



Oxidation des Tolyfluanidmetaboliten *N,N*-Dimethylsulfamid (DMS)

Nina Schatz (nina.schatz@tzw.de), Oliver Happel (oliver.happel@tzw.de),
Doreen Richter (doreen.richter@tzw.de)

Abstract

Das Auftreten von Pestiziden und deren Metaboliten in Oberflächen- und Grundwässern ist aufgrund ihrer Persistenz und der von ihnen ausgehenden potentiellen adversen Effekte als ein schwerwiegendes Problem einzustufen. *N,N*-Dimethylsulfamid (DMS) ist ein persistenter Metabolit, der durch mikrobielle Prozesse aus dem Fungizid Tolyfluanid gebildet wird. Bei der zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Ozonung kann aus DMS das kanzerogene wirkende *N,N*-Nitrosodimethylamin (NDMA) gebildet werden. Ob neben NDMA weitere Oxidationsprodukte (OP) gebildet werden und wie eine Identifizierung der Strukturen dieser OP stattfinden kann, ist Gegenstand dieser Arbeit.

Einleitung

Eine Vielzahl von Rückständen an anthropogenen Verbindungen, wie z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, Kosmetika, Reinigungsmittel und Pestizide gelangen über diverse Eintragspfade in die Umwelt, wo sie natürlichen Abbauprozessen unterliegen. Oberflächen- und Grundwässer, die zur Gewinnung von Trinkwasser verwendet werden, durchlaufen bei der Trinkwasseraufbereitung unterschiedliche Aufbereitungsverfahren. Die Ozonung ist ein effizientes Verfahren bei der Trinkwasseraufbereitung, um eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen, wie z.B. Pestizide aber auch pharmazeutische Wirkstoffe oxidativ zu behandeln und somit zu entfernen [1; 2]. In Untersuchungen von Borséus et al. wurde z.B. im Rohwasser eines Wasserwerkes 17 β -Estradiol (Steroidhormon) nachgewiesen, das durch den Einsatz von Ozon verringert werden konnte [3]. Die in der Praxis eingesetzten Ozonkonzentrationen führen i. d. R. nicht zu einer Mineralisation, sondern zu einer Transformation von organischen Verbindungen [4].

2008 stellten Schmidt et al. die Herkunft erhöhter *N,N*-Dimethylnitrosamin (NDMA)-Konzentrationen in verschiedenen Roh- und Trinkwässern fest [4]. *N,N*-Dimethylsulfamid (DMS), ein durch mikrobielle Prozesse gebildeter Metabolit des Fungizids Tolyfluanid, wird bei der Ozonung unter Wasserwerksbedingungen zu NDMA umgewandelt. Messungen des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) von 2007 und 2008 belegen die Belastung von Grund- und Fließgewässern mit DMS. Somit kann bei einer Ozonung nicht zwangsläufig von einer detoxifizierenden Wirkung von Umweltkontaminanten ausgegangen werden. Daher steigt das Interesse an der Identifizierung von Ozonungsprodukten (OP) und deren Reaktionspfaden.

Ein Mechanismus der oxidativen Transformation von DMS zu NDMA, bei dem Bromid eine entscheidende Rolle einnimmt, wurde postuliert [5]. Die weiteren Produkte, die bei der Reaktion von DMS mit Ozon entstehen, sollen aufgeklärt und die Rolle von Bromid am DMS-Abbau bestätigt werden. Hierzu wurden bromidhaltige ozonierete Wasserproben mittels LC-QToF (Quadrupol-time-of-flight, Flugzeitmassenspektrometer) und IC-ICP-MS (ion exchange chromatography coupled to inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) analysiert.

Material und Methoden

Ozonhaltiger Sauerstoff wird über eine Glasritze direkt in die Proben geleitet. Über den Gasfluss, die Ozonkonzentration und die Expositionszeit kann der Ozoneintrag reguliert werden. Durch das Probenwasser (Trinkwasser [TW] mit 40 $\mu\text{g/L}$ Bromid, demineralisiertes Wasser [DW]) wurde 10 Minuten lang ozonhaltiges Gas geleitet, was einem Ozoneintrag von ca. 100 mg/L entspricht. Der DMS-Ausgangsgehalt betrug 12,4 mg/L (100 $\mu\text{mol/L}$, Summenformel: $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$). Bromid wurde in aufsteigenden Konzentrationen so zugegeben, dass in den Proben die molaren Verhältnisse zwischen DMS und Bromid 1:0,3; 1:0,6; 1:0,9; 1:1,2 und 1:1,5 betragen. Zum Abstoppen der Ozonungsreaktion wurde ein Überschuss an Natriumsulfit zugegeben. Die quantitative Bestimmung von DMS erfolgte mittels Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie (LC-MS/MS) und die von NDMA mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Das Flugzeitmassenspektrometer (Agilent 6540) wurde aufgrund der hohen Massengenauigkeit zur Strukturaufklärung verwendet. Mittels der IC-ICP-MS-Kopplung (Trennsäule: STAR-ION A300 [Phenomenex], Eluent: Ammoniumnitrat, ICS 3000 [Dionex], Agilent 7500ce) kann eine schnelle, standardfreie Quantifizierung von schwefelhaltigen Oxidationsprodukten erfolgen, da die Empfindlichkeit (m/z 48 für SO^+) vom Oxidationsprodukt (OP) unabhängig ist.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Ozonung von demineralisiertem Wasser ohne Bromid-Zusatz findet keine nennenswerte Reaktion von DMS mit Ozon statt (Abb. 1A). Im Gegensatz hierzu liegen nach der Ozonung in Trinkwasser nur noch ca. 3,7 mg/L (~30 %) DMS vor. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass auch die Wassermatrix den DMS-Abbau beeinflusst. In keiner der beiden Proben ohne Bromidzusatz konnte jedoch eine signifikante NDMA-Bildung (1,2 $\mu\text{g/L}$) festgestellt werden (Abb. 1 A). Erst durch eine Zugabe von Bromid konnte sowohl eine erhöhte DMS-Umsetzung als auch eine steigende NDMA-Bildung

beobachtet werden. Auffallend ist, dass es in undotiertem Trinkwasser zu einer 70 %-igen DMS-Transformation kommt, allerdings zu keiner nennenswerten NDMA-Bildung. Dies war Anlass für weitere Untersuchungen, um die noch unbekannt Oxidationsprodukte zu identifizieren.

Die Aufklärung der noch nicht identifizierten Oxidationsprodukte ist Gegenstand aktueller Arbeiten.

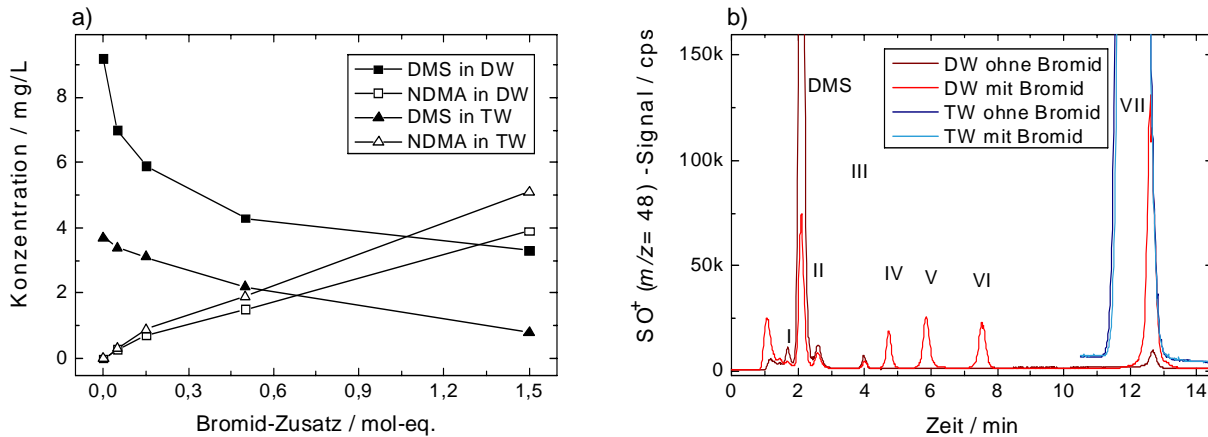


Abb. 1: a) DMS-Umsetzung und NDMA-Bildung in demineralisiertem Wasser (DW: pH 5; TOC 0,08 mg/L; 0 µg/L Bromid) und in Trinkwasser (TW: pH 7,4; TOC 0,65 mg/L; 40 µg/L Bromid) während der Ozonung in Abhängigkeit von der zudosierten Bromidmenge.

b) Ionenchromatogramm gebildeter schwefelhaltiger Oxidationsprodukte (OP) bei der Ozonung von DMS in demineralisiertem Wasser (DW) und Trinkwasser (TW) mit und ohne Zugabe von 1,5 mol-Äquivalenten Bromid. Identifizierte Verbindungen (III) Amidosulfonsäure und (VI) Dimethylsulfamsäure.

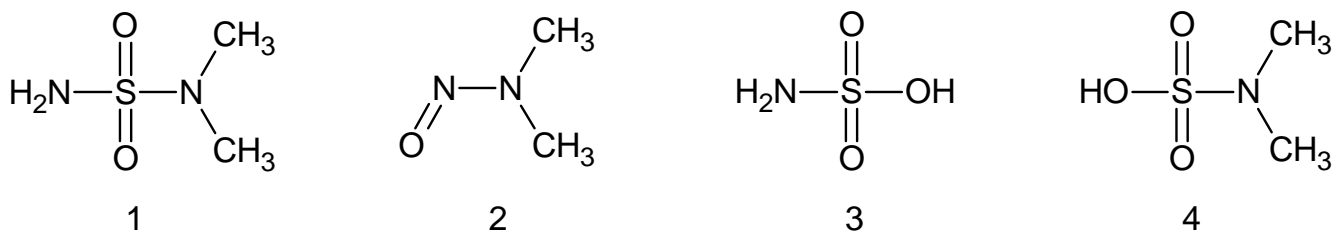


Abb. 2: Strukturen von DMS (1), NDMA (2), Amidosulfonsäure (3) und Dimethylsulfamsäure (4).

Literatur

- [1] Ikehata K and El-Din MG (2005) *Ozone: Science & Engineering* 27:83-114.
- [2] Ikehata K, El-Din MG, and Snyder SA (2008) *Ozone: Science & Engineering* 30:21-26.
- [3] Broséus R, Vincent S, Aboufadi K, Daneshvar A, Sauve S, Barbeau B, and Prévost M (2009) *Water Research* 43:4707-4717.
- [4] Schmidt CK and Brauch H-J (2008) *Environmental Science & Technology* 42:6340-6346.
- [5] von Gunten U, Salhi E, Schmidt CK, and Arnold WA (2010) *Environmental Science & Technology* 44:5762-5768.

Korrespondenzadresse:

Nina Schatz
 DVGW – Technologiezentrum Wasser (TZW)
 Karlsruher Straße 84
 D-76139 Karlsruhe