

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt

Vorkommen und Verhalten anthropogener organischer Schadstoffe im Fluss Innerste

Teil 1: EDTA und verwandte Aminopolycarbonsäure-Komplexbildner

durchgeführt von der
Abteilung Chemie der Universität Hildesheim
im Auftrag des
Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Natur-
schutz (NLWKN)

Berichtszeitraum: Juli 2016 bis März 2017

J. Jaeger, C. Priert, S. Zenzes, J. Hinrichs* (Stiftung Universität Hildesheim)
D. Steffen† (NLWKN)

* Dr. Jan Hinrichs (korrespondierender Autor)
Universität Hildesheim
Institut für Biologie und Chemie • Abteilung Chemie
Universitätsplatz 1
31141 Hildesheim

† Dr. Dieter Steffen
NLWKN – Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
Aufgabenbereich: Oberirdische Gewässer
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

1 Einleitung und Motivation

Während die starke ökologische Belastung der Innerste mit Schwermetallen durch den ehemaligen Harzer Bergbau hinlänglich bekannt ist,^[1] existieren wenige Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen des Eintrags organisch-chemischer Substanzen auf das lokale Ökosystem des Flusses. Im Rahmen der gesetzlichen Gewässerüberwachung wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene organisch-chemische Substanzen anthropogenen Ursprungs und entsprechende Metaboliten in der Innerste und ihren Zuflüssen nachgewiesen, deren Auswirkungen auf das Ökosystem umstritten oder gar negativ sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich zumeist um Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Biozide oder Industriechemikalien, die sehr unterschiedliche chemische Strukturen aufweisen (Abbildung 1).^[2]

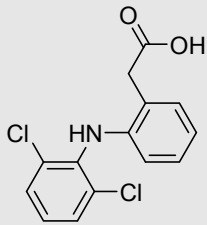
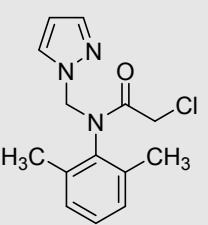
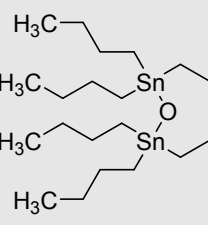
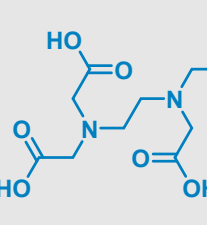
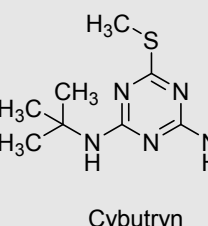
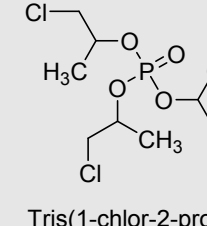
Arzneimittel	Pflanzenschutzmittel	Biozide	Industriechemikalien
 Diclofenac (DCF)	 Metazachlor	 Tributylzinnnoxid (TBTO)	 Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA)
 Carbamazepin (CBZ)	 Chloridazon	 Cybutryn	 Tris(1-chlor-2-propyl)-phosphat (TCPP)

Abbildung 1. Strukturen ausgewählter, organisch-chemischer Umweltkontaminanten, die in der Innerste und ihren Zuflüssen nachgewiesen wurden.^[2]

Aufgrund des großen zeitlichen und messtechnischen Aufwands im Bereich der Spurenanalytik handelt es sich bei vielen dieser bisherigen Untersuchungen um orientierende Monitoring-Kampagnen an wenigen Messpunkten entlang der Innerste. Dabei können die konkreten, für den Stoffeintrag verantwortlichen Quellen oft nicht eindeutig identifiziert werden. Daher sollen im Rahmen einer Forschungsreihe zunächst aktuelle Daten zum Vorkommen bzw. Eintrag ausgewählter, organisch-chemischer Umweltkontaminanten an repräsentativen Messpunkten entlang des Flussverlaufes der Innerste erhoben werden. Für eine eingehende Untersuchung wurde dazu als exemplarischer Vertreter der organischen Spurenstoffe die früher in großen Mengen eingesetzte Industrie- und Haushaltschemikalie EDTA ausgewählt. Daneben sollte die Relevanz des Eintrags toxischer Organozinnverbindungen, wie z. B. des Tributylzinnkations (TBT), in die Innerste eruiert werden.

Neben der Identifizierung möglicher Eintragsquellen sollen ebenfalls die Auswirkungen des Eintrags auf die lokale Umwelt bzw. der Verbleib der Substanzen im Wasserkreislauf näher beleuchtet werden. Perspektivisch können dann Maßnahmen zur Reduktion des Eintrags solcher organischer Schadstoffe in den Fluss erarbeitet werden.

2 EDTA und verwandte Aminopolycarboxylate

2.1 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Das zur Gruppe der Aminopolycarboxylate bzw. –carbonsäuren gehörende Ethylendiamintetraacetat (EDTA, **1**) bzw. die korrespondierende Ethylendiamintetraessigsäure (H₄EDTA, oft ebenfalls als EDTA abgekürzt) wird zur Komplexierung bzw. Maskierung von (häufig störenden) Metallionen in diversen chemischen (v. a. industriellen) Prozessen eingesetzt (Abbildung 2).

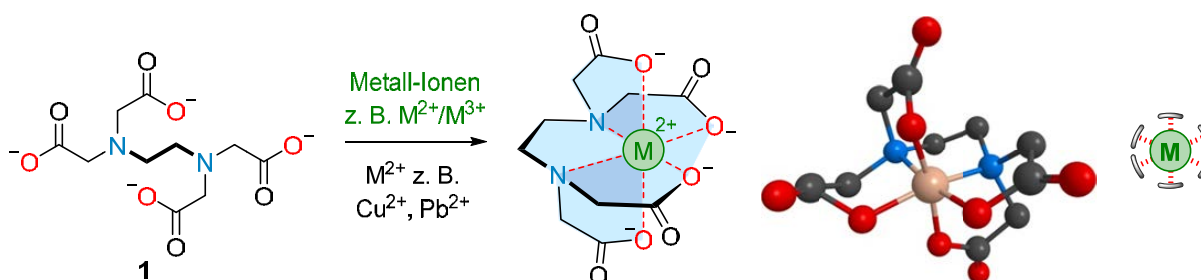


Abbildung 2. Struktur von Ethylendiamintetraacetat (EDTA, **1**) und einem Metall-EDTA-Komplex mit einem zweiwertigen Metallion (links) sowie vereinfachtes Schema der Komplexbildung eines Metalls M durch EDTA (rechts).

In der Vergangenheit wurden EDTA und seine Salze (v. a. Na₂H₂EDTA, Na₄EDTA oder Ca-Na₂EDTA = E 385) als synthetische Komplexbildner weltweit in großen Mengen verkauft. Die letzten verfügbaren, verlässlichen Verkaufszahlen für Westeuropa bzw. Deutschland stammen aus dem Jahr 1999 (34.546 t/a bzw. 3894 t/a bezogen auf H₄EDTA)^[3]. Während in den vorangegangenen zehn Jahren ab 1989 ein stetiger Anstieg der verkauften Mengen an EDTA in Westeuropa verzeichnet wurde, waren die anteiligen Verkaufsmengen in Deutschland rückläufig (Abbildung 3).

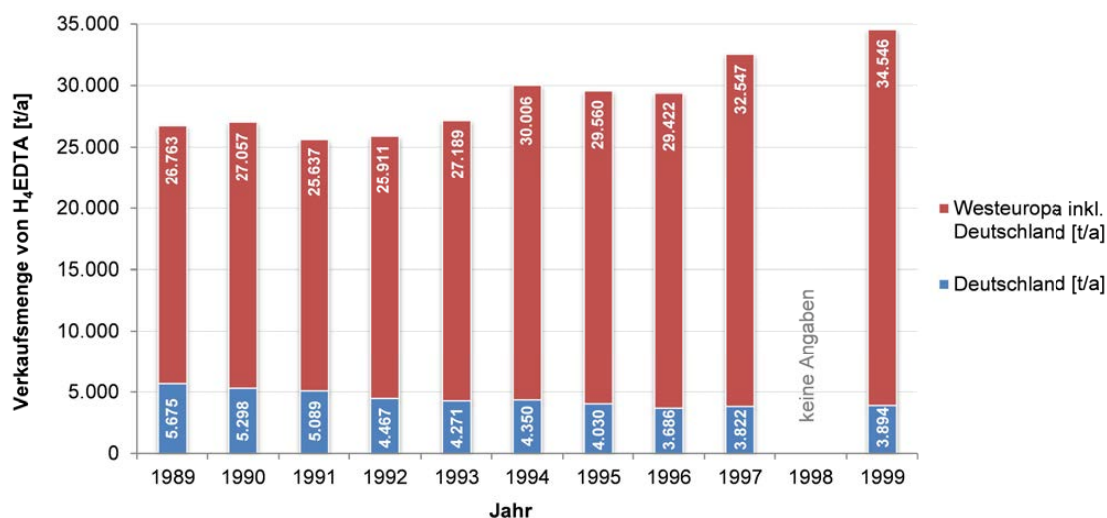


Abbildung 3. Verkaufszahlen von EDTA (bezogen auf H₄EDTA) in Westeuropa und Deutschland in den Jahren 1989 bis 1999.^[3]

Mit 1135 Tonnen (entsprechend 29 %) fand der größte Anteil des verkauften EDTA in der Photoindustrie Anwendung. Darüber hinaus wurden größere Mengen für Detergenzien (in Haushalt und Industrie), landwirtschaftliche Agrochemikalien sowie für die Kosmetik-, Textil- und Papierindustrie benötigt (Abbildung 4).^[3]

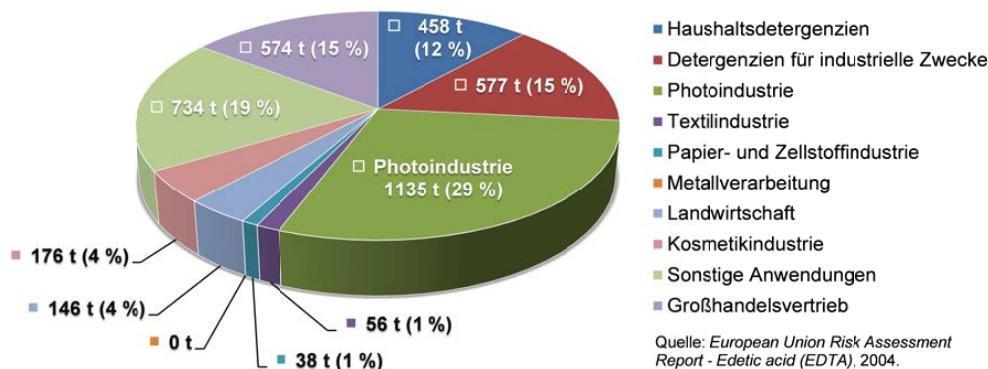


Abbildung 4. Anwendungsbereiche und entsprechende Verkaufsmengen (in Tonnen) von EDTA in Deutschland im Jahr 1999.^[3]

2.2 Eintrag in die Umwelt

Da im Abwasser anfallendes EDTA unter konventionellen Bedingungen biologisch schwer abbaubar ist^[4] und daher in Kläranlagen in der Regel nur unzureichend eliminiert werden kann,^[5] wird die Substanz auf diese Weise in größeren Mengen in Oberflächengewässer und damit auch potentiell in das Trinkwasser eingetragen. In der Umwelt erfolgt der Abbau von EDTA fast ausschließlich auf abiotischem Wege durch photolytisch induzierte Decarboxylierung entsprechend vorliegender Eisen(III)-Komplexe (Abbildung 5).^[6]

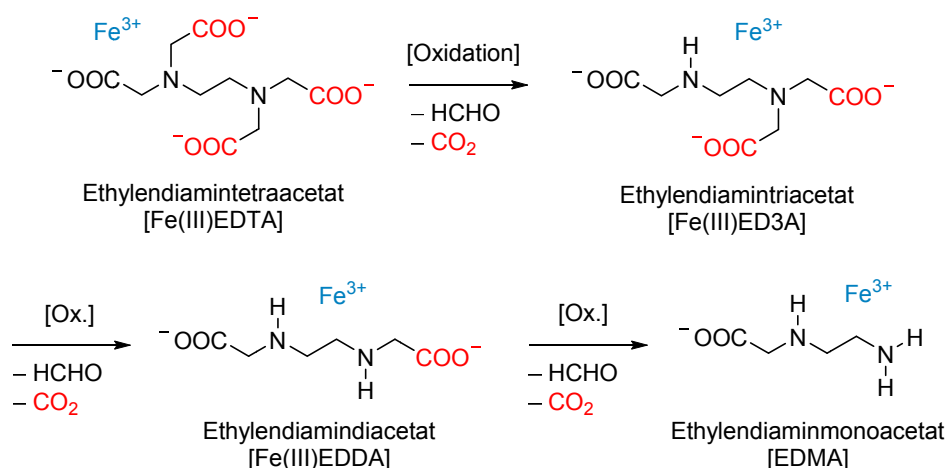


Abbildung 5. Abiotischer Abbau von EDTA in Form seiner Eisen(III)-Komplexe unter Lichteinwirkung.

Im Sommer kann die Halbwertszeit von Fe(III)EDTA-Komplexen in einem Fluss je nach pH-Wert bei direkter Sonneneinstrahlung wenige Stunden betragen, während der abiotische Abbau im Winter etliche Tage dauern kann.^[7]

Aufgrund der schlechten Abbaubarkeit des EDTA ist es nicht verwunderlich, dass die Substanz zu denjenigen anthropogenen, organischen Kontaminanten gehört, die weltweit in den höchsten Konzentrationen in aquatischen Systemen gefunden werden können.^[8] So wurden seit den 1980er Jahren v. a. in den deutschen Industrieregionen entlang des Rheins stark erhöhte EDTA-Frachten gemessen, die sich z. B. an einem Messpunkt in Düsseldorf im Jahr 1990 auf ungefähr 870 t/a beliefen.^[9]

Aus Untersuchungen des schweizerischen Flusses Glatt ging aus der Kombination analytischer Messmethoden und Gleichgewichtsberechnungen hervor, dass EDTA im Flusswasser überwiegend in Form von Fe(III)- oder Zn(II)-Komplexen vorliegt.^[10] Ebenfalls wurde das Wasser im Zu- und Ablauf schweizerischer Kläranlagen untersucht und festgestellt, dass EDTA darin hauptsächlich in komplexierter Form mit Fe^{3+} -, Ni^{2+} - oder Ca^{2+} -Ionen vorliegt (Abbildung 6).^[5a, 11]

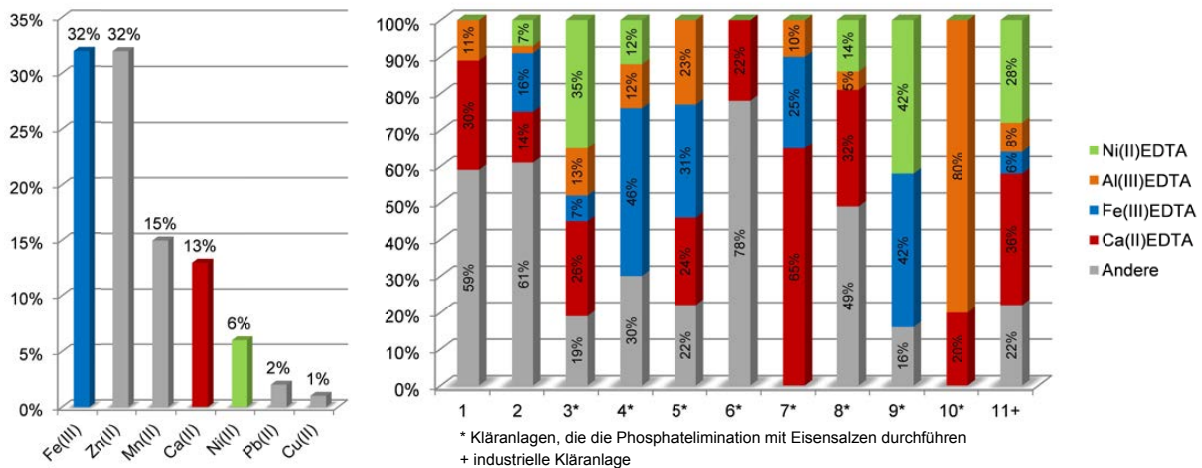


Abbildung 6. Prozentualer Anteil verschiedener Metall-EDTA-Komplexe im schweizerischen Fluss Glatt (links)^[5a] und im Ablauf verschiedener, schweizerischer Kläranlagen (rechts)^[11]

2.3 Ökotoxizität und Verhalten in der Umwelt

Im Verlauf der letzten Jahrzehnte sind neben zahlreichen Untersuchungen zum Eintrag auch die Umweltauswirkungen bzw. die Ökotoxizität von EDTA erforscht worden. Dabei wurde festgestellt, dass von EDTA und seinen Natriumsalzen für Wasserorganismen eine nur geringe akute Toxizität bei hohen Konzentrationen ($\text{LC}_{50} > 100 \text{ mg/L}$) zu verzeichnen ist und keine Bioakkumulation des sehr gut wasserlöslichen EDTA im Fettgewebe aquatischer Vertebraten, wie z. B. im Blauen Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*), stattfindet.^[12] Bei Untersuchungen an Wasserflöhen (*Daphnia magna*) konnte sogar eine deutliche Reduktion der Toxizität von in Wasser gelösten Schwermetallionen, wie z. B. Cu^{2+} , Cd^{2+} oder Zn^{2+} , um den Faktor 17 bis 1700 infolge der Komplexierung mit EDTA festgestellt werden. Im gleichen Zuge wurde interessanterweise jedoch auch eine fünfmal höhere Toxizität des Hg(II)EDTA-Komplexes im Vergleich zu freien Hg^{2+} -Ionen verzeichnet.^[13]

Im Fall des marinen Bakteriums *Photobacterium phosphoreum* konnte neben der Reduktion der Toxizität von Pb^{2+} und Zn^{2+} -Ionen durch Komplexierung mit EDTA in einem Microtox[®]-Assay auf molarer Basis eine Zunahme der Toxizität der eigentlich nicht-toxischen Eisen(III)-Ionen ($\text{EC}_{50} = 551 \mu\text{mol/L}$) im Vergleich zum entsprechenden Fe(III)EDTA-Komplex ($\text{EC}_{50} = 210 \mu\text{mol/L}$) festgestellt werden.^[14]

Trotz der geringen aquatischen Ökotoxizität von EDTA konnte in etlichen Untersuchungen gezeigt werden, dass umweltrelevante Gehalte an EDTA durchaus in der Lage sind, das Algenwachstum direkt und indirekt zu stimulieren. So ließ sich z. B. ein signifikanter Anstieg des Phytoplankton-Wachstums bei Wasserproben aus der Regnitz (Nebenfluss des Mains in Bayern) feststellen, wenn diese mit ca. 30 bis 100 $\mu\text{g/L}$ EDTA versetzt worden waren.^[12] Als Ursachen für die Stimulation des Algenwachstums durch Aminopolycarboxylate wie EDTA können vier wesentliche Faktoren angenommen werden:

1. Erhöhung der Bioverfügbarkeit essentieller Spurenelemente aufgrund der Komplexierung entsprechender Metallionen und Verbesserung der Wasserlöslichkeit (z. B. Fe^{3+})
2. Reduktion der Toxizität natürlich vorkommender Schwermetalle, die das Wachstum gewisser aquatischer Spezies auf natürliche Weise limitieren würden (v. a. Cu^{2+})^[15]
3. Erhöhung des Stickstoffeintrags z. B. nach photochemischem Abbau von EDTA
4. Remobilisierung von Phosphaten, die eigentlich als unlösliche Eisen(III)-phosphate im Sediment vorliegen und durch Komplexierung der Fe(III)-Ionen rückgelöst werden

Für den Menschen geht jedoch von den in der Umwelt vorkommenden Mengen an EDTA nach jetzigem Wissensstand keinerlei akute Gefahr aus.^[3] Einen wichtigen Faktor hinsichtlich der Umweltrelevanz stellt dagegen die Möglichkeit zur Mobilisierung von Metallionen in Sedimenten durch Komplexierung mit EDTA dar. Wie bereits zuvor erwähnt, liegt EDTA in Fließgewässern hauptsächlich in Form seiner Metallkomplexe (z. B. Zn(II)EDTA , Ca(II)EDTA oder Fe(III)EDTA)^[10] vor. In Abhängigkeit des pH-Wertes sind diese Metall-EDTA-Komplexe prinzipiell in der Lage, im Flusssediment bzw. Grundwasserleitergestein adsorbierte Schwermetalle durch Austauschreaktionen zu remobilisieren (Abbildung 7).^[16]

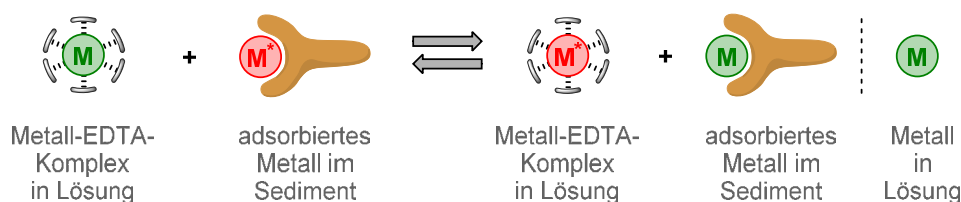


Abbildung 7. Schema der (Re-)Mobilisierung von im Sediment befindlichen (adsorbierten) Metallionen durch Austauschreaktion mit Metall-EDTA-Komplexen.

An künstlich hergestellten Eisenoxiden (Goethit und Ferrihydrit) als Modellverbindungen für Grundwasserleiter konnte eine signifikante Remobilisierung adsorbierter Schwermetalle wie z. B. Zn^{2+} oder Pb^{2+} bei einem pH-Wert von 8 insbesondere durch den Ca(II)EDTA - bzw. den Fe(III)EDTA -Komplex bei Konzentrationen von 12 $\mu\text{mol/L}$ beobachtet werden.^[17]

In der gleichen Studie wurde auch eine Remobilisierung von im Sediment des Flusses Glatt adsorbierten Zink(II)-Ionen durch EDTA nachgewiesen, wobei die Konzentration der gelösten bzw. remobilisierten Zink-Ionen direkt proportional zur eingesetzten Menge verschieden konzentrierter Ca(II)EDTA-Lösungen (0,68 bis 17,12 $\mu\text{mol/L}$) war. Allerdings wurden in diesen Laboruntersuchungen höhere EDTA-Konzentrationen eingesetzt als im Fluss Glatt detektiert worden sind (Konzentrationen bis zu 0,6 $\mu\text{mol/L}$ entsprechend 173 $\mu\text{g/L}$ EDTA). Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren (z. B. pH-Wert, Vorliegen verschiedener Metall-EDTA-Komplexe und Sedimentbeschaffenheit)^[18] wird eine Remobilisierung adsorbierter Schwermetalle durch die tatsächlich in der Umwelt vorkommenden Mengen an EDTA kontrovers diskutiert. In Hinblick auf die Schwermetallbelastung der Innerste stellt eine potentielle Remobilisierung abgelagerter Metalle aus den Sedimenten durch EDTA und verwandte Komplexbildner jedoch einen sehr wichtigen Aspekt dar.

2.4 Beschränkungen des EDTA-Eintrags und Einsatz alternativer Komplexbildner

Infolge eines wachsenden Umweltbewusstseins und der nicht absehbaren Konsequenzen des übermäßigen EDTA-Eintrags wurde am 31.07.1991 vom damaligen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) eine „Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA“^[19] verkündet, in der u. a. der Verband der Chemischen Industrie (VCI) und die BASF AG als Hersteller von EDTA eine mittelfristige Halbierung der damaligen EDTA-Frachten oberirdischer Gewässer anstrebten. Nach Inkrafttreten dieser Selbstverpflichtung konnte deutschlandweit eine deutliche Verringerung der Verkaufszahlen und gemessenen Frachten von EDTA festgestellt werden. Da jedoch die Halbierung der Frachten im angestrebten Zeitraum nicht gelang, wurden die Zielvereinbarungen im Jahr 2000 ergänzt bzw. aktualisiert^[20] und laut Angaben des VCI im Jahr 2002 erreicht.^[21]

Zusätzlich zur Reduzierung der EDTA-Verwendung wurde der Einsatz besser abbaubarer und damit umweltverträglicherer Aminopolycarbonsäure-Komplexbildner, wie z. B. Nitrilotriessigsäure (NTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA), propagiert (Abbildung 8).

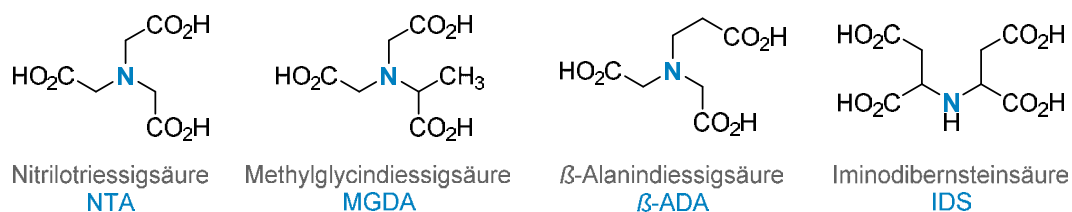


Abbildung 8. Aminopolycarbonsäuren mit besserer Bioabbaubarkeit als EDTA.

2.5 Aktuelle Daten zum Vorkommen von EDTA in deutschen Gewässern

Trotz entsprechender Maßnahmen zur Einschränkung der EDTA-Nutzung und zur Reduktion des Eintrags in die Gewässer wird EDTA als starker Komplexbildner in etlichen chemischen Prozessen und z. B. in Körperpflegemitteln nach wie vor eingesetzt. Demzufolge lassen sich im Rahmen der Gewässerüberwachung in verschiedenen Gewässertypen – vor allem im Abwasser – deutschlandweit auch in jüngerer Vergangenheit immer noch signifikante Mengen an EDTA detektieren (Abbildung 9).

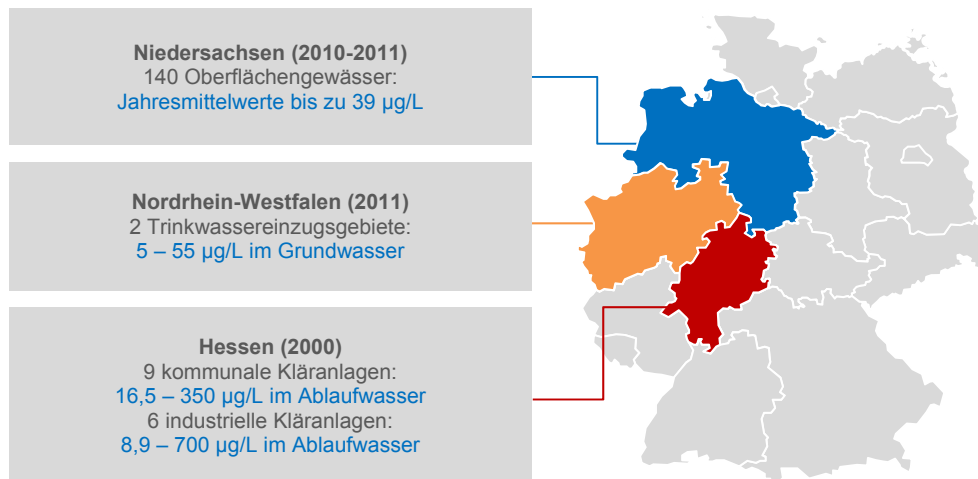


Abbildung 9. Untersuchungsergebnisse zum Vorkommen von EDTA in verschiedenen Gewässertypen in den Bundesländern Niedersachsen^[2f], Nordrhein-Westfalen^[22] und Hessen^[23].

So wurden beispielsweise in einer 2013 veröffentlichten Studie des NLWKN deutliche Überschreitungen des von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) vorgeschlagenen Orientierungswertes für EDTA (10 µg/L) bei 24 von 140 ausgewählten Messstellen im Jahresmittel festgestellt. Daneben wurde an 22 weiteren Messstellen eine Überschreitung des halben Orientierungswertes festgestellt. Unter anderem war die Innerste an einem Messpunkt in Sarstedt mit einem EDTA-Gehalt von 9 µg/L auffällig.^[2f]

3 Methoden und Materialien

3.1 Messpunkte

Im Rahmen der Untersuchungen zur aktuellen Belastung des Flusses Innerste mit organischen Kontaminanten wie EDTA wurden zunächst acht repräsentative Messpunkte (M1 bis M8) entlang des Flussverlaufs zur Beprobung ausgewählt. Diese befinden sich überwiegend hinter bekannten Einleitern, um deren Einfluss auf das Vorkommen anthropogener organischer Schadstoffe im Fluss abschätzen zu können. Informationen zu der Art und den Koordinaten vorhandener Einleiter entlang der Innerste in den jeweils gekennzeichneten Landkreisen wurden der niedersächsischen Landesdatenbank für wasserwirtschaftliche Daten^[24] entnommen. Hierbei wird deutlich, dass es sich bei den Einleitern entlang der Innerste überwiegend um kommunale Kläranlagen handelt (Abbildung 10).

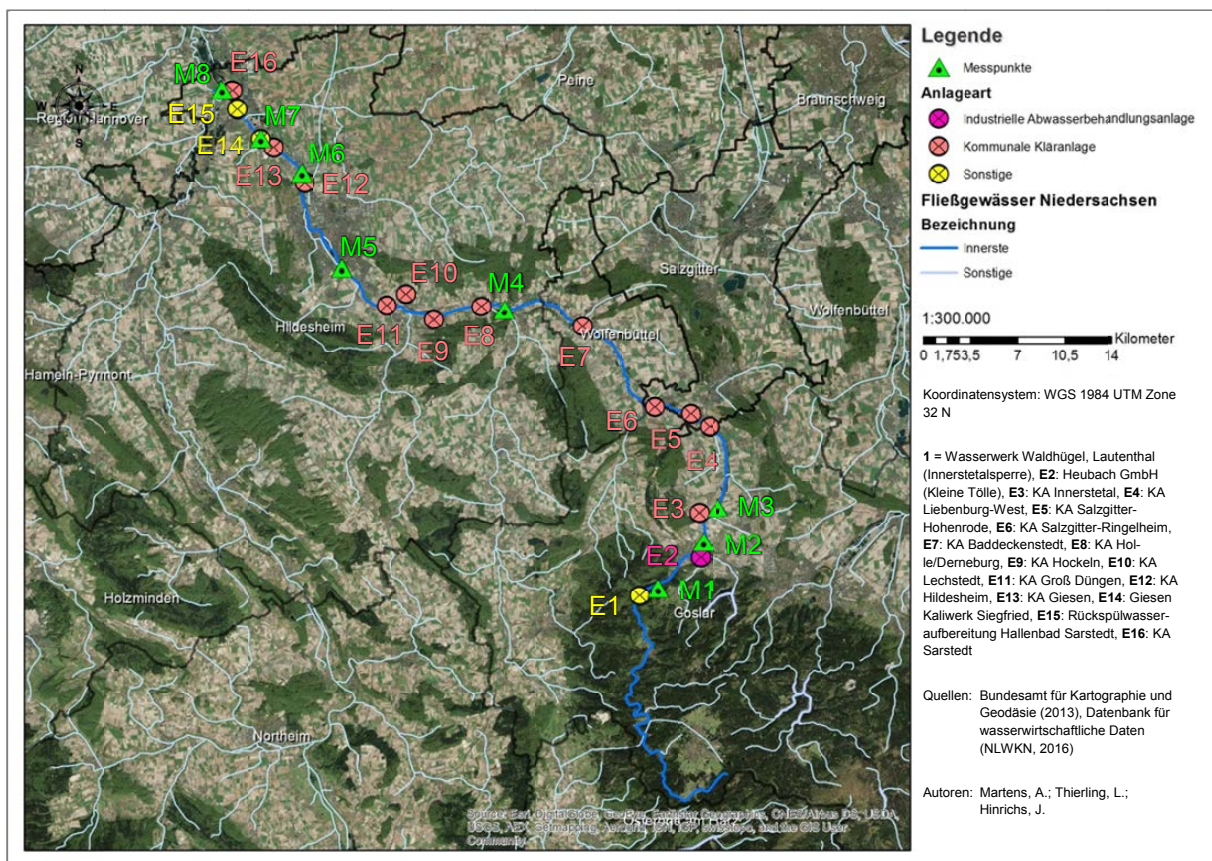


Abbildung 10. Einleiter (E) und ausgewählte Messpunkte (M) entlang der Innerste.

Aus dem Lagebericht zur Beseitigung kommunaler Abwässer in Niedersachsen aus dem Jahr 2015^[25] ist ferner zu entnehmen, dass die drei Kläranlagen Innerstetal (E3), Hildesheim (E12) und Sarstedt (E16) aufgrund ihrer Ausbaugröße die größten Abwassermengen zu verzeichnen haben und damit potentiell auch die größten Mengen schwer abbaubarer, organischer Kontaminanten in die Innerste einleiten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Kenngrößen kommunaler Kläranlagen (KA) mit einer Ausbaugröße von mindestens 2.000 Einwohnern (EW) entlang der Innerste.^[25]

Name der KA	Ausbaugröße [EW]	Abwassermenge Q_a [m ³ /a]
Innerstetal (E3)	70.000	3.977.000
Liebenburg-West (E4)	4.000	186.000
Salzgitter-Ringelheim (E6)	4.000	149.000
Baddeckenstedt (E7)	9.800	734.000
Holle/Derneburg (E8)	9.500	474.000
Groß Düngen (E11)	10.000	521.000
Hildesheim (E12)	240.000	10.760.000
Giesen (E13)	19.000	768.000
Sarstedt (E16)	34.000	1.115.000

Daher wurde besonderes Augenmerk auf die Messpunkte M3, M6 und M8 gelegt, die sich im Flussverlauf nach den Zuläufen der drei besagten Kläranlagen befinden. Aufgrund der größten anfallenden Abwassermenge von über 10 Millionen Kubikmetern pro Jahr wurde die Kläranlage Hildesheim (E12) kontaktiert, deren Analysenlabor ab Juni 2016 freundlicherweise monatlich eine 24-Stunden-Mischprobe des Innerste-Zuflusses zur Verfügung stellte. Im weiteren Verlauf des Projekts konnten ab Oktober 2016 auch Mischproben aus dem Schöningsteich der Kläranlage Innerstetal (E3) analysiert werden. In Tabelle 2 sind die Lage sämtlicher Messpunkte, entsprechende Kurzbeschreibungen und Datumsangaben der Probenahme aufgeführt.

Tabelle 2. Übersicht zu Messpunkten und Datumsangaben der Probenahme.

Messpunkt	Kurzbeschreibung des Messpunkts	Koordinaten	Probenahme
M1	Nach Innerstetalsperre	51°54'55.77"N 10°17'59.97"O	
M2	Vor KA Innerstetal	51°56'33.23"N 10°20'53.61"O	
M3	Nach KA Innerstetal (Palandsmühle)	51°57'54.86"N 10°21'51.68"O	
M4	Derneburg	52° 5'57.89"N 10° 8'14.41"O	14.07.2016 11.08.2016
M5	Vor KA Hildesheim	52° 7'42.45"N 9°57'43.56"O	08.09.2016 13.10.2016
M6	Nach KA Hildesheim	52°11'31.58"N 9°55'12.00"O	09.11.2016 08.12.2016
M7	Vor KA Sarstedt	52°12'54.59"N 9°52'34.93"O	13.01.2017 09.02.2017
M8	Nach KA Sarstedt (Ruthe)	52°14'53.19"N 9°50'4.50"O	09.03.2017
E12	24-Stunden-Mischprobe der KA Hildesheim (Zufluss zur Innerste)	---	
E3	Mischprobe der KA Innerstetal	---	

3.2 Probenahme, -konservierung und Vor-Ort-Analytik

Die Probenahme aus dem Fließgewässer wurde standardisiert nach DIN 38402-15^[26] mit einem Schöpfbecher von entsprechenden Brücken an den jeweiligen Messpunkten vorgenommen. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Proben wurden mit Hilfe entsprechender Messgeräte bzw. Sonden direkt vor Ort erfasst. Zur Konservierung wurden die Proben nach der Entnahme im Verhältnis 1:100 mit einer wässrigen Formaldehyd-Lösung versetzt und falls nötig im Tiefkühlschrank bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln aufbewahrt.

3.3 Analytik ausgewählter Organozinnverbindungen

Aufgrund der zu erwartenden, sehr niedrigen Konzentrationen im unteren Nanogramm-pro-Liter-Bereich wurde vor der zeitaufwendigen Entwicklung einer eigenen Messmethode ein externes Labor (Institut Dr. Nowak GmbH & Co. KG, Ottersberg) mit der Voruntersuchung ausgewählter Abwasserproben auf das Vorhandensein toxischer Zinnorganika betraut. Dabei wurden die Proben gemäß DIN EN ISO 17353:2005-11 gaschromatographisch auf sechs Organozinnverbindungen und bzw. -kationen untersucht (Abbildung 11).

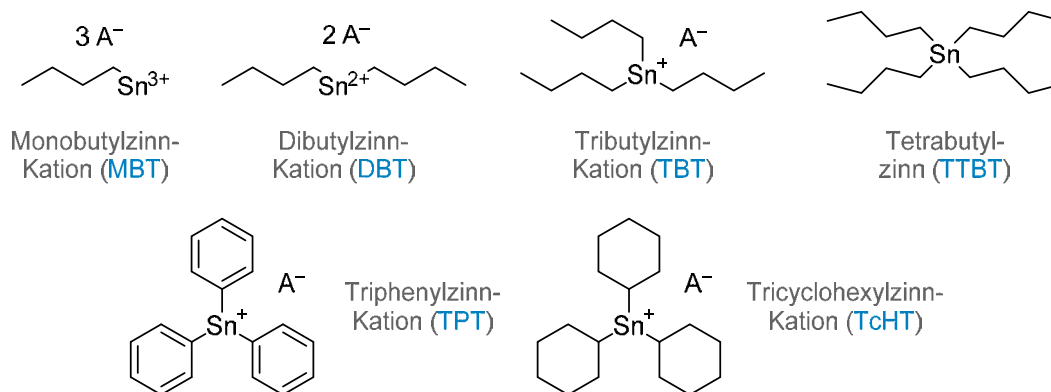


Abbildung 11. Strukturen der analysierten Organozinnverbindungen bzw. -kationen.

Die entsprechenden Gegenionen bzw. Anionen (A⁻) wurden bei diesem Analysenverfahren nicht bestimmt.

3.4 Gehaltsbestimmung von EDTA und verwandten Komplexbildnern

3.4.1 Allgemeine Vorgehensweise

Für die Bestimmung des Gehalts von EDTA in den entsprechenden Wasserproben wurde auf die Norm „Bestimmung von sechs Komplexbildnern – Gaschromatographisches Verfahren“ (DIN EN ISO 16588:2004-02)^[27] und eine freundlicherweise vom NLWKN zur Verfügung gestellte Standardarbeitsanweisung zurückgegriffen. Neben EDTA sollten unter Zuhilfenahme beider Dokumente noch weitere strukturverwandte Komplexbildner gaschromatographisch (GC) mit Hilfe eines stickstoffsensitiven Detektors (GC-NPD) oder Massenspektrometers (GC-MS) analysiert werden (Abbildung 12).

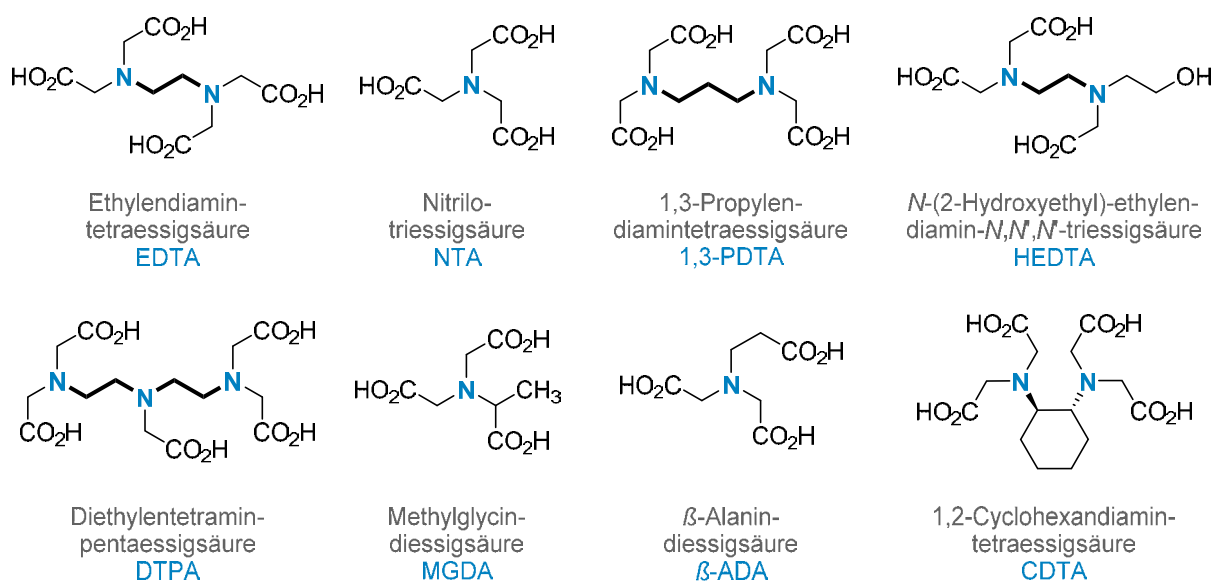


Abbildung 12. Strukturen der untersuchten Komplexbildner.

Für sämtliche Gehaltsbestimmungen wurde 1,2-Propyldiamintetraessigsäure (1,2-PDPA) als interner Standard verwendet. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine zum EDTA strukturanaloge Aminopolycarbonsäure, die an der Kohlenstoffkette eine zusätzliche Methylgruppe trägt und nicht in Umweltproben vorkommt (Abbildung 13).

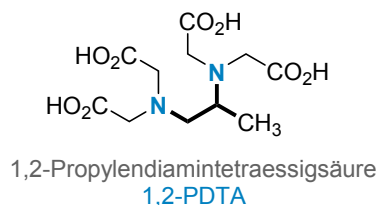


Abbildung 13. Struktur des internen Standards 1,2-PDPA.

Da es sich bei allen Aminopolycarbonsäuren bzw. –carboxylaten um schwerflüchtige und sehr polare Verbindungen handelt, müssen diese für eine gaschromatographische Bestimmung in ihre entsprechenden (leichter flüchtigen) Ester überführt werden.

3.4.2 Derivatisierung und Referenzsubstanzen

Da zur eindeutigen Identifizierung der Ester in den aufbereiteten Wasserproben und zur Etablierung der eigentlichen Messmethode bzw. –parameter am GC entsprechende Referenzsubstanzen benötigt wurden, sind sämtliche Aminopolycarbonsäure-Ester jeweils in Reinform synthetisiert worden. Die Synthese der *n*-Propylester erfolgte durch eine FISCHER-Veresterung mit einem Überschuss *n*-Propanol in Gegenwart von Acetylchlorid (9:1) bei 90 °C und einer Reaktionszeit von 3 h. Der aus dem Säurechlorid und Alkohol *in situ* gebildete Chlorwasserstoff katalysiert dabei die Veresterung der Carbonsäuregruppen (Abbildung 14).

Zur Quantifizierung der Komplexbildner in Wasserproben kam aufgrund der sehr niedrigen Nachweisgrenzen und der Anwesenheit von Stickstoffatomen in allen Analyten ein relativ wartungsarmer Gaschromatograph mit stickstoffsensitivem Detektor (NPD) zum Einsatz. Mit Hilfe eines Gemisches aus dem EDTA- und 1,2-PDTA-Ester (interner Standard) konnte die chromatographische Auflösung der beiden chemisch sehr ähnlichen Verbindungen durch Variation der Messparameter optimiert werden (Abbildung 16).

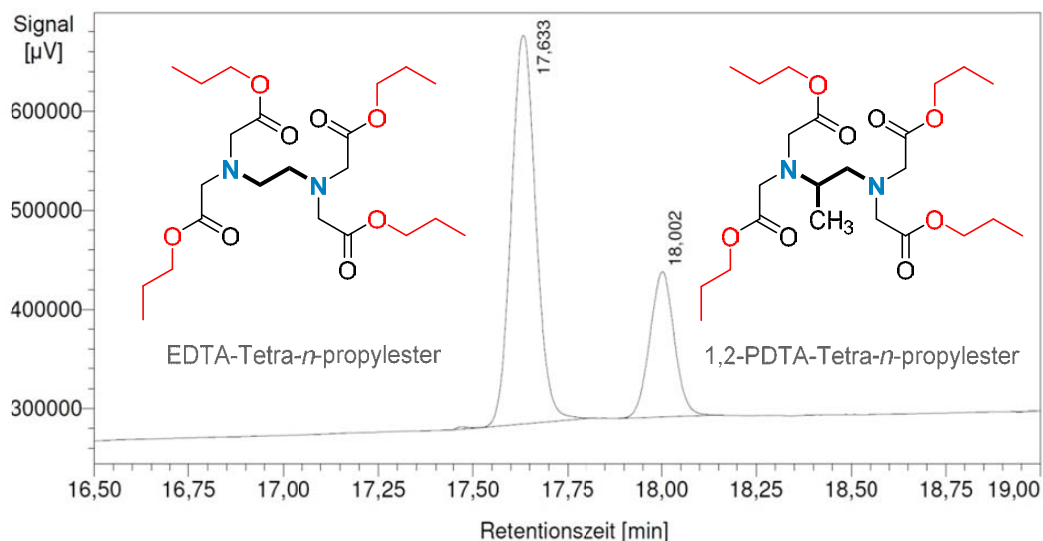


Abbildung 16. Gaschromatogramm (NPD) eines Gemisches von EDTA- und 1,2-PDTA-Tetra-*n*-propylester (2:1) in *n*-Hexan.

Im weiteren Verlauf der Messkampagne dienten die hergestellten Referenzsubstanzen zudem als Kontrollstandards zur routinemäßigen Überprüfung der Retentionszeiten innerhalb der Messmethoden. Zur Identifizierung weiterer Aminopolycarboxylate, v. a. in den Abwasserproben, wurden für alle weiteren synthetisierten Ester ebenfalls die Retentionszeiten mittels GC-NPD bestimmt.

3.4.3 Probenvorbereitung und -veresterung

Im Fall der zu untersuchenden Wasser- und Abwasserproben musste vor der eigentlichen Derivatisierung zunächst ein definiertes Volumen (100 mL) entnommen und mit einer für alle Proben gleichen Menge (2 µg) des internen Standards 1,2-PDTA versetzt werden. Anschließend wurde die wässrige Lösung im Trockenschrank bei 110 °C über mehrere Stunden abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und erneut zur Trockene eingedampft. Der resultierende, vollkommen getrocknete Rückstand wurde anschließend mit dem Veresterungsreagenz aus *n*-Propanol und Acetylchlorid (9:1) für 3 h bei 90 °C in einem verschlossenen Teflongefäß im Heizblock zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das jeweilige Reaktionsgemisch unter Verwendung einer Kaliumcarbonat-Lösung wässrig aufgearbeitet und mit *n*-Hexan extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die organische Hexanphase mittels GC analysiert.

3.4.4 Kalibrierung

Entsprechend der gemessenen EDTA-Konzentration von 9 µg/L am NLWKN-Messpunkt in Sarstedt^[2f] wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Konzentrationen an den jeweiligen Messpunkten entlang der Innerste in einem ähnlichen Bereich liegen werden. Daher wurde gemäß der zuvor beschriebenen Probenvorbereitungsprozedur eine Fünf-Punkt-Kalibrierung im Bereich von 0,5 bis 10,0 µg/L unter Berücksichtigung der Flächenverhältnisse des veresterten EDTA zum veresterten, internen Standard 1,2-PDTA vorgenommen. Dabei ergab die lineare Regression innerhalb des Kalibrierungsbereiches ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß R^2 von 99,8 % (Abbildung 17).

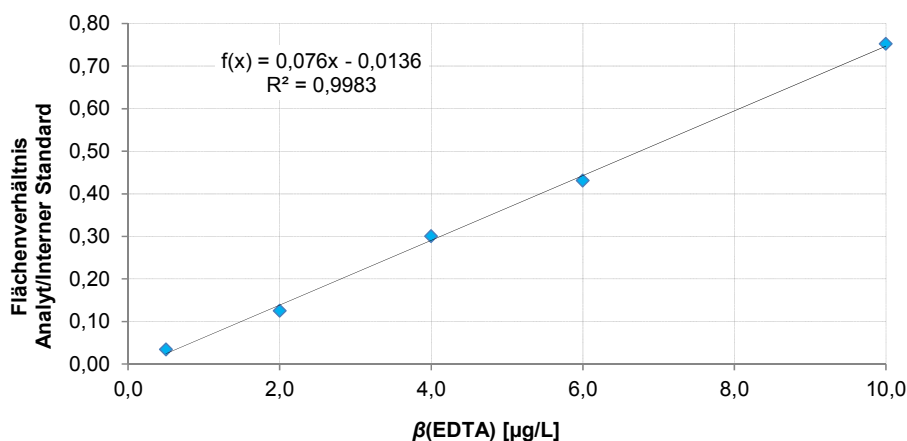


Abbildung 17. Fünf-Punkt-Kalibrierung von EDTA (0,5 – 10,0 µg/L) mit internem Standard 1,2-PDTA.

In weiteren Verlauf der Untersuchungen musste aufgrund höherer Konzentrationen bei den Tagesmischproben der Kläranlagen eine zweite Kalibrierungsreihe von 10 bis 400 µg/L (mit elf Punkten) erstellt werden, die bei der linearen Regression ebenfalls ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß R^2 von 99,9 % aufwies. Zur Überprüfung beider Methoden wurden in regelmäßigen Abständen Kalibrierungsprüfungen mit definierten EDTA-Probenkonzentrationen durchgeführt. Bei den zusätzlich durchgeführten Blindwertbestimmungen wurde in keinem Fall EDTA detektiert, sodass angenommen werden konnte, dass alle verwendeten Geräte und Reagenzien stets frei von EDTA waren und keinerlei Einschleppungen während der Probenvorbereitung stattfanden.

Neben dem erhöhten Zeitbedarf für das Eindampfen der Kalibrierlösungen ist bei allen Schritten der angewendeten Methode ein sauberes und gründliches präparatives Arbeiten erforderlich, da jeder Teilschritt bis hin zur Extraktion anfällig für systematische Fehler ist. Ebenso sollten für eine möglichst quantitative Veresterung wasserfreie Chemikalien eingesetzt werden, da anwesendes Wasser die Gleichgewichtsreaktion in Richtung der Edukte verschiebt.

4 Ergebnisse

4.1 Gehalte von EDTA und verwandten Komplexbildnern

Die sorgfältige Auswertung der monatlich durchgeführten Messungen ergab, dass die EDTA-Gehalte an den ausgewählten Messpunkten entlang der Innerste bis auf zwei Ausnahmen stets unter dem Orientierungswert der LAWA von 10 µg/L lagen (rot markierte Werte in Abbildung 18). Jedoch konnte für die nach der Kläranlage Hildesheim befindlichen Messstellen innerhalb des Zeitraums von September 2016 bis Februar 2017 eine merkliche Zunahme der Massenkonzentrationen festgestellt werden, wobei in acht Fällen der halbe Orientierungswert der LAWA überschritten wurde (orangefarben markierte Werte). Im Fall der untersuchten Abwasser-Tagesmischproben der beiden Kläranlagen (E3 und E12) wurde insgesamt ein noch beachtlicherer monatlicher Anstieg der EDTA-Mengen festgestellt (Abbildung 18).

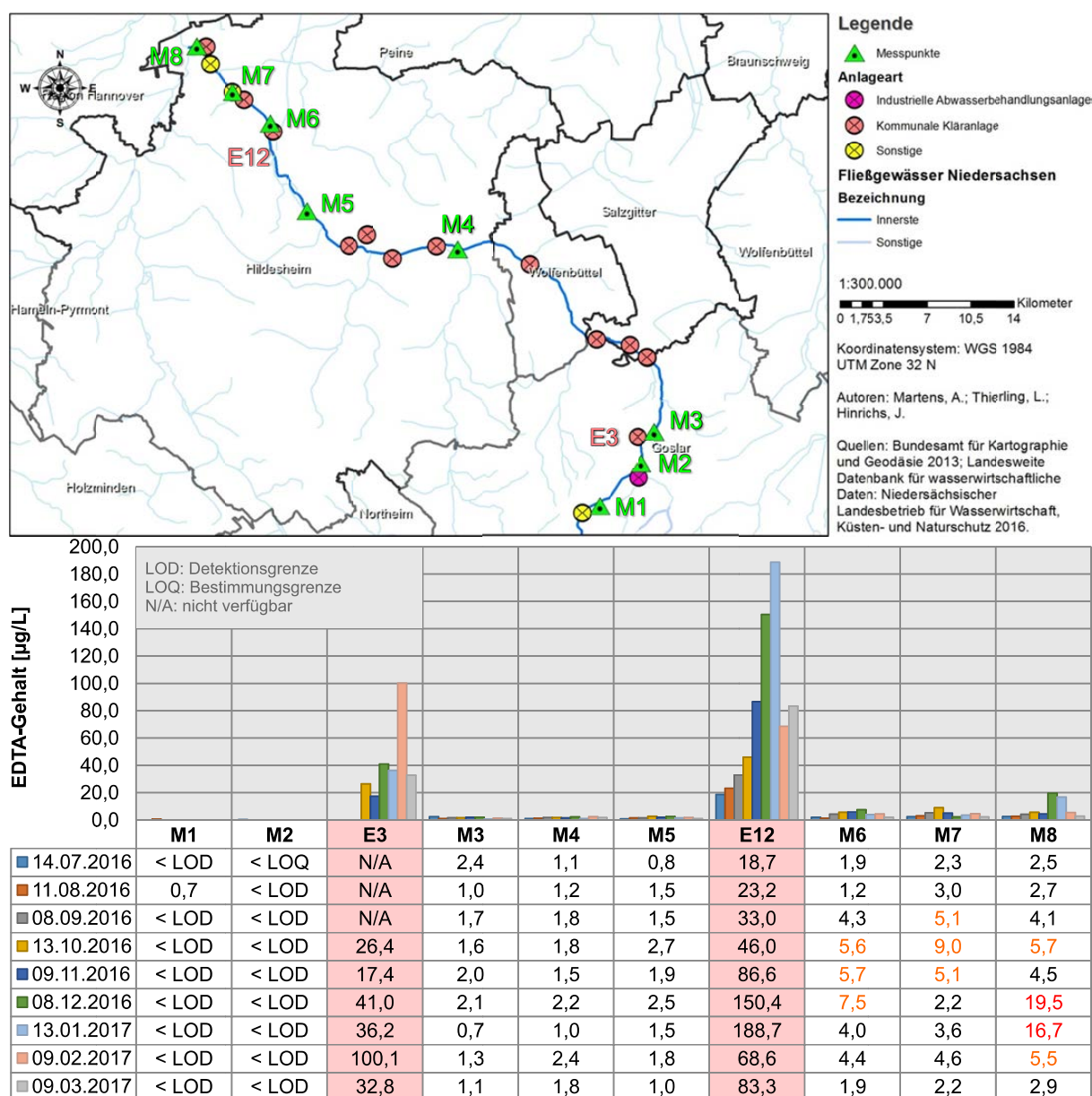


Abbildung 18. Ergebnisse der monatlichen Messungen zum EDTA-Gehalt an ausgewählten Messpunkten und Einleitern entlang der Innerste.

Der direkte Einfluss kommunaler Kläranlagen auf das Vorkommen des Komplexbildners an entsprechenden Messstellen im Flussverlauf wird dabei sehr deutlich. So ließen sich vor dem Zufluss der Kläranlage Innerstetal (E3) an den Messpunkten M1 und M2 in den vergangenen Monaten lediglich in zwei Fällen überhaupt Spuren von EDTA nachweisen, die mit 0,7 µg/L nahe und mit 0,3 µg/L (14.07.2016) unterhalb der Bestimmungsgrenze (LOQ) lagen. Bei den restlichen Messungen an diesen beiden Punkten lagen die stichprobenartig ermittelten EDTA-Konzentrationen stets unterhalb der Detektionsgrenze (LOD). Im Gegensatz dazu ließen sich nach Einleitung der Kläranlage E3 am darauffolgenden Messpunkt M3 während der gesamten Dauer der Untersuchungen bereits Gehalte im Bereich von 0,7 bis 2,4 µg/L feststellen. Auch an den beiden Messpunkten M4 und M5 ließ sich der Komplexbildner in jeder monatlichen Probe nachweisen (0,8 bis 2,7 µg/L).

Bei Betrachtung der analysierten 24-Stunden-Tagesmischproben aus dem Zufluss der Kläranlage Hildesheim (E12) zeichnet sich ein sehr deutliches Bild zum Einfluss der Abwassereinleitung auf die EDTA-Gehalte in der Innerste ab. Zunächst lässt sich seit Beginn der Messkampagne im Juli 2016 ein beachtlicher Anstieg der EDTA-Konzentration in den monatlich untersuchten Tagesmischproben feststellen. Während die Mischprobe vom 14. Juli 2016 einen EDTA-Gehalt von 18,7 µg/L aufwies, wurde in der im Januar 2017 entnommenen Probe des Innerste-Zulaufes der bisherige Höchstgehalt von 188,7 µg EDTA pro Liter gemessen. Diese enorme Zunahme der EDTA-Gehalte in den Tagesmischproben geht in den meisten Fällen einher mit einem Anstieg der am gleichen Tag, stichprobenartig gemessenen EDTA-Konzentrationen an Messpunkt M6. Dieser befindet sich nur ca. 800 m nach dem Zufluss der Kläranlage (Abbildung 19).

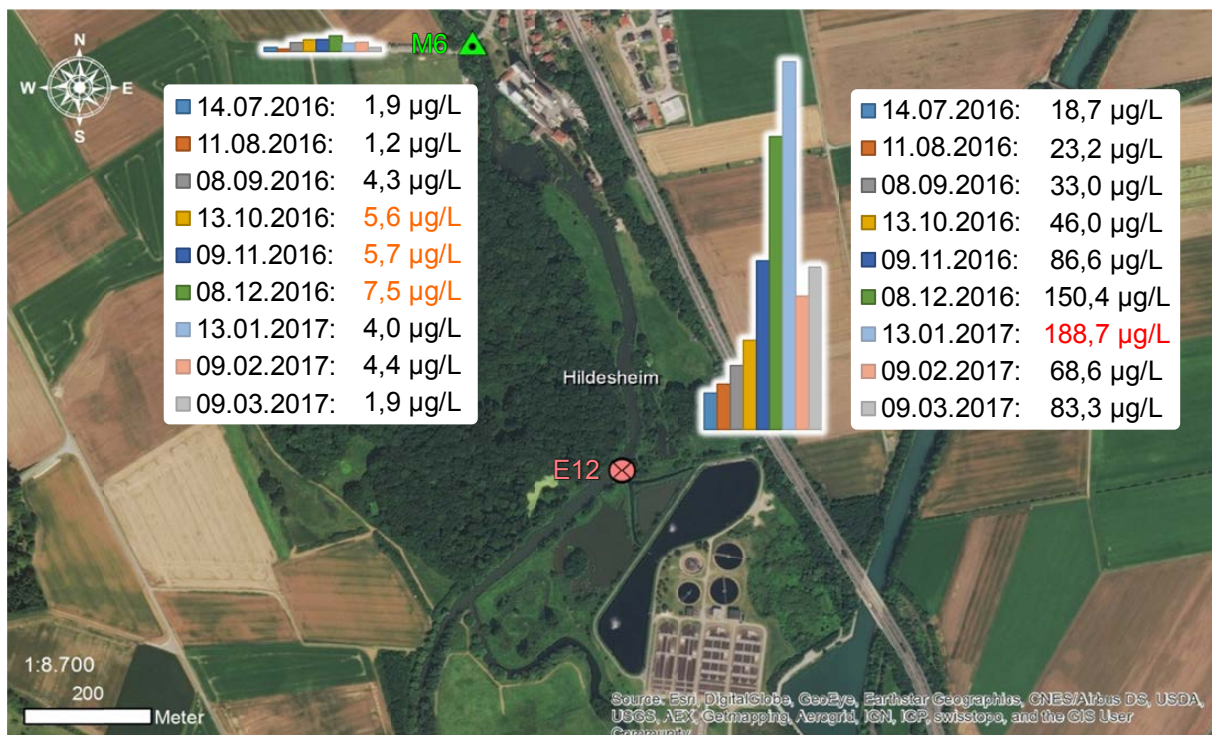


Abbildung 19. EDTA-Gehalte in den Tagesmischproben der Kläranlage Hildesheim (E12) im Vergleich zu den Gehalten an Messpunkt M6.

Aufgrund des Verdünnungseffekts sind die gemessenen EDTA-Konzentrationen an diesem Messpunkt jedoch ungefähr um den Faktor 8 bis 50 kleiner als im Zufluss zur Innerste, wobei der bisherige Höchstwert mit 7,5 µg/L im Dezember 2016 zu verzeichnen war. Interessanterweise wurden für den darauffolgenden Messpunkt M7 in den monatlichen Stichproben im Vergleich zu M6 noch höhere EDTA-Gehalte von bis zu 9,0 µg/L im Zeitraum von Juli bis Oktober 2016 verzeichnet. Dies könnte auf eine zusätzliche Einleitung EDTA-haltiger Abwässer zwischen beiden Messpunkten zurückzuführen sein, wobei zur Klärung dieses Sachverhaltes u. a. das Abwasser der Kläranlage Giesen (E13) hätte näher untersucht werden müssen.

Am letzten Messpunkt M8, der sich in Sarstedt-Ruthe ca. 750 m vor der Mündung der Innerste in die Leine befindet, ließ sich ebenfalls in allen monatlichen Stichproben EDTA nachweisen, wobei die Gehalte im Zeitraum von Juli bis November 2016 gleich oder kleiner als an Messpunkt M7 waren. In den beiden Monaten Dezember und Januar 2017 wurden für Messpunkt M8 hingegen die bisherigen Höchstwerte der Messkampagne mit 19,5 und 16,7 µg/L erfasst. Als Ursache für diesen Befund ist in diesem Fall eine Einleitung der vor dem Messpunkt befindlichen Kläranlage in Sarstedt (E16) denkbar.

Im Gegensatz zu EDTA ließen sich andere Komplexbildner aus der Reihe der Aminopolycarbonsäuren (NTA, 1,3-PDPA, HEDTA, DTPA, MGDA, β -ADA und CDTA) nicht in den untersuchten Wasserproben der Innerste identifizieren. In den Abwasserproben der Kläranlage Hildesheim hingegen waren in einigen Fällen Signale bei den entsprechenden Retentionszeiten der *n*-Propylester von NTA und/oder MGDA nachweisbar ($t_R = 10,18$ bzw. 10,20 min). Diese ließen sich aber aufgrund der schlechten chromatographischen Auflösung und störender Matrixbestandteile im Abwasser nicht adäquat identifizieren bzw. quantifizieren (Abbildung 20).

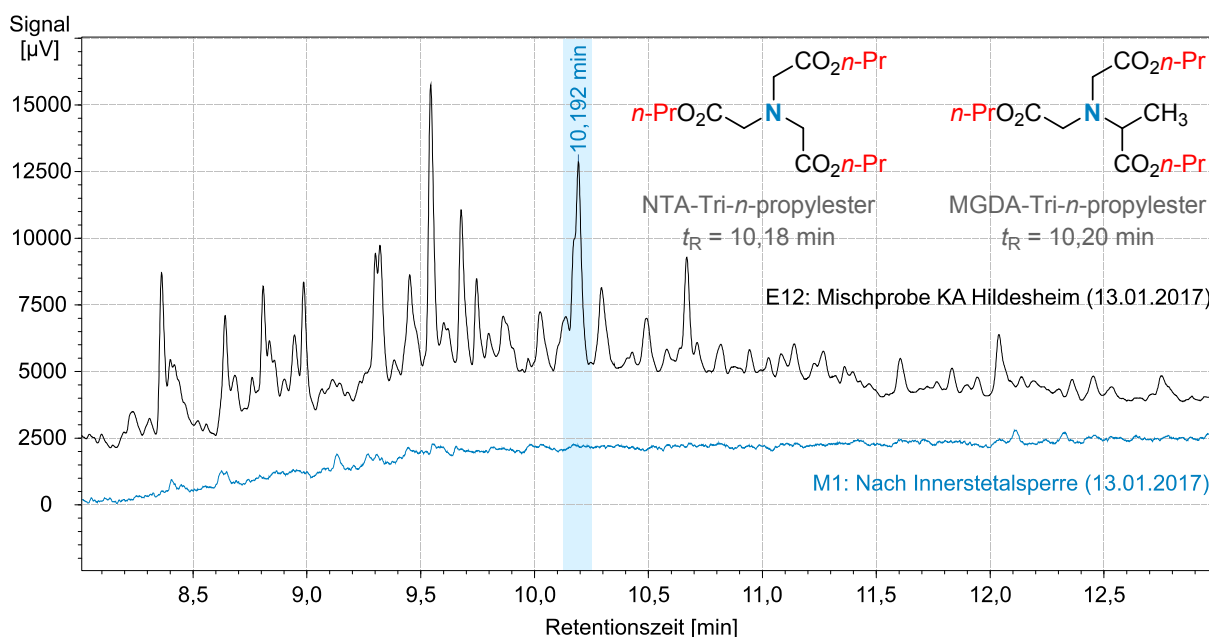


Abbildung 20. Ausschnitt des jeweiligen Chromatogramms einer aufbereiteten Tagesmischprobe der Kläranlage Hildesheim (E12) im Vergleich zur Stichprobe an Messpunkt M1 vom 13.01.2017.

4.2 Eintrag von Organozinnverbindungen

Unter Berücksichtigung der EDTA-Untersuchungsergebnisse wurden für den Fall eines Positivbefundes vor allem für die entsprechenden Tagesmischproben der Kläranlagen auch das Vorhandensein von zinnorganischen Verbindungen vermutet. Daher wurden zunächst drei repräsentative Abwasserproben der Kläranlage Hildesheim (E12) in einem externen Labor hinsichtlich des Vorhandenseins bzw. Eintrags organischer Zinnverbindungen untersucht (Tabelle 3).

Tabelle 3. Ergebnisse der Untersuchung ausgewählter Tagesmischproben der Kläranlage Hildesheim (E12) auf Organozinnverbindungen.

Organische Zinnverbindung	E12 (08.09.2016) Gehalt β [$\mu\text{g/L}$]	E12 (13.10.2016) Gehalt β [$\mu\text{g/L}$]	E12 (09.11.2016) Gehalt β [$\mu\text{g/L}$]
Monobutylzinn-Kation	0,010	0,006	0,008
Dibutylzinn-Kation	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Tributylzinn-Kation	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Tetrabutylzinn	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Tricyclohexylzinn-Kation	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Triphenylzinn-Kation	< 0,005	< 0,005	< 0,005

Dabei lagen die gaschromatographisch ermittelten Gehalte bzw. Massenkonzentrationen β der untersuchten Organozinnverbindungen in den Abwasserproben mit Ausnahme des Monobutylzinn-Kations jedoch in allen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze von 5 ng/L. Letzteres wird überwiegend als Stabilisator bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) in der Kunststoffindustrie verwendet. Da der Substanz bislang weder carcinogene, mutagene, reproduktionstoxische, akut toxische oder endokrine Eigenschaften nachgewiesen werden konnten, gilt bislang keine verbindliche Umweltqualitätsnorm (UQN) für das Monobutylzinn-Kation. Es existieren lediglich Vorschläge bezüglich einer Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von 0,6 ng/L und einer zulässigen Höchstkonzentration (ZHK-UQN) von 6,0 ng/L für Süßwasser.^[28]

Im Gegensatz dazu gilt für das Tributylzinn-Kation aufgrund seiner stark umwelttoxischen Eigenschaften^[29] entsprechend der Richtlinie 2013/39/EU eine europaweit gesetzlich gültige JD-UQN von 0,2 ng/L bzw. eine ZHK-UQN von 1,5 ng/L für Oberflächengewässer.^[30] Da diese Substanz mit Hilfe der im Rahmen dieses Forschungsprojekts zur Verfügung stehenden Analytik nicht nachgewiesen werden konnte, wurde von weitergehenden Untersuchungen der Abwasser- und Wasserproben auf zinnorganische Verbindungen abgesehen.

4.3 Einleiterbezogene Frachtberechnung für EDTA (Reale Frachten der Kläranlagen)

Anhand der vorliegenden Daten zu den EDTA-Massenkonzentrationen β_{EDTA} der jeweiligen Tagesmischprobe der Kläranlagen lassen sich unter Berücksichtigung der vom NLWKN veröffentlichten,^[25] jährlichen bzw. der daraus ermittelbaren täglichen Abwassermenge Q_a bzw. $Q_d = Q_a/365$ entsprechende Ablauffrachten B_d als Produkt aus Q_d und β berechnen, die in folgender Tabelle aufgelistet sind (Tabelle 4).

Tabelle 4. Übersicht zu den berechneten Tagesfrachten B_d einzelner Einleiter.

Datum der Probenahme	KA Innerstetal (E3) ($Q_d = 10.895.890 \text{ L/d}$)		KA Hildesheim (E12) ($Q_d = 29.479.452 \text{ L/d}$)	
	EDTA-Gehalt $\beta \text{ } [\mu\text{g/L}]^*$	Tagesfracht $B_d \text{ } [\text{kg/d}]^*$	EDTA-Gehalt $\beta \text{ } [\mu\text{g/L}]$	Tagesfracht $B_d \text{ } [\text{kg/d}]$
14.07.2016	N/A	N/A	18,7	0,551
11.08.2016	N/A	N/A	23,2	0,684
08.09.2016	N/A	N/A	33,0	0,973
13.10.2016	26,4	0,288	46,0	1,356
09.11.2016	17,4	0,190	86,6	2,553
08.12.2016	41,0	0,447	150,4	4,433
13.01.2017	36,2	0,394	188,7	5,564
09.02.2017	100,1	1,091	68,6	2,022
09.03.2017	32,8	0,357	83,3	2,456

* N/A: nicht verfügbar

Zunächst ist festzuhalten, dass die berechneten Tagesfrachten der Kläranlagen Innerstetal (E3) und Hildesheim (E12) in den jeweils betrachteten Messzeiträumen teils signifikante Schwankungen aufweisen, sodass die Angabe einer Jahresfracht (kg/a) in beiden Fällen nicht sinnvoll erscheint. Für die Kläranlage Innerstetal wurden im Zeitraum von Oktober 2016 bis Januar 2017 zunächst Frachten unterhalb von 0,5 kg/d EDTA verzeichnet, wobei im Februar 2017 eine EDTA-Fracht von über 1 kg/d ermittelt wurde. Im Fall der KA Hildesheim war im Zeitraum von Juli 2016 bis Januar 2017 eine kontinuierliche Zunahme der Tagesfrachten von ca. 0,5 kg auf beachtliche 5,6 kg zu beobachten. Ausgehend von diesen Tagesfrachten und unter Berücksichtigung einer Belastung der Hildesheimer Kläranlage mit 165.600 Einwohnern^[25] entspräche dies einer täglich eingetragenen Menge von 3,3 mg bis 33,6 mg EDTA pro Einwohner bei Vernachlässigung indirekt einleitender Gewerbebetriebe.

Laut Information der Einleiterüberwachung der Stadtentwässerung Hildesheim (SEHi) bzw. der Unteren Wasserbehörde (UWB) der Stadt Hildesheim sind keine gewerblichen Indirekteinleiter (wie z. B. Galvanikbetriebe) bekannt, die EDTA verwenden. Bei Indirekteinleitergenehmigungen wird nach Aussage der UWB zudem darauf geachtet, dass der Einsatz von EDTA ausgeschlossen ist. Insofern kann nach momentanem Erkenntnisstand leider nicht geklärt werden, welche konkreten Quellen für den Eintrag der ermittelten EDTA-Mengen verantwortlich sind.

Der sehr deutliche Anstieg des EDTA-Eintrags durch die Kläranlage Hildesheim im Verlauf der Messkampagne könnte dennoch durch eine vermehrte Indirekteinleitung erklärt werden. Es ist jedoch auch denkbar, dass die abnehmende Lichteinwirkung im jahreszeitlichen Verlauf (Abbildung 21) einen verminderten, photochemischen Abbau von EDTA (in Form seines Fe(III)-Komplexes) im Schönungsteich zur Folge hat. Dies würde wiederum zu erhöhten Frachten in den Herbst- und Wintermonaten führen.

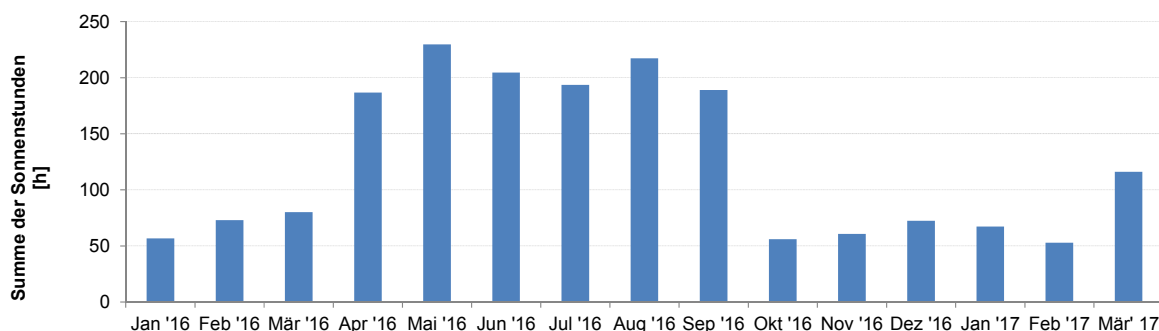


Abbildung 21. Summe der monatlichen Sonnenstunden in Hildesheim (Datenquelle: Wetterstation Hildesheim/Itzum, 110 m ü. NN, www.golaonline.de/)

Im Fall der Kläranlage Innerstetal ist dieser Effekt jedoch nicht zu belegen, da für die sonnigeren Monate bislang nur die Messung vom März 2017 vorliegt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden weitere Messungen im Verlauf des Frühjahrs und Sommers durchgeführt werden. Auch die Fließgeschwindigkeit und die jahreszeitlich schwankenden Wassermengen beeinflussen den Weitertransport der eingetragenen EDTA-Frachten im Fluss und ein „Aufkonzentrieren“ der Umweltkontaminante an entsprechenden Stellen mit geringerer Fließgeschwindigkeit ist denkbar.

4.4 Fazit und Ausblick

Die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Messergebnisse zeigen eindeutig, dass sich trotz der Beschränkungen zur Verwendung von EDTA immer noch signifikante Gehalte dieser Chemikalie in einem wenig durch Industrieabwasser belasteten Fluss wie der Innerste finden lassen. Besonders deutlich wird der Einfluss der kommunalen Kläranlagen bzw. Indirekteinleiter auf das Vorkommen solcher organischer Kontaminanten. Die Ergebnisse der beiden bisher beprobten Kläranlagen verdeutlichen die Notwendigkeit, den Eintrag derartiger Komplexbildner auch weiterhin zu untersuchen und zu beobachten. Daneben ist eine Optimierung der Elimination von EDTA im Abwasser z. B. durch selektive, photokatalytische Oxidationsverfahren denkbar. Diese Art von Verfahren wurde bereits zur Reduktion der EDTA-Frachten von Industrieabwasser eingesetzt.^[31] Im weiteren Verlauf der Forschungsreihe sollen weitere Kläranlagen beprobt und vor allem die Umweltauswirkungen des EDTA-Eintrags näher beleuchtet werden. So ist geplant, die Mobilisierung von im Ufersediment der Innerste befindlichen Schwermetall-Ionen, die in diesem Gewässer bedingt durch historische Bergbauaktivitäten in sehr hohen Gehalten vorhanden sind, durch die tatsächlich vorhandenen EDTA-Konzentrationen eingehender zu untersuchen.

5 Experimentelle und analytische Daten

5.1 Laborgeräte und Materialien

Die nachfolgenden Materialien wurden für die Synthese bzw. Gehaltsbestimmung der Aminopolycarbonsäuren verwendet. Dabei wurden alle verwendeten Glasgeräte nach dem Gebrauch stets gründlich mit Natronlauge (1 mol/L) und destilliertem Wasser gereinigt, um Kontaminationen bzw. Verschleppungseffekte durch die Komplexbildner zu vermeiden.

Laborgerät bzw. -material	Hersteller	Anmerkung(en)
Vakuum-Filtrationsgerät zur Membranfiltration	CARL ROTH GMBH + CO. KG	Filtergröße Ø: 47/50 mm
Membranfilter (Porengröße 0,45 µm)	GVS (Nordamerika)	Cellulose (steril), Ø 47 mm
Vollentsalzungspatrone „Aquadem 10 DL“	WETEA-WASSER-TECHNISCHE ANLAGEN WILHELM WERNER GMBH	Herstellung von vollentsalztem Wasser mittels Ionenaustauscher
Analysenwaage „ME204“	METTLER-TOLEDO GMBH	
Vollpipette (100 mL)	BRAND	Fehlergrenze ± 0,075 mL
Trockenschrank	MEMMERT	
Blockthermostat „Dry Block Heater 2“	IKA-WERKE GMBH & CO. KG	mit Temperaturmessfühler PT 1000.60
2 Heizblöcke „DB 4.8“	IKA-WERKE GMBH & CO. KG	Bohrungen: Ø 35,0 mm
PTFE-Aufschlussgefäße mit Deckel „WH, 25 ml“	WINDAUS-LABORTECHNIK GMBH & Co. KG	
Mikroliterpipetten „Rotilabo®“ (10 mL, 1000 µL, 100 µL, 10 µL)	CARL ROTH GMBH + CO. KG	Richtigkeit: 10000 µL < ±0,6 %; 1000 µL < ±0,6 %; 100 µL < ±0,6 %, 10 µL < ±1 %
Pipettenspitzen	BRAND GMBH + Co. KG	
GC-Vials / Kurzgewindeflaschen (1,5 mL)	VWR INTERNATIONAL GMBH	Klarglas mit PP-Kurzgewindekappe (blau) mit Loch, Silicon weiß/PTFE rot
GC-Mikroliterspritzen „701 NR“	HAMILTON GERMANY GMBH	10 µL (Teilung 0,1 µL)

5.2 Chemikalien

Die für die Derivatisierungsreaktionen (Veresterungen) und gaschromatographischen Messungen verwendeten Chemikalien bzw. Lösungsmittel sind von den folgenden Anbietern in der angegebenen Reinheit bezogen und in der Regel ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet worden:

Chemikalie [CAS-Nr.]	Anbieter	Reinheit
Formaldehydlösung (37 proz.)	MERCK KGAA	ACS, Reag. Ph Eur
Salzsäure (1 mol/L, 1 N) [7647-01-0]	VWR INTERNATIONAL GMBH	Reag. Ph. Eur.
Natronlauge (1 mol/L, 1 N) [1310-73-2]	APPLICHEM	
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) [60-00-4]	MERCK KGAA	99-101 % (komplexometrisch)
1,2-Propylendiamintetraessigsäure (1,2-PDTA) [4408-81-5]	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH	≥98 %
Nitrilotriessigsäure (NTA) [139-13-9]	CARL ROTH GMBH + CO. KG	≥99 %, reinst
Methylglycindiessigsäure-Trinatriumsalz (MGDA) [164462-16-2]	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH	≥90 %
β-Alanindiessigsäure (ADA) [6245-75-6]	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH	>98 %
N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N',N''-triessigsäure (HEDTA) [150-39-0]	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH	~98 %
1,3-Propylendiamintetraessigsäure (1,3-PDTA) [1939-36-2]	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH	≥99,0 % (KT)
1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure-Monohydrat (CDTA) [125572-95-4]	ALFA AESAR, THERMO FISHER (KANDEL) GMBH	ACS, 97,5 % - 100,5%
Diethylentetraminpentaessigsäure (DTPA) [67-43-6]	ALFA AESAR, THERMO FISHER (KANDEL) GMBH	>98,0 %
1-Propanol [71-23-8]	CARL ROTH GMBH + CO. KG	>99,5 %, zur Synthese
Acetylchlorid [75-36-5]	MERCK KGAA	≥98 %
Kaliumhydrogencarbonat [298-14-6]	CARL ROTH GMBH + CO. KG	≥99,5 %, p.a.
n-Hexan [298-14-6]	CARL ROTH GMBH + CO. KG	≥99 %, p.a., ACS
Natriumsulfat [7757-82-6]	MERCK KGAA	≥99,0 %
Dest. Wasser	durch Standarddestillation von entionisiertem Wasser	

5.3 Synthese der Aminopolycarbonsäure-*n*-propylester als Referenzsubstanzen

In Analogie zu der DIN EN ISO 16588:2004-02^[27] wurden sämtliche *n*-Propylester nach folgendem Vorgehen in reiner Form synthetisiert:

- Ansetzen des Veresterungsreagenz: Vorlegen von 9,0 mL *n*-Propanol in einem 20-mL-Messbecher und vorsichtiges Versetzen mit 1,0 mL Acetylchlorid (Schwenken des Gemisches zur Homogenisierung, ca. 5 min stehenlassen)
- Abwiegen von 10,0 mg EDTA in einem geeigneten Veresterungsgefäß mit Teflonseptum
- Zugabe von 2,0 mL Veresterungsreagenz und Rührenlassen bei 94 bis 96 °C für 3 h im Heizblock und anschließendes Abkühlen des Reaktionsgemisches
- Überführen des abgekühlten Gemisches in einen 50-mL-Messkolben mittels Pasteurpipette und gründliches, mehrfaches Nachspülen des Reaktionsgefäßes mit jeweils wenigen Millilitern dest. Wasser
- Zugabe von 10 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zum Messkolben und Auffüllen mit dest. Wasser bis zur Eichmarke
- Zugabe von 2 mL *n*-Hexan, Verschließen des Messkolbens und Extrahieren des Esters in die Hexanphase durch (mindestens) fünfminütiges Schütteln des Messkolbens, Stehenlassen bis zur vollständigen Phasentrennung
- Abtrennen der oberen, organischen Phase mittels Pasteurpipette und Überführen in ein 100-mL-Becherglas, in das ca. 200 mg Natriumsulfat vorgelegt wurden
- Viermaliges Wiederholen der Extraktionsprozedur mit jeweils 2 mL *n*-Hexan, Vereinen der organischen Phasen im 100-mL-Becherglas
- Überführen der getrockneten, vereinten organischen Phase in einen 50-mL-Messkolben durch gründliches Nachspülen und Auffüllen bis zur Eichmarke mit *n*-Hexan

5.4 Gaschromatographische Analytik mit stickstoffsensitiver Detektion (NPD/FTD)

Für die analytische Trennung und Quantifizierung der Aminopolycarbonsäure-Ester stand ein Gaschromatograph „GC-2010 Plus“ der Firma SHIMADZU mit automatischem Injektor „AOC-20i“, Split/Splitless-Injektor und stickstoff- und phosphorselektivem Flammenthermionisationsdetektor „FTD-2010 Plus“ zur Verfügung. Als Trägergas kam Helium der Reinheit 5.0 der Firma WESTFALEN zum Einsatz, während als Detektor-Brenngase mittels Null-Luftgenerator (PARKER BALSTON, Modell 75-83) gereinigte Druckluft und Wasserstoff 5.0 der Firma LINDE verwendet wurden. Als stationäre Phase kam eine Kapillarsäule „Rtx-5“ der Firma RESTEK zum Einsatz.

GC-Säulenparameter:

Phasenzusammensetzung:	5 % Diphenylpolysiloxan / 95 % Dimethylpolysiloxan
Länge:	30 m
Innendurchmesser:	0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Maximale Betriebstemperatur:	330/350 °C

Methodenparameter:

Injektortemperatur:	220 °C
Injektionsvolumen:	3,0 µL

Injektionsmodus:	Split (Splitverhältnis 10:1)
Säulenfluss:	1,86 mL/min (Gesamtfluss: 23,5 mL/min)
Säulenofen:	60 °C (1,00 min) 60-150 °C mit 30 °C/min (2,00 min) 150-250 °C mit 30 °C/min (13,00 min) 250-300 °C mit 30 °C/min (10,00 min)
Detektortemperatur:	320 °C
Keramikperlenstrom:	3,00 pA
Spülgas (Makeup-Gas):	Helium 5.0
Makeup-Fluss:	27,5 mL/min
H ₂ -Fluss:	2,0 mL/min
Luft-Fluss:	150,0 mL/min

Alle weiteren Methodenparameter und Daten zu einzelnen Kalibrierungs- bzw. Probenmessungen können beim korrespondierenden Autor angefragt werden.

5.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Für die Reinheits- und Identitätsüberprüfung der synthetisierten Aminopolycarbonsäure-Ester wurde ein Gaschromatograph „CP-3800“ der Firma VARIAN gekoppelt mit einem Massenspektrometer „Saturn 2000“ (VARIAN) verwendet. Die Flüssiginjektionen wurden mit dem automatischen Probengeber „Combi PAL“ der Firma CTC ANALYTICS AG und einem temperaturprogrammierbaren Split/Splitless-Injektor (PTV) „1079“ (VARIAN) durchgeführt. Als stationäre Phase kam eine Kapillarsäule „Optima-5 MS“ der Firma MACHEREY-NAGEL und als Trägergas Helium der Reinheit 5.0 der Firma WESTFALEN zum Einsatz.

GC-Säulenparameter:

Phasenzusammensetzung:	5 % Diphenylpolysiloxan / 95 % Dimethylpolysiloxan
Länge:	30 m
Innendurchmesser:	0,25 mm
Filmdicke:	0,25 µm
Maximale Betriebstemperatur:	340/360 °C

Methodenparameter:

Injektortemperatur-Programm:	130 °C (0,10 min Halten) 130-220 °C mit 200 °C/min (5,00 min Halten)
Injektionsvolumen:	1,0 µL
Injektionsmodus:	Splitless
Säulenfluss:	1,2 mL/min
Säulenofen:	60 °C (2,00 min Halten) 60-175 °C mit 40 °C/min 175-250 °C mit 8 °C/min

Detektortemperaturen:

250-290 °C mit 2 °C/min

290-300 °C mit 10 °C/min (5,00 min Halten)

Ionenfalle: 250 °C

Transferline: 300 °C

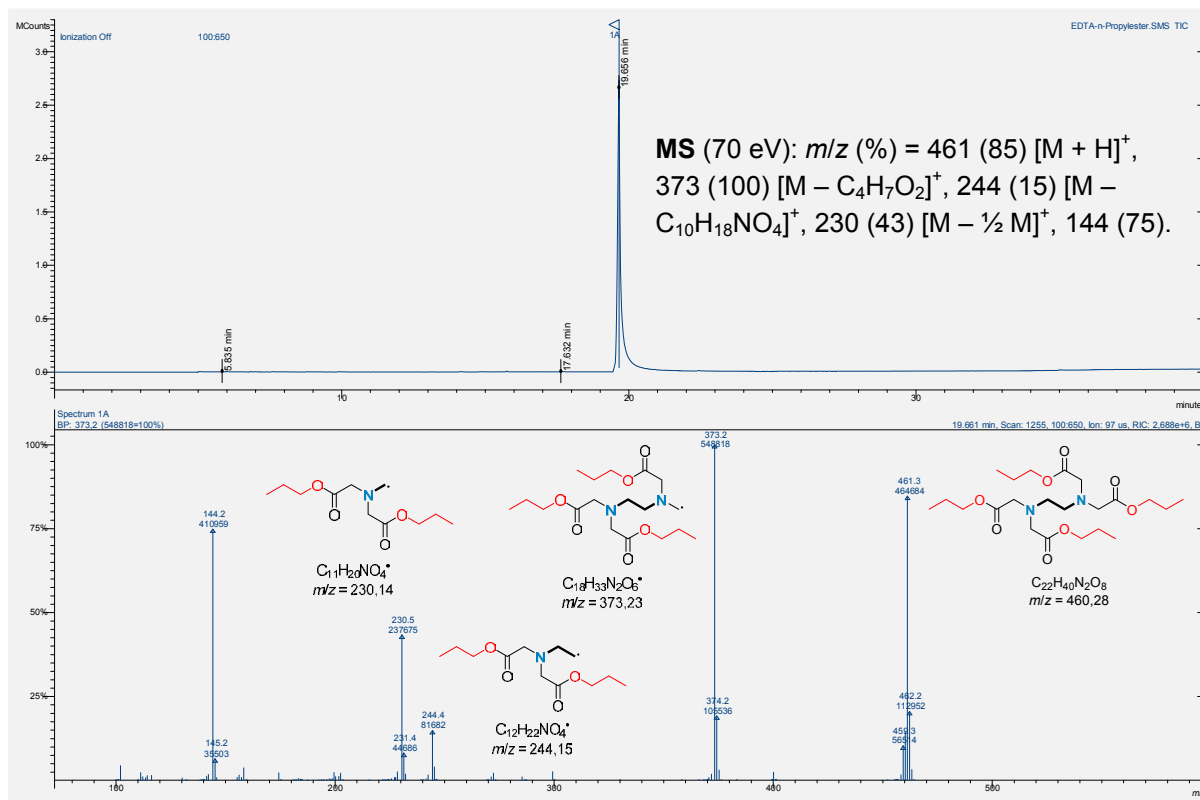
Manifold: 80 °C

Scan-Modus

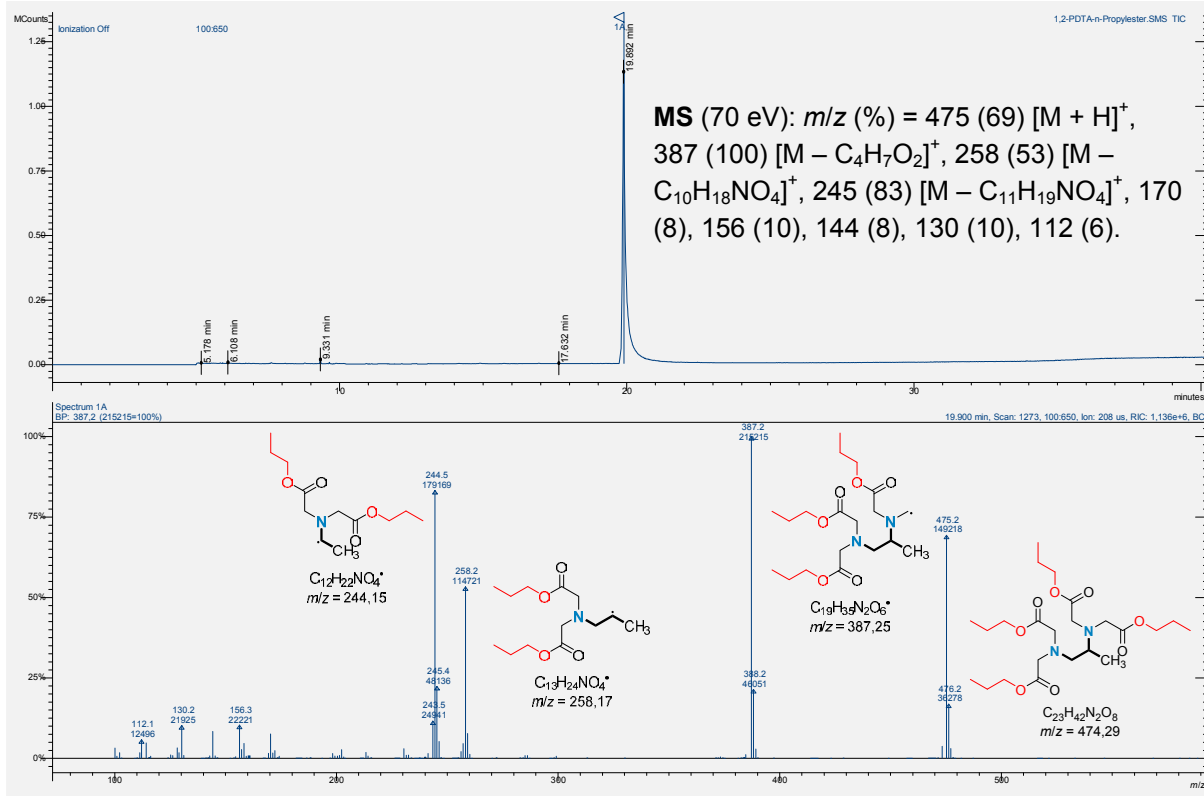
Full Scan (Massenbereich $m/z = 100 - 650$)

Die Totalionenstrom-Chromatogramme (TIC) und Massenspektren der Aminopolycarbonsäure-Ester sind unter Angabe wichtiger Massenfragmente im Folgenden aufgeführt.

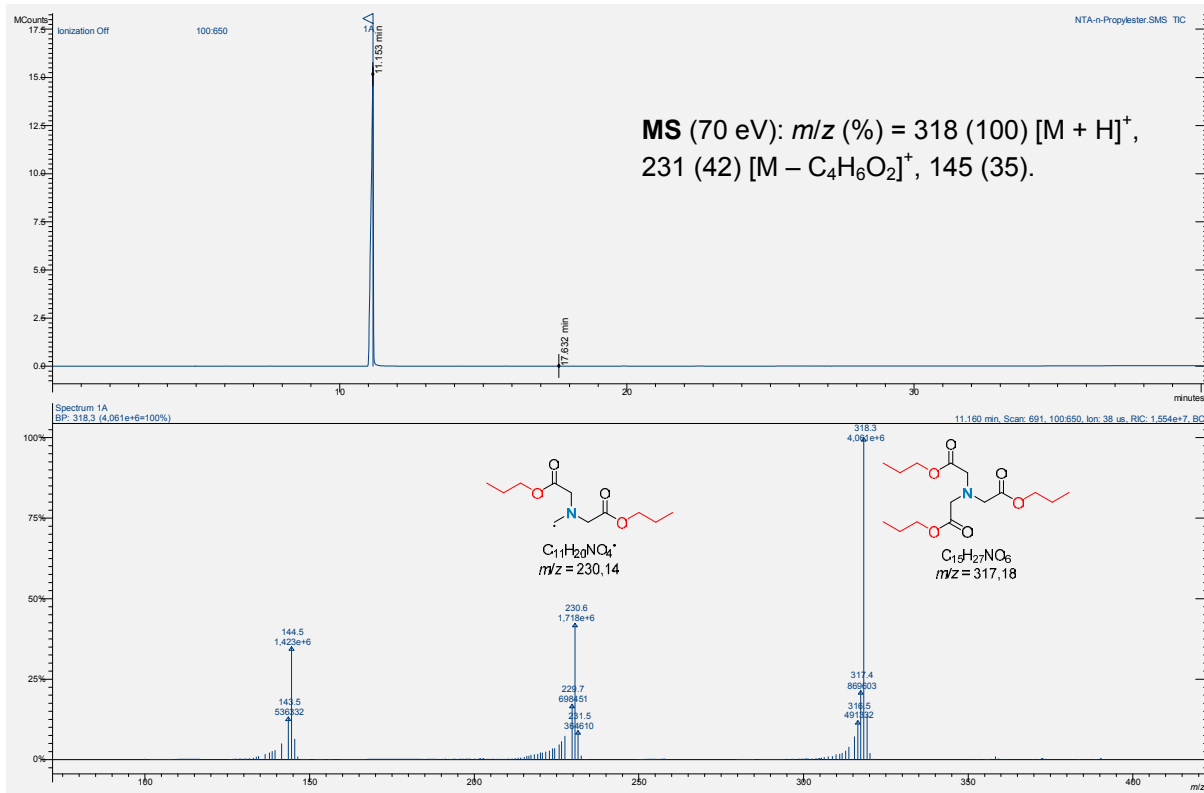
5.5.1 EDTA-Tetra-*n*-propylester



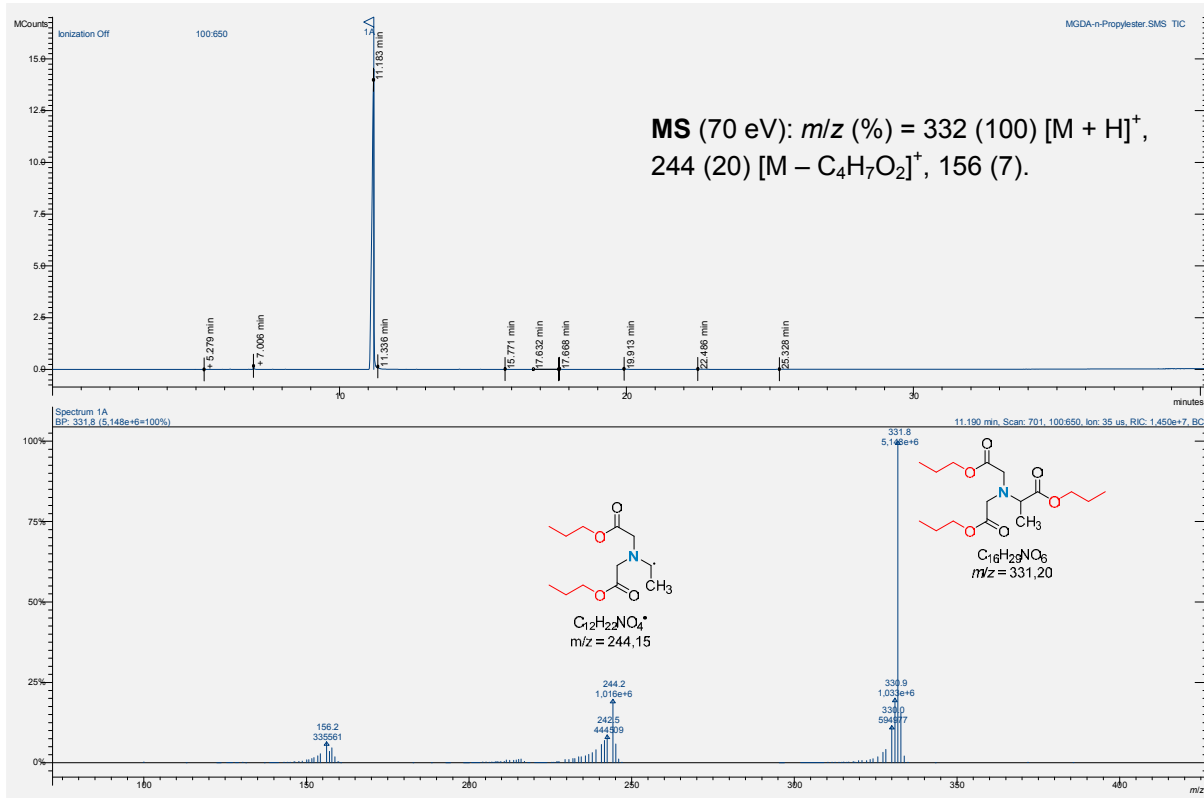
5.5.2 1,2-PDTA-Tetra-*n*-propylester



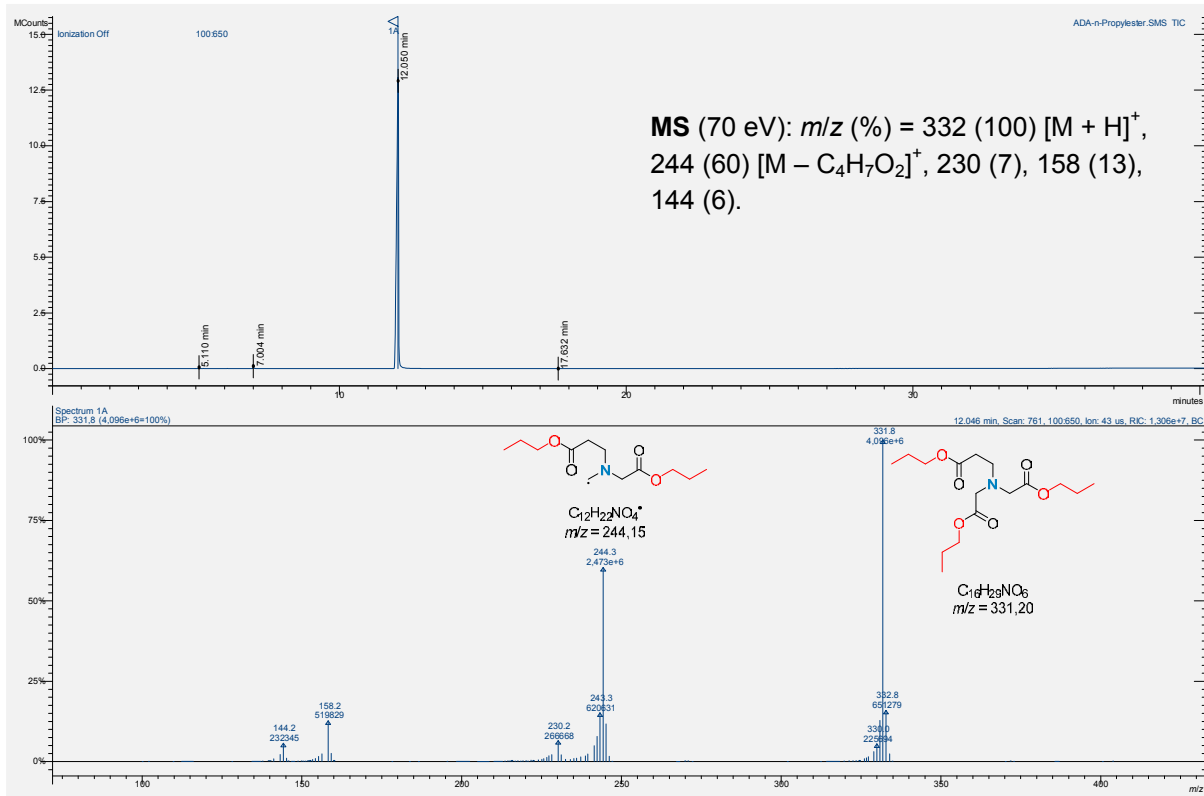
5.5.3 NTA-Tri-*n*-propylester



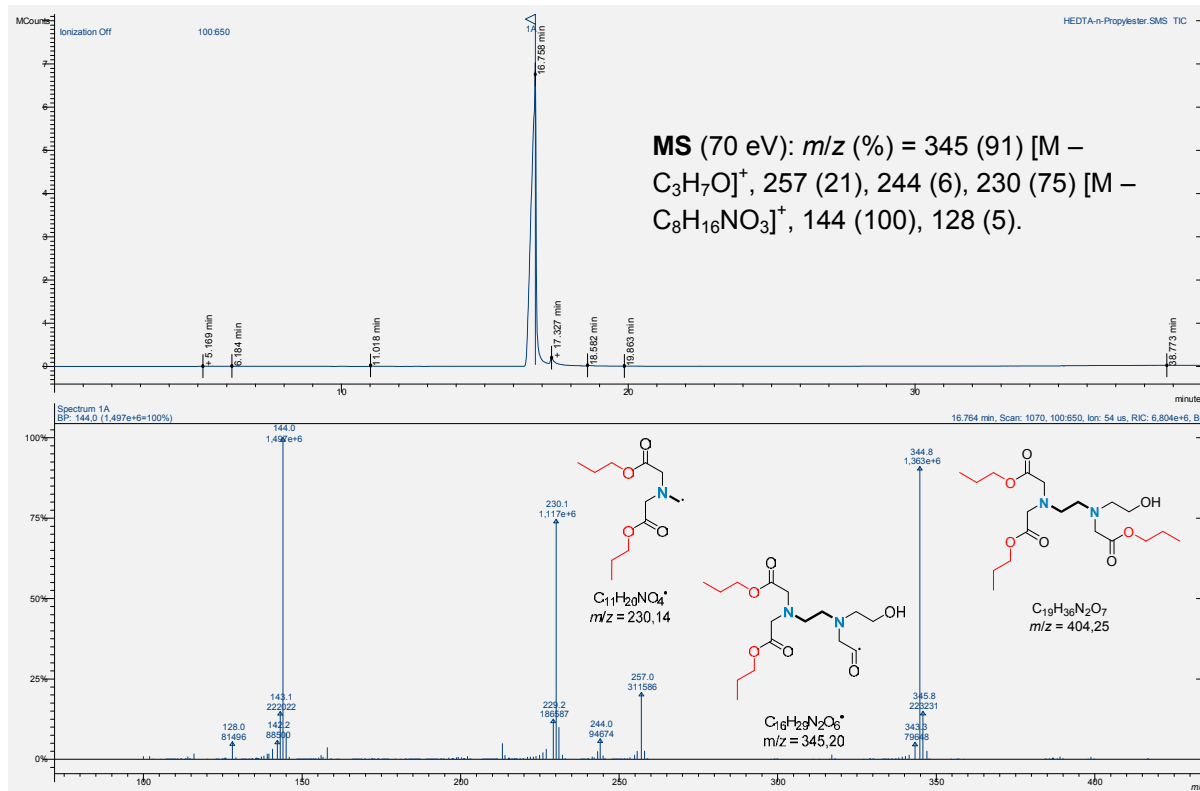
5.5.4 MGDA-Tri-*n*-propylester



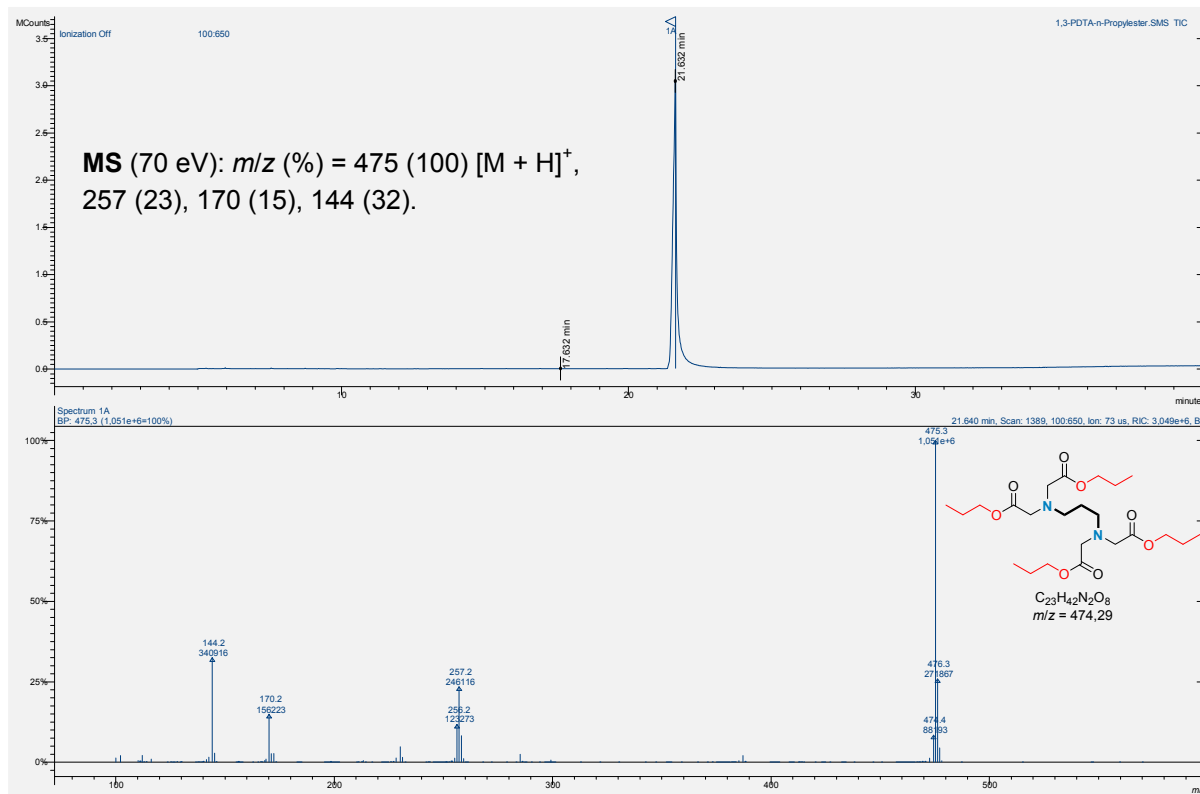
5.5.5 ADA-Tri-*n*-propylester



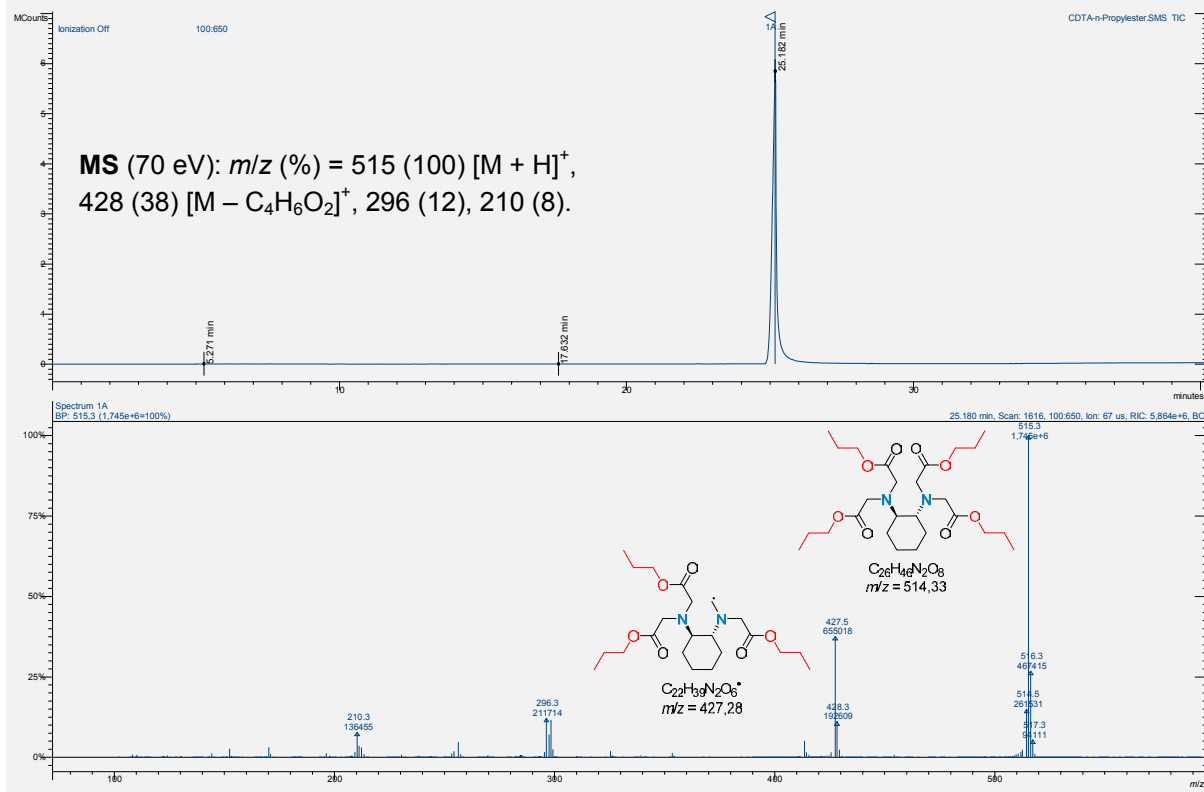
5.5.6 HEDTA-Tri-*n*-propylester



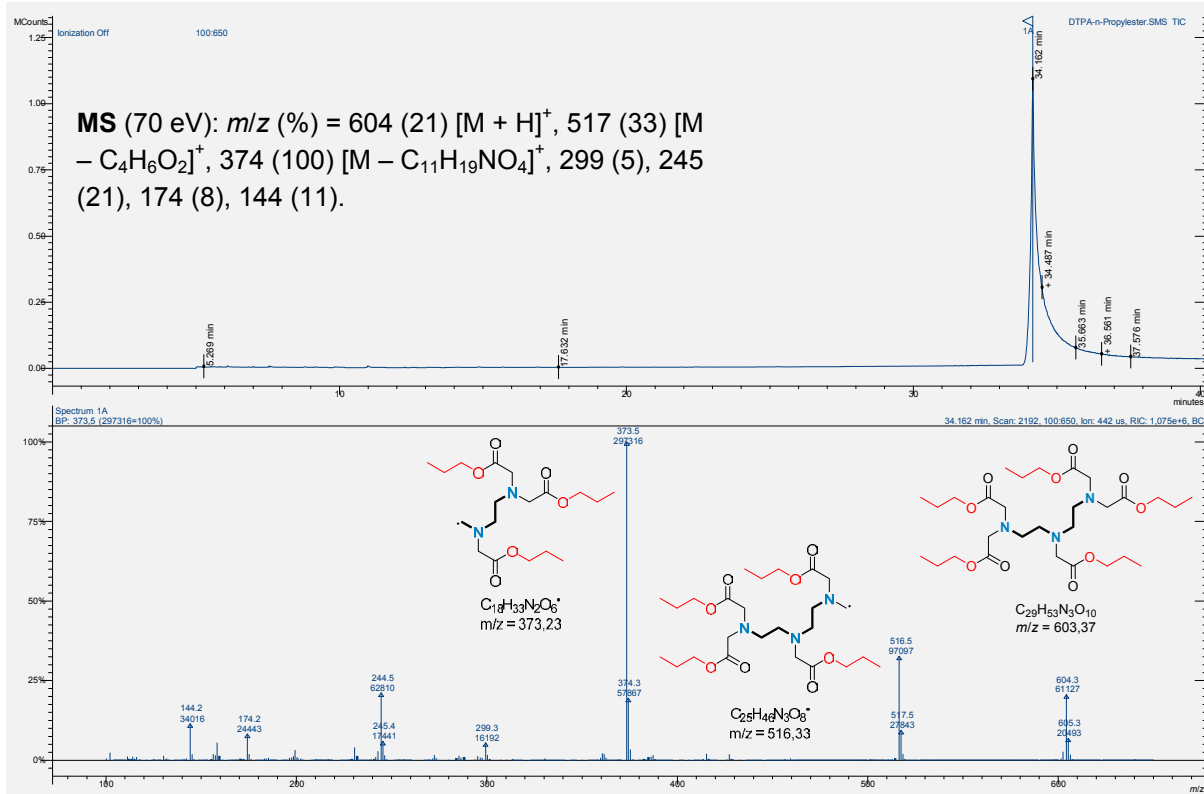
5.5.7 1,3-PDTA-Tetra-*n*-propylester



5.5.8 CDTA-Tetra-*n*-propylester



5.5.9 DTPA-Penta-*n*-propylester



6 Literatur

- [1] (a) Faasch, H.; Böhmert, A.; Nielsen, R.; Ouan, B., *Gewässergütebericht Innerste 2000*, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft und Küstenschutz - Betriebsstelle Süd: Braunschweig, **2001**; (b) Steffen, D., *Schwermetallfrachten der Harzgewässer Oker, Innerste und Rhume – Betrachtung des partikulär gebundenen und gelösten Transports*, NLWKN: Hildesheim, **2009**.
- [2] (a) Girbig, A.-K.; Steffen, D., *Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf bestimmte Humanarzneimittel (Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol)*, NLWKN: Hildesheim, **2013**; (b) Steffen, D., *Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sog. Metaboliten-Liste*, NLWKN: Hildesheim, **2014**; (c) Steffen, D., *Orientierende Untersuchungen von Chloridazon-Metaboliten in Oberflächengewässern*, NLWKN: Hildesheim, **2010**; (d) Steffen, D., *Triphenylzinn in Gewässern Niedersachsens – Betrachtung der Kompartimente Wasser, Schwebstoff, Sediment und aquatische Organismen - sowie ein Vergleich zu Butylzinnverbindungen*. Dissertation, Universität Lüneburg, **2001**; (e) Steffen, D., *Landesweite Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf das Biozid Cybutryn (Irgarol®)*, NLWKN: Hildesheim, **2015**; (f) Steffen, D.; Girbig, A.-K., *EDTA in niedersächsischen Oberflächengewässern*, NLWKN: Hildesheim, **2013**; (g) Steffen, D., *Arzneimittel, spezielle Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien in niedersächsischen Gewässern*, Oberirdische Gewässer Band 29, NLWKN: Hildesheim, **2013**.
- [3] Munn, S. J.; Allanou, R.; Aschberger, K.; Berthault, F.; Cosgrove, O.; de Bruijn, J.; Musset, C.; S., O. C.; Pakalin, S.; Paya-Perez, A.; Pellegrini, G.; Scheer, S.; Schwarz-Schulz, B., *European Union Risk Assessment Report Edetic acid (EDTA), Vol. 49*, European Chemicals Bureau - Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, **2004**.
- [4] Nörtemann, B., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51*, 751-759.
- [5] (a) Kari, F. G.; Giger, W., *Water Res.* **1996**, *30*, 122-134; (b) Alder, A. C.; Siegrist, H.; Gujer, W.; Giger, W., *Water Res.* **1990**, *24*, 733-742.
- [6] (a) Nowack, B., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4009-4016; (b) Metsärinne, S.; Tuhkanen, T.; Aksela, R., *Chemosphere* **2001**, *45*, 949-955; (c) Nowack, B.; Baumann, U., *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **1998**, *26*, 104-108; (d) Svenson, A.; Kaj, L.; Björndal, H., *Chemosphere* **1989**, *18*, 1805-1808.
- [7] Frank, R.; Rau, H., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1990**, *19*, 55-63.
- [8] Nowack, B.; VanBriesen, J. M., *Chelating Agents in the Environment*. In *Biogeochemistry of Chelating Agents*, In *ACS Symposium Series*, Vol. 910, American Chemical Society: **2005**, 1-18.
- [9] Knepper, T. P., *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 708-724.
- [10] Bucheli-Witschel, M.; Egli, T., *FEMS Microbiol. Rev.* **2001**, *25*, 69-106.
- [11] Nirel, P. M.; Pardo, P.-E.; Landry, J.-C.; Revaclier, R., *Water Res.* **1998**, *32*, 3615-3620.
- [12] Schmidt, C. K.; Brauch, H.-J., *Environ. Toxicol.* **2004**, *19*, 620-637.
- [13] Sorvari, J.; Sillanpää, M., *Chemosphere* **1996**, *33*, 1119-1127.
- [14] Sillanpää, M.; Oikari, A., *Chemosphere* **1996**, *32*, 1485-1497.
- [15] Anderson, D. M.; Morel, F. M. M., *Limnol. Oceanogr.* **1978**, *23*, 283-295.
- [16] Hering, J. G., *Implications of Complexation, Sorption and Dissolution Kinetics for Metal Transports in Soils*. In *Metal Speciation and Contamination of Soil*, (Allen, H. E.; Huang, C. P.; Bailey, G. W.; Bowers, A. R., Eds.), Lewis: Boca Raton, **1995**, 59.
- [17] Nowack, B.; Kari, F. G.; Krüger, H. G., *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *125*, 243-257.
- [18] Lorenz, J., *Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase*. Dissertation, Universität Karlsruhe, **1997**.

- [19] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA*, **1991**, *Gemeinsames Ministerialblatt*, 42. Jahrgang, Nr. 29, 750-751.
- [20] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Ergänzung der Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA vom 31.7.1991*, **2000**, *Gemeinsames Ministerialblatt*, 51. Jahrgang, Nr. 43, 836.
- [21] Verband der chemischen Industrie (VCI), *Selbstverpflichtungen der chemischen Industrie*: <https://www.vci.de/langfassungen-pdf/selbstverpflichtungen-der-chemischen-industrie.pdf> (abgerufen am 27.10.2016).
- [22] Wisotzky, F., *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung*. Springer-Verlag: Berlin, **2011**.
- [23] Leisewitz, A.; Fengler, S.; Seel, P., *Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe - Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen - Kapitel 6.12 Komplexbildner*, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG): Wiesbaden, **2003**.
- [24] NLWKN, *Niedersächsische Landesdatenbank für wasserwirtschaftliche Daten*: <http://www.wasserdaten.niedersachsen.de/cadenza/> (abgerufen am 19.10.2016).
- [25] Bellack, E.; Steffen, D.; Knölke, L.; Steinhoff, U.; Haun, W., *Die Beseitigung kommunaler Abwässer in Niedersachsen Lagebericht 2015*, Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz: Hannover, **2015**.
- [26] *DIN 38402-15:2010-04 (D): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 15: Probenahme aus Fließgewässern (A 15)*.
- [27] *DIN EN ISO 16588:2004-02 (D): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von sechs Komplexbildnern – Gaschromatographisches Verfahren (ISO 16588:2002); Deutsche Fassung EN ISO 16588:2003*.
- [28] Wenzel, A.; Schlich, K.; Shemotyuk, L.; Nendza, M., *Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe* Umweltbundesamt: Dessau-Roßlau, **2014**; p 116.
- [29] Sousa, A. A.; Pastorinho, M. R.; Takahashi, S.; Tanabe, S., *Environ. Chem. Lett.* **2014**, 12, 117-137.
- [30] *Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik*, Amtsblatt der Europäischen Union: L 226, **2013**.
- [31] Steffen, D.; Wunsch, H.; Kämmerer, M.; Kuballa, J., *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* **2004**, 48, 240-241.

Danksagung:

Den Betreibern der Kläranlagen Innerstetal und Hildesheim danken wir für ihre freundliche Unterstützung. Zudem gilt unser besonderer Dank dem Niedersächsischen Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz für die finanzielle Förderung des Forschungsprojekts.