Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

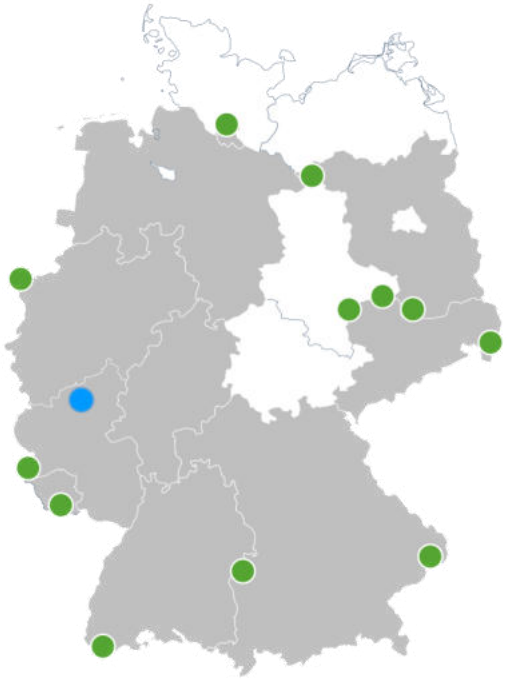
WaBoLu Wasserkurs 2023

Non-Target Screening für die Gewässerbeobachtung der Zukunft

Anna Lena Kronsbein[1], Alexander Badry[1], Eric Rosenheinrich[1], Tobias Schulze[1], Kevin S. Jewell[2], Nicole Bandow[1], Jan Koschorreck[1]

[1] Umweltbundesamt
[2] Bundesanstalt für Gewässerkunde

NTS-Daten für die Gewässerbeobachtung der Zukunft



UPB Jahrestrends

BfG Tagestrends

Bundesländerdaten

BfG
Bundesanstalt für Gewässerkunde

Umwelt Bundesamt

Stoffe und Mischungen

Gewässerbeobachtung der Zukunft

Daten zu Umwelt-verhalten und Wirkungen

Chemikaliengesetze

Emissionsdaten

Umweltbewertung

Emissionsgesetze

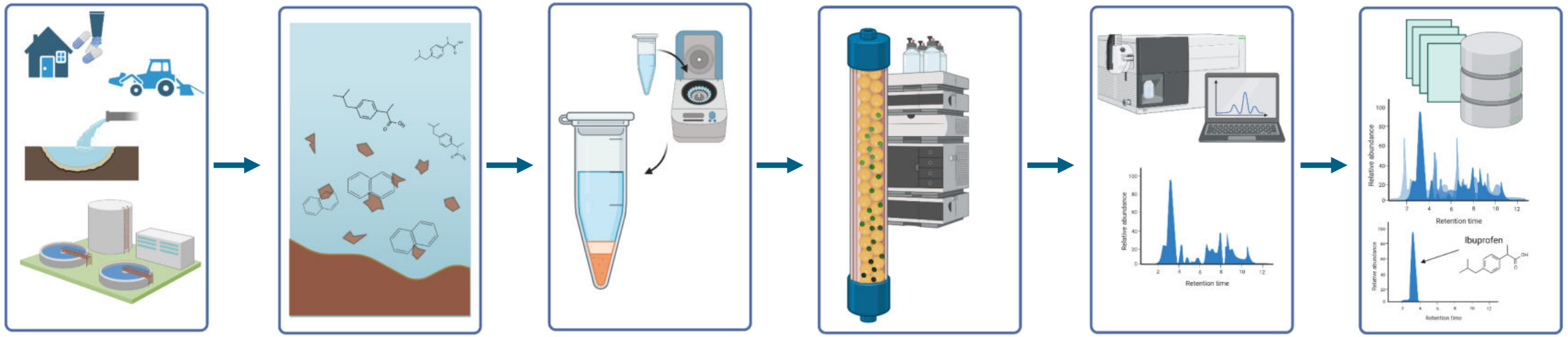
Umweltdaten

Umweltbewertung

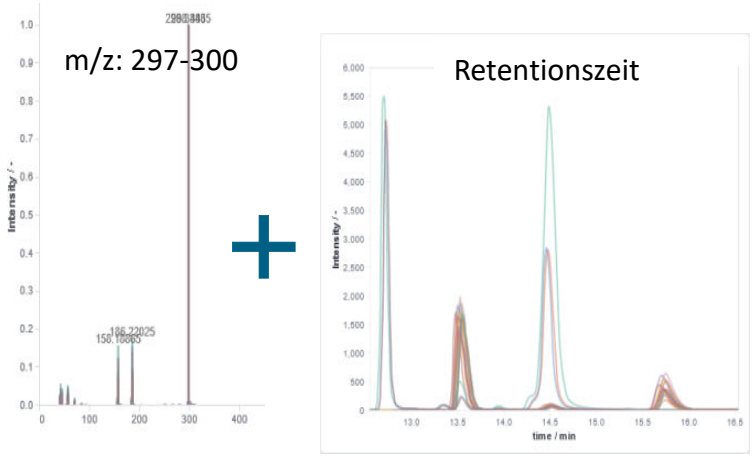
Umweltgesetze

NTS: Von der Umweltprobe zur Substanzliste

Created with BioRender.com

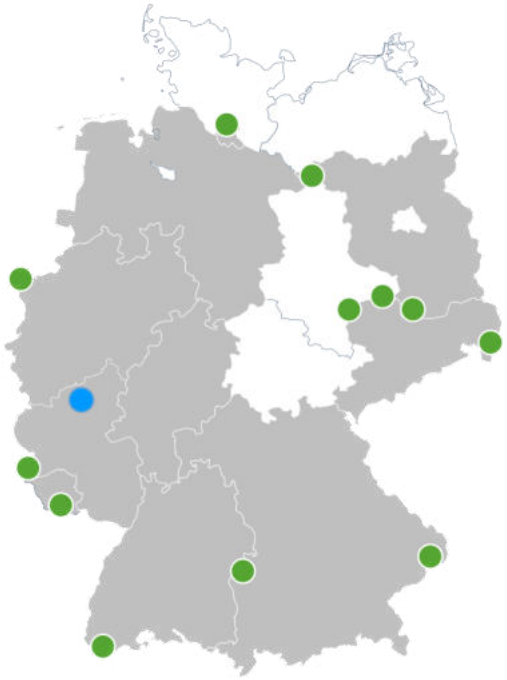


Substanzlisten



Compoun...	Polarity	m/z	Min m/z	Max m/z	RT (min)
5`-Deoxy-5`...	pos	298.0962	298.0929	298.0984	4.89
Octyl-decyl-...	pos	298.346	298.3431	298.3486	13.06
thyl-hex...e...	pos	298.3458	298.3422	298.3481	13.82
6PP...	pos	299.1739	299.1706	299.1769	14.07
	pos	298.2726	298.2699	298.2751	9.7
6-Methylthio...	neg	297.065	297.0613	297.0713	5.13
Perfluorobut...	neg	298.9419	298.9407	298.9437	10.33

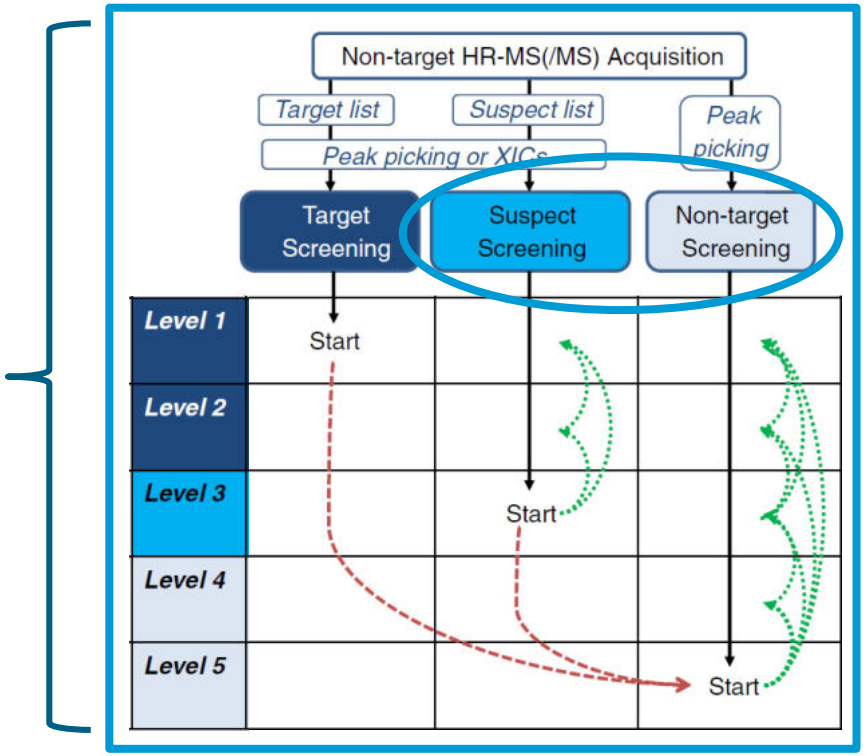
NTS-Daten für die Gewässerbeobachtung der Zukunft



UPB Jahrestrends

BfG Tagestrends

Bundesländerdaten



Non-Target HRMS
(*Schymanski et al. (2015)*/ NORMAN network)

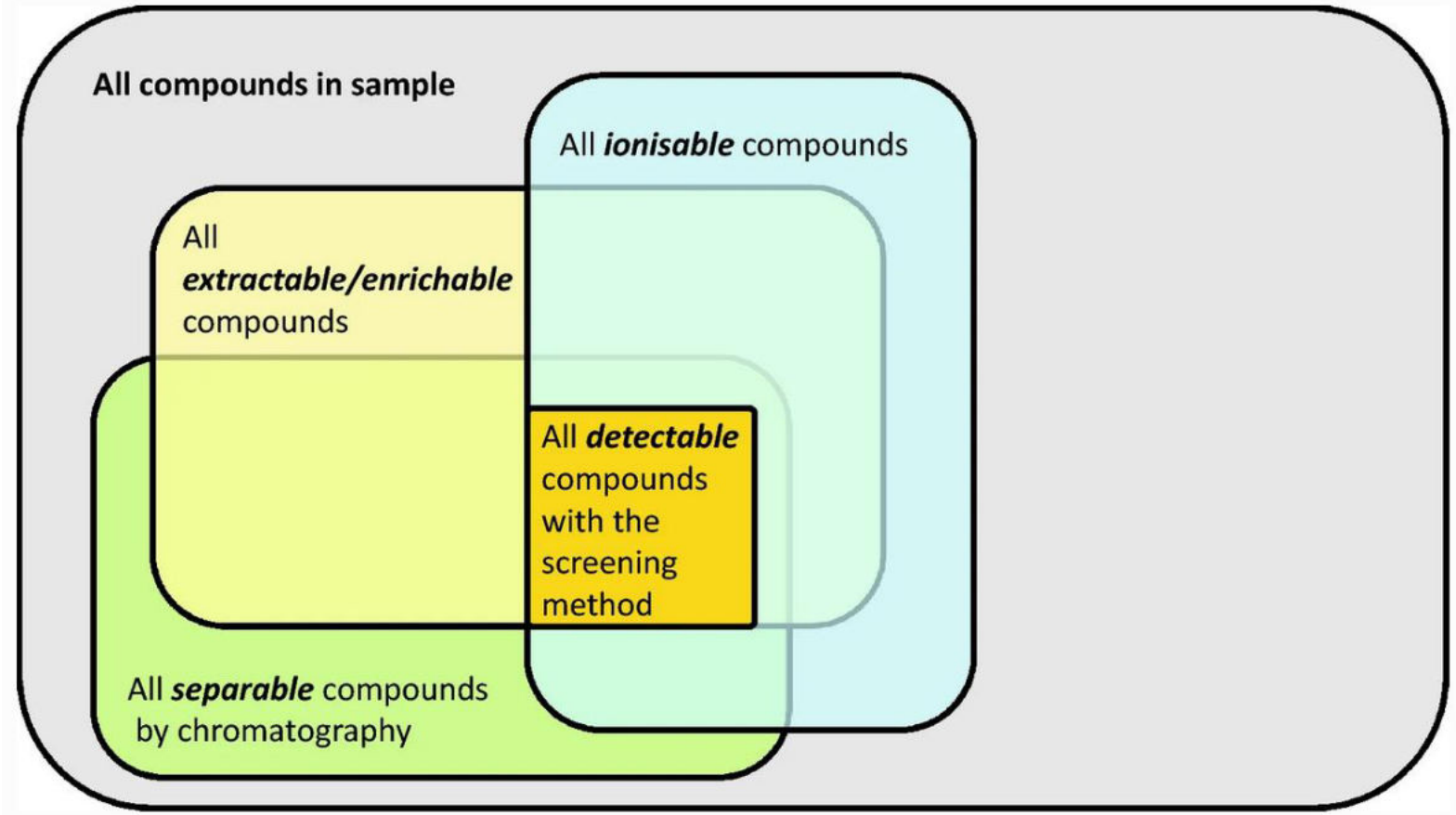
1. Target screening:
   - Referenzstandard
   - Quantifizierung möglich

2. Suspect screening:
   - Hinweise zu möglichen Substanzkandidaten
   - Kein Referenzstandard
   - Nur Aussage über detects möglich

3. Non-Target screening (NTS):
   - Keine Hinweise zu möglichen Substanzkandidaten
   - Kein Referenzstandard

NTS im Gewässermonitoring – Eine Methode für alle Stoffe?

From: NORMAN guidance on suspect and non-target screening in environmental monitoring



Hollender et al. 2023

Matrix
- Schwebstoffe – adsorbierende Substanzen
- Wasser – polare Substanzen

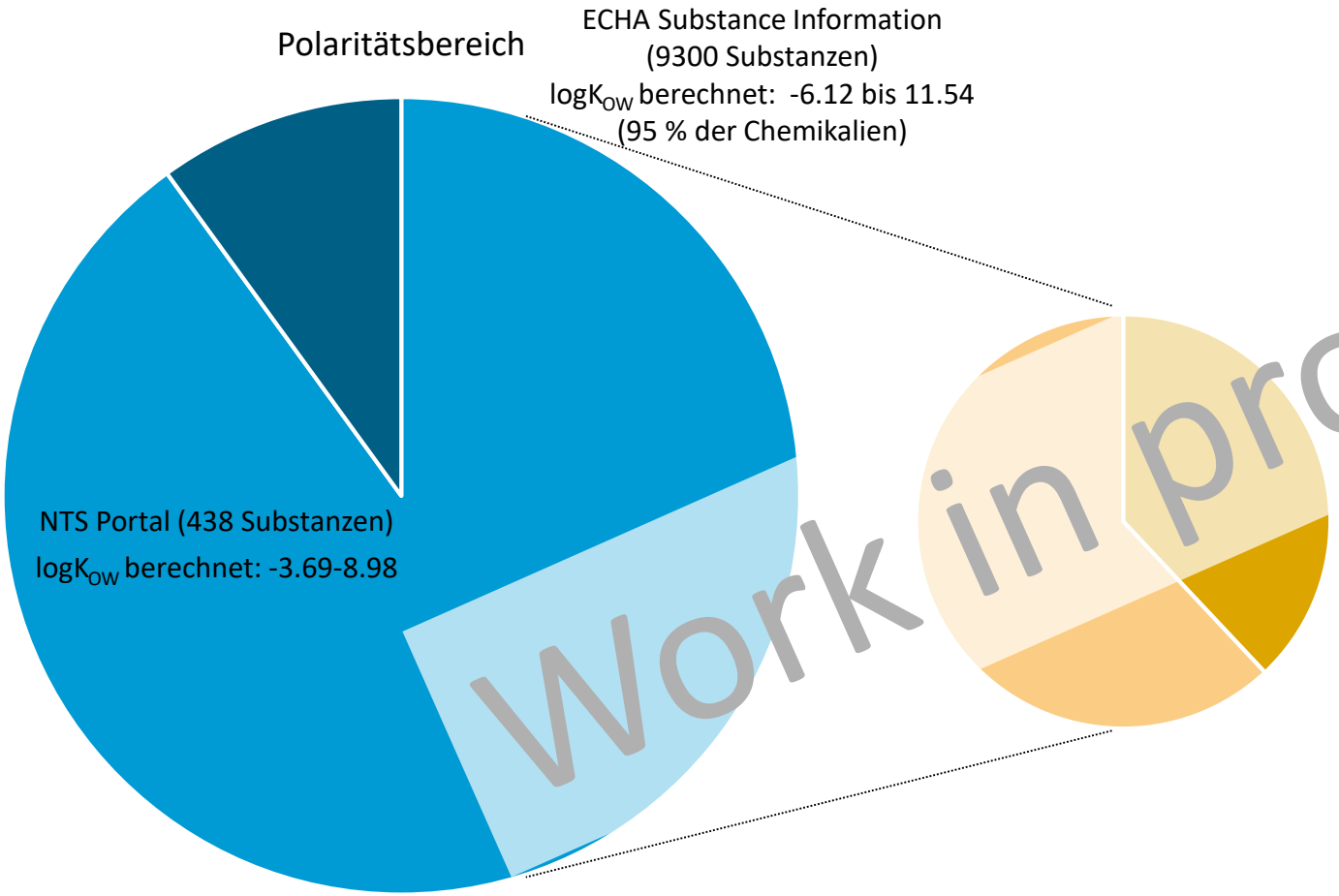
Flüssigchromatographie
- LC-HRMS (QToF)
- nicht volatile, polare-semi polare Substanzen

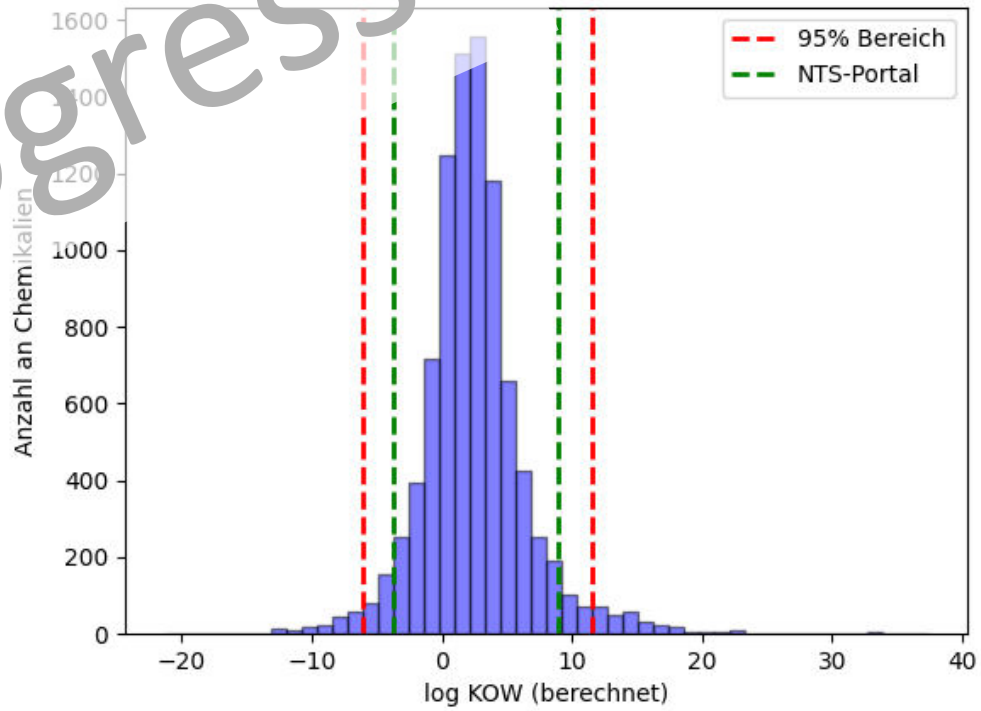
Analytik
- Optimiert für Arzneimittel (Nürenberg et al 2015)
- log K_{OW}: −4.16 bis 7.75

Datenevaluierung
- Jewell et al. 2019

Screening "Nachweisgrenze"
- Unterer Nanogramm - Bereich

NTS im Gewässermonitoring – Eine Methode für alle Stoffe?



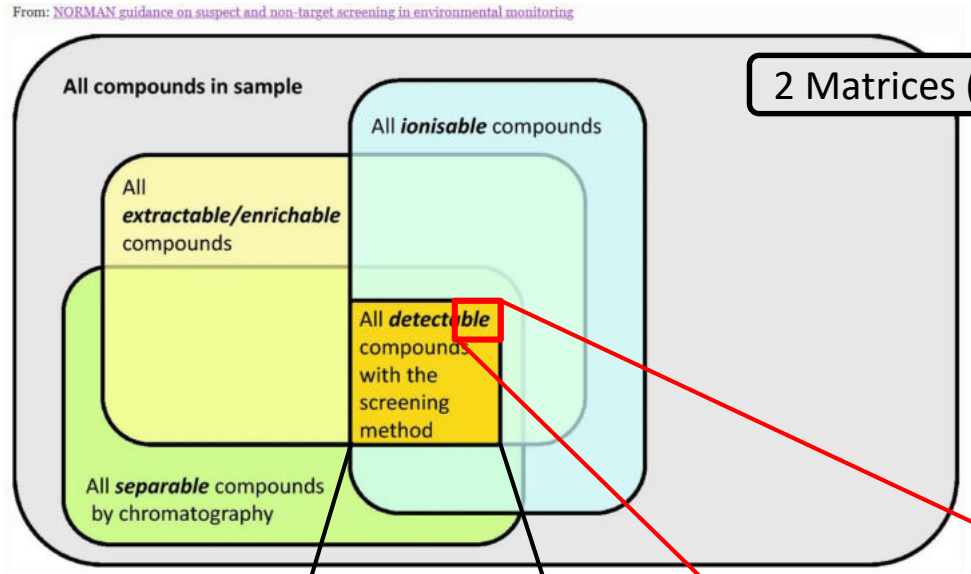


- durch NTS Portal abgedeckt
- nicht durch NTS Portal abgedeckt
- sedimentrelevant (logKow>3)
- wasserrelevant (logKow<3)

Sicherheitslevel von NTS-Nachweisen im behördlichen Monitoring

https://doi.org/10.1186/s12302-023-00779-4 – Hollender et al. 2023

From: NORMAN guidance on suspect and non-target screening in environmental monitoring



2 Matrices (Wasser, Schwebstoffe)

1.926.051 Features (unbekannt)

Collective Spectral Library (CSL):
- Retentionszeiten und MS² Spektren
- 18.000 Spektren von 1.088 Stoffen

Database assisted screening (DBAS)
(=Annotation mit der Library)
- 536.459 Features (annotiert)
- 619 Substanzen

Identifikationslevel für HRMS Daten
(*Alygizakis et al. 2023 /*NORMAN)

Requirements	Identification Points (IP) earned
Precursor ion (Accuracy < 2 mDa / 5 ppm, R>15000)	mandatory
Retention time ± 0.2 min (only applicable in target)	0.40 (✓)
Predicted Retention time index (only applicable in suspect where retention time match is not available, validated approach with provided uncertainty)	0.15
Isotopic fit (at least one isotope: abundance and accuracy of M+1, M+2,...)	0.20 (✓)
Most intense **experimental** fragment ion	0.20 ✓
All other **experimental** fragment ions Number of experimental fragments normalized to the total number of fragments in the library	0.20 ✓
The "All other **experimental** fragment ions" score is penalized if the number of other **experimental** fragments present in the database is 2 or less	-0.10
In silico predicted fragment ions in case experimental fragments are not available Number of experimental fragments normalized to the total number of fragments in the library max number of fragments in library=10 most intense	0.20
Only DIA	-0.10

Identification Levels	IP Score
Level 1	>0.75-1.00
Level 2	>0.60-0.75
Level 3	0.50-0.60
Level 4	0.20-<0.50
Level 5	0.00-0.20

https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.116944

Priorisierungskonzepte

Räumliche-Kategorisierung
- Nachweise an Standorten

Bewertungsmaßstab:
- Detektionsrate

Ubiquität (Exposition)

Trend-Kategorisierung
- Lineare Trends
- Nicht-lineare Trends

Bewertungsmaßstab:
- Signifikanz
- Effektstärke

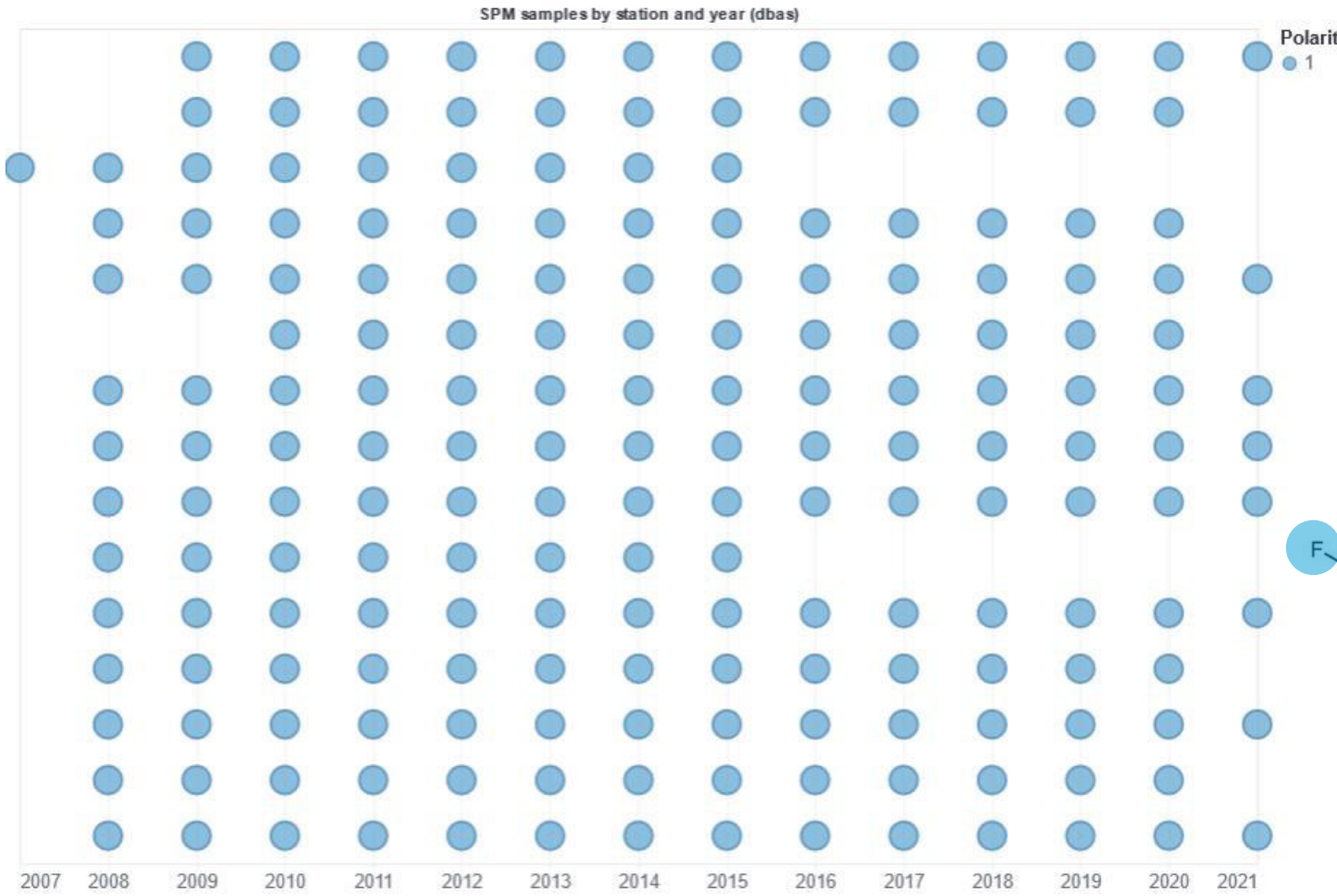
Trends (Exposition)

Hazard Priorisierung
- Registrierungsdossiers
- QSAR: JANUS/OECD

Bewertungsmaßstab:
- PBT/PMT
- CMR (Trinkwasser)

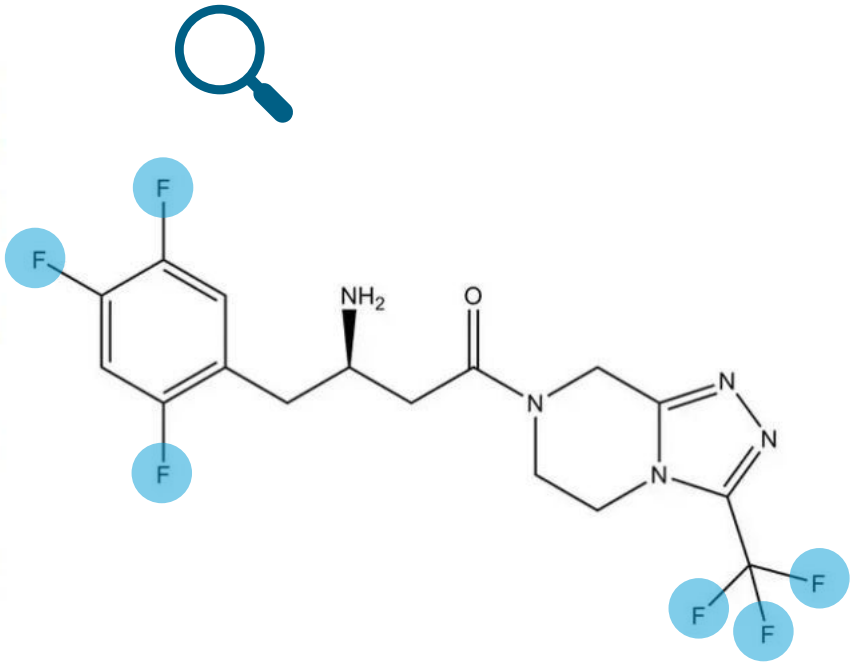
Toxiziät

Identifizierung neuauftretender Problemstoffe und Mischungen

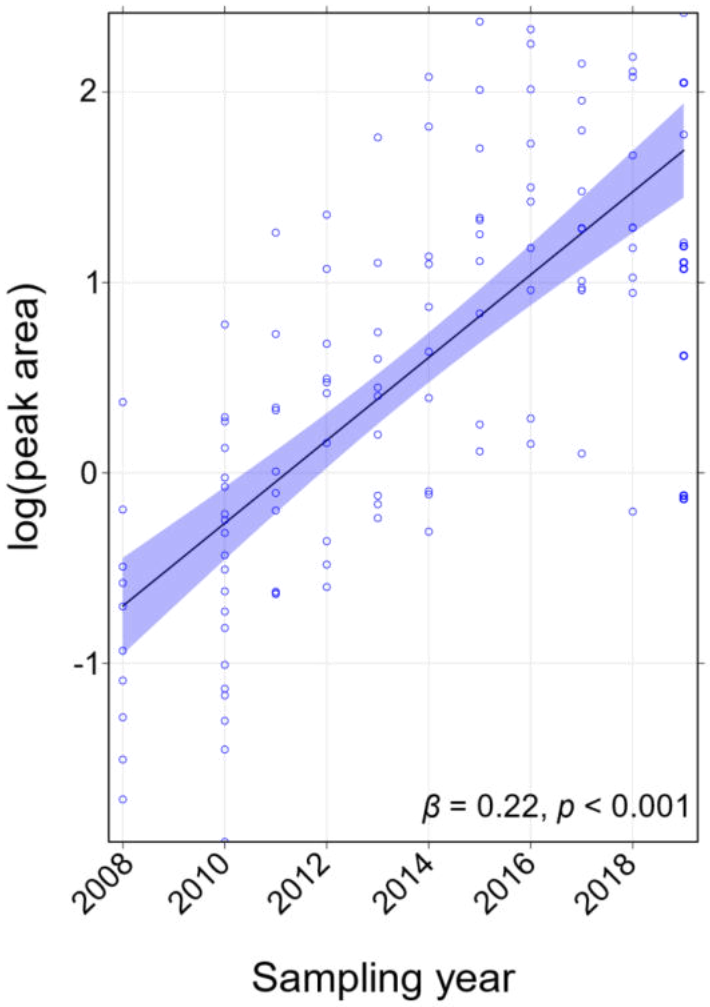


Sitagliptin:

- An 15/15 Messstationen detektiert
- Insgesamt 293 Detektionen



Identifizierung neuauftretender Problemstoffe und Mischungen - TRENDS



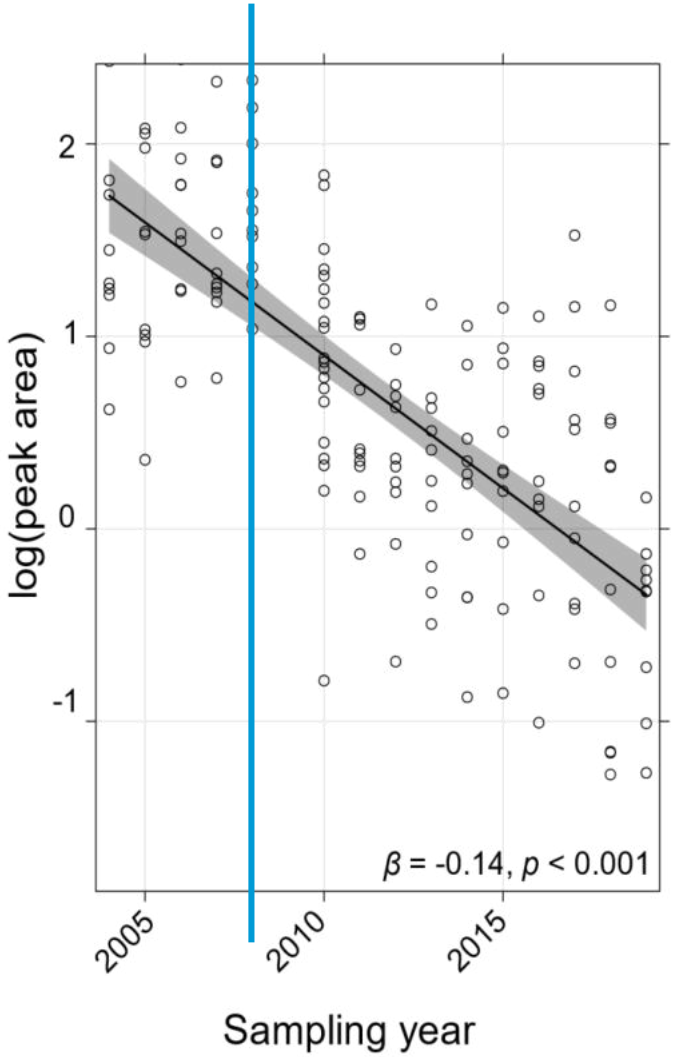
Sitagliptin:

- Typ 2 Diabetespräparat
- FDA-Zulassung in 2006, EU 2007
- Biotransformation: hauptsächlich unveränderte Exkretion via Urin
- Gefahrenbasierte Parameter: P, not B, not T (EMA, 2018)
- JANUS: vP, C

EMA assessment report für Janumet

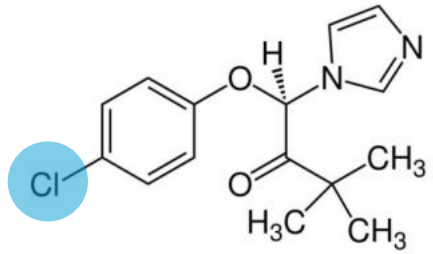
- *"The comparison of the predicted concentration in surface water with the predicted no effect concentration did not result in risk quotients above 1 (for algae, fish and water flea) or 0.1 (for microorganisms)."*
  (EMEA/517697/2009, 29 July 2009)

Identifizierung neuauftretender Problemstoffe und Mischungen - TRENDS



Climbazole:

- Antimykotisch und fungistatisch wirksames Biozid
- Wurde zum Beispiel in Antischuppen-Shampoos verwendet
- Beschränkung in 2008
- Sehr giftig für Wasserorganismen
- JANUS: vP, C, R



Properties of concern

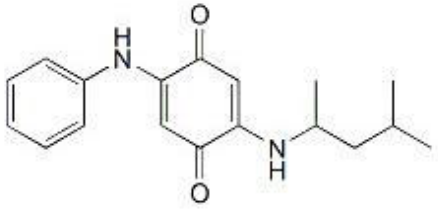
ED Under assessment as Endocrine Disrupting

6-PPD Chinon

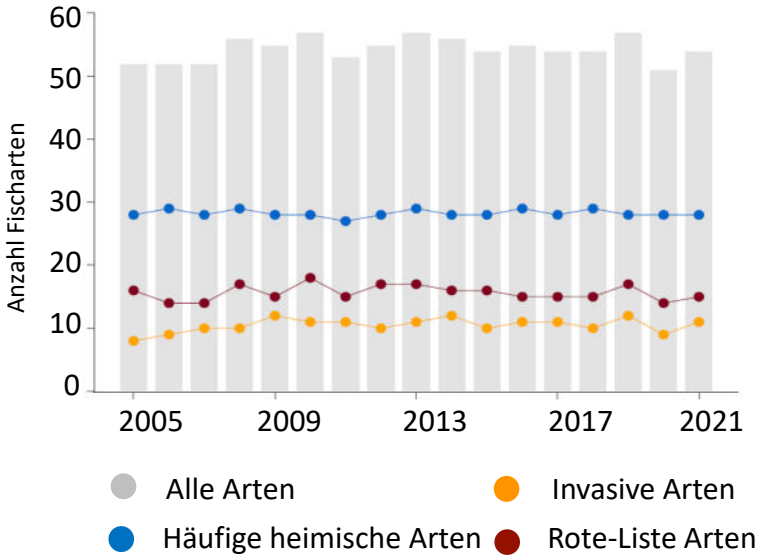

Environmental Science & Technology
Exposure to 6-PPD Quinone at Environm
Concentrations Causes Abnormal Locom
Neurodegeneration in Caenorhabditis el
Xin Hua, Xiao Feng, Geyu Liang, Jie Chao, and Dayong Wa
ACS Publications
RESEARCH
ECOTOXICOLOGY
A ubiquitous tire rubber–derived chemical induces
acute mortality in coho salmon
Journal of Hazardous
Research Paper
Toxicological effects of 6PPD and 6PPD quinone
Environmental Science & Technology LETTERS
Acute Toxicity of the Tire Rubber-Derive
to Four Fishes of Commercial, Cultural,
Markus Brinkmann, David Montgomery, Summer Selinger,
Environmental Toxicology
Acute Toxicity of 6PPD-Quinone to Ea
Juvenile Chinook (Oncorhynchus tsha
Coho (Oncorhynchus kisutch) Salmon
Bonnie P. Lo, Vicki L. Marlatt, Xiangjun Liao, Sofya Hegar, Cayo Gallin
Environmental Science & Technology
Transformation Products of Tire Rubber Antioxidant 6PPD in
Heterogeneous Gas-Phase Ozonation: Identification and
Environmental Occurrence
Haoqi Nina Zhao, Ximin Hu, Zhenyu Tian, Melissa Gonzalez, Craig A. Rideout, Katherine T. Peter,
Michael C. Dodd,* and Edward P. Kolodziej*
ACS Publications

Und jetzt konkret?

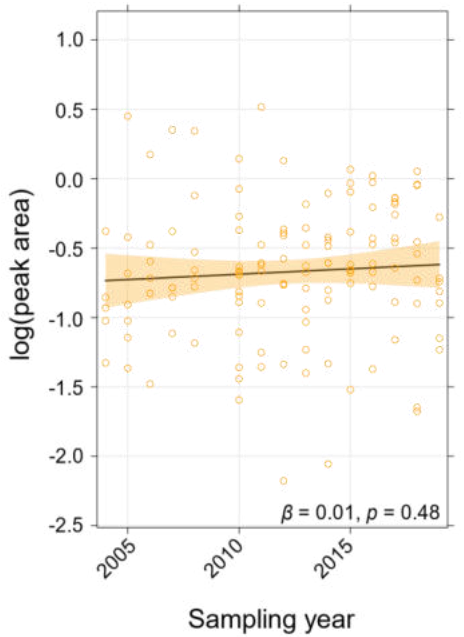
Verändert 6-PPD Chinon aus dem Reifenabrieb die Fischdiversität?



Artenzahl Fische



Messintensität 6-PPD Chinon

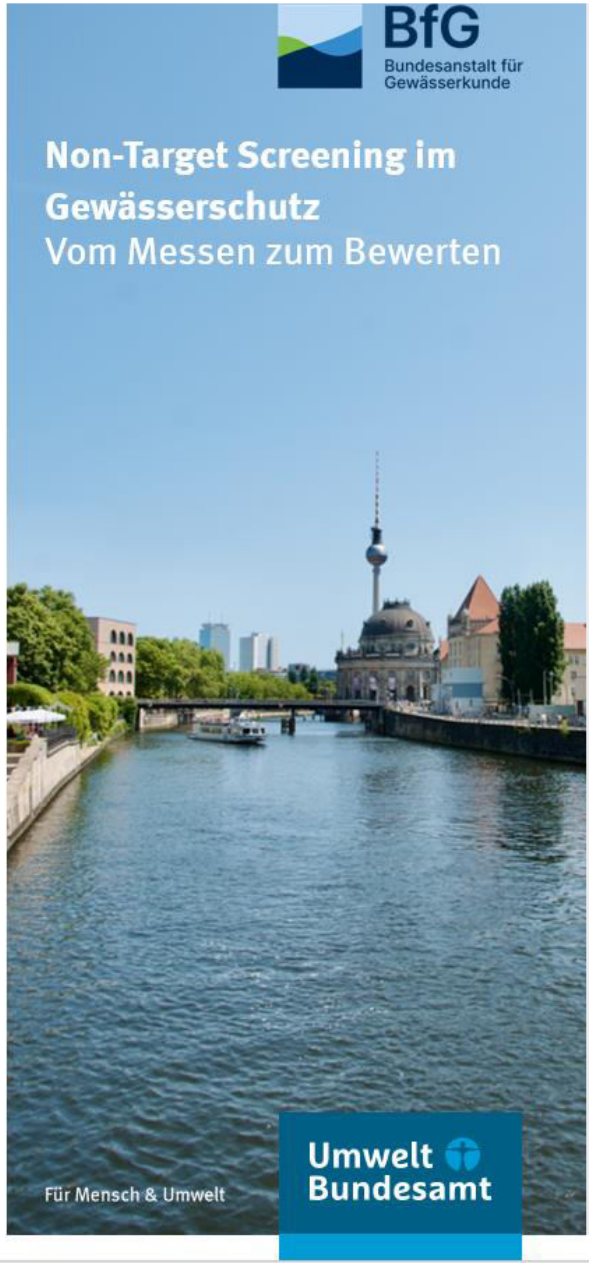


Take home messages

- Harmonisierung und Standardisierung wird benötigt
- Verfügbarkeit behördliche Daten notwendig

- (Retrospektive) Trendanalyse liefert:
  - Hinweise auf das Verhalten von Stoffen (und Mischungen) in der Vergangenheit
  - Erlaubt die Modellierung von Verläufen
    → Effektivitätskontrolle von RMM

- Kooperationen essentiell für übergreifende räumlich-/zeitliche Bewertungen inkl. Frühwarnsystemen



Umwelt Bundesamt

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Anna Lena Kronsbein
AnnaLena.Kronsbein@uba.de

NTS Workshop in Berlin

14.-15.12.2023