwasserspezifisch

#### Betrachtung der einzelnen Sammelproben

An beiden Standorten zeigen die Konzentrationen der drei Sammelproben bei gut analysierbaren, strassenabwasserspezifischen Mikroverunreinigungen des Typs A und B ein Verhältnis von höchster und tiefster Konzentration von meistens zwei bis drei bis maximal acht (Daten im Anhang). Dies zeigt sich auch bei GUS, Kupfer und Zink, bei denen die Verhältnisse in einem ähnlichen Bereich sind.

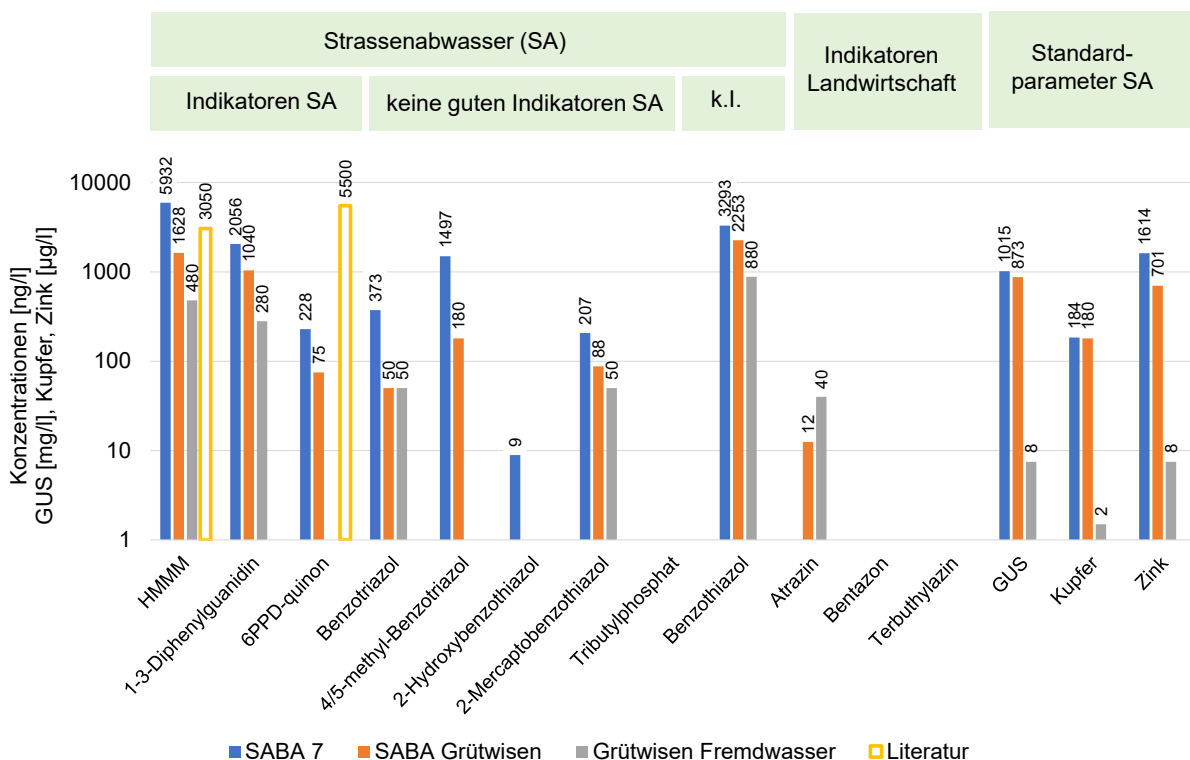
Dies ist plausibel, da 1-3-Diphenylguanidin als Vulkanisationsbeschleuniger und 6PPD-quinon als Reifenzusatzstoff aus dem Reifenabrieb stammen, für welchen Zink ein Indikator ist, da Zink dem Reifen als Vulkanisationshilfsmittel zugesetzt wird.

#### Betrachtung der frachtgemittelten Konzentrationen

In Abbildung 5 sind die frachtgemittelten Konzentrationen der drei Sammelproben sowie die Konzentrationen im Fremdwasser abgebildet, welche auf dem Bericht der Eawag im Anhang beruhen. Ebenso ergänzt sind Konzentrationen aus der Literatur [3], [4]. Die blauen Balken beschreiben die Werte der SABA 7, die orangenen diejenigen der SABA Grütwisen, die grauen diejenigen der Fremdwasser-Sammelprobe und die gelb gerahmten sind Literaturwerte.

- Alle strassenspezifischen Stoffe werden im Strassenabwasser gemessen und zwar in ähnlicher relativer Zusammensetzung zueinander. Dies ist ein Hinweis darauf, dass diese Stoffe im Strassenabwasser generell vorkommen. Die absoluten Konzentrationen dürften abhängig von der Belastung des Strassenabwassers unterschiedlich sein. Die frachtgemittelten GUS-, Kupfer- und Zinkkonzentrationen liegen im oberen Bereich für Strassenabwasser. Davon ausgehend, dass sich Mikroverunreinigungen ähnlich verhalten, gilt dies möglicherweise auch für die strassenabwasserspezifischen Mikroverunreinigungen.

- Für alle strassenabwasserspezifischen Stoffe sind die frachtgemittelten Konzentrationen im Zulauf zur SABA 7 höher als im Ablauf des Absetzbeckens der SABA Grütwisen. Dies ist plausibel, da im Absetzbecken ein Teil der partikulären Stoffe und der daran adsorbierten Stoffe zurückgehalten wird, was anhand von GUS, Kupfer und Zink festgestellt wird. Damit kann davon ausgegangen werden, dass, abhängig von der Polarität der Stoffe, ein Teil der betrachteten Mikroverunreinigungen ebenso teilweise im Absetzbecken zurückgehalten werden.
- Der Quotient beider frachtgemittelten Konzentrationen von Zink ist mit Faktor 2.3 ähnlich wie derjenige von 1-3-Diphenylguanidin (Faktor 2) und 6PPD-quinon (Faktor 3). Dies ist plausibel da Zink ähnlich wie 1-3-Diphenylguanidin und 6PPD-quinon bei der Reifenherstellung als Additiv beigemischt wird.



**Abbildung 5** Frachtgemittelte Konzentrationen bzw. Konzentrationen (Literatur) von Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser. (SA) = Strassenabwasser, k.l. = keine Indikatoren für Strassenabwasser. Die Gruppe der pharmazeutischen Stoffe ist nicht aufgeführt, da sie nicht detektiert wurden.

Obwohl die GUS, Kupfer- und Zinkkonzentrationen der Fremdwasser-Sammelprobe unter der Bestimmungsgrenze liegen, können mit Ausnahme von 6PPD-quinon und 4/5-methyl-Benzotriazol alle anderen Mikroverunreinigungen in dieser Kategorie auch im Fremdwasser gemessen werden. Bei den Indikatoren für Strassenabwasser (HMMM und 1-3-Diphenylguanidin) sind die Konzentrationen im Fremdwasser vierfach tiefer als im Ablauf des Absetzbeckens. Bei den weniger guten Indikatoren (Benzotriazol, 2-Mercaptobenzothiazol und Benzothiazol) sind die Konzentrationen halb so hoch bis gleich hoch. Fremdwasser wurde, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, im Ablauf des Absetzbeckens beprobt. Somit gibt es folgende beiden Erklärungsansätze:

Erstens: Diese Stoffe stammen aus anderen Abwasserarten, welche an die Strassenentwässerung angeschlossen sind (z.Bsp. Liegenschaftsentwässerung, Platzentwässerung), was bei HMMM als Inhaltsstoff von Harzen und Lacken denkbar wäre. Hingegen deutet 1-3-Diphenylguanidin, der als

Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt wird, eher in Richtung Strassenabwasser oder Liegenschaftsentwässerung, was allerdings mit dem Aufkommen schwierig zu erklären ist.

Die zweite Erklärung deutet darauf hin, dass diese Stoffe im Absetzbecken aus abgesetztem Schlamm rückgelöst werden, oder immer noch allmählich mit dem sich im Absetzbecken befindenden Strassenabwasser ausgetragen werden. Weshalb dies auf 6PPD-quinon nicht zutrifft, ist abzuklären. Dieselbe Thematik betrifft auch die Stoffe Benzotriazol, 2-Mercaptobenzothiazol und Benzothiazol.

### **Gewässerbelastung**

Die Extrapolation einer einzelnen Sammelprobe auf Frachten ist mit Vorsicht zu geniessen, hilft hier aber für eine Einschätzung. Demzufolge gelangen rund 8 % der Frachten von HMMM und 1-3-Diphenylguanidin mittels Fremdwasserabtrennung ins Gewässer.

Wie gut diese Stoffe in einem bewachsenen Sandfilter zurückgehalten werden, ist heute noch nicht geklärt.

### **Vergleich mit Literaturwerten**

Der Vergleich der gemessenen HMMM und 6PPD-quinon Konzentrationen mit Literaturwerten zeigt, dass der Wert für HMMM nahe des Literaturwerts liegt [2]. Der Wert für 6PPD-quinon aus [3] ist jedoch um Faktor 24 höher. Dieses Ergebnis für 6PPD-quinon ist überraschend, da beide untersuchten Strassenabwässer auch im Vergleich zu internationalen Werten hoch belastet sind. Da 6PPD-quinon als Additiv zur Reifenherstellung benutzt wird, kann eine Erklärung sein, dass in den USA die Zusammensetzung der Reifen unterschiedlich ist. Dies würde vielleicht auch die in der genannten Studie genannte hohe Fischmortalität erklären.

Ob die 6PPD-quinon Werte in der Schweiz auch an anderen Orten im gemessenen Bereich liegen, müssten weitere Messungen zeigen.

## **4.3.2 Landwirtschaftsspezifische Mikroverunreinigungen**

Eine landwirtschaftsspezifische Mikroverunreinigung, nämlich Atrazin, wurde bei der SABA Grütwis gemessen, und zwar sowohl im Fremdwasser als auch in den drei Sammelproben. Die Konzentration in der Fremdwasser-Sammelprobe ist höher als in jeder Einzelprobe. Dies deutet darauf hin, dass Atrazin durch die Nutzung in der Landwirtschaft ins Fremdwasser gelangt, und Fremdwasser damit zumindest teilweise von Drainagen landwirtschaftlicher Nutzflächen stammt.

Aufgrund der einen Sammelprobe im Fremdwasser kann nicht unbedingt darauf geschlossen werden, dass Atrazin durch das Strassenabwasser bei Regen verdünnt wird und die Konzentrationen im Strassenabwasser deshalb geringer sind.

## **4.3.3 Mikroverunreinigungen spezifisch für kommunales Abwasser**

Die drei pharmazeutisch genutzten Stoffe wurden weder im Zulauf beider SABA noch im Fremdwasser gemessen. Deshalb wird weder in die Strassenentwässerung noch ins Fremdwasser kommunales Abwasser eingeleitet.

## 5 Erkenntnisse

Die Erkenntnisse dieses Projekts können hinsichtlich GUS, Kupfer und Zink sowie der Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser wie folgt zusammengefasst werden:

- Die pro Standort genommenen je drei Sammelproben zeigen anhand der Konzentrationen von GUS, Kupfer und Zink, dass stark belastetes Strassenabwasser beprobt wurde. Entsprechend dürften die Konzentrationen der Mikroverunreinigungen auch eher hoch sein, falls sie sich ähnlich verhalten wie GUS, Kupfer und Zink.
- An beiden Standorten wurden zahlreiche Mikroverunreinigungen gemessen. Dabei erwiesen sich folgende drei Substanzen als geeignete Indikatoren für Strassenabwasser:
  - HMMM
  - 1-3-Diphenylguanidin
  - 6PPD-quinon
- Die Verhältnisse dieser drei Stoffe zueinander sind an jedem der beiden Standort ähnlich, was erste Hinweise auf eine typische Zusammensetzung dieser Stoffe im Strassenabwasser gibt.
- Die gemessenen Konzentrationen von HMMM liegen in einer ähnlichen Grössenordnung wie Werte aus der Literatur.
- Die gemessenen, frachtgemittelten Konzentrationen von 6PPD-quinon sind mehr als 20 mal tiefer als die Werte die in der Literatur gefunden wurden. Die Ursache ist unklar. Bekannt ist, dass Reifen nicht auf allen Kontinenten die gleiche Zusammensetzungen haben.
- Im Fremdwasser der SABA Grütwisen wurde Atrazin gefunden. Damit besteht die Vermutung, dass Fremdwasser zumindest teilweise von landwirtschaftlich genutzten Flächen stammt, auf welche zumindest früher Atrazin ausgebracht wurde.
- Das Vorkommen von 1-3-Diphenylguanidin und HMMM im Fremdwasser deutet auf Rücklösung dieser Stoffe aus dem Schlamm des Absetzbeckens oder auf allmählichen Austrag von noch vorhandenem Strassenabwasser im Absetzbecken hin. Weitere Ursachen könnten Einleitungen aus der Landwirtschaft oder der Liegenschafts- und Platzentwässerung sein.
- Das untersuchte Strassenabwasser enthält kein kommunales Abwasser.
- Mittels der gewählten LC-MS Methodik kann ein Grossteil der ausgewählten Substanzen mit tiefen Nachweisgrenzen detektiert werden. Demnach würde sich das analytische Setup des MS2fields eignen, um polare organische Substanzen im Zulauf von SABA zu messen.

## 6 Literatur

- [1] Strassenabwasserbehandlungsverfahren - Stand der Technik. 2022. Dokumentation BAFU und ASTRA 88002, Version 2.0.
- [2] Dröge, R. und weitere Autoren (2019) "MICROPROOF - Micropollutants in Road RunOff, Final Report: Sources, fate and treatment of microplastics and organic micropollutants from road transport", CEDR Call 2016.
- [3] Zhenyu, T. und weitere Autoren. (2021) A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Science*, 371, 185-189, 8 January 2021.
- [4] Steiner M. und Goosse P. 2022. Funktionsprüfung SABA ANU Los 4 – SABA Grütwisen. Bericht wst21, 13.März 2021, v1.1.
- [5] Steiner M. und Goosse P. 2021. Funktionsprüfung SABA A1, 6-Spur Ausbau Härkingen Wiggertal. SABA 7 und SABA 9. Bericht, 3. September 2021, v1.5.
- [6] Bundesamt für Strassen ASTRA. 2022. Fachhandbuch Trasse / Umwelt. Ausgabe 2022, Stand Januar.
- [7] Schadstoffe im Strassenabwasser einer stark befahrenen Strasse und deren Retention mit neuartigen Filterpaketen aus Geotextil und Adsorbiermaterial. 2006. Schlussbericht, Eawag, Berner Fachhochschule, GSA, ASTRA, BUWAL.



## **Anhang (Bericht Eawag)**

# Untersuchung von Strassenabwasser auf polare organische Substanzen (Bericht von Eawag an wst21)

Viviane Furrer, Christoph Ort und Heinz Singer - Dübendorf 17.3.2022

## 1 Ziel

Im Rahmen des BAFU-Projekts *mikroMISCH* werden gelöste organische Mikroverunreinigungen in Mischwasserüberläufen untersucht. Dies geschieht mit einer Methode, die nur eine geringfügige Probenaufbereitung benötigt, um mit MS2field zeitlich hoch aufgelöst messen zu können (Ziel: Erfassung von Spitzenkonzentrationen). Innerhalb der Vorstudie *Mikroverunreinigungen im Strassenabwasser* werden zwei zusätzliche Fragen adressiert:

- i) Ist die Methodik sensitiv genug, um die für diese Vorstudie ausgewählten Substanzen zu detektieren?
- ii) Welche Substanzen sind allenfalls strassenabwasserspezifisch und eignen sich deshalb als Markersubstanzen für Strassenabwasser?

Die Ziele sind:

- 1) Substanzportfolio in mikroMISCH erweitern für Quelle «Strassenabwasser» in Mischwasserentlastungen
- 2) Evaluation, ob sich das analytische Setup im MS2field allenfalls auch eignet, die Dynamik von relevanten, gelösten Substanzen im Zulauf von SABA zu messen

## 2 Methodik

wst21 lieferte Zulaufproben von zwei Strassenabwasser-Behandlungsanlagen (SABA), *SABA 7* und *SABA Grütwisen*. In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die erhaltenen Proben zu finden. Die Feldblindprobe dient dazu, die Hintergrundkonzentration aufgrund des Probenahmeequipments zu eruieren. Dazu wurde Mineralwasser der Marke Evian durch das gesamte Probenahmeequipment gepumpt und anschliessend gefasst. Fremdwasser ist nur am Standort SABA Grütwisen vorhanden. Pro Standort wurden Sammelproben von jeweils drei Ereignissen genommen.

*Tabelle 1: Übersicht Zulaufproben aus den beiden Strassenabwasser-Behandlungsanlagen SABA 7 und SABA Grütwisen mit jeweiligem Datum der Probenahme.*

<b>Standort</b>	<b>Feldblind</b>	<b>Fremdwasser</b>	<b>Ereignis</b>
SABA 7	12.9.2021	-	1: 17.9.2021
			2: 20.9.2021
			3: 2.11.2021
SABA Grütwisen	16.10.2021	16.10.2021	1: 4.12.2021
			2: 5.12.2021
			3: 9.12.2021

Die erhaltenen Proben haben wir mittels einer LC-HRMS Methodik (Flüssigchromatografie-hochauflösende Massenspektrometrie) auf polare organische Substanzen untersucht, analog der Methodik im MS2field (Stravs et al. 2021). Die Liste der analysierten Substanzen und verwendeten isotoopenmarkierten Standards ist im Anhang 1 «Übersicht Substanzen» aufgeführt. Die Proben wurden bei -20°C gelagert. Zur Analyse wurden die Proben aufgetaut und anschliessend zentrifugiert. Es wurden 250 uL injiziert. Eine Messung dauerte 18 Minuten, wobei jeweils abwechselnd ein Fullscan und fünf datenabhängige MS2 gemessen wurden.

## 3 Resultate

### 3.1 Strassenabwasserspezifische Substanzen

In Tabelle 2 sind die gemessenen Konzentrationen der strassenabwasserspezifischen Substanzen aufgezeigt. Anhand der Resultate teilten wir die Substanzen in drei Gruppen ein, abhängig von der Güte der chemischen Analyse und der Spezifität bezüglich Strassenabwasser:

**A) Gut analysierbar, spezifisch:** Hexa(methoxymethyl)melamin (HMMM), 1-3-Diphenylguanidin und 6PPD-quinon weisen eine gute Analysierbarkeit auf und sind zudem spezifisch für Strassenabwasser. Diese drei Substanzen eignen sich demnach gut als Markersubstanzen. Details zur Identifikation sind im Anhang 2 «Identifikation mit Hilfe MS2-Spektren» zu finden.

**B) Gut analysierbar, unspezifisch:** Benzotriazol sowie 4/5-methyl-Benzotriazol können gut mit der LC-HRMS Methodik analysiert werden, sie weisen tiefe Labor- und Feldblindwerte auf (LOQ in erster Messung hoch auf Grund Verschmutzung am Messgerät). Diese Stoffe können demnach gut im Strassenabwasser quantifiziert werden. Sie eignen sich jedoch nicht als Indikatorsubstanzen, da sie nebst 'Strasse' viele weitere Quellen aufweisen (Spülmaschinen, Frostschutz, Metallbearbeitung, etc.). Zu dieser Gruppe gehören auch die beiden Derivate von Benzothiazol, 2-Hydroxybenzothiazol und 2-Mercaptobenzothiazol, sowie Tributylphosphat, welche tiefe Nachweisgrenzen aufweisen. Ausser 2-Mercaptobenzothiazol wurden jedoch kaum erhöhte Konzentrationen im Strassenabwasser gefunden. Die drei Substanzen weisen ebenfalls viele weitere Quellen auf, weshalb sie nicht als Indikatorsubstanzen geeignet sind.

**C) Hoher Blindwert:** Benzothiazol weist erhöhte Feld- und Laborblindwerte auf, da es sich aus verschiedenen Plastikmaterialien herauslöst (Probenahme-Equipment, Labormaterialien). Dadurch können nur sehr hohe Umweltkonzentrationen in der Probe quantitativ bestimmt werden. Dies ist auch bei Tris(1-chloropropan-2-yl)phosphat der Fall, wobei eine Analytik durch das ubiquitäre Vorkommen unmöglich wurde und dieser Stoff deshalb nicht in der Tabelle aufgeführt wird.

Tabelle 2: Messresultate SABA **SABA 7** (Ereignis 1: 17.9.2021, Ereignis 2: 20.9.2021, Ereignis 3: 2.11.2021) und **SABA Grütwissen** (Ereignis 1: 4.12.2021, Ereignis 2: 5.12.2021, Ereignis 3: 9.12.2021).

Gruppe <sup>1</sup>	Substanz	LOQ <sup>2</sup>	Konzentration [ng/L]								
			Feld-blind <sup>3</sup>	SABA 7			SABA Grütwissen				Fremdwas.
				Ereignis 1	Ereignis 2	Ereignis 3	Feld-blind <sup>3</sup>	Ereignis 1	Ereignis 2	Ereignis 3	
A	HMMM	10	< 10	4'100	5'400	> 10'000	50	1'800	1'300	1'700	480
	1-3-Diphenylguanidin	5	90	5'300	690	2'200	30	1'100	1'200	930	280
	6PPD-quinon	20	< 20	200	230	260	< 20	70	70	80	< 20
B	Benzotriazol	20	< 20	300	350	540	< 20	50	30	60	50
	4/5-methyl-Benzotriazol	25 (500*)	< 500*	1'100*	1'500*	2'000*	< 500*	160	160	200	< 500*
	2-Hydroxybenzothiazol	5	< 5	10	< 5	20	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	2-Mercaptobenzothiazol	50	< 50	210	160	350	< 50	90	60	100	50
	Tributylphosphat	50	< 50	< 50	< 50	< 50	50	< 50	< 50	< 50	< 50
C	Benzothiazol	500	690	4'100	2'900	3'500	1'500	2'500	1'900	2'300	880

1) A=Gut analysierbar, spezifisch, B=gut analysierbar, unspezifisch, C=Hoher Blindwert

2) 'Limit of quantitation' = Bestimmungsgrenze

3) Konzentration aufgrund Probenahmeeequipment

\* Bei diesen Messungen war Messgerät kontaminiert, deshalb LOQ bei 500 ng/L statt 25 ng/L

Zur besseren Veranschaulichung sind in den folgenden zwei Abbildungen die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen in den jeweiligen Proben geplottet. Abbildung 1 zeigt die Substanzen mit höheren Konzentrationen und Abbildung 2 jene mit tieferen Konzentrationen. Es ist ersichtlich, dass der Standort SABA 7 tendenziell höhere Konzentrationen aufweist. Zudem scheinen die Unterschiede zwischen den Standorten grösser zu sein als zwischen den Ereignissen pro Standort.



Abbildung 1: Vergleich Konzentrationen in den verschiedenen Proben (hohe Konzentrationen). **Balken ohne Füllung:** Messwert < LOQ, wobei Höhe der Balken den LOQ-Wert angibt. **Hintergrundfarben:** Blau: Blindwerte, Braun: Regenereignisse, Grün: Fremdwasser.

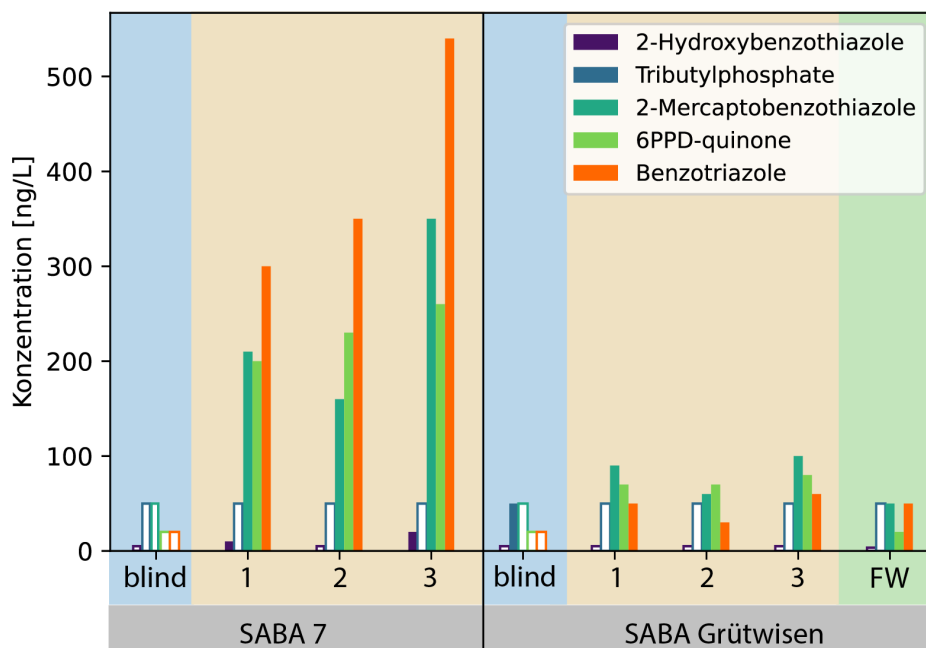


Abbildung 2: Vergleich Konzentrationen in den verschiedenen Proben (tiefe Konzentrationen). **Balken ohne Füllung:** Messwert < LOQ, wobei Höhe der Balken den LOQ-Wert angibt. **Hintergrundfarben:** Blau: Blindwerte, Braun: Regenereignisse, Grün: Fremdwasser.

### 3.2 Pestizide und Pharmazeutika

Sämtliche Proben (Ereignis, Feldblind, Fremdwasser) wurden auf das Vorkommen von Pestiziden und Pharmazeutika untersucht, um diese auf Einträge aus der Landwirtschaft oder von häuslichem Abwasser zu prüfen. Dazu wurden 55 Substanzen (24 Pestizide, 31 Pharmazeutika) als Targets definiert, welche häufig in der Schweiz vorkommen. Von diesen 55 Substanzen wurden die wenigsten in den Proben detektiert.

Tabelle 3 und Tabelle 4 zeigen die gefundenen Konzentrationen von 6 Markersubstanzen. Die Pestizide Atrazin, Bentazon und Terbutylazin gelten als Markersubstanzen für landwirtschaftliche Drainagen. Der Einsatz von Atrazin ist zwar in der Schweiz seit 2012 verboten, es wird jedoch immer noch aus den Feldern ausgewaschen. Die Pharmazeutika Carbamazepin, Diclofenac und Valsartan werden als Markersubstanzen für häusliches Abwasser verwendet.

Das Fremdwasser der SABA Grütwisen zeigt ein Vorkommen von Pestiziden auf, was darauf hindeutet, dass es aus landwirtschaftlichen Drainagen stammen könnte. Auch die Ereignisproben von SABA Grütwisen weisen erhöhte Pestizidkonzentrationen auf. Die Konzentrationen von Atrazin in den Ereignissen ist mit der Verdünnung des Fremdwassers zu erklären. Die hohe Konzentration von Bentazon bei Ereignis 2 hingegen ist etwas überraschend, da sie höher ist als im Fremdwasser. Evt. ist dies mit schwankenden Konzentrationen im Fremdwasser zu erklären. Spuren von Pharmazeutika wurden weder im Fremdwasser noch in den Ereignisproben nachgewiesen.

Die Proben von SABA 7 hingegen zeigen weder ein Vorkommen von Pestiziden noch Pharmazeutika mit Ausnahme von Ereignis 3, wo eine erhöhte Konzentration von Diclofenac detektiert wurde. Da dies nur bei einem Ereignis und einer Substanz der Fall ist, ist der Stoff wahrscheinlich bei/nach der Probenahme in die Probe gelangt und nicht durch häusliches Abwasser.

*Tabelle 3: Markersubstanzen für landwirtschaftliche Drainagen und häusliches Abwasser Zulauf SABA Grütwisen.*

		SABA Grütwisen					
Substanz		LOQ <sup>1</sup>	Feldblind <sup>2</sup>	Konzentration [ng/L]			Fremdwasser
				Ereignis 1	Ereignis 2	Ereignis 3	
Atrazin	Pestizid	5	< 5	10	16	12	40
Bentazon	Pestizid	50	< 50	< 50	65	< 50	< 50
Terbutylazin	Pestizid	5	< 5	< 5	< 5	< 5	6
Carbamazepin	Pharma	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Diclofenac	Pharma	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Valsartan	Pharma	50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50

1) 'Limit of quantification' = Bestimmungsgrenze

2) Konzentration aufgrund Probenahmeeequipment

Tabelle 4: Markersubstanzen für landwirtschaftliche Drainagen und häusliches Abwasser Zulauf **SABA 7**.

Substanz		SABA 7				
		LOQ <sup>1</sup>	Feldblind <sup>2</sup>	Konzentration [ng/L]		
				Ereignis 1	Ereignis 2	Ereignis 3
Atrazin	Pestizid	5	< 5	< 5	< 5	< 5
Bentazon	Pestizid	50	< 50	< 50	< 50	< 50
Terbutylazin	Pestizid	5	< 5	< 5	< 5	< 5
Carbamazepin	Pharma	20	< 20	< 20	< 20	< 20
Diclofenac	Pharma	50	< 50	< 50	< 50	90
Valsartan	Pharma	50	< 50	< 50	< 50	< 50

1) 'Limit of quantification' = Bestimmungsgrenze

2) Konzentration aufgrund Probenahmeequipment

# Appendix

## 1 Übersicht Substanzen

*Tabelle 5: Übersicht der analysierten Substanzen und die verwendeten internen Standards zur Quantifizierung mit jeweils Masse und Retentionszeit (RT).*

<b>Substanz</b>	<b>Masse</b>	<b>RT (min)</b>	<b>Interner Standard</b>	<b>Masse</b>	<b>RT (min)</b>
HMMM	391.2300	12.08	Terbutryn-D5	247.1748	12.23
1-3-Diphenylguanidin	212.1182	9.26	Lidocaine-D10	245.2433	9.05
6PPD-quinon	299.1754	13.66	Diazinon-D10	315.1711	13.61
Benzotriazol	120.0556	9.90	Benzotriazol-D4	124.0807	9.86
4/5-methyl-Benzotriazol	134.0713	10.91	4/5-methyl-Benzotriazol-D6	140.1089	10.86
Benzothiazol	136.0215	11.38	Benzothiazol-D4	140.0467	11.36
2-Hydroxabenzothiazol	152.0165	10.32	Venlafaxin-D6	284.2491	10.37
2-Mercaptobenzothiazol	167.9936	11.62	Telmisartan-D3	518.263	11.88
Tributylphosphat	267.1720	13.92	Mefenamic-acid-D4	245.1364	13.95
Atrazin	216.101	12.40	Atrazin-D5	221.1324	12.38
Bentazon	239.0496	12.02	Bentazon-D6	245.0872	11.97
Terbuthylazin	230.1167	12.99	Terbuthylazin-D5	235.1481	12.96
Carbamazepin	237.1022	11.99	Carbamazepin-D8	245.1525	11.94
Diclofenac	296.024	13.50	Diclofenac-D4	300.0491	13.47
Valsartan	436.2343	12.96	Valsartan-13C5, 15N	442.2481	12.94

## 2 Identifikation mit Hilfe MS2-Spektren

Im Folgenden wurden die MS2-Spektren verwendet, um die in den Proben gefundenen Substanzen 6PPD-quinone, Hexamethoxymethylmelamine und 1-3-Diphenylguanidine eindeutig zu identifizieren, da keine isotopenmarkierten Standards zur Verfügung standen. Dazu wurden jeweils aus dem MS2-Spektrum des vorhandenen Standards (100 ng/L) (Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 5) die Massen der charakteristischen Fragmente abgelesen (Tabelle 6, Tabelle 8, Tabelle 10). Anschliessend wurden aus den MS2-Spektren der Proben die Intensitäten der charakterisierenden Fragmente eruiert. Die Intensitäten des Parent-Ion und der Fragmente können nun ins Verhältnis gesetzt werden (Tabelle 7, Tabelle 9, Tabelle 11). Wenn die Verhältnisse in den Proben mit jenen des Standards übereinstimmen, handelt es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um dieselbe Substanz. Dies ist bei allen drei Substanzen der Fall.



## 2.1 6PPD-quinone

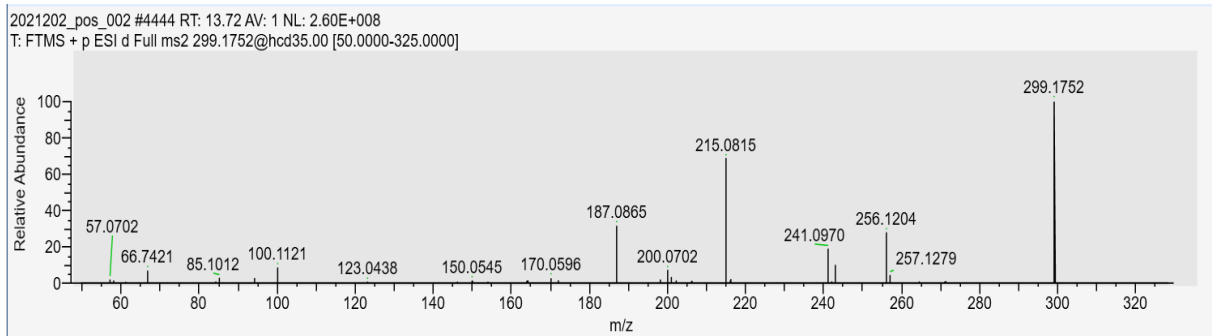


Abbildung 3: Spektrum von Masse 299.1752 generiert mit 35 eV in Kalibrationspunkt 100 ng/L bei Retentionszeit 13.72 min.

Tabelle 6: Masse von Ausgangsmolekül und 4 stärksten Fragmenten von 6PPD-quinone.

Ion	m/z
Parent	299.1752
Fragment 1	215.0815
Fragment 2	187.0874
Fragment 3	256.1204
Fragment 4	241.0970

Tabelle 7: Verhältnisse von Ausgangsmolekül und Fragmente in den verschiedenen Proben.

Probe	Parent/Frag1	Parent/Frag2	Parent/Frag3	Parent/Frag4
STD 100 ng/L	8.0	28.8	19.6	38.7
Gub 1	7.7	26.4	19.4	35.8
Gub 2	8.3	31.4	22.7	39.9
Gub 3	8.1	28.5	19.7	34.6
Olt 1	7.9	28.1	20.9	39.8
Olt 2	7.3	24.1	17.9	33.2
Olt 3	7.8	25.5	19.2	37.7

## 2.2 HMMM

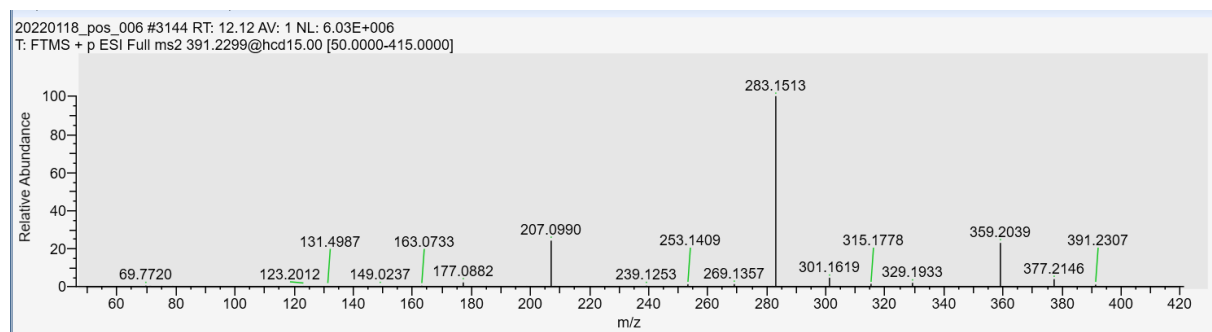


Abbildung 4: Spektrum von Masse 391.2300 generiert mit 15 eV in Kalibrationspunkt 500 ng/L bei Retentionszeit 12.12 min.

Tabelle 8: Masse von Ausgangsmolekül und 2 stärksten Fragmenten von HMMM.

Ion	m/z
Parent	391.2300
Fragment 1	283.1515
Fragment 2	207.0987

Tabelle 9: Verhältnisse von Ausgangsmolekül und Fragmente in den verschiedenen Proben.

Probe	Parent/Frag1	Parent/Frag2
STD 500 ng/L	3.3	13.2
Olt 1	2.9	11.5
Olt 2	2.7	10.9
Olt 3	2.6	10.3
Gub 1	2.9	11.8
Gub 2	2.7	11.0
Gub 3	2.9	12.0
Gub FW	3.3	13.2

## 2.3 Diphenylguanidine

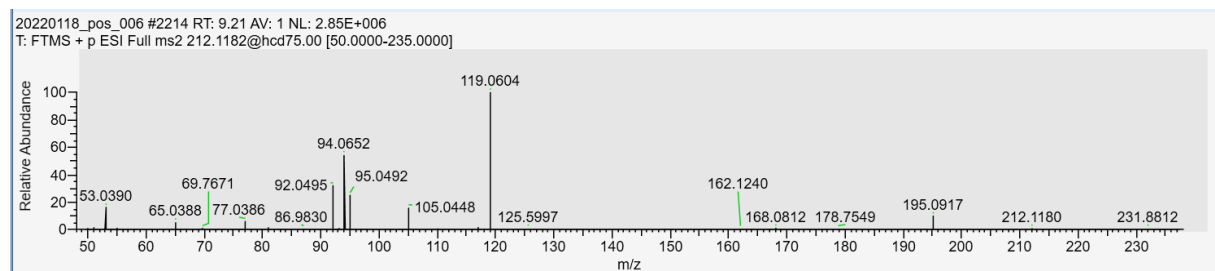


Abbildung 5: Spektrum von Masse 212.1182 generiert mit 75 eV in Kalibrationspunkt 500 ng/L bei Retentionszeit 9.21 min.

Tabelle 10: Masse von Ausgangsmolekül und 2 stärksten Fragmenten von Diphenylguanidine.

Ion	m/z
Parent	212.1182
Fragment 1	119.0604
Fragment 2	94.0652

Tabelle 11: Verhältnisse von Ausgangsmolekül und Fragmente in den verschiedenen Proben.

Probe	Parent/Frag1	Parent/Frag2
Kal 500	4.8	8.3
Olt 1	4.7	8.2
Olt 2	4.2	7.2
Olt 3	4.5	7.8
Gub 1	4.4	7.8
Gub 2	4.3	7.4
Gub 3	4.1	6.9
Gub FW	4.9	8.2

## Referenzen

Stravs, M.A., Stamm, C., Ort, C. and Singer, H. (2021) Transportable Automated HRMS Platform “MS2field” Enables Insights into Water-Quality Dynamics in Real Time. Environmental Science & Technology Letters.