

## Organische Phosphonate in Sedimentproben aus Niedersachsen und ihr Anteil an der organischen Phosphor-Fraktion

Oliver Happel<sup>1</sup>, Dominic Armbruster<sup>1</sup>, Beat Schmutz<sup>1</sup>, Karsten Nödler<sup>1</sup>, Rebekka Schmid<sup>2</sup>, Mario Schaffer<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (Karlsruhe)

<sup>2</sup> NLWKN: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (Betriebsstelle Hannover-Hildesheim)

### Zusammenfassung

Organische Phosphonate werden u. a. in Wasch- und Reinigungsmitteln als Komplexbildner eingesetzt, nicht vollständig bei der Abwasserbehandlung entfernt und gelangen zu einem gewissen Teil in die aquatische Umwelt. Im Beitrag werden Untersuchungen an 42 Sediment- und Schwebstoffproben aus Niedersachsen vorgestellt, wobei die Einzelgehalte der Phosphonate mit Phosphorfractionen (Gesamt-P, anorganisch, organisch, ...) aus einem standardisierten Aufschluss- und Extraktionsprotokoll (SMT-Protokoll) verglichen werden. In den Proben wurden Phosphonat-P-Summengehalte von < 0,1 mg/kg bis 43 mg/kg ermittelt (Median 2,7 mg/kg). Die relativen Phosphonat-Anteile zum Gesamt-P lagen zwischen <0,006 % bis 1,1 % (Median 0,08 %). Erhöhte Werte konnten größtenteils mit Abwasseranteilen erklärt werden.

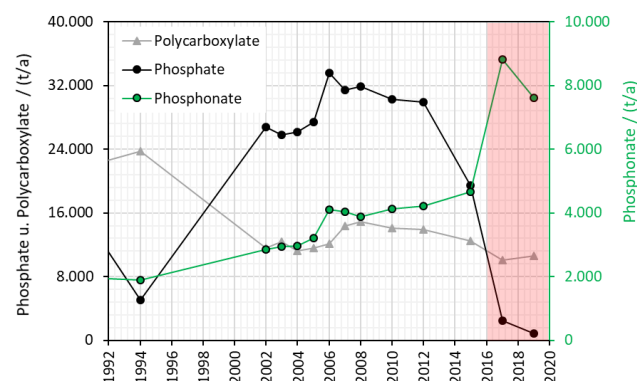
### Motivation und Veranlassung

Phosphonate finden umfangreiche Anwendung in Waschmitteln, Oberflächenreinigern, Maschinengeschirrspülmitteln und bei industriellen Prozessen, z. B. in der Zellstoff- und Papierindustrie. Ferner werden Phosphonate als Antiscalants bei der Aufbereitung von Trinkwasser im Prozess der Membranfiltration eingesetzt.

In einem Bericht des Umweltbundesamts der Bundesrepublik Deutschland wurde die Gesamteinsatzmenge von Phosphonaten innerhalb Deutschlands im Jahr 2008 auf 9.800t geschätzt, die sich zu etwa gleichen Anteilen auf die Anwendung in industriellen Prozessen und auf den häuslichen Bereich aufteilt [1]. Die Entwicklung der häuslichen Verbrauchsmengen über einen längeren Zeitraum lässt sich aus den regelmäßig erscheinenden Berichten des Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel e. V. (IKW) entnehmen [2]. In Abbildung 1 sind aus diesen Berichten die Verbrauchsmengen der Phosphonate, Phosphate und Polycarboxylate aufgetragen. Der Einsatz der Phosphonate hat sich in den vergangenen Jahren deutlich erhöht. Eine neue EU-Regelung zum Phosphat-Einsatz in Spülmaschinenreinigern erklärt den starken Anstieg der Verbrauchsmengen im hellrot markierten Bereich [3].

Da Phosphonate eine hohe chemische Stabilität aufweisen, gelangen schätzungsweise 90 % der eingesetzten Stoffe praktisch unverändert ins Abwasser. Trotz ihrer starken Adsorption an mineralischen Oberflächen, Belebtschlamm und Sediment gelangt ein gewisser Anteil durch die Stufen der Abwasserbehandlung mit dem gereinigten Abwasser in die Fließgewässer [4]. Dort angelangt, kann von einer Anreicherung der

emittierten Phosphonate im Sediment ausgegangen werden [5].



**Abb. 1:** Verbrauchsmengen von organischen Phosphonaten, anorganischen Phosphaten und Polycarboxylaten in Haushaltsprodukten (Daten entnommen aus IKW-Berichten [2]).

Über den Abbau von Phosphonaten in der Umwelt existiert eine überschaubare Anzahl von Veröffentlichungen. Als Hauptabbauweg in natürlichen Gewässern wird der photolytische Abbau von Fe(II)- und Mn(II)-Komplexen [6], sowie der mikrobiologische Abbau im Sediment beschrieben. Produkte des oxidativen Abbaus von ATMP wurden in [7, 8] identifiziert. Die biologische Transformation läuft in langsamen Umsatzraten ab [9-14]. Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und 2-Phosphonobutantricarbonsäure (PBTC) werden nicht als akut ökotoxisch eingestuft und ihre Bioakkumulation scheint vernachlässigbar [15-19]. Grenzwerte zu organischen Phosphonaten sind derzeit nicht bekannt. Limitierungen von Einträgen in die Umwelt werden über Regelungen zum Gesamt-P abgedeckt.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts konnten unterhalb zweier Kläranlagen bereits Gesamtposphonatbelastungen der Sedimentproben im unteren bis mittleren mg/kg-Bereich detektiert werden [4]. Diese übertrafen den Gehalt an gelösten Phosphonaten um rund drei Größenordnungen. Auch in einigen Sedimentproben aus nicht unmittelbar abwasserbelasteten Gewässern wurden geringe Phosphonatbelastungen festgestellt.

Aufgrund der Anfälligkeit der Phosphonatanalytik gegenüber Matrixeinflüssen, unzureichender Empfindlichkeit und des hohen analytischen Aufwands liegen bislang allerdings nur wenig publizierte Daten zum Vorkommen dieser Stoffe in der Umwelt vor. Durch Weiterentwicklung der Analysenmethode [20-22] wurde die Quantifizierung aus mehreren umweltrelevanten Matrices (Oberflächenwasser, Abwasser, Klärschlamm, Schwebstoff und Sediment) ermöglicht.

Neben den bereits beschriebenen Phosphonaten werden zahlreiche weitere Phosphorverbindungen mitextrahiert. Zu diesen zählen u. a. Phosphonate biogenen Ursprungs, Phosphorsäureester, Phospholipide sowie deren Transformationsprodukte. Aber auch anthropogene Phosphorverbindungen, z.B. Industriechemikalien, in der Landwirtschaft eingesetzte Stoffe oder Arzneimittelrückstände können zum Gesamtphosphor von Schwebstoffen und in Sedimenten beitragen. In diesem Zusammenhang bietet sich eine zusätzliche Bilanzierung der in den Sedimenten vorhandenen Phosphorfractionen an, um den Anteil der industriell meistverwendeten Phosphonate am extrahierbaren organischen Phosphor (EOP) zu beschreiben. Das Verhältnis ermöglicht einen Einblick in das Ausmaß der anthropogenen Phosphonatemission und deren quantitativen Bedeutung innerhalb der in der Umwelt nachweisbaren Phosphorverbindungen.

Um die Datenlage in Niedersachsen hinsichtlich der Phosphonatbelastung von Sedimentproben zu erweitern und somit einen orientierenden Einblick in die landesweite Belastungssituation zu erhalten, wurden 42 ausgewählte Feststoffproben (Sedimente bzw. Schwebstoffe von Überblicksmessstellen) auf die synthetischen Einzelstoffe ATMP, EDTMP, DTPMP, HEDP und PBTC untersucht. Weiterhin sollte ihr Beitrag zum Gesamtphosphorgehalt und zur Fraktion des organischen Phosphors bestimmt werden.

## Verwendete Methodik

### Probenahme

Es wurden insgesamt 41 Sedimentproben aus niedersächsischen Oberflächengewässern sowie eine Schwebstoffprobe aus dem marinen Bereich auf organische Phosphonate (Einzelverbindungen) untersucht. Dieselben Proben wurden weiterhin per SMT-Protokoll (s. Abschnitt 2.2) auf ihre Anteile am EOP und am Gesamtphosphor untersucht. Weitergehende Informationen zur Probenahme sind auf den Seiten des NLWKN zu finden [23].

Neben 38 Messstellen an Fließgewässern wurden das Steinhuder Meer als einzige Seen-Überblicksmessstelle sowie zwei Sondermessstellen (Norderney-Riffgat und Grollander Ochtum) mit in die Untersuchungen einbezogen. Mit Ausnahme der Schwebstoffe an der Nordsee (Sedimentationskasten), wurden die Proben mittels Sedimentgreifer entnommen. Anschließend wurden die Sedimente im Labor gefriergetrocknet und gesiebt, sodass nur die Fraktion <2 mm für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde.

### Gesamtphosphor und Phosphor-Fractionen: Probenvorbereitung und Messung

In der Literatur existieren diverse Vorgehensweisen und Protokolle zur P-Fraktionierung. Neben den prinzipiellen Tests zur Eignung der Verfahren konnte aber auch gezeigt werden, dass es bei keinem bisher publizierten Verfahren gelingt, eine scharfe Trennung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen zu erreichen [24-27]. Es konnten immer wieder Kontrollsubstanzen in der falschen Fraktion nachgewiesen werden. Insofern müssen bei allen Verfahren Kompromisse eingegangen werden.

Ein interessanter Ansatz stellt das als »SMT-Protokoll« bezeichnete Extraktionsverfahren dar. Das Protokoll wurde um das Jahr 2000 entwickelt und bereits in mehreren Studien angewandt [28-35]. Es kombiniert Säure- und Laugenaufschlüsse mit einer 3-stündigen thermischen Behandlung bei 450 °C in Aufschlusstiegeln. Dabei werden P-Verbindungen in den Proben in ortho-Phosphat überführt, das dann einheitlich über etablierte Phosphatanalytik quantifiziert werden kann. Das Schema des SMT-Protokolls ist in Abbildung 2 zu sehen.

Neben der Einzelstoffanalytik organischer Phosphonate wurden mit den 42 Proben auch Bestimmungen über das SMT-Protokoll durchgeführt. Hierüber können Aussagen zum Gehalt an unterschiedlichen P-Fractionen gewonnen und diese mit den Phosphonat-Einzelwerten verglichen werden. Zur P-Analytik wird im SMT-Protokoll die photometrische Molybdänblauemethode empfohlen. Bis auf die Fraktionen II.1 und III.1 durchlaufen die Extrakte einen thermischen Aufschluss, über den die P-Verbindungen einheitlich in ortho-Phosphat überführt werden. Da nach dem SMT-Protokoll definitionsgemäß die Extrakte II.1 und III.1 nur anorganischen Phosphor enthalten sollten, erscheint auch für diese Extrakte die Molybdänblauemethode anwendbar zu sein.

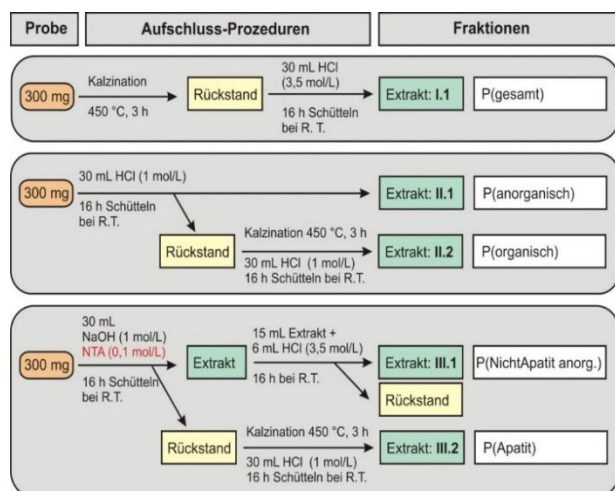


Abb. 2: Schema zum SMT-Protokoll

Aus eigenen Arbeiten zur Phosphonat-Extraktion aus Feststoffproben ist bekannt, dass organische Phosphonate gut über einen alkalischen Aufschluss aus Sedimenten gelöst werden können. Dies entspricht im SMT-Protokoll der Fraktion III.1. Organische Phosphonate stellen demnach ein Beispiel einer Verbindungsklasse dar, die in einer falschen Fraktion des SMT-Protokolls enthalten ist. Da die Phosphonate über die Molybdänblauemethode nicht direkt detektiert werden können, würden auch hohe Phosphonat-Gehalte an dieser Stelle im SMT-Protokoll nicht auffallen: Die Molybdänblauemethode zeigt nur reaktive Phosphorverbindungen an (z. B. ortho-Phosphat) – für die Erfassung der Phosphonate müsste zunächst ein oxidativer Aufschluss erfolgen. Ergänzend zur Analytik per Molybdänblauemethode mittels Fließanalyse (CFA) nach DIN EN ISO 15681-2:2019-05 wurde eine Quantifizierung per ICP-OES durchgeführt.

Die ICP-OES-Methode wurde für alle Extrakte parallel zur Molybdänblauemethode angewandt. Diese zweite unabhängige Methode dient nicht nur der Verifizierung der Werte, sondern kann auch z. B. im Extrakt III.1 eine Unterscheidung zwischen reaktiven Phosphorverbindungen (via Molybdänblauemethode) und Gesamt-P (via ICP-OES) ermöglichen. Durch die Kombination der Methoden sollte geprüft werden, ob sich über den Differenzwert beider Methoden Korrelationen zum Gehalt an organischen Phosphonaten erkennen lassen.

Als Abweichung zum originalen SMT-Protokoll wurde in die alkalische Aufschlusslösung zusätzlich der phosphorfreie Komplexbildner NTA zugegeben (siehe rote Schrift im Schema in Abbildung 2). Diese Variante orientiert sich an dem am TZW entwickelten Protokoll zur Extraktion organischer Phosphonate aus Sediment- und Schwebstoffproben. Über diese Anpassung sollte mehr Übereinstimmung zur im Labor etablierten Extraktionsmethodik für die Einzelstoffanalytik der organischen Phosphonate erreicht werden.

#### *Phosphonat-Einzelstoffanalytik: Probenvorbereitung und Messung*

Für die Einzelstoffanalytik wurden die Feststoffproben zunächst homogenisiert, eingewogen, mit Internem Standard versetzt und anschließend durch ein Extraktionsmedium aus Natriumhydroxid und NTA für 1 h bei 50 °C im Ultraschallbad aufgeschlossen. Nach Zentrifugation und Abtrennung des Überstands erfolgte ein zweiter analoger Extraktionsschritt. Die Überstände wurden zu gleichen Teilen vereint und nach einem Kationenaustausch mittels Direktbestimmung quantifiziert. Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [22] enthalten.

Die Analytik erfolgte via Ionenaustauschchromatographie (IC) in Anlehnung an die durch Schmidt *et al.* (2013) etablierte Methode [20]. Der Eluentstrom wurde während der ersten 21 min der Chromatographie verworfen und anschließend, zeitgleich mit dem Ende der Elution des NTA und dem Beginn der Phosphonat-Elutionen, dem Massenspektrometer zugeführt. Diese Chromatographie wurde für alle Proben einheitlich angewandt. Die Analytik erfolgte jeweils unter Einbindung von markierten Internen Standards, die den Proben während der

Probenvorbereitung zudotiert wurden. Weitere Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [4,5] enthalten.

## **Ergebnisse und Diskussion**

### *Ergebnisse zum SMT-Protokoll*

Das SMT-Protokoll wurde vor etwa 20 Jahren entwickelt, um eine harmonisierte Vorgehensweise bei Phosphorfraktionierungen zu erreichen. Bis auf die im Methodenteil beschriebene Abweichung durch Zugabe des Komplexbildners NTA zur alkalischen Extraktionslösung entsprach das Vorgehen dem SMT-Protokoll. In Abbildung 3 ist eine Karte von Niedersachsen mit den P-Gesamtgehalten (Fraktion I.1 des Protokolls) enthalten, wobei die gewählten Farbbereiche der relativen Unterscheidung dienen und keinen regulatorischen Bezug haben. In den untersuchten Feststoffproben wurden P-Gesamtgehalten im Bereich zwischen 110 mg/kg bis 4800 mg/kg gefunden (Median ca. 700 mg/kg). Die beiden unabhängigen Analysemethoden führten bei allen Proben zu sehr vergleichbaren Gehalten, was die Einsatzfähigkeit und Robustheit beider Verfahren unterstreicht.

Die P-Gesamtgehalten werden für die Berechnung der relativen P-Anteile der anderen Fraktionen und Phosphonate auf 100 % gesetzt. Zur Überprüfung und Bilanzierung der P-Gehalte in den Fraktionen im SMT-Protokoll können die Summen aus den Fraktionen II.1 und II.2, sowie die aus III.1 und III.2 gegen den P-Gesamtgehalt verglichen werden. Diese Summen sollten bei quantitativen Wiederfindungen 100 % bzw. den P-Gesamtgehalt ergeben. Dieser Test wurde für beide Detektionsmethoden durchgeführt. Bei den 42 untersuchten Proben wird bei fast allen Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit beiden Detektionsverfahren gefunden.

Bei den Untersuchungen sind insbesondere die absoluten P-Gehalte von Fraktion II.2 und ihre relativen Anteile am P-Gesamtgehalt von Interesse. Definitionsgemäß sind nach dem SMT-Protokoll in dieser Fraktion die organischen Phosphorverbindungen enthalten. Bei genauerer Betrachtung des Aufschlussprotokolls handelt es sich um die Verbindungen, die durch Salzsäure nicht extrahiert werden können (d. h. nicht in Fraktion II.1 gelangen) und erst im nachfolgenden Schritt nach thermischer Behandlung des Rückstands als säurelösliches ortho-Phosphat extrahierbar sind.

In Bezug auf den Verbleib der Phosphonate in den SMT-Fraktionen II.2 und II.3 lässt sich aus früheren Versuchen zur Feststoffextraktion und aus Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen abschätzen, dass gewisse Anteile auch im ersten Säure-Aufschluss in Lösung gehen und somit in der späteren Fraktion II.2 „Organik“ fehlen. Die Wiederfindung organischer Phosphonate nach einer einzelnen Säure-Extraktion ist jedoch nicht quantitativ, weshalb Rückstände im Sedimentrückstand verbleiben und somit in die Fraktion II.2 (Organischer Phosphor) gelangen. Eine analytische Überprüfung mittels Phosphonat-Einzelstoffanalytik ist im Rahmen dieser Arbeiten nicht erfolgt, da in früheren Versuchen Kompatibilitätsprobleme der salzsauren Aufschlusslösung als Probe für die IC-ESI-MS/MS-Methode festgestellt wurden.

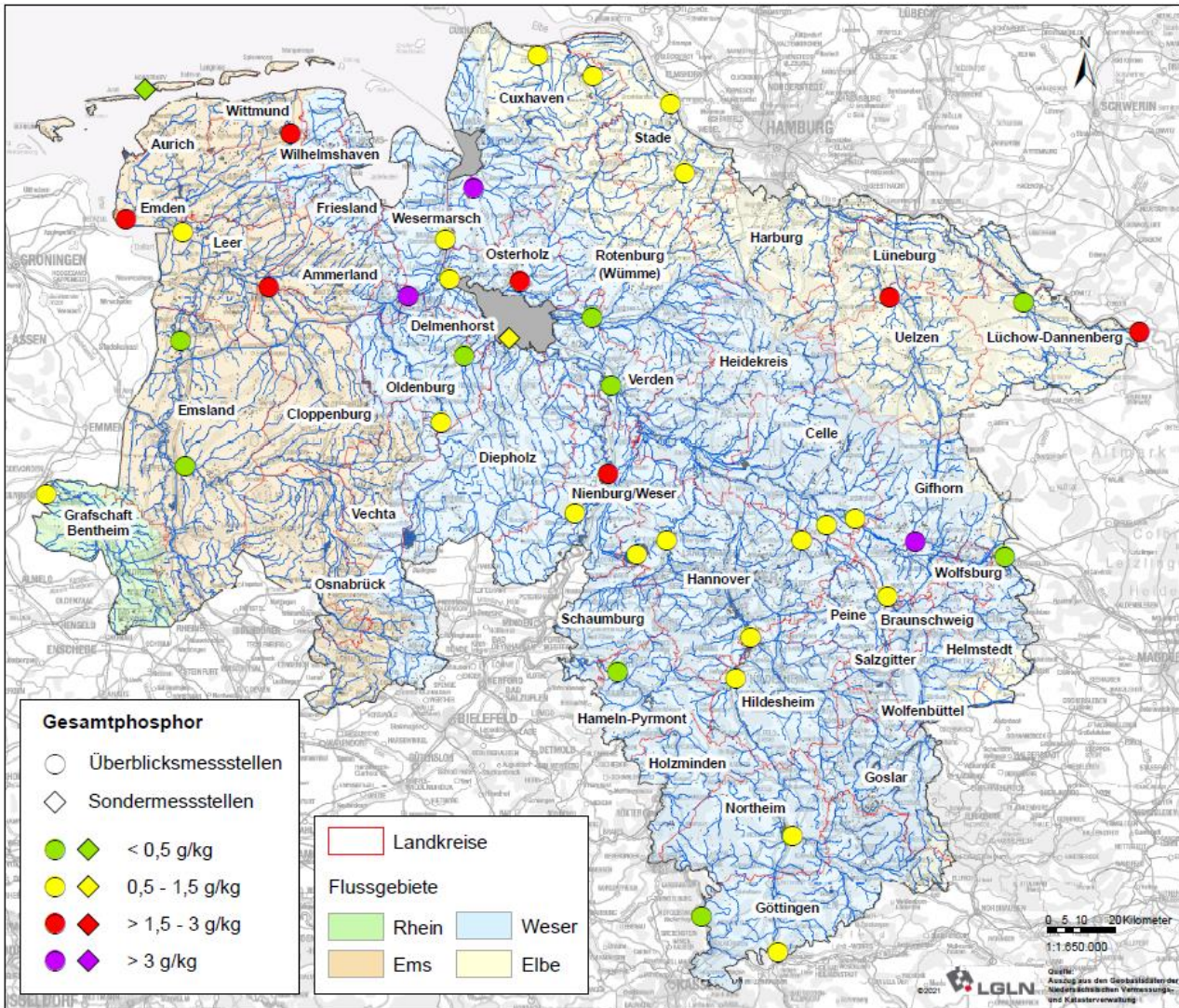


Abb. 3: Kartenübersicht zu den P-Gesamtgehalten (Fraktion I.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben

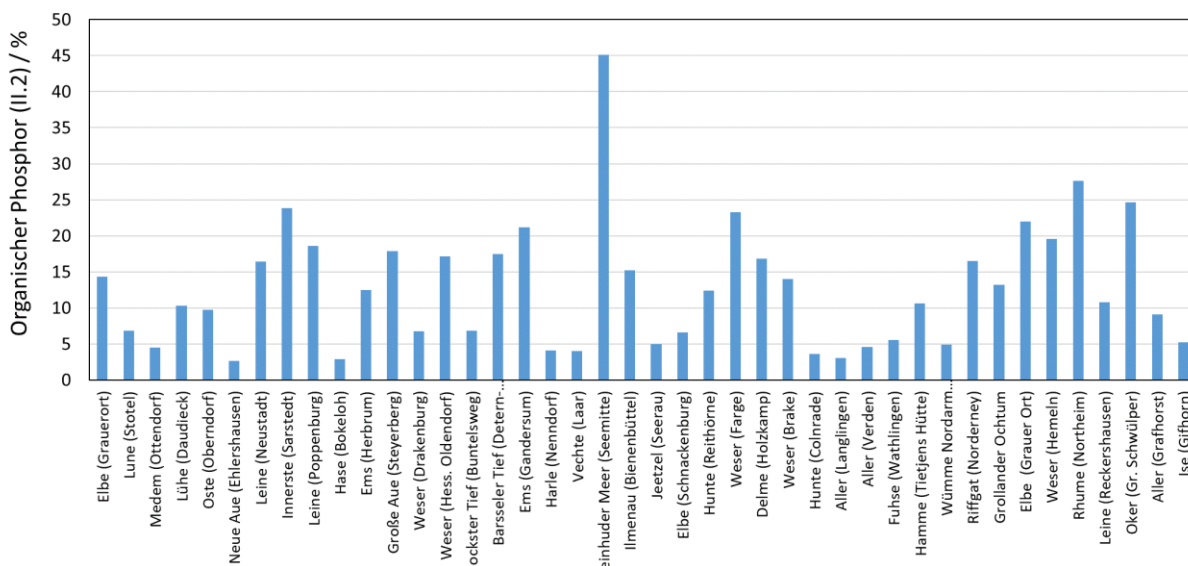
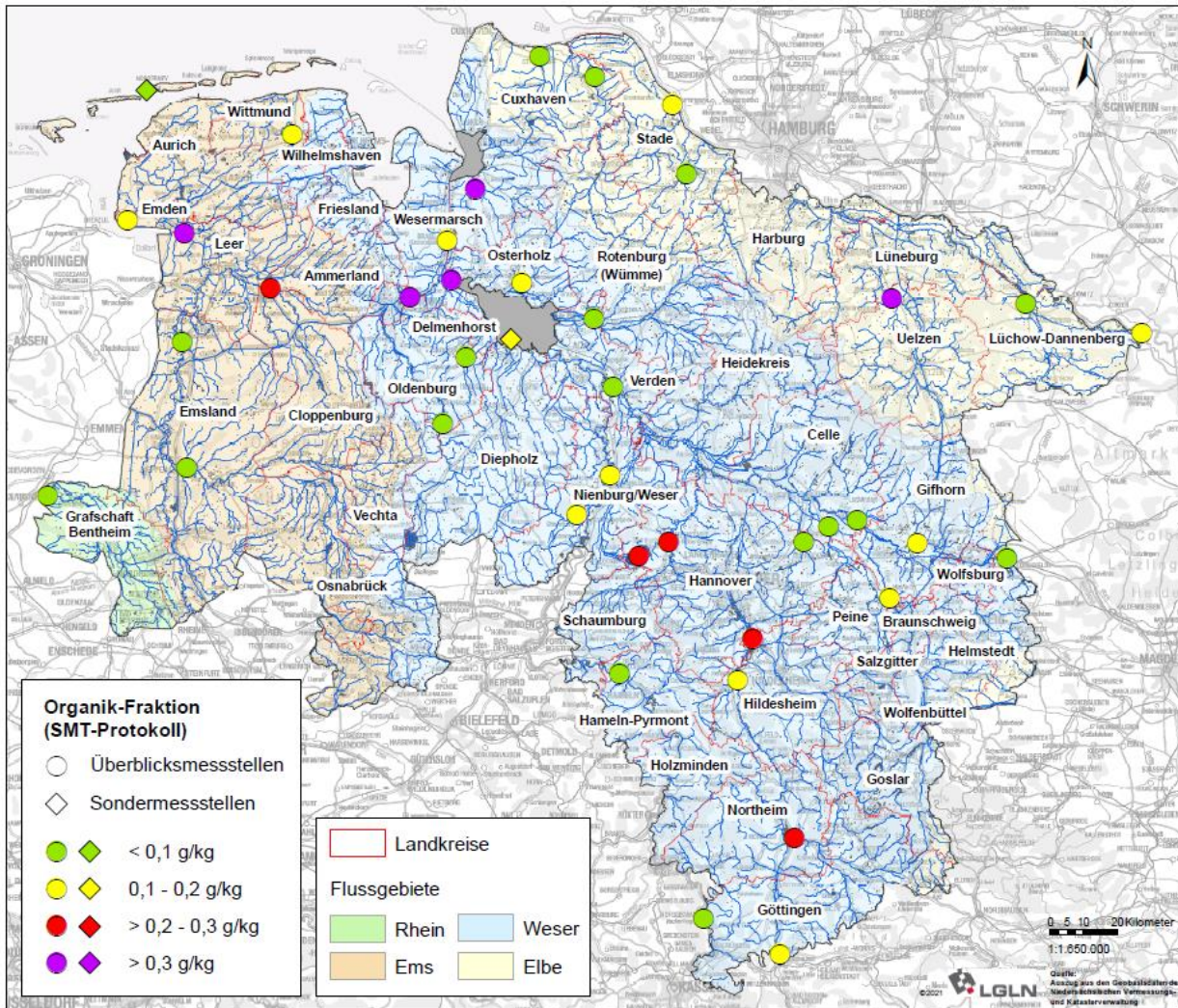


Abb. 4: Relative Anteile der Fraktion II.2 (organischer Phosphor) am P-Gesamtgehalt.



**Abb. 5:** Kartenübersicht zu den Gehalten an organischem Phosphor (Fraktion II.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben

Die relativen Anteile des organisch gebundenen Phosphors (= Fraktion II.2 des SMT-Protokolls) sind für die untersuchten Proben in Abbildung 4 aufgetragen. Ihre Anteile bewegen sich zwischen 3 % und 45 % mit einem Median von 12 %. Die absoluten Gehalte liegen im Bereich von 10 mg/kg bis 400 mg/kg mit einem Median von 110 mg/kg. Insbesondere sticht hier die Probe aus dem Steinhuder Meer hervor, bei der der organisch gebundene Phosphor den größten relativen Wert ausmacht (45%), wenngleich die Probe einen relativ niedrigen Wert für Gesamt-P aufweist (560 mg/kg). Eine Kartendarstellung der Werte findet sich in Abbildung 5.

Nun soll noch kurz auf die Fraktion III.1 eingegangen werden, die nach dem Protokoll definitionsgemäß „Nicht-Apatit-P(anorganisch)“ darstellt, jedoch aus eigenen Erkenntnissen auch zu einem signifikanten Teil die organischen Phosphonate enthält. Da diese Fraktion nicht thermisch behandelt wird und somit die Phosphonate intakt im Extrakt vorliegen, sollte diese Fraktion – zumindest bei höheren Phosphonatgehalten – unterschiedliche Werte je nach eingesetzter Analysetechnik aufweisen: Während die Molybdänblaumethode nur reaktive P-Verbindungen messen kann, wird über das ICP-OES der Gesamte P-

Gehalt bestimmt. Da Phosphonate in Bezug auf die Molybdänblau-Methode zum nicht-reaktiven Phosphor gehören, müssten sie in der Differenz der Ergebnisse beider Methoden auftauchen. Dieser methodische Unterschied beider Techniken war eine wesentliche Motivation zu deren kombiniertem Einsatz. Es wurde erhofft, dass sich eine durch den Phosphonat-P verursachte Differenz zeigt. Dieser Effekt konnte in den untersuchten Sedimentproben nicht zweifelsfrei festgestellt werden, was primär am geringen relativen P-Anteil der Phosphonate am Gesamtposphor lag. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Phosphonat-Einzelstoffgehalte nochmals eingegangen.

### Ergebnisse zur Phosphonat-Analytik

Parallel zu den P-Fraktionierungen mittels SMT-Protokoll wurden die Proben mit der am TZW entwickelten Phosphonat-Einzelstoffanalytik aus Feststoffproben untersucht. Diese Kombination aus Phosphonat-Analytik und SMT-Protokoll kam bei den hier untersuchten Sedimenten erstmalig zum Einsatz. Zudem wurde der Aspekt „Organische Phosphonate“ in der gezielten Literatur zum SMT-Protokoll bislang nicht beachtet.

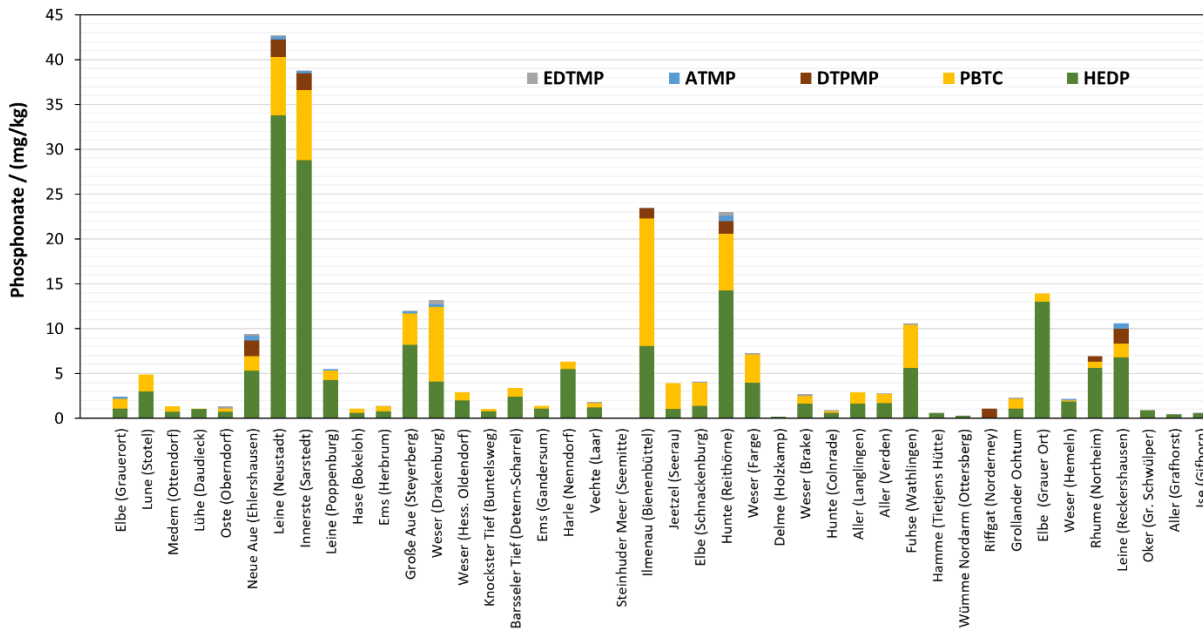


Abb. 6: Phosphonat-Gehalte in den Sedimenten per IC-ESI-MS/MS-Methode

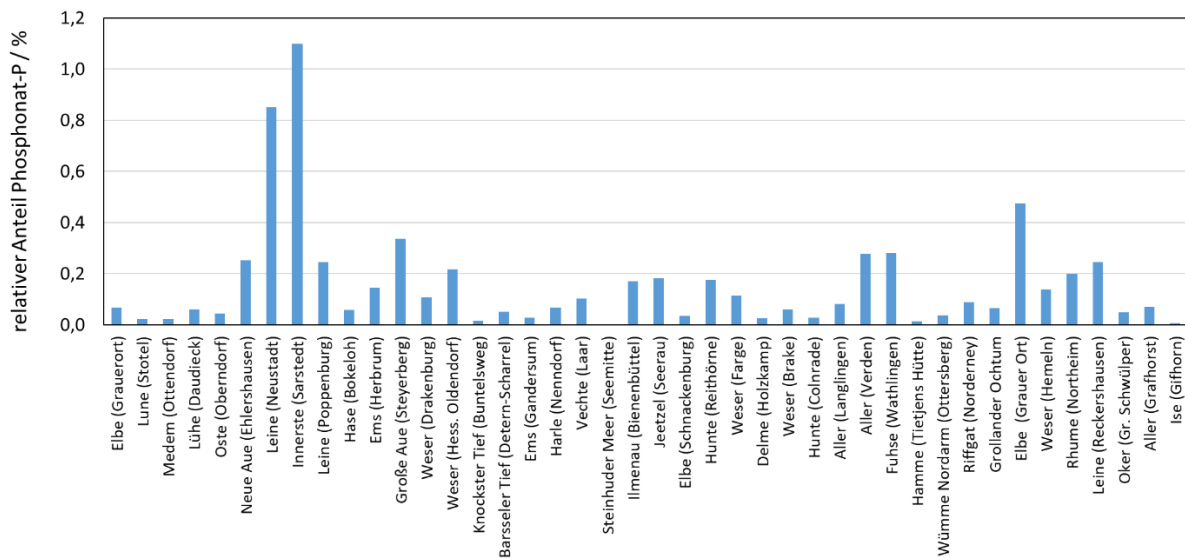


Abb. 7: Relative Anteile des Phosphonat-P am Gesamtphosphor

Die Summengehalte der fünf Phosphonat-Einzelstoffe liegen in einem Bereich zwischen  $< 0,1$  mg/kg (Steinhuder Meer) und 43 mg/kg (Leine bei Neustadt), wobei der Median bei 2,7 mg/kg liegt. In Abbildung 6 sind die ermittelten Gehalte graphisch aufgetragen. An der Leine liegen oberhalb der Probenahme-stelle die beiden größten Kläranlagen in Niedersachsen (Hannover-Herrenhausen und Hannover Gümmerwald) mit einem Wasseranteil von über 10 %. Dies kann eine Erklärung für die erhöhten Phosphonat-Werte sein.

Mit deutlichem Abstand wird in allen Proben HEDP als die Substanz mit den höchsten Gehalten gefunden. Die HEDP-Anteile machen oft  $> 50$  % bei den Summengehalten aus. An zweiter Stelle folgt PBCT, dann folgen DTPMP, ATMP und

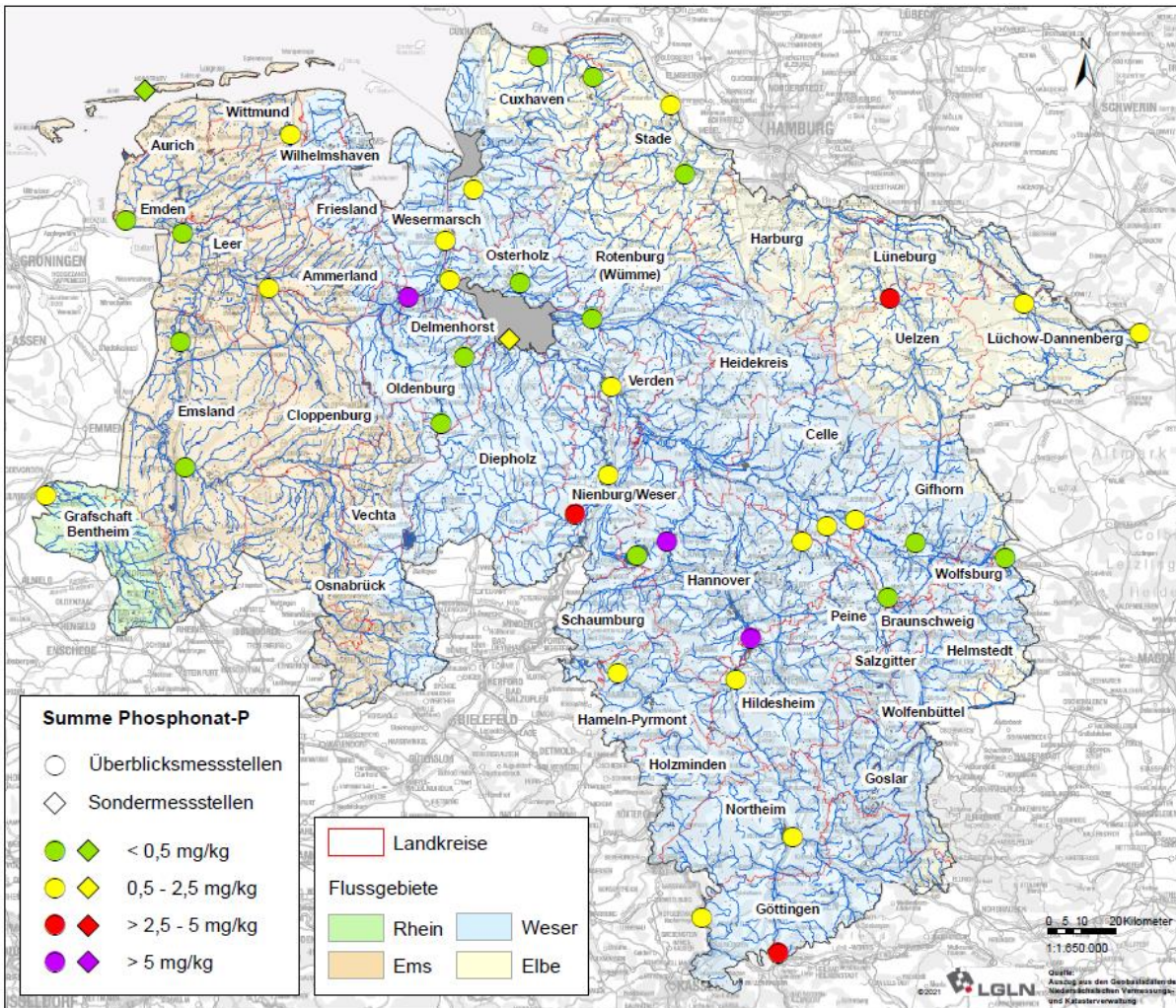
ETPMP mit deutlich niedrigeren Gehalten. Diese Abfolge ist für fast alle Proben gültig.

Für weitergehende Bilanzierungen und Vergleiche mit den Ergebnissen aus dem SMT-Protokoll wurde aus den ermittelten Phosphonat-Einzelstoffgehalten ihr jeweiliger P-Anteil errechnet. Die Summen der P-Anteile aus den Einzelverbindungen wurden in Abbildung 7 relativ zum Gesamtphosphorwert der jeweiligen Probe aufgetragen. Die relativen Anteile liegen in einem Bereich von  $< 0,006$  % bis 1,1 %, wobei der Median bei 0,08 % liegt.

Zur Übersicht der ermittelten Phosphonat-Gehalte in Niedersachsen wurden die gefundenen Gehaltsbereiche in vier farbige Kategorien eingeteilt und in eine Karte des Landes ein-

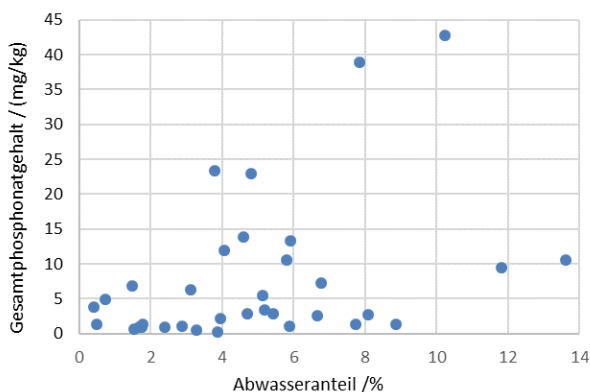
gezeichnet (s. Abbildung 8). Bei den getroffenen Kategorien < 0,5 mg/kg (grün), 0,5 mg/kg bis 2,5 mg/kg (gelb), 2,5 mg/kg bis 5 mg/kg (rot) und > 5 mg/kg (violett) ist zu beachten, dass sich diese Einteilung nicht auf gesetzliche Vorgaben o.ä. bezieht. Zur Stoffgruppe der organischen Phosphonate sind solche Qualitätsziele nicht bekannt. Die gewählten Bereiche sollen in

erster Linie einen relativen Vergleich der Gehalte untereinander ermöglichen. Eine weitergehende Interpretation der Phosphonatgehalte soll im folgenden Abschnitt über eine Korrelation mit den jeweiligen Abwasseranteilen an den Probenahmestellen erfolgen.



**Abb. 8:** Karte zu den Phosphonat-P-Summengehalten an den jeweiligen Probenahmestellen in Niedersachsen

### Bezug der Phosphonat-Messungen zu den Probenahmestellen



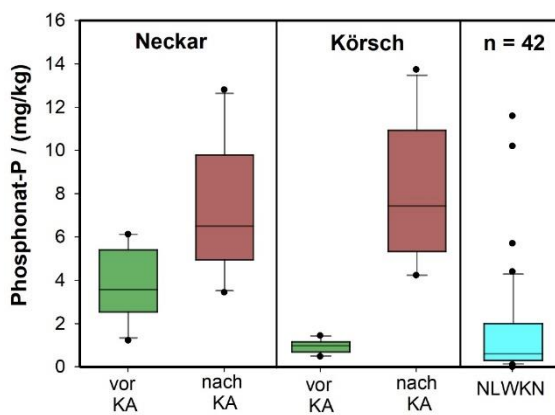
**Abb. 9:** Korrelation der Gesamtphosphonatgehalte mit dem modellierten Abwasseranteil an den Probenahmestellen

Die Auftragung der Gesamtphosphonatgehalte über die jeweilige Abwasserbelastung (bezogen auf MQ) der untersuchten Gewässer liefert eine moderate Korrelation (Abbildung 9). An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die untersuchten Sedimentproben im Jahr 2018/19 genommen wurden, die Abwasseranteile aber modellierte Werte für das Trockenjahr 2014 darstellen [36]. Entsprechende Abwasseranteile für 2004 und 2008 [ebenfalls 36] ergaben keine bessere Korrelation.

### Vergleich mit Literaturdaten

Zur Einordnung der erhaltenen Werte kann auf Daten aus einem vom UBA geförderten Vorhaben zurückgegriffen werden, in dem Sedimente zweier Flüsse vor und nach der Einleitung von Kläranlagen mehrfach beprobt wurden. Der Vergleich dieser Werte mit den Daten aus diesem Bericht ist in Abbildung 10 als Boxplot-Darstellung zu sehen. Zur Interpre-

tation der Daten ist zu beachten, dass der Neckar bereits vor der Kläranlage bei Stuttgart mit Phosphonaten belastet ist. Der Volumenanteil des geklärten Abwassers, das über die Kläranlage in den Neckar gelangt, liegt im unteren Prozentbereich im Vergleich zum Abfluss des Neckars. Die im geklärten Abwasser enthaltenen Phosphonate führen aber dennoch zu einer messbaren Erhöhung der Gehalte im Sediment. Diese Einleitsituation ist in etwa vergleichbar mit den in diesem Projekt betrachteten niedersächsischen Überblicksmessstellen, welche sich an größeren Fließgewässern befinden und meist verhältnismäßig geringe Abwasseranteile von <10 % aufweisen. Die Körsch kann vor der Einleitstelle hingegen als unbelastetes Fließgewässer gelten. Weiterhin übersteigt die Wassermenge aus der Kläranlage bei weitem den natürlichen Abfluss der Körsch. Beides führt dazu, dass nach der Einleitstelle stark erhöhte Phosphonat-Gehalte messbar sind.



**Abb. 10:** Box-Plot-Darstellung von Phosphonat-P-Gehalten in Sedimenten zweier Flüsse vor und nach Kläranlagen im Raum Stuttgart, sowie die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltenen Werte aus Niedersachsen.

Wird dieser Datensatz (vier Probenahmestellen mit je 10 Beprobungen) mit den Einzelwerten aus Niedersachsen verglichen, so kann für den Großteil der Messstellen erwartungsgemäß keine starke Belastung festgestellt werden. Diese Stellen können – analog zu den Werten der Körsch vor der Kläranlage – als wenig-belastet eingestuft werden. Nur vier der Proben wiesen Gehalte auf, die vergleichbar mit den Gehalten aus dem Neckar oder der Körsch nach der Einleitstelle der Kläranlage ausfallen. Bei diesen Proben (Leine (Neustadt), Innerste (Sarstedt), Ilmenau (Bienenbüttel) und Hunte (Reithörne)) liegt eine deutliche Belastung mit Phosphonaten vor. Die erhöhten Gehalte in diesen Proben lassen sich – wie bereits erläutert – über einen Abwassereinfluss erklären.

Bei dem hier gezogenen Vergleich ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den Proben aus Niedersachsen um Einzelwerte handelt. Aus den Beprobungen während des UBA-Projekts (je zehn Beprobungen im gleichen Flussabschnitt) und allgemeinen Erfahrungen aus dem Sedimentmonitoring ist aber bekannt, dass bei Einzelproben mit deutlichen

Schwankungen in den Werten zu rechnen ist. Für eine weitere Absicherung der Werte müssten weitere Beprobungen erfolgen.

## Zusammenfassung

**Einsatzmengen:** Organische Phosphonate kommen als Komplexbildner in vielen Haushaltsprodukten (primär in Wasch- und Reinigungsmitteln) zum Einsatz und verhindern z.B. Kalkausfällungen in Maschinen. Auf diese Haushaltsanwendungen entfällt in etwa die Hälfte der in Deutschland eingesetzten Phosphonatmenge. Die andere Hälfte wird in industriellen Prozessen oder als Antiscalant („Kesselsteinhemmer“) in Membrananlagen im Prozess der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Aus Berichten des Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW) geht hervor, dass die Einsatzmengen der organischen Phosphonate seit vielen Jahren zunehmen. Ein sprunghafter Zuwachs wurde ab dem Jahr 2017 beobachtet, da hier aufgrund einer EU-Verordnung zum Verbot von Phosphat in Geschirreinigern zunehmend organische Phosphonate als Ersatzstoffe eingesetzt werden [3]. Gegenwärtig finden jährlich rund 8.000 t in Haushaltsprodukten Verwendung.

**Eintrag in die aquatische Umwelt:** Nach ihrem Gebrauch gelangen die Phosphonate über die Abwässer in Kläranlagen. Dort werden sie zu einem großen Teil (ca. 80 % bis 90 %) durch Sorption am Klärschlamm aus der Wasserphase entfernt. Eine biologische Umsetzung im Klärprozess konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Die im gereinigten Abwasser enthaltenen Rest-Gehalte gelangen dann in die aufnehmenden Oberflächengewässer.

**Analytische Methode:** Obwohl Phosphonate schon seit Jahrzehnten in großen Mengen eingesetzt werden, liegen bislang nur sehr wenige publizierte Daten zu ihren Gehalten in der aquatischen Umwelt vor. Grund hierfür ist die sehr anspruchsvolle Analytik, die sich aus den speziellen Eigenschaften der Verbindungen ableitet. Am TZW ist es gelungen, eine Phosphonat-Spurenanalytik für Flüssig- und Feststoffproben auf Basis der Ionenchromatographie gekoppelt mit ESI-MS/MS-Detektionstechniken aufzubauen. Diese recht neue Methodik wurde für die aus Niedersachsen stammenden Sediment- und Schwebstoffproben eingesetzt, um einen landsweiten Überblick der Belastungssituation zu erhalten und etwaige Belastungsschwerpunkte zu identifizieren.

**Phosphor-Fraktionierung:** Ergänzend zur Phosphonat-Einzelstoffanalytik wurde erstmals systematisch untersucht, welchen Anteil die Phosphonate am Gesamtphosphor (Gesamt-P) in Sedimentproben ausmachen. Weiterhin sind in der Literatur diverse Extraktionsverfahren beschrieben, die Aussagen zum Anteil an organischen Phosphorverbindungen ermöglichen. Auch hier war es von Interesse, welchen Anteil diese anthropogenen Substanzen am organisch gebundenen Phosphor ausmachen, der sich zum größten Teil aus natürlichen P-Verbindungen zusammensetzt. Unter den verschiedenen Fraktionierungsmethoden wurde ein Ansatz gewählt, der eine Kombination aus sauren und basischen Extraktionsschritten und thermischen Behandlungen bei 450 °C nutzt. Das als so



genanntes „SMT-Protokoll“ vor ca. 20 Jahren entwickelte Verfahren wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen zur Charakterisierung von P-Fractionen in Sedimenten eingesetzt. Die Phosphor-Bestimmungen der Extrakte wurden ergänzend zur im SMT-Protokoll vorgeschlagenen photometrischen Molybdänblaumethode zusätzlich per ICP-OES durchgeführt. Über diese unabhängige Methode konnten die Daten überprüft bzw. verifiziert werden.

**Gehalte in den Sedimentproben:** Zur Analyse standen 42 Sediment- und Schwebstoffproben größtenteils von niedersächsischen Oberflächengewässerüberblicksmessstellen aus den Jahren 2018/2019 zur Verfügung. Die ermittelten Gesamt-P-Gehalte nach dem SMT-Protokoll lagen zwischen 110 mg/kg und 4800 mg/kg (Median 700 mg/kg).

Die Gehalte an organisch gebundenem Phosphor nach SMT-Protokoll lagen im Bereich zwischen 10 mg/kg und 400 mg/kg (Median bei 110 mg/kg). Der relative Anteil an organisch gebundenem Phosphor am Gesamt-P bewegte sich zwischen 3 % und 45 % (Median 12 %).

Über die Summe der als Einzelstoffe quantifizierten Phosphonate wurden Phosphonat-P Gehalte im Bereich zwischen < 0,1 mg/kg und 43 mg/kg (Median 2,7 mg/kg) ermittelt. Die relativen Anteile des Phosphonat-P am Gesamt-P liegen in einem Bereich von < 0,006 % bis 1,1 % (Median 0,08%). Aus den Daten zu den P-Anteilen geht hervor, dass die organischen Phosphonate in den untersuchten Sedimenten typischerweise nur einen geringen Anteil am Gesamt-P ausmachen, aber einzelne Gehalte im zweistelligen mg/kg-Bereich eindeutig auf anthropogenen Einfluss zurückzuführen sind. Zwischen der modellierten Abwasserbelastung der Gewässer und den Gesamtphosphonatgehalten der Sedimente wurde eine moderate Korrelation festgestellt.

**Vergleich mit Literaturdaten:** Zur weiteren Einordnung der Phosphonat-Gehalte wurde der Datensatz mit den Monitoring-Ergebnissen aus einem UBA-Projekt zu zwei Kläranlagen verglichen. Aus diesem Vergleich kann abgeleitet werden, dass der Großteil der Proben als gering-belastet gelten kann. Nur wenige Proben zeigten Werte, wie sie auch direkt hinter der Einleitung von Kläranlagen im Sediment gefunden wurden. Bei diesem Vergleich ist aber zu berücksichtigen, dass es sich bei den 42 untersuchten Proben um Einzelproben handelt. Frühere Erfahrungen haben gezeigt, dass sich die Phosphonatbelastung von Flusssedimenten am besten durch Mehrfachbeprobung und die Anfertigung Mischproben erfassen lässt [5]. Aus diesem Grund sind für belastbarere Daten und zur Abschätzung des Einflusses steigender Verbrauchsmengen weitere Beprobungen notwendig.

**Ausblick:** Für zukünftige Untersuchungen könnte der Schwerpunkt auf stärker belastete Gewässer gesetzt werden. Interessant könnte hier sowohl ein Längen- als auch ein Tiefenprofil vor und nach einer signifikanten Punktquelle sein. Insbesondere ein zeitliches Profil durch den Vergleich von aktuellen Proben und Rückstellproben könnte Aufschluss darüber

geben, ob sich die in 2017 signifikant angestiegenen Einsatzmengen von Phosphonaten in den Sedimentgehalten widerspiegeln. Zusätzliche Informationen zu den untersuchten Sedimentproben sowie analytische Einzelwerte und weitere graphische Abbildungen sind in einem Bericht zu den Untersuchungen publiziert, der frei auf der NLWKN-Seite zugänglich ist [37].

## Literatur

- [1] R. Groß, A. Leisewitz, K. Moch, Untersuchung der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, **2012**. Berichtsnummer UBA-FB 3709 65 430.
- [2] IKW Reporte 1992-2019, Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. ([www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/](http://www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/)).
- [3] Verordnung (EU) Nr. 259/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. März 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 648/2004 in Bezug auf die Verwendung von Phosphaten und anderen Phosphorverbindungen in für den Verbraucher bestimmten Waschmitteln und Maschinengeschirrspülmitteln (Text von Bedeutung für den EWR), **2012**.
- [4] E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke, Behavior of PBTC, HEDP, and aminophosphonates in the process of wastewater treatment, *Water*, **2020**, 12(1), 53.
- [5] E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke, Influence of wastewater discharge on the occurrence of PBTC, HEDP, and aminophosphonates in sediment, suspended matter, and the aqueous phase of rivers, *Water*, **2020**, 12(3), 803.
- [6] E. Matthus, N.T. de Oude, M. Bolte, J. Lemaire, Photodegradation of ferric ethylenediamine-tetra(methylene-phosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution, *Water Research*, **1989**, 23(7), 845-851.
- [7] B. Nowack, Determination of phosphonic acid breakdown products by high-performance liquid chromatography after derivatization, *Journal of Chromatography A*, **2000**, 942(1-2), 185-190.
- [8] B. Nowack, A.T. Stone, Degradation of nitrilotris (methylene-phosphonic acid) and related (amino) phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen, *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34(22), 4759-4765.
- [9] S.V. Kononova, M.A. Nesmeyanova, Phosphonates and their degradation by microorganisms, *Biochemistry (Moscow)*, **2002**; 67(2), 184-95. doi:10.1023/A:1014409929875.
- [10] D. Schowanek, W. Verstraete, Phosphonate utilization by bacterial cultures and enrichments from environmental samples, *Applied and Environmental Microbiology*, **1990**, 56(4), 895-903.
- [11] G. Forlani, V. Prearo, D. Wiczorek, P. Kafarski, J. Lipok, Phosphonate degradation by Spirulina strains: cyano-bacterial biofilters for the removal of anticorrosive poly-phosphonates from wastewater, *Enzyme and Microbial Technology*, **2011**, 48(3), 299-305. doi:10.1016/j.enzmictec.2010.12.005.
- [12] J. Steber, P. Wierich, Properties of hydroxyethane diphosphonate affecting its environmental fate: Degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration, *Chemosphere*, **1986**, 15(7), 929-945. doi:10.1016/0045-6535(86)900 58-5.

- [13] J. Steber, P. Wierich, Properties of aminotris (methylenephosphonate) affecting its environmental fate: Degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration, *Chemosphere*, **1987**, 16(6), 1323-1337. doi:10.1016/0045-6535(87)90069-5.
- [14] H. Raschke, H.-G. Rast, R. Kleinstück, H. Sicius, D. Wischer, Utilization of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as source of phosphorus by environmental bacterial isolates, *Chemosphere*, **1994**, 29(1), 81-88. doi:10.1016/0045-6535(94)90092-2.
- [15] E. Rott, H. Steinmetz, J.W. Metzger, Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants, *The Science of the Total Environment*, **2018**, 615, 1176-1191. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.223.
- [16] Phosphonates. Human & environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products. <http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf> **2004**. Accessed 01/2022.
- [17] W.E. Gledhill, T.C.J. Feijtel, Environmental Properties and Safety Assessment of Organic Phosphonates Used for Detergent and Water Treatment Applications. In: Oude NT de [Ed.] Detergents. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1992**, 261-285.
- [18] J. Steber, 3 - The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients. In: Johansson I, Somasundaran P, [Eds.] Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces. Elsevier Science B.V: Amsterdam, **2007**, 721-746.
- [19] J. Jaworska, H. van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. van de Plassche, T. Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, *Chemosphere*, **2002**, 47(6), 655-665. doi:10.1016/S0045-6535(01)00328-9.
- [20] C.K. Schmidt, B. Raue, H.-J. Brauch, F. Sacher, Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2013**, 94(4):385-398.
- [21] D. Armbruster, U. Müller, O. Happel, Characterization of phosphonate-based antiscalants used in drinking water treatment plants by anion-exchange chromatography coupled to electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **2019**, 1601, 189-204.
- [22] D. Armbruster, E. Rott, R. Minke, O. Happel, Trace-level determination of phosphonates in liquid and solid phase of wastewater and environmental samples by IC-ESI-MS/MS, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **2020**, 412, 4807-4825.
- [23] NLWKN, Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer, 2017, (abrufbar unter <https://bit.ly/2LkUkC8>).
- [24] L.M. Condon, S. Newman, Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils, *Journal of Soils and Sediments*, **2011**, 11, 830-840.
- [25] B.L. Turner, B.J. Cade-Menun, L.M. Condon, S. Newman, Extraction of soil organic phosphorus, *Talanta*, **2005**, 66, 294-306.
- [26] A.F. Cross, W.H. Schlesinger, A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems, *Geoderma*, **1995**, 64, 197-214.
- [27] R.A. Bowman, C.V. Cole, An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils, *Soil Science*, **1978**, 125(2), 95-101.
- [28] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment, *Journal of Environmental Monitoring*, **1999**, 1, 51-56.
- [29] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments – A synthesis of recent works, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 370, 224-228.
- [30] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Muntau, Ph. Quevauviller, Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material, *Journal of Environmental Monitoring*, **2001**, 3, 121-125.
- [31] P. Prado, J.F. López-Sánchez, G. Rauret, Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 376, 248-254.
- [32] P. Prado, G. Rauret, J.F. López-Sánchez, Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments – A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 508, 201-206.
- [33] M. Gracia-Albacete, A. Martín, M.C. Cartagena, Fractionation of phosphorus biowastes: Characterisation and environmental risk, *Waste Management*, **2012**, 32, 1061-1068.
- [34] C. Wang, Y. Zhang, H. Li, R.J. Morrison, Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment, *Limnology*, **2013**, 14, 147-157.
- [35] S. Baoqing, L. Jie, Z. Wenqiang, D. Zhenzhen, J. Xin, Characteristics of phosphorus components in the sediments of main rivers into the Bohai Sea, *Ecological Engineering*, **2016**, 97, 426-433.
- [36] B. Tetzlaff, P. Ta, Belastung der Fließgewässer Niedersachsens mit Human-Pharmaka (Phase II). Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2018**.
- [37] O. Happel, D. Armbruster, B. Schmutz, K. Nödler, R. Schmid, M. Schaffer, Quantifizierung von Phosphonaten in Sediment- und Schwebstoffproben sowie deren Beitrag am extrahierbaren organischen Gesamtphosphor (EOP) – Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2022**. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/180102/>

#### Korrespondenzadresse

Dr. Oliver Happel  
Abteilung Wasserchemie  
DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe  
Tel.: 0721 9678-155 / FAX: 0721 9678-104  
[oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de) / [www.tzw.de](http://www.tzw.de)