

Abschlussbericht

Risikominimierung beim Einsatz von Wärmeträgerflüssigkeiten: Einfluss von Additiven auf Umweltverhalten und Abbaubarkeit im Untergrund

Dafina Ilieva, Barbara Morasch, Stefan Haderlein

Eberhard-Karls Universität Tübingen
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

Förderkennzeichen ZO4E 28006

Laufzeit: 1.4.2009 – 28.2.2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Erdwärme“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

September 2012

Kurzfassung

Mit steigender Anzahl an installierten Erdwärmesonden erhöht sich das Risiko einer Leckage und des eines Eintrags von Wärmeträgerflüssigkeit in den Grundwasserleiter. Einzelne in der Wärmeträgerflüssigkeit enthaltene Substanzen können eine potenzielle Gefahr für die Qualität des Grundwassers darstellen. Nur durch genaue Kenntnis ihrer Identität und ihres Umweltverhaltens kann bereits im Vorfeld entschieden werden, welche Substanzen hinsichtlich ihres Grundwassergefährdungspotentials unbedenklich sind.

Im Rahmen dieses Projektes wurde das Umweltverhalten ausgewählter Additive (Korrosionsinhibitoren) von Wärmeträgerflüssigkeiten untersucht.

Durch eine Datenerhebung bei Herstellern und/oder Vertreibern von Wärmeträgerflüssigkeiten wurde die chemische Identität der derzeit am Markt eingesetzten Additive ermittelt und anhand der Kriterien Verwendungshäufigkeit, Mobilität, biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität prioritäre Additive für weitere experimentelle Untersuchungen identifiziert. Als prioritär wurden die Korrosionsinhibitoren Benzotriazol, Tolyltriazol und 2-Ethylhexanoat eingestuft. In der zweiten Projektphase wurden Mikrokosmenexperimente zum mikrobiellen Abbau der ausgewählten Korrosionsinhibitoren unter verschiedenen umweltrelevanten Bedingungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den mikrobiellen Abbau der Hauptkomponente Ethylenglykol untersucht. In den Mikrokosmenexperimenten wurde Sediment aus zwei verschiedenen Grundwasserleitern und einer Tiefe von 60 bis 70 Metern bei 12°C und bei Raumtemperatur inkubiert.

Die Experimente bestätigten, dass Benzotriazol und Tolyltriazol unter typischen Grundwasserbedingungen sehr persistent sind. Zudem wurde bereits für Konzentrationen von 50 µM in Abhängigkeit der vorliegenden Redoxbedingungen eine hemmende Wirkung der Triazole auf den mikrobiellen Abbau von Ethylenglykol beobachtet. Weitere Experimente zeigten, dass Benzotriazol nur in sehr geringem Ausmaß an einzelne Bodenkomponenten sorbiert. Daher muss im Falle einer Leckage von Erdwärmesonden mit einer ungebremsten Ausbreitung der Benzotriazole mit dem Grundwasserstrom und somit einer weitläufigen und längerfristigen Beeinträchtigung der Grundwasserqualität gerechnet werden.

Im Gegensatz dazu wurde 2-Ethylhexanoat innerhalb von zwei Monaten unter sulfat- und nitratreduzierenden Bedingungen vollständig abgebaut. Somit ist eine lang anhaltende Kontamination des Grundwassers mit 2-Ethylhexanoat nicht zu erwarten und die Verwendung dieser Substanz in Wärmeträgerflüssigkeiten wird als unproblematisch eingestuft.

Im Sinne des vorbeugenden Grundwasserschutzes wird generell empfohlen, das Spektrum der marktgängigen Additive auf umweltverträgliche und technisch zwingend erforderliche Komponenten einzuschränken und insbesondere den Einsatz von Additiven der Funktionsgruppen Duftstoffe, Farbstoffe und Biozide in Frage zu stellen.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	5
Teil A: Datenerhebung bei Herstellern und Vertreibern von Wärmeträgerflüssigkeiten 9	
1. Methoden.....	9
1.1 Datenerhebung.....	9
1.2 Auswahl prioritärer Additive	9
2. Ergebnisse	10
2.1 Verwendungshäufigkeit und -Mengen.....	10
2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften	14
2.3 Mikrobielle Abbaubarkeit.....	15
2.4 Ökotoxizität	20
3. Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials	23
Teil B: Experimentelle Untersuchungen.....	21
1. Methoden.....	25
1.1 Chromatographische Methoden.....	25
1.2 Bestimmung von Fe (II) und Gesamteisen	25
1.3 Probenahme und Probenaufbereitung	26
1.4 Experimentelle Ansätze	26
2. Abbaupotential der Additive	29
2.1 Benzotriazole	29
a) Oxische Bedingungen	29
b) Nitratreduktion, Sulfatreduktion und Fermentation.....	30
c) Eisenreduktion.....	31
2.2 2-Ethylhexanoat	32
a) Sulfatreduktion	32
b) Nitratreduktion	33
c) Eisenreduktion.....	33
3. Einfluss von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den mikrobiellen Abbau von Ethylenglykol unter verschiedenen Redoxbedingungen	34
3.1 Oxische Bedingungen	34
3.2 Nitratreduktion.....	35
3.3 Eisenreduzierende Bedingungen.....	38
3.4 Sulfatreduktion.....	39
3.5 Gärende Bedingungen.....	43
4. Sorptionsverhalten von Benzotriazol an Sediment	45
4.1 Sorption an Sediment.....	45
4.2 Sorption an Modellsorbentien.....	45
5. Zusammenfassende Diskussion der experimentellen Untersuchungen	46
6. Beurteilung des Risikos und Empfehlung	49
7. Literaturverzeichnis.....	51

Einleitung

Zur Nutzung der flachen Geothermie für Gebäudeerwärmung und -kühlung werden in Deutschland Erdwärmesonden installiert, die in den meisten Fällen bis zu 100 m in die Tiefe reichen (Umweltamt Stadt Dortmund, September 2009). Die Anzahl der installierten Erdwärmeanlagen steigt kontinuierlich an, wobei allein im Jahr 2010 in Deutschland mehr als 25 000 Erdwärmesonden installiert wurden (Ground-Source Heat Pump Barometer, 2010). Die Erdwärmesonden bestehen üblicherweise aus zwei vertikalen Sondenrohren aus hochdichtem Polyethylen (PE-HD), die an ihrem unteren Ende über einen U-förmigen Sondenfuß verbunden sind. Am häufigsten werden Sonden mit Rohrdurchmessern von 32 und 40 mm sowie einer Wanddicke von 2,9 bzw. 3,7 mm verwendet. In den Erdwärmesonden zirkuliert üblicherweise ein Gemisch aus Wasser und Frostschutzmittel, das auch als Wärmeträgerflüssigkeit (WTF) bezeichnet wird. Bei Erdwärmesonden dürfen nur Frostschutzmittel eingesetzt werden, die der Wassergefährdungsklasse 1 angehören. Am häufigsten werden dem Wasser bis zu 30 % Ethylenglykol oder Propylenglykol beigemischt. Alternativ zu Glykolen kann Betain oder Kaliumcarbonat-Sole eingesetzt werden. Neben den Frostschutzmitteln werden zur Gewährleistung einer optimalen Funktion und langer Lebensdauer der Anlagen weitere Zusatz- und Hilfsstoffe, so genannte Additive eingesetzt. Die Identität der einzelnen Additive unterliegt in den meisten Fällen dem Betriebsgeheimnis der Hersteller. Im Falle eines Systembruches können daher zahlreiche Stoffe mit unbekanntem Eigenschaften in tiefe Aquifere gelangen und somit die Grundwasserqualität erheblich beeinträchtigen.

Die Betrachtung der Umweltverträglichkeit flacher geothermischer Anlagen fokussiert sich zurzeit stark auf die durch Wärmezufuhr und -entnahme verursachten Temperaturänderungen des Grundwassers (Hähnlein et al., 2010). Die Temperaturänderungen ihrerseits verursachen Veränderung der Dichte und Viskosität des Wassers (Stumm & Morgen, 1995) sowie Carbonatausfällungen (Griffioen et Appelo, 1993) und die Lösung verschiedener Mineralien (Arning et al., 2006). Ebenfalls wird eine mögliche temperaturbedingte Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft sowie der Fauna in tieferen Sedimenten diskutiert (Schippers & Reichling, 2006; Brielmann et al., 2009). Aus diesen Studien geht hervor, dass bei anthropogen-bedingten Temperaturänderungen zwischen 5-10°K keine gravierenden Folgen für das Ökosystem zu befürchten sind.

Ein weiterer Aspekt ist die Beeinträchtigung der tiefen Aquifere durch den unbeabsichtigten Austritt von WTF. Sowohl direkt bei Einbau und Inbetriebnahme als auch nach anhaltendem Betrieb besteht das Risiko, dass es zu Leckage einer Sonde kommt. Gelangen organische

Schadstoffe in die Umwelt, spielen Bakterien häufig eine wichtige Rolle bei ihrer Entfernung. Jedoch herrschen in Sedimenten in Tiefen von bis zu 100 Metern und bei Temperaturen zwischen 10 und 14°C nur geringe mikrobielle Aktivitäten (durchschnittliche Bakterienkonzentrationen von 10^7 Zellen/cm³, Whitman, 1998). Unter diesen Bedingungen muss mit langsamen Abbauraten gerechnet werden. Der mikrobielle Abbau der am häufigsten verwendeten Frostschutzmittel, Ethylen- und Propylenglykol, wurde unter oxidischen Bedingungen eingehend untersucht. Die Experimente wurden sowohl mit Reinkulturen als auch mit bakteriellen Gemeinschaften aus verschiedenen Umweltproben durchgeführt (Child & Willets, 1978, McDonald et al., 1980, MsGahey & Bouwer, 1992, Klecka et al., 1993). Ebenfalls wurde der mikrobielle Abbau dieser Stoffe in Abwesenheit von Sauerstoff dokumentiert. Dabei zeigten die Studien von Dwyer & Tiedje (1983) und Obradors et al. (1998), dass fermentierende Bakterien aus Klärschlamm und Abwasser die beiden Glykole zu den entsprechenden Säuren (Acetat/Propionat) und Alkoholen (Ethanol/Propanol) abbauen konnten. Ein Abbau durch anaerobe Respiration wurde hauptsächlich unter sulfatreduzierenden Bedingungen beobachtet (Quatibi et al., 1991, Ouattara et al., 1992), wobei ein großer Teil der untersuchten Bakterien auch Nitrat, Eisen (III) und Mangan (IV) als Elektronenakzeptor verwenden konnten (Sass & Cypionka, 2004; Sass et al., 2004). Sogar in oligotrophen Habitaten und tiefen Aquiferen wurde ein anaerobes Abbaupotential beider Glykole nachgewiesen (Sass et al., 2004; Sass & Cypionka, 2004; Klotzbücher et al., 2007). Generell wird das Risiko einer dauerhaften Gefährdung der Grundwasserqualität durch die Frostschutzmittel Ethylen- und Propylenglykol als gering eingestuft (Klotzbücher et al., 2007).

Wenig ist bekannt über die Additive in Wärmeträgerflüssigkeiten und deren Auswirkung auf die Umwelt, speziell in tiefen Aquiferen. Aus verwandten Verwendungszwecken (z.B. Flugzeugenteisung) wo in beträchtlichen Mengen Benzotriazole eingesetzt werden (Corsi et al., 2006), konnte geschlossen werden, dass diese Substanzen auch in Erdwärmesonden zirkulieren. In Studien zur Ökotoxizität von Flugzeugenteisungsmitteln wurde nachgewiesen, dass Benzotriazol und Tolyltriazol die Inhaltsstoffe mit der größten Hemmwirkung gegenüber Bakterien waren (Cancilla et al., 1998). Außerdem wurde die Beeinträchtigung des Bioabbaus durch mikrobielle Gemeinschaften aus tiefen Grundwasserleitern in Anwesenheit von Additiven dokumentiert (Klotzbücher et al., 2007). Die Ergebnisse aus Mikrokosmenstudien zeigten eine signifikante Verlangsamung des anaeroben Abbaus von Propylenglykol in einer kommerziell erhältlichen WTF (Pekasol L, Pro Kühlsole GmbH, Alsdorf, Deutschland) verglichen mit der Reinsubstanz. Ähnliche Hemmeffekte müssen also auch für die

mikrobiellen Gemeinschaften im Aquifer erwartet werden. Mitunter ist es problematisch aus Experimenten mit kommerziellen Mischungen Rückschlüsse auf die Wirksamkeit einzelner Inhaltsstoffe zu ziehen.

Im Rahmen dieser Studie wurde in Zusammenarbeit mit dem Umweltministerium Baden-Württemberg eine Befragung von Herstellern und Vertreibern von Wärmeträgerflüssigkeiten durchgeführt. Anschließend wurde die mikrobielle Abbaubarkeit einzelner als prioritär eingestufte Additive inklusive ihrem potentiellen Einfluss auf das Umweltverhalten der Hauptkomponente Ethylenglykol unter Bedingungen untersucht, die repräsentativ für tiefe Aquifere sind.

Teil A: Datenerhebung bei Herstellern und Vertreibern von Wärmeträgerflüssigkeiten

1. Methoden

1.1 Datenerhebung

Unter Mitwirkung des Umweltministeriums Baden-Württemberg wurde im September 2009 ein Erhebungsbogen zur Sammlung von Informationen über die chemische Identität einzelner Additive in den Wärmeträgerflüssigkeiten (WTF) an 13 Hersteller/Vertreiber von WTF versandt. Das Formblatt enthielt die folgenden Anfragen: 1.) Handelsname des Produktes, 2.) Hersteller bzw. Vertreiber des Produktes, 3.) chemische Identität und Massenanteile der Hauptkomponente (Frostschutzmittel), 4.) chemische Identität, Massenanteile und Funktion der zugesetzten Additive.

1.2 Auswahl prioritärer Additive

Aufgrund der großen Anzahl an deklarierten Substanzen wurden anhand ihrer physikochemischen Eigenschaften und ihres Umweltverhaltens prioritäre Additive ausgewählt, d.h. als potentiell grundwassergefährdend eingestuft, und experimentell eingehend untersucht. Das Projekt beschränkte sich auf die Evaluation organischer Additive, anorganische Stoffe wurden hier nicht berücksichtigt.

2. Ergebnisse

2.1 Verwendungshäufigkeit und -Mengen

An der Befragung beteiligten sich sieben Firmen, die insgesamt 25 Produkte, darunter 23 Frostschutzformulierungen, die weiterhin als WTF bezeichnet wurden, und zwei Inhibitorpakete zum Korrosionsschutz, deklarierten. Neben der Hauptkomponente (Frostschutzmittel) enthielten 21 der deklarierten WTF weitere Zusätze (Additive).

Zum **Frostschutz** wurden neun verschiedene organische und anorganische Substanzen einzeln oder in Kombination verwendet. Dabei handelte sich um die Alkohole Ethylen- und Propylenglykol, Betain, sowie die Salze Kaliumacetat, Kaliumformiat, Natriumpropionat, Calciumchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumsilikat. Je nach gewünschter Frostschutztemperatur betrug der Anteil an Frostschutzmittel in den Formulierungen zwischen 15 und 80 %.

Als **Additive** wurden 40 einzelne Substanzen und drei Polymerverbindungen deklariert (Tabelle 1). Der Tabelle ist zudem die Funktion, Verwendungshäufigkeit (in Anzahl der WTF) sowie der eingesetzte Konzentrationsbereich der Additive zu entnehmen. In allen 21 WTF, die Additive enthielten, waren Chemikalien mit Korrosionsschutzfunktion vertreten. Neben Korrosionsinhibitoren wurden Alkalimittel (Hydroxyde), Antischaummittel (Polymere aus Ethylen- und Propylenoxyd) sowie Farbstoffe und Tenside (Oleylalkohol, Natriumpolycarbonat) jeweils in sieben, fünf, vier bzw. in drei der WTF eingesetzt (Abbildung 1). Darüber hinaus wurde Methanol in zwei der WTF deklariert. Eine Reihe von Duftstoffen wurden in jeweils einer der WTF verwendet und dies ausschließlich in Kombination mit der Ammoniumverbindung Betain als Hauptkomponente. Die Korrosionsinhibitoren stellen aufgrund ihrer Anwendungshäufigkeit eine besonders relevante Gruppe der Additive dar und wurden daher eingehender betrachtet. Zu dieser Gruppe gehören Vertreter aus sechs verschiedenen Stoffklassen (Abbildung 2). Unter den organischen Korrosionsinhibitoren wurden am häufigsten Carboxylate und Benzotriazole, einzeln oder in Kombination, verwendet. Siebenmal wurde 2-Ethylhexanoat als einziges Korrosionsschutzmittel deklariert. Von der Gruppe der Benzotriazole wurde nur Tolyltriazol (Na-Salz) in einer der Formulierungen allein und nicht in Kombination mit weiteren Korrosionsinhibitoren verwendet. Außerdem wurden in elf bzw. neun der WTF anorganische Silikate und Borate einzeln oder in Kombination mit organischen Korrosionsinhibitoren verwendet. Darüber hinaus wurden in fünf der WTF zusätzlich Nitrate zur Verstärkung des Korrosionsschutzes deklariert.

Tabelle 1: Liste der deklarierten Additive.

Funktion		Substanz CAS	Anzahl WTF	Konz. Min-Max [g/l]
Korrosionsinhibitoren	Organisch	Tolyltriazol / -Na-Salz (29385-43-1) / (64665-57-2)	9	7×10^{-4} -3,5
		2-Ethylhexanoat (19766-89-3) (3164-85-0)	7	3-17,5
		Sebacinsäure / Sebacat (111-20-6) / (14047-57)	6	1,2-12,8
		Benzoessäure / Benzoat (65-85-0) / (532-32-1)	4	6,3-9,5
		1H-Benzotriazol (95-14-7)	2	0,3
		Natriummethylmethylphosphonat (73750-69-3)	2	9×10^{-3} - 10×10^{-3}
		Natrium(trihydroxysilylpropyl)-methylphosphona (84962-98-1)	2	6×10^{-2} - 7×10^{-2}
		Dodecandisäure (693-23-2)	1	7
		EDTA, Tetranatriumsalz (64-02-8)	1	0,1
		Gluconat (299-27-4)	1	3,7
		Anorganisch	Dinatriumtetraborat, wasserfrei / Pentahydrat/ Decahydrat (1330-43-4) / (11130-12-4) / (1303-96-4)	9
Natriummetasilikat (6834-92-0) / (10213-79-3)	7		3×10^{-2} -3,2	
Kaliumsilikat (1312-76-1)	4		4-20	
Natrium- /Kaliumnitrat (7631-99-4) / (7757-79-1)	4		0,3-0,9	
Alkali- mittel	Natrium-/Kaliumhydroxid (1310-73-2)	7	0,6-20,3	
Farbs- stoffe	Fluorescein-Natrium (518-47-8)	1	$0,5 \times 10^{-3}$	

	1-Methoxy-2-Propanol (107-98-2)	1	3×10^{-3} -3,5
	Tartrazin gelb (1934-21-0)	1	1×10^{-3}
Antischaum- mittel	EO/PO block copolymer (Ethylenoxid und Propylenoxid) (9003-11-6)	2	6×10^{-3} - 10×10^{-3}
	Antifoam Poly alkaline Glykol	1	3,5
Tenside	Natriumpolycarbonat (52286-11-0)	2	0,2
	Propylencarbonat (108-32-7)	2	0,01
	Oleylalkohol (143-28-2)	2	6×10^{-3} - 10×10^{-3}
	Tripropylenglykolmethyl-ether (25498-49-1)	2	2×10^{-2}
	Sorbitol (50-70-4)	1	3,7
Lösungs- -mittel	Methanol (67-56-1)	2	7×10^{-3} - 10×10^{-3}
Duftstoffe	n-Amylacetat (628-63-7)	1	$2,8 \times 10^{-2}$
	Benzylalkohol (100-51-6)	1	4×10^{-3}
	Citronellylisobutytrat (97-89-2)	1	8×10^{-3}
	Essigsäure (64-19-7)	1	8×10^{-3}
	Ethylacetat (141-78-6)	1	$4,5 \times 10^{-2}$
	Ethyl-2-methylbutyrat (7452-79-1)	1	$2,8 \times 10^{-2}$
	Hexylacetat (142-92-7)	1	$1,2 \times 10^{-2}$
	Menthylacetat (89-48-5)	1	8×10^{-3}
	Nerolidol	1	$2,8 \times 10^{-2}$

	(7212-44-4)		
	Trans-2-hexenal (6728-26-3)	1	4×10^{-3}

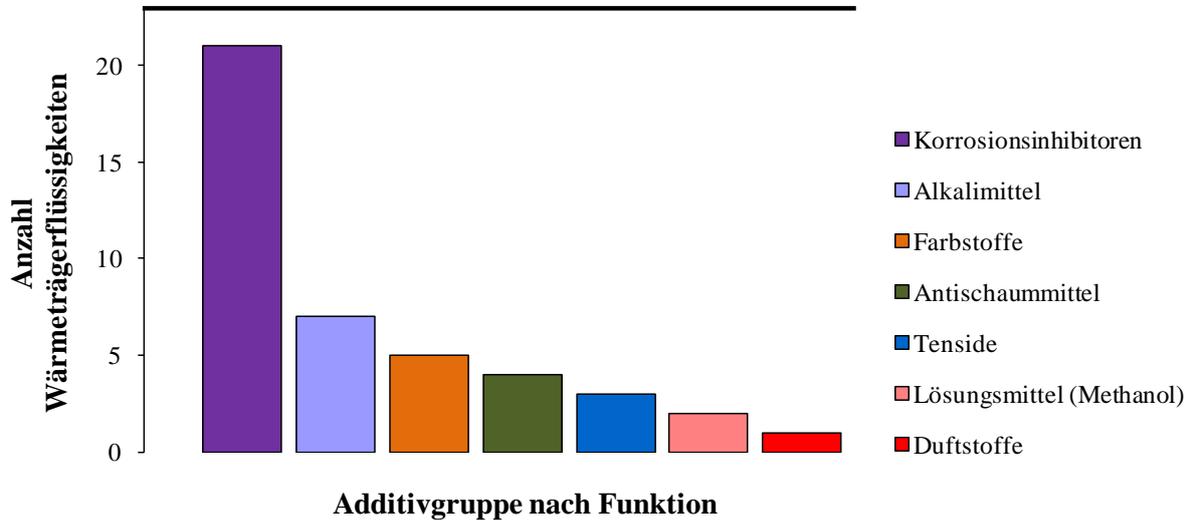


Abbildung 1: Verwendungshäufigkeit der Additive nach Funktion in Anzahl deklarierter Wärmeträgerflüssigkeiten. Die schwarze Linie markiert die Gesamtanzahl der deklarierten Wärmeträgerflüssigkeiten (n=23).

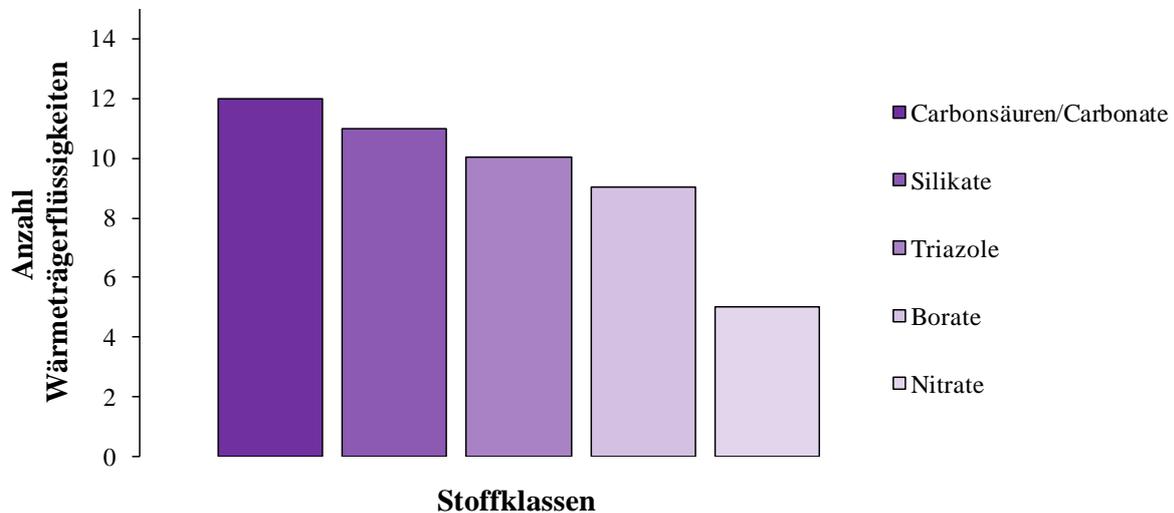


Abbildung 2: Verwendungshäufigkeit der Korrosionsinhibitoren in Anzahl deklarierter Wärmeträgerflüssigkeiten.

Eine ganze Reihe von Additiven wurden alleine aufgrund ihrer seltenen Verwendung (Verwendungshäufigkeit < 2) als nicht prioritär für unsere nachfolgenden experimentellen Untersuchungen (Teil B) eingestuft (Tabelle 1). Bei der überwiegenden Mehrheit dieser Substanzen handelt es sich um Geruchsstoffe (GS). Bei dieser Funktionsklasse fällt auf, dass

es keine der dazugehörigen Substanzen in mehreren WTF enthalten ist. Vielmehr handelt es sich um individuelle Substanzen, deren Endkonzentrationen in der Erdwärmesonde zwischen 10 und 140 mg/L liegen. Bei den Farbstoffen ergibt sich ein ähnliches Bild, alle drei deklarierten Substanzen kommen nur in je einer WTF vor. Weiterhin können im Kontext dieser Studie Dodecandicarbonsäure, EDTA-Na Salz, Kaliumgluconat und Sorbitol aufgrund ihrer geringen Verwendungshäufigkeit bezüglich ihres Grundwassergefährdungspotentials als potentiell unbedenklich eingestuft werden. Aufgrund des Kriteriums Verwendungshäufigkeit wurden 13 Additive (1H-Benzotriazol (BT), Tolyltriazol (TT), 2-Ethylhexanoat (2-EtH), Sebacat, Benzoat, Propylencarbonat (PC), Tipropylenglykolmethylether (TPGM), Methanol, Oleylalkohol, Natrium(trihydroxysilylpropyl)-methylphosphonat, Natriummethylmethylphosphonat), EO/PO block copolymer, Natriumpolycarbonat) ausgewählt.

Im weiteren Schritt des Auswahlverfahrens wurde die Umweltrelevanz der mehrfach verwendeten Substanzen anhand Literaturdaten über i) physikalisch-chemische Eigenschaften, ii) mikrobielle Abbaubarkeit und iii) Ökotoxizität beurteilt. Eine Beurteilung des Grundwassergefährdungspotentials der verwendeten Phosphonate sowie der beiden Polymerverbindungen (jeweils in zwei WTF deklariert) wurde aufgrund fehlender Daten zurückgestellt.

2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, sind fast alle Substanzen moderat (TT, 3,07 g/l; 2-Ethylhexansäure, 2 g/l; Sebacinsäure, 1g/l; Benzoesäure, 3,4 g/l) bis gut (Benzotriazol, 19,8 g/l) und sehr gut wasserlöslich (PC, 175 g/l; Methanol und TPGM je 1000 g/l). Die drei oben genannten Säuren mit einer mittleren Säurestärke (pKs-Werte 4,2 bis 5,52) werden in der Umwelt überwiegend als Carboxylationen ($R-COO^-$) vorliegen, die eine noch höhere Wasserlöslichkeit aufweisen. Gemäß ihrer $\log K_{OW}$ -Werte haben Benzotriazole (1,44 - 1,71) und TPGM (0,31) nur eine moderate Tendenz in die organische Phase überzugehen. Für 2-Ethylhexansäure und Sebacinsäure ist diese Affinität stärker ausgeprägt ($\log K_{OW}$ -Werte von 2,19 und 2,64), jedoch nicht für ihre ionisierten Formen. PC und Methanol werden nur unwesentlich mit organischem Material interagieren und sich hauptsächlich in der Wasserphase aufhalten ($\log K_{OW}$ -Werte von -0,41 und -0,77). Die Eigenschaften Wasserlöslichkeit und Polarität führten zur Einstufung dieser Additive als potentiell grundwassergefährdend, da sie sehr mobil in der aquatischen Umwelt sind (+).

Oleylalkohol ist dagegen mit 7×10^{-5} g/l praktisch unlöslich in Wasser und hat eine sehr starke Tendenz mit der organischen Phase zu interagieren. Daher ist es zu erwarten, dass seine

Mobilität in der Umwelt erheblich beschränkt ist (-). Im Kontext dieser Studie wurde daraufhin das Grundwassergefährdungspotential von Oleylalkohol als niedrig eingestuft.

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der ausgewählten Additive sowie Bewertung ihrer Mobilität in der Umwelt.

Substanz	Mobilität	Persistenz	Toxizität	Prioritäre Substanzen
1H-Benzotriazol	+	+	+	+
Tolyltriazol	+	+	+	+
2-Ethylhexansäure	+	+	+	+
Sebacinsäure	+	-	+	-
Benzoessäure	+	-	+	+
Propylencarbonat	+	-	-	-
Tripopylenglykol-methylether	+	-	-	-
Methanol	+	-	-	-
Oleylalkohol	-	-	-	-

MG: Molekulargewicht

a) Physical Properties Database (PHYSPROP); b) Datenblatt Sebacinsäure bei Merck (Stand 11.10.2006); c) Gruden et al., 2000; d) Staples, 2001, e) Fieser & Fieser, Organische Chemie, 2. Auflage

2.3 Mikrobielle Abbaubarkeit

Daten und Referenzen von Abbaubarkeitsstudien mit den ausgewählten Substanzen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Mehrere Untersuchungen kamen zum Ergebnis, dass Benzotriazole unter oxidischen Bedingungen nicht abbaubar sind. Es wurden Batchexperimente mit Mikroorganismen aus Klärschlamm, industriellen BT-kontaminierten Abwässern und verschiedenen Bodenproben durchgeführt. Zudem wurden Durchfluss-Systeme mit Biofilmen aus Kläranlagen untersucht. Wenige wissenschaftliche Studien deklarierten eine teilweise Elimination der Benzotriazole in konventionellen Kläranlagen (Leerdam et al., 2009, Weiss & Reemtsma). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass 4-MBT mikrobiologisch stabiler ist als 5-MBT. Außerdem konnte einmalig ein Abbau von 69 % BT bei höheren Temperaturen beobachtet werden (55°C) (Cheng et al.).

Aktuelle Untersuchungen unterstreichen ein aerobes Abbaupotential von BT (Liu et al., 2011; Heesel, 2010; Mishra, 2011; Spahr, 2012). Unter anoxischen Bedingungen verhielt sich BT in Batchexperimenten mit Klärschlamm unter gärenden, methanogenen und sulfatreduzierenden Bedingungen ebenfalls persistent. Einzig in Klärschlamm wurden erstmals Hinweise auf ein vorhandenes mikrobielles Abbaupotential von BT und TT postuliert (Liu et al., 2011). Darüber hinaus wurde die Persistenz von BT auch im kontinuierlichen System unter denitrifizierenden Bedingungen nachgewiesen (Hem et al., 2000). Die Persistenz von TT

wurde in Batchexperimenten unter methanogenen Bedingungen dokumentiert. Zusammenfassend ergab sich, dass die Benzotriazole unter den meisten untersuchten Bedingungen **sehr persistent** (++) gegenüber mikrobiellem Abbau waren (Tabelle 3).

Die Daten zur mikrobiellen Abbaubarkeit von **2-EtH** sind uneinheitlich. In zwei von fünf Testverfahren zur biologischen Abbaubarkeit war die Substanz nur eingeschränkt biologisch abbaubar. Darüber hinaus wurde die Substanz bei Felduntersuchungen in verschiedenen Umweltproben nachgewiesen. Es wurde festgestellt, dass 2-EtH hauptsächlich als Endprodukt des mikrobiellen Abbaus verschiedener Weichmacher (Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Bis(2-ethylhexyl)terephthalat, Bis(2-ethylhexyl)adipat) in die Umwelt gelangt. Außerdem wurde die Persistenz von 2-EtH durch Laboruntersuchungen experimentell bestätigt. Aufgrund der uneinheitlichen Datenlage zum mikrobiellen Abbau dieser Substanz und mehrheitlichen Hinweisen auf eine schwere bis fehlende mikrobielle Abbaubarkeit, wurde die Substanz als **potentiell persistent** (+) in der Umwelt eingestuft (Tabelle 3).

Über den Abbau von **Sebacat** liegt nur eine wissenschaftliche Arbeit vor. Aus dieser Studie geht hervor, dass diese Substanz unter anoxischen Bedingungen zu Methan abgebaut werden kann und Propionat als Zwischenprodukt gebildet wird (Matthies & Schink, 1993). Andere Studien berichteten über den Abbau langkettiger Dicarbonsäuren (> 5 C-Atome) unter nitrat- und sulfatreduzierenden Bedingungen (Imhoff-Stuckle und Pfenning, 1983; Tschek and Fuchs, 1987). Ausgehend von seiner chemischen Struktur ist deshalb ein mikrobieller Abbau von Sebacat analog zum eingehend bekannten Abbaumechanismus der Fettsäuren, mittels β -Oxidation, zu erwarten. Derzeit liegen **keine Anhaltspunkte für die Persistenz** dieser Substanz in der Umwelt vor (-) (Tabelle 3).

In zahlreichen Abbautests und Experimenten mit Umweltproben wurde festgestellt, dass **Benzoat** aerob gut abgebaut werden kann. Unter anoxischen Bedingungen wurde der Abbau von Benzoat ebenfalls vielfach untersucht. Es wurde gezeigt, dass innerhalb von 18 Tagen Inkubationszeit 91 % des Benzoats mit Klärschlamm als Inokulum mineralisiert werden konnte. Zudem wurde für Benzoat eine Halbwertszeit von 18 Stunden in Experimenten mit Oberboden deklariert. Anhand der vorliegenden Daten ist eine andauernde Beeinträchtigung der Umwelt durch Benzoat nicht zu erwarten. **Methanol** und **Oleylalkohol** waren in aeroben Abbautests mit Klärschlamm leicht biologisch abbaubar. Anaerobe Untersuchungen mit Klärschlamm (Oleylalkohol) und Umweltproben (Methanol) belegen ebenfalls, dass beide Alkohole auch in Abwesenheit von Sauerstoff abgebaut werden können. Diese Substanzen werden basierend auf der Datenlage **nicht als persistent** (-) eingestuft und sind daher in der Umwelt nicht lange stabil. **PC** und **TPGM** sind unter oxischen Bedingungen ebenfalls leicht

biologisch abbaubar und ist daher zu erwarten, dass diese Substanzen in der Umwelt **nicht persistent** (-) sind. Zur anaeroben Abbaubarkeit dieser Substanzen sind keine Untersuchungen vorhanden. Es liegen allerdings **keine Anhaltspunkte für die Persistenz** von PC und TPGME in der Umwelt (-) vor (Tabelle 3).

Tabelle 3: Daten zur mikrobiellen Abbaubarkeit der ausgewählten Additive sowie Bewertung hinsichtlich ihrer potentiellen Persistenz in der Umwelt. („++“ sehr persistent, „+“ potentiell persistent, „-“ nicht persistent / keine Anhaltspunkte für Persistenz).

Substanz	Studien zum Abbauverhalten	Persistenz
Benzotriazole	<p><u>Abwesenheit des Abbaus von BT u TT</u></p> <p>Aerob:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Batchexperimente mit verschiedenen Bodenproben / Belebtschlamm aus industriellen Kläranlagen / mikrobiell kontaminierte BT-enthaltende Abwässer / mikrobiell kontaminiertes BT-enthaltendes Abkühlwasser, getestete Konzentration: 20 mM (Rollinson & Calley, 1986) • Kontinuierliche Experimente mit Biofilm aus der Gardermoen Kläranlage, Inkubation bei 15-17°C (Hem et al., 2000) • Batchexperimente mit Oberböden mit 0,19 und 0,15 % organischem Kohlenstoffgehalt, getestete Konzentrationen: 25-400 mg/l, Inkubation bei 15 °C für 18 Monate (Jia et al., 2006) <p>Anaerob:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Batchexperimente unter gärenden Bedingungen mit Klärschlamm aus industrieller Kläranlage, getestete Konzentration: 20 mg/l, Inkubation bei 20°C für 25 Tage (Hem et al., 2000) • Kontinuierliche Experimente unter denitrifizierenden Bedingungen mit Biofilm aus der Gardermoen Kläranlage, Inkubation bei 15-17°C (Hem et al., 2000) • Batchexperimente unter methanogenen und sulfatreduzierenden Bedingungen, mit Klärschlamm aus industrieller Kläranlage, getestete Konzentration: 310 mg/l, Inkubation bei 30°C für 29 Tage (Hollingsworth et al., 2004) • Persistent in Experimenten mit Klärschlamm, getestete Konzentration 100-1000 mg/l, Inkubation bei 37°C für 18 Monaten (Gruden et al., 2001) <p><u>Teilweise Eliminierung von BT und TT:</u></p> <p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 69 % Abbau in Batchexperimenten mit Klärschlamm, getestete Konzentration: 89 mg/l innerhalb von 48 Stunden, Inkubation bei 55°C (Cheng et al.) • 114 und 14 Tage Abbauhalbwertszeiten für BT bzw. 5-Methylbenzotriazol unter oxidischen Bedingungen und in Batchexperimenten mit 10 % Belebtschlamm, getestete Konzentration: 1 mg/l, Inkubation bei 25°C (Liu et al., 2011) • Teilweise Elimination in konventionellen Kläranlagen, es wurde festgestellt, dass 4-MBT mikrobiologisch stabiler ist als 5-MBT (Leerdam et al., 2009; Kloepfer et al., 2004; Weiss & Reemtsma, 2005) • Abbau von 44 mg/l BT innerhalb von 40 Tagen Inkubationszeit in Batchexperimenten mit Klärschlamm bei 28°C; Nach Zugabe von weiteren 40-60 mg/l BT wurde bei den gleichen Bedingungen keinen Abbau beobachtet (Heesel, 2010, Masterarbeit) <p>Anaerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 315 und 96 Tage Abbauhalbwertszeit für BT unter sulfatreduzierenden Bedingungen und für 5-Methylbenzotriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen in Batchexperimenten mit Klärschlamm, getestete Konzentration: 1 mg/l, I (Liu et al., 2011) 	++

2-Ethylhexanoat	<p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • >95 % CSB* in 5 Tagen mit Klärschlamm als Inokulum (1*) • 100 % TSB** in 3 Tagen mit Klärschlamm als Inokulum (2*) • >95 % Abbau in 5 Tagen im Zahn-Wellens-Test mit Klärschlamm aus industriellen Kläranlagen (3*) • 39 % in 28 Tagen im Manometrischen-Respirometer-Test mit BASF-Belebtschlamm (4*) • Anwesenheit von 2-EtH in Montreal Kläranlage sowie in Oberflächengewässern, Flusssedimenten, Schnee, Leitungswasser (<i>Horn et al., 2004; Barnabe et al., 2004</i>) • Persistentes Abbauprodukt verschiedener Weichmacher (<i>Horn et al., 2004; Nalli et al. 2002; Nalli et al., 2006</i>) 	+
Sebacat	<p>Anaerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vollständiger Abbau von 12 mM Sebacat zu Methan, Bildung von Propionat als Zwischenprodukt (<i>Matthies and Schink, 1993</i>) 	-
Benzoat	<p>Aerob (Testverfahren zur biologischen Abbaubarkeit)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 84 % TSB** in 10 Tagen ohne Anpassungsphase mit nicht akklimatisiertem Klärschlamm als Inokulum (1) • 99 % CSB* in 5 Tagen mit akklimatisiertem Klärschlamm als Inokulum (2) • 68 und 87 % Mineralisierung innerhalb von 5 Tagen im Mineralmedium bzw. im simulierten industriellen Abfluss mit akklimatisiertem Klärschlamm als Inokulum (3) • Analoge Ergebnisse in 8 weiteren Untersuchungen (siehe Referenzen in Hazardous Substances Data Bank) <p>Aerob (in Umweltproben)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vollständiger Abbau innerhalb eines Tages in Experimenten mit Niagra Lehm Boden (4) • 81 und 71 % Mineralisierung innerhalb von 12 Wochen in Experimenten mit saurem bzw. neutralem Lehm Boden (5) • 63 % Mineralisierung innerhalb von 10 Wochen in Experimenten mit alkalischem Parabraunboden (6) • >98 % Mineralisierung innerhalb von 7 Tagen in oligo- und eutrophen Süßwasserproben (7) • <1 Stunde Mineralisierungshalbwertszeit in eutrophen Süßwasserproben (8) <p>Anaerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 91 % Abbau zu CH₄ und CO₂ innerhalb von 18 Tagen nach einer Anpassungsphase von 8 Tagen (9) • 18 Stunden Halbwertszeit mit Inokulum Oberboden (10) 	-
Propylen-carbonat	<p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 88 % TCO₂*** innerhalb von 29 Tagen mit Belebtschlamm als Inokulum, getestete Konzentration 21 mg C/l, Inkubation bei 25 °C (5*) • 80 % Abbau innerhalb von 10 Tagen mit Klärschlamm als Inokulum (6*) 	-
Oleyalkohol	<p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • schnell biologisch abbaubar, Inkubationszeit: 28 Tage (<i>Fisk et al., 2009</i>) • leicht biologisch abbaubar in Experimenten mit Gartenboden (<i>Borner, 1999</i>) • Abbau als einzige C-Quelle durch <i>Pseudomonas</i> innerhalb von 10 Tagen, Inkubation bei 30°C (11) <p>Anaerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 88 % Abbau innerhalb von 84 Tagen in Experimenten mit Klärschlamm, eingesetzte Konzentration ca. 50 mg/l, Inkubation bei 35°C (<i>Steber et al., 1995</i>) • 75-95 % Abbau innerhalb von 4-8 Wochen (<i>zitiert in Fisk et al., 2009</i>) 	-

Methanol	<p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 48 % TSB** innerhalb von 5 Tagen, Inokulum: Klärschlamm, getestete Konzentration: 0,05 mg/l (12) • 93 % und TSB** innerhalb von 2 Tagen in Warburg-Respirometer-Test mit Belebtschlamm (13) • 92 % TSB** innerhalb von 2 Wochen in „Japanese MITI Test“ mit Belebtschlamm, getestete Konzentration: 30 mg/l (14) • 3,2 und 1 Tag Mineralisierungshalbwertzeit in Experimenten mit sandigem Lehmboden von Mississippi bzw. Texas (15) <p>Anaerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • 83-91 % Abbau innerhalb von 3 Tagen, Inokulum: Meerwasser und marines Sediment (16) • Vollständiger Abbau innerhalb eines Jahres, Inokulum: Tiefboden (17) • leicht biologisch abbaubar in Mikrokosmen mit Tiefboden und Grundwasser (18) • 46 % Abbau innerhalb von 5 Tagen, Inokulum: Boden-Sediment Suspensionen (19) 	-
Trippropylglykol-methylether	<p>Aerob</p> <ul style="list-style-type: none"> • > 60 % Abbau innerhalb von 28 Tagen in einem Test mit akklimatisiertem Klärschlamm (Matsue, 2000) • > 60 % Abbau in OECD 301F-Test mit Klärschlamm (Wu et al., 2006) 	-

*Chemischer Sauerstoffbedarf, **Theoretischer Sauerstoffbedarf, ***Gesamtkohlendioxid

2.4 Ökotoxizität

Die vorhandenen Daten zur Ökotoxizität der eingehender betrachteten Substanzen beruhen auf experimentellen oder mit ECOSAR prognostizierten LC₅₀ / EC₅₀- Werten (Tabelle 4). Die Bewertung der toxischen Wirkung bezog sich auf die nach einem Austritt von WTF erwarteten Konzentrationen der Substanzen im Grundwasser, wobei einen Sicherheitsfaktor von 10 berücksichtigt wurde (Institute for Health and Consumer Protection, 2003). Übersteigt diese Konzentration die Wirkkonzentration aquatischer Organismen, wurde die Substanz als toxisch eingestuft (+).

Die Konzentrationen von TT (70 mg/l), 2-EtH (480 mg/l) und Benzoat (190 mg/l), die nach einem Austritt der WTF ins Grundwasser erwartet werden, liegen deutlich über ihren experimentell ermittelten EC₅₀ und LC₅₀-Werten für aquatische Organismen. Für 2-EtH wurde gezeigt, dass es unter gärenden Bedingungen die mikrobielle Aktivität von *Rhodococcus rhodochrous* beeinträchtigt (Nalli et al., 2002). Die EC₅₀ und LC₅₀-Werte von BT für Vertebraten und Invertebraten sind zwar höher als die erwartete Konzentration (6 mg/l) im Grundwasser, jedoch ist in der Literatur bekannt, dass BT in geringen Konzentrationen (1 mg/l) für *Xanthobacter* species und *Pseudomonas putida* toxisch ist.

Zudem wurde bei Konzentrationen < 1 mg/L *in vitro* eine hormonartige Wirkung von BT auf Hefezellen beobachtet (Harris et al., 2007). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass BT eine hemmende Wirkung auf den Abbau anderer organischer Substanzen hat (Cornell et al., 1998; Jia et al., 2006; Mishra, 2011; Heesel, 2010). Cornell et al., 1998 zeigten, dass der Abbau von Propylenglykol unter oxidischen Bedingungen in Anwesenheit von 60 mg/l BT wesentlich beeinträchtigt wurde. Weiterhin wurde der Effekt verschiedener BT-Konzentrationen auf den Abbau von Acetat, Glykol, Formiat und Toluol in Inkubationsexperimenten mit Oberboden bei 15°C untersucht (Jia et al. 2006). Aus den Ergebnissen geht hervor, dass der Abbau von Toluol bereits bei BT-Konzentrationen von 10 mg/l wesentlich eingeschränkt war. Weniger empfindlicher hingegen war der Abbau von Glykol und Formiat, der ab einer BT-Konzentration von 200 mg/l betroffen war. Eine Hemmung des Acetatabbaus wurde erst bei der höchsten untersuchten BT-Konzentration (400 mg/l) beobachtet. In Experimenten mit TT in Konzentrationen > 300 mg/l konnte eine Hemmung der Aktivität methanbildender Archaeobakterien beobachtet werden (Gruden et al., 2001). Eine Hemmung auf die Nitrifikation wurde in Anwesenheit von je 10 mg/l Benzotriazol und 5-Methylbenzotriazol nachgewiesen (Callender & Davis, 2002; Putanna et al., 1999).

Errechnete Konzentrationen von Sebacat, Methanol, Oleylalkohol, PC und TPGM im Grundwasser lagen unterhalb der experimentellen und vorhergesagten Effektkonzentrationen auf aquatische Organismen („–“ Tabelle 4).

Tabelle 4: Toxizitätswerte der Additive für Fisch, Daphnien und Bakterien sowie Klassifizierung der Substanzen als toxisch („+“) und nicht toxisch („-“) für aquatische Organismen bezüglich der erwarteten Konzentrationen im Grundwasser.

Substanz	Fisch	Daphnia	Bacteria	Erwartete Konz. im Grundwasser [mg/l]	Toxizität
	EC ₅₀ / LC ₅₀ [mg/l]				
1H-Benzotriazol ^{a)}	65 (96 h)	102 (48 h)	k.A. (s. Text)	6	+
Tolyltriazol ^{a)}	38 (96 h)	108 (48 h)	7,3 (15 min)	70	+
2-Ethylhexansäure ^{b)}	150	120	43	480	+
Sebacinsäure ^{c)}	1055,81 (96 h)	612, 541 (48 h)	k.A.	256	-
Benzoessäure	240 (24 h) ^{d)} 255 (48 h) ^{d)} 180 (96 h) ^{d)}	500 (24 h) ^{e)}	9 ^{e)}	190	+
Propylen-carbonat ^{f)}	> 510 (48 h) > 480 (72 h) > 480 (96 h)	>1000 (48 h)	k.A.	4	-
Trippropylenglykol-methylether ^{f)}	11,619	< 10000	k.A.	0,4	-
Methanol	24 h: 19,100 ^{g)} 96 h: 15,400 ^{g)}	11 (48 h) ^{h)}	7690 (4 h) ⁱ⁾	0,2	-
Oleylalkohol	k.A.*	40 ^{j)}	k.A.	0,2	-

a) Pillard et al., 2000, **b)** Horn et al., 2000, **c)** Predicted Ecosar (*Die Bestimmung der LC50 (96h und 14 Tagen), für Fisch und LC50 für Daphnia ist nur für Substanzen mit log Kow-Werte > 6 möglich), **d)** Hazardous Substances Data Bank (HSDB): Verschueren, K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Volumes 1-2. 4th ed. John Wiley & Sons. New York, NY. 2001, p. 288; **e)** HSDB: International Programme on Chemical Safety's Concise International Chemical Assessment Documents. Number 26: Benzoic acid and Sodium Benzoate (2000), **f)** High Production Volume Chemicals Information System (HPVIS): Douglas M.T., Sewell, I.A., Macdonald, 1989. The acute toxicity to n-Butylene carbonate to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Huntigdon Life Sciences Report TXO 11 (c) / 89488, pp. 1-14, **g)** SIDS Initial Assessment Report for SIAM 17, Arona, Italy, 11-14 November 2003 **h)** HSDB: WHO; Environ Health Criteria 196: Methanol p.120 (1997), **i)** HSDB: European Chemicals Bureau; IUCLID Dataset, Methanol (67-56-1) (2000 CD-ROM edition), **j)** Fisk, 2009

3. Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials

Anhand der Daten über Mobilität, Persistenz und Ökotoxizität wurde eine **Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials** der Substanzen erstellt und prioritäre Additive für weitere experimentelle Untersuchungen ausgewählt (Tabelle 5).

Oleylalkohol wurde als nicht prioritär („-“) kategorisiert, da diese Substanz im Untergrund immobil ist. Darüber hinaus zeigen Daten zur Abbaubarkeit, dass bei dieser Substanz, falls sie ins Grundwasser gelangen sollte, eine schnelle mikrobielle Umsetzung zu erwarten ist. Ebenso stellen Substanzen, die eine hohe Mobilität im Untergrund haben, aber schnell durch biologische Prozesse eliminiert werden können und nicht toxisch zu aquatischen Organismen sind keine Gefährdung des Grundwassers dar und wurden als nicht prioritär eingestuft (Sebacat, Propylencarbonat, Methanol und Tripropylenglykolmethylether). Benzoat ist ebenfalls gut abbaubar, allerdings wird es in Konzentrationen eingesetzt, die eine toxische Auswirkung auf aquatische Organismen haben können und wurde deshalb als prioritär eingestuft („+“).

Benzotriazol, Tolyltriazol und 2-Ethylhexanoat verbreiten sich aufgrund ihrer hohen Mobilität und Persistenz schnell im Grundwasser und können somit die Grundwasserqualität erheblich beeinträchtigen. Diesen Substanzen wird daher ein hohes Grundwassergefährdungspotential zugewiesen und sie wurden als prioritär eingeordnet. Diese Additive besitzen außerdem eine toxische Wirkung und können somit den Abbau anderer relevanter organischer Schadstoffen hemmen.

Die prioritär eingestuften Substanzen wurden in Abbaupersonen unter Bedingungen, welche typisch für tiefen Aquifere sind, untersucht. Dazu wurde Sediment aus Grundwasserleitern aus 60 bis 70 Metern Tiefe als Inokulum eingesetzt. Untersuchungen mit Benzoesäure sind zum Zeitpunkt des Berichtes noch nicht abgeschlossen.

Tabelle 5: Auswahl prioritärer Substanzen anhand der Kriterien „Mobilität“, „Persistenz“ und „Ökotoxizität“.

Substanz	Mobilität	Persistenz	Toxizität	Prioritäre Substanzen
1H-Benzotriazol	+	+	+	+
Tolyltriazol	+	+	+	+
2-Ethylhexansäure	+	+	+	+
Sebacinsäure	+	-	+	-
Benzoessäure	+	-	+	+
Propylencarbonat	+	-	-	-
Tripopylenglykol-methylether	+	-	-	-
Methanol	+	-	-	-
Oleylalkohol	-	-	-	-

„+“ *prioritär*, „-“ *nicht prioritär*

Teil B: Experimentelle Untersuchungen

1. Methoden

1.1 Chromatographische Methoden

Im Rahmen dieses Projekts wurden zwei analytische Methoden implementiert, validiert und angewendet. Benzotriazol (BT) und Tolyltriazol (TT) wurden mittels Flüssigchromatographie (HPLC¹) und 2-Ethylhexanoat (2-EtH) mittels Gaschromatographie (GC²) quantifiziert. Ein Überblick über die verwendeten Methoden zur chromatographischen Bestimmung dieser drei Korrosionsinhibitoren, sowie der Quantifizierung der Hauptkomponente Ethylenglykol und seiner Abbauprodukte Acetat, Ethanol und Acetaldehyd sind in Tabelle 6 dargestellt. Die alternativen Elektronenakzeptoren Sulfat und Nitrat wurden per Ionenchromatographie untersucht.

Tabelle 6: Methoden zur Analyse von Benzotriazol, Tolyltriazol, 2-Ethylhexanoat, Ethylenglykol, Sulfat und Nitrat.

Substanz	Methode	Mobile Phase / Trägergas	Stationäre Phase	Detektor	LOD ⁸⁾ [mg/L]
Benzotriazol/ Tolyltriazol	HPLC ¹⁾	60 % Methanol in 10 mM Phosphatbuffer (pH 6,8)	ProntoSIL C ₁₈ -Säule (Bischoff)	DAD ⁴⁾ 259/263 nm	0,5
2-Ethylhexanoat	GC ²⁾	Helium	DB 5 MS Säule (Agilent)	MS ⁵⁾ (SIM Detektion)	0,7
Ethylenglykol und Abbauprodukte	HPLC	5 mM H ₂ SO ₄ (pH < 2)	Aminex HPX-87 H (Bio-Rad)	RI ⁶⁾	0,25
Sulfat, Nitrat	IC ³⁾	4 mM Carbonatpuffer (pH ≈ 7,5)	Metrosep A Supp 4 (Metrohm)	LFD ⁷⁾	Sulfat: 5 Nitrat: 2

1) Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, 2) Gaschromatographie, 3) Ionenchromatographie, 4) Diodenarray-Detektor, 5) Massenspektrometer, 6) Brechungsindexdetektor 7) Leitfähigkeitsdetektor, 8) Nachweisgrenze.

1.2 Bestimmung von Fe (II) und Gesamteisen

Zur quantitativen Bestimmung von Fe (II) wurde eine modifizierte Methode nach Stookey, 1970, verwendet. Als Reagenz dient Ferrozin (Dinatrium-4-[3-pyridin-2-yl-6-(4-sulfonatophenyl)-1, 2, 4-triazin-5-yl]benzosulfonat). Diese Verbindung bildet mit Fe (II)-Ionen einen lilafarbenen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 562 nm liegt. Der Fe (III)-Gehalt wurde aus der Differenz des Gesamteisengehalts nach Inkubation mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und Fe (II)-Gehalts bestimmt.

1.3 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Sedimentproben (Inokulum) für Experimente zum mikrobiellen Abbau von BT, TT und 2-EtH wurden an zwei Standorten in Baden-Württemberg (Karlsruhe (S1, Buntsandstein) und Wannweil (S2, Sandmergel-Boden)) während Bohrungen zur Installation von Erdwärmesonden genommen und stammen aus einer Tiefe von 60 m bzw. 70 m. Der Grundwasserspiegel am Bohrpunkt in S 1 und S 2 war in 40 bzw. in 10 m Tiefe.

Das Sedimentmaterial wurde mit Druckluft und Wasser (S1) und nur mit Druckluft (S 2) aus dem Bohrloch über einen Schlauch in einen Container gespült. Sedimentmaterial, das in den Abbauxperimenten eingesetzt wurde, wurde mit Hilfe eines sterilen Gefäßes am Ende des Schlauches aufgefangen. Die Feinfraktion wurde anschließend in sterile Glasgefäße überfüllt, luftdicht verschlossen und kühl transportiert. Im Labor wurde nach Absetzen der Partikel (über Nacht bei 4°C) der Wasserüberstand abgeschüttet und die Proben bis zum Ansetzen der Experimente unter Luftabschluss bei 4°C aufbewahrt.

1.4 Experimentelle Ansätze

Mikrokosmenexperimente

In den Abbildungen 3 bis 6 sind die Versuchsanordnungen zum mikrobiellen Abbau der Korrosionsinhibitoren sowie zum Einfluss von BT und TT auf den EG-Abbau dargestellt. Alle Versuche wurden in Mikrokosmen unter definierten Versuchsbedingungen durchgeführt, die repräsentativ für tiefere Aquifere sind. Als Inokulum wurden Sedimente aus zwei Geothermie-Bohrungen an verschiedenen Standorten (S 1 und S 2) aus 60 und 70 m Tiefe verwendet. Mikrokosmen mit Sulfat, Nitrat oder Ferrihydrit als potentielle Elektronenakzeptoren wurden sowohl mit Inokulum S 1 als auch mit S 2 angesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses der Inkubationstemperatur auf dem EG-Abbau wurden mit Inokulum S 1 parallele Experimente bei 12°C und 22°C durchgeführt. Alle anaeroben Mikrokosmen wurden unter Sauerstoffausschluss angesetzt und inkubiert. Die verwendeten Stammlösungen und Media wurden ebenfalls anoxisch hergestellt. Als positives Kontrollsubstrat wurde das leichter abbaubare Frostschutzmittel Ethylenglykol verwendet, welchem von den Herstellern/Vertreibern die größte Verwendungshäufigkeit attestiert wurde. Experimente unter gärenden (ohne Zugabe von Elektronenakzeptoren) und oxidischen Bedingungen wurden ausschließlich mit Inokulum S 2 durchgeführt. Für jede Redoxbedingung wurden zudem eine sterile Kontrolle und eine Parallele ohne Zugabe organischer Substrate vorbereitet.

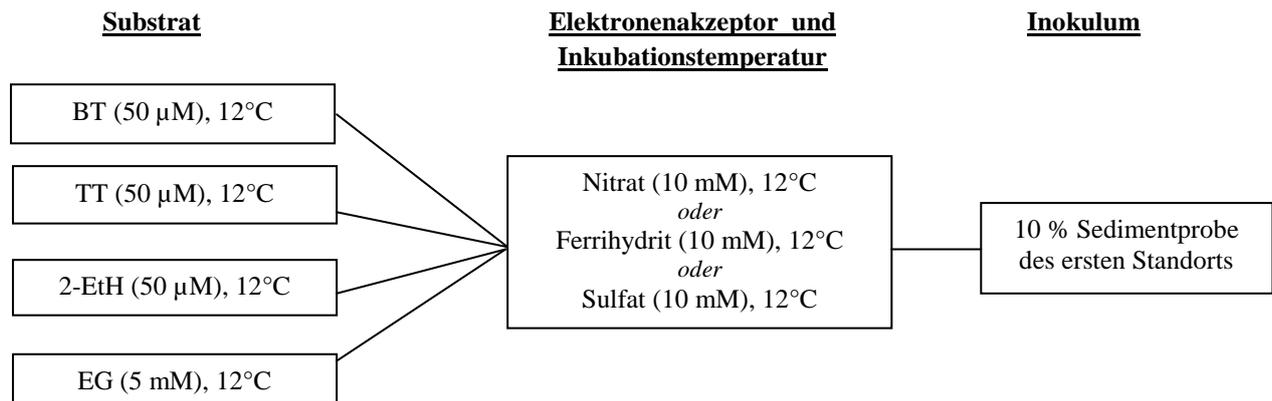


Abbildung 3: Versuchsanordnung zum mikrobiellen Abbau von Benzotriazol, Tolyltriazol und 2-Ethylhexanoat mit Sedimentproben des ersten Standorts (S 1).

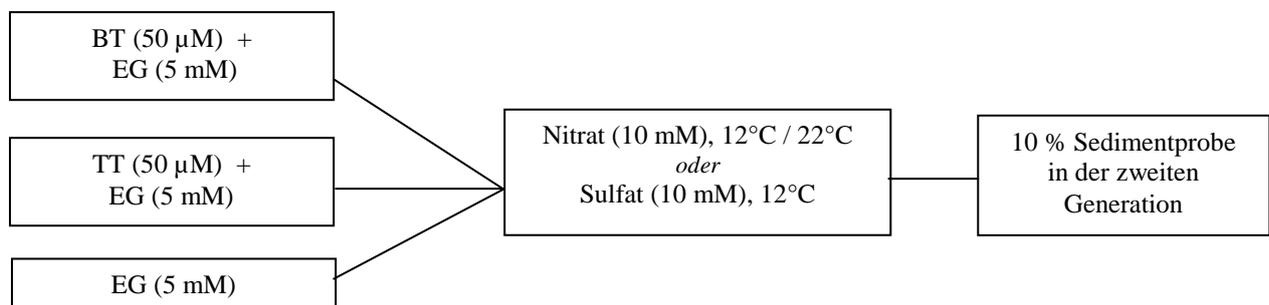


Abbildung 4: Versuchsanordnung zum Einfluss von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den EG-Abbau mit 10 % Sedimentprobe S 1 in der zweiten Generation.

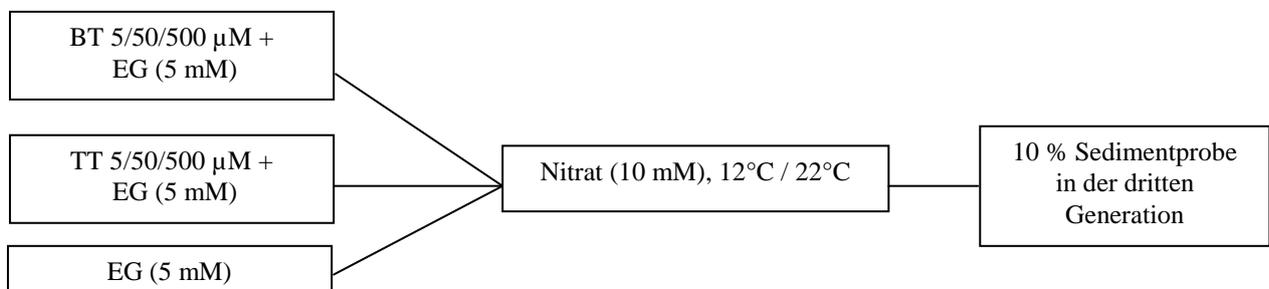


Abbildung 5: Versuchsanordnung zum Einfluss verschiedener Konzentrationen von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den EG-Abbau mit 10 % Sedimentprobe S 1 in der dritten Generation.

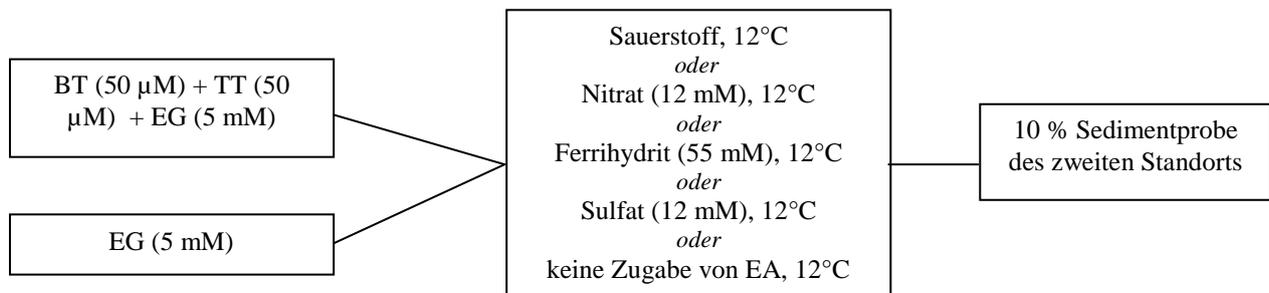


Abbildung 6: Versuchsanordnung zum Einfluss von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den EG-Abbau unter oxischen, nitrat- und eisenreduzierenden Bedingungen mit 10 % Sedimentprobe des zweiten Standorts (S 2).

Sorptionsexperimente

Zur Untersuchung der Sorption von Benzotriazol wurde Sedimentprobe des ersten Standorts (S 1) verwendet (Abbildung 7). In Schüttelexperimenten wurde die Sorption von Benzotriazol an verschiedene umweltrelevante anorganische und organische Modell-Sorbentien systematisch untersucht.

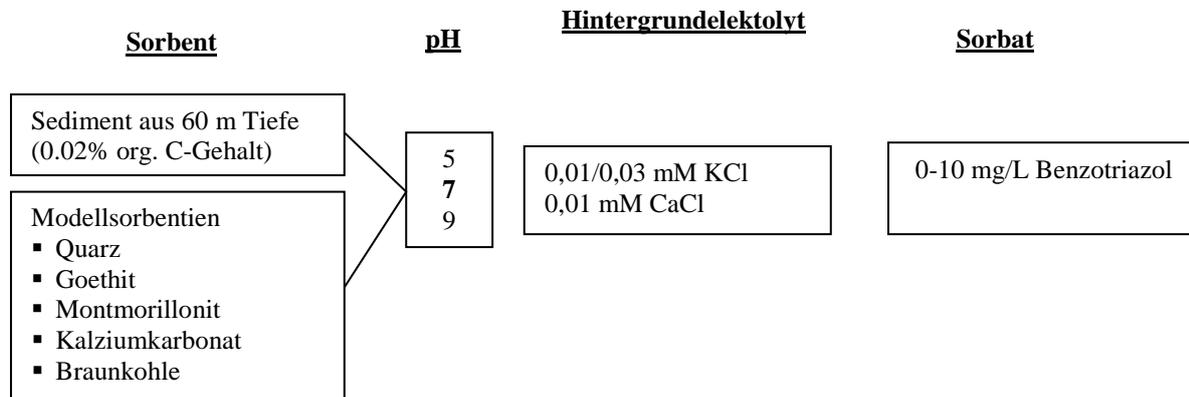


Abbildung 7: Versuchsanordnung zum Sorptionsverhalten von Benzotriazol an Sediment und Modell-Sorbentien unter verschiedenen Bedingungen.

2. Abbaupotential der Additive

2.1 Benzotriazole

Der mikrobielle Abbau von Benzotriazol (BT) und Tolyltriazol (TT) wurde unter fünf verschiedenen Redoxbedingungen untersucht. Die Konzentrationen der Additive in den Mikrokosmen entsprachen den erwarteten Grundwasserkonzentrationen von BT und TT im Falle einer Leckage der Erdwärmesonden.

a) Oxische Bedingungen

Der mikrobielle Abbau von BT und TT in Anwesenheit von Sauerstoff als Elektronenakzeptor wurde mit Inokulum vom Standort 2 (S 2) untersucht. In Abbildungen 7 und 8 sind die Konzentration von BT bzw. TT in drei parallelen Mikrokosmen im Laufe der Zeit dargestellt. Nach einer Abnahme von 11-13 % innerhalb von sechs Tagen Inkubationszeit, blieb die Konzentration von BT bis zum Ende der Inkubationszeit unverändert. Im Zuge der Abnahme von BT wurden chromatographisch drei neue Peaks detektiert, die auf die Bildung von Transformationsprodukten hinweisen aber bislang nicht zugeordnet werden konnten. Im Gegensatz zu BT blieb die Konzentration von TT unverändert. In der sterilen Kontrolle wurde keine Änderung der BT- bzw. TT-Konzentration beobachtet.

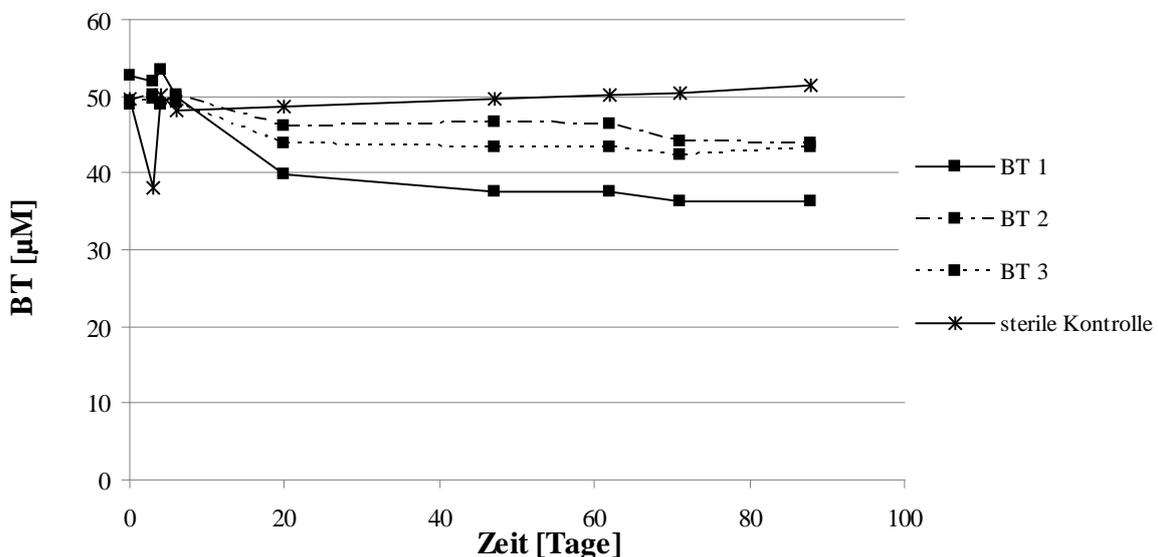


Abbildung 8: Verlauf der Benzotriazol-Konzentration unter oxischen Bedingungen in Mikrokosmen mit Inokulum des zweiten Standorts.

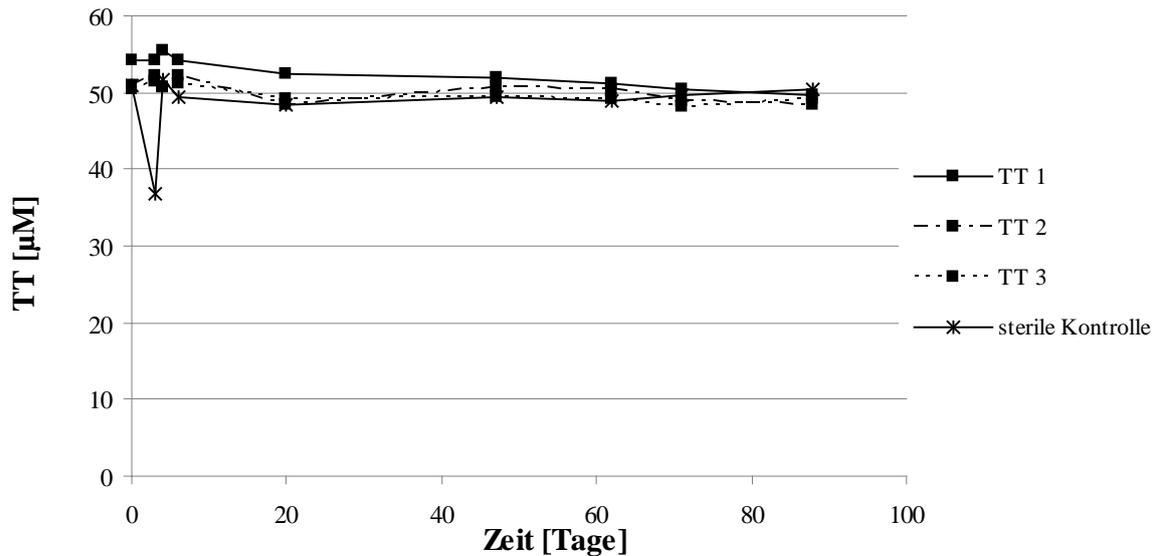


Abbildung 9: Konzentrationsverlauf des Korrosionsinhibitors Tolytriazol unter oxidischen Bedingungen mit Inokulum des zweiten Standorts.

b) Nitratreduktion, Sulfatreduktion und Fermentation

In den experimentellen Ansätzen unter sulfat- und nitratreduzierenden Bedingungen mit Inokulum S 1 wurde über einen Untersuchungszeitraum von mehr als 200 Tagen keine Abnahme der BT- und TT –Konzentrationen beobachtet. Auch die Konzentrationen der zugegebenen Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat blieben unverändert. In Experimenten mit Inokulum S 2 blieb die Konzentration von BT und TT unter analogen Redoxbedingungen und unter fermentativen Bedingungen für mehr als 90 Tage konstant. Abbildungen 9 und 10 zeigen den Verlauf der BT-Konzentrationen in jeweils drei parallelen Experimenten mit Inokulum S 1 bzw. S 2 unter nitratreduzierenden Bedingungen. Die Konzentrationsverläufe sind repräsentativ für alle Inkubationen mit BT und TT unter nitrat- und sulfatreduzierenden sowie gärenden Bedingungen.

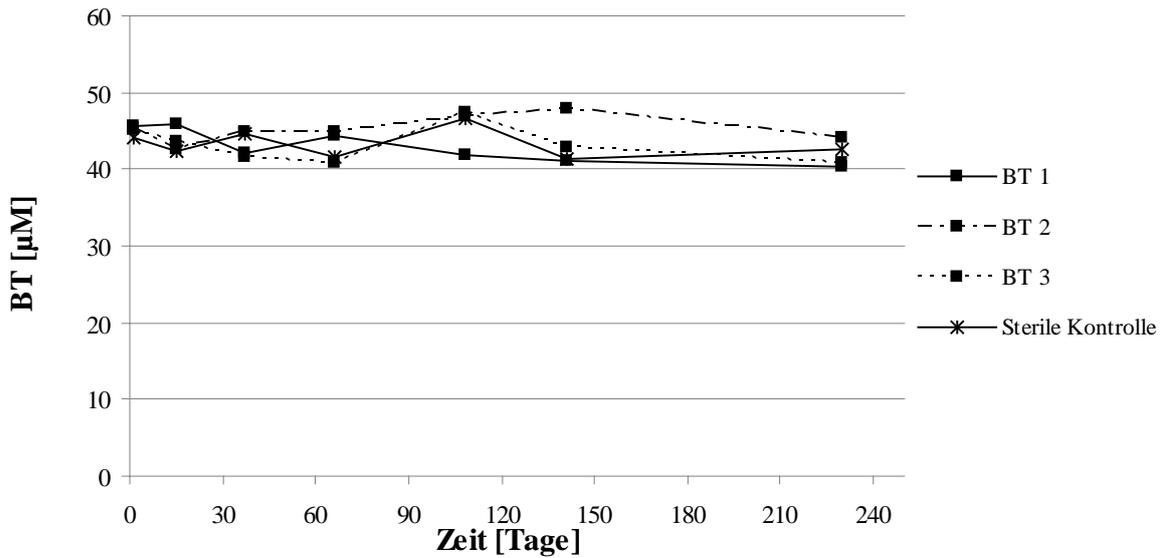


Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des Korrosionsinhibitors Benzotriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen mit Inokulum des ersten Standorts.

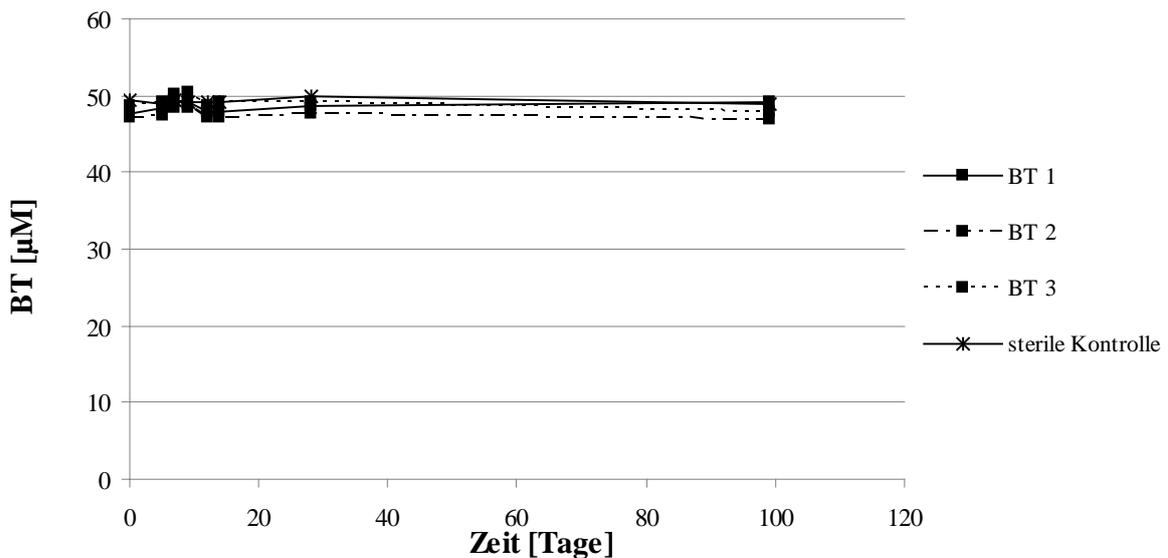


Abbildung 11: Konzentrationsverlauf des Korrosionsinhibitors Benzotriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen mit Inokulum des zweiten Standorts.

c) Eisenreduktion

Unter eisenreduzierenden Bedingungen wurde in Experimenten mit Sediment des ersten Standorts S 1 keine signifikante Abnahme in der BT- und TT-Konzentration beobachtet. Auch Ethylenglykol, welches als Positivkontrolle fungierte, wurde in diesem Fall nicht abgebaut. In Experimenten mit Inokulum des zweiten Standorts S 2 nahm dagegen nach einer Anpassungsphase von zehn Tagen innerhalb weiterer 44 Tage die BT-Konzentration in zwei der Triplikate bis zu 41 % ab (Abbildung 11). Im späteren Verlauf des Experiments blieb die

Konzentration über weitere 60 Tage konstant. Im dritten Replikat setzte der BT-Abbau erst nach 40 Tagen ein, woraufhin eine Abnahme von 36 % innerhalb von 65 Tagen beobachtet wurde. Der TT-Abbau setzte ebenfalls nach 40 Tagen Anpassungsphase ein. Der Verlauf der TT-Konzentration ist den BT-Konzentrationskurven sehr ähnlich wobei im Zuge der Inkubationszeit maximal 25 % TT abgebaut wurde (nicht abgebildet).

Im Zuge des BT- und TT-Abbaus wurde mittels HPLC-Analytik die Bildung eines unbekanntes Peaks mit einer Retentionszeit von 2,97 Minuten beobachtet (nicht abgebildet). Das entsprechende Transformationsprodukt konnte bislang noch nicht identifiziert werden.

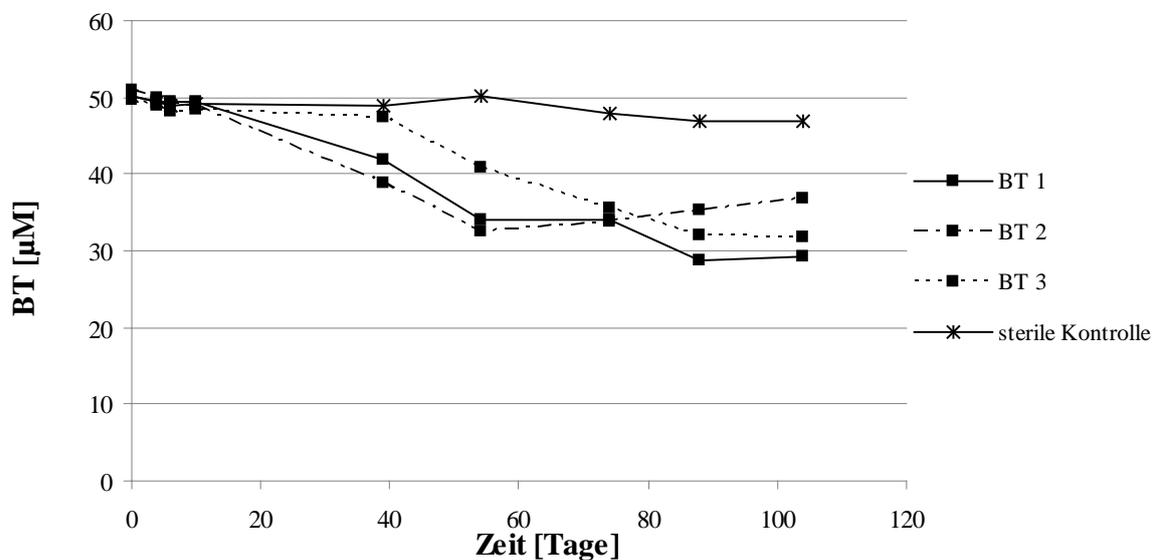


Abbildung 12: Abnahme der BT-Konzentration unter eisenreduzierenden Bedingungen mit Inokulum des zweiten Standorts.

2.2 2-Ethylhexanoat

Der mikrobielle Abbau von 2-Ethylhexanoat (2-EtH) wurde unter nitrat-, sulfat- und eisenreduzierenden Bedingungen und ausschließlich mit Sediment des ersten Standorts S 1 als Inokulum untersucht. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Abbaubersuche mit 2-EtH unter allen untersuchten Redoxbedingungen zusammengefasst.

a) Sulfatreduktion

Unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurde innerhalb von 40 Tagen Inkubationszeit eine komplette Abnahme von 2-EtH beobachtet, wobei keine eindeutige Abnahme der Sulfatkonzentration beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung dafür ist in der Stöchiometrie der Reaktion begründet. Im Zuge einer vollständigen Mineralisierung von 2-EtH würden 0,28

mM an Sulfat zu HS^- reduziert. Das entspricht weniger als 3 % der Anfangskonzentration an Sulfat (Abbildung 3) und liegt im Bereich der Messungengenauigkeit der Ionenchromatographie.

b) Nitratreduktion

In den Mikrokosmen, die Nitrat als Elektronenakzeptor enthielten, wurde der Korrosionsinhibitor 2-EtH innerhalb von 65 Tagen vollständig transformiert. Eine eindeutige Abnahme der Konzentration von Nitrat wurde auch in diesem Fall nicht beobachtet. Für die vollständige Oxidation von 2-EtH wären ebenfalls weniger als 3 % (0,22 mM) der Anfangskonzentration von Nitrat benötigt worden (Abbildung 3).

c) Eisenreduktion

In Gegenwart von Ferrihydrit als Elektronenakzeptor wurde über einen Inkubationszeitraum von 140 Tagen analog zur sterilen Kontrolle keine Abnahme in der Konzentration des Korrosionsinhibitors 2-EtH beobachtet. Daraus folgt, dass 2-EtH unter eisenreduzierenden Bedingungen mit S 1 als Inokulum nicht mikrobiell abbaubar war.

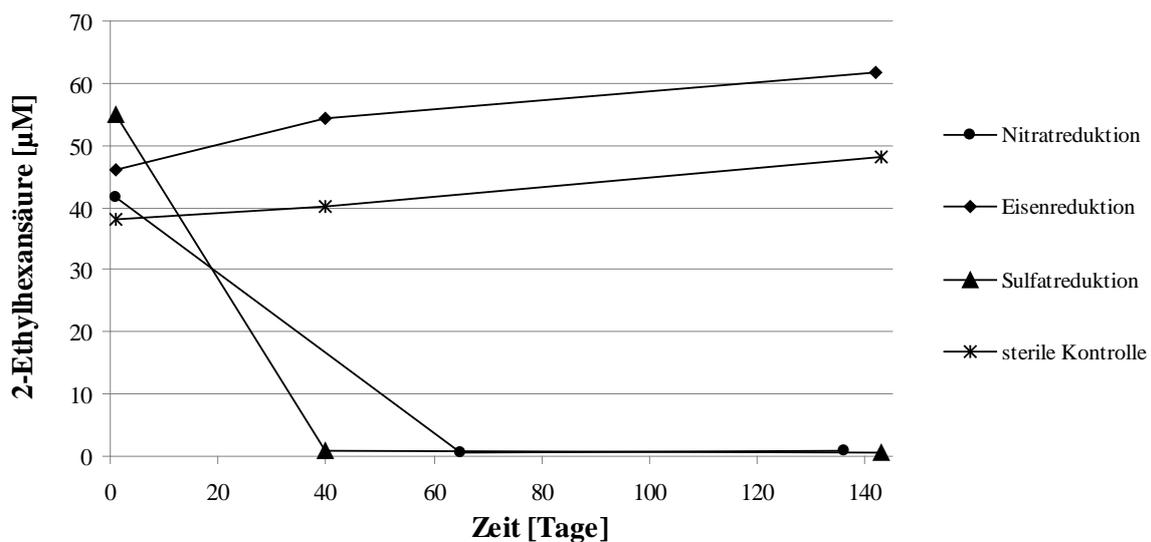


Abbildung 13: 2-Ethylhexanoat-Konzentrationen in anaeroben Inkubationen mit Sediment des ersten Standorts unter verschiedenen Redoxbedingungen. Dargestellt sind Mittelwerte aus drei parallelen Experimenten. Die sterile Kontrolle enthielt Nitrat als potenziellen Elektronenakzeptor.

3. Einfluss von Benzotriazol und Tolyltriazol auf den mikrobiellen Abbau von Ethylenglykol unter verschiedenen Redoxbedingungen

Der Einfluss der Korrosionsinhibitoren Benzotriazol (BT) und Tolyltriazol (TT) auf den mikrobiellen Abbau von Ethylenglykol (EG) wurde unter oxidischen, gärenden, nitrat-, sulfat-, und eisenreduzierenden Bedingungen untersucht. Darüber hinaus wurde unter nitratreduzierenden Bedingungen der Einfluss verschiedener Konzentrationen von BT- und TT auf dem EG-Abbau eingehender untersucht. Zu diesem Zweck wurden Abbauprodukte mit EG in An- und Abwesenheit der Benzotriazole durchgeführt. Der ausgewählte Konzentrationsbereich der Benzotriazole entspricht den Verhältnissen, wie sie in Grundwasserleitern im Falle einer Leckage von Erdwärmesonden erwartet werden.

3.1 Oxische Bedingungen

Der EG-Abbau wurde unter oxidischen Bedingungen mit Inokulum des zweiten Standorts (S 2) untersucht. Wie in Abbildung 13 dargestellt, wurde EG sowohl in Ab-, als auch in Anwesenheit von Benzotriazolen innerhalb einer Inkubationszeit von 20 Tagen abgebaut. Dabei betragen die maximalen Abbauraten 0,2 - 0,7 bzw. 0,5 - 0,6 mM EG/Tag in Ab- bzw. Anwesenheit von Benzotriazolen. Mit Ausnahme eines der Replikate, verlief die Konzentrationsabnahme von EG in allen Mikrokosmen ohne Benzotriazole ähnlich. Dabei bildete sich ein bislang unidentifiziertes Zwischenprodukt des EG-Abbaus, das wieder komplett verschwand.

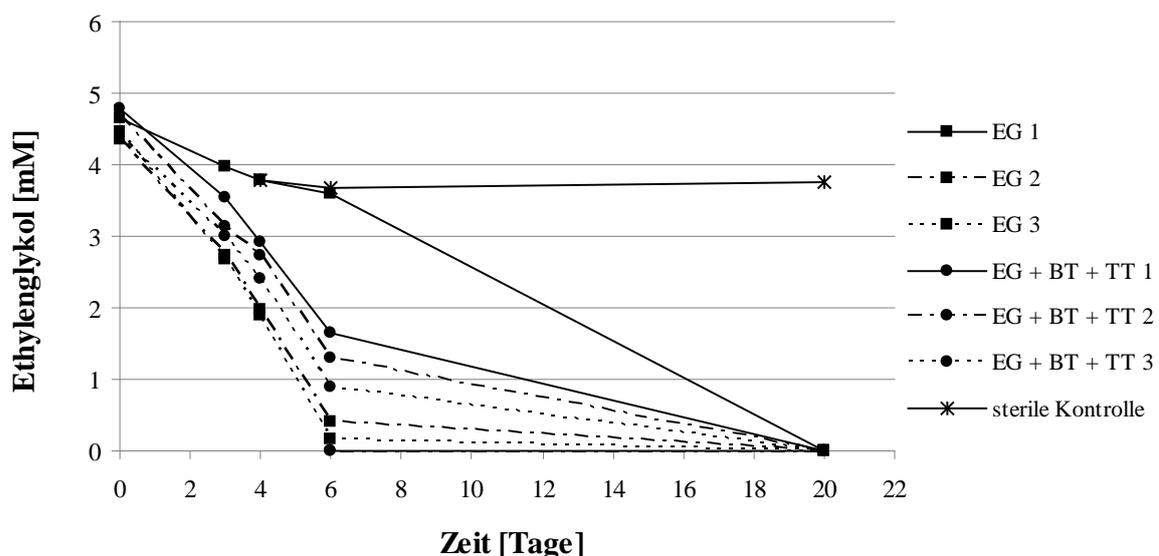


Abbildung 14: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Abwesenheit sowie in Anwesenheit von je 50 μ M Benzotriazol und Tolyltriazol unter oxidischen Bedingungen.

3.2 Nitratreduktion

Der Einfluss von BT oder TT auf den Abbau von EG wurde unter nitratreduzierenden Bedingungen untersucht. Die Inkubationen enthielten 10 % Sedimentinokulum des ersten Standorts (S 1) aus vorhergehenden Abbauxperimenten mit EG und Nitrat. Wie in Abbildung 14 dargestellt, wurde nach einer zweitägigen Anpassungsphase EG in Abwesenheit der Korrosionsinhibitoren innerhalb von sechs Tagen abgebaut. Dieser Prozess war stöchiometrisch gekoppelt an Nitratreduktion. Im Zuge der vollständigen Mineralisierung von 1 mM EG zu Kohlenstoffdioxid wurden 1,6 mM Nitrat zu Di-Stickstoff reduziert. Die Abbaurate lag bei 0,6 mM EG/Tag (Mittelwert aus zwei parallelen Experimenten). In Anwesenheit von BT setzte der Abbau von EG erst acht Tage nach Beginn der Inkubation dann aber mit einer vergleichbaren durchschnittlichen Rate von 0,5 mM EG/Tag ein. Eine verlängerte Anpassungsphase (vier Tage) wurde in nur einem der Mikrokosmen mit Tolyltriazol beobachtet. Jedoch war in Anwesenheit von TT die maximale Abbaurate in beiden Parallelen mit 0,4 mM/Tag etwas langsamer als in Abwesenheit der Korrosionsinhibitoren.

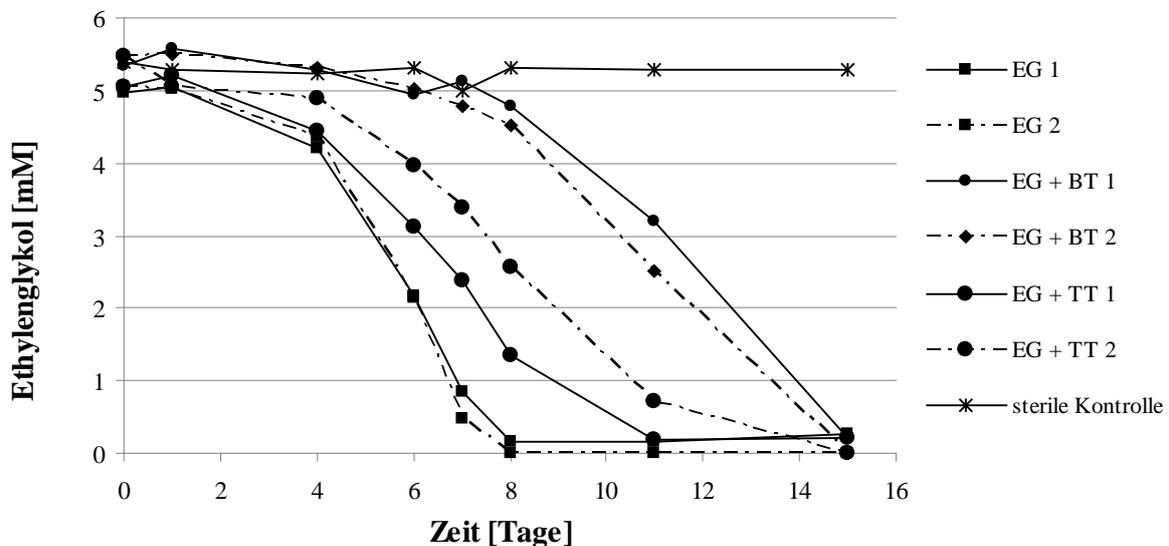


Abbildung 15: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Ab- und Anwesenheit von je 50 μM Benzotriazol oder Tolyltriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen bei 12°C mit Sedimentinokulum (Standort 1) in zweiter Generation.

Darüber hinaus wurde unter nitratreduzierenden Bedingungen die Wirkungsbeziehung zwischen drei verschiedenen Konzentrationen an BT oder TT bei 12°C untersucht. Parallel dazu wurden bei 22°C weitere Ansätze mit und ohne BT inkubiert. Für dieses Experiment wurden Mikrokosmen angesetzt, die 10 % Sedimentsuspension aus den vorangehenden Hemmexperimenten enthielten.

Abbildung 15 zeigt die Konzentrationsänderung von EG in Ab- und Anwesenheit von 5, 50 und 500 μM BT bei 12°C. Die Konzentration des Frostschutzmittels EG verringerte sich bis zu 68 bzw. 85 % in Mikrokosmen mit und ohne BT. Die Abbaurate von EG war in allen Experimenten dieser Generation niedriger und lag bei durchschnittlich 0,2 mM/Tag. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Hemmexperimenten unter nitratreduzierenden Bedingungen, wurde unabhängig von der zugesetzten BT Konzentration kein Einfluss auf die Anpassungsphase des EG-Abbaus beobachtet. In Anwesenheit von 5 und 500 μM TT (Abbildung 16) erfolgte ein vollständiger Abbau von EG in jeweils einem von zwei parallelen Experimenten. Dabei betragen die Abbauraten 0,6 und 0,3 mM EG/Tag in Anwesenheit der niedrigsten und höchsten TT-Konzentrationen. In allen anderen Mikrokosmen, die Benzotriazole enthielten, wurden ähnlich wie in den Experimenten ohne Korrosionsinhibitoren ein EG-Abbau von 30-60 % mit einer mittleren Rate von 0,1 mM/Tag ermittelt.

Bei Raumtemperatur wurde EG in allen Mikrokosmen komplett abgebaut (Abbildung 17). Der EG-Abbau verlief in Anwesenheit der höchsten Konzentration von BT (500 μM) signifikant langsamer (0,7 mM EG/Tag) verglichen mit allen anderen Mikrokosmen (1,2 mM/Tag).

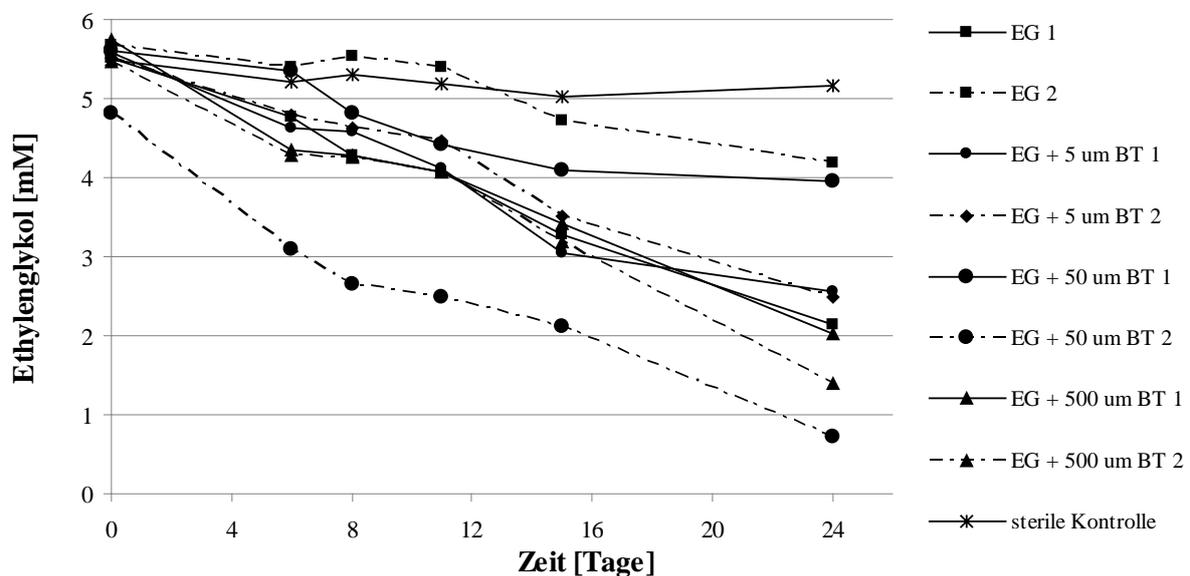


Abbildung 16: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Ab- und Anwesenheit von 5, 50 und 500 μM Benzotriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen bei 12°C mit Sedimentinokulum (Standort 1) in dritter Generation.

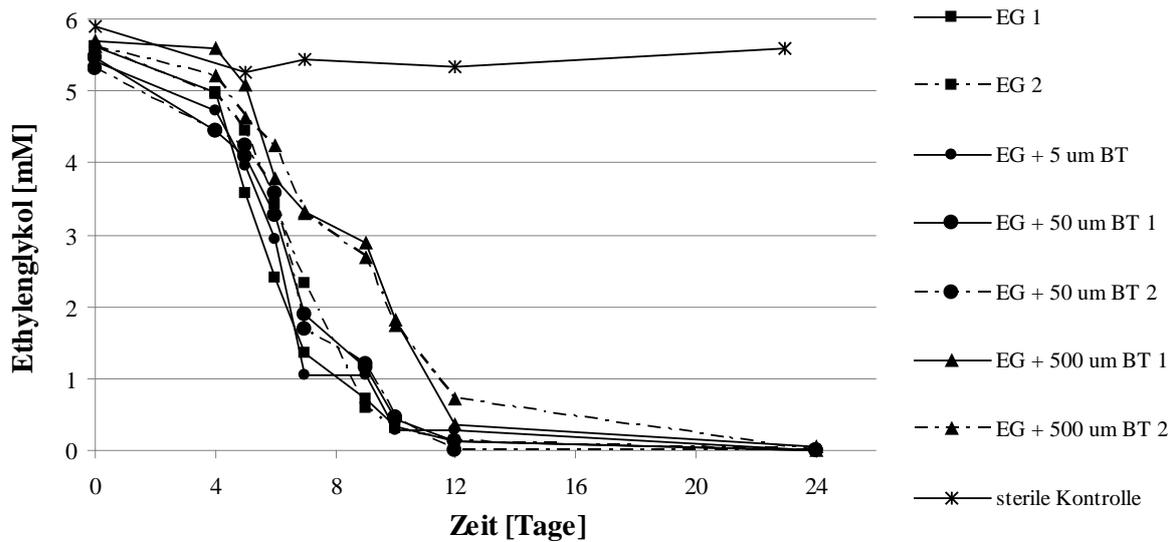


Abbildung 17: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Ab- und Anwesenheit von 5, 50 und 500 μM Benzotriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen bei Raumtemperatur mit Sedimentinokulum (Standort 1) in dritter Generation.

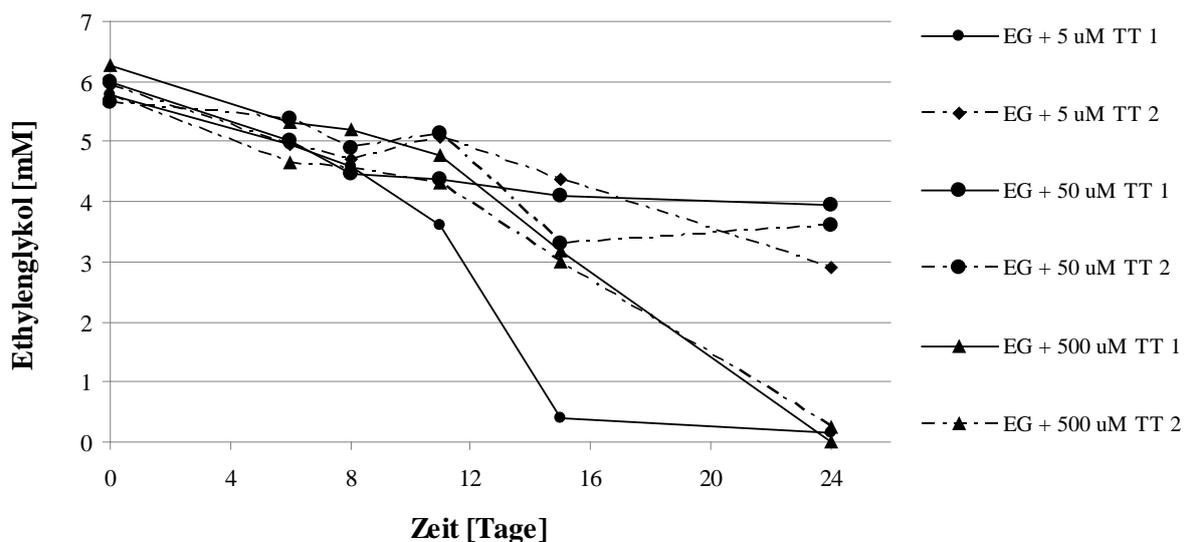


Abbildung 18: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Anwesenheit von 5, 50 und 500 μM Tolyltriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen bei 12°C mit Sedimentinokulum (Standort 1) in dritter Generation.

Weiterhin wurde bei 12°C mit Inokulum S 2 der Einfluss der beiden Korrosionsinhibitoren auf den EG-Abbau untersucht. In allen Mikrokosmen wurde EG, wie in Abbildung 18 dargestellt, nach sechstägiger Anpassungsphase innerhalb von 3 bis 5 Tagen Inkubationszeit vollständig umgesetzt. Dabei wurden für den Abbau von 1 mM Substrat 1,8 mM Nitrat (Mittelwert aus allen sechs Inkubationen) als Elektronenakzeptor verwertet. Im Zuge der Denitrifikation bildete sich Nitrit, das aus Mangel an Elektronendonator nur teilweise weiter zu N_2 reduziert werden konnte (nicht abgebildet). Die maximalen Abbauraten von EG erreichten

Werte von 0,7 - 1,3 und 1 mM (Mittelwert aus drei Parallelen) in Ab- bzw. Anwesenheit der beiden Korrosionsinhibitoren.

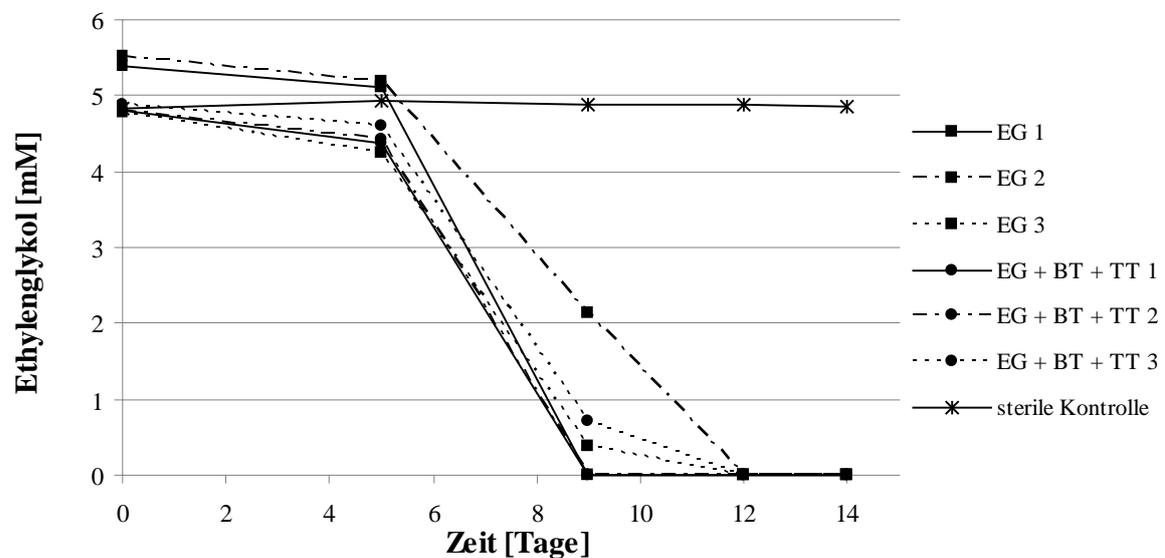


Abbildung 19: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Anwesenheit von je 50 μM Benzotriazol und Tolyltriazol unter nitratreduzierenden Bedingungen bei 12°C mit Inokulum des zweiten Standorts.

3.3 Eisenreduzierende Bedingungen

Eine komplette Abnahme der Konzentration von EG wurde in Ab- sowie Anwesenheit von Benzotriazolen über einen Zeitraum von 40 Tagen beobachtet (Abbildungen 19 und 20). Der Abbau von EG war in allen diesen Mikrokosmen nur teilweise an Eisenreduktion gekoppelt. Im Zuge des EG-Abbaus entstand Acetat (Ac) als Zwischenprodukt, das im weiteren Verlauf der Inkubation bis zu 96 % und 82 % in Ab- bzw. Anwesenheit beider Benzotriazole abgebaut wurde. Der Ac-Abbau erfolgte stöchiometrisch gekoppelt an die Eisenreduktion, pro 1 mM Ac wurde durchschnittlich 8,2 mM Fe (II)-gebildet. Die mittlere Abbaurate von EG in Ab- und Anwesenheit von BT und TT lag bei 0,1 mM/Tag. In den Ansätzen mit BT und TT war die Abnahme von Ac verlangsamt (0,05 mM EG/Tag).

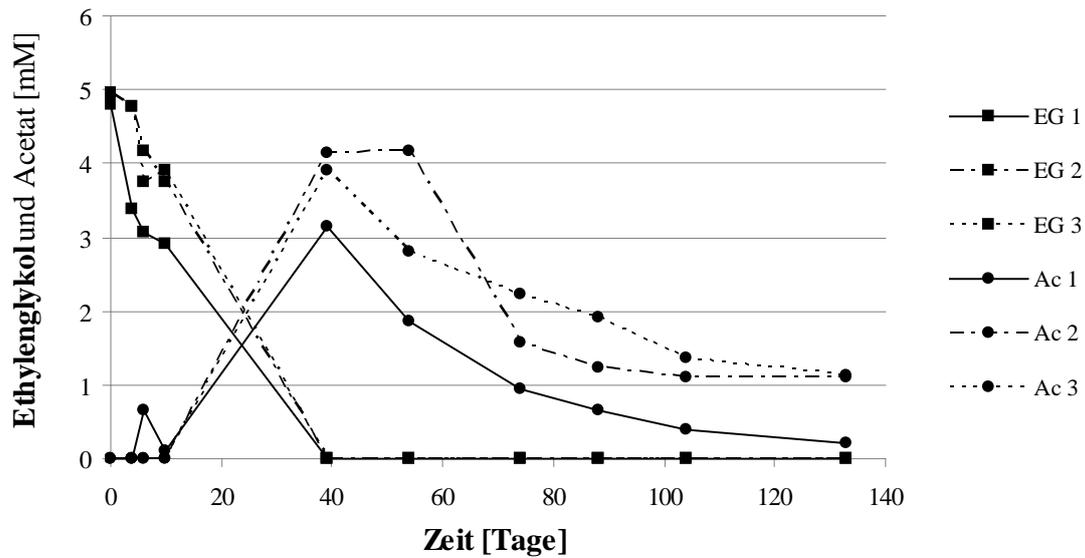


Abbildung 20: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Abwesenheit der Benzotriazole und Bildung von Acetat als Zwischenprodukt unter eisenreduzierenden Bedingungen.

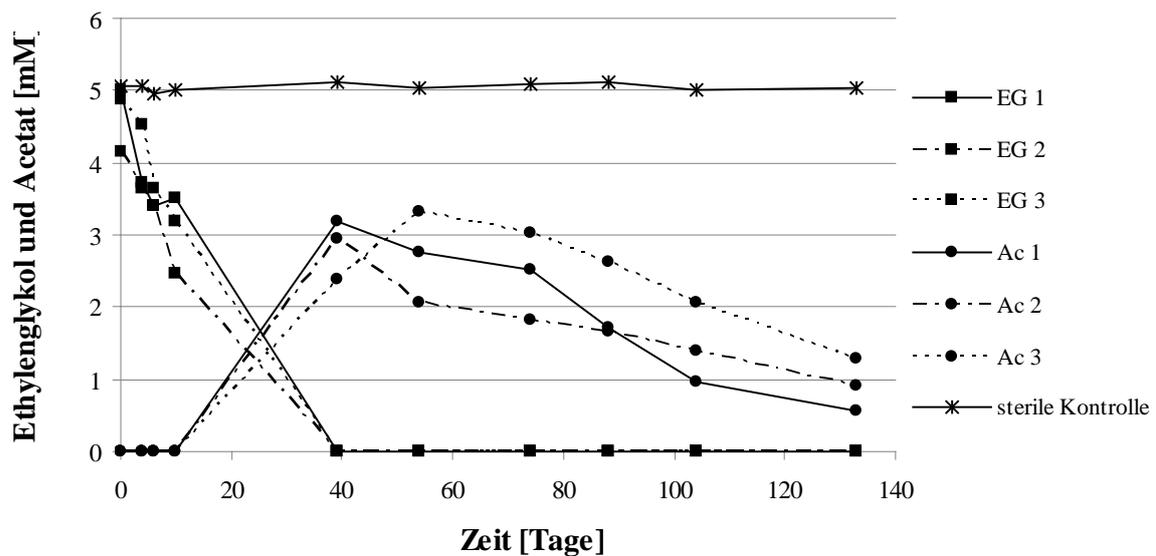


Abbildung 21: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Anwesenheit von je 50 µM Benzotriazol und Tolyltriazol und Bildung von Acetat als Zwischenprodukt unter eisenreduzierenden Bedingungen.

3.4 Sulfatreduktion

Unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurden bei 12°C und Raumtemperatur (22°C) Experimente zum Einfluss von je 50 µM BT oder TT auf den EG-Abbau durchgeführt. Als Inokulum wurde 10% Sedimentsuspension S 1 aus vorhergehenden Mikrokosmen mit EG verwendet. Die Ergebnisse der 12°C-Inkubation zeigten, dass in Abwesenheit der Benzotriazole bis zu 76 % des eingesetzten Ethylenglykols innerhalb von 138 Tagen Inkubationszeit abgebaut werden konnte (Abbildung 21). Im Zuge der Oxidation von 1 mM EG wurden 1,1 mM Sulfat (Mittelwert aus drei Parallelen) reduziert. Die maximalen

Abbauraten von EG lagen zwischen 0,04 und 0,06 mM/Tag. In Anwesenheit von BT und in zwei der drei Parallelen mit TT wurde dagegen nur 20 bis 40 % Abnahme von EG beobachtet (Abbildung 23). Allerdings erfolgte in einem der Ansätze mit TT der Abbau von 76 % des zugesetzten Ethylenglykols stöchiometrisch an die Sulfatreduktion gekoppelt. Wie in Abbildung 22 dargestellt konnte EG in allen Mikrokosmen der 22°C-Inkubationstemperatur sowohl in An- als auch in Abwesenheit von BT oder TT zu 90 bis 100 % abgebaut werden. Die maximale Abbauraten von EG lag bei 0,07 mM/Tag (Mittelwert aus drei Parallelen) in Abwesenheit der Benzotriazole und bei 0,03 - 0,08 mM/Tag in Gegenwart von BT oder TT abgebaut.

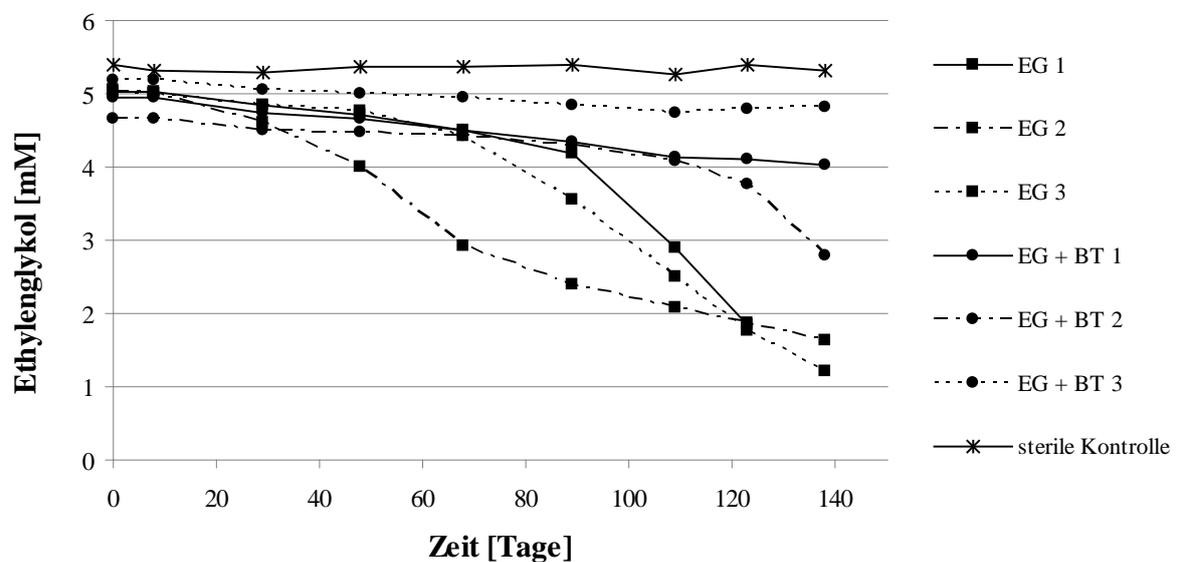


Abbildung 22: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in An- und Abwesenheit von 50 μ M Benzotriazol unter sulfatreduzierenden Bedingungen bei 12°C mit Sedimentinokulum (Standort 1) in zweiter Generation.

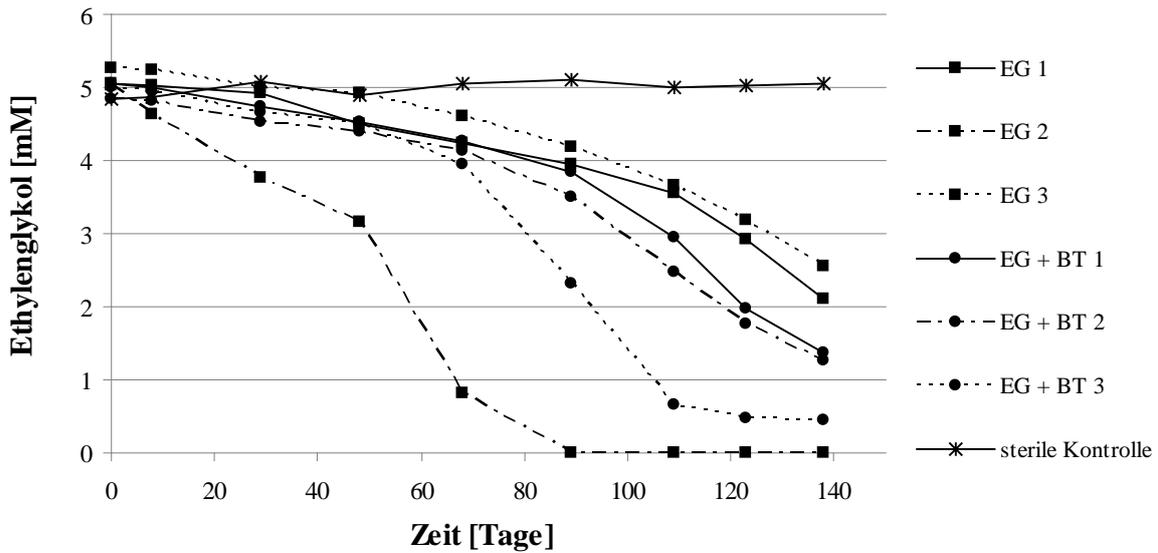


Abbildung 23: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in An- und Abwesenheit von 50 μM Benzotriazol unter sulfatreduzierenden Bedingungen bei Raumtemperatur mit Sedimentinokulum (Standort 1) in zweiter Generation.

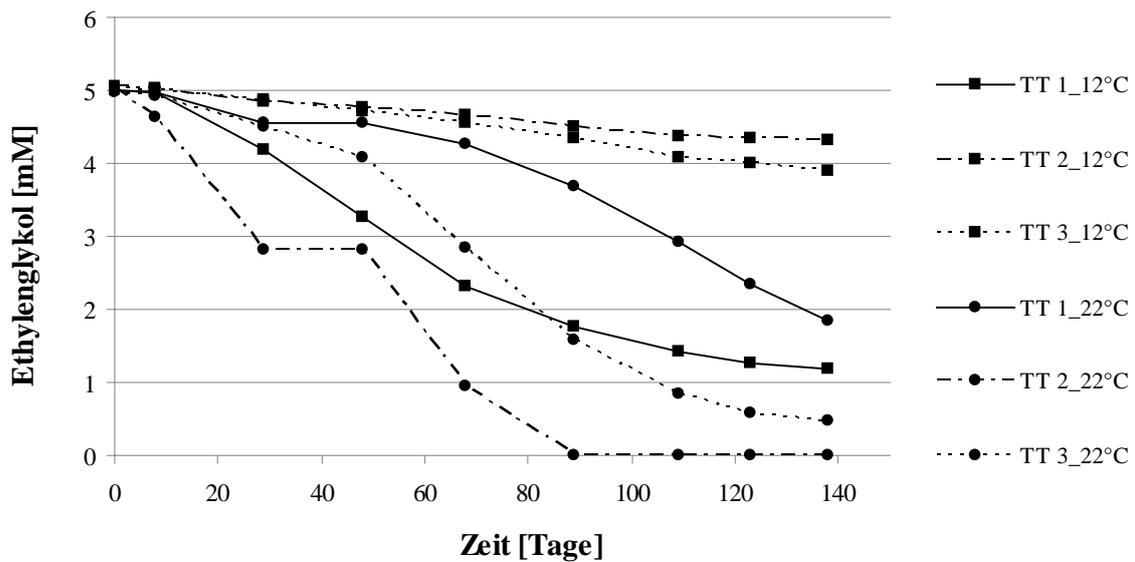


Abbildung 24: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in An- und Abwesenheit von 50 μM Tolyltriazol unter sulfatreduzierenden Bedingungen bei 12°C sowie bei Raumtemperatur mit Sedimentinokulum (Standort 1) in zweiter Generation.

Zudem wurde der Einfluss von BT und TT auf den EG-Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen mit Inokulum S 2 bei einer Inkubationstemperatur von 12°C untersucht. Dabei wurde EG innerhalb einer Inkubationszeit von 40 bis 60 Tagen in Ab- und in Anwesenheit beider Korrosionsinhibitoren abgebaut (Abbildung 24 und 25). Eine eindeutige Abnahme der Sulfatkonzentration wurde in nur einem Mikrokosmos beobachtet (Reduktion von 2,8 mM Sulfat). Ac entstand in zwei von drei Mikrokosmen als einziges Endprodukt. Die Elektronenwiederfindung lag bei 80 - 100 % für die Oxidation von EG zu Ac mit Sulfat als

Elektronenakzeptor. Im dritten Mikrokosmos wurde eine weniger starke Abnahme der Sulfatkonzentration beobachtet, welche 37 % der Reduktionsäquivalente der Oxidation von EG zu Ac entsprachen. Als Zwischenprodukt wurde in einem Teil der Replikate Ethanol (EtOH) detektiert.

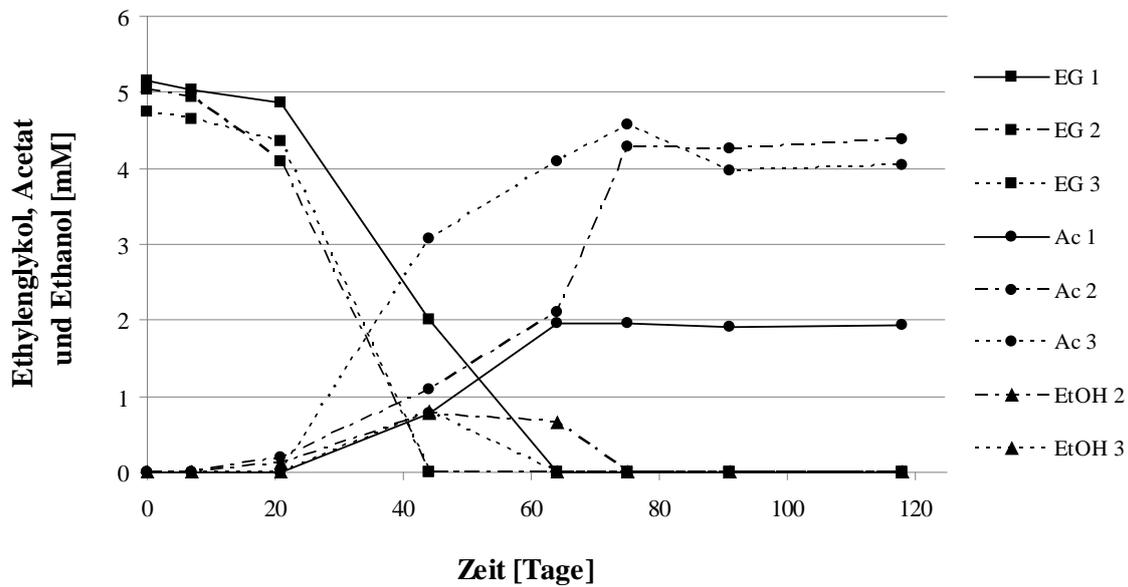


Abbildung 25: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Abwesenheit der Benzotriazole unter sulfatreduzierenden Bedingungen mit Sediment des zweiten Standorts als Inokulum sowie Bildung von Acetat und Ethanol im Zuge des Abbaus. In Inkubation 1 wurde zu keinem Zeitpunkt Ethanol detektiert.

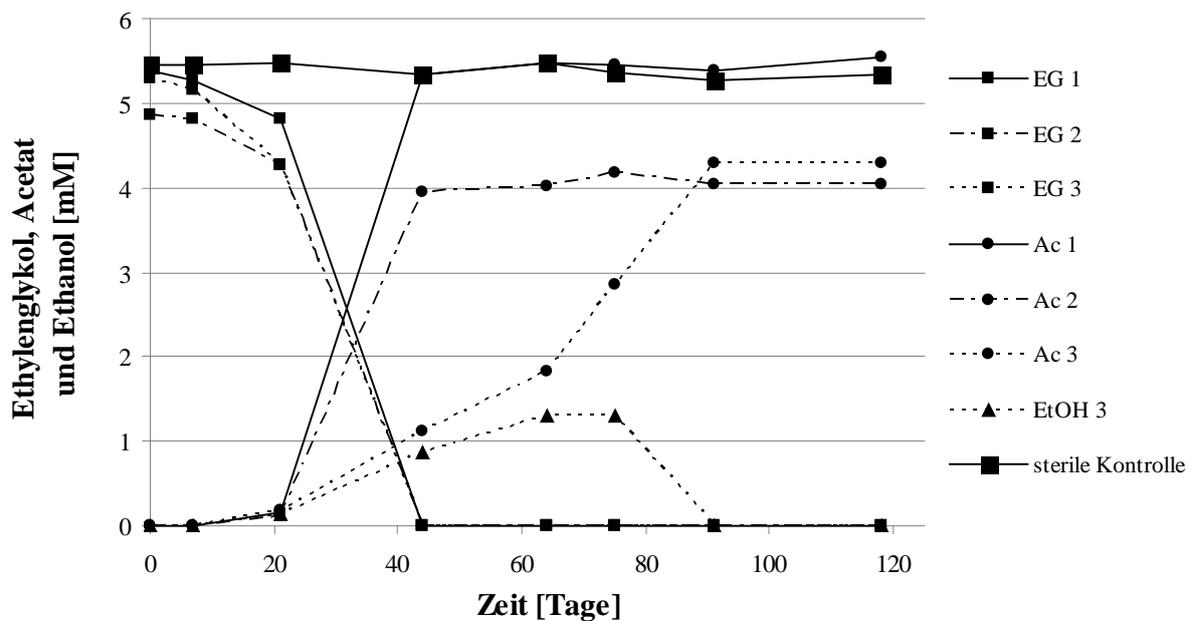


Abbildung 26: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Anwesenheit von je 50 μM Benzotriazol und Tolytriazol unter sulfatreduzierenden Bedingungen mit Sediment des zweiten Standorts als Inokulum sowie die Bildung von Acetat im Zuge des Abbaus. In einem von drei Parallelen (Mikrokosmos 3) entstand intermediär Ethanol.

3.5 Gärende Bedingungen

Der Einfluss der Benzotriazole auf das Umweltverhalten von BT wurde ebenfalls unter gärenden Bedingungen, d.h. in Abwesenheit von Sauerstoff und ohne Zugabe alternativer Elektronenakzeptoren untersucht. In den Abbildungen 26 und 27 ist der mikrobielle Abbau von EG in Ab- bzw. Anwesenheit der Benzotriazole jeweils in drei parallelen Mikrokosmen (1, 2 und 3) dargestellt. Innerhalb einer Inkubationszeit von 48 Tagen konnte das Frostschutzmittel in den Mikrokosmen ohne Zugabe von Korrosionsinhibitoren sowie in einem der Mikrokosmen mit BT und TT komplett abgebaut werden. Im Zuge des Abbaus von EG entstand Ac als oxidiertes Endprodukt der Gärung. In den ersten Tagen der Inkubation wurde EtOH als Zwischenprodukt des EG-Abbaus in geringen Konzentrationen nachgewiesen (nicht abgebildet). Im weiteren Verlauf des Experiments nahm die Konzentration an EtOH wieder ab. Die maximalen Abbauraten betragen zwischen 0,2 und 0,4 mM EG/Tag. In zwei der Ansätze mit BT und TT setzte der EG-Abbau erst 20 Tage nach dem Beginn der Inkubation ein. Danach wurden 80 - 96 % des Ethylenglykols innerhalb von 118 Tagen abgebaut. Im Zuge des EG-Abbaus wurde Acetaldehyd (AcAld) gebildet, Ac wurde nur in geringen Konzentrationen detektiert. Die maximale Abbaurate von EG in Anwesenheit von Benzotriazolen in allen drei Replikaten betrug 0,1 mM/Tag und war damit signifikant niedriger als in Abwesenheit der Korrosionsinhibitoren.

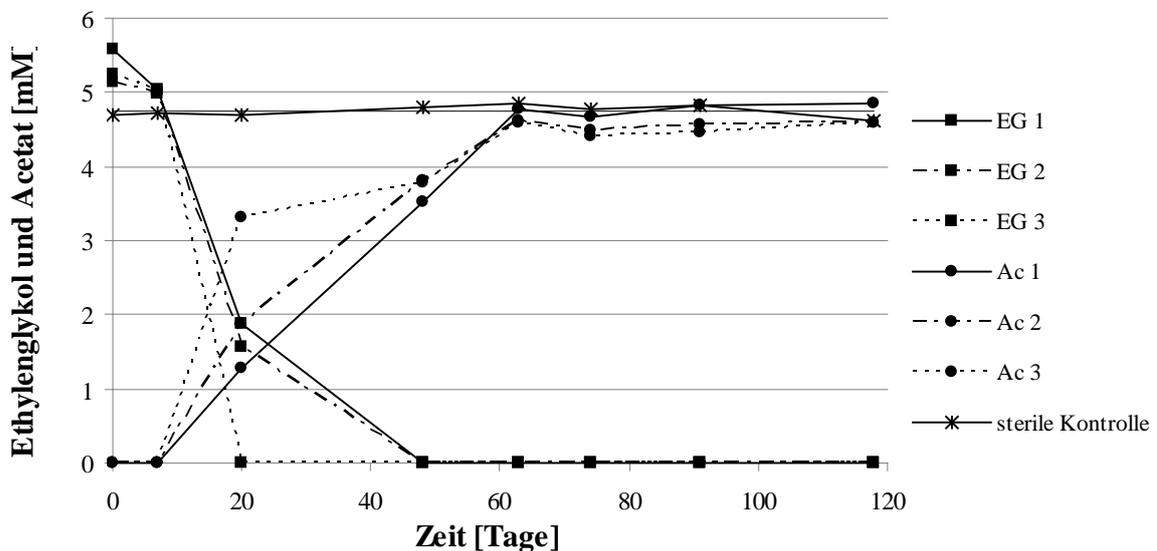


Abbildung 27: Abnahme der Ethylenglykol-Konzentration unter gärenden Bedingungen in Abwesenheit von Benzotriazolen sowie Bildung von Acetat im Zuge des mikrobiellen Abbaus von Ethylenglykol.

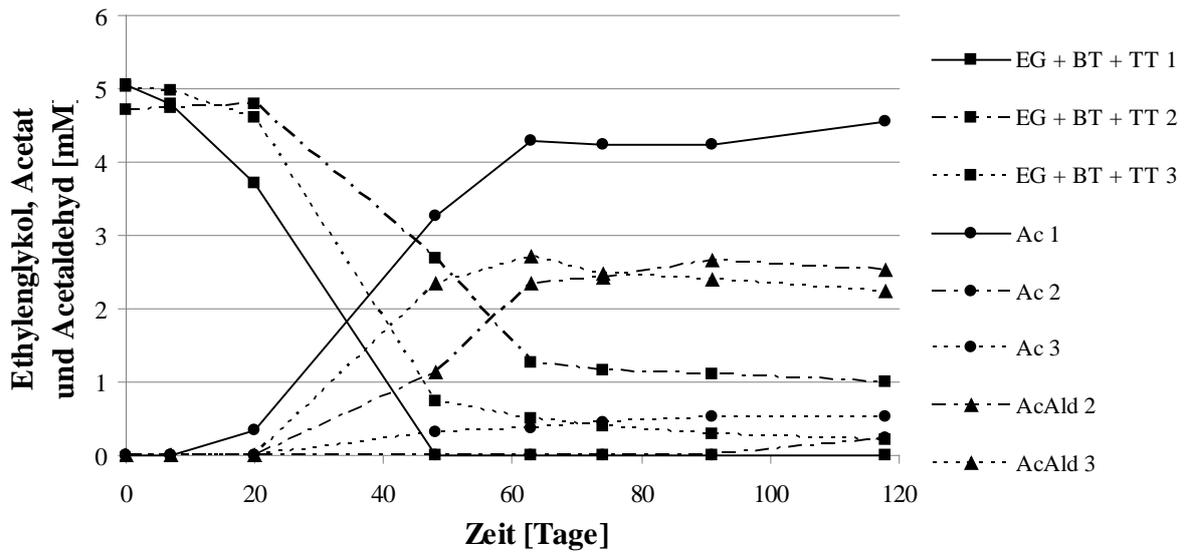


Abbildung 28: Mikrobieller Abbau von Ethylenglykol in Anwesenheit von je 50 μM Benzotriazol und Tolyltriazol unter gärenden Bedingungen sowie Bildung von Acetat und Acetaldehyd. In Mikrokosmos 1 konnte zu keiner Zeit Acetaldehyd detektiert werden.

4. Sorptionsverhalten von Benzotriazol an Sediment

4.1 Sorption an Sediment

Allgemein zeigte sich nur eine geringe Sorption an das untersuchte Aquifersediment (Abbildung 7). Beim umweltrelevanten neutralen pH-Wert ergab sich mit CaCl_2 als Hintergrundelektrolyt ein Sorptionskoeffizient von 0,4 L/kg für Benzotriazol. In saurem Milieu (pH 5) war eine drei- bis viermal stärkere Sorption zu beobachten. Unter alkalischen Bedingungen (pH 9) war im Gegensatz dazu die Sorption von Benzotriazol sehr gering. Mit KCl als Hintergrundelektrolyt ergab sich eine ebenfalls sehr geringe Sorption mit derselben pH-Abhängigkeit.

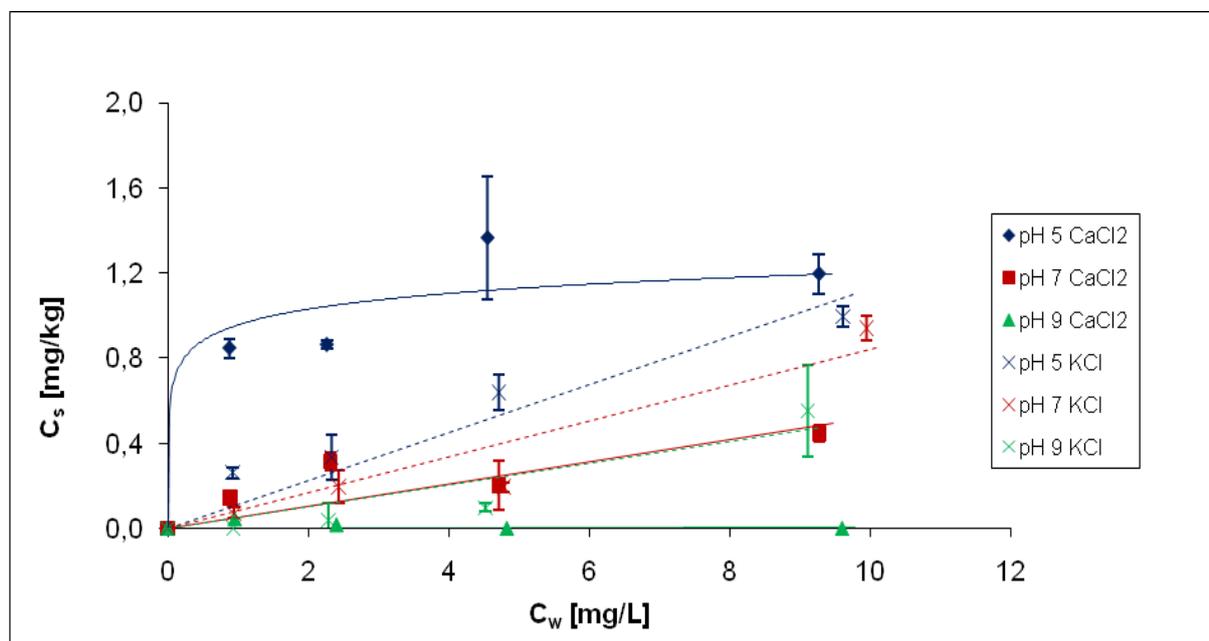


Abbildung 29: Sorption von Benzotriazol an Sediment aus 60 m Tiefe mit 0,01M CaCl_2 und 0,03M KCl als Hintergrundelektrolyte bei pH 5, 7 und 9. Dargestellt sind Mittelwerte aus drei parallelen Experimenten. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichungen.

4.2 Sorption an Modellsorbentien

Die Sorptionsisothermen für Benzotriazol an die Modellsorbentien (Quarz, Goethit, Montmorillonit, Kalziumkarbonat, Braunkohle) zeigten weitgehend lineare Verläufe. Am stärksten sorbierte Benzotriazol an Braunkohle, wobei in saurem Milieu der Verteilungskoeffizient mit $K_d = 22$ L/kg am höchsten und in alkalischem Milieu mit $K_d = 16$ L/kg am niedrigsten war. An anorganische Sorbentien war die Sorption des Benzotriazols durchwegs sehr gering. Die einzige Ausnahme stellt Montmorillonit dar, wo bei pH 5 und KCl-Konzentrationen von 10 und 30 μM Verteilungskoeffizienten von $K_d = 5$ L/kg und $K_d = 9$ L/kg ermittelt wurden.

5. Zusammenfassende Diskussion der experimentellen Untersuchungen

Die für die Untersuchung ausgewählten Konzentrationen der Additive lagen bei 1/500 bis 1/1000- der Durchschnittskonzentration (Median) je Substanz in den Wärmeträgerflüssigkeiten (WTF) (Tabelle 1). Das Experimentdesign basierte auf der Annahme, dass im Falle einer Leckage die WTF über längere Zeiträume kontinuierlich in den Aquifer gelangt und die Substanzen einer hohen Verdünnung unterliegen. Der Verdünnungsfaktor ist von den Austrittsraten abhängig, die aufgrund des hohen Umgebungsdrucks der Erdwärmesonden in der gesättigten Zone als gering zu schätzen ist. In der Praxis wurde z.B. ein Schadensfall dokumentiert (Energie Schweiz, Schlussbericht, 2006), bei dem ein relativ geringer Austritt von 7 ml/Stunde. dokumentiert wurde. Insgesamt traten innerhalb von 20 Tagen 10 L WTF aus.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse von den Abbau- und Hemmexperimenten zusammengefasst dargestellt. Die Inkubationsexperimente mit Sedimentproben aus 60-70 m Tiefe von zwei verschiedenen Standorten, haben verdeutlicht, dass die Korrosionsinhibitoren Benzo- (BT) und Tolyltriazol (TT) unter den untersuchten Redoxbedingungen sehr persistent sind. Außerdem zeigte Benzotriazol nur eine sehr geringe Sorptionstendenz an das untersuchte Sediment des ersten Standorts (S 1). Auch in Experimenten mit den anderen Modell-Sorbentien sorbierte diese Substanz meist sehr gering. Aufgrund ihrer Persistenz und hohen Mobilität im Grundwasserleiter ist nach einem Austritt der Wärmeträgerflüssigkeit im Falle einer Leckage einer Erdwärmesonde eine geringe Retardation und eine weitverbreitete langandauernde Kontamination des Grundwassers mit diesen Substanzen zu erwarten. Im Gegensatz dazu konnte 2-Ethylhexanoat (2-EtH) in den eingesetzten Konzentrationen unter sulfat- und nitratreduzierenden Bedingungen innerhalb von 40 bis 65 Tagen umgesetzt werden. Somit stellt diese Substanz unter den untersuchten Bedingungen keine potentielle Gefahr für die Grundwasserqualität dar. In eisenreichen Sedimenten und in Abwesenheit von Sulfat oder Nitrat kann eine Beeinträchtigung des Grundwassers nicht ausgeschlossen werden, da kein Abbau von 2-EtH mit amorphem Eisenoxid (Ferrihydrit) beobachtet wurde.

Die Mikrokosmenexperimente unter umweltrelevanten Bedingungen haben gezeigt, dass die persistenten Korrosionsschutzmittel BT und TT unter spezifischen Bedingungen eine Auswirkung auf den Abbau des Frostschutzmittels Ethylenglykol (EG) haben können. In Experimenten mit Nitrat als alternativem Elektronenakzeptor und mit Sediment S 1 als Inokulum verlängerte sich die Anpassungsphase um sechs Tage gegenüber den Mikrokosmen ohne BT. Des Weiteren wurde unter diesen Bedingungen in Anwesenheit von BT eine deutliche Verlangsamung der Abbauraten von EG beobachtet. Auch TT hatte unter diesen

Bedingungen einen negativen Effekt auf dem Abbau des Frostschutzmittels, der allerdings im Vergleich zu BT weniger stark ausgeprägt war. In darauffolgenden Experimenten (parallele Inkubationen bei 12°C und Raumtemperatur) zur Wirkungsbeziehung verschiedener BT- oder TT-Konzentrationen auf dem EG-Abbau, konnte der beobachtete Effekt der Korrosionsinhibitoren nicht reproduziert werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist in der veränderten Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaften im verwendeten Inokulum der zweiten Versuchsreihe begründet (10 % Sedimentsuspension aus den vorlaufenden Hemmexperimenten). Vermutlich hat sich die Mikrobengemeinschaft im Laufe der Inkubation an BT und TT adaptiert. In Experimenten mit Inokulum vom zweiten Standort (S 2) wurde in Anwesenheit der beiden Korrosionsinhibitoren nie eine Hemmung des EG-Abbaus beobachtet.

Weiterhin zeigten Experimente unter sulfatreduzierenden Bedingungen mit Sedimentinokulum des ersten Standorts, dass die Zugabe von BT eine Hemmung des EG-Abbaus bei 12°C bewirkte. Dagegen wurden bei Raumtemperatur bis zu 90 % des Ethylenglykols gekoppelt an Sulfatreduktion abgebaut. Diese Beobachtungen sind ein Hinweis auf die hohe Diversität der mikrobiellen Gemeinschaft. Im Inokulum S 1 waren bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Stoffwechselltypen für den EG-Abbau verantwortlich. Alternativ könnte auch die Empfindlichkeit der Mikroorganismen verschiedener metabolischer Gruppen gegenüber Benzotriazol abhängig von der Inkubationstemperatur sein. Allerdings konnte der Hemmeffekt von BT in weiteren Abbauversuchen bei 12°C mit Inokulum S 2, nicht reproduziert werden. Auch dieser Befund ist ein Hinweis auf standortspezifische mikrobielle Gemeinschaften, die sich in ihrer Abbauaktivität unterscheiden. Unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurde sowohl bei 12°C als auch bei Raumtemperatur kein eindeutiger Effekt von TT auf den Abbau von EG beobachtet.

In Mikrokosmen ohne Zugabe externer Elektronenakzeptoren, welche gärende Abbauprozesse stimulieren, war in Anwesenheit von BT und TT die weitere Umsetzung des potentiell toxischen Zwischenproduktes Acetaldehyd (AcAld) gehemmt. Im Laufe der Inkubationszeit stieg die Konzentration an AcAld auf über 2 mM an. Diese Akkumulation von AcAld wurde in zwei von drei parallelen Experimenten beobachtet.

In Anwesenheit von Sauerstoff oder Ferrihydrit als Elektronenakzeptoren gab es keine Einflüsse von BT und TT auf dem Abbau des Frostschutzmittels. Der EG-Abbau verlief ähnlich in Ab- und Anwesenheit von BT und TT.

Obwohl nicht unter allen untersuchten Bedingungen ein hemmender Einfluss der Korrosionsschutzmittel BT und TT beobachtet wurde, kann beim Austritt von WTF in tiefe Aquifere ein Einfluss auf den Abbau des Frostschutzmittels nicht ausgeschlossen werden. Es wurde gezeigt, dass Benzotriazole bereits in einer Konzentration von 50 µM, in Abhängigkeit der vorliegenden Redoxbedingungen den Abbau von EG beeinträchtigen können, wenn die mikrobiellen Gemeinschaften am Standort nicht tolerant gegenüber diesen Stoffen sind.

Tabelle 7: Abbaupotential der ausgewählten Korrosionsinhibitoren und Ethylenglykol sowie hemmende Effekte der Benzotriazole auf den EG-Abbau.

Elektronen -akzeptor	Abbaupotential			Hemmende Effekte von <u>Benzotriazolen</u> auf den EG-Abbau
	<i>Benzo-/ Tolyltriazol</i>	<i>2- Ethylhexanoat</i>	<i>Ethylenglykol</i>	
Inokulum S 1				
Nitrat	- / -	+	+	-längere Anpassungsphase -langsamere Abbauraten
Eisen	- / -	-	-	n.u.
Sulfat	- / -	+	+	-längere Anpassungsphase -langsamere Abbauraten
Inokulum S 2				
Sauerstoff	- / -	n.u.	+	-
Nitrat	- / -	n.u.	+	-
Eisen	-+ / -+	n.u.	+	-
Sulfat	- / -	n.u.	+	-
Gärung	- / -	n.u.	+	-längere Anpassungsphase -langsamere Abbauraten -Akkumulation von toxischem Acetaldehyd

„-“: persistent, „-+“: teilweise abbaubar, „+“: abbaubar, „n.u.“: nicht untersucht

6. Beurteilung des Grundwassergefährdungspotenzials und Empfehlung

Die Erdwärme gewinnt als Alternative zu den herkömmlichen fossilen Energieträgern (Steinkohle, Braunkohle, Erdöl und Erdgas) zunehmend an Bedeutung. Da zur Nutzung dieser Energie Erdwärmesonden in tiefen Aquiferen platziert werden, ist es entscheidend, dass kein Risiko einer Beeinträchtigung des Grundwassers als Ökosystem und wichtige Trinkwasserquelle besteht. Das Grundwassergefährdungspotential durch den Austritt von Wärmeträgerflüssigkeiten (WTF) ist in diesem Projekt bearbeitet worden.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann keine abschließende Beurteilung des bestehenden Risikos einer Grundwasserverschmutzung, durch die den WTF zugesetzten Additive gegeben werden. Wir stellen im Folgenden unsere Einschätzung und Empfehlung dar, in welcher wir die Faktoren (1) Eintrittshäufigkeit und (2) Schadensausmaß berücksichtigt haben.

(1) Zur Eintrittshäufigkeit des Schadensereignisses bestehen keine gesicherten Daten. Die gemeldeten Fälle defekter Erdwärmesonden (Druckabfall im System, möglicher Austritt von WTF) liegen gemäß Schätzungen bei 2-5 % der eingerichteten Systeme (Mündliche Auskunft Prof. Walker-Hertkorn, Hochschule Deggendorf). Auf momentan 25 000 neuinstallierte Erdwärmesonden pro Jahr in Deutschland (Ground-Source Heat Pump Barometer, 2010) kämen somit statistisch 50 bis 125 Schadensfälle. Wobei zu erwähnen ist, dass es nur bei einem Teil dieser Defekte zum Austritt von WTF in tiefe Aquifere kommt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind nur einzelne Fälle einer Leckage mit Flüssigkeitsaustritt ins tiefe Grundwasser dokumentiert (Energie Schweiz, Schlussbericht, 2006). Denkbar ist, dass eine Beschädigung der Sonden direkt bei der Installation erfolgt oder dass die Sonden über die Jahre undicht werden. Aufgrund der Datenlage und des beschränkten Anwendungszeitraums der flachen Geothermie, ist die maximale Lebensdauer der Systeme schwer abzuschätzen. Ebenso ist noch unbekannt, ob sich das Risiko einer Leckage mit der Betriebszeit der Systeme erhöht.

(2) Auch bezüglich Schadensausmaß müssen verschiedene Annahmen getroffen werden. Bei einer Leckage gelangen unter Umständen mehrere Liter biologisch gut abbaubares Frostschutzmittel in den Aquifer. Folgen sind ein lokales, temporäres Absinken des Redoxpotentials - bei zuvor oxischen Grundwasserleitern eine reversible Anoxie. Dies führt zu einer vorübergehenden Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft.

Im Fokus dieser Arbeit standen eine Reihe organischer Additive, die bei einem Schadensfall ins Grundwasser gelangen. **Die Priorisierung anhand der Kriterien Verwendungshäufigkeit, Mobilität, biologische Abbaubarkeit und Toxizität hat ergeben,**

dass Benzo- (BT) und Tolyltriazol (TT), 2-Ethylhexanoat (2-EtH) und Benzoat potentiell problematisch sind (s. Teil 1).

Basierend auf unseren experimentellen Untersuchungen, welche ergeben haben, dass **2-EtH** unter verschiedenen relevanten Umweltbedingungen innerhalb ein bis zwei Monaten ohne Bildung toxischer Zwischenprodukte abgebaut werden konnte, ist zu erwarten, dass 2-EtH nur kurze Verweilzeiten im Grundwasser hat und keine Gefährdung für die Grundwasserqualität darstellt. Einzig für die Abbaubarkeit von 2-EtH unter eisenreduzierenden Bedingungen konnten keine eindeutigen Schlussfolgerungen getroffen werden.

Benzoat wurde aufgrund der eingesetzten Konzentrationen in WTF und potentieller Toxizität gegenüber aquatischen Organismen als potentiell grundwassergefährdend eingestuft. Die experimentellen Ergebnisse für diese Substanz stehen derzeit noch aus. Ergebnisse einer Literaturstudie deuten darauf hin, dass die Halbwertszeit von Benzoat unter Aquiferbedingungen nur kurz ist. Deshalb wird angenommen, dass durch die Verwendung dieser Substanz in WTF keine Gefährdung des Grundwassers besteht.

Im Gegensatz dazu haben unsere experimentellen Untersuchungen die Persistenz und potentielle Toxizität der **Benzotriazole** bestätigt.

Unter den Bedingungen, wie sie für tiefe Aquifere relevant sind, waren Benzotriazole nicht bzw. nur sehr eingeschränkt abbaubar. Im Falle einer Leckage muss mit langen Verweilzeiten und weiträumiger Verbreitung dieser Substanzen im Grundwasserleiter gerechnet werden. Es besteht zudem das Risiko, dass BT und TT in Konzentrationen von je 50 µM den EG-Abbau z.B. unter nitratreduzierenden und gärenden Bedingungen deutlich beeinträchtigen. Dadurch kann es zu Akkumulation inhibitorischer Zwischenprodukten des EG-Abbaus (Acetaldehyd) kommen, welche ebenfalls die mikrobielle Aktivität beeinträchtigen können.

Daraus resultiert, dass Benzotriazole in Konzentrationen, wie sie in WTF eingesetzt werden, ein ernstzunehmendes Risiko darstellen. Gelangen sie in tiefe Aquifere, ist dort von einer anhaltenden Beeinträchtigung der Grundwasserqualität auszugehen.

Daher empfehlen wir, zukünftig vom Einsatz dieser Substanzklasse in Erdwärmesonden abzusehen. Es sollte geprüft werden, wie die Benzotriazole durch Carboxylate (2-EtH) oder andere umweltfreundliche Korrosionsschutzmittel ersetzt werden können, ohne die aktuell maximal deklarierten Konzentrationen zu übersteigen. Im Sinne der Risikominimierung ist zudem wünschenswert, das Spektrum der anwendbaren Substanzen weiter einzuschränken und die Notwendigkeit von Additiven anderer Funktionsgruppen (Duftstoffe, Entschäumer, Farbstoffe, Biozide) generell in Frage zu stellen.

7. Literaturverzeichnis

- Arning, E., Kölling, M., Panteleit, B., Reichling, J., Schulz, H.D.: Einfluss oberflächennaher Wärmegewinnung auf geochemische Prozesse im Grundwasserleiter. *Grundwasser* 11(1), 27–39 (2006)
- Barnabe, S., Beauchsene, I., Cooper, D.G., Nicell, J.A.: Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Wat. Res.* 42, 153 – 162 (2008)
- Borner, H.D.: HD Ocenol 80/85: ultimate biodegradability in the closed bottle test. Biological Research / Product Safety Department of Ecology, Henkel KGaA Report no. R 9900110 (1999)
- Brielmann, H., Griebler, C., Schmidt, S.I., Michel, R., Lueders, T.: Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. *FEMS Microbiol. Ecol.* 68, 273–286 (2009)
- Callender, T., Davis, L.C.: Nitrification inhibition using benzotriazoles. *Journal of Hazardous Substance Research* 4, 2-1 (2002)
- Cancilla, D.A.; Martinez, J.; Aggelen, G.C.V.: Detection of Aircraft Deicing / Antiicing Fluid Additives in a Perched Water Monitoring Well at an International Airport. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3834 (1998)
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M.: Investigation of changes in the microbial community during the degradation of benzotriazole. Unpublished report.
- Child, J., Willetts, A.: Microbial metabolism of aliphatic glycols. Bacterial metabolism of ethylene glycol. *Biochim. Biophys. Acta* 538, 316–327 (1978)
- Cornell, J.S., Pillard, D.A., Hernandez, M. T.: Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1465-1472 (2000)
- Corsi, S.R., Geis, S.W., Loyo-Rosales, J.E., Rice, C.P., Sheesley, R.J., Failey, G.G., Cancilla, D.A.: Characterization of Aircraft Deicer and Anti-Icer Components and Toxicity in Airport Snowbanks and Snowmelt Runoff. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3195-3203 (2006)
- Dwyer, D.F., Tiedje, J.M.: Degradation of ethylene glycol and polyethylene glycols by methanogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 185–190 (1983)
- Fieser & Fieser, *Organische Chemie*, 2. Auflage, Verlag Chemie (1982), [ISBN 3-527-25075-1](#)
- Fisk, P.R., Wildey, R.J., Girling, A.E., Sanderson, H., Belanger, S.E., Veenstra, G., Nielsen, N., Kasai, Y., Willing, A., Dyer, S.D., Stanton, K. *Ecotoxicol. and Environ. Safety* 72 980–995 (2009)
- Griffioen, J., Appelo, C.A.J.: Nature and extent of carbonate precipitation during aquifer thermal energy storage. *Appl. Geochem.* 8, 161–176 (1993)
- Gruden, C.L., Dow, S.M., Hernandez, M.T.: Fate and toxicity of aircraft deicing fluid additives through anaerobic digestion. *Wat. Environ. Res.* 73, 72-79 (2001)
- Harris, C.A., Routledge, E.J., Schaffner, C., Brian, J.V., Giger, W. and Sumpter, J.P.: Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo. *Environ. Toxicol. and Chem.* 26, 2367-2372 (2007)
- Hähnlein, S., Molina-Giraldo, N., Blum, P., Bayer, P., Grathwohl, P.: Ausbreitung von Kältefahnen im Grundwasser bei Erdwärmesonden. *Grundwasser* 15(2), 123–133 (2010)
- Heesel, V.: Biodegradation of 1H-Benzotriazole. MSc Thesis, Department of Geosciences, University of Tuebingen (2010)

- Hem, L.J., Weideborg, M., Schram, E.: Degradation and toxicity of additives to aircraft de-icing fluids; The effect of discharge of such fluids to municipal wastewater treatment plants. Proceedings from 2000 WEF and Purdue Univ. Industrial Wastes Technical Conference (2000).
- Hollingsworth, J., R. Sierra-Alvarez, Zhou, M., Ogden, K.L., Field, J.A.: Anaerobic biodegradability and methanogenic toxicity of key constituents in copper chemical mechanical planarization effluents of the semiconductor industry. *Chemosphere* 59, 1219-1228 (2005)
- Horn, O., Nalli, S., Cooper, D.G., Nicell, J.A.: Plasticizer metabolites in the environment. *Water Res.* 38, 3693–3698 (2004)
- Institute for Health and Consumer Protection. Technical Guidance Document on Risk Assessment. TGD Part II. In European Chemicals Bureau (ed.). European Commission, Ispra, Italy (2003)
- Imhoff-Stuckle, D. und Pfenning, N.: Isolation and characterization of a nicotinic acid-degrading sulfate-reducing bacterium, *Desulfococcus niacini* sp. nov. *Arch. Microbiol.* 136, 194-198 (1983)
- Jia, Y., Bakken, L.R., Breedveld., G.D., Aagaard, P., Frostegard, A.: Organic compounds that reach subsoil may threaten groundwater quality; effect of benzotriazole on degradation kinetics and microbial community composition. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 2543–2556 (2006)
- Klecka, G.M., Carpenter, C.L., Landenberger, B.D.: Biodegradation of aircraft deicing fluids in soil at low temperatures. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 25 (3), 280–295 (1993)
- Klotzbücher, T., Kappler, A., Straub, K.L., Haderlein, S.B.: Biodegradability and groundwater pollutant potential of organic anti-freeze liquids used in borehole heat exchangers. *Geothermics* 36(4), 348–361 (2007)
- Leerdam, J.A., Hogenboom, A.C., Kooi, M.M.E., Voogt, P.: Determination of polar 1H-benzotriazoles and benzothiazoles in water by solid-phase extraction and liquid chromatography LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 282, 99–107 (2009)
- Liu, Y.-S., Ying, G.G., Shareef, A., Kookana, R.S.: Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. Accepted Manuscript in *Wat. Res.*, Accepted Date: 1 July 2011.
- Matthies, C. & Schink, B.: Anaerobic degradation of long-chain dicarboxylic acids by methanogenic enrichment cultures. *FEMS Microbiology Letters* 111, 177-182 (1993)
- Matsue, H.: Final report: Ready Biodegradability Study of DPMA. Hodogaya Contract Laboratory Study No. 9933D (2000). Unpublished report.
- Mishra, S.: Aerobic biodegradation of benzotriazoles and analysis of metabolites. MSc Thesis, Department of Geosciences, University of Tuebingen (2011)
- McDonald, H.C., Takeguchi, M.M., Detar, C.C., Simon, P.A., Livsey, K.A., Odstrchel, G., Kaplan, N.O., Weetall, H.H.: The isolation and characterization of 1,2-propanediol oxidoreductase from *Neisseria gonorrhoeae*. *J. Gen. Microbiol.* 119, 451–458 (1980)
- Nalli, S., Cooper, D.G., Nicell, J.A.: Biodegradation of plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*. *Biodegradation* 13, 343-352 (2002)
- Obradors, N., Badia, J., Baldoma, L., Aguilar, J.: Anaerobic metabolism of the l-rhamnose fermentation product 1,2-propanediol in *Salmonella typhimurium*. *J. Bacteriol.* 170, 2159–2162 (1988)
- Puttanna, K., Gowda, N.N.M., Prakasa Rao, E.V.S.: Effect of concentration, temperature, moisture, liming and organic matter on the efficacy of the nitrification inhibitors benzotriazole, o-nitrophenol, m-nitroaniline and dicyandiamide. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 54, 251–257 (1999)

- Ouattara, A.S., Cuzin, N., Traore, A.S., Garcia, J.S.: Anaerobic degradation of 1,2-propanediol by a new *Desulfovibrio* strain and *D. alcoholovorans*. *Arch. Microbiol.* 158, 218–225 (1992)
- Quatibi, A.I., Niviere, V., Garcia, J.L.: *Desulfovibrio alcoholovorans* sp. nov., a sulfate-reducing bacteria able to grow on glycerol, 1,2- and 1,3-propanediol (1991) *Arch. Microbiol.* 155, 143–148 (1991)
- Rollinson, G. & Callely, A.G.: No evidence for the biodegradation of benzotriazole by elective or continuous enrichment. *Biotechnol. Letters*, 8(4), 303-304(1986)
- Sass, H., Cypionka, H.: Isolation of sulfate-reducing bacteria from the terrestrial deep subsurface and description of *Desulfovibrio cavernae* sp. nov. *Systemat. Appl. Microbiol.* 27, 541–548 (2004)
- Sass, H., Overmann, J., Rütters, H., Babenzien, H.-D., Cypionka, H.: *Desulfosporomusa polytropha* gen. nov., sp. nov., a novel sulfate-reducing bacterium from sediments of an oligotrophic lake. *Arch. Microbiol.* 182, 204–211 (2004)
- Schippers, A., Reichling, J.: Laboruntersuchungen zum Einfluss von Temperaturveränderungen auf die Mikrobiologie des Untergrundes. *Grundwasser* 11(1), 40–45 (2006)
- Spahr, S.: Compound - Specific Carbon and Nitrogen Isotope Analysis of Benzotriazoles. MSc Thesis, Department of Geosciences, University of Tuebingen (2012)
- Steber, J., Herold, C.-P.: Comparative evaluation of anaerobic biodegradability of hydrocarbons and fatty derivatives currently used as drilling fluids. *Chemosphere*, 31(4), 3105-3118 (1995)
- Staples, C.A.: A review of the environmental fate and aquatic effects of a series of C4 and C8 oxo-process chemicals. *Chemosphere* 45, 339-346 (2001)
- Stookey, L.L.: Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42, 781–799 (1970)
- Stumm, W., Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York (1995)
- Tschech, A. & Fuchs, G.: Anaerobic degradation of phenol by pure cultures of newly isolated denitrifying pseudomonads. *Arch. Microbiol.* 48, 213 - 217 (1987)
- Weiss, S. & Reemtsma, T.: Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography- Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 77, 7415-7420 (2005)
- Whitman, W. B.; Coleman, D. C.; Wiebe, W. J. Prokaryotes: The unseen majority. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 95, 6578-6583 (1998)
- Wu, H., Crapo, K.C., Doi, J.D.: Ultimate biochemical oxygen demand (BODU) test: PM; PM Acetate; PNP; DPNP; DPM Acetate; TPM. Roy F. Weston study no. 95-079. ARCO Chemical Co. sponsor (1996). Unpublished report.

Quellen zitiert in:

A) Hazardous Substances Data Bank, U.S. Environmental Protection Agency

- 1) King, E.F., Painter H.A.; Ring-test Program 1981-1982: Assessment Of Biodegradability Of Chemicals In Water By Manometric Respirometry Comm Eur Communities, Eur 8631 (1983)
- 2) Pitter, P., *Water Res* 10, 231-5 (1976)
- 3) Belly, R.T., Goodhue CT, in *Proc Int Biodegrad Symposium 3rd*, 1103-7 (1976)
- 4) Alexander, M., Lustigman, B.K., J., *Agric Food Chem* 14: 410-3 (1966)
- 5) Kassim G et al; *Soil Sci Soc Am J* 46: 305-9 (1982)
- 6) Haider K et al; *Arch Microbiol* 96: 183-200 (1974)

- 7) Rubin HE et al; Appl Environ Microbiol 43: 1133-8 (1982)
- 8) Subba-Rao RV, Alexander M; Appl Environ Microbiol 44: 659 (1982)
- 9) Healy JB, Young LY; Appl Environ Microbiol 38: 84-89 (1979)
- 10) Ward TE; Environ Toxicol Chem 4: 727-37 (1985)
- 11) Yanagi M, Onishi G; J Soc Cosmet Chem 22: 851-65 (1971)]
- 12) Dore M et al; Trib Cebedeau 28: 3-11 (1975)
- 13) Gellman I, Heukelekian H; Sew Indust Wastes 27: 793-801 (1955)
- 14) NITE; Chemical Risk Information Platform (CHRIP). Biodegradation and Bioconcentration. Tokyo, Japan: Natl Inst Tech Eval. Available from, as of Sept 16, 2011: <http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html>
- 15) Loehr RC; Treatability potential for EPA listed hazardous wastes in soil. EPA/600/2-89/011., Ada, OK: Robert S. Kerr Environ Res Lab (1989)
- 16) Oremland RL et al; Nature 296: 143-5 (1982)
- 17) Novak JT et al; Wat Sci Tech 17: 71-85 (1985)
- 18) Goldsmith CD; Diss Abstr Int B 46: 3767 (1985)
- 19) Scheunert I et al; Chemosphere 16: 1031-41 (1987)]

B) High Production Volume Chemicals System, U.S. Environmental Protection Agency (HPVIS)

- 1*) Hoechst AG, unveröffentlichte Untersuchung vom 28.02.1979, zitiert in HPVC
- 2*) BASF AG, Labor Ökologie, unveröffentlichte Untersuchung (1977), zitiert in HPVC
- 3*) Hoechst AG (1979), unveröffentlichte Untersuchung vom 28.02.1979, zitiert in HPVC
- 4*) BASF AG, Labor Ökologie, unveröffentlichte Untersuchung (Ökonr.: 1901992)
- 5*) Belarde D. (2003). Determination of the Ready Biodegradability of Propylene Carbonate Using the CO₂ Evolution Method. OECD 301. ABC Study No. 48069, ABC Laboratories, Inc., Columbia, Missouri 65202, pp. 1-50
- 6*) Kayser, G et al., 1993. Git Fachs Lab 37: 416-419