



Korrosionsinhibitoren in der aquatischen Umwelt: Benzotriazole in Main, Hengstbach und Hegbach

Elke Fries (fries@usf.uos.de), Aliz Kiss (akiss@uni-osnabrueck.de), beide Osnabrück

Zusammenfassung

In hessischen Fließgewässern konnten die Korrosionsinhibitoren 1H-Benzotriazol (1H-BT), 5-Methyl-1H-Benzotriazol (5Me-BT) und 4-Methyl-1H-Benzotriazol (4Me-BT) mit relativ hohen zeitlichen und räumlichen Konzentrationschwankungen nachgewiesen werden. Die Mediankonzentrationen lagen für 1H-BT, 5Me-BT bzw. 4Me-BT im Main (n=8) bei 132 ng/l, 58 bzw. 79 ng/l und im Hengstbach (n=6) bei 633 ng/l, 44 ng/l bzw. 476 ng/l. Als Eintragsquelle ist hier vor allem die Einleitung von geklärten Abwässern aus kommunalen Kläranlagen zu nennen. Auch im Hegbach wurden 1H-BT und 5Me-BT nachgewiesen mit einer Maximalkonzentration von 38 ng/l für 1H-BT. Da in den Hegbach keine geklärten Abwässer eingeleitet werden, müssen hier noch weitere Eintragsquellen in Betracht gezogen werden.

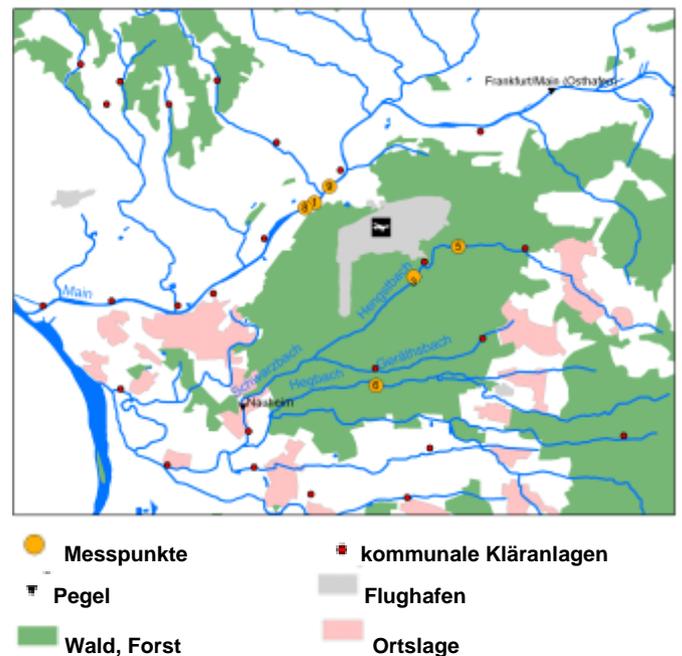
Einleitung

Im Vergleich zur Produktion von organischen Industriechemikalien trägt die Anwendung verschiedenster Produkte immer stärker dazu bei, dass sogenannte Xenobiotika in der aquatischen Umwelt auftreten. Benzotriazole (BT) sind eine solche Stoffgruppe, deren Vertreter 1H-Benzotriazol (1H-BT), 5-Methyl-1H-Benzotriazol (5Me-BT) and 4-Methyl-1H-Benzotriazol (4Me-BT) als Korrosionsinhibitoren hauptsächlich in Maschinengeschirrspülmitteln und Flugzeugenteisungsmitteln eingesetzt werden. Aufgrund der geringen Sorptionsfähigkeit (Hart et al., 2004) und des geringen Abbaupotentials (z.B. Pitter & Chudoba 1990) ist die Eliminierung von BT in Kläranlagen unvollständig, weshalb diese Stoffe über die Einleitung von geklärten Abwässern in die Fließgewässer eingetragen werden können. In deutschen Fließgewässern wurden BT bisher nur im Rhein, im Landwehrkanal (Reemtsma et al., 2006) und in der Spree (Weiss et al., 2006) nachgewiesen. Obwohl die Persistenz von BT in der Umwelt schon seit den 70'er Jahren diskutiert wird (Davis et al., 1977), gibt es bisher nur wenige Daten zum Auftreten dieser Stoffe in der aquatischen Umwelt. Daher wurde in der vorliegenden Studie das Auftreten von BT im hessischen Untermain, im Hengstbach und im Hegbach untersucht.

In Abbildung 1 sind ebenfalls die kommunalen Kläranlagen dargestellt, die ihre geklärten Abwässer in die Fließgewässer einleiten. Etwa 1,5 km flussaufwärts der Probenahmepunkte P1, P8 und P9 leitet die Kläranlage Sindlingen (220.000 angeschlossene Einwohner) ihre geklärten Abwässer in den Main. P3 liegt ca. 0,3 km südlich des Geländes des Rhein-

Main Flughafens Frankfurt in unmittelbarer Nähe zur betriebseigenen Kläranlage Cargo City Süd, zu einem Regenrückhaltebecken sowie zu einer Versickerungseinrichtung, in der mit Enteisierungsmittel belasteter Oberflächenabfluss behandelt wird (Institut Fresenius, 2006). Etwa 2,5 km flussaufwärts von P5 leitet die Kläranlage Dreieich/Buchsschlag (41.502 angeschlossene Einwohner) ihre geklärten Abwässer in den Hengstbach. In den Hegbach werden keine geklärten Abwässer eingeleitet.

Schwarzbach und unterer Main



Datenquellen:
Digitales Landschaftsmodell 1: 250000
CORINE Land Cover
Hessisches Landesamt für Umwelt und Ökologie

Abb. 1: Untersuchte Fließgewässer mit Lage der Probenahmepunkte, der Abflussmesspegel sowie der kommunalen Kläranlagen.

Das Untersuchungsgebiet

Abbildung 1 zeigt das Untersuchungsgebiet mit den Probenahmepunkten. Zu vier Beprobungszeiten wurden insgesamt 18 Oberflächenwasserproben aus Main, Hengstbach (nach Einmündung des Gerätsbaches wird der Hengstbach Schwarzbach genannt) und Hegbach entnommen. Von den Pegeln Frankfurt/Main (Osthafen) im Main (R4265125, H5557339) und Nauheim im Schwarzbach (R3460790, H5535080) (siehe Abb. 1), die von der Hessischen Landes-

anstalt für Umwelt und Geologie (HLUG) betrieben werden, wurden die Tagesmittelwerte der Abflüsse in den Fließgewässern zur Berechnung der BT-Frachten herangezogen. Diese lagen im Main bzw. Hengstbach bei 620 bzw. 1,5 m³/Sekunde (15.03.08), bei 590 bzw. 1,2 m³/Sekunde (29.03.08), bei 450 bzw. 0,7 m³/Sekunde (01.05.08) und bei 120 bzw. 0,4 m³/Sekunde (22.06.08). Für den Hegbach standen keine kontinuierlichen Abflussmessungen zur Verfügung.

Analysenmethode

Zum Nachweis von BT wurden 1H-BT, 5Me-BT und 4Me-BT mittels Festphasenextraktion aus dem Flusswasser aufkonzentriert. Dazu wurden 2,5 Liter filtriert und über eine Bond Elut PPL Festphasenkartusche (Varian, USA) gesaugt. Anschließend wurden die adsorbierten BT mit Acetonitril/Methanol (1:1) eluiert und mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Eine detaillierte Methodenbeschreibung sowie die Methodenentwicklung sind bei Kiss & Fries (2009) nachzulesen.

Ergebnisse und Diskussion

In allen drei untersuchten Fließgewässern konnten die Korrosionsinhibitoren 1H-BT, 5Me-BT und 4Me-BT mit relativ hohen zeitlichen und räumlichen Konzentrationsschwankungen nachgewiesen werden. Daher wurden für einen vergleichenden Überblick über die Belastungssituation die Mediankonzentrationen für BT berechnet. Diese lagen im Main (n=8) für 1H-BT und 4Me-BT bei 132 ng/l bzw. 79 ng/l. Im Hengstbach (n=6) waren die Mediankonzentrationen für 1H-BT und 4Me-BT mit 633 ng/l und 476 ng/l um den Faktor 4,8 bzw. 6,0 höher als im Main. Ein Großteil der BT-Belastung beider Gewässer ist auf die Einleitung geklärter Haushaltsabwässer zurückzuführen.

Die geringeren Konzentrationen im Main sind durch Verdünnungseffekte bedingt. Die Tagesmittelwerte der Abflüsse waren im Untersuchungszeitraum im Main in etwa um den Faktor 300 (niedrigster Abfluss) bzw. 400 (höchster Abfluss) höher als im Hengstbach. Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass daneben auch unterschiedlich hohe BT-Frachten in den Flüssen konzentrationsbestimmend sind. Aus den Tagesmittelwerten der Abflussmengen zu den Beprobungszeitpunkten und den BT-Konzentrationen an sämtlichen Messstellen wurden die Medianwerte der Frachten in beiden Fließgewässern berechnet. Diese lagen im Main bei 24,3 kg/Woche für 1H-BT bzw. bei 10 kg/Woche für 4Me-BT und im Hengstbach bei 0,41 kg/Woche für 1H-BT bzw. bei 0,15 kg/Woche für 4Me-BT. Damit waren die Frachten für 1H-BT bzw. 4Me-BT im Main um den Faktor 60 bzw. 68 höher als im Hengstbach. Bei der Berechnung der Frachten in den Fließgewässern ist zu berücksichtigen, dass sich der Abflussmesspegel Frankfurt/Main (Osthafen) im Main flussaufwärts der Messstellen und der Abflussmesspegel Nauheim im

Hengstbach flussabwärts der Messstellen befindet. Daher sind die tatsächlichen Abflüsse an den Messstellen im Main höher und im Hengstbach niedriger, was zu einer Unterschätzung der Frachten im Main und zu einer Überschätzung der Frachten im Hengstbach führt. Dadurch wird der tatsächliche Faktor zwischen den Frachten in beiden Flüssen noch etwas höher liegen. Damit kann der nichtlineare Zusammenhang zwischen Verdünnungseffekt und Gewässerkonzentration durch höhere BT-Frachten im Main erklärt werden, welche auf höhere Quellstärken und/oder zusätzliche Eintragsquellen zurückzuführen sind.

Ganz anders als für 1H-BT und 4Me-BT lag die Mediankonzentration von 5Me-BT im Main (58 ng/l) geringfügig über der Mediankonzentration im Hengstbach (44 ng/l). Bei einer nahezu gleichen Gewässerkonzentration müsste die Fracht von 5Me-BT im Main genau um den Verdünnungsfaktor höher sein als im Hengstbach. Der Medianwert der 5Me-BT-Fracht im Main war mit 6,2 kg/Woche ungefähr um den Faktor 280 höher als im Hengstbach (0,02 kg/Woche). Aus den oben genannten Gründen wird auch hier die Fracht im Main geringfügig unterschätzt und im Hengstbach geringfügig überschätzt, was den Faktor noch etwas erhöht. Demnach kann auch für 5Me-BT der nichtlineare Zusammenhang zwischen Verdünnungseffekt und Gewässerkonzentration durch eine höhere Fracht im Main erklärt werden, welche auf eine höhere Quellstärke und/oder zusätzliche Eintragsquellen zurückzuführen ist. Dass der Frachtunterschied für beide Gewässer für 5Me-BT höher war als für 1H-BT und 4Me-BT kann ein Hinweis darauf sein, dass neben Maschinengeschirrspülmitteln noch weitere Anwendungen zum Eintrag von BT in die Fließgewässer beitragen.

Im Hegbach wurde 1H-BT nur in der Probe vom 01.05.08 mit 38 ng/l oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt. 4Me-BT wurde im Hegbach nicht oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen. 5Me-BT wurde dagegen in allen vier Proben aus dem Hegbach mit einem Medianwert von 10 ng/l gemessen (n=4). Da in den Hegbach keine geklärten Abwässer eingeleitet werden, müssen andere Eintragsquellen eine Rolle spielen. In Betracht kommen hier beispielsweise kontrollierte Überläufe von Mischwasserkanälen, atmosphärische Deposition von BT auf die Wasseroberfläche sowie ein Eintrag über den Grundwasserpfad. Flussaufwärts von P6 (siehe Abbildung 1) exfiltriert das Grundwasser tatsächlich über eine Fließstrecke von ca. 8 km in den Hegbach (Regierungspräsidium Darmstadt, 1999). Für eine eindeutige Quellenzuordnung für BT im Hegbach sind allerdings weitere umfangreiche Feldexperimente notwendig.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Umweltmessungen zeigen, dass die BT-Expositionskonzentrationen stark von der räumlichen Verteilung der Eintragquellen, deren Quellstärke sowie von der Verdünnung durch variierende Abflüsse in den Fließgewässern abhängen. Diese komplexe Situation kann durch Umweltmessungen alleine nicht erfasst werden. Für

eine Risikobewertung von BT ist daher zusätzlich eine Expositionsmodellierung notwendig, bei der sämtliche Eintragsquellen und Eliminierungsprozesse berücksichtigt werden können.

Literatur

- Davis L.N., Santodonata J., Howard P.H., Sazena J. (1977): 'Investigation of selected potential environmental contaminants: Benzotriazoles'. Syracuse Research Corp., N.Y. Environmental Protection Agency, Washington D.C. Report number 560/2-77-001.
- Hart D.S., Davis L.C., Erickson L.E., Callender T.M. (2004): Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal* 77(1), 9-17.
- Koordinierungsbüro BAG Main (2003): Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) Bearbeitungsgebiet Main Bericht zur Bestandsaufnahme am Wasserwirtschaftsamt Aschaffenburg.
- Institut Fresenius (2006) Gutachten G5. Hydrologie und Hydrogeologie. Unterlagen zum Planfeststellungsverfahren. Ausbau Flughafen Frankfurt Main.
- Kiss A., Fries E. (2009): Occurrence of benzotriazoles in German rivers. *Environmental Science and Pollution Research, Special Series: Chemical and biological environmental monitoring*, accepted.
- Pitter P., Chudoba J. (1990): *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Reemtsma T., Weiss S. Müller J., Petrovic, M., Gonzalez S., Ventura F., Knepper T. (2006): Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a european perspective. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5451-5458.
- Regierungspräsidium Darmstadt (Hrsg) (1999): *Grundwasserbewirtschaftungsplan Hessisches Ried*.
- Weiss S., Jakobs J., Reemtsma T. (2006): Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7193-7199.

Danksagung:

Die Autoren danken der deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und der Universität Osnabrück für die finanzielle Unterstützung der Feld- und Laborarbeiten. Weiterhin danken wir Jutta Wissing sowie Nina Hüffmeyer für die georeferenzierte Darstellung des Untersuchungsgebietes sowie für die zahlreichen Diskussionen zur Validierung von Expositionsmodellen.

Korrespondenzadresse

JunProf. Dr. Elke Fries
Institut für Umweltsystemforschung (USF)
Universität Osnabrück
Barbarastraße 12
49076 Osnabrück
Tel. 0541/969-3441
E-mail: fries@usf.uos.de