

Eintragspfade von Benzotriazolen in das Grundwasser des Donaurieds

Weber, W. H., Langenau/D, Seitz, W., Langenau/D, Schulz, W., Langenau/D

Dr. Walter H. Weber, Zweckverband Landeswasserversorgung,
Betriebs- und Forschungslaboratorium, Am Spitzigen Berg 1, 89129 Langenau

Einleitung

Das Vorkommen von Benzotriazolen in der aquatischen Umwelt wurde in jüngster Zeit wiederholt beschrieben. ^[1] Da sie als nicht abbaubar und als mobil im Boden bewertet wurden, ^[2] sind sie nach gebräuchlicher Definition ^[3] als wasserwerksrelevant einzuschätzen.

Dies veranlasste das Betriebs- und Forschungslaboratorium des Zweckverbandes Landeswasserversorgung (LW) dazu, alle zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwasserressourcen, insbesondere das Grundwasser im Donauried und das Donauwasser sowie mögliche Eintragsquellen, wie z.B. Kläranlagenvorfluter, in Bezug auf deren Kontamination mit den o.g. Substanzen zu untersuchen und deren Trinkwasserrelevanz zu prüfen.

Kontaminationen mit Benzotriazolen dürften in erster Linie durch ihren Einsatz in Farben und Lacken als Korrosionsschutzmittel ^[1] für Kupfer und dessen Legierungen, in Kühlflüssigkeiten und Schmierstoffen von Motoren sowie zum Silberschutz in Reinigungs- und Spülmitteln verursacht sein. Weiterhin gelangen sie nach ihrer Verwendung in Frostschutz- und Flugzeugenteisungsmitteln in die Umwelt. Eine untergeordnete Eintragsquelle von Benzotriazolen ist ihr Einsatz als UV-Lichtstabilisator von Kunststoffen und als Schutzmittel vor Schleierbildung bei photographischen Entwicklungsprozessen.

Üblicherweise handelt es sich bei den o.g. Benzotriazolen um 1H-Benzotriazol (CAS 95-14-7, molare Masse 119 g/mol) und um die Tolyltriazole (CAS 64665-57-2, molare Masse 133 g/mol, ein Isomerengemisch bestehend aus 4-Methyl-1H-benzotriazol und 5-Methyl-1H-benzotriazol; siehe Abbildung 1).

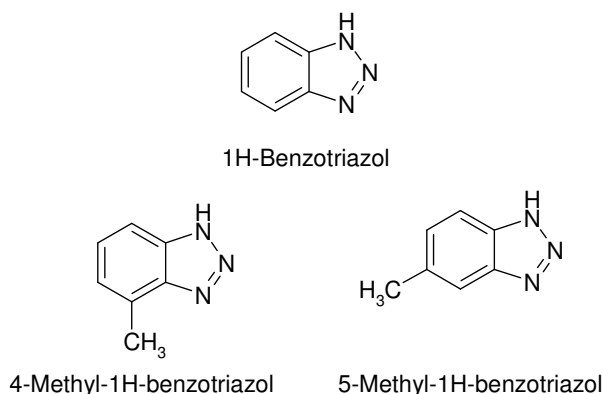


Abbildung 1: Strukturformeln des 1H-Benzotriazols sowie der Isomere des Tolyltriazols

Zum Vorkommen dieser Substanzen in der aquatischen Umwelt wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Ende der 1990er Jahre konnten in einem Grundwasserüberwachungspegel eines großen nordamerikanischen Flughafens Benzotriazole im mg/L-Bereich nachgewiesen werden. Die Proben zeigten Bioaktivität im Mikrottox-Test (*Vibrio fischeri*).^[4]

In einem Berliner Rohabwasser betragen die Mediankonzentrationen 12 µg/L 1H-Benzotriazol, 2,1 µg/L 4-Methyl-benzotriazol und 1,3 µg/L 5-Methyl-benzotriazol.^[5] Die Ablaufkonzentrationen verschiedener Schweizer Kläranlagen für Benzotriazole lagen zwischen kleiner als 10 µg/L bis 100 µg/L.^[6]

Die Konzentrationen von 1H-Benzotriazol in sieben untersuchten Fließgewässern in der Schweiz betragen bis zu 6,3 µg/L und 1,2 µg/L im Greifensee, 0,1 bis 0,4 µg/L im Zürichsee und 0,2 µg/L im Genfer See. Im Winter beobachtete Frachtspitzen von 1H-Benzotriazol in dem Schweizer Fluss Glatt wurden auf den Einfluss des nahe gelegenen Züricher Flughafens zurückgeführt.^[7] Die ermittelten Konzentrationen im Fluss Glatt lagen zwischen 0,64 und 3,7 µg/L für 1H-Benzotriazol und zwischen 0,12 und 0,63 µg/L für die Tolyltriazole.^[6]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass 1H-Benzotriazol und die Tolyltriazole zu den am häufigsten und in verhältnismäßig hohen Konzentrationen gefundenen Umweltchemikalien in europäischen Fließgewässern gehören. So wurde 1H-Benzotriazol in 94 % aller untersuchten Proben (Mediankonzentration: 0,23 µg/L) nachgewiesen; die Tolyltriazole kamen in 81 % dieser Proben mit einer Mediankonzentration von 0,14 µg/L vor.^[8]

Die bereits o.g. Annahme für eine Wasserwerksrelevanz, zumindest aber für eine schlechte biologische Abbaubarkeit der Benzotriazole wird unterstützt durch einen Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen einer kommunalen Kläranlage.^[9]

Auch durch den Einsatz eines Membranbioreaktors waren Benzotriazole nicht vollständig aus dem Abwasser zu entfernen. Jedoch konnte in Laborversuchen gezeigt werden, dass sich das Abbauverhalten der Tolyltriazol-Isomere signifikant unterscheidet. 5-Methyl-benzotriazol war im Gegensatz zu 4-Methyl-benzotriazol vollständig biologisch abbaubar,^[9; 10]

Die aquatische Toxizität des 1H-Benzotriazols, der Isomere des Tolyltriazols sowie des Butylbenzotriazols wurde in einer Studie mit den Organismen *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterien), *Pimephales promelas* (Elritze) und *Ceriodaphnia dubia* (Wasserflöhe) verglichen. Das Ansprechen der Testorganismen auf die getesteten Substanzen variierte über zwei Zehnerpotenzen. *Vibrio fischeri* zeigte eine höhere Empfindlichkeit als die beiden anderen Organismen.^[11]

Benzotriazole lassen sich nach Flüssigkeitschromatographie mittels tandem-massenspektrometrischer Detektion nachweisen. Die Bestimmungsgrenzen nach Anreicherung durch Festphasen-Extraktion betragen 10 ng/L für Grundwasser und 25 ng/L für Rohabwasser.^[12]

Im vorliegenden Beitrag werden neue Untersuchungsergebnisse zum Vorkommen von 1H-Benzotriazol und den Tolyltriazol-Isomeren in der aquatischen Umwelt, insbesondere im Grundwasser des württembergischen Donaurieds, vorgestellt.

Methodik

Die Bestimmung von 1H-Benzotriazol und der Isomere des Tolyltriazols 4-Methylbenzotriazol bzw. 5-Methylbenzotriazol erfolgte anreicherungs-frei durch Injektion der über 0,45 µm filtrierten Wasserprobe (Injektionsvolumen: 100 µL) in das Analysensystem. Die Trennung der Substanzen gelang flüssigkeitschromatographisch (Agilent 1100 Series bzw. 1200 Series) unter Verwendung der Trennsäule Agilent Zorbax Eclipse, 50 x 4,6 mm, 1,8 µm und der Eluenten Wasser (A) und Methanol (B) jeweils mit einem Zusatz von 1 mL/L Ameisensäure. Der Gradient umfasste folgende Schritte: 4 min isokratische Elution mit 40 % B, in 2 min von 40 auf 80 % B, 3 min bei 80 % B und 4 min Equilibrationszeit bei 40 % B. Die Flussrate betrug 0,6 mL/min und die Temperatur des Säulenofens war 25 °C. Die Retentionszeiten lagen bei 2,5 min für 1H-Benzotriazol, 4,4 min für 5-Methylbenzotriazol und 4,6 min für 4-Methylbenzotriazol.

Zur Detektion kamen Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Applied Biosystems API 4000 Qtrap bzw. API 5000) mit Elektrospray-Ionisation im positiven Modus zum Einsatz. Die folgenden Massenübergänge wurden zur Detektion herangezogen: $m/z = 120 > 65$ und $120 > 39$ für 1H-Benzotriazol sowie $m/z = 134 > 79$ und $134 > 77$ für die Isomere des Tolyltriazols. Die quantitative Auswertung erfolgte mittels externer Kalibrierung, wobei die Beeinflussung der Messung durch Matrixbestandteile mit Hilfe von Aufstockungen kontrolliert wurde.

Ergebnisse

Das Vorkommen des 1H-Benzotriazols und der Tolyltriazole wurde in verschiedenen Wässern aus Grundwasserbeobachtungsbrunnen im württembergischen Donauried untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt. 1H-Benzotriazol war in 34 % und die Tolyltriazole in 18 % der Proben (N = 74) in Konzentrationen bis 173 ng/L bzw. 75 ng/L nachweisbar.

Tabelle 1: Konzentrationen des 1H-Benzotriazols und der Tolyltriazole in Grundwasserproben aus dem Wasserschutzgebiet „Donauried-Hürbe“ (N = 74)

	1H-Benzotriazol	Summe Tolyltriazole
	[ng/L]	[ng/L]
Min	< 5	< 5
Median	< 5	< 5
Mittelwert (positiv)	49	27
Max	173	75

Die Abbildung 2 zeigt die Ganglinien des 1H-Benzotriazols und der Tolyltriazole in der Donau bei Leipheim. Die Konzentrationen lagen zwischen ca. 100 und 500 ng/L und damit erwartungsgemäß höher als im Grundwasser. Der im IAWR-Memorandum aus dem Jahr 2003 für mikrobiell nicht leicht abbaubare Stoffe genannte Zielwert von 1 µg/L Wasser wurde jedoch nicht erreicht. ^[13]

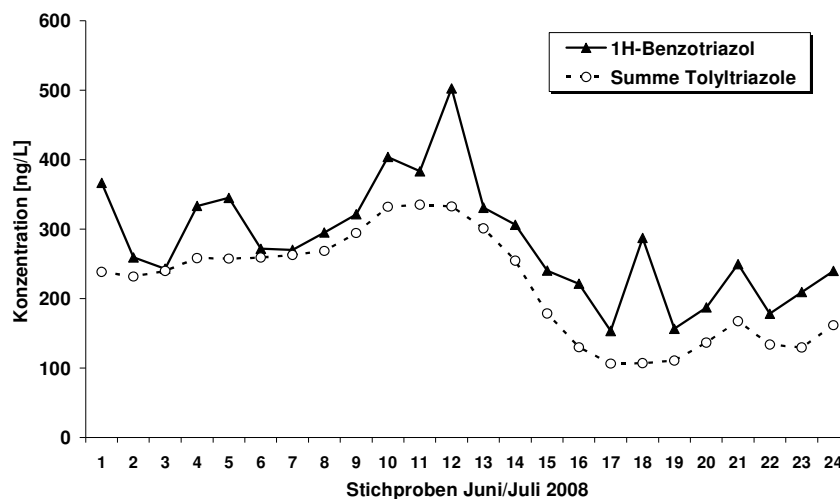


Abbildung 2: Ganglinie des 1H-Benzotriazols und der Tolyltriazole in Donauwasser (Leipheim)

Im gereinigten kommunalem Abwasser von kleineren Kläranlagen (Einwohnerwerte zwischen 2500 und 16600) lagen die Konzentrationen zwischen ca. 1 bis 5 µg/L für 1H-Benzotriazol und zwischen ca. 2 bis 8 µg/L für die Tolyltriazole. Bei stichprobenartigen Untersuchungen von gereinigtem Abwasser einer Großkläranlage (Einwohnerwerte > 400000) wurden Konzentrationen in gleicher Größenordnung für 1H-Benzotriazol mit 3,5 bis 4,8 µg/L und für die Tolyltriazole mit 3,1 bis 3,3 µg/L ermittelt.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass im gereinigten Abwasser 4-Methylbenzotriazol gegenüber 5-Methylbenzotriazol dominierte. Dies ist vermutlich, wie von Weiß & Reemtsma^[10] beschrieben, auf die unterschiedlich gute mikrobiologische Abbaubarkeit zurückzuführen.

Insgesamt machen die Untersuchungen deutlich, dass das 1H-Benzotriazol und die Tolyltriazole über das gereinigte kommunale Abwasser in die aquatische Umwelt eingetragen werden und nicht nur im Oberflächenwasser, sondern ebenfalls im Grundwasser nachweisbar sind. Durch die Aufbereitung der Rohwässer u.a. mittels Ozon und Aktivkohle in den Wasserwerken der Landeswasserversorgung werden die genannten Kontaminanten jedoch weitestgehend entfernt.

Literatur:

- [1] M. La Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, *Trends*, in press **2008**, DOI: 10.1016/j.trac.2008.09.010. [2] Y. Jia, G.D. Breedveld, P. Aagaard, *Chemosphere* **2007**, 69, 1409. [3] H. Sontheimer, *DVGW-Schriftenreihe Wasser* **1988**, 60, 27. [4] D.A. Cancilla, J. Martinez, G.C. van Aggelen, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3834. [5] S. Weiß, J. Jakobs, T. Reemtsma, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7193. [6] D. Voutsas, P. Hartmann, C. Schaffner, W. Giger, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2006**, 13, 333. [7] W. Giger, C. Schaffner, H.-P.E. Kohler, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7186. [8] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, *Environ. Pollut.*, in press **2008**, DOI: 10.1016/j.envpol.2008.09.020. [9] S. Weiß, Dissertation Technische Universität Berlin, **2007**. [10] S. Weiß, T. Reemtsma, *Wat. Res.* **2008**, 42, 3837. [11] D.A. Pillard, J.S. Cornell, D.L. DuFresne, M.T. Hernandez, *Wat. Res.* **2001**, 35, 557. [12] S. Weiß, T. Reemtsma, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7415. [13] IAWR-Rhein-Memorandum **2003**, ISBN - 90-70671-30-1