
Abstract

The application of numerous pesticides in agriculture and municipal areas several times a year, leads to the infiltration of pesticides into the topsoil via leaching and drainage processes. Furthermore, partial chemical or biological degradation lead to the formation of pesticide metabolites. The formed metabolites are typically more mobile and persistent than the precursors and contribute to a contamination of ground water resources. During conventional water treatment, those polar metabolites often cannot be effectively removed. Additional risks may occur when these substances are chemically modified by oxidative processes like ozonation or disinfection in drinking water treatment, forming products of toxicological concern. Monitoring and maintaining water quality during drinking water treatment requires reliable and sensitive analytical methods in order to respond directly, if any significant changes in water quality occur. At present, the analysis of polar pesticide metabolites is usually carried out by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The determination of trace amounts of organic constituents in water often requires large volume direct injection (LVDI). The application of a large amount of sample matrix leads to a significant influence on the electrospray ionisation (ESI) process which in turn affects correct quantification. Major objectives of this study were therefore the development and optimisation of LC-MS/MS methods for quantification of pesticide metabolites in trace level and examination of matrix influences on ESI. In this context, the chromatography was optimised for the requirements for LVDI and separation of polar pesticide metabolites from sample matrix. To reduce or compensate matrix effects, various strategies have been developed, optimised and examined for their suitability in the specific water matrix. Subsequently, with the developed analytical methods the occurrence of pesticide metabolites in surface water, ground water and drinking water has been investigated in the area around the Rhine and Ruhr (North Rhine-Westphalia).

For N,N-dimethylsulfamide (DMS) – a metabolite of the fungicide tolylfluanid – it is already known that during the drinking water treatment with ozone the carcinogenic N-nitrosodimethylamine (NDMA) is formed. Furthermore, it is known that the disinfection with hypochlorite degrades DMS completely, however it was unknown which chlorination transformation products are formed. Therefore, a further objective of this work was to detect and characterise potential chlorination transformation products, which were formed during the chlorination with hypochlorite.

Kurzfassung

Die langjährige Anwendung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (PSM-Wirkstoffen) in der Landwirtschaft und auf kommunalen Flächen führt durch Versickerung oder Abschwemmung der PSM-Wirkstoffe zu einer Beeinträchtigung der Grundwasserressourcen. Dabei werden nicht nur die PSM-Wirkstoffe selbst, sondern oft ihre biologischen oder chemischen Metaboliten im Grundwasserleiter nachgewiesen, da sie zumeist eine erhöhte Wasserlöslichkeit und Persistenz aufweisen. Hinzu kommt, dass die PSM-Metaboliten aufgrund ihres polaren Charakters während der Wasseraufbereitung nicht immer effektiv entfernt werden und bei Einsatz von oxidativen Trinkwasseraufbereitungsprozessen sogar toxikologisch bedenkliche Stoffe bilden können. Daher werden zur Überwachung der Wässer im Vorfeld der Trinkwassergewinnung schnelle, sichere und empfindliche Analysenmethoden benötigt, um unverzüglich auf Veränderungen der Wasserqualität reagieren zu können. Die Analytik von polaren PSM-Metaboliten erfolgt inzwischen meist mit der Flüssigchromatografie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS). Um den Anforderungen der Bestimmung im Spurenbereich gerecht zu werden, erfolgt häufig die Direktinjektion großer Probenvolumen (LVDI). Hierbei gelangen nicht nur die Zielsubstanzen in das Massenspektrometer, sondern häufig auch störende, in der Wassermatrix enthaltene Komponenten, die mitunter zu einer deutlichen Beeinflussung der Ionisierung und dadurch Beeinträchtigung der präzisen Quantifizierung führen. Neben der Entwicklung und Optimierung von LC-MS/MS Methoden für die Quantifizierung der PSM-Metaboliten im Spurenbereich bestand daher ein wichtiges Ziel dieser Arbeit darin, die Auswirkung des Matrixeinflusses zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde insbesondere die Chromatografie optimiert, um die Anforderungen an die LVDI und Trennung der polaren Metaboliten von der Matrix zu erfüllen. Um den Matrixeinfluss zu reduzieren bzw. zu kompensieren, wurden verschiedene Strategien entwickelt, optimiert und auf ihre Eignung in der spezifischen Wassermatrix untersucht. Abschließend wurden die entwickelten analytischen Verfahren zum Monitoring von Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern eingesetzt und der Eintrag von PSM-Metaboliten im Gebiet um Rhein und Ruhr untersucht.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Detektion und Charakterisierung von Nebenprodukten des Fungizid-Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (DMS), die bei der Chlorierung von DMS-haltigen Wässern entstehen können. Aus der Literatur war hierzu bisher nur bekannt, dass beim Einsatz von Ozon im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung in DMS-haltigen Rohwässern das kanzerogene N-Nitrosodimethylamin gebildet, während bei der Chlorung des Trinkwassers mittels Hypochlorid das DMS vollständig abgebaut wird.