

Suspect und Non-target Screening von polaren organischen Schadstoffen im Schweizer Grundwasser

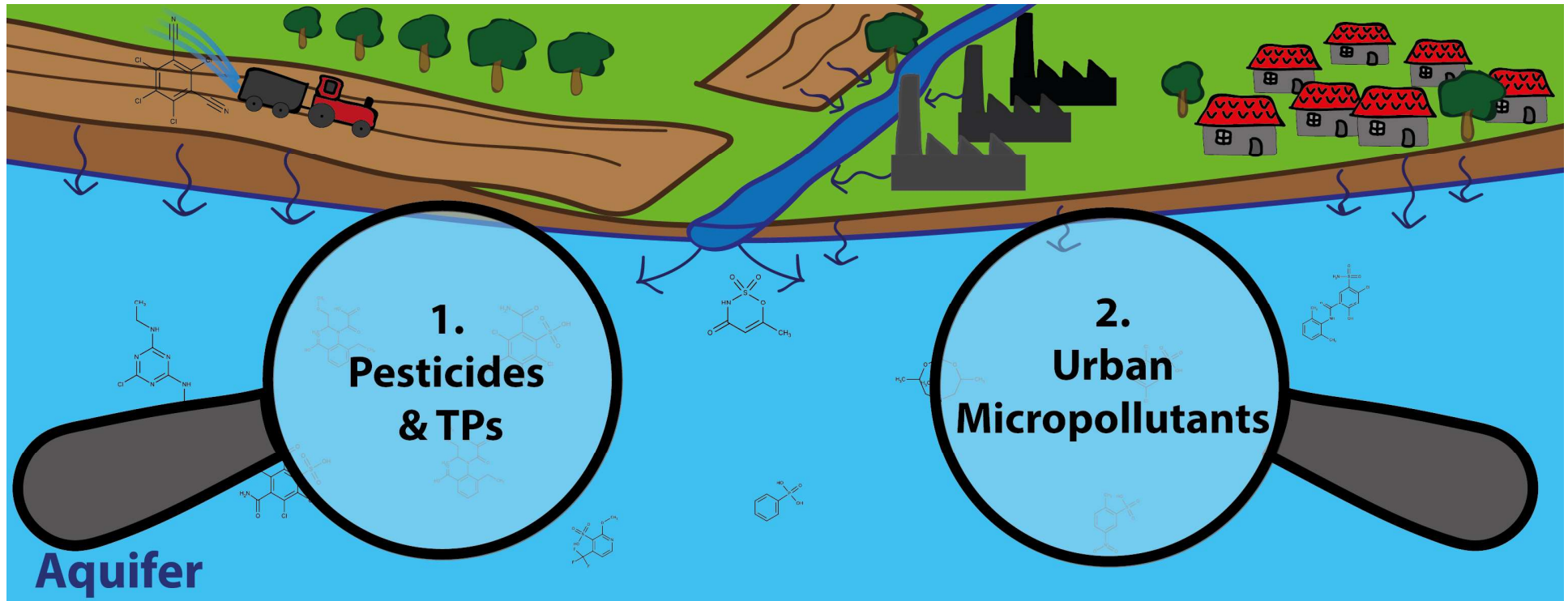
Eawag, Schweizer Wasserforschungsinstitut
& Institut für Biogeochemie und Schadstoffdynamik, ETH Zürich



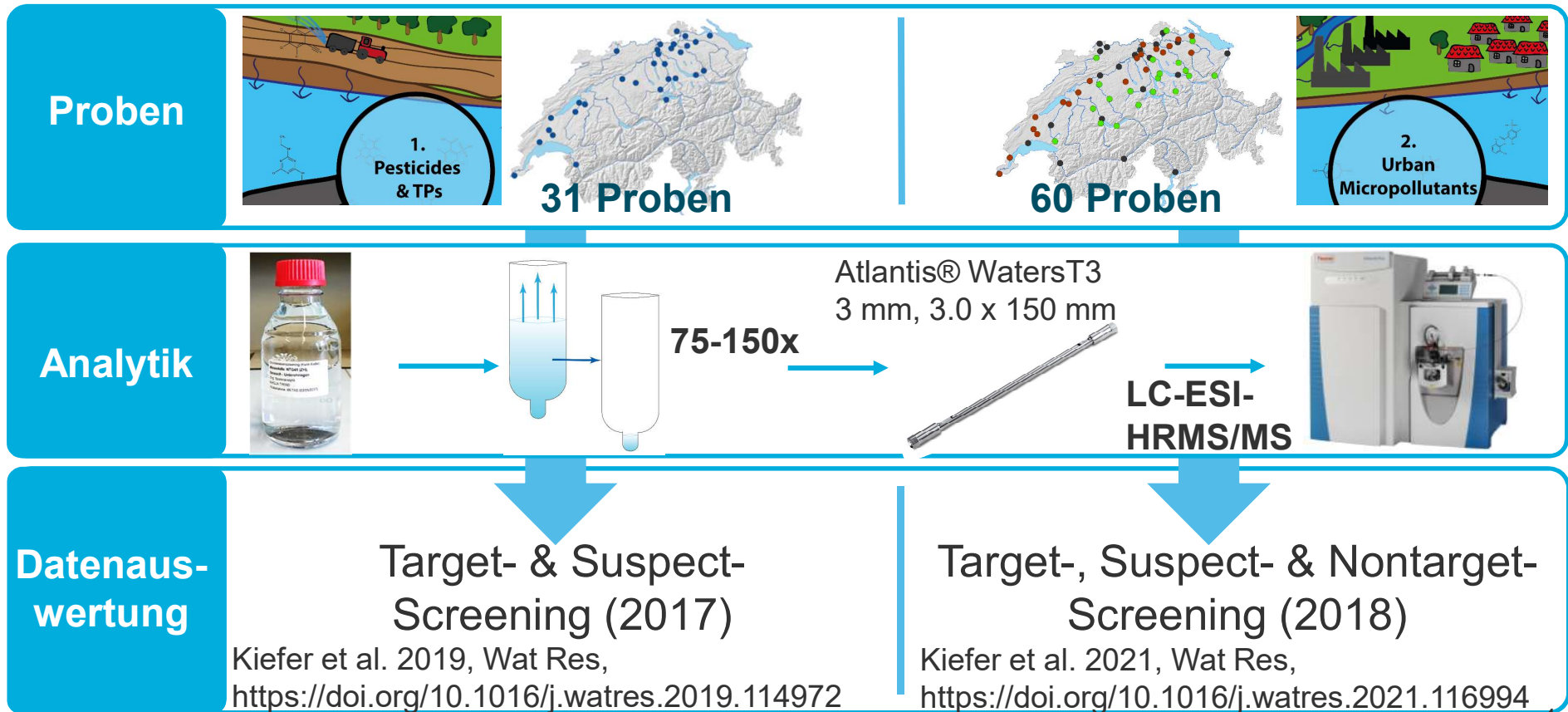
Karin Kiefer, Heinz Singer, **Juliane Hollender**

juliane.hollender@eawag.ch

Übersicht

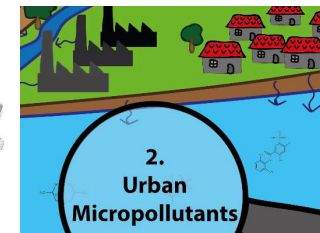
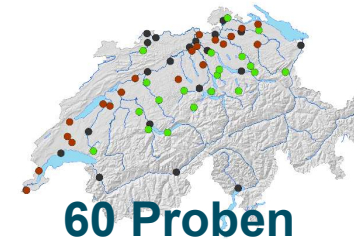
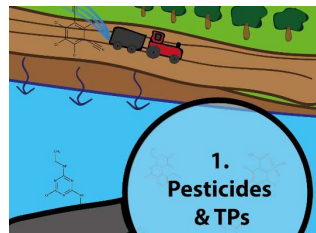


Methoden für Grundwasser-Screening



Methoden für Grundwasser-Screening

Proben



Datenauswertung

Targets:

- Referenzstandards: 237 Pestizide & Metaboliten, 282 andere Mikroschadstoffe, 224 interne Standards

Suspects:

- > 1000 PSM & Metaboliten

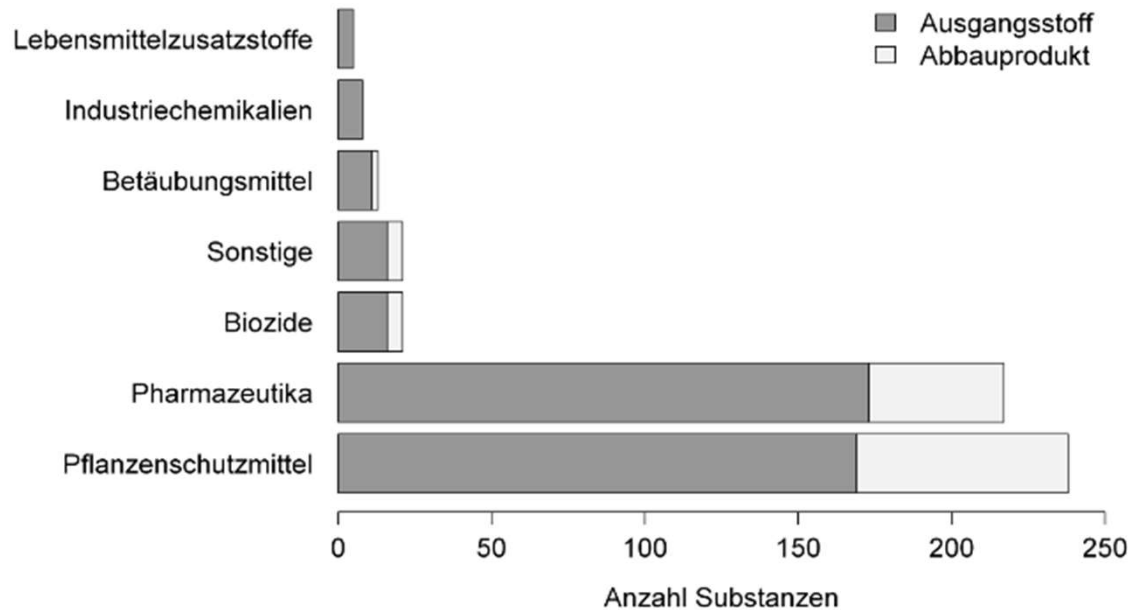
Suspects:

- > 1000 urbane Substanzen PMT (persistent, mobil, toxisch)

Nontargets:

- Übrige Signale nach Priorisierung

Target Screening (2017, 31 Proben)



**LOQ ≤ 10 ng/L
für ~80% der
Targets**

105 von 519 Targets detektiert, 14 Targets >100 ng/L

- 2 Pestizide und 6 Pestizidmetaboliten
- 2 Süsstoffe, 1 Röntgenkontrastmittel, 3 andere

Screening: Fokus Pestizid-Metaboliten

Suspect-Liste (NORMAN list S60):

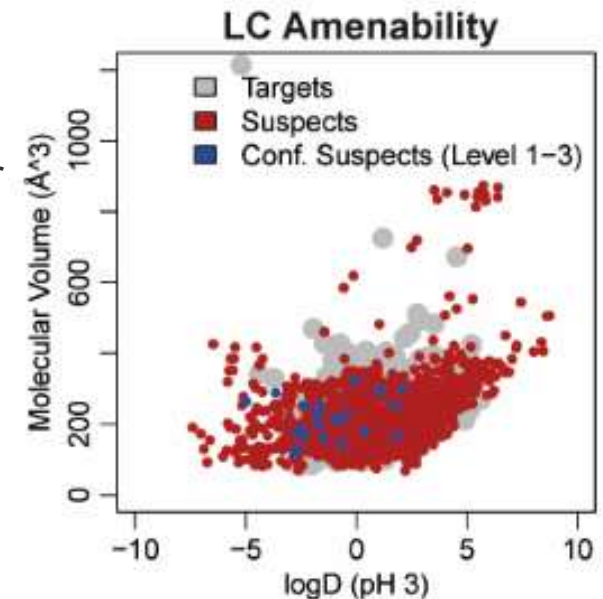
- >1000 experimentell beobachtete PSM-Metaboliten EU Registrierungs dossiers (Latino et al. ESPI 2017), Literatur
- Umfassend, aber nicht vollständig

Datenauswertung:

- Automatische Datenauswertung: Compound Discoverer (Thermo)
- Datenfilterung und Plausibilisierung: MSMS (MetFrag), Retentionszeit, pos/neg Ionisierung, Verbrauchsdaten

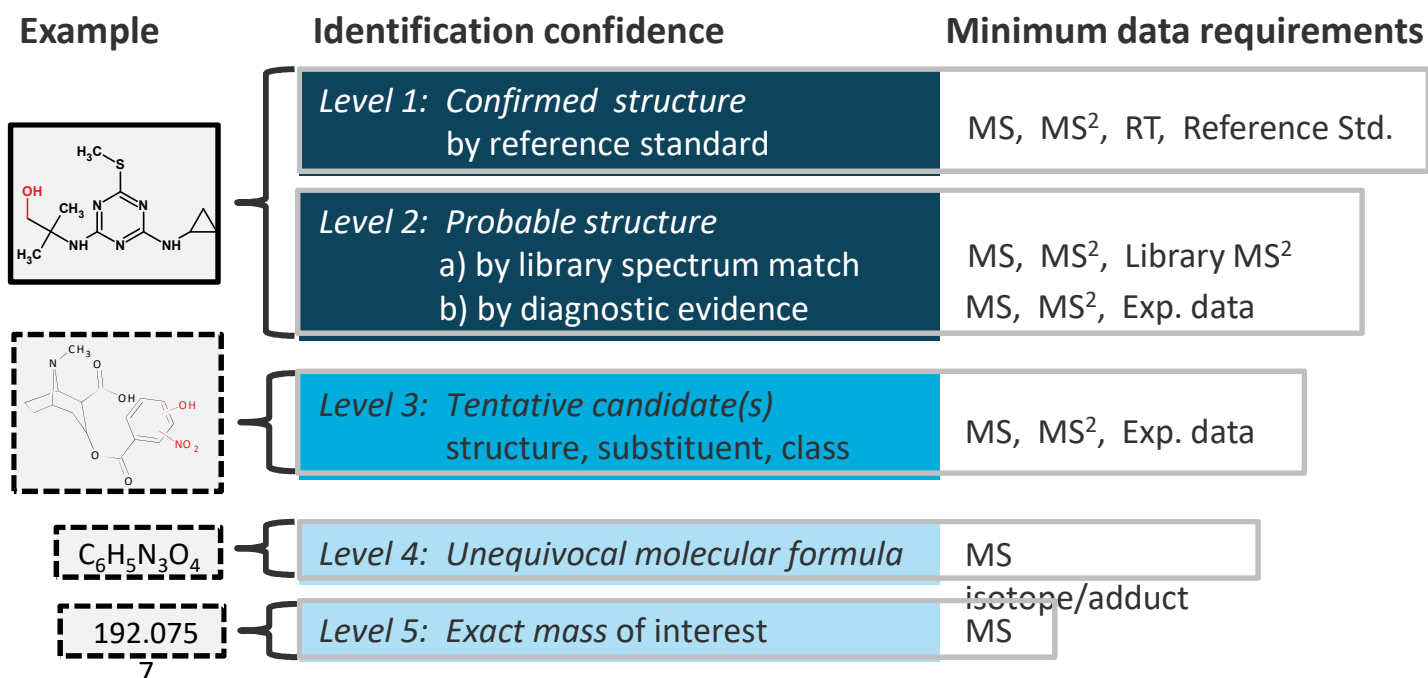
Sicherheit zu Analysierbarkeit nur mit Referenzstandard (43 erworben von Pestizidhersteller & kommerziell)

Kiefer et al. (2019), Water Research, 165



- 95% ähnliche Polarität wie Targets
- 98% Masse > 100 Da & Heteroatom

Kommunikation der Sicherheit der Identifizierung (HRMS/MS)



Identifizierte Pestizid-Metaboliten

“Neu”

3 Herbizid-TPs

- 2 Terbutylazin TPs
- 1 Cycloxydim TP

2 Insektizid-TPs

- 2 Fipronil TPs (1x Level 2)

8 Fungizid-TPs

- 6 Chlorothalonil TPs (1x Level 3)
- 2 Fluxapyroxad / Bixafen TPs

“Bekannt” (Reemtsma et al. (2013), Steverkooperation (2015), LfU (2018), etc.)

9 Herbizid-TPs

- 2 Terbutylazin TPs
- 1 Dimethachlor TP
- 2 Nicosulfuron TPs

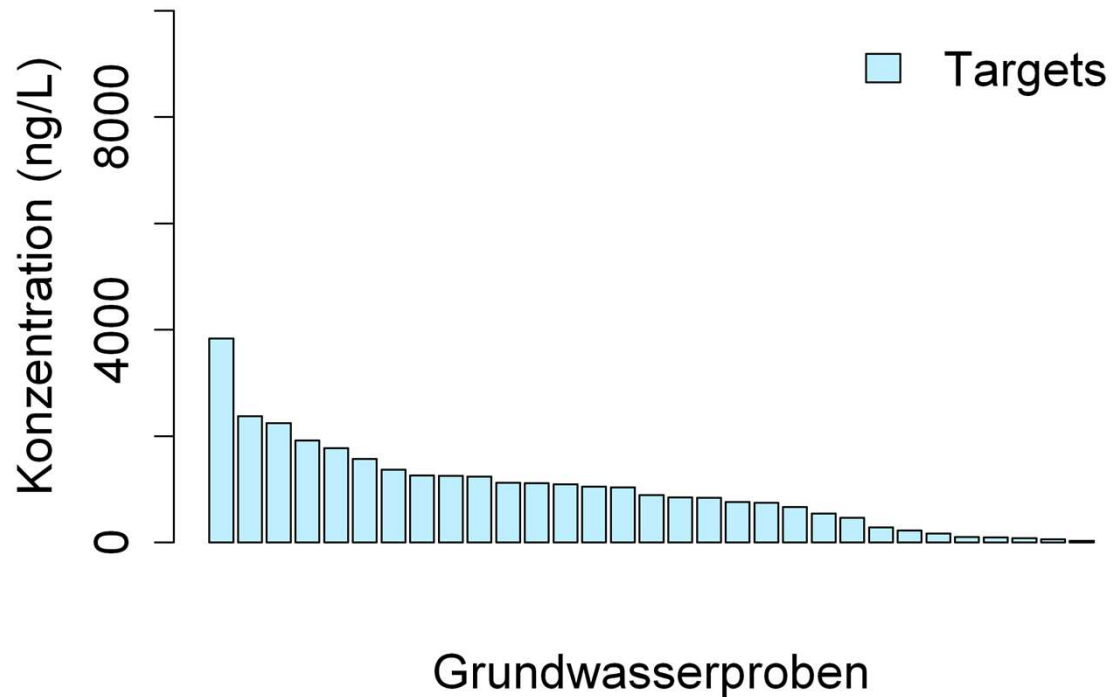
- 2 Metolachlor/Acetoachlor TPs
- 1 Pinoxaden TP
- 1 Chlorotoluron TP (Level 2a)

3 Fungizid-TPs

- 1 Chlorothalonil TPs
- 1 Fludioxonil TP
- 1 Metalaxyl TP

Relevanz der Exposition mit Pestizid-Metaboliten?

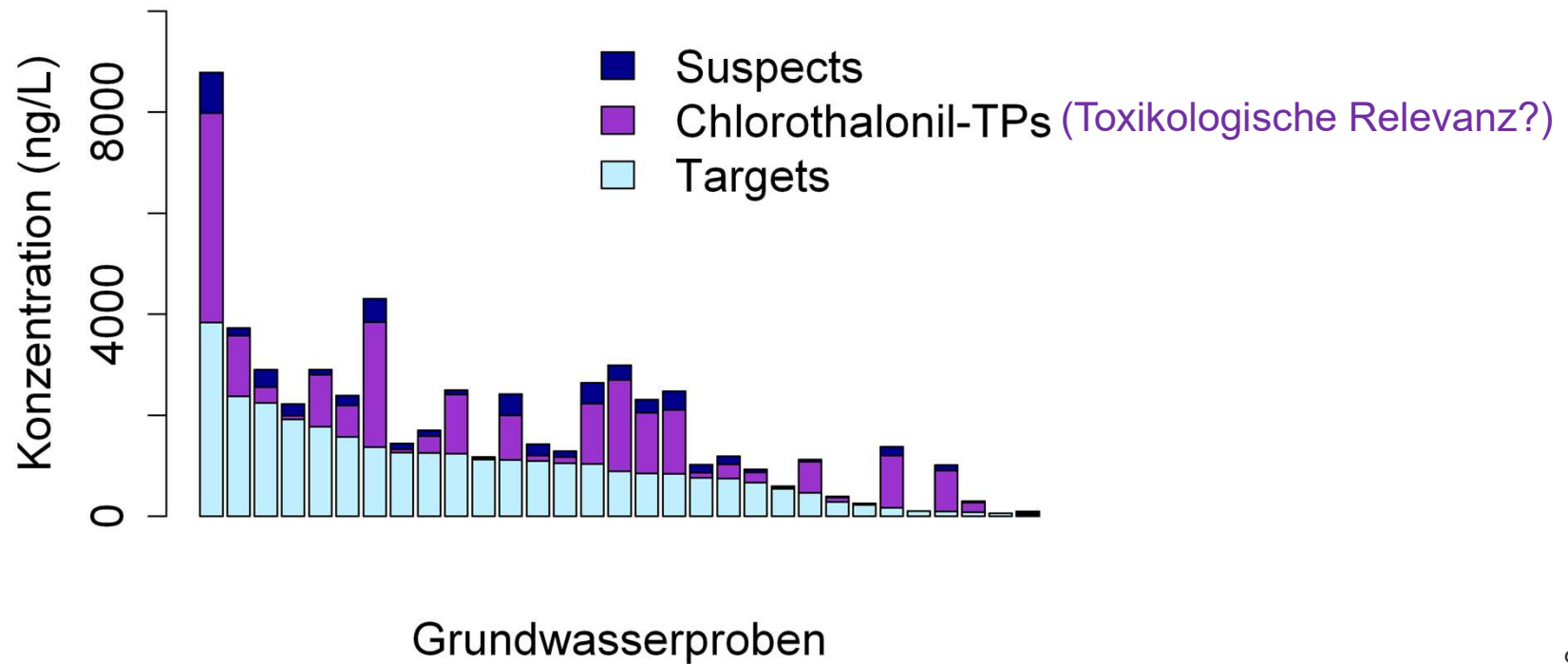
Target-Screening: 105 von 519 Substanzen gefunden, **4-44** pro Probe
Gesamtkonzentrationen: 30 – 3800 ng/L



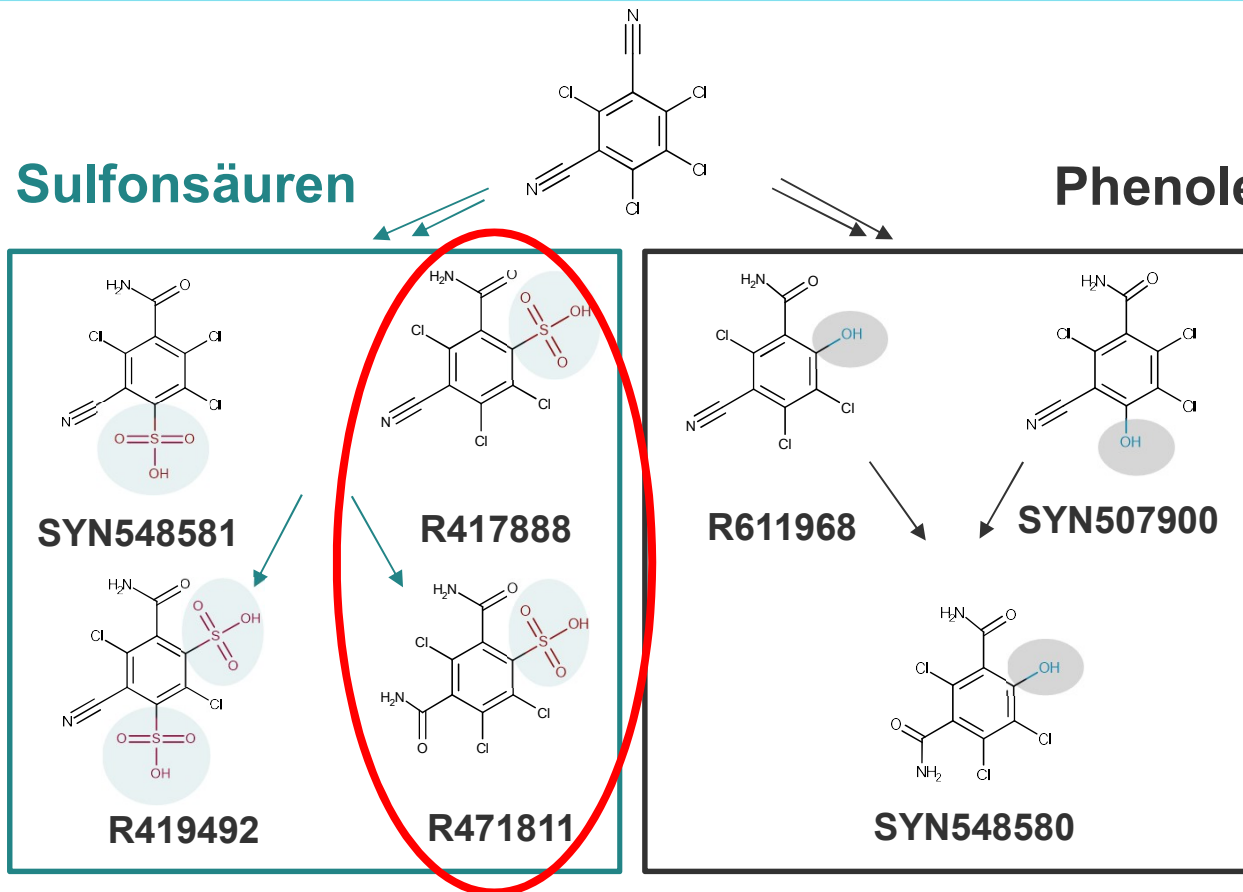
Relevanz der Exposition mit Pestizid-Metaboliten?

Target- & Suspect-Screening

Gesamtkonzentrationen: 60 – 9000 ng/L

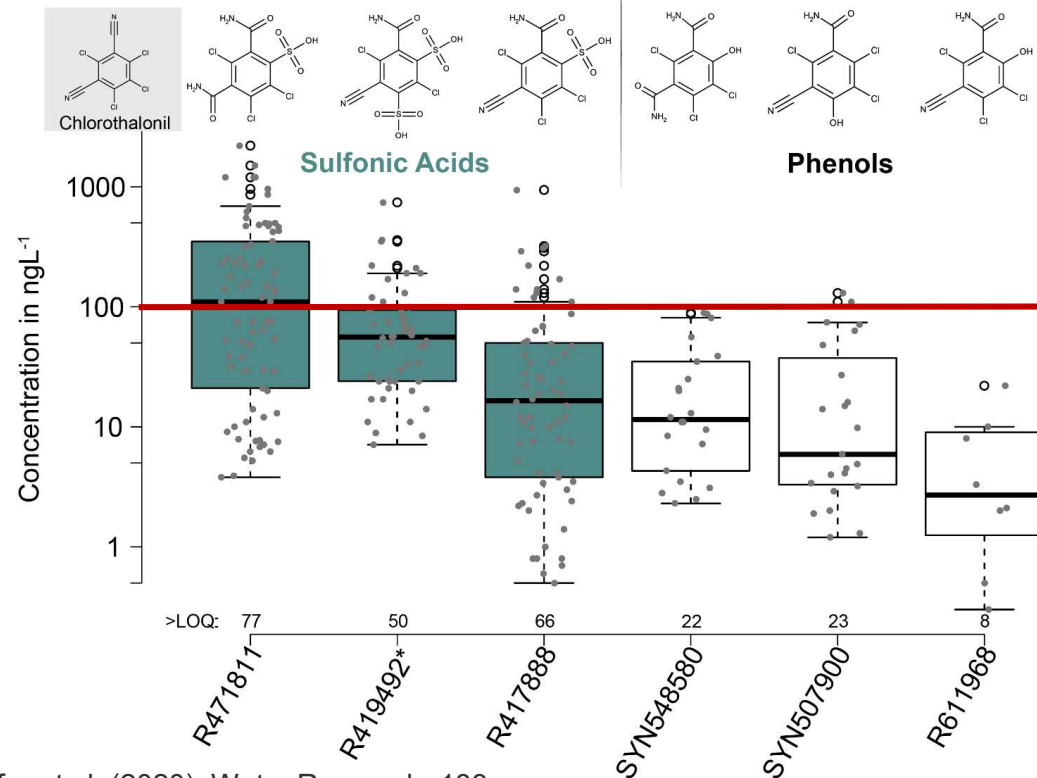


Chlorothalonil-Metaboliten



Chlorothalonil-Metaboliten

	7-28 d	98-1000 d	136-1000 d	62-1000 d	62-1000 d	62-666 d	not available
DT ₅₀							
logD _{OW, pH7}	4.1	-1.7	-4.5	-0.7	0.0	0.4	0.6
pK _a	not applicable	-4.3	-4.4	-4.3	4.8	4.7	4.1



Kiefer et al. (2020), Water Research, 183

Chlorothalonil TPs in
73 Grundwasserproben
4 Oberflächenwasserproben

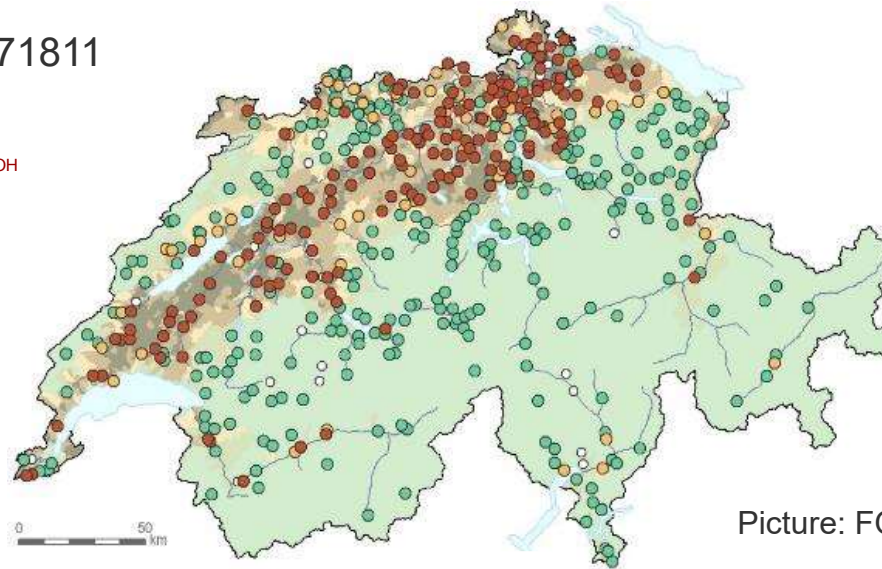
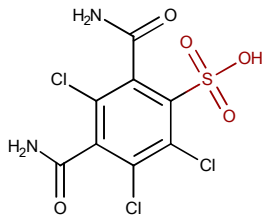
R471811 >100 ng/L
in >50% der Proben

R471811 2- bis >50-fach
höhere Konzentrationen als
R417888
→ **Konzentrationsverhältnis
variiert stark.**

Chlorothalonil Metaboliten in Schweizer Grundwasser

- > 30% der Proben > 0.1 µg/L
- Trinkwasser von Hunderttausenden SchweizerInnen betroffen
- Elimination schwierig: Verdünnung oder frische Aktivkohle, Ozon funktioniert nicht

Chlorothalonil R471811



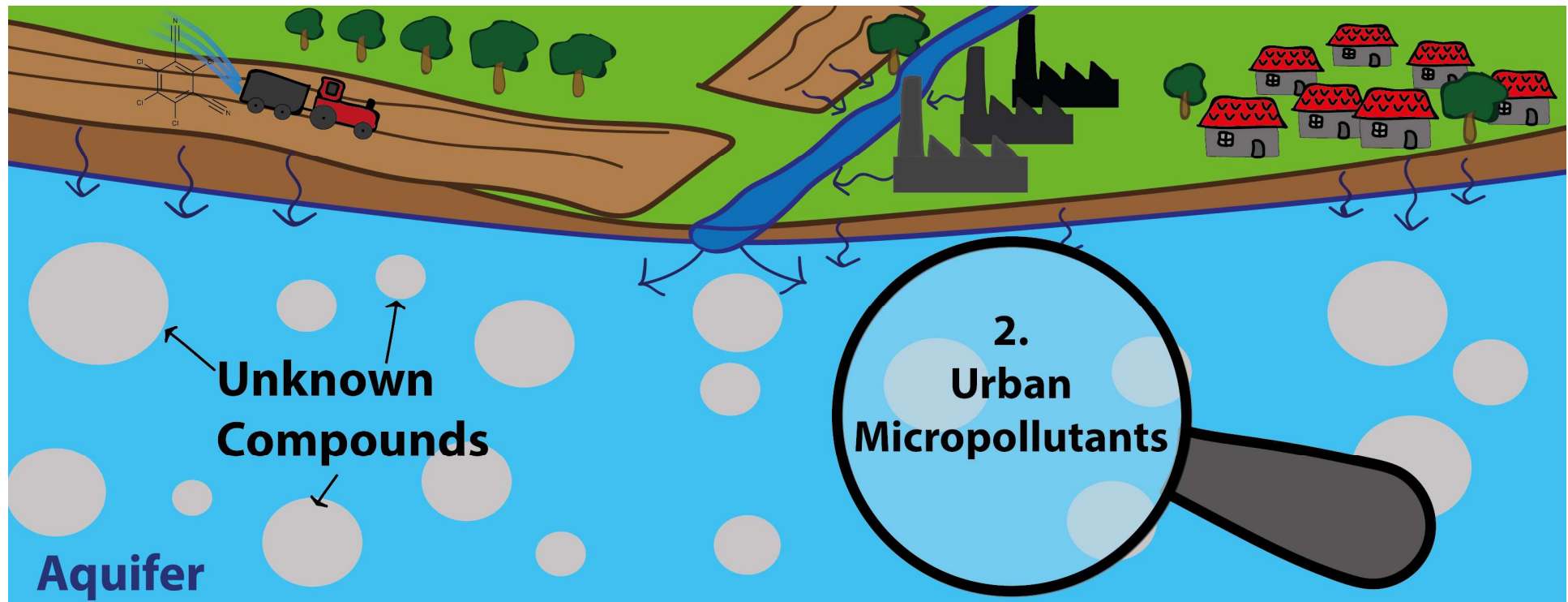
Picture: FOEN



Kiefer et al. 2019, Wat Res,
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972>

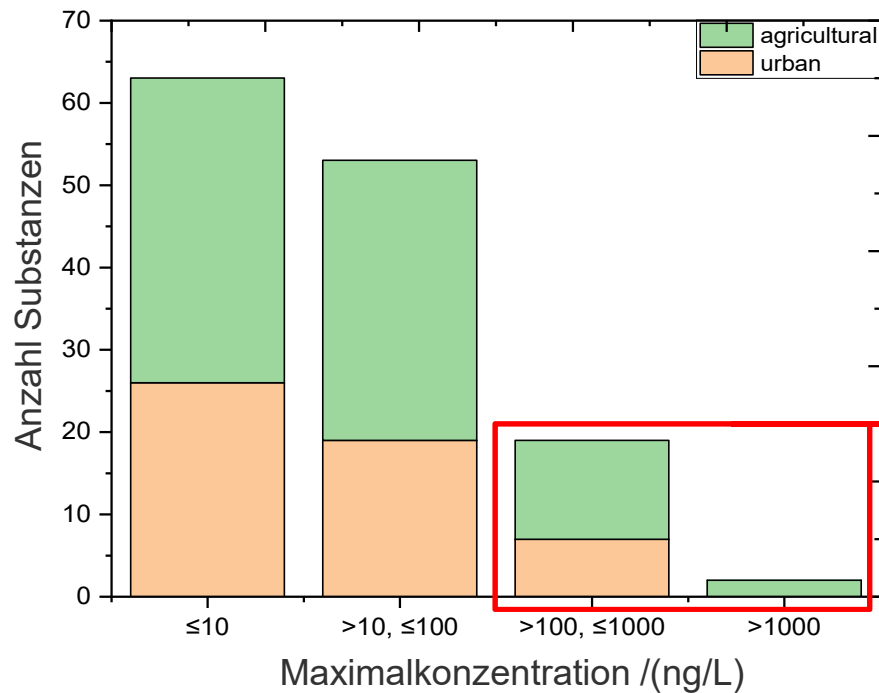
Kiefer et al., 2020, Wat Res
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116066>

Screening: Fokus urbane polare Schadstoffe



Target-Screening 2018 (60 Proben)

60 Brunnen (20x urban, 20x landwirtschaftlich, 20x gering):
139 von 498 Substanzen nachgewiesen



22 Substanzen >100 ng/L

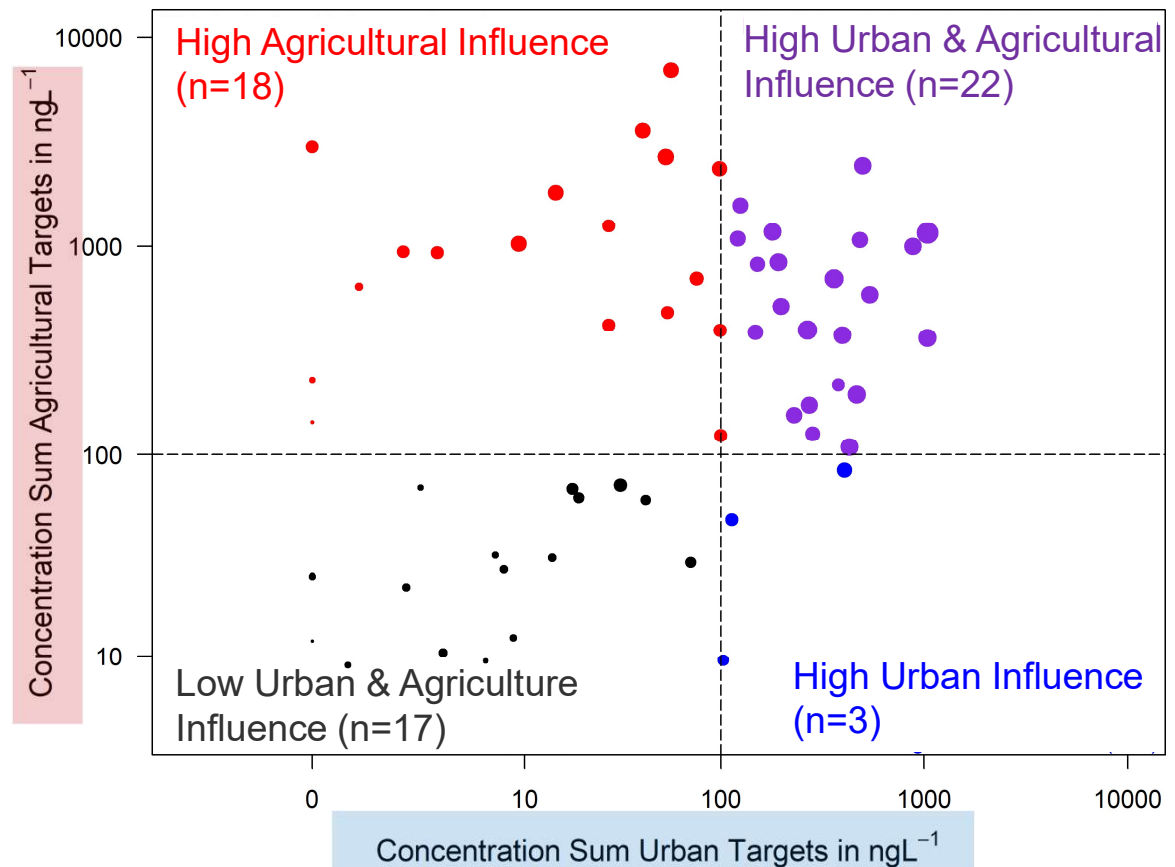
- 15 Pestizide und Metaboliten
- 7 Substanzen aus urbanen Quellen

➡ ähnliche Belastung wie in 2017

Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

Schritt 1:

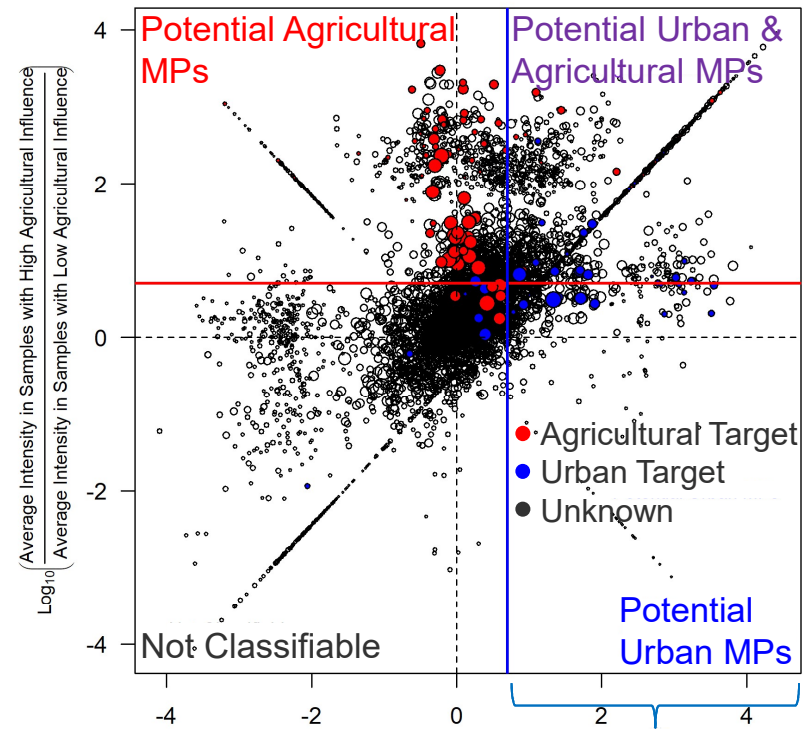
Klassifizierung der Proben basierend auf deren Belastung mit **269 urbanen** und **229 landwirtschaftlichen** Target-Substanzen.



Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

Schritt 2:
Klassifizierung der
detektierten
Substanzen basierend
auf der Intensität und
Vorkommen in Proben.

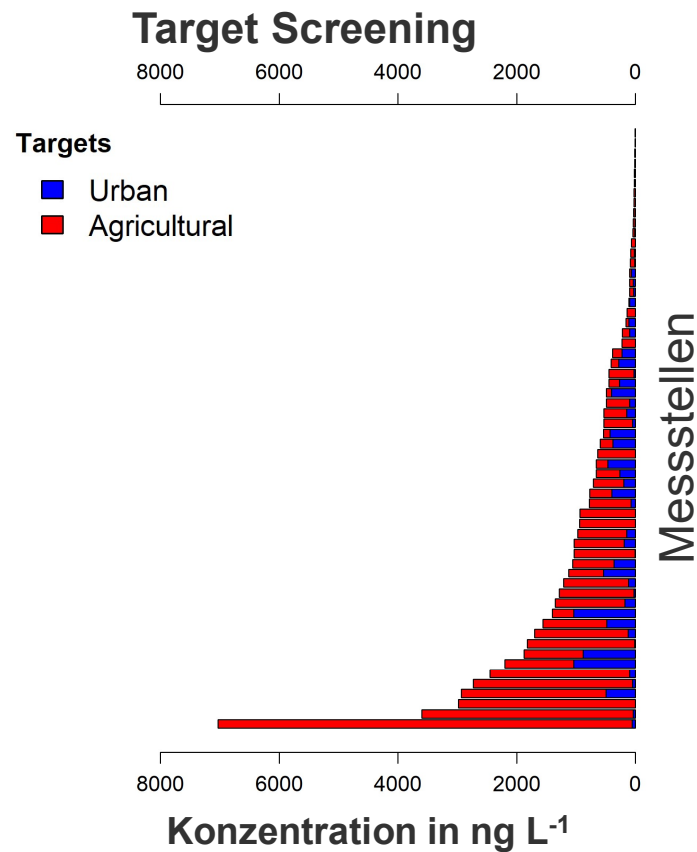
> 5x höhere
Intensität in
landwirtschaft-
lichen Proben



> 5x höhere Intensität in
urbanen Proben

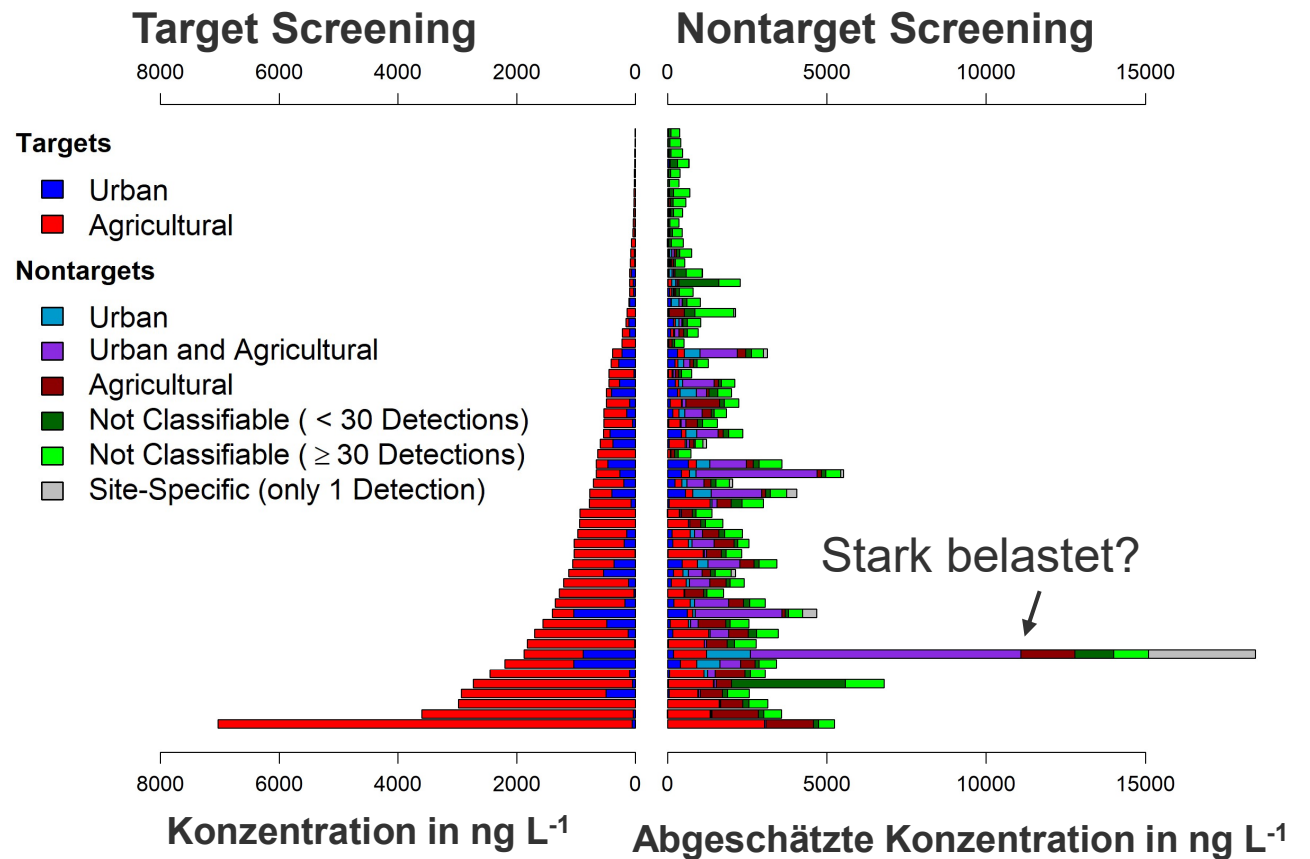
Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

Step 3: Schätzung der unbekanntesten Belastung



Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

Step 3: Schätzung der unbekanntnen Belastung

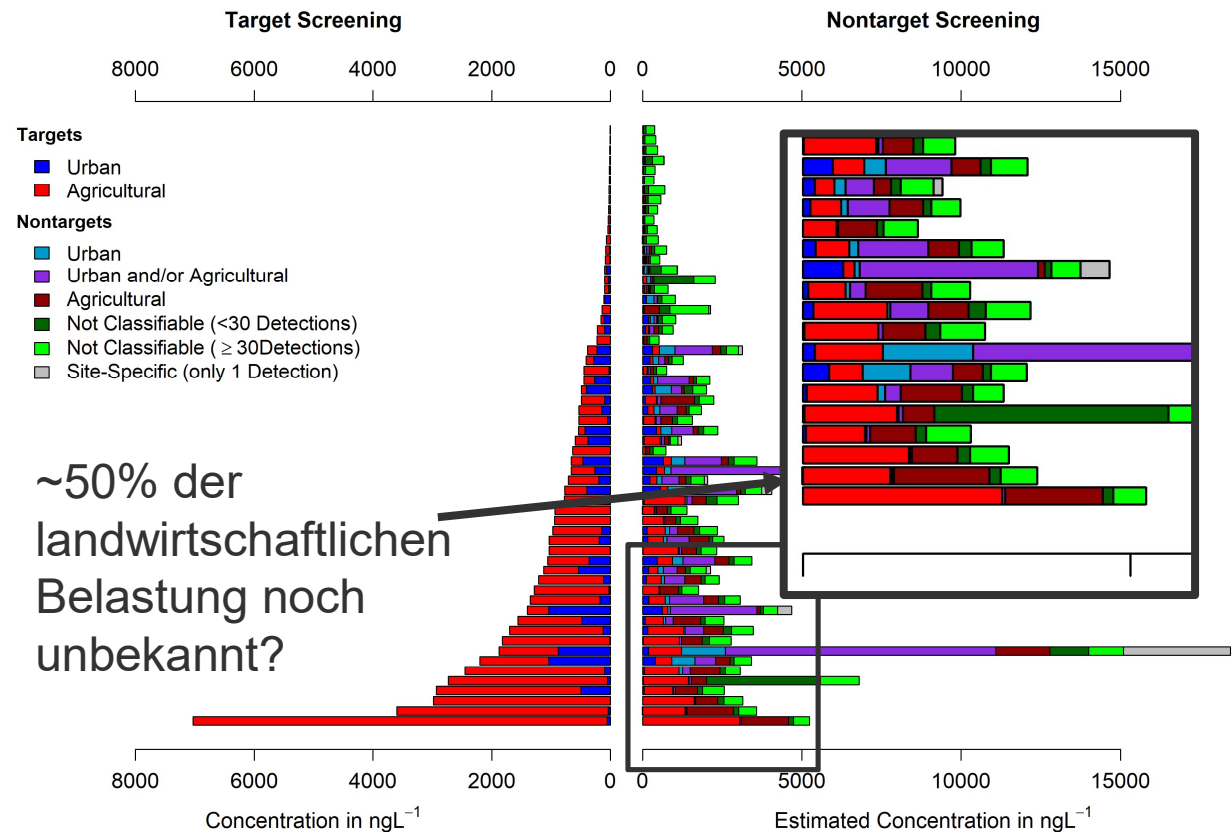


Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

Step 3: Schätzung der unbekanntten Belastung

Aber hohe Unsicherheiten:

- Klassifizierung
- Konzentrationsabschätzung
- Mehrfachdetektionen
- Falschbefunde
- ...



Screening: Fokus urbane Spurenstoffe

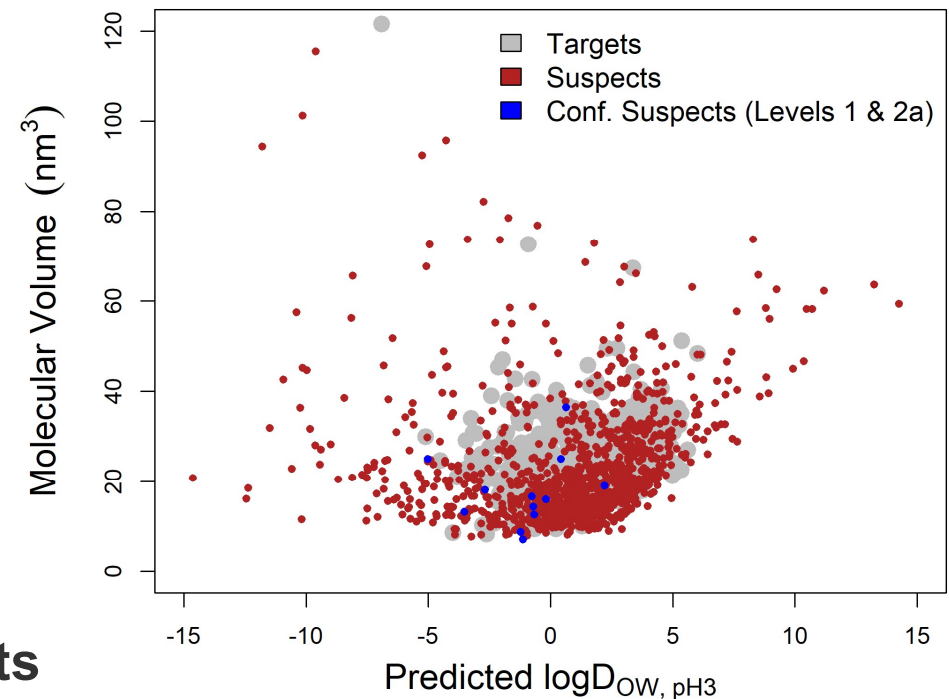
1162 Suspects

- UBA PMT (215, Arp & Hale 2020)
- Extended PMT (607, mobile, high production, Arp & Hale)
- Selected PMT compounds (64, Schulze et al. 2019)
- KEMI Market List (796, mobile, high water exposure)

Annotierung priorisierter Nontargets

Listen > 988,000 Substanzen:

EPA CompTox, NORMAN SusDat, PubChemLite

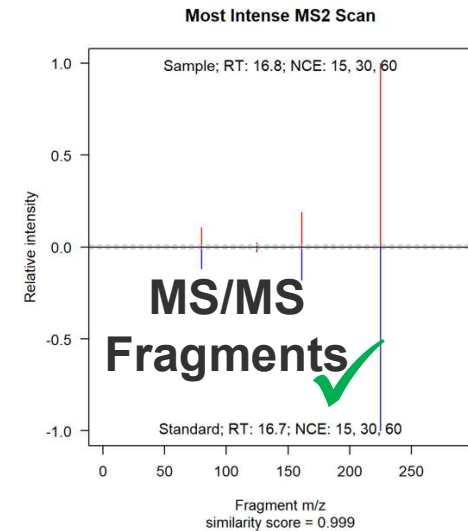
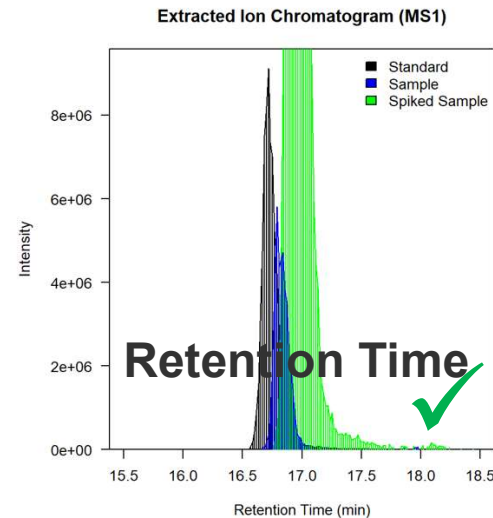


Evaluierung annotierter Substanzen

- 2 *in silico* MSMS Vorhersagemethoden (MetFrag, SIRIUS4/CSI:FingerID)
- MS/MS Bibliothekssuche (MassBank, MoNA, NIST17, mzCloud)
- Peakform, Intensität, Retentionszeit

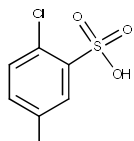
Referenzmaterial

- 23 Substanzen bestätigt
- 6 Substanzen verworfen

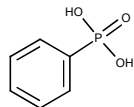


Identifizierte (urbane) Spurenstoffe

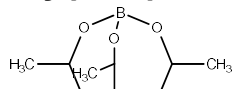
Industriechemikalien



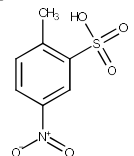
2,5-Dichlorobenzene-sulfonic Acid



Phenylphosphonic Acid



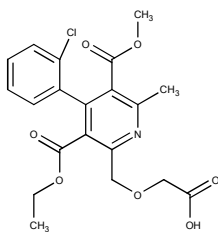
Triisopropanolamine borate



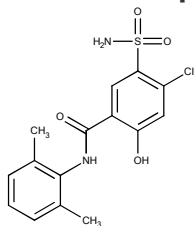
2-Methyl-5-Nitrobenzene-sulfonic Acid

13 "neue" Spurenstoffe

Pharmazeutika



TP of Amlodipine

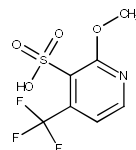


Xipamide

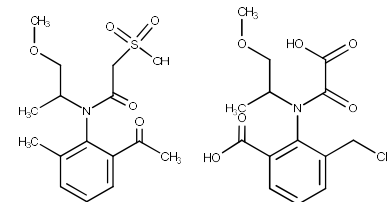
27 "bekannte" Spurenstoffe

16 x Level 1
11 x Level 2a/3

PSM-Metaboliten



Pyroxsulam TP PSA
Level 3



6 Metolachlor TPs
Level 3

Levels according to Schymanski et al. (2014), Environ Sci Technol, 48. 19

War Klassifizierung korrekt?

Urban

Edetic acid (EDTA) **5**
Methenamine
Oxypurinol
Iomeprol TP 629
Isomer of 5,6-Dimethyl-2H-benzotriazole

Landwirtschaftlich

Atrazine-desethyl-desisopropyl **5**
Trifluoromethanesulphonic acid
Metolachlor TP SYN542490
Metolachlor TP SYN547969 / SYN542488
Metolachlor TP SYN547977

Nicht klassifizierbar

p-Toluenesulfonic acid **3**
Trifluoroacetic acid
Hexa(methoxymethyl)melamine

Urban und/oder landwirtschaftlich

2,5-Dichlorobenzenesulfonic Acid **21**
2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS)
Pyrimidinol (2-Isopropyl-6-methyl-4-pyrimidone)
2-Methyl-5-Nitrobenzenesulfonic Acid
5-Methoxy-2H-benzotriazole
Dimethylbenzenesulfonic acid (isomers)
Fluometuron
O-Des[2-aminoethyl]-O-carboxymethyl dehydroamlodipine
Perfluorobutylsulphonamide
Perfluoropropanesulfonic Acid
Phenylphosphonic Acid
Propyphenazone
Triisopropanolamine borate
Xipamide
Iopromide TP 643
Iopromide TP 701 A
Triphenylphosphine oxide
Isomer of 5-Methoxy-2H-benzotriazole
Methyldiphenylphosphine oxide
Naphthalenedisulfonic Acids (various isomers)
Pyroxsulam TP PSA

Evaluation Klassifizierung

War Klassifizierung korrekt?

Urban

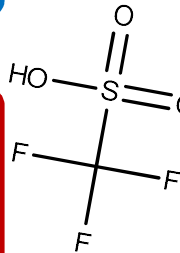
Edetic acid (EDTA)
Methenamine
Oxypurinol
Iomeprol TP 629
Isomer of 5,6-Dimethyl-2H-benzotriazole

Landwirtschaftlich

Atrazine-desethyl-desisopropyl
Trifluoromethanesulphonic acid
Metolachlor TP SYN542490
Metolachlor TP SYN547969 / SYN542488
Metolachlor TP SYN547977

Nich klassifizierbar

p-Toluenesulfonic acid
Trifluoroacetic acid
Hexa(methoxymethyl)melamine



Urban und/oder landwirtschaftlich

2,5-Dichlorobenzenesulfonic Acid
2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS)
Pyrimidinol (2-Isopropyl-6-methyl-4-pyrimidone)
2-Methyl-5-Nitrobenzenesulfonic Acid
5-Methoxy-2H-benzotriazole
Dimethylbenzenesulfonic acid (isomers)
Fluometuron
O-Des[2-aminoethyl]-O-carboxymethyl dehydroamlodipine
Perfluorobutylsulphonamide
Perfluoropropanesulfonic Acid
Phenylphosphonic Acid
Propyphenazone
Triisopropanolamine borate
Xipamide
Iopromide TP 643
Iopromide TP 701 A
Triphenylphosphine oxide
Isomer of 5-Methoxy-2H-benzotriazole
Methyldiphenylphosphine oxide
Naphthalenedisulfonic Acids (various isomers)
Pyroxsulam TP PSA

- ❑ Umfangreiches Target Screening mit HRMS/MS möglich und sinnvoll
- ❑ Suspect und Nontarget-Screening geeignet, um besonders belastete Grundwassermessstellen zu erkennen
- ❑ >50 Substanzen, die bisher in CH Grundwasser nicht bekannt waren
- ❑ Daten aus Pestizid-Zulassung und Chemikalienregistrierung (REACH) sehr wertvoll
- ❑ Stärkere Belastung durch Pestizid-Metaboliten verglichen mit Pestizid-Wirkstoffen

- ❑ Vermutlich weitere Substanzen aus Landwirtschaft und urbanen Quellen vorhanden
→ Ausmass schwierig einschätzbar / hohe Unsicherheiten
 - Substanzklassifizierung & Konzentrationsabschätzung unsicher
 - Lücken durch unvollständige Substanzlisten (z.B. Abbauprodukte)
 - Lücken aus analytischen Gründen (z.B. zu polar, zu geringe Masse,...)
 - Lücken infolge Datenauswertung

Vielen Dank!

Probenahme und Laborarbeit

Letian Du, Bernadette Vogler, Birgit Beck, Philipp Longrée, Jennifer Schollée, Eawag

Datenauswertung

Martin Loos, envibee GmbH, Jennifer Schollée, Michael Stravs, Eawag

Suspects lists

Hans Peter Arp, Norwegian Geotechnical Institute

Emma Schymanski, University of Luxembourg

Finanzielle Unterstützung, Auswahl Brunnen, Diskussion

Miriam Reinhardt, Ronald Kozel, Bafu



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU