

DISS. ETH NO. 20971

**Fate of polar organic micropollutants during riverbank filtration:
Insights from complementary analytical techniques**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

SEBASTIAN HUNTSCHA
Diplom-Umweltwissenschaftler, Universität Trier (D)
born 30 May 1982
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Juliane Hollender
Prof. Dr. Kristopher McNeill
PD Dr. Thomas Hofstetter
Prof. Dr. Jennifer Field

2013

Summary

Polar organic micropollutants such as pesticides, pharmaceuticals and corrosion inhibitors are widely used in agriculture and households. These compounds and their transformation products reach surface waters via run-off from soil or through wastewater treatment plants and may have adverse effects on aquatic organisms and deteriorate the raw water quality for drinking water production. Riverbank filtration is an important method to produce drinking water in several countries including Switzerland, where the self-cleaning capacity of groundwater aquifers is used to treat infiltrating river water. Polar organic micropollutants can undergo several processes that affect their concentrations during the underground passage including biodegradation, retardation, and dilution by mixing with groundwater that is not influenced by surface waters. A thorough understanding of subsurface processes is therefore needed to predict aquifer vulnerability, to assess natural attenuation processes in aquifers, and to provide good quality drinking water in the end. The overall goal of this PhD thesis was to investigate how different chemical and hydrogeological methods can be combined to characterize the fate of polar organic micropollutants during riverbank filtration.

Firstly, an automated multiresidue method for the simultaneous determination of 88 polar organic micropollutants of different sources in groundwater, surface water, and wastewater was developed. The online solid-phase enrichment with a mixed-bed multilayer cartridge coupled to high-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry allowed the quantification of pesticides, biocides, pharmaceuticals, corrosion inhibitors, many of their transformation products and an artificial sweetener, which cover a broad range of physicochemical properties. Quantification limits in the low ng/L-range and high precision were achieved, so that the occurrence of 36 substances and their concentration patterns in the groundwater of a riverbank filtration site could be determined.

Secondly, field studies at a highly dynamic riverbank filtration system were conducted using the analytical method developed. The combination of spatiotemporal sampling during a high-discharge event and low-discharge conditions as well as single-well push-pull tests revealed the diverse biodegradability of several selected organic micropollutants. While the anti-epileptic drug carbamazepine was persistent in the alluvial aquifer under the prevalent aerobic conditions, the herbicide MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) and the analgesic compound 4-acetamidoantipyrine disappeared completely or partially after few meters of infiltration, indicating that biotransformation was taking place. The corrosion inhibitor 1H-benzotriazole showed spatially different behavior in two groundwater transects with residence times of less than 5 days, where the concentrations indicated persistence in one and slight dissipation in the other transect. First-order

degradation rate constants determined with push-pull tests for three pesticides (including MCPA) and two pharmaceuticals were in the range of 0.1–1.3 h⁻¹, corresponding to half-lives between 0.6 and 6.3 hours only. This demonstrates the potential of riverbank filtration systems to enhance the degradation of some organic micropollutants dramatically.

Compound-specific isotope analysis (CSIA) is an analytical method to differentiate between different fate processes and was expanded to benzotriazoles, which are omnipresent micropollutants in the aquatic environment due to their wide usage as corrosion inhibitors. A method for accurate δ¹³C- and δ¹⁵N-measurements of four benzotriazole species by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS) was developed with method detection limits of 0.1–0.3 mM and 0.1–1.0 mM for C- and N-isotope analysis, respectively. Coupling isotopic analysis to solid-phase extraction enabled CSIA of benzotriazoles in tap water, wastewater treatment effluent, activated sludge, and in commercial dishwashing detergents. CSIA was used to identify the differences between several dishwashing detergents mainly in their δ¹⁵N values and thus the foundations for use in environmental samples were laid.

Biological degradation mechanisms for benzotriazoles were elucidated with CSIA and identification of transformation products using liquid chromatography–high-resolution tandem mass spectrometry (LC-HR-MS/MS). Aerobic batch experiments with activated sludge revealed co-metabolic degradation of 1H-benzotriazole, 4- and 5-methyl-1H-benzotriazole with half-lives between 0.9 and 8.5 days. Major transformation products were identified as 4- and 5-hydroxy-1H-benzotriazole for the degradation of 1H-benzotriazole and 1H-benzotriazole-5-carboxylic acid for the degradation of 5-methyl-1H-benzotriazole. Many other candidate transformation products were found in the experiments and tentatively identified by interpretation of MS/MS spectra. The occurrence of some of these TPs in environmental samples showed their relevance for aquatic systems. Co-metabolic biotransformation of 1H-benzotriazole exhibited significant carbon and nitrogen fractionation, which suggests aromatic monohydroxylation as predominant isotope-sensitive step pertinent to the biotransformation of 1H-benzotriazole. The application of benzotriazole-CSIA to samples with environmental concentrations was shown to be challenging due to the high pre-concentration requirements of up to 10⁵-fold, which impedes accurate isotope analysis through interferences from organic matrix. Future research should focus on the development of more analyte-specific enrichment, so that CSIA can be used in environmental systems and contribute, along with the other chemical and hydrological methods, to a better understanding of the micropollutant fate during riverbank filtration.

Zusammenfassung

Polare organische Mikroverunreinigungen wie Pestizide, Pharmazeutika und Korrosionsschutzmittel werden sowohl in der Landwirtschaft als auch im Haushalt verbreitet eingesetzt. Diese Stoffe und ihre Abbauprodukte gelangen über Bodenabfluss oder durch Kläranlagen in Oberflächengewässer. Dort können sie sich schädlich auf Wasserorganismen auswirken und die Rohwasserqualität für die Trinkwassergewinnung beeinträchtigen. In vielen Ländern, darunter die Schweiz, stellt die Uferfiltration eine wichtige Methode zur Trinkwassergewinnung dar, wobei die Selbstreinigungskräfte grundwasserführender Schichten (Aquifere) ausgenutzt werden, um infiltrierendes Flusswasser aufzubereiten. Verschiedene Prozesse können auf die Konzentrationen polarer organischer Mikroverunreinigungen während der Durchquerung des Aquifers einwirken, darunter biologischer Abbau, Retardation und Verdünnung durch die Vermischung mit Grundwasser, das nicht von Oberflächenwasser beeinflusst ist. Ein umfassendes Verständnis der Prozesse im Untergrund ist daher Grundvoraussetzung, um die Anfälligkeit von Aquiferen gegenüber Mikroverunreinigungen abzuschätzen, die Prozesse der natürlichen Attenuation zu beurteilen und, schlussendlich, um eine gute Trinkwasserqualität zu gewährleisten. Ziel dieser Doktorarbeit war es zu erforschen, wie mit einer Kombination verschiedener chemischer und hydrogeologischer Methoden das Verhalten polarer organischer Mikroverunreinigungen während der Uferfiltration untersucht werden kann.

Zuerst wurde eine automatisierte Multikomponentenmethode entwickelt, um 88 polare Mikroverunreinigungen verschiedenen Ursprungs in Grundwasser, Oberflächenwasser und Abwasser zu bestimmen. Die Online-Festphasenanreicherung mittels einer gemischten Kartusche mit mehreren Schichten kombiniert mit Hochleistungsflüssigchromatographie und Tandemmassenspektrometrie (online-SPE-HPLC-MS/MS) ermöglichte die Quantifizierung von Pestiziden, Bioziden, Pharmazeutika, Korrosionsschutzmitteln sowie vielen derer Transformationsprodukten und einem künstlichen Süsstoff, die zusammen eine Vielfalt physikalisch-chemischer Eigenschaften abdecken. Damit wurden Bestimmungsgrenzen im niedrigen ng/L-Bereich und hohe Genauigkeiten erreicht, so dass das Auftreten und die Konzentrationsverteilungen von 36 Substanzen im Grundwasser eines Uferfiltrationsstandortes festgestellt werden konnten.

Zweitens wurden mittels der entwickelten analytischen Methode Feldstudien an einem hochdynamischen Uferfiltrationssystem durchgeführt. Die Kombination von räumlich und zeitlich aufgelöster Probennahme während eines Hochwasserereignisses und bei Niedrigwasser sowie Push-Pull-Versuche liessen Unterschiede in der biologischen Abbaubarkeit einiger ausgewählter organischer Mikroverunreinigungen erkennen: Während Carbamazepin, ein anti-epileptischer

Wirkstoff, im alluvialen Aquifer unter den dort vorherrschenden aeroben Bedingungen schwer abbaubar war, verschwanden das Herbizid MCPA (2-Methyl-4-Chlorphenoxyessigsäure) und der Schmerzmittelmetabolit 4-Acetamidoantipyrin vollständig oder teilweise nach wenigen Meter der Infiltration, was darauf schliessen lässt, dass Biotransformation stattgefunden hat. Das Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol verhielt sich unterschiedlich in zwei verschiedenen Grundwassertransekten mit Wasseraufenthaltszeiten von weniger als fünf Tagen; in einem Transekt wiesen die Konzentrationen auf schwere Abbaubarkeit hin, während im anderen ein geringes Verschwinden festzustellen war. Abbauraten erster Ordnung, die mittels Push-Pull-Versuchen mit drei Pestiziden (einschliesslich MCPA) und zwei Pharmazeutika ermittelt wurden, bewegten sich im Bereich von 0.1 bis 1.3 h⁻¹, was Halbwertszeiten von lediglich 0.6 bis 6.3 Stunden entspricht. Dies zeigt das hohe Abbaupotential der Uferfiltration gegenüber manchen organischen Mikroverunreinigungen.

Die Einzelstoff-Isotopenanalyse (Compound-specific isotope analysis; CSIA), eine analytische Methode zur Unterscheidung verschiedener chemisch-physikalischer Prozesse wurde auf die Substanzgruppe der Benzotriazole ausgeweitet. Diese Mikroverunreinigungen sind wegen ihrer breiten Verwendung als Korrosionsschutzmittel allgegenwärtig in der aquatischen Umwelt. Es wurde eine Methode zur genauen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Messung von vier verschiedenen Benzotriazolen mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (GC-IRMS) entwickelt, wobei Nachweisgrenzen von 0.1–0.3 mM und 0.1–1.0 mM für die C- beziehungsweise N-Isotopenanalyse erreicht wurden. Die kombinierte Anwendung von Isotopenanalyse und Festphasenextraktion ermöglichte die Isotopenanalyse von Benzotriazolen in Leitungswasser, Kläranlagenablauf, Klärschlamm und in handelsüblichen Geschirrspülmitteln. Mittels CSIA wurden Unterschiede zwischen einigen Geschirrspülmitteln gefunden, vor allem bezüglich ihrer $\delta^{15}\text{N}$ -Werten; damit wurden die Grundlagen für die Benutzung von CSIA in Umweltproben geschaffen.

Durch CSIA und Identifizierung von Transformationsprodukten mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochauflösender Tandemmassenspektrometrie (LC-HR-MS/MS) konnten biologische Abbaumechanismen von Benzotriazolen aufgeklärt werden. Aerobe Batch-Experimente mit Klärschlamm zeigten co-metabolischen Abbau von 1H-Benzotriazol, 4- und 5-Methyl-1H-Benzotriazol mit Halbwertszeiten zwischen 0.9 und 8.5 Tagen. Als Haupttransformationsprodukte wurden 4- und 5-Hydroxy-1H-benzotriazol beim Abbau von 1H-Benzotriazol und 1H-Benzotriazol-5-Carbonsäure beim Abbau von 5-Methyl-1H-Benzotriazol ermittelt. Viele andere potentielle Transformationsprodukte wurden in den Experimenten gefunden und durch die Interpretation von MS/MS Spektren vorläufig identifiziert. Das Auftreten einiger dieser Transformationsprodukte in Umweltproben zeigte ihre Bedeutung für aquatische Systeme. Co-metabolische Biotransformation von 1H-Benzotriazol zeigte signifikante Kohlenstoff- und Stickstofffraktionierung auf, was die aromatische Monohydroxylation als vorherrschenden isotopensensitiven Reaktionsschritt beim Abbau von 1H-Benzotriazol nahelegt. Die Anwendung

der Benzotriazol-Isotopenanalyse auf Proben mit Umweltkonzentrationen erwies sich wegen der notwendigen bis zu 10^5 -fachen Aufkonzentrierung als Herausforderung, weil die genaue Isotopenanalyse wegen Interferenzen durch die mitangereicherte organische Matrix erschwert wird. Gegenstand zukünftiger Forschung sollte daher die Entwicklung analytischspezifischer Anreicherungsverfahren sein, so dass CSIA in Umweltsystemen eingesetzt werden kann und zusammen mit den anderen chemischen und hydrologischen Methoden einen Beitrag zum besseren Verständnis des Verhaltens von Mikroverunreinigungen bei der Uferfiltration leisten kann.