

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

N. Hermes, A. Wick, T. A. Ternes
Bundesanstalt für Gewässerkunde

J. Mayer, H. Martin, B. Leßmann
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie



BfG Bundesanstalt für
Gewässerkunde

HLNUG
Für eine lebenswerte Zukunft

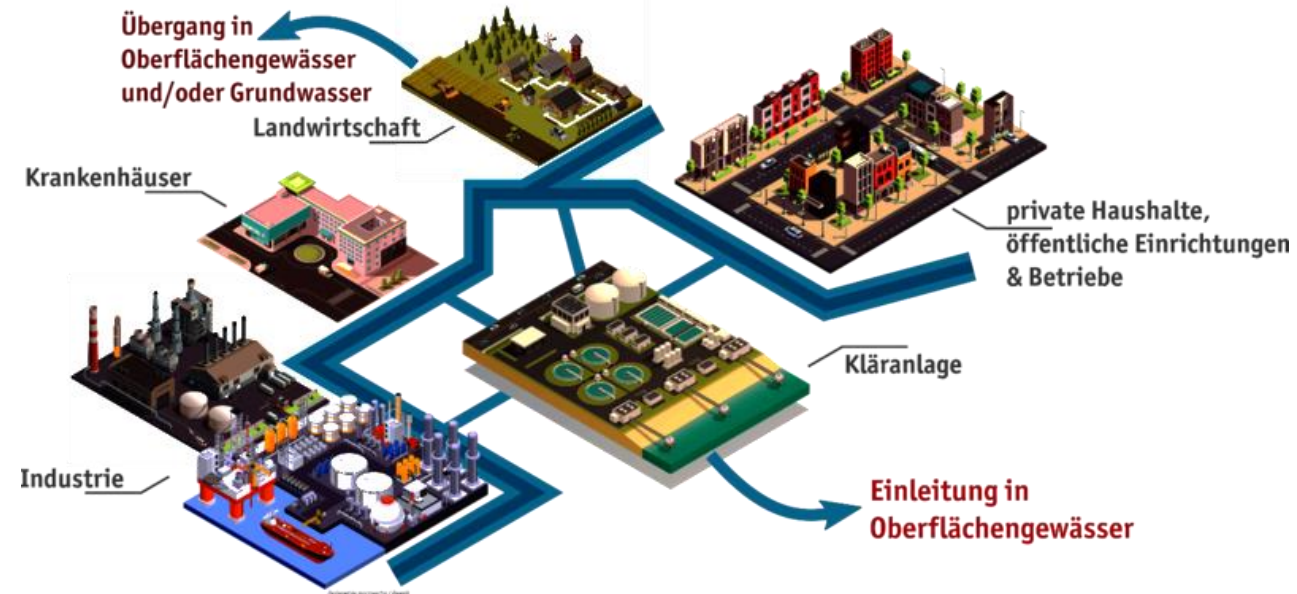


Einleitung

- Die Gewässersituation im Hessischen Ried ist stark geprägt durch den anthropogenen Einfluss einer hohen Besiedlungsdichte
- Diverse Stoffe anthropogenen Ursprungs gelangen in den Wasserkreislauf
- Erweitert wird das Substanzspektrum durch Metabolite und Transformationsprodukte

- Durch Infiltration von Oberflächengewässer können diese Substanzen in das Grundwasser gelangen

- Im Rahmen dieser Studie wird ein Untersuchungsgebiet genauer betrachtet, in dem auch ein Teileinzugsgebiet des Wasserwerks (WW) Dornheim verortet ist.
- Im Untersuchungsgebiet liegen vier kommunale Kläranlagen vor.



- Zusätzlich beeinflusst der Ablauf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (ZABA) der Firma Merck das Gewässersystem

Ziele der Studie

1)

Chemische Charakterisierung der durch die Grundwassermessstellen erfassten Grundwässer mit **besonderer Berücksichtigung industrieller und spezifischer Einträge**

2)

Ermittlung der spezifischen und hauptsächlichen Eintragsquellen für im Grundwasser detektierte organische Verbindungen

3)

Erfassung und Identifizierung der durch den **ZABA-Ablauf der Firma Merck** eingetragenen organischen Verbindungen

4)

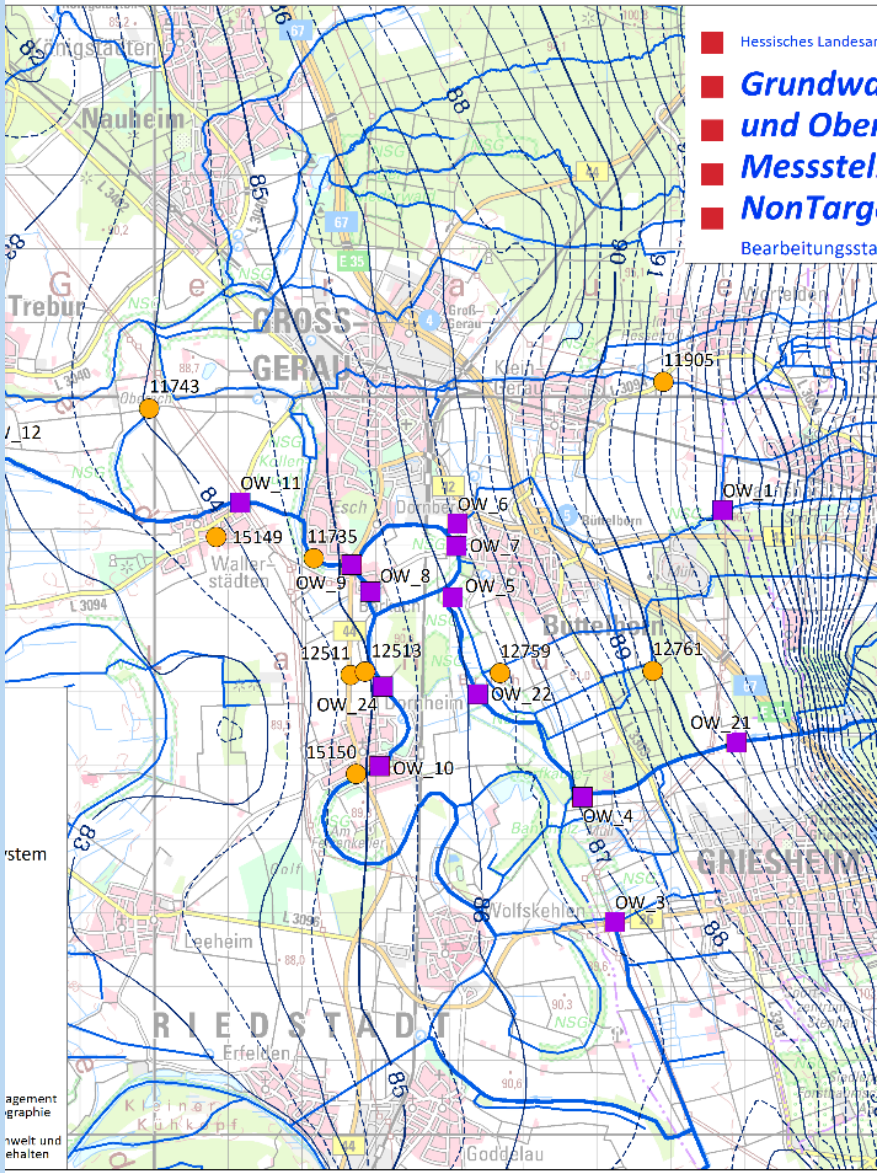
Erfassung der durch **weitere in der Studie untersuchten Quellen** eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

5)

Retrospektive Quantifizierung ausgewählter in das Grundwasser eingetragener Substanzen

Von der Probenahme zum Analyseergebnis

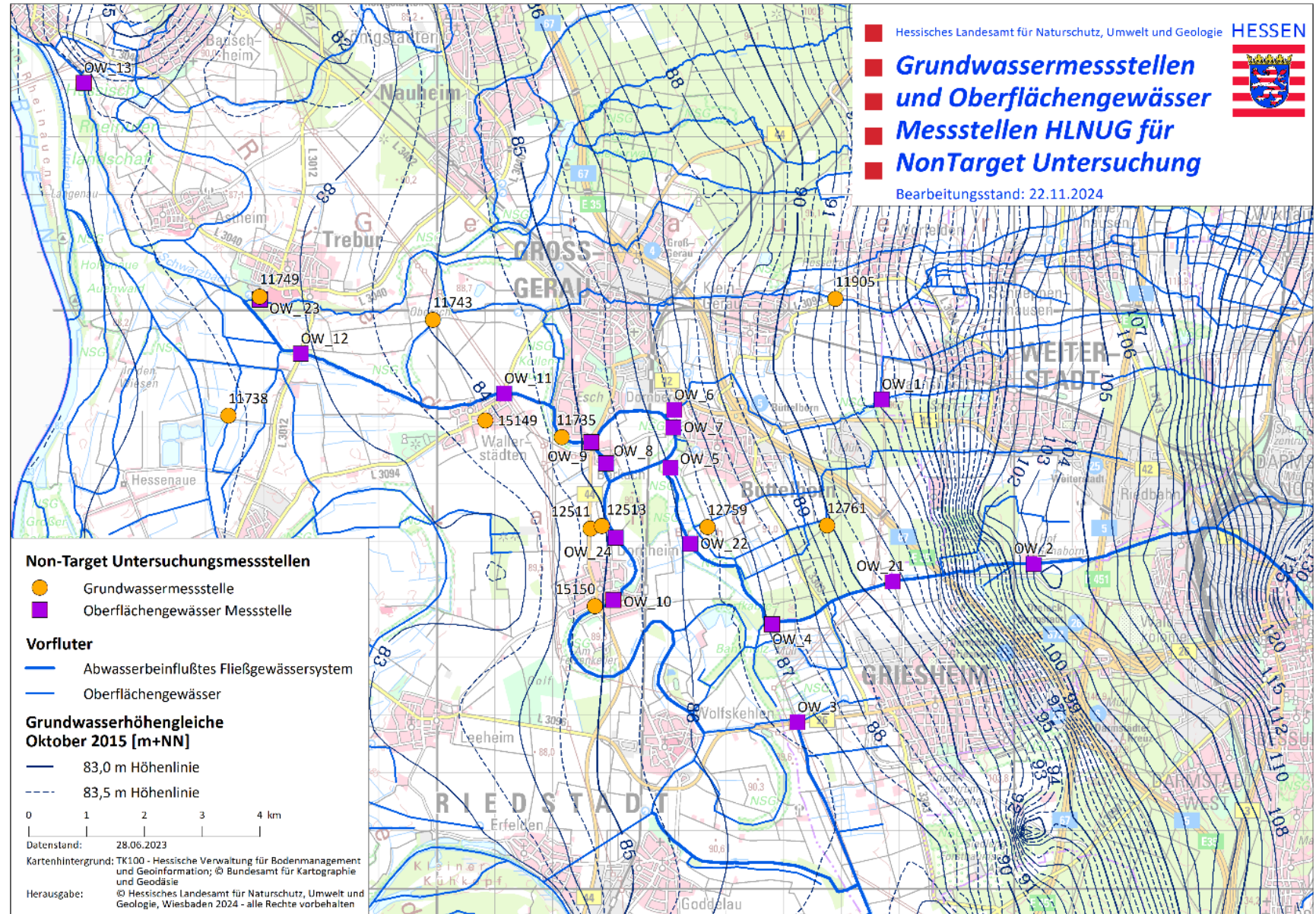
Das Untersuchungsgebiet
Die Probenahmestrategie
Die Analyse



Das Untersuchungsgebiet

Landgrabensystem:

- Oberflächengewässer (OW)
- Grundwässer (GW)
- Kläranlagenabläufe



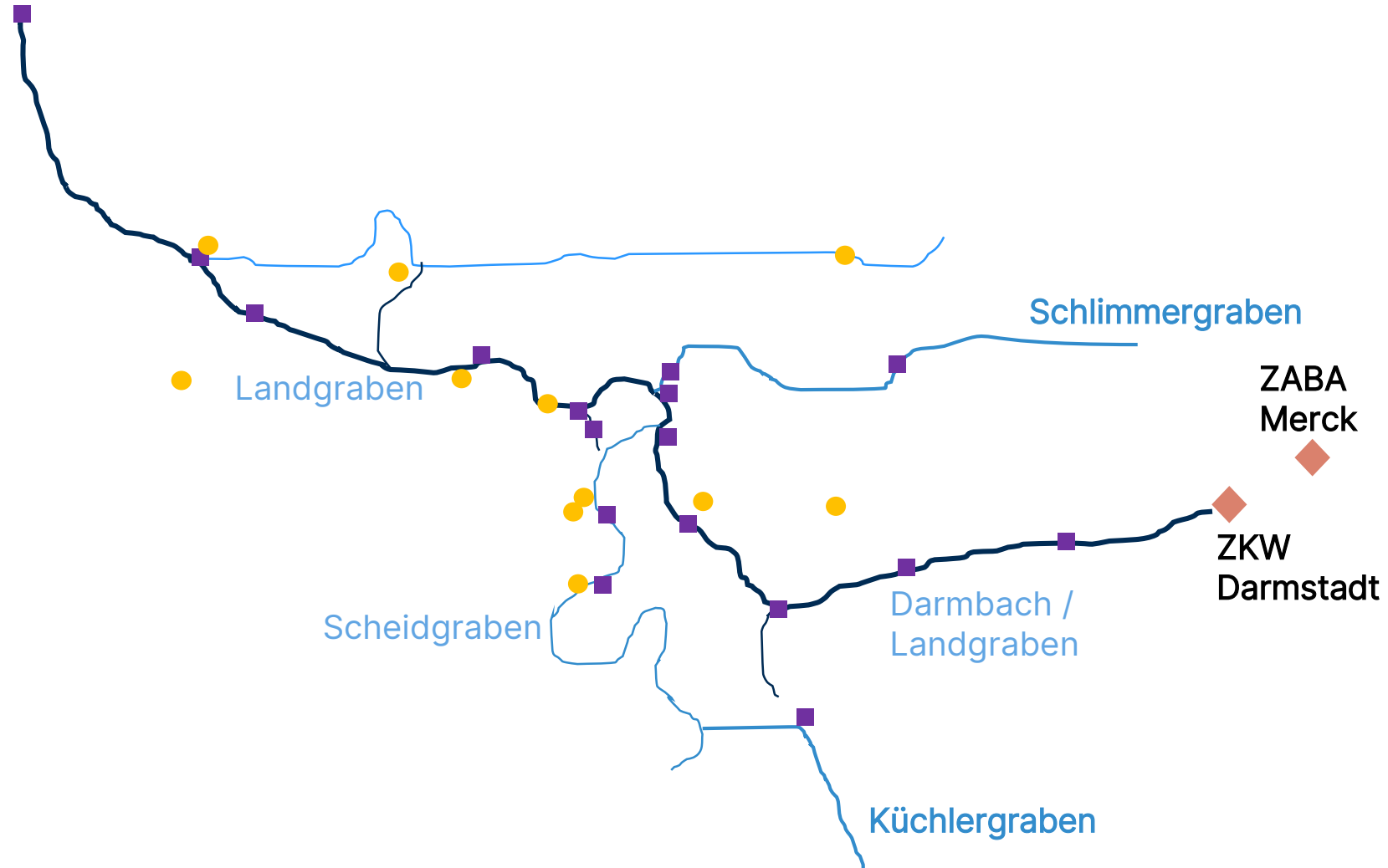
Das Untersuchungsgebiet

Landgrabensystem:

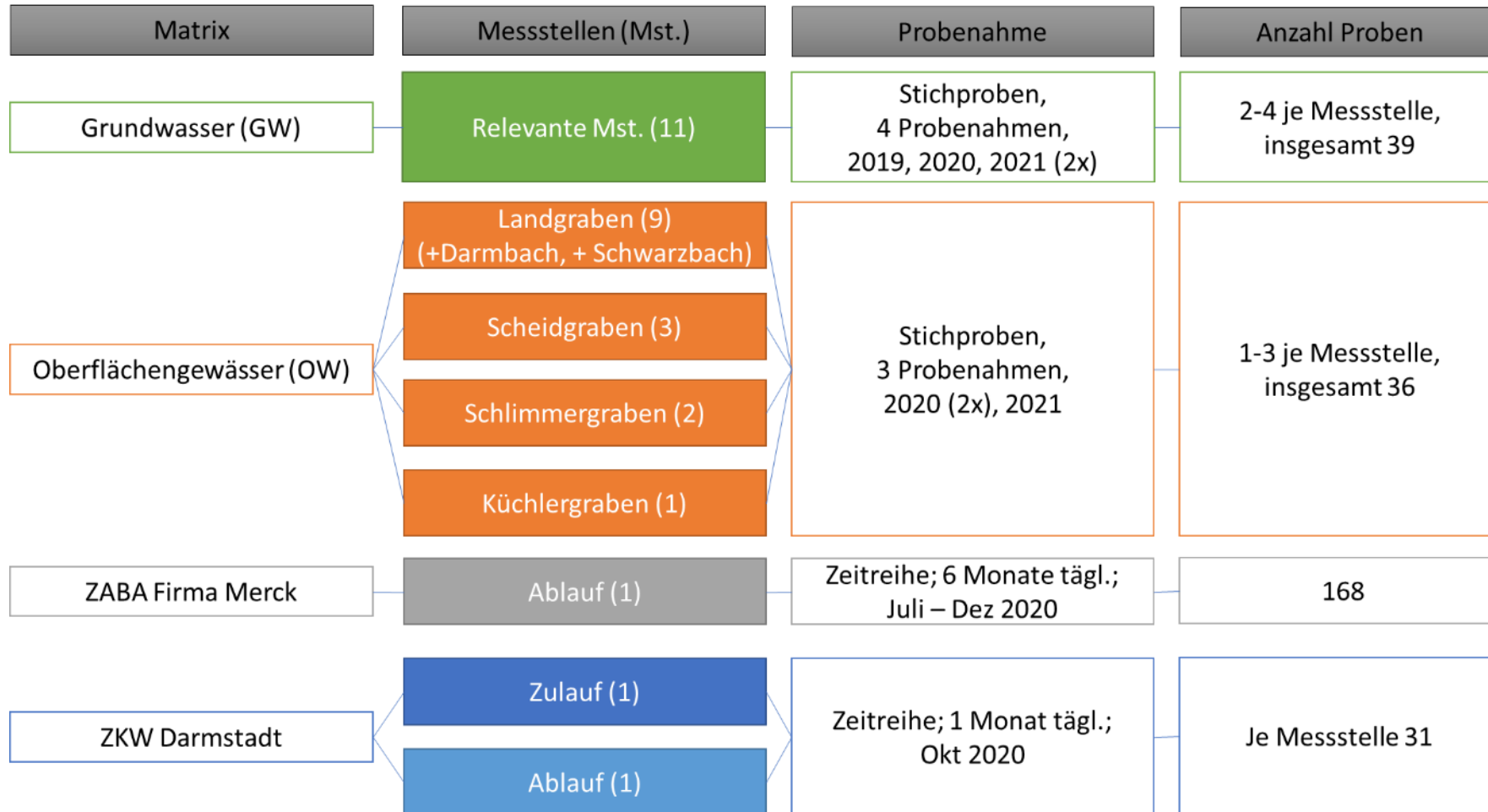
- Oberflächengewässer (OW) ■
- Grundwässer (GW) ●
- Kläranlagenabläufe ◆

Betrachtete Eintragsquellen:

- ZABA Merck
- ZKW Darmstadt
- Kläranlage Griesheim über Kuchlergraben
- Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn über Schlimmergraben



Probenahme

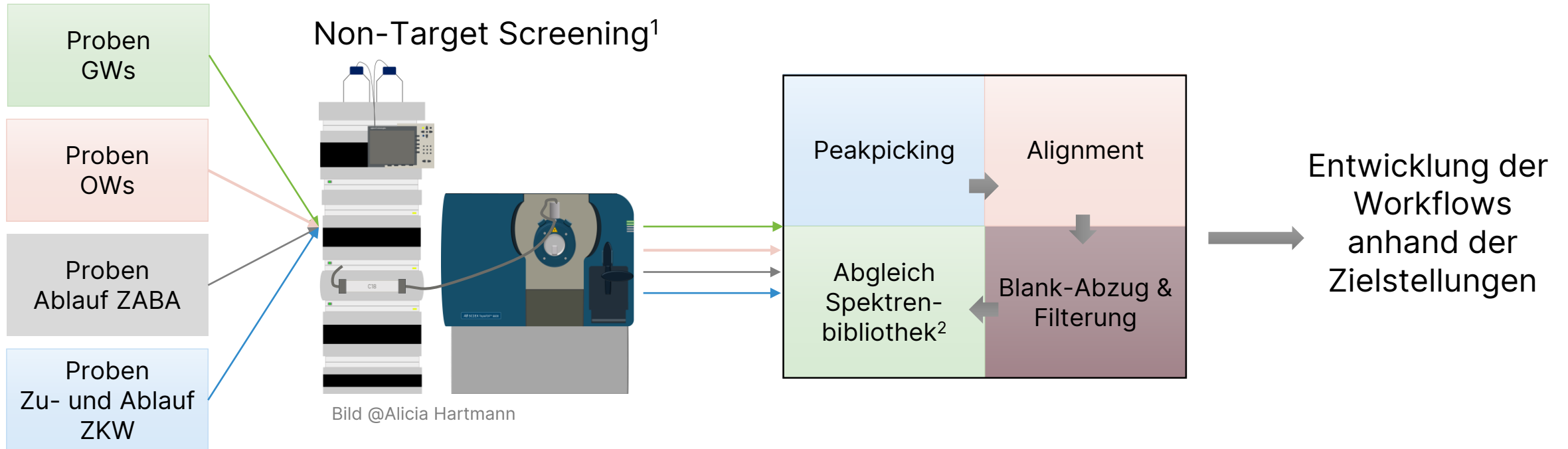


Insgesamt wurden ca. 300 Proben analysiert

⇒ Proben vom Landgraben und Scheidgraben wurden in der finalen Auswertung nicht weiter betrachtet

⇒ Proben vom Zulauf des ZKW Darmstadts wurden ebenfalls nicht weiter betrachtet

Non-Target Screening



¹ je Probe erfolgen zwei Messungen: bei positiver und bei negativer Ionisation. Im Folgenden werden hauptsächlich die Ergebnisse der positiven Ionisierung gezeigt

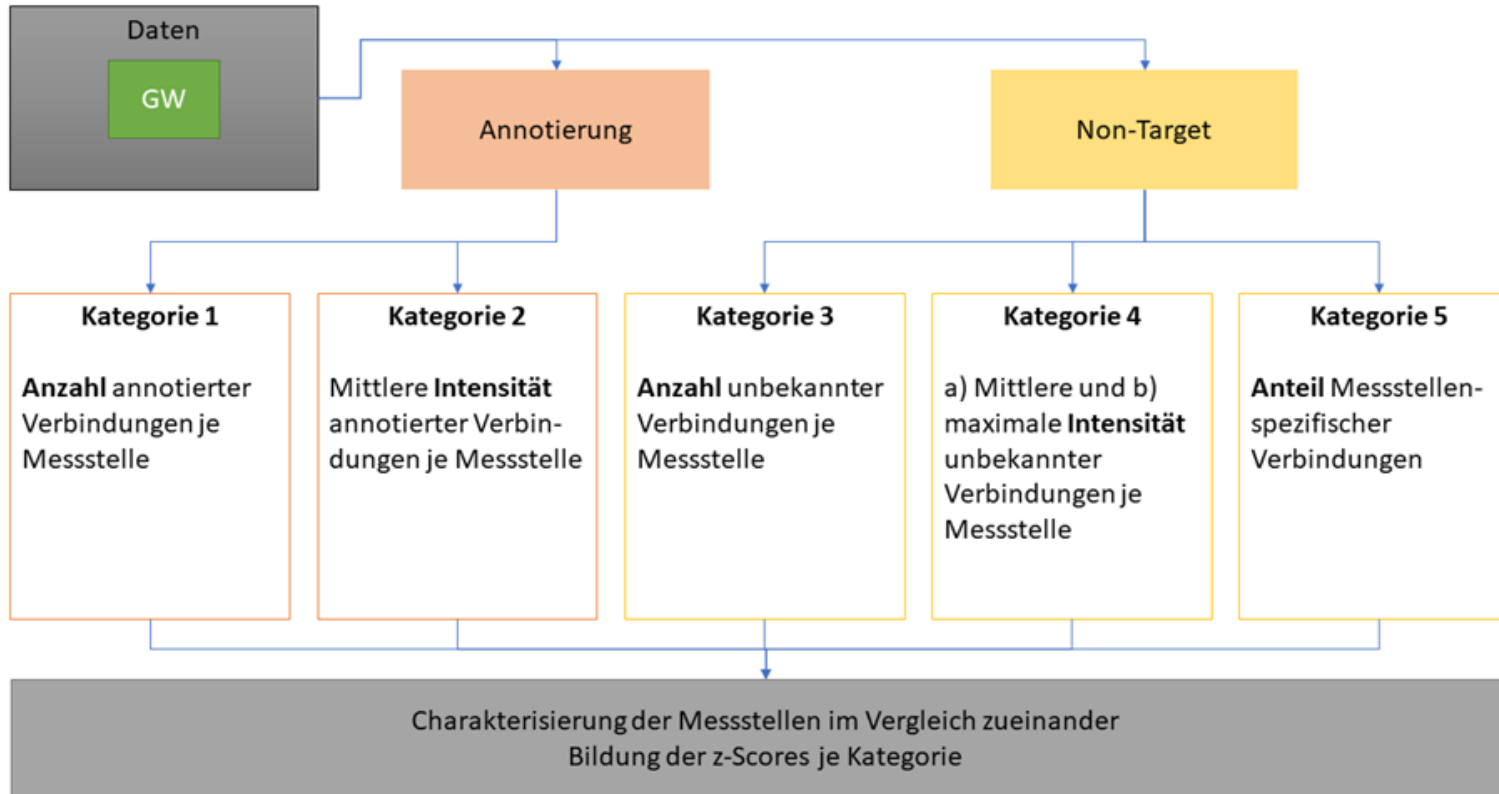
² die Spektrenbibliothek enthält chromatographische und massenspektrometrische Daten für > 1700 Substanzen und ermöglicht eine schnelle Identifizierung (= Annotierung) von Features. Die Ergebnisse der Annotierung werden unabhängig von der Ionisation zusammengefasst

Von den Analyseergebnissen zu Erkenntnissen

Vorgehen zur Auswertung und Ergebnisse

Qualitative Ergebnisse

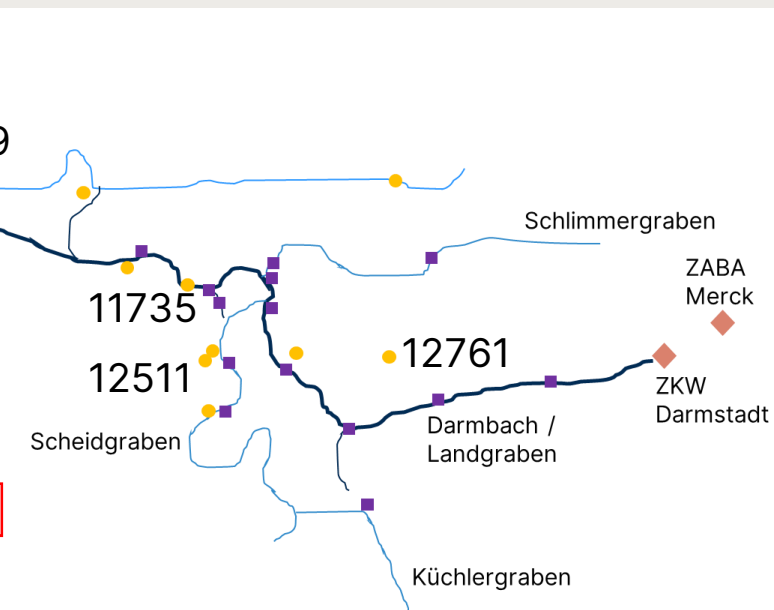
Ziel 1: Chemische Charakterisierung der durch die Grundwassermessstellen erfassten Grundwässer mit besonderer Berücksichtigung industrieller und spezifischer Einträge



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

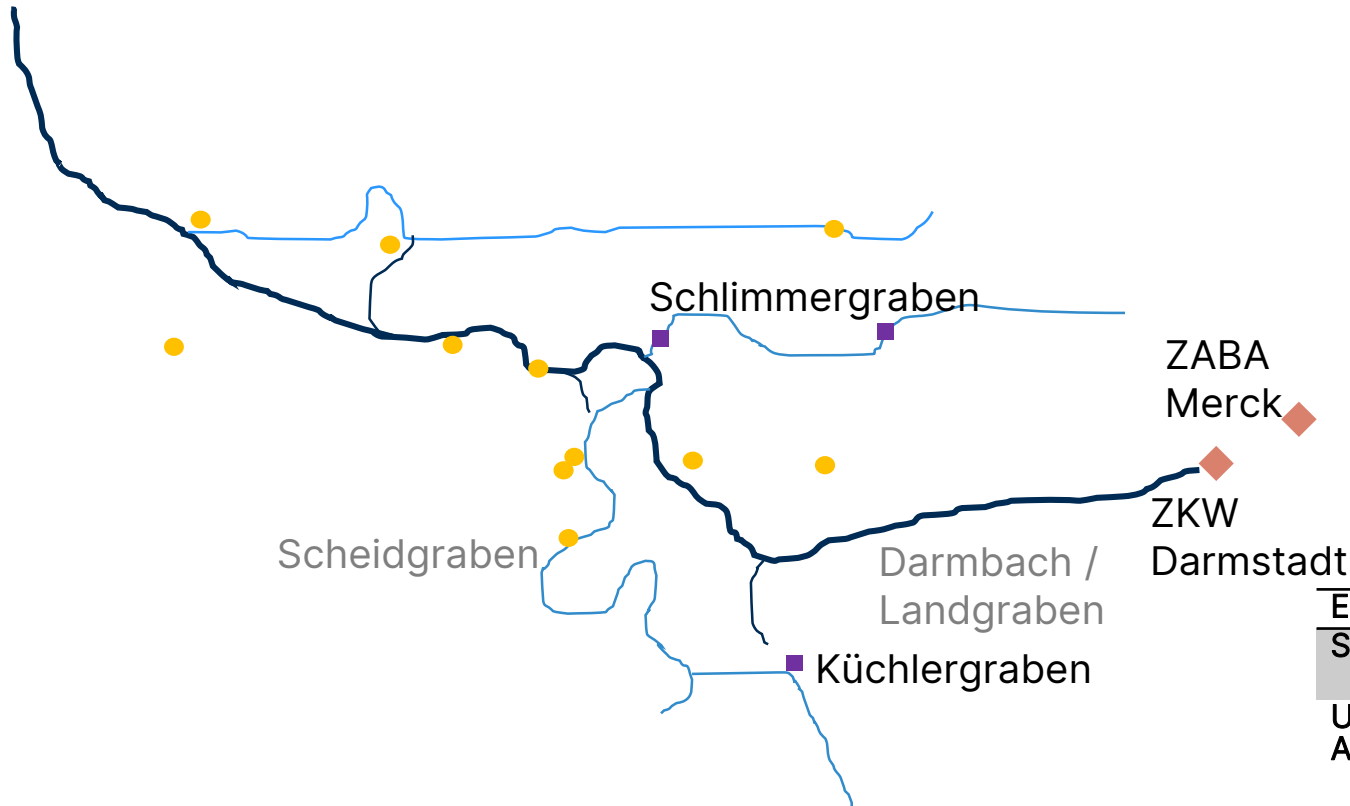
Ziel 1: Chemische Charakterisierung der durch die Grundwassermessstellen erfassten Grundwässer mit besonderer Berücksichtigung industrieller und spezifischer Einträge

An allen Grundwassermessstellen wurden organische Verbindungen nachgewiesen, die auf anthropogene Eintragsquellen zurückzuführen sind. Insgesamt wurden 152 individuelle Substanzen direkt mittels einer Spektrenbibliothek identifiziert



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

Ziel 2: Ermittlung der spezifischen und hauptsächlichen Eintragsquellen für im Grundwasser detektierte organische Verbindungen

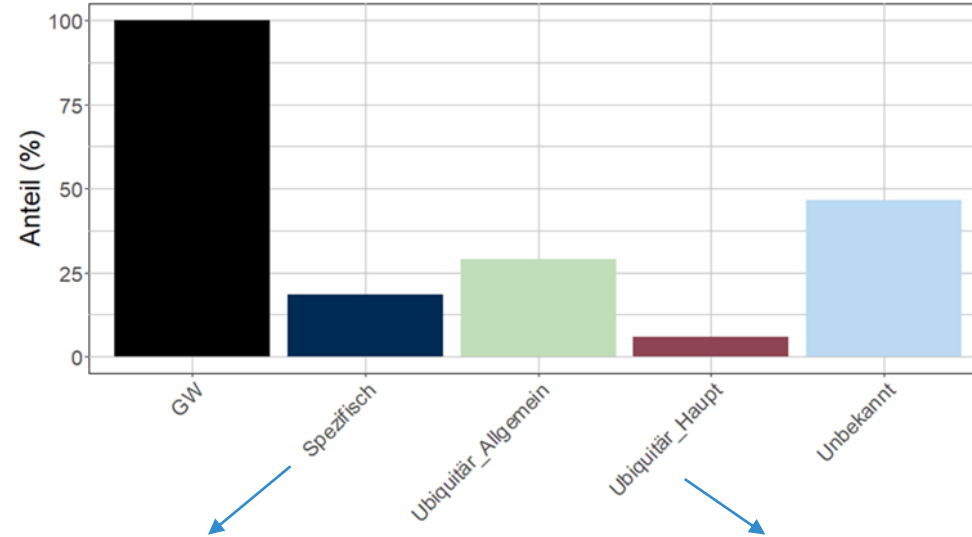


- „im Grundwasser detektiert“ = wurde an mindestens einer Grundwassermessstelle detektiert
- betrachtete Eintragsquellen:
 - Schlimmergraben: stellvertretend für die Kläranlagen Weiterstadt und Büttelborn
 - Kuchlergraben: stellvertretend für die Kläranlage Griesheim
 - ZKW Darmstadt
 - ZABA Merck

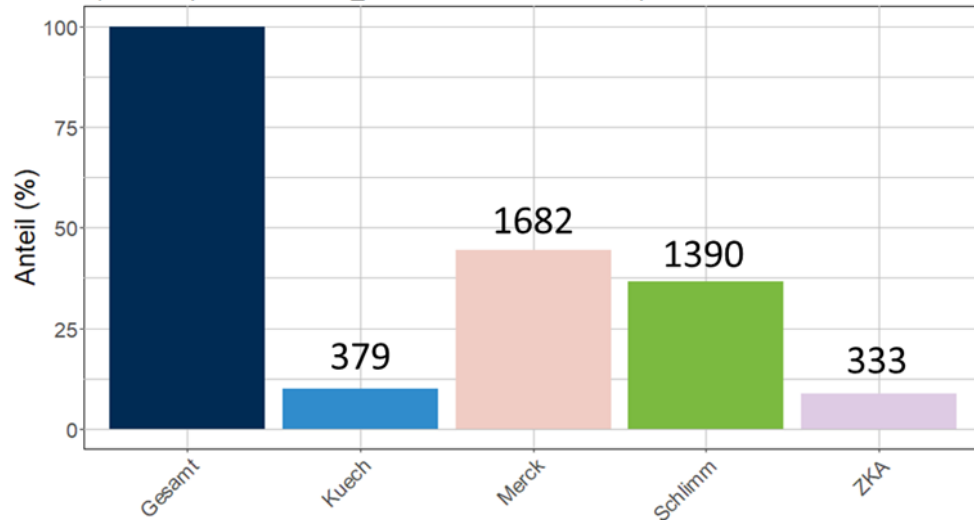
Einleitung	Beschreibung
Spezifisch	Im GW detektierte Substanz kommt nur in einer untersuchten Eintragsquelle vor
Ubiquitär Allgemein	Im GW detektierte Substanz kommt in mehr als einer untersuchten Eintragsquelle vor, die maximalen Intensitäten in den Eintragsquellen liegen in ähnlichen Bereichen
Ubiquitär mit Haupteintrag	Im GW detektierte Substanz kommt in mehr als einer untersuchten Eintragsquelle vor, die maximale Intensität einer Eintragsquelle liegt aber 5-fach über den maximalen Intensitäten der anderen Eintragsquellen
Unbekannt	Im GW detektierte Substanz kommt in keiner der untersuchten Eintragsquellen im Beprobungszeitraum vor

Ziel 2: Ermittlung der spezifischen und hauptsächlichsten Eintragsquellen für im Grundwasser detektierte organische Verbindungen

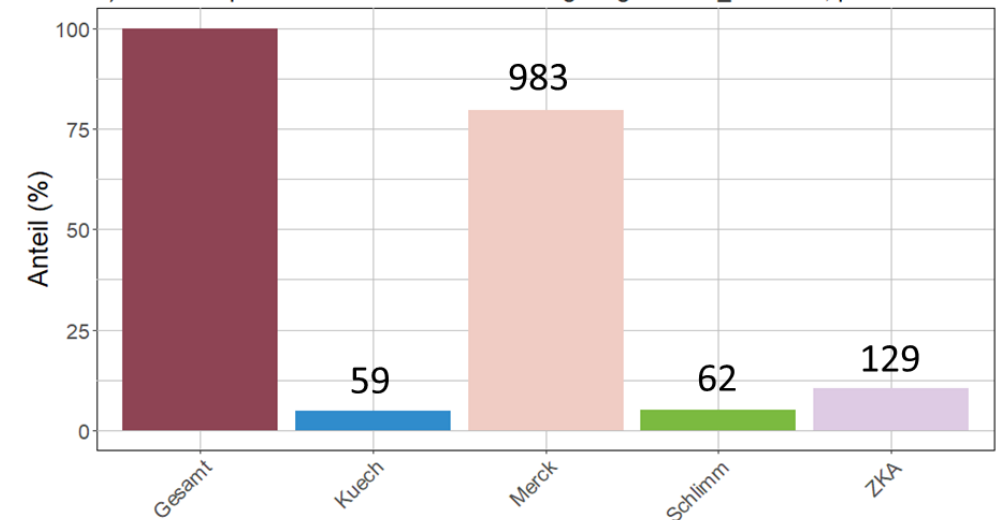
a) Anteile spezifisch, ubiquitär und unbekannt eingeleiteter Features, pos. ESI



b) Anteil spezifischer GW_Features in den Matrizes, pos. ESI

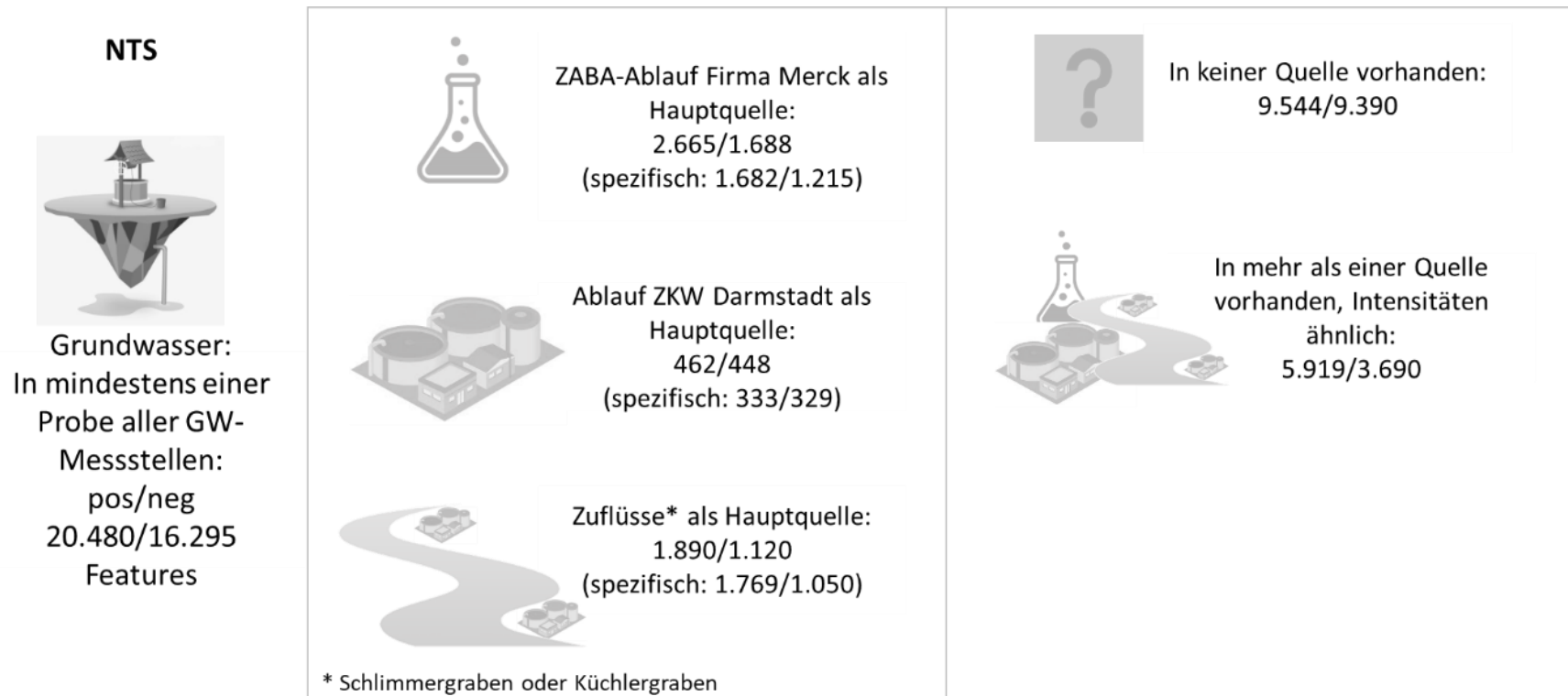


c) Anteil hauptsächlich durch eine Matrix eingetragene GW_Features, pos. ESI



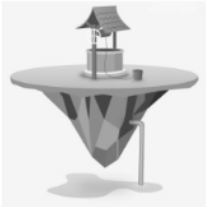
Ziel 2: Ermittlung der spezifischen und hauptsächlichsten Eintragsquellen für im Grundwasser detektierte organische Verbindungen

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



Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

NTS



Grundwasser:
In mindestens einer
Probe aller GW-
Messstellen:
pos/neg
20.480/16.295
Features



ZABA-Ablauf Firma Merck als
Hauptquelle:
2.665/1.688
(spezifisch: 1.682/1.215)



Ablauf ZKW Darmstadt als
Hauptquelle:
462/448
(spezifisch: 333/329)



Zuflüsse* als Hauptquelle:
1.890/1.120
(spezifisch: 1.769/1.050)

* Schlimmergraben oder Küchlergraben

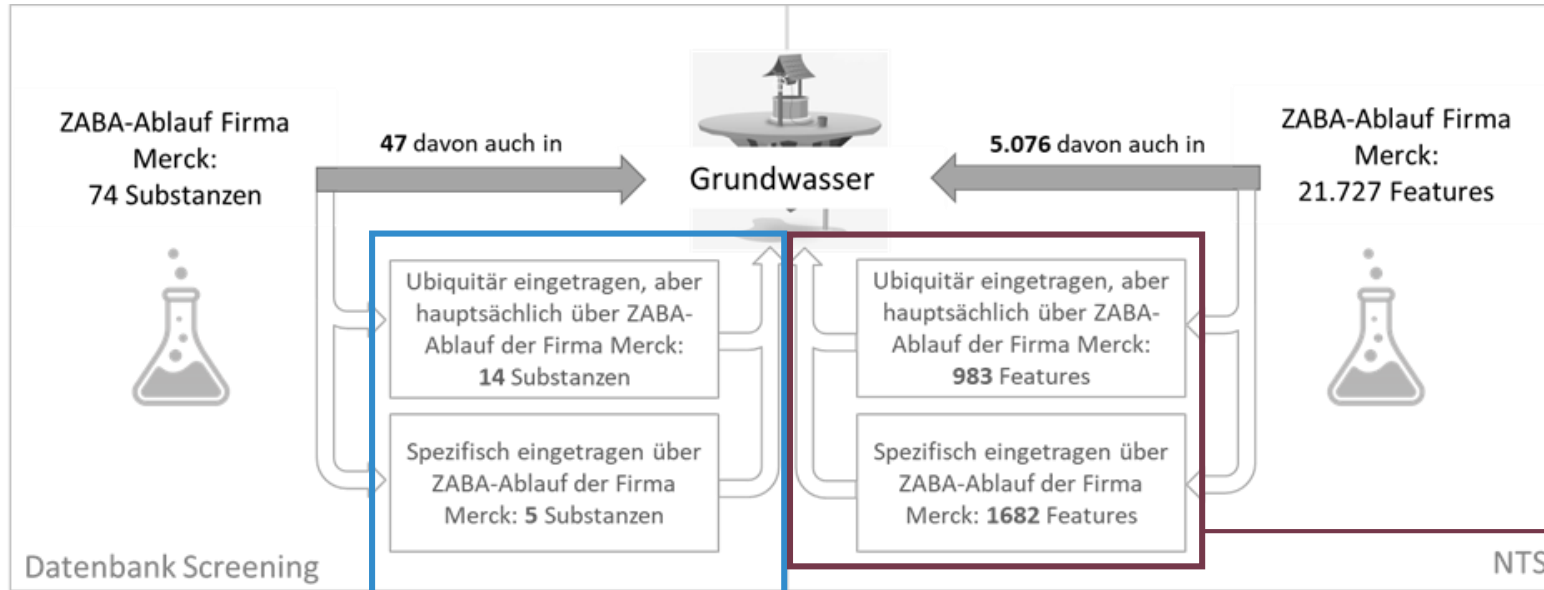


In keiner Quelle vorhanden:
9.544/9.390



In mehr als einer Quelle
vorhanden, Intensitäten
ähnlich:
5.919/3.690

Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen



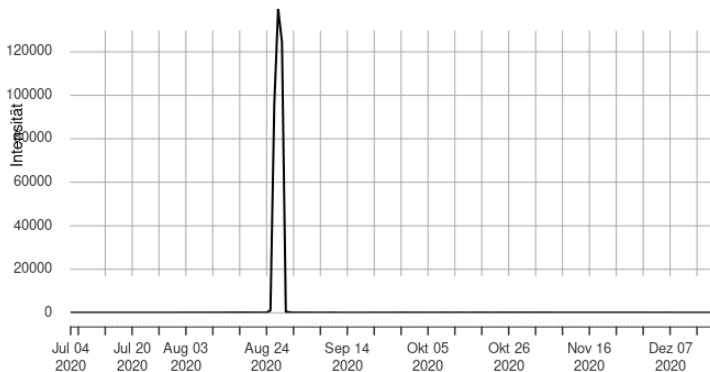
> 2500 unbekannte Features (pos. ESI), die spezifisch oder hauptsächlich aktuell durch Merck eingetragen werden

Weitere Priorisierungsmaßnahmen notwendig, um die Features heraus zu filtern, die identifiziert werden sollen

z. B.

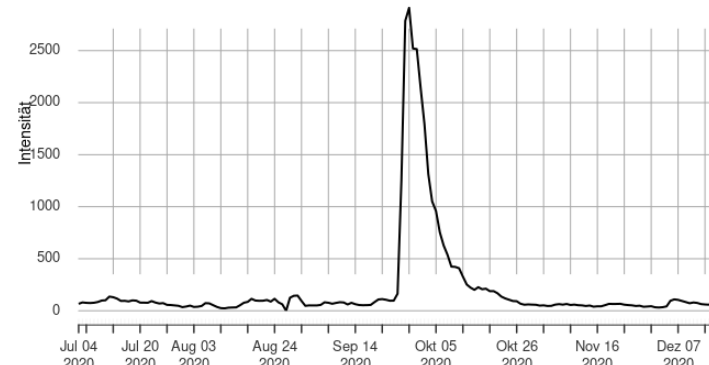
4-Toluenesulfonsäure

2020-07-04 / 2020-12-18



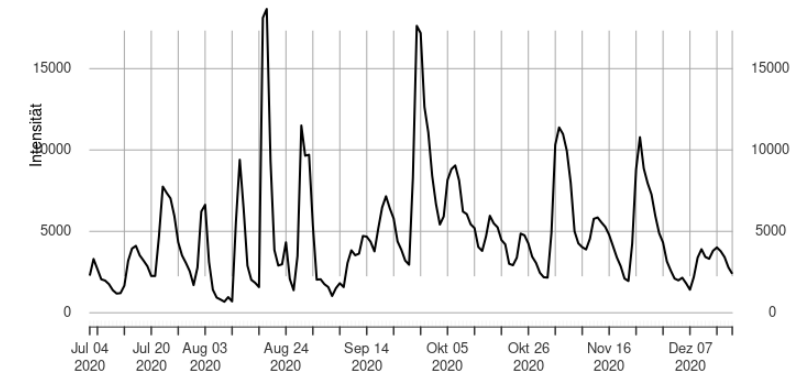
Antipyrin

2020-07-04 / 2020-12-18



Bisoprolol

2020-07-04 / 2020-12-18



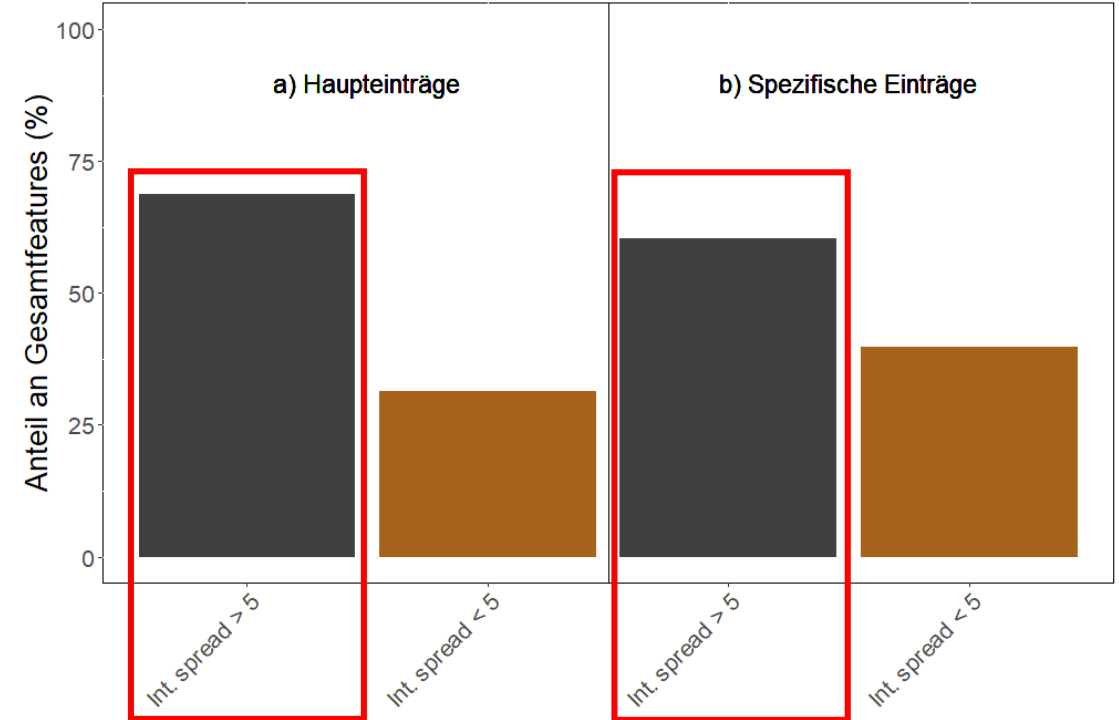
Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

Priorisierung und Identifizierung über diskontinuierlichen Eintrag

1. Berechnung der Intensitätsspannweite (Intensity Spread) für die Detektionen im ZABA Ablauf

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

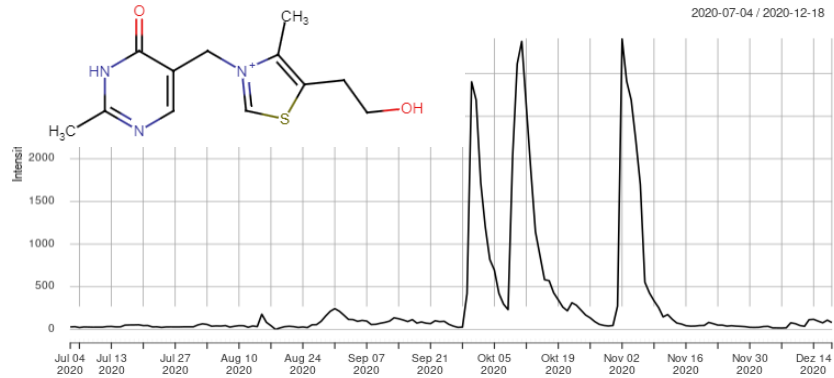
2. Filterung nach Intensity Spread > 5 (= diskontinuierlich vorkommend) und absteigende Sortierung
3. Schnittmenge Grundwasser \cap ZABA Ablauf
4. Filterung nach vorhandenen MS²-Spektren für Detektionen in beiden Matrizes und manueller Abgleich
5. Erstellung von Summenformeln und Recherche in Online-Datenbanken



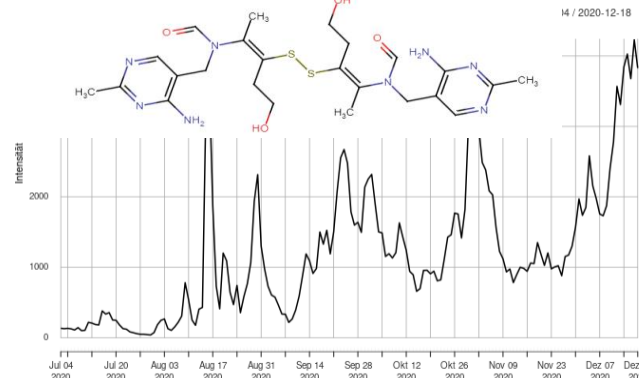
Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

Priorisierung und Identifizierung über diskontinuierlichen Eintrag (Beispiele)

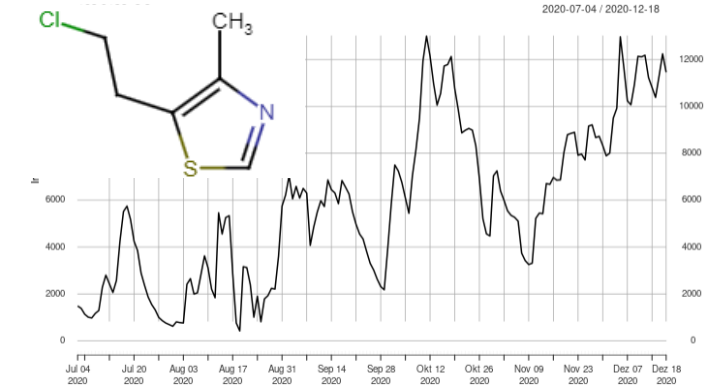
Oxythiamin**



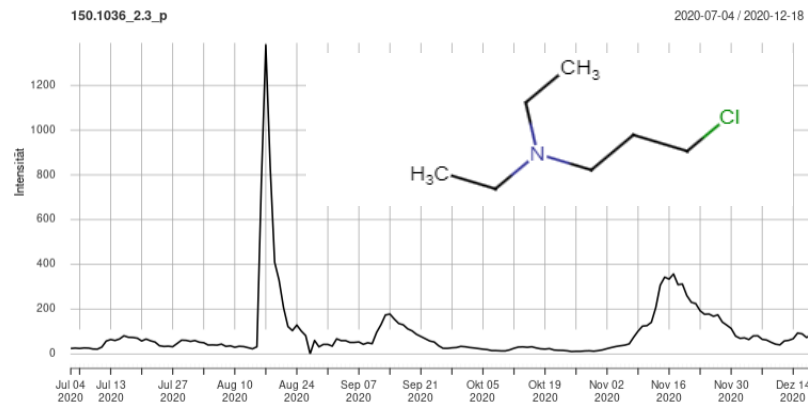
Thiamindisulfid***



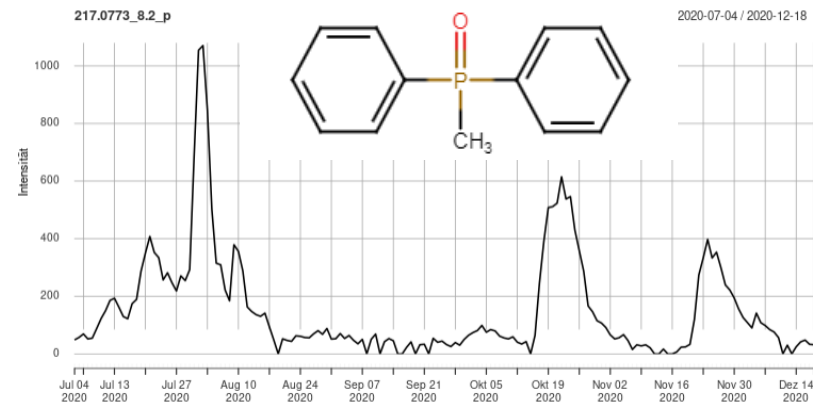
Chlormethiazol***



3-chloro-N,N-diethylpropan-1-amine**



Methyldiphenylphosphinoxid***



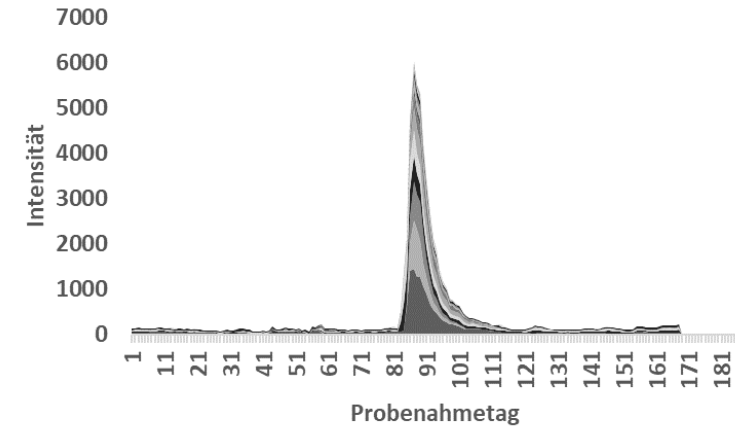
*Vorschlag, **vorläufig, ***verifiziert

Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

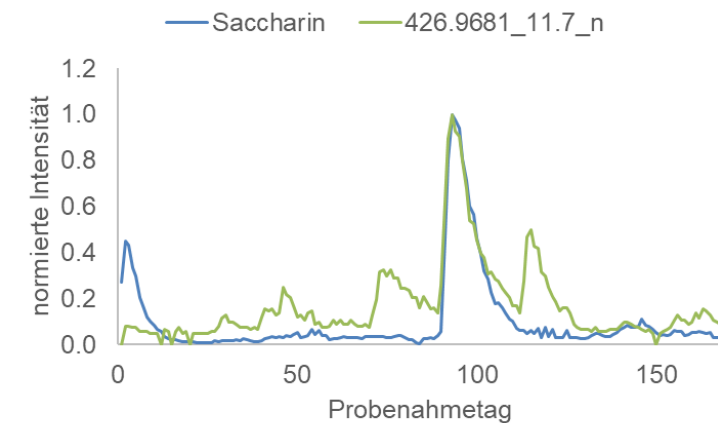
Priorisierung und Identifizierung über Korrelationsanalysen

1. Manuelle Auswahl identifizierter Substanzen anhand ihrer Zeitreihe im ZABA Ablauf
2. Korrelationsanalyse über alle detektierten Features zur Gruppierung von solchen mit ähnlichem Zeitverlauf
3. Sortierung nach absteigender Intensität
4. Manueller Abgleich mit den Daten aus dem Grundwasser
5. Erstellung von Summenformeln und Recherche in Online-Datenbanken

Übereinandergelegte korrelierende Zeitreihen der Phenazon-Gruppe



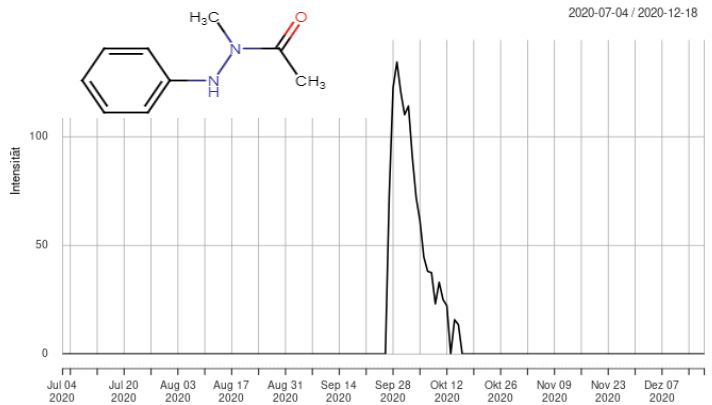
Übereinandergelegte korrelierende Zeitreihen der Saccharin-Gruppe



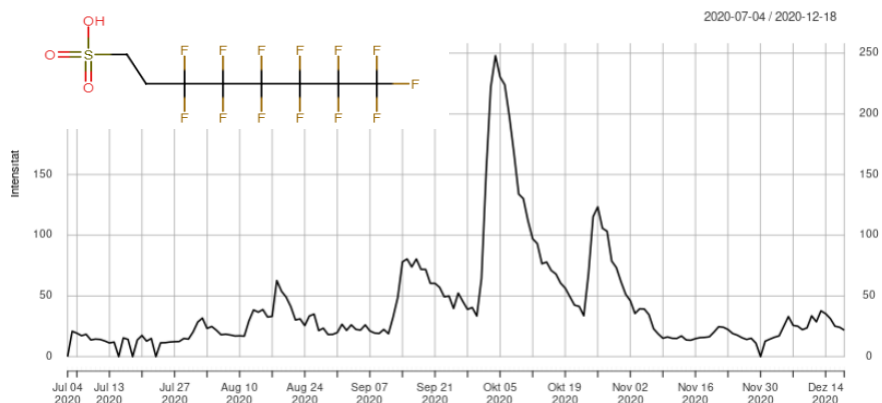
Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

Priorisierung und Identifizierung über Korrelationsanalysen

2-Acetyl-2-methyl-1-phenylhydrazin*



6:2-Fluortelomersulfonsäure***



Bekannte Substanz (Beispiele)	Anzahl korrelierender und im GW detektierter Features
Antipyrin (Pharma)	12
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium (Industrie)	14
Methyltriphenylphosphonium (Industrie)	3
Praziquantel (Pharma)	15
...	



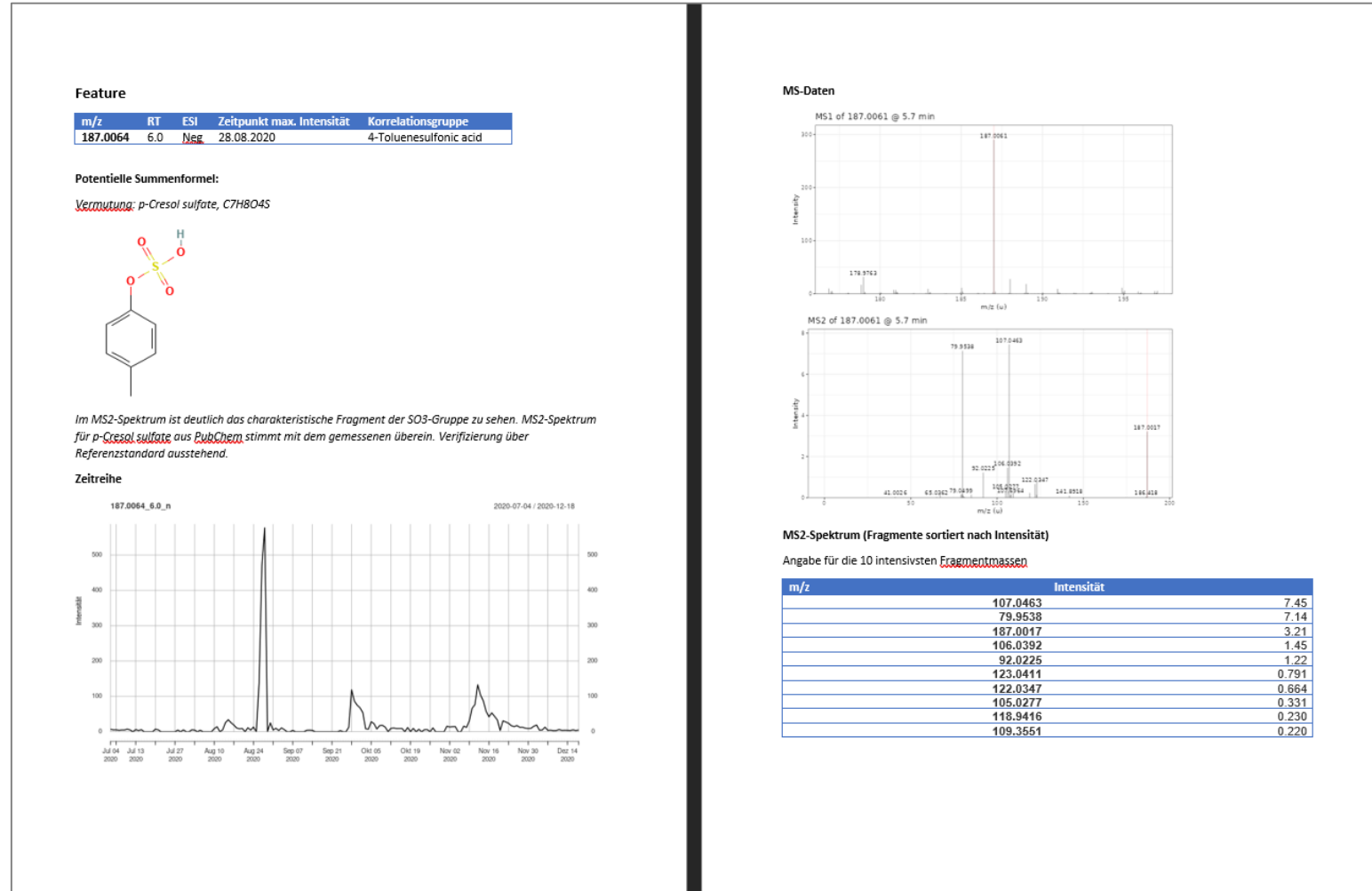
19 Substanz-Gruppen,
~140 unbekannte Verbindungen, die mit bekannten Substanzen korrelieren und auch im GW detektiert wurden

*Vorschlag, **vorläufig, ***verifiziert

Ziel 3: Erfassung und Identifizierung der durch den ZABA-Ablauf der Firma Merck eingetragenen organischen Verbindungen

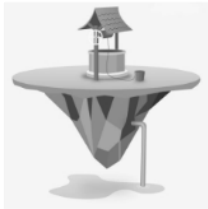
Speicherung der Daten zur retrospektiven Auswertung

- Alle Messdaten können retrospektiv bei neuen Erkenntnissen durchsucht werden
- Steckbriefe für > 50 im ZABA Ablauf priorisierte Features zur weiteren Identifizierung
 - Informationen zu MS¹- und MS²-Daten
 - Teilweise bereits mögliche Summenformeln
 - Evtl. erste Recherche-Ergebnisse und ausgeschlossene Substanzen



Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

NTS



Grundwasser:
In mindestens einer
Probe aller GW-
Messstellen:
pos/neg
20.480/16.295
Features



ZABA-Ablauf Firma Merck als
Hauptquelle:
2.665/1.688
(spezifisch: 1.682/1.215)



Ablauf ZKW Darmstadt als
Hauptquelle:
462/448
(spezifisch: 333/329)



Zuflüsse* als Hauptquelle:
1.890/1.120
(spezifisch: 1.769/1.050)

* Schlimmergraben oder Kuchlergraben



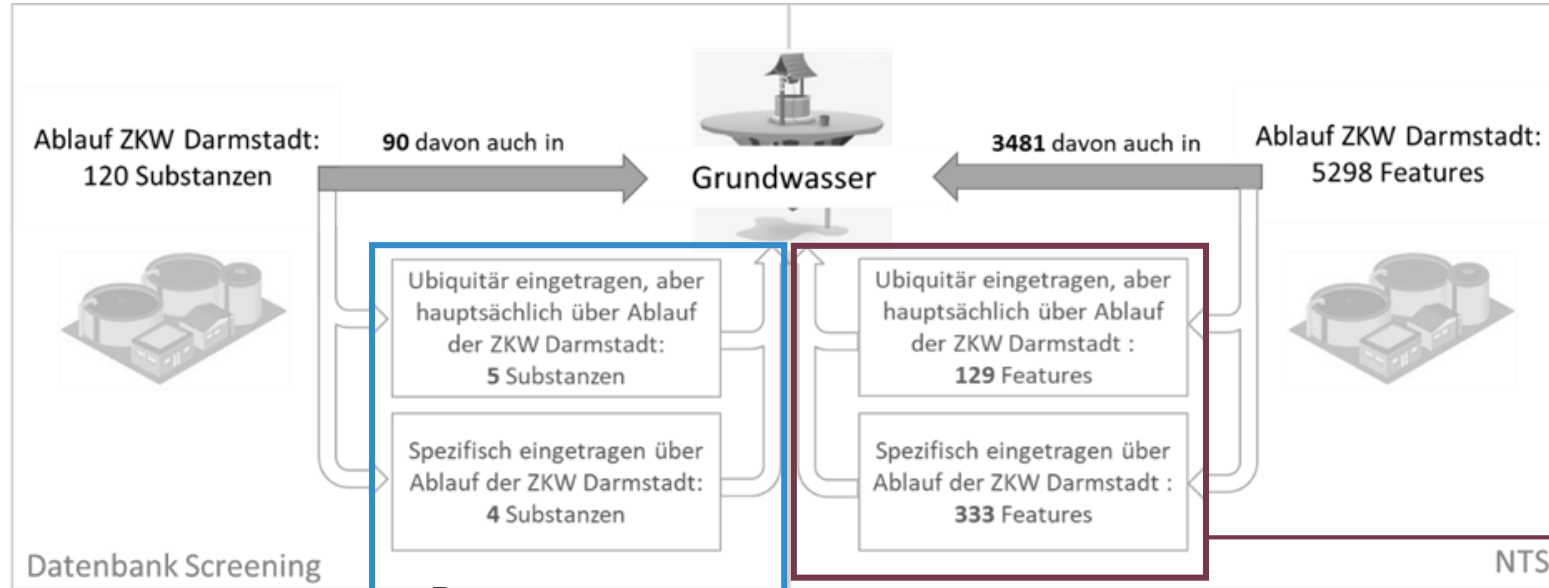
In keiner Quelle vorhanden:
9.544/9.390



In mehr als einer Quelle
vorhanden, Intensitäten
ähnlich:
5.919/3.690

Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

Substanzeinträge aus weiteren Quellen – ZKW Darmstadt

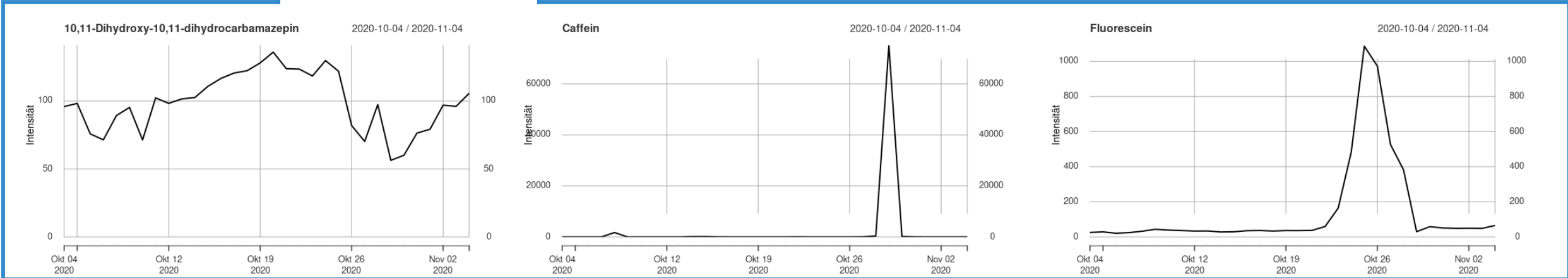


> 450 unbekannte Features (pos. ESI), die spezifisch oder hauptsächlich aktuell durch die ZKW eingetragen werden

Weitere Priorisierungsmaßnahmen notwendig, um die Features heraus zu filtern, die identifiziert werden sollen

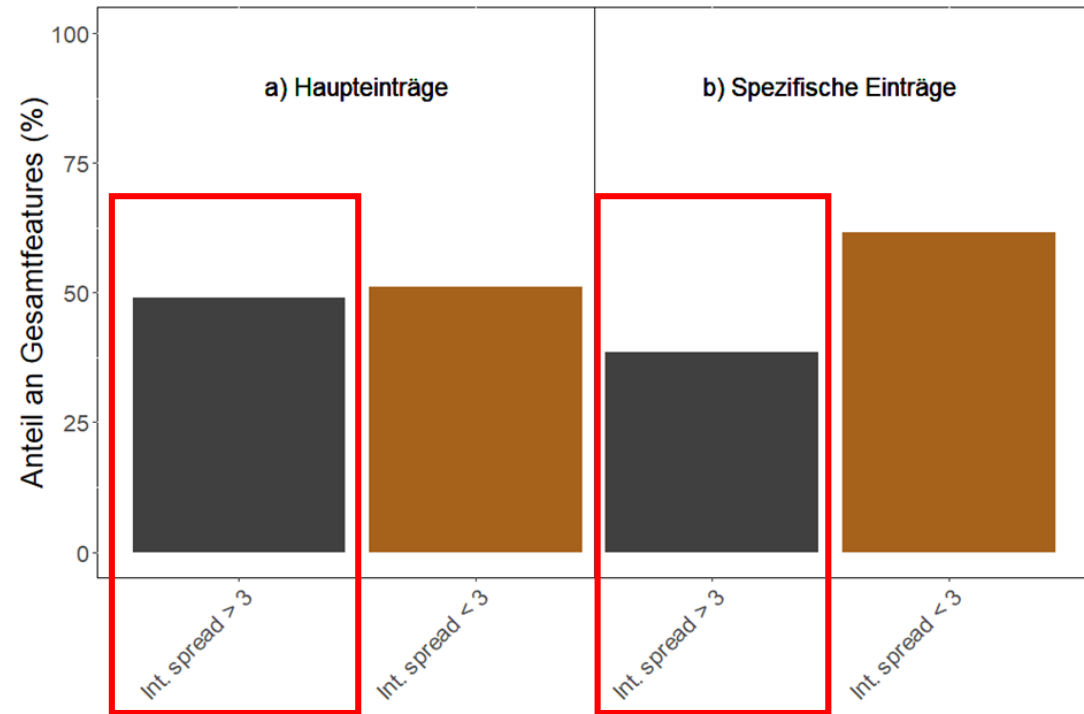
=> Intensitätsspannweite

z. B.

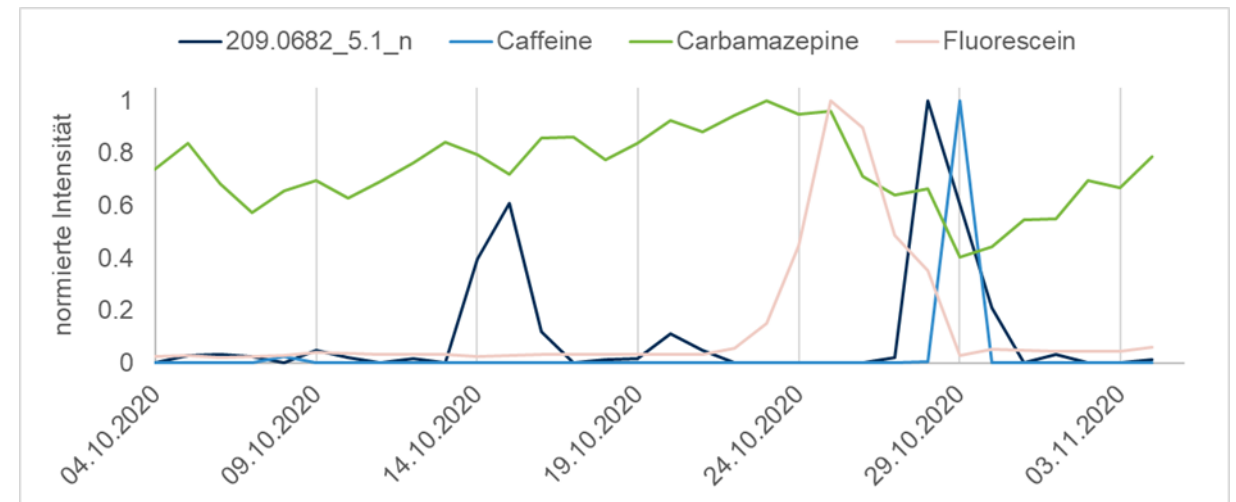


Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

Substanzeinträge aus weiteren Quellen – ZKW Darmstadt



Vielzahl an Features zeigen einen sehr kurzen Intensitätsanstieg wie Caffeine, unter den bekannten Substanzen vor allem biologisch leicht abbaubare Substanzen

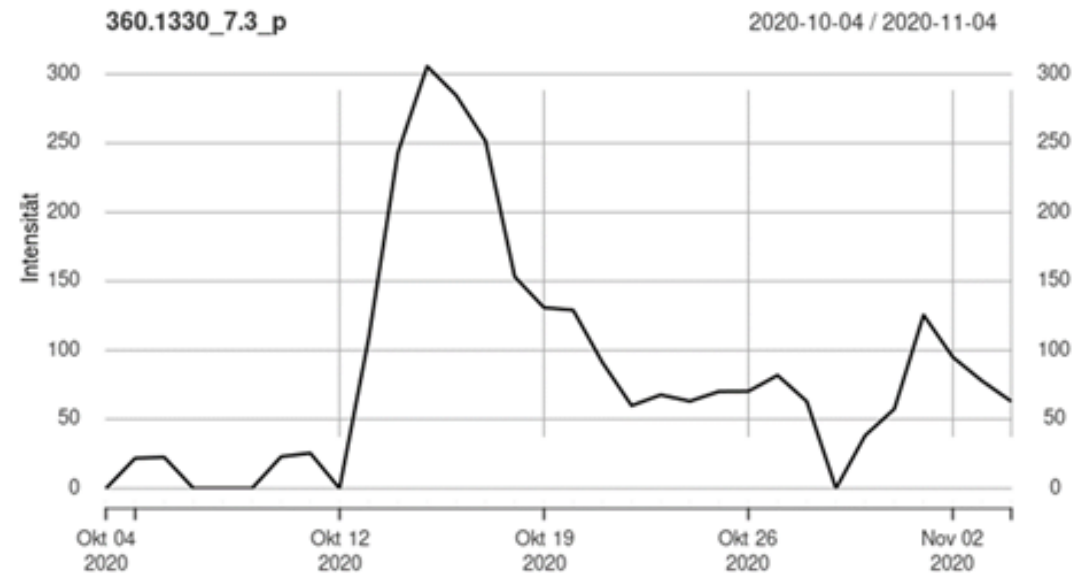
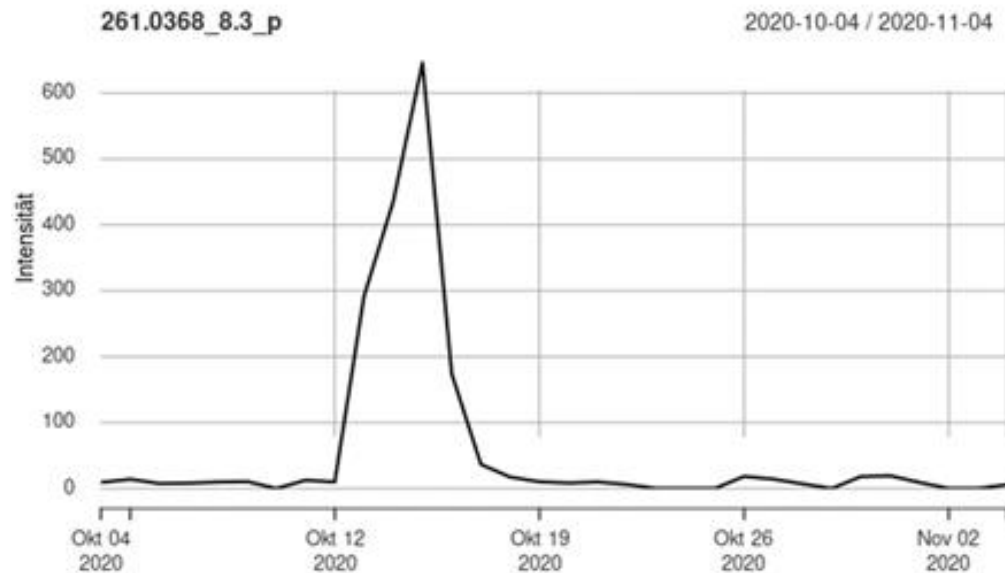


Diese Features verzerren die Priorisierung über die Intensitätsspannweite, so dass bisher keine weiteren Identifizierungen möglich waren.

Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

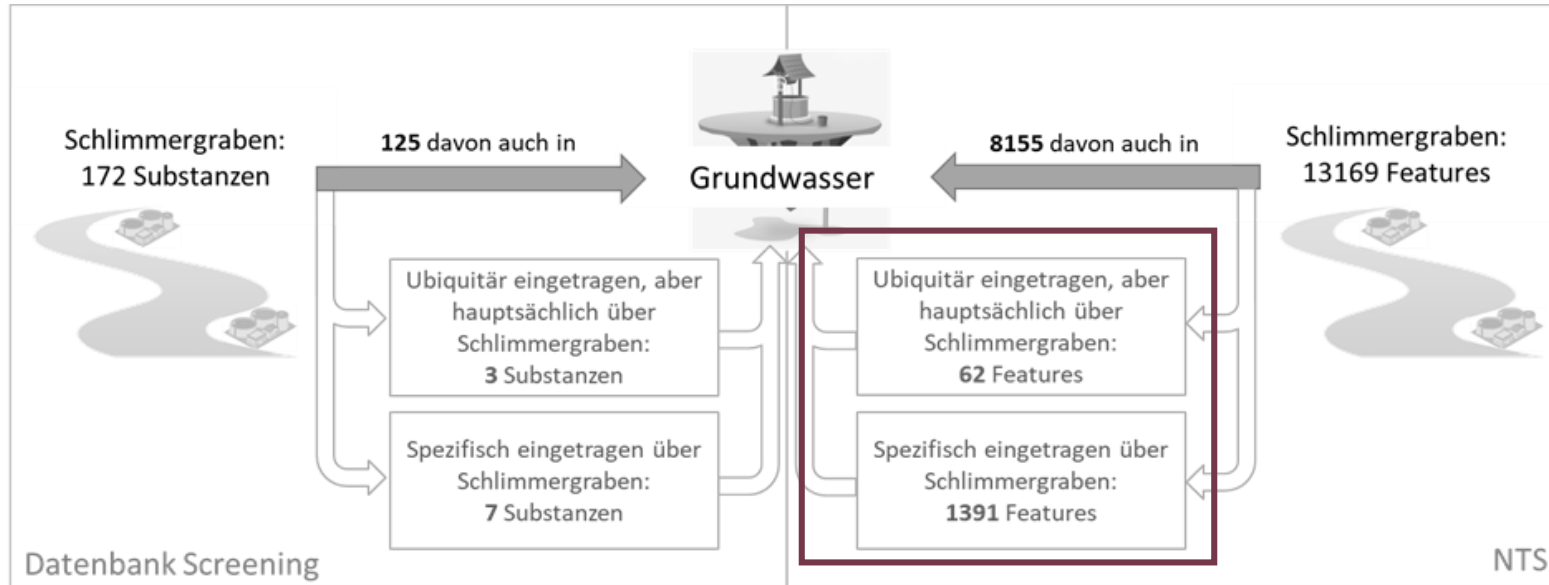
Substanzeinträge aus weiteren Quellen – ZKW Darmstadt

Beispiele priorisierter, bisher unbekannter Features



Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

Substanzeinträge aus weiteren Quellen – Schlimmergraben



> 1300 Features, die spezifisch oder hauptsächlich aktuell durch den Schlimmergraben eingetragen werden



Anzahl vergleichbar mit der über den ZABA Ablauf eingetragenen Menge.



Probenanzahl im Schlimmergraben war aber deutlich geringer mit nur drei Probenahmen an zwei Messstellen



Genauere Betrachtung der Ergebnisse durch Berechnung der Intensitätsunterschiede auf der Fließstrecke

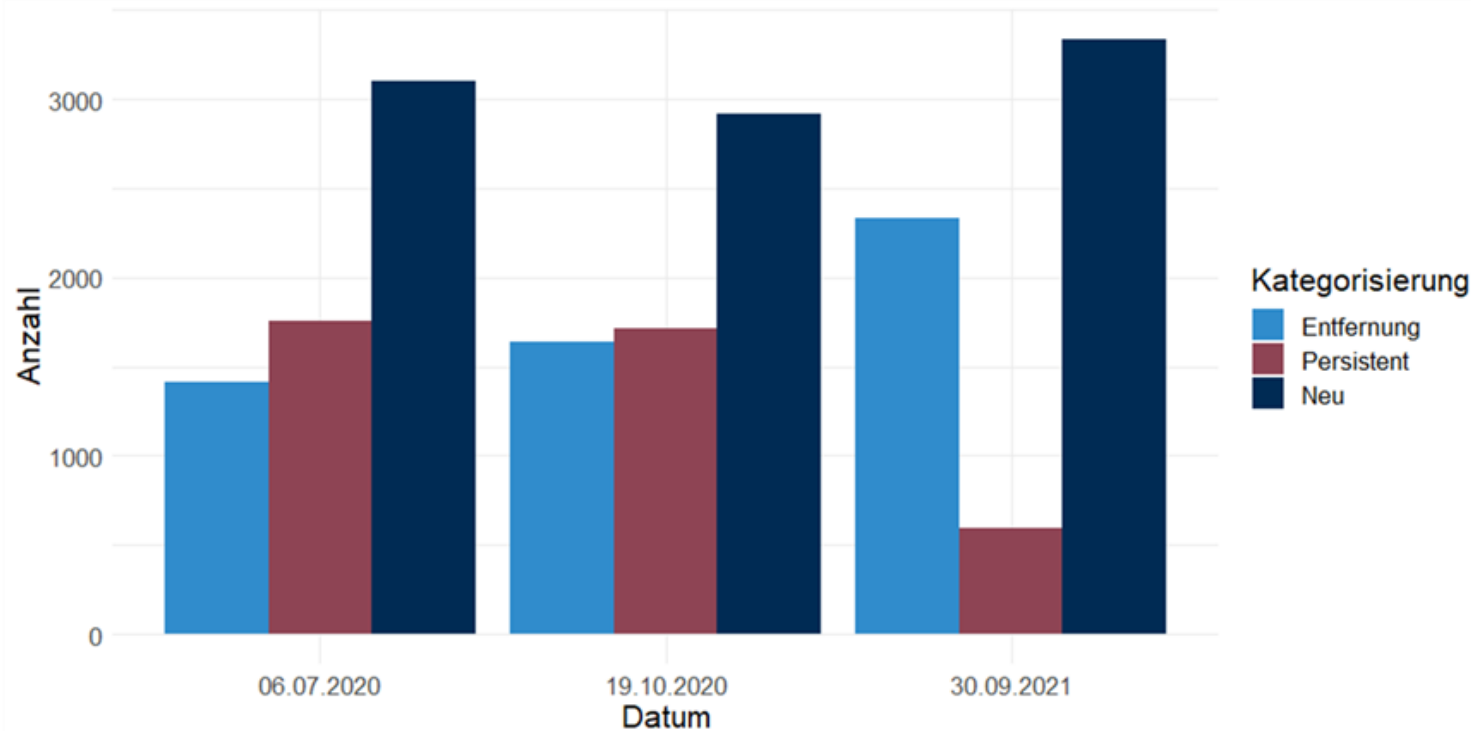
Ziel 4: Erfassung der durch weitere in der Studie untersuchten Quellen eingetragenen organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung industrieller Einleitungen

Substanzeinträge aus weiteren Quellen – Schlimmergraben

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

Kategorie	Entfernung	Persistent	Neu
Fold Change	fc < 0,5	0,5 < fc < 2	fc > 2

OW6 nach Einleitung der KA Büttelborn
 OW1 nach Einleitung der KA Weiterstadt



Hohe Anzahl Features, die zwischen beiden Messstellen neu eingetragen werden

Genauere Untersuchungen
 (zeitlich und räumlich)
 notwendig

Hypothesen:

- Eintrag durch Indirekteinleiter über die Kläranlage Büttelborn
- Einträge zwischen den beiden Messstellen

Ziel 5: Retrospektive Quantifizierung ausgewählter in das Grundwasser eingetragener Substanzen

Substanz- auswahl

- In der BfG vorhandene, fertige Substanz-Mixe
- Neu identifizierte Substanzen
- In der Schnittmenge Grundwasser \cap Ablauf ZABA vorhandene Substanzen
- => Insgesamt ca. 100 Substanzen, 80 davon im Grundwasser detektiert

Kalibrier- reihen

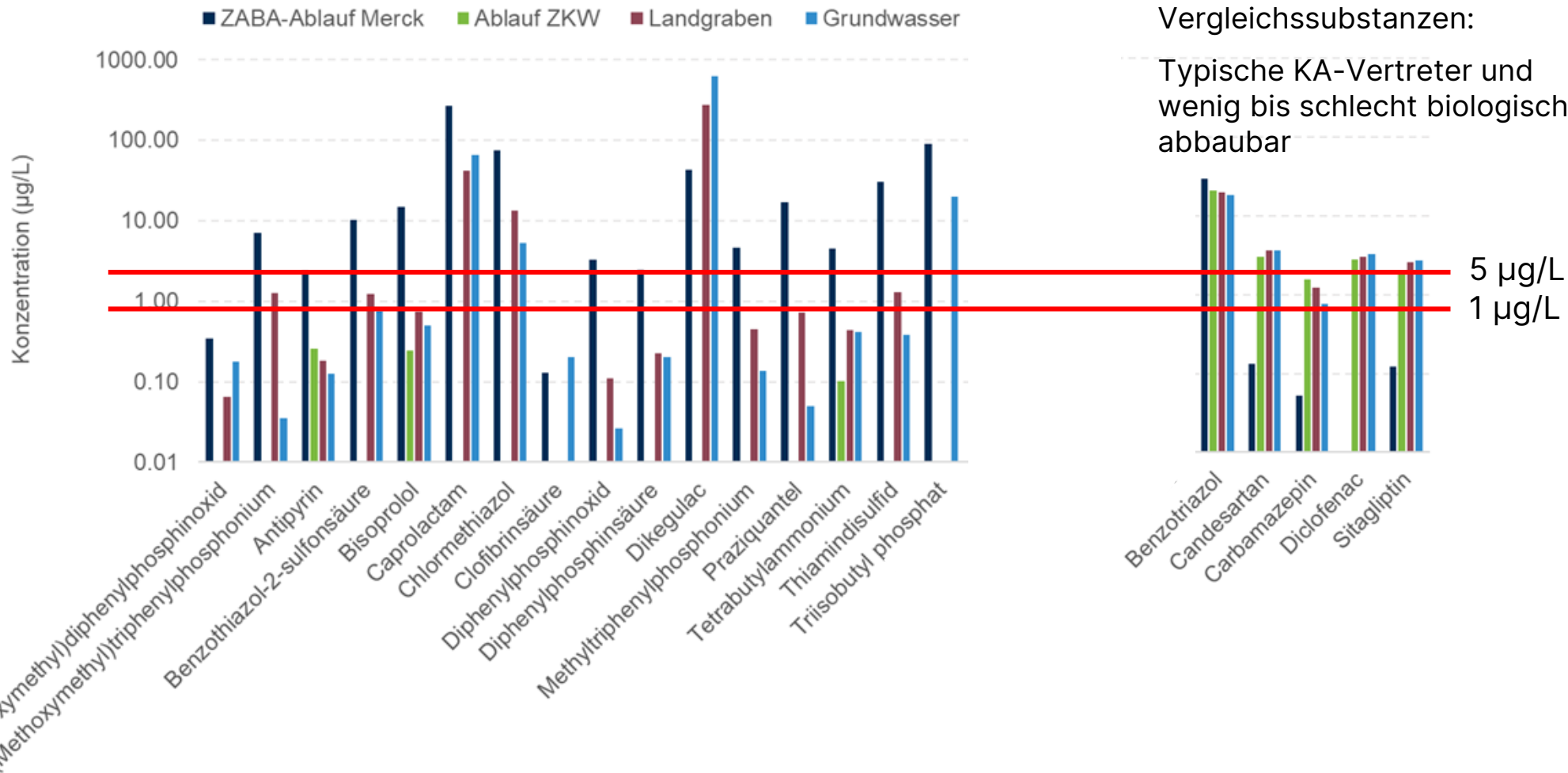
- Externe Kalibrationen je Substanz-Mix
- Messung und Pre-processing entsprechend des Vorgehens bei den Proben

Auswertung

- Erstellung von Kalibrierfunktionen je Substanz
- Je Matrix: Umrechnung der maximal detektierten Intensität je Substanz in die entsprechende Konzentration

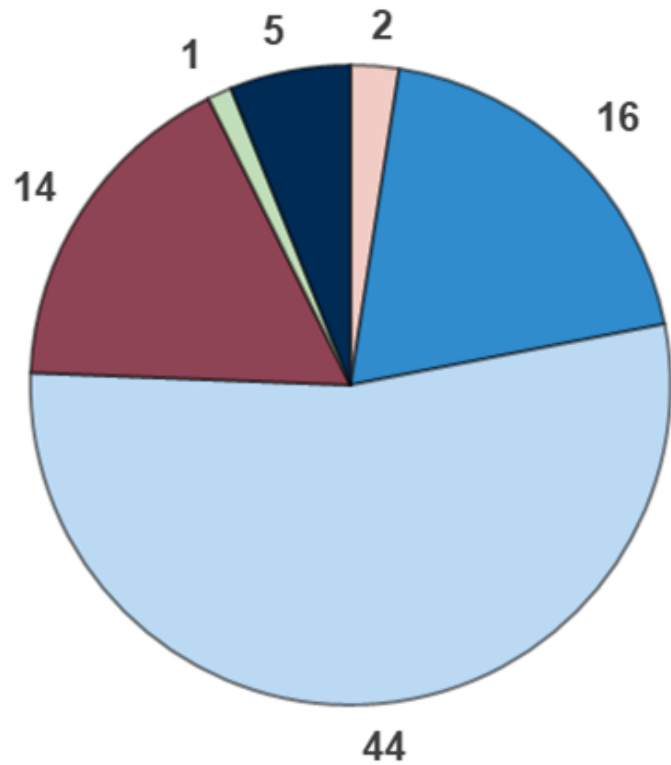
Ziel 5: Retrospektive Quantifizierung ausgewählter in das Grundwasser eingetragener Substanzen

Spezifisch und/oder hauptsächlich über den Ablauf der ZABA Merck in das GW eingetragene Substanzen



Ziel 5: Retrospektive Quantifizierung ausgewählter in das Grundwasser eingetragener Substanzen

Im GW detektierte Substanzen



< 0,01 µg/L	> 10,0 µg/L	5,0 – 10,0 µg/L	1,0 – 5,0 µg/L
	Benzotriazol, Caprolactam, Dikegulac, Oxipurinol, Triisobutylphosphat	Chlormethiazol	4-Acetamidoantipyrin, 4- Formylaminoantipyrin, 4- Hydroxyantipyrin, Amisulprid, Atenololsäure, Caffein, Candesartan, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Iohexol, Lamotrigin, Pregabalin, Sitagliptin, Valsartansäure

Von den Erkenntnissen zu Empfehlungen

Zusammenfassung
Empfehlung

Zusammenfassung

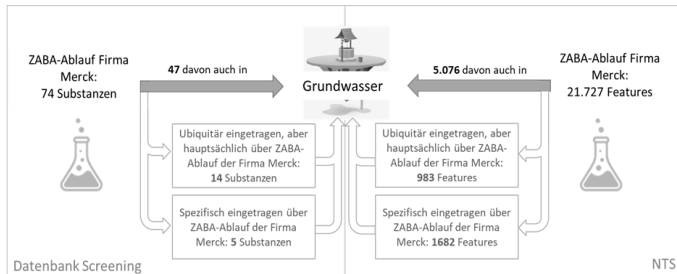
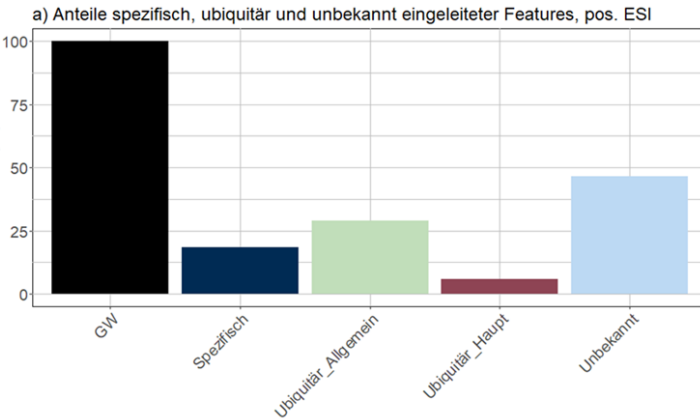
Kat.		GW11735	GW11738	GW11749	GW12511	GW12513	GW12759	GW12761	GW15149	GW16150	GW11743	GW11905
1	Gesamt	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0
	Pharmaka	+	-	+	+	-	-	+	0	-	-	0
	PSM	+	-	+	+	-	-	0	0	-	0	+
	Industrie	+	-	+	+	-	-	0	++	-	-	0
2	Gesamt	+	-	+	0	-	-	0	-	-	-	++
	Pharmaka	++	-	++	+	-	-	+	-	-	-	0
	PSM	+	-	0	0	++	+	-	-	-	0	-
	Industrie	0	-	+	+	-	-	++	0	-	0	-
3	pos ESI	+	-	+	+	-	0	++	0	-	-	-
	neg ESI	+	-	+	+	-	0	++	0	-	-	0
4 a	pos ESI	+	-	++	+	-	-	+	-	-	0	0
	neg ESI	+	-	++	+	-	-	+	-	-	0	0
4 b	pos ESI	0	0	0	0	-	0	+++	0	0	0	0
	neg ESI	++	-	++	0	0	-	+	0	-	0	-
5	pos ESI	+	-	+	0	-	++	0	0	-	-	0
	neg ESI	0	0	+	-	-	+++	-	-	-	0	0

In allen untersuchten GW-Messstellen wurden chemische Verbindungen nachgewiesen, die auf eine anthropogene Eintragsquelle zurückzuführen sind.

Durch Untersuchungen potenzieller Eintragsquellen konnten die im GW detektierten Stoffe teilweise den Eintragsquellen zugeordnet werden.

Etwa die Hälfte der 25% aus einer spezifischen oder Hauptquelle eingetragenen Features wurde dem Ablauf der ZABA Merck zugeordnet. Von den etwa 2500 spezifisch/hauptsächlich über den Ablauf der ZABA Merck eingetragenen Features konnten bisher 19 Substanzen direkt und 10 weitere neu identifiziert werden.

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



Zusammenfassung

Weitere Eintragsquellen, über die chemische Verbindungen spezifisch oder hauptsächlich in das GW eingetragen werden

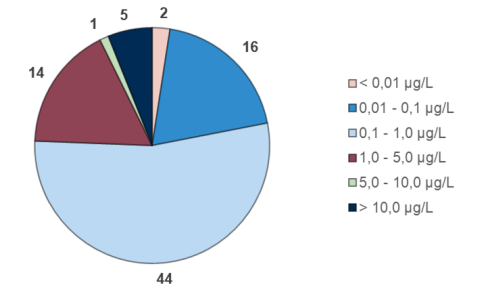
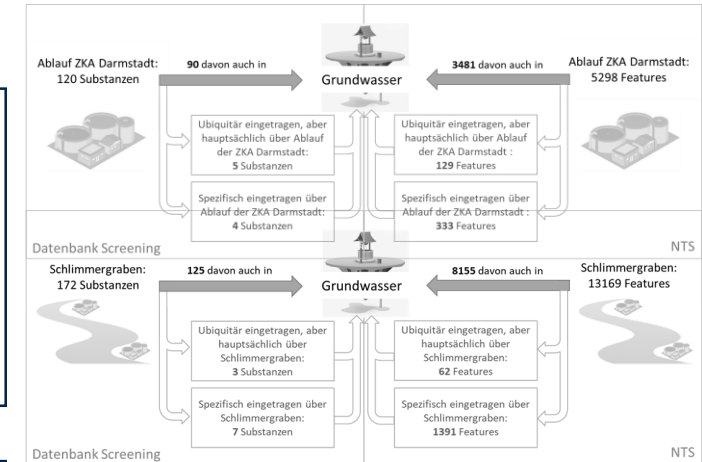
- Etwa 10% konnten auf den Ablauf der ZKW Darmstadt zurückgeführt werden
- Besonders auffällig: etwa 35% konnten auf den Schlimmergraben zurückgeführt werden

Für 20 der im Grundwasser identifizierten Substanzen lag die maximale Konzentration über 1,0 µg/L.

Für sechs davon wurden maximale Konzentration über 5 µg/L ermittelt. Vier dieser Substanzen konnten auf einen hauptsächlich Eintrag durch den Ablauf der ZABA Merck zurückgeführt werden.

Die Archivierung der NTS-Ergebnisse ermöglicht eine spätere retrospektive Auswertung.

- Es wurden Steckbriefe für weitere Identifizierungen angefertigt
- Bei neuen Erkenntnisse ist eine retrospektive Auswertung des gesamten Datensatzes möglich





Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Ein Dank geht auch an

- die Projektbeteiligten der Firma Merck und Hessenwasser für die Unterstützung
- die Mitarbeitenden der Firma Merck und der Zentralkläranlage Darmstadt für die Durchführung der Probenahme
- und an weitere helfende Hände in der BfG