

DISS. ETH No. 28914

**Contamination or Pollution? That's the Question!
Paleoecotoxicological Perspectives**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
Remo Luis R othlin

Master of Science (MSc), ETH Zurich
Born on 27.05.1989
from
Kerns, Obwalden

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Nathalie Dubois
Prof. Dr. Mark Lever
Prof. Dr. Timothy Eglinton
Dr. Isabelle Domaizon

2023

Zusammenfassung

Viele Seen in der Schweiz sind von anthropogenen Altlasten betroffen, da sich Fabriken und landwirtschaftliche Betriebe oft in der Nähe von Gewässern oder deren Einzugsgebiet befinden. Die Seesedimente agieren dann als Senke für zugeführte Verschmutzungen. Mit der Zeit wuchs das Bewusstsein für die Beeinträchtigung der Ökosysteme durch anthropogene Verschmutzung, und es wurden Umweltgesetze zum Schutze von natürlichen Ressourcen geschaffen. Diese Gesetze basieren auf Richtlinien für die Sedimentqualität, die wiederum auf ökotoxikologischen Tests oder rechnerischen Benchmarks beruhen. Mit diesen Tests lassen sich zwar kurzfristige schädliche Auswirkungen im Labormassstab bewerten, sie werden jedoch der Komplexität natürlicher Ökosysteme nicht gerecht, wie z.B. den synergistischen Effekten mehrerer Stressoren und der Entflechtung ihrer Auswirkungen.

In dieser Arbeit untersuchten wir eine intensive, aber lokal begrenzte Zinn-Verschmutzung in den Sedimenten des Zürichsees. Diese wurde durch eine Seidenfabrik in Thalwil verursacht, die Sn zum Beschweren von Seide verwendete. Die Sn-Kontamination begann etwa zur gleichen Zeit wie die Eutrophierung des Zürichsees. Wir wollten deshalb die Verschmutzung anhand von empirischen und historischen Informationen charakterisieren. In einem nächsten Schritt wollten wir wissen, ob wir die Auswirkungen der Eutrophierung auf das Ökosystem von den Auswirkungen der Sn-Verschmutzung trennen können. Schliesslich wollten wir die Leistung verschiedener Bioindikatoren vergleichen und den Verwendungsbereich herkömmlicher ökotoxikologischer Tests durch eben diese erweitern. Wir nennen dies das Paläo-ökotoxikologische Rahmenmodell.

Innerhalb dieses Rahmenmodells wendeten wir einen Multiproxy-Ansatz an, bei dem wir verschiedene sedimentologische und geochemische Proxies wie qualitative und quantitative Sn-Messungen, Korngrössenanalysen, den Gehalt an Organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) und Gesamtstickstoff (TN) und andere als «Dose-Proxies» zur Beschreibung unserer Kontamination verwendeten. Auf der anderen Seite haben wir Bioindikatoren als «Response-Proxies» verwendet. Zu den Response-Proxies gehörten antike Sediment-DNA (Englisch *sedimentary ancient DNA*; *sedaDNA*), die extrahiert, amplifiziert, sequenziert und mit Hilfe taxonomischer Datenbanken annotiert wurde, sowie die Anzahl der Mikrofossilien von Kieselalgen (Diatomeen) und Chironomiden. Da sich die geochemische Analyse von Sn-kontaminierten Sedimentproben als schwierig erwies, verbesserten wir auch die Methoden zur Analyse von Sedimentproben mit komplexen Proben-Matrizen. Wir verbesserten die Leistung der TN-Messung

mit einem Elementaranalysator für verschiedene Probenmatrizen. Darüber hinaus haben wir im Rahmen dieser Arbeit ein R-Paket entwickelt, das eine schnelle und reproduzierbare Analyse, Inspektion, Visualisierung, Aufbereitung und Stapelverarbeitung von Avaatech-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF)-Kern-Scannerdaten ermöglicht.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die massive Sn-Verunreinigung heutzutage keine Bedrohung für die aquatischen Lebewesen oder die Trinkwasserproduktion darstellt und dass sie fest an das Sediment gebunden ist. Dies wurde sowohl durch *in-situ*-Porenwassermessungen als auch durch ökotoxikologische Tests mit Muschelkrebsen (Ostrakoden) in alten kontaminierten Sedimentproben belegt. Wir haben auch herausgefunden, dass wir den Einfluss der Eutrophierung und der Sn-Verschmutzung entschlüsseln können, indem wir verschiedene Proxies (SedaDNA, Kieselalgen- und Chironomiden-Mikrofossilien und ökotoxikologische Tests), die sich gegenseitig ergänzen, zusammen verwenden. Während die Sn-Kontamination in ihrer jetzigen Form für die Lebewesen des Sees nicht mehr toxisch ist, konnten wir zeigen, dass die Sn-Kontamination bei der Sedimentation eine giftige Wirkung auf benthische Kieselalgen hatte, was sich in einem Rückgang des Artenreichtums und der Menge an SedaDNA zeigte. Dies wurde durch Muschelkrebs-Tests mit einer künstlichen, frischen Sn(IV)-Kontamination bestätigt, die sich als toxisch erwies.

Wir kommen deshalb zum Schluss, dass die Verwendung verschiedener Bioindikatoren im Rahmen der Paläoökotoxikologie notwendig ist, um langfristige schädliche Auswirkungen von Verschmutzungen und Störfaktoren wie der Eutrophierung zu interpretieren.

Summary

Many lakes in Switzerland are impacted by anthropogenic legacy pollution due to factories and agricultural production often being located near water bodies or in the catchment. The lake sediments then act as a sink for spilled pollutants. With time, the awareness of aquatic ecosystem degradation by anthropogenic pollution increased, and environmental laws for protecting natural resources were created. These laws are based on sediment quality guidelines founded on ecotoxicological tests or computational benchmarks. While these tests can assess short-term adverse effects on a laboratory scale, they fail to encompass the complexity of natural ecosystems, like the synergistic effects of multiple stressors and disentangling their impact.

In this thesis, we researched an intense but localised Sn contamination in the sediments of Lake Zurich. This was caused by a silk factory in Thalwil that used Sn for silk weighting. The Sn contamination started around the same time as eutrophication in Lake Zurich. We thus wanted to characterise the contamination using empirical and historical information. In a next step, we wanted to know if we could disentangle the impact on the ecosystem by eutrophication from the impact of Sn contamination. Finally, we wanted to compare the performance of different bio-indicators and with them extend the scope of traditional ecotoxicological tests. We call this the paleo-ecotoxicological framework.

We applied a multi-proxy approach within this framework, where we used different sedimentological and geochemical proxies, such as qualitative and quantitative Sn measurements, grain size analysis, total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents, among others, as ‘dose’ proxies to describe our contamination. On the other hand, we used bio-indicators as ‘response’ proxies. Response proxies included sedimentary ancient DNA (sedaDNA), which was extracted, amplified, sequenced and annotated using taxonomic databases, and microfossils counts of diatoms and chironomids. As the geochemical analysis of Sn contaminated sediment samples turned out to be challenging, we also improved methods for analysing sediment samples with complex matrices. We improved TN measurement performance using an elemental analyser for different sample matrices. Additionally, we developed an R package as part of this thesis that allows for rapid and reproducible parsing, inspection, visualisation, cleaning and batch processing of Avaatech X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) core scanner data.

This thesis revealed that the massive Sn contamination nowadays does not threaten biota or drinking water production and is firmly

bound to the sediment, shown by *in-situ* porewater measurements and ecotoxicological tests with ostracods in ancient contaminated sediment samples alike. We also found that we can disentangle the influence of eutrophication and Sn contamination if we use different 'response' proxies together and that these proxies (sedaDNA, diatom and chironomid microfossils and ecotox tests) complement each other. While the Sn contamination in its current form is not toxic anymore to lake biota, we could show that the Sn contamination upon sedimentation did have a poisonous effect on benthic diatoms, indicated by a drop in sedaDNA species richness and abundance. This was confirmed by ostracod tests with an artificial, fresh Sn(IV) contamination, which proved toxic.

We conclude that using different bioindicators within the paleo-ecotoxicological framework is necessary to interpret long-term adverse effects caused by pollution and confounding factors such as eutrophication.