



## Photochemischer Abbau von Benzotriazol unter umweltrelevanten Bedingungen

Cindy Weidauer<sup>1</sup> ([cindy.weidauer@ufz.de](mailto:cindy.weidauer@ufz.de)), Caroline Davis<sup>1,2</sup> ([caroline.davis@usys.ethz.ch](mailto:caroline.davis@usys.ethz.ch)), Bettina Seiwert<sup>1</sup> ([bettina.seiwert@ufz.de](mailto:bettina.seiwert@ufz.de)), Thorsten Reemtsma<sup>1</sup> ([thorsten.reemtsma@ufz.de](mailto:thorsten.reemtsma@ufz.de))

<sup>1</sup> Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Analytik, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig/ D

<sup>2</sup> jetzige Adresse: ETH-Zürich, Environmental Chemistry, Universitätstrasse 16, 8092 Zürich/ CH

### Abstract

Benzotriazole (BT) sind weitverbreitete Korrosionsschutzmittel. Diese Chemikalien sind extrem wasserlöslich und werden in der Abwasserbehandlung nur unvollständig entfernt. Die Photolyse von 1H-BT, Toly-BT und wichtiger biotischer Metaboliten wurde unter umweltrelevanten Bedingungen in wässriger Lösung untersucht. Während einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden wurden Reaktionskinetiken für direkte Photolyse und indirekte Photolyse (exemplarisch für 1H-BT) bestimmt.

### Einleitung

Transformationsprodukte (TP) in der Umwelt zu detektieren und einzelnen Chemikalien zuzuordnen ist aufgrund der Komplexität der möglichen Reaktionen und gebildeten Produkte nicht einfach. Transformationsversuche im Labor mit der anschließenden Identifizierung der gebildeten Produkte sind daher sehr sinnvoll.

Benzotriazole gehören zu den Korrosionsschutzmitteln und sind weit verbreitet in Geschirrspülmitteln, Flugzeugenteisern und in der Metallverarbeitung. In der Umwelt wurden vor allem 1H-Benzotriazol und Tolybenzotriazol (ein Gemisch aus 4- und 5-Methylbenzotriazol) detektiert.<sup>1</sup> Durch eine Kombination aus sehr guter Wasserlöslichkeit und schlechter Abbaubarkeit in Kläranlagen werden bis zu 0.5 µg/L in Oberflächenwasser von Rhein und Elbe detektiert.<sup>2</sup> Benzotriazole sind daher in Oberflächengewässern ubiquitär anzutreffende Verbindungen. Neben dem mikrobiellen Abbau kann in Oberflächengewässern auch die Photolyse ein relevanter Transformationsprozess sein.

Daher ist es sinnvoll, die direkte Photolyse von 1H-Benzotriazol, den Tolytriazolen sowie deren literaturbekannten mikrobiellen Hauptmetaboliten (4OH-BT, 1Me-5COOH-BT und 5COOH-BT)<sup>6</sup> unter Verwendung von simuliertem Sonnenlicht zu untersuchen. Um ein ganzheitliches Bild zu erhalten, wurde auch der photochemische Abbau von 1H-BT mit gelöstem organischem Material betrachtet. Ein besseres Verständnis von indirekter und direkter Photolyse ermöglicht eine bessere Voraussage des Verhaltens der Chemikalien in der Umwelt.

### Stand der Forschung und aktuelle Entwicklungen

Für Benzotriazol und Tolytriazol ist bisher vor allem der photochemische Abbau unter UV-Bestrahlung als AOP-Prozess untersucht.<sup>3-5</sup>

Die durch UV-Bestrahlung erhaltenen Produkte entstehen durch N-N und N-H Spaltung als Ausgangsschritt.<sup>8</sup> Die Hauptprodukte stellen Anilin und Phenazine dar.<sup>4</sup> Über die Sonnenlicht-Photolyse (290-800 nm) ist bisher wenig bekannt. Janssen et al. bestimmten erste kinetische Parameter von 1H-BT and Toly-BT und den Einfluss von organisch gelösten Substanzen auf deren Photolyse.<sup>9</sup> Bisher wurden keine Photolyseprodukte unter umweltrelevanten Bedingungen identifiziert und ebenso nicht der Einfluss von Substituenten auf die Photolyse untersucht, welche zum Beispiel durch Metabolisierungen<sup>6</sup> in das Benzotriazol-Gerüst eingeführt werden.

### Material und Methoden

Für die photochemischen Reaktionen wurde ein Sonnensimulator Q-Sun Xe-1B von Q-Lab mit einer Xenonlampe (kontinuierliches Spektrum von 280 – 800 nm) verwendet. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und einer Belichtungsstärke von 0,68 W/m<sup>2</sup> sowie Belichtungszeiten von 2 bis 24 Stunden durchgeführt. Die zu untersuchenden Benzotriazole 1H-BT, 4Me-BT, 5Me-BT und die mikrobiellen Metaboliten 4OH-BT, 1Me-5COOH-BT und 5COOH-BT wurden in Quarzküvetten bestrahlt und bei annähernd neutralem pH-Wert (6.7) untersucht. Für die indirekte Photolyse wurde 1H-BT in Gegenwart von mehreren verschiedenen Arten von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOM) bestrahlt. Für die Bestimmung der Abbauraten und der kinetischen Experimente wurden die Proben mit einer HPLC mit UV- und Fluoreszenz-Detektor analysiert.

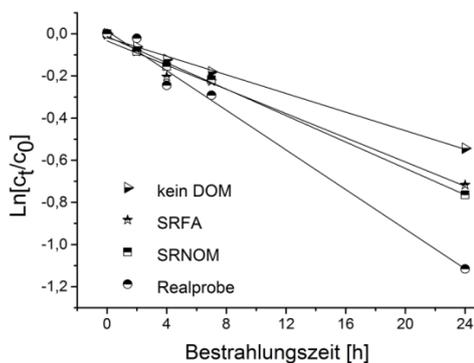
### Ergebnisse und Diskussion

Die direkte Photolyse von Benzotriazolen wurde mit einem Sonnensimulator, ausgestattet mit einer Xenonlampe und Daylight-Q Filter unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt. Damit kann eine Bestrahlung ähnlich dem natürlichen Sonnenspektrum gewährleistet werden. Die damit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Quantenausbeuten dienen unter anderem zur Erstellung einer Reaktivitätsreihenfolge.

Die folgende Abbauserie für die Photolyse wurde ermittelt: 4OH-BT > 5Me-BT > 5COOH-BT > 4Me-BT > 1H-BT > 1Me5COOH-BT. Unter unseren verwendeten Bedingungen ist der photolytische Abbau von 5Me-BT von den technischen Benzotriazolen (1H-BT, 4- und 5Me-BT) mit einer Halbwertszeit von 7 h am schnellsten, gefolgt von 4Me-BT und 1H-BT (23 h).

## Indirekte Photolyse

Gelöstes organisches Material (DOM) selbst kann als Photosensibilisator wirken, da die reaktiven Sauerstoffspezies  $^1\Delta\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{OH}$  und  $^3\text{DOM}^*$  gebildet werden. Andererseits kann DOM photolytische Umsetzungen auch verlangsamen, weil DOM seinerseits Sonnenlicht absorbiert und somit ein geringerer Anteil der abzubauenen Substanz angeregt wird (Filtereffekt) <sup>6</sup>. Der Einfluss des DOM auf den Abbau des 1H-BT ist dabei sehr unterschiedlich, je nachdem in welchem Ausmaß reaktive Spezies gebildet werden. Der DOM-Standard SRFA (Suwannee River Fulvic Acid) beschleunigt die Photolyse. Bei einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden wurde 1H-BT um 20% schneller abgebaut als in der direkten Photolyse (Abb. 1).



**Abbildung 1:** Indirekte Photolyse von 1H-BT bei pH 6.7; verwendete DOMs: 25 mg/l Suwannee River Fulvic Acid (SRFA), 25 mg/l Suwannee River Natural Organic Matter (SRNOM) und eine Realprobe aus dem Oberharz.

Ein weiterer DOM-Standard (SRNOM) zeigte keinen Einfluss auf die Photolyse. DOM einer Wasserprobe verschlechterte den Abbau leicht. Um die indirekte Photolyse bewerten zu können, ist es notwendig, die Geschwindigkeit der einzelnen Teilreaktionen zu evaluieren und die reaktiven Spezies in den verschiedenen DOMs zu quantifizieren. Es wurde die Konzentration des Fließgleichgewicht für  $^1\Delta\text{O}_2$  ( $\sim 10^{-12}$  M) und OH ( $\sim 10^{-17}$  M) bestimmt. Die höchste Konzentration an  $^1\Delta\text{O}_2$  wird von SRFA gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung bewegen sich für  $^1\Delta\text{O}_2$  im Bereich von  $\sim 10^{-9}\text{s}^{-1}$  und für OH in der Größenordnung von  $\sim 10^{-7}\text{s}^{-1}$  (siehe Tabelle 1). Der Grund des verbesserten Abbaus mit SRFA kann somit auf die erhöhte Bildung von  $^1\Delta\text{O}_2$  während der Bestrahlung zurückgeführt werden.

**Tabelle 1:** Die Konzentration des Steady-State für  $^1\Delta\text{O}_2$  und OH und Reaktionsgeschwindigkeit von DOM mit 1H-Benzotriazol

DOM	$[^1\Delta\text{O}_2]_{\text{ss}}$ ( $10^{-12}$ M)	$k_{1\Delta\text{O}_2}$ ( $10^{-9}\text{s}^{-1}$ )	$[^{\bullet}\text{OH}]_{\text{ss}}$ ( $10^{-17}$ M)	$k_{\bullet\text{OH}}$ ( $10^{-7}\text{s}^{-1}$ )
Kein DOM	0.15	1.59	2.64	1.97
25 mg/l SRFA	3.16	33.4	3.84	2.87
25 mg/l SRNOM	2.41	25.5	4.33	3.22
Realprobe	2.80	29.7	8.66	6.46

## Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Studie wurde die Photolyse von Benzotriazolen mit simuliertem Sonnenlicht untersucht und deren Reaktionskinetiken ermittelt. Die sechs untersuchten Benzotriazol-Derivate zeigten für die direkte Photolyse signifikante Reaktivitätsunterschiede. Die Betrachtung der indirekten Photolyse zeigte den erheblichen Einfluss des gelösten organischen Materials. Aussagen zur Stabilität von Analyten sind immer vom betrachteten System beeinflusst, von dem alle relevanten Parameter bekannt sein müssen. Gelöstes organisches Material ist von seiner Zusammensetzung und der Fähigkeit, die reaktiven Sauerstoffspezies  $^1\Delta\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{OH}$  und  $^3\text{DOM}^*$  zu bilden, sehr unterschiedlich. Somit kann unterschiedliches DOM auch den photolytischen Abbau von Kontaminanten unterschiedlich beeinflussen. Deshalb ist es einerseits wichtig, die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Transformationsreaktionen zu erfassen und andererseits auch in Realproben bzw. Standards von DOM die reaktiven Spezies zu quantifizieren. Damit sind nach den mikrobiellen Transformationsprozessen nun auch detaillierte Kenntnisse über das photochemische Verhalten der Benzotriazole vorhanden. Die Identifizierung der Transformationsprodukte und die Entwicklung von Abbaupwegen für simuliertes Sonnenlicht werden benötigt, um die verschiedenen Reaktivitäten zu verstehen und um eine Aussage über die Umweltrelevanz der Transformationsprodukte zu treffen.

## Literatur

1. Weiss, S.; Reemtsma, T., Anal Chem 2005, 77, 7415-7420.
2. Reemtsma, T.; Miehe, U., Duennbier, U.; Jekel, M., Water Res 2010, 44, 596-604.
3. Liu, Y. S.; Ying, G. G.; Shareef, A.; Kookana, R. S., Environ Chem 2011, 8, 581-588.
4. Liu, Y. S.; Ying, G. G.; Shareef, A.; Kookana, R. S., Environ Chem 2011, 8, 174-181.
5. Benitez, F. J.; Acero, J. L.; Real, F. J.; Roldan, G.; Rodriguez, E., Water Res 2013, 47, 870-880.
6. Huntscha, S.; Hofstetter, T. B.; Schymanski, E. L.; Spahr, S.; Hollender, J., Environ Sci Technol 2014, 48, 4435-4443.
7. Dulin, D.; Mill, T., Environ Sci Technol 1982, 16, 815-820.
8. Wang, H.; Burda, C.; Persy, G.; Wirz, J., J Am Chem Soc 2000, 122, 5849-5855.
9. Janssen, E. M. L.; Marron, E.; McNeill, K., Environ Sci - Processes & Impacts 2015, 17, 939-946.