

## Quantifizierung von Phosphonaten in Sediment- und Schwebstoffproben sowie deren Beitrag am extrahierbaren organischen Gesamtphosphor (EOP)

Landesweiter Überblick und Identifikation  
von Belastungsschwerpunkten

2021



**Niedersachsen**

Dieser Bericht wurde im Auftrag des NLWKN und in Zusammenarbeit mit dem TZW Karlsruhe erstellt.

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim  
An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim

Autoren:

Dr. Oliver Happel,	TZW Karlsruhe
Dominic Armbruster,	TZW Karlsruhe
Beat Schmutz,	TZW Karlsruhe
Dr. Karsten Nödler,	TZW Karlsruhe
Rebekka Schmid,	NLWKN Hannover-Hildesheim
Dr. Mario Schaffer,	NLWKN Hannover-Hildesheim

November 2021

# Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Synonyme

ATMP	Phosponat: Aminotris(methylenphosphonsäure)
CFA	Continuous Flow Analysis
DTPMP	Phosponat: Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs
EDTPMP	Phosponat: Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
EOP	Extrahierbarer organischer Phosphor
ESI-MS/MS	Elektrospray-Ionisation gekoppelt an Tandem-Massenspektrometrie
HEDP	Phosponat: Hydroxyethandiphosphonsäure
IC	Ionenaustausch-Chromatographie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma gekoppelt an optische Emissionsspektrometrie
IKW	Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e. V.
LAWA	Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser
MQ	Langjähriger mittlerer Abfluss einer Oberflächengewässermessstelle
NTA	Nitilotriessigsäure (phosphorfreier Komplexlignand)
P	Phosphor
PBTC	Phosponat: Phosponobutantricarbonsäure
PFAS	Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen
SMT-Protokoll	Extraktionsvorschrift entwickelt im Rahmen des „standard, measurement and testing programme“ der Europäischen Union
TZW	DVGW-Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt

# Zusammenfassung

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 [1]. Gegenwärtig finden in Deutschland jährlich rund 8.000 t in Haushaltsprodukten Verwendung.

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 in die aufnehmenden Oberflächengewässer.

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 landesweiten Überblick der Belastungssituation zu erhalten und etwaige Belastungsschwerpunkte zu identifizieren.

Ergänzend zu dieser Phosphonat-Einzelstoffanalytik sollte erstmals systematisch untersucht werden, welchen Anteil die Phosphonate am Gesamtphosphor (Gesamt-P) einer Probe 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-Spezies in Sedimenten eingesetzt.

Die Phosphor-Bestimmungen in den Extrakten wurden ergänzend zur im SMT-Protokoll vorgeschlagenen photometrischen Molybdänblaumethode per ICP-OES quantifiziert. Über diese unabhängige Methode konnten die Daten überprüft bzw. verifiziert werden.

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 bis 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 Abwasserbelastung der Gewässer und den Gesamtphosphonatgehalten der Sedimente wurde eine moderate Korrelation festgestellt. Im Vergleich mit den ebenfalls in diesen Proben untersuchten PFAS-Verbindungen (µg/kg-Bereich) lagen die Gehalte der Phosphonate ca. 1000-fach höher (mg/kg-Bereich) [2]. Eine positive Korrelation der PFAS-Gehalte mit den Phosphonatgehalten konnte nicht abgeleitet werden.

Zur weiteren Einordnung der Phosphonat-Gehalte wurde der Datensatz mit den Monitoringergebnissen 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 und

dass die Variation bei einer Sedimentprobennahme und ihr Zeitpunkt einen deutlichen Einfluss auf das Messergebnis haben kann. Aus diesem Grund sind für belastbarere Daten und zur Abschätzung des Einflusses steigender Verbrauchsmengen weitere Beprobungen notwendig.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Motivation und Veranlassung</b> .....	1
<b>2. Verwendete Methodik</b> .....	2
2.1 Probenahme.....	2
2.2 Gesamtphosphor und Phosphor-Fractionen: Probenvorbereitung und Messung .....	2
2.3 Phosphonat-Einzelstoffanalytik: Probenvorbereitung und Messung .....	3
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	4
3.1 Ergebnisse zum SMT-Protokoll.....	4
3.2 Ergebnisse zur Phosphonat-Analytik .....	7
3.3 Bezug der Phosphonat-Messungen zu den Probenahmestellen.....	6
3.4 Vergleich mit anderen gemessenen Parametern (PFAS).....	6
3.5 Vergleich zum UBA-Projekt.....	7
<b>4. Fazit und Ausblick</b> .....	8
<b>5. Literatur</b> .....	8
<b>6. Anhang</b> .....	10

# 1. 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 9.800 t geschätzt, die sich zu etwa gleichen Anteilen auf die Anwendung in industriellen Prozessen und auf den häuslichen Bereich aufteilt [3].

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 [4]. In Abbildung 1 sind aus den vergangenen Berichten die Verbrauchsmengen der Phosphonate, Phosphate und Polycarboxylate aufgetragen. Ausgehend von den 1990er Jahren hat sich der Absatz der Phosphonate bis 2015 in etwa verdoppelt. In den drei darauffolgenden Jahren (rot hinterlegter Bereich) ist eine weitere Verdopplung festzustellen, die durch neue gesetzliche Regelungen zum Phosphat-Einsatz in Spülmaschinenreinigern erklärt werden kann: Phosphate werden teilweise durch Phosphonate substituiert [1]. Die Polycarboxylate scheinen von dieser Entwicklung nicht betroffen zu sein. Gegenwärtig finden jährlich rund 8.000 t in Haushaltsprodukten Verwendung [4]. Folglich ist die durch den Einsatz von Haushaltsprodukten emittierte Menge beträchtlich.

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 [5]. Dort angelangt, kann von einer Anreicherung der emittierten Phosphonate im Sediment ausgegangen werden [6]. 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, sowie der mikrobiologische Abbau im Sediment beschrieben. Der photolytische Abbau des Fe(II)-Komplexes von

EDTMP führte zur Bildung von *N*-Methylaminomethylenphosphonsäure [7]. Als Produkte des oxidativen Abbaus von ATMP in Gegenwart von Mn(II)-Ionen wurden Formiat, Orthophosphat, Imino(dimethylen)phosphonsäure (IMPA) und *N*-Formylimino(dimethylen)phosphonsäure identifiziert [8,9]. Eine biologische Transformation wurde beschrieben, läuft aber in langsamen Umsatzraten ab [10-15]. ATMP, HEDP, DTPMP, EDTMP und PBTC werden nicht als akut ökotoxisch eingestuft und ihre Bioakkumulation scheint vernachlässigbar [16-20]. 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 Gesamtphosphonatbelastungen der Sedimentproben im unteren bis mittleren mg/kg-Bereich detektiert werden [5]. 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 [21,22] wurde eine Quantifizierung aus mehreren umweltrelevanten Matrices (Oberflächenwasser, Abwasser, Klärschlamm, Schwebstoff und Sediment) ermöglicht. Durch ein Extraktionsverfahren, über das sich >95 % des extrahierbaren Phosphonats freisetzen lässt, erlaubt diese neue Methode auch die Quantifizierung von Phosphonaten aus Sediment- und Schwebstoffproben mit Bestimmungsgrenzen von  $\leq 0,1$  mg/kg.

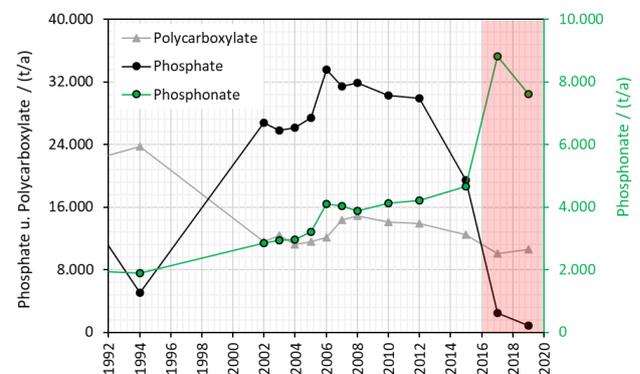


Abbildung 1: Verbrauchsmengen von organischen Phosphonaten, anorganischen Phosphaten und Polycarboxylaten in Haushaltsprodukten (Daten entnommen aus IKW-Berichten [4]).

Aufgrund der hauseigenen Synthese und Implementierung von isoto­penmarkierten internen Phosphonatstandards besitzt die Methode ein breites Anwendungsspektrum [23].

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 Sedimenten beitragen. In diesem Zusammenhang bietet sich eine zusätzliche Bilanzierung, der in den Sedimenten vorhandenen Phosphorfraktionen, an, um den Anteil der industriell meistverwendeten Phosphonate am extrahierbaren organischen Phosphor (EOP) zu beschreiben. Dies ermöglicht einen Einblick in das Ausmaß der anthropogenen Phosphonatemissionen 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 ATPM, EDTMP, DTPMP, HEDP und PBTC untersucht (die Strukturen der Substanzen sind in Tabelle A1 enthalten). Weiterhin sollte ihr Beitrag zum Gesamtphosphorgehalt und zum organischen Phosphor bestimmt werden.

## 2. Verwendete Methodik

In diesem Kapitel sind Informationen zur Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse zusammengefasst. Weitere Details sind im Anhang zu diesem Bericht bzw. in den Veröffentlichungen zur Thematik enthalten, die an den entsprechenden Stellen zitiert sind.

### 2.1 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 analysiert.

Die Proben wurden an den bereits bestehenden und im Rahmen von regulären Messprogrammen umfangreich untersuchten, niedersächsischen Überblicksmessstellen des Schadstoffmonitorings gemäß Europäischer Wasserrahmenrichtlinie entnommen, welche nach fachlichen bzw. gewässerkundlichen Aspekten (Gewässernetz, Gewässertyp, Einzugsgebietsgröße, Naturraum, etc.) festgelegt worden sind. Weiterführende Informationen zum Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) sind auf den Seiten des NLWKN einsehbar [24].

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. Die Grollander Ochtum wurde gezielt ausgewählt, da dort bereits eine hohe Belastung mit Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) nachgewiesen werden konnte. Ein Überblick über die analysierten Proben (Gewässer, Standort, Probenahmejahr) ist in Tabelle A2 im Anhang gezeigt. Die Probenahme erfolgte gemäß der Vorgabe der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016) und den Empfehlungen der LAWA. 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.

Diese Proben wurden zuvor im Rahmen einer anderen Studie bereits auf per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) hin untersucht [2], wodurch auf eine Korrelation zwischen den PFAS-Belastungen und den Belastungen mit organischen Phosphonaten geprüft werden konnte.

### 2.2 Gesamtphosphor und Phosphor-Fraktionen: 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 [25-28]. 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 [29-36]. Es kombiniert

Säure- und Laugenaufschlüsse mit einer 3-stündigen thermischen Behandlung bei 450 °C (Abbildung A1). Dabei werden P-Verbindungen in den Proben in ortho-Phosphat überführt, das dann einheitlich über etablierte Phosphatanalytik quantifiziert werden kann. Das Schema dieses Protokolls ist in Abbildung 2 zu sehen.

Neben der Einzelstoffanalytik organischer Phosphonate wurden mit den 42 Proben ergänzend 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 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.

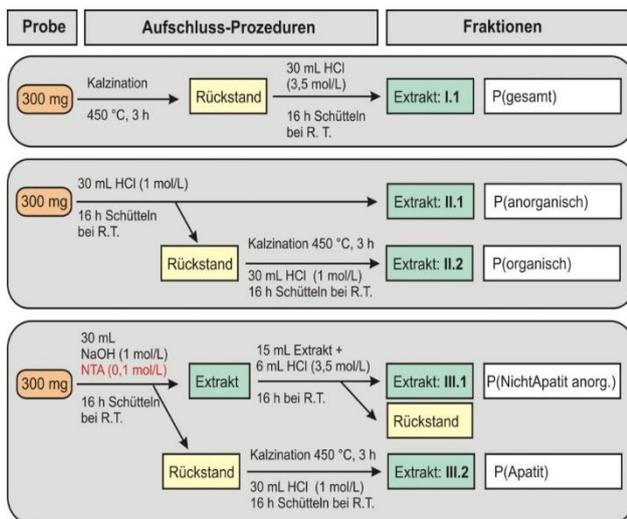


Abbildung 2: Schema zum SMT-Protokoll

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 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, da über diese Technik der gesamte P-Gehalt einer Probe messbar ist – unabhängig von der chemischen Bindung. Dies liegt an den hohen Plasmatemperaturen, die zu einer Atomisierung der Verbindungen führt.

Die ICP-OES-Methode wurde für alle Extrakte 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 sollte geprüft werden, ob sich über den Differenzwert beider Methoden Korrelationen zum Gehalt an organischen Phosphonaten erkennen lassen.

Als weitere 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.

### 2.3 Phosphonat-Einzelstoffanalytik: Probenvorbereitung und Messung

Für die Einzelstoffanalytik wurden die Feststoffproben zunächst homogenisiert, eingewogen, mit Internem Standard versetzt und anschließend durch ein Extraktionsmedium mit Natriumhydroxid und NTA für 1 h bei 50 °C im Ultraschallbad aufgeschlossen. Nach Zentrifugation und Abtrennung des Überstands erfolgte ein weiterer Extraktionsschritt. Die Überstände wurden zu gleichen Teilen vereint und nach einem Kationentausch mittels Direktbestimmung quantifiziert. Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [23] enthalten.

Die Analytik erfolgte via Ionenaustauschchromatographie (IC) in Anlehnung an die durch Schmidt *et al.* (2013) etablierte Methode [6]. Zur Erhöhung der Signalintensität bei der ESI-MS/MS-Detektion und zum Schutz der Säule vor organischen Verunreinigungen wurden dem NaOH-Eluenten konstant 20 % Methanol zugeführt. In die Methode wurde ein zehninütiger Waschschrift mit verdünntem Eluenten unmittelbar nach der Injektion implementiert. Dieser diente der chromatographischen Abtrennung von störenden

Anionen mit niedriger Ladung sowie NTA aus dem Extraktionsmedium der Feststoffproben. Der Eluentstrom wurde während der ersten 21 min der Chromatographie verworfen und anschließend, zeitgleich mit dem Ende der Elution des NTA und der Elution der Phosphonate, 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 zudosiert wurden. Details und Beispiele zur dieser Methode sind in [5,6] enthalten.

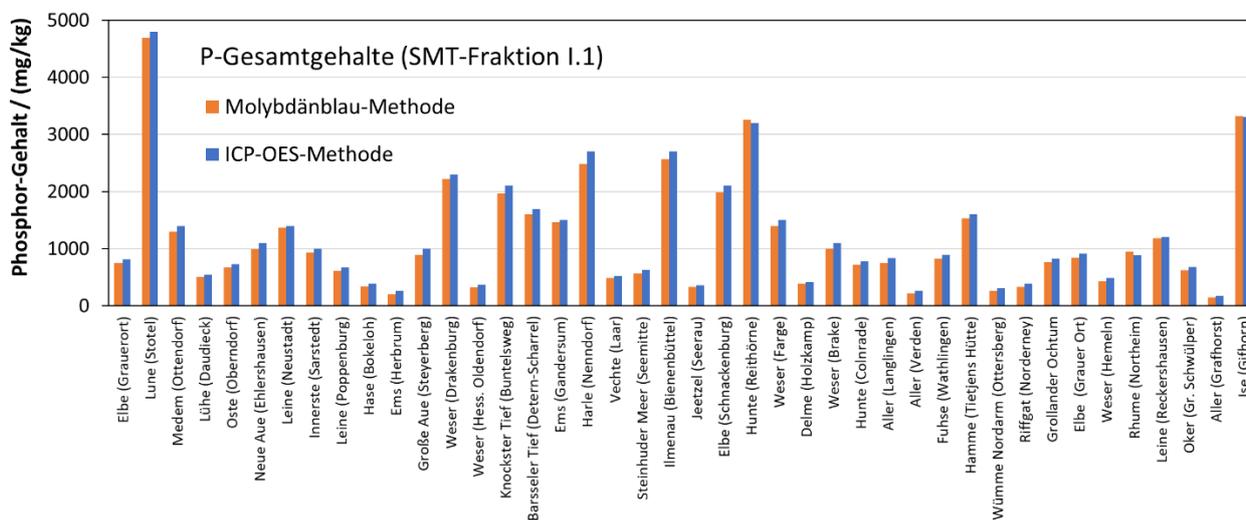


Abbildung 3: Phosphor-Gesamtgehalte in allen Proben analysiert über zwei analytische Verfahren.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Einzelwerte der Bestimmungen mittels Molybdänblau- und Einzelstoffmethode sind im Anhang A3 enthalten.

#### 3.1 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 sind die ermittelten P-Gesamtgehalte zu allen Probenahmestellen aufgetragen. Es handelt sich hier um die Fraktion I.1 aus dem SMT-Protokoll. In Abbildung A2 ist eine Karte von Niedersachsen mit den P-Gesamtgehalten enthalten, wobei die gewählten Farbbereiche der relativen Unterscheidung dienen und keinen regulatorischen Bezug haben. In den untersuchten Feststoffproben wurden P-Gesamtgehalte im Bereich zwischen 110 mg/kg bis 4800 mg/kg gefunden (Median ca.

700 mg/kg). Die beiden unabhängigen Analysenmethoden führten bei allen Proben zu sehr vergleichbaren Gehalten, was die Einsatzfähigkeit und Robustheit beider Verfahren unterstreicht.

Die P-Gesamtgehalte 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. Die graphischen Auftragungen sind im Anhang in Abbildung A3 zu finden. Bei den 42 untersuchten Proben wird bei fast allen Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit beiden Detektionsverfahren gefunden.

In etwa fünf Fällen treten Abweichungen bei der Bilanzierung auf. Da diese Abweichungen gleichermaßen bei beiden Detektionsverfahren auftreten, können Fehler durch die analytische Methode tendenziell ausgeschlossen werden. Auch die wiederholte Durchführung des SMT-Protokolls mit diesen Proben

fürte zu ähnlichen Abweichungen. Eine abschließende Erklärung konnte im Rahmen dieser Arbeiten nicht gefunden werden. 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 Phos-

phorverbindungen enthalten. Bei genauerer Betrachtung des Aufschlussprotokolls handelt es sich um die Verbindungen, die über eine Behandlung mit 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.

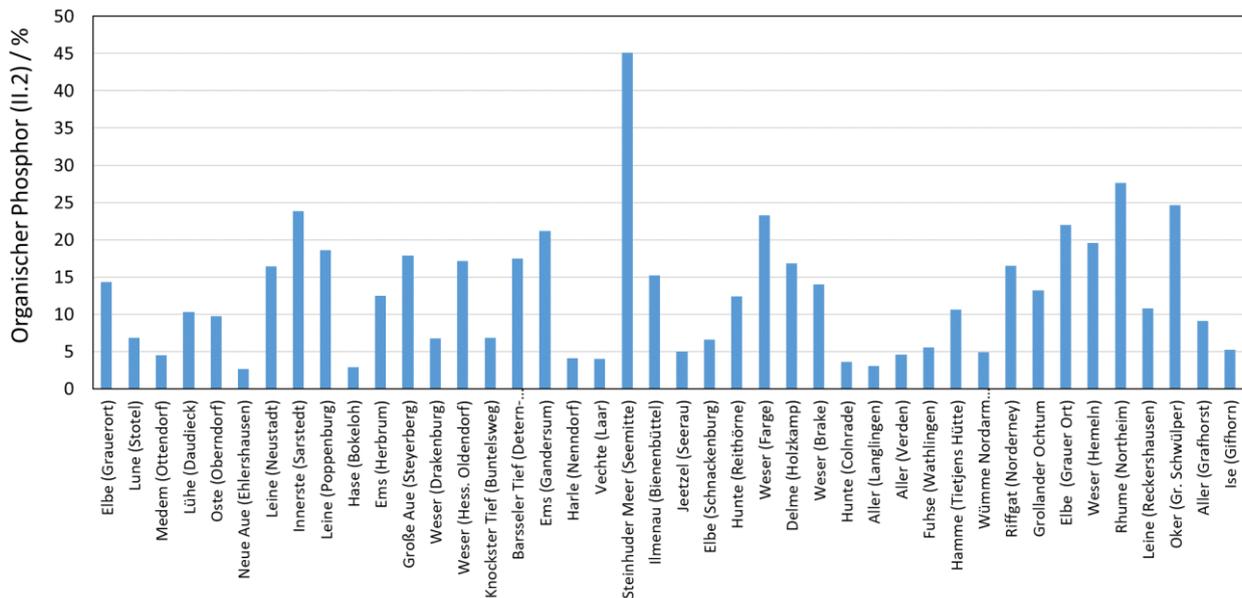


Abbildung 4: Relative Anteile der Fraktion II.2 (organischer Phosphor) am P-Gesamtgehalt.

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 können und somit in der späteren Fraktion II.2 „Organik“ fehlen. Die Wiederfindung organischer Phosphonate nach einer einzelnen Säure-Extraktion ist jedoch nicht quantitativ, weshalb noch deutliche Reste im Sedimentrückstand verbleiben und somit mit in die Fraktion II.2 (Organischer Phosphor) gelangen. Eine analytische Überprüfung mittels Phosphonat-Einzelstoffanalytik ist im Rahmen dieser Arbeiten nicht erfolgt. In früheren Studien wurden Kompatibilitätsprobleme der salzsauren Aufschlusslösung als Probe für die IC-ESI-MS/MS-Methode festgestellt.

Die relativen Anteile des organisch gebundenen Phosphors (= Fraktion II.2 des SMT-Protokolls) sind für die untersuchten Proben in Abbildung 4 aufgetragen. Ihr Anteil bewegt 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 Anteil ausmacht (45 %), wenngleich die Probe einen relativ niedrigen Wert für Gesamt-P aufweist (560 mg/kg). Eine Kartendarstellung der Werte findet sich im Anhang (Abbildung A4).

Abschließend soll noch kurz auf die Fraktion III.1 verwiesen 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 im Ofen 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 zum nicht-reaktiven Phosphor gehören, müssten sie in der Differenz der Ergebnisse beider Methoden auftauchen. Die Auftragung der Fraktionen III.1 aus beiden Bestimmungsmethoden ist in Abbildung A5 zu sehen. 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 Gesamtphosphor lag. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Phosphonat-Einzelstoffgehalte nochmals eingegangen.

### 3.2 Ergebnisse zur Phosphonat-Analytik

Parallel zu den P-Fraktionierungen mittels SMT-Protokoll wurden die Proben mit der am TZW entwickel-

ten Phosphonat-Einzelstoffanalytik aus Feststoffproben untersucht. Diese Kombination aus Phosphonat-Analytik und SMT-Protokoll kam bei den hier untersuchten Sedimenten erstmalig zum Einsatz. Zudem wurde in der gesichteten Literatur zum SMT-Protokoll der Aspekt „Organische Phosphonate“ bislang nicht beachtet. Die Feststoffprobenvorbereitung für die Phosphonatanalytik ist im ersten Schritt eine zweifache alkalische Extraktion unter Zuhilfenahme von NTA, Wärme und Ultraschall und somit ähnlich zur Gewinnung der Fraktion III.1 des SMT-Protokolls. Danach erfolgt ein Kationenaustausch an einem stark sauren Austauscherharz, so dass die Phosphonate als freie Säuren vorliegen.

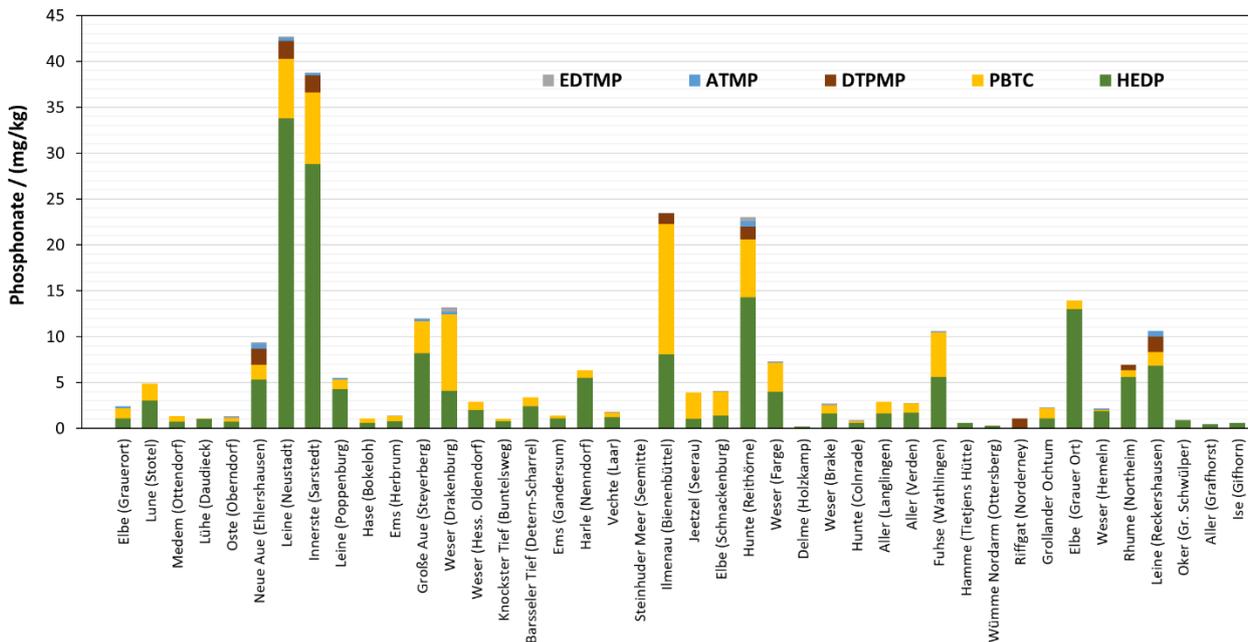


Abbildung 5: Phosphonat-Gehalte in den Sedimenten per IC-ESI-MS/MS-Methode

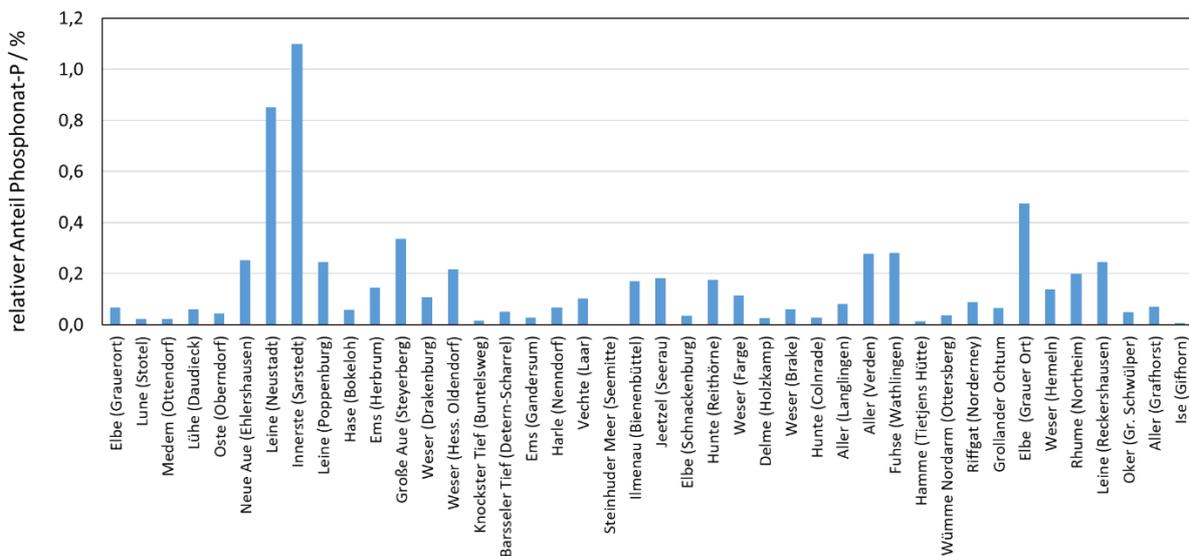


Abbildung 6: Relative Anteile des Phosphonat-P am Gesamtphosphor

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 5 sind die ermittelten Gehalte graphisch aufgetragen.

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. Als Ausnahme ist nur die Nordey-Probe zu erwähnen, in der ausschließlich ein geringer Gehalt an DTPMP gefunden wurde. 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 6 relativ zum Gesamtphosphorwert der jeweiligen Probe aufgetragen. Die relativen Anteile liegen in einem Bereich von  $< 0,006$  % bis 1,1 %, wobei der Median der Werte bei 0,08 % liegt.

Aus den P-Anteilen von typischerweise deutlich unter 1 % des Gesamtphosphorgehalts wird deutlich, dass die ursprüngliche Idee einer Differenzbildung zwi-

schen den beiden analytischen Methoden zur Bestimmung der organischen Phosphonate in diesen Proben nicht zielführend sein konnte: die Standardabweichungen der analytischen Methoden liegen vergleichbar oder höher, so dass die zu erwartenden Messwert-Differenzen keine signifikanten Signaländerungen verursachen können. Lügen hingegen deutlich höhere prozentuale P-Anteile in Proben vor (z. B. stark belastete Wässer, Abwässer, Konzentrate aus Membrananlagen), sollte dieser Effekt messbar sein.

Zur Übersicht der ermittelten Phosphonat-Gehalte in Niedersachsen wurden die gefundenen Gehaltsbereiche in vier farbige Kategorien eingeteilt und in eine Karte des Landes eingezeichnet (s. Abbildung 7). 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 Belastungssituationen untereinander ermöglichen.

Eine weitergehende Interpretation der Phosphonatgehalte soll im folgenden Abschnitt über eine Korrelation mit den jeweiligen Abwasseranteilen an den Probenahmestellen erfolgen.

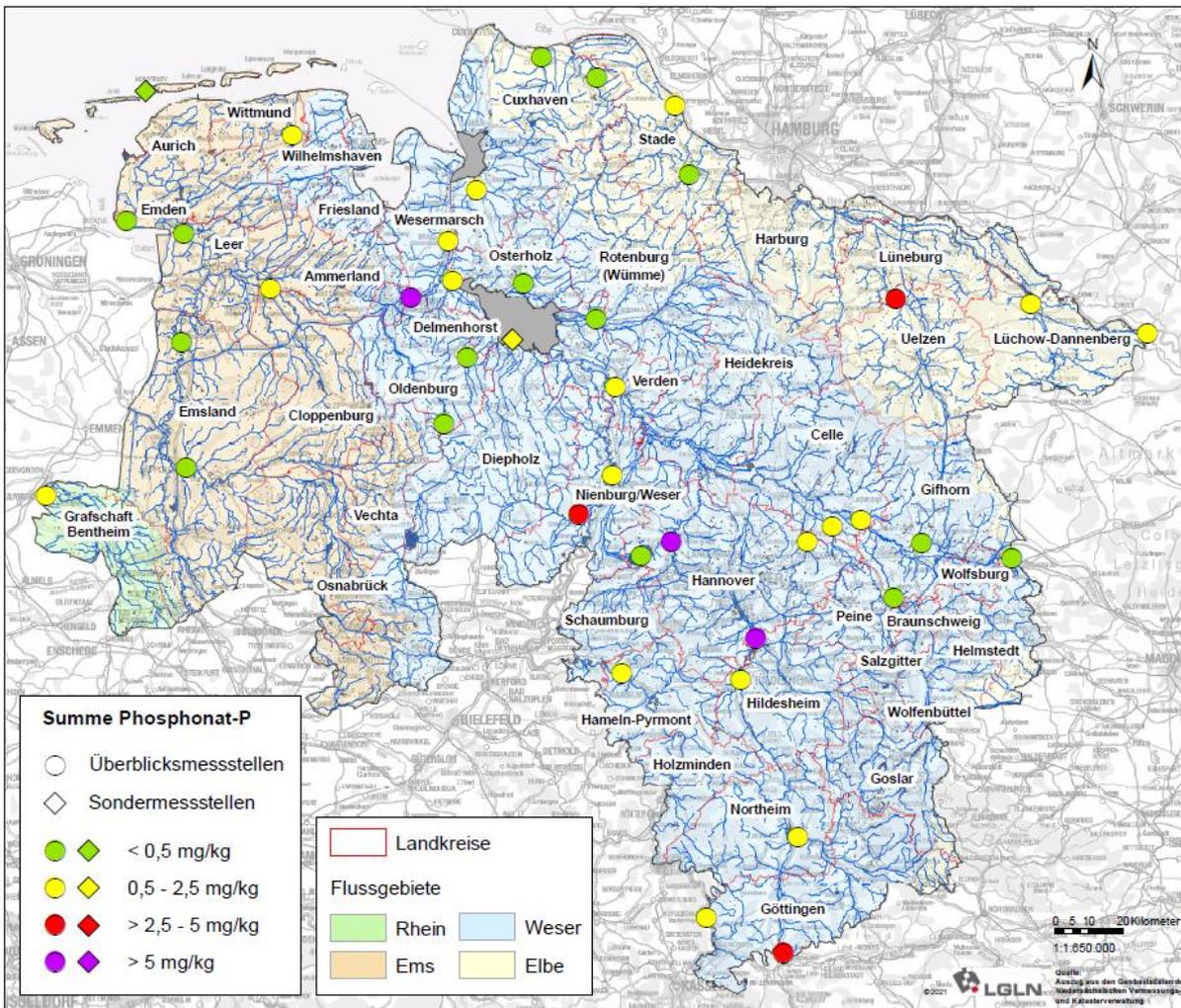


Abbildung 7: Karte zu den Phosphonat-P-Summengehalten an den jeweiligen Probenahmestellen in Niedersachsen

### 3.3 Bezug der Phosphonat-Messungen zu den Probenahmestellen

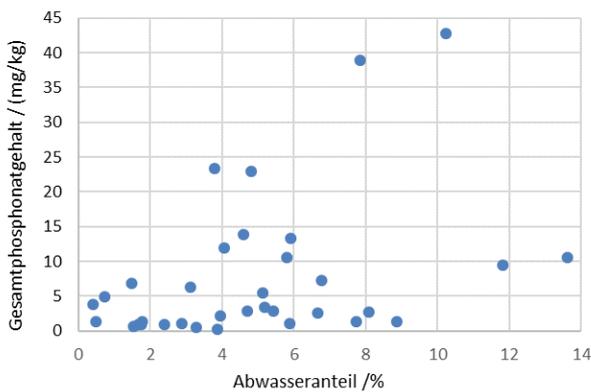


Abbildung 8: Korrelation der Gesamtphosphonatgehalte mit dem modellierten Abwasseranteil an den Probenahmestellen

Die Auftragung der Gesamtphosphonatgehalte über die jeweilige Abwasserbelastung (bezogen auf MQ) der untersuchten Gewässer liefert eine moderate

Korrelation (Abbildung 8). 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 [37]. Entsprechende Abflusswerte für 2004 und 2008 [ebenfalls 37] brachten keine bessere Korrelation.

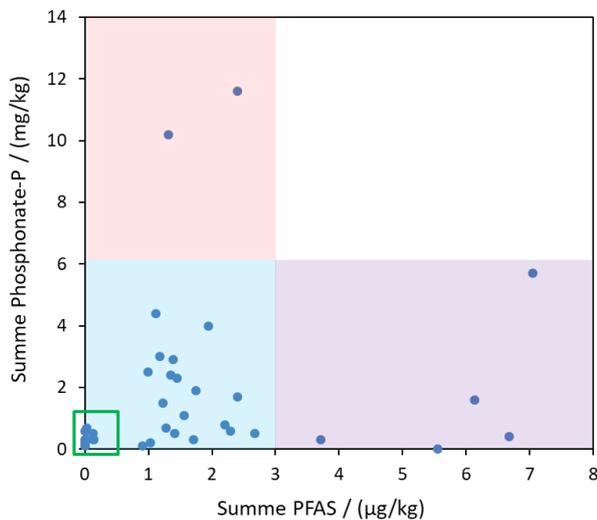
### 3.4 Vergleich mit anderen gemessenen Parametern (PFAS)

Die auf Phosphorverbindungen untersuchten Feststoffproben wurden zuvor bereits auf PFAS-Gehalte und Trifluoacetat untersucht [2, 38].

Da die Analysen aus den gleichen Proben durchgeführt wurden, soll durch eine Korrelation gezeigt werden, inwieweit Belastungen mit der Probenahmestelle gekoppelt sind. In Abbildung 9 sind die PFAS-Summen gegen die Phosphonat-Summen aufgetragen. Aus der Skalierung beider Achsen wird deutlich, dass die organischen Phosphonate (mg/kg-Bereich)

im Vergleich zu den PFAS-Summen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich) ca. 1000-fach höher liegen. Die mit PFAS hochbelastete Probe „Grollander Ochtum“ mit  $44 \mu\text{g}/\text{kg}$  wurde in der Darstellung nicht aufgetragen.

Eine durchgängige Korrelation beider Parametergruppen mit der Probenahmestelle kann aus den Werten jedoch nicht abgeleitet werden. Zur Verdeutlichung wurden Bereiche farblich markiert. Eine gewisse Teilmenge an Probenahmestellen zeigt bei beiden Parametern keine erhöhten Belastungen (türkiser Bereich). Für wenige Probenahmestellen liegen die Werte beider Gruppen sogar unterhalb oder nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenzen (grüner Kasten). Im Bereich höherer Gehalte gibt es getrennte Proben mit je erhöhten PFAS- oder Phosphonat-Werten.



**Abbildung 9:** Korrelation der Phosphonatgehalte (Summe) gegen die PFAS-Verbindungen (Summe)

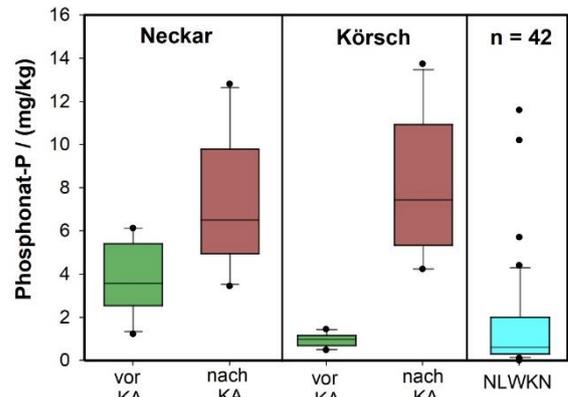
### 3.5 Vergleich mit anderen Fließgewässern

Zur Einordnung der erhaltenen Werte kann auf Daten aus einem UBA-Vorhaben zurückgegriffen werden, in dem Sedimente zweier Flüsse vor und nach der Einleitung von Kläranlagen mehrfach beprobt wurden.

Zur Interpretation 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 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 dem in diesem Projekt betrachteten Überblicksmessstel-

len, 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.



**Abbildung 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 dieser Studie 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 durch Stichproben handelt. Aus den Beprobungen während des UBA-Projekts (je zehn Stichproben im gleichen Flussabschnitt) ist aber bekannt, dass bei Stichproben mit deutlichen Schwankungen in den Werten zu rechnen ist. Für eine weitere Absicherung der Werte müssten weitere Beprobungen erfolgen.

## 4. Fazit und Ausblick

Im Vergleich zu den im Rahmen eines vorherigen UBA-Forschungsvorhabens untersuchten Proben aus der unmittelbaren Umgebung von Kläranlagen-einleitung können die in dieser Studie untersuchten Proben als relativ unbelastet bezeichnet werden. Nur vier der Sedimente wiesen Phosphonatgehalte auf, die auf einen deutlichen Abwassereinfluss schließen lassen. Der durch die fünf quantifizierten Phosphonate erklärbare Phosphor trug zu maximal 1,1 % zum Gesamtphosphor bei. Aufgrund der geringen Werte konnte der Beitrag der Phosphonate zum organischen Phosphor nicht direkt anhand der angewandten Fraktionierungs- und Detektionsmethoden erfasst werden, sondern nur über die Phosphonat-Einzelstoffanalytik. Eine Korrelation mit den PFAS-Gehalten wurde nicht beobachtet.

Für zukünftige Untersuchungen könnte der Schwerpunkt auf stärker belastete Gewässer statt auf Überblicksmessstellen 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 hier Aufschluss darüber geben, ob sich die in 2015 signifikant angestiegenen Einsatzmengen von Phosphonaten in den Sedimentgehalten widerspiegeln.

## 5. Literatur

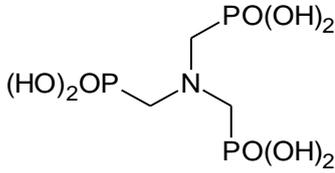
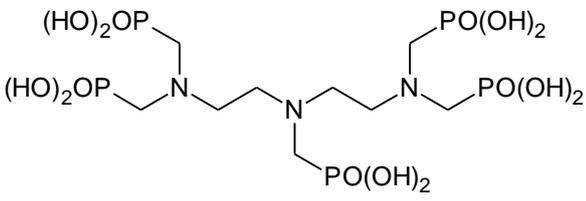
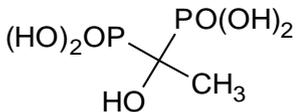
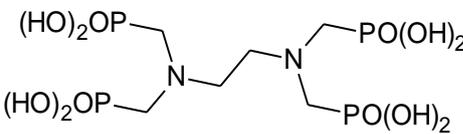
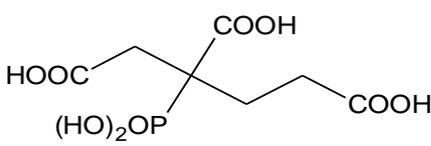
- [1] Verordnung (EU) Nr. 259/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. März 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 648/2004 in Bezug auf die Verwendung von Phosphaten und anderen Phosphorverbindungen in für den Verbraucher bestimmten Waschmitteln und Maschinengeschirrspülmitteln (Text von Bedeutung für den EWR), **2012**.
- [2] K. Nödler, M. Guckert, M. Schaffer, R. Schmid, M. Scheurer, Untersuchung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Sedimentproben unter Berücksichtigung von Summenparametern und Vorläuferpotenzial. Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2021**.
- [3] 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
- [4] IKW Reporte 1992-2019, Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. ([www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/](http://www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/))
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] E. Matthus, N.T. de Oude, M. Bolte, J. Lemaire, Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution, *Water Res.*, **1989**, *23*(7), 845-851.
- [8] 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.
- [9] B. Nowack, A.T. Stone, Degradation of nitrilotris(methylenephosphonic acid) and related (amino)phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*(22), 4759-4765.
- [10] S.V. Kononova, M.A. Nesmeyanova, Phosphonates and Their Degradation by Microorganisms, *Biochemistry (Moscow)*, **2002**; *67*(2), 184-95. doi:10.1023/A:1014409929875.
- [11] D. Schowanek, W. Verstraete, Phosphonate utilization by bacterial cultures and enrichments from environmental samples, *Applied and environmental microbiology*, **1990**, *56*(4), 895-903.
- [12] G. Forlani, V. Prearo, D. Wieczorek, P. Kafarski, J. Lipok, Phosphonate degradation by Spirulina strains: cyanobacterial biofilters for the removal of anticorrosive polyphosphonates from wastewater, *Enzyme and microbial technology*, **2011**, *48*(3), 299-305. doi:10.1016/j.enzmictec.2010.12.005.
- [13] 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)90058-5.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Phosphonates. Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. [www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf](http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf), **2004**. Accessed 01/2022.
- [18] 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, editor. Detergents. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1992**, 261-285.
- [19] J. Steber, 3 - The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients. In: Johansson I, Somasundaran P, editors. Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces. Elsevier Science B.V: Amsterdam, **2007**, 721-746.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] D. Armbruster, U. Müller, O. Happel, Characterization of phosphonate-based antiscalants used in drinking water treatment plants by anion-exchange chromatography coupled to elec-

troscopy ionization time-of-flight mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J Chrom A*, **2019**, 1601, 189-204.

- [23] 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, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412, 4807-4825.
- [24] NLWKN, Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer, 2017 (abrufbar unter <https://bit.ly/2LkUKc8>).
- [25] L.M. Condon, S. Newman, Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils, *J. Soils Sediments*, **2011**, 11, 830-840.
- [26] B.L. Turner, B.J. Cade-Menun, L.M. Condon, S. Newman, Extraction of soil organic phosphorus, *Talanta*, **2005**, 66, 294-306.
- [27] 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.
- [28] R.A. Bowman, C.V. Cole, An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils, *Soil Science*, **1978**, 125(2), 95-101.
- [29] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Munttau, Ph. Quevauviller, Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment, *J. Environ. Monit.*, **1999**, 1, 51-56.
- [30] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Munttau, 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 J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 224-228.
- [31] V. Ruban, J.F. López-Sánchez, P. Prado, G. Rauret, H. Munttau, Ph. Quevauviller, Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material, *J. Environ. Monit.*, **2001**, 3, 121-125.
- [32] P. Prado, J.F. López-Sánchez, G. Rauret, Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 376, 248-254.
- [33] 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, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 508, 201-206.
- [34] M. Gracia-Albacete, A. Martín, M.C. Cartagena, Fractionation of phosphorus biowastes: Characterisation and environmental risk, *Waste Management*, **2012**, 32, 1061-1068.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] B. Tetzlaff, P. Ta, Belastung der Fließgewässer Niedersachsens mit Human-Pharmaka (Phase II). Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, **2018**.
- [38] K. Nödler, F. Freeling, A. Sandholzer, M. Schaffer, R. Schmid, M. Scheurer, Untersuchungen zum Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoressigsäure (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern. Im Auftrag des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, 2019.

## 6. Anhang

**Tabelle A1:** Name, CAS-Nummer, Summenformel, Molekulargewicht (MW) und Strukturformeln der untersuchten organischen Phosphonate.

Phosphonat		Struktur
<b>ATMP bzw. NTMP</b> Aminotrismethylenphosphonsäure Nitrilotris(methylenphosphonsäure)		
CAS	6419-19-8	
Formel	$C_3H_{12}NO_9P_3$	
MW	299,1 g/mol	
<b>DTPMP bzw. DETAPMP</b> Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)		
CAS	15827-60-8	
Formel	$C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$	
MW	573,2 g/mol	
<b>HEDP</b> Hydroxyethandiphosphonsäure 1-Hydroxyethan(1,1-diphosphonsäure)		
CAS	2809-21-4	
Formel	$C_2H_8O_7P_2$	
MW	206,0 g/mol	
<b>EDTMP bzw. EDATMP</b> Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)		
CAS	1429-50-1	
Formel	$C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$	
MW	436,1 g/mol	
<b>PBTC</b> Phosphonobutantricarbonsäure		
CAS	37971-36-1	
Formel	$C_7H_{11}O_9P$	
MW	270,1 g/mol	

**Tabelle A2:** Probenahmestandorte; Gewässer, Ort und Jahr der Probenahme; Überblicksmessstellen und Sedimentprobenahme (sofern nicht anders angegeben).

<b>Gewässer</b>	<b>Ort</b>	<b>Jahr</b>
Aller	Grafhorst	2019
	Langlingen	2018
	Verden	2018
Barsseleer Tief	Detern-Scharrel	2018
Delme	Holzcamp	2018
Elbe	Grauerort	2018
	Grauerort	2019
	Schnackenburg	2018
Ems	Gandersum	2018
	Herbrum	2018
Fuhse	Wathlingen	2018
Grollander Ochtum* <sup>1</sup>	Flughafen Bremen	2019
Große Aue	Steyerberg	2018
Hamme	Tietjens Hütte	2018
Harle	Nenndorf	2018
Hase	Bokeloh	2018
Hunte	Colnrade	2018
	Reithörne	2018
Ilmenau	Bienenbüttel	2018
Innerste	Sarstedt	2018
Ise	Gifhorn	2019
Jeetzel	Seerau	2018
Knockster Tief	Buntelsweg	2018
Leine	Neustadt a. Rbge.	2018
	Poppenburg	2018
	Reckershausen	2019
Lühe	Daudieck	2018
Lune	Stotel	2018
Medem	Otterndorf	2018
Neue Aue	Ehlershausen	2018
Oker	Groß Schwülper	2019
Oste	Oberndorf	2018
Rhume	Northeim	2019
Nordsee* <sup>1,2</sup>	Norderney-Riffgat	2018
Steinhuder Meer	Seemitte	2018
Vechte	Laar	2018
Weser	Brake	2018
	Drakenburg	2018
	Farge	2018
	Hemeln	2019
	Hess. Oldendorf	2018
Wümme Nordarm	Ottersberg	2018

\*<sup>1</sup> Sondermessstelle

\*<sup>2</sup> Schwebstoffe



Abbildung A1: Sedimentproben für den thermischen Aufschluss bei 450 °C für 3 h.

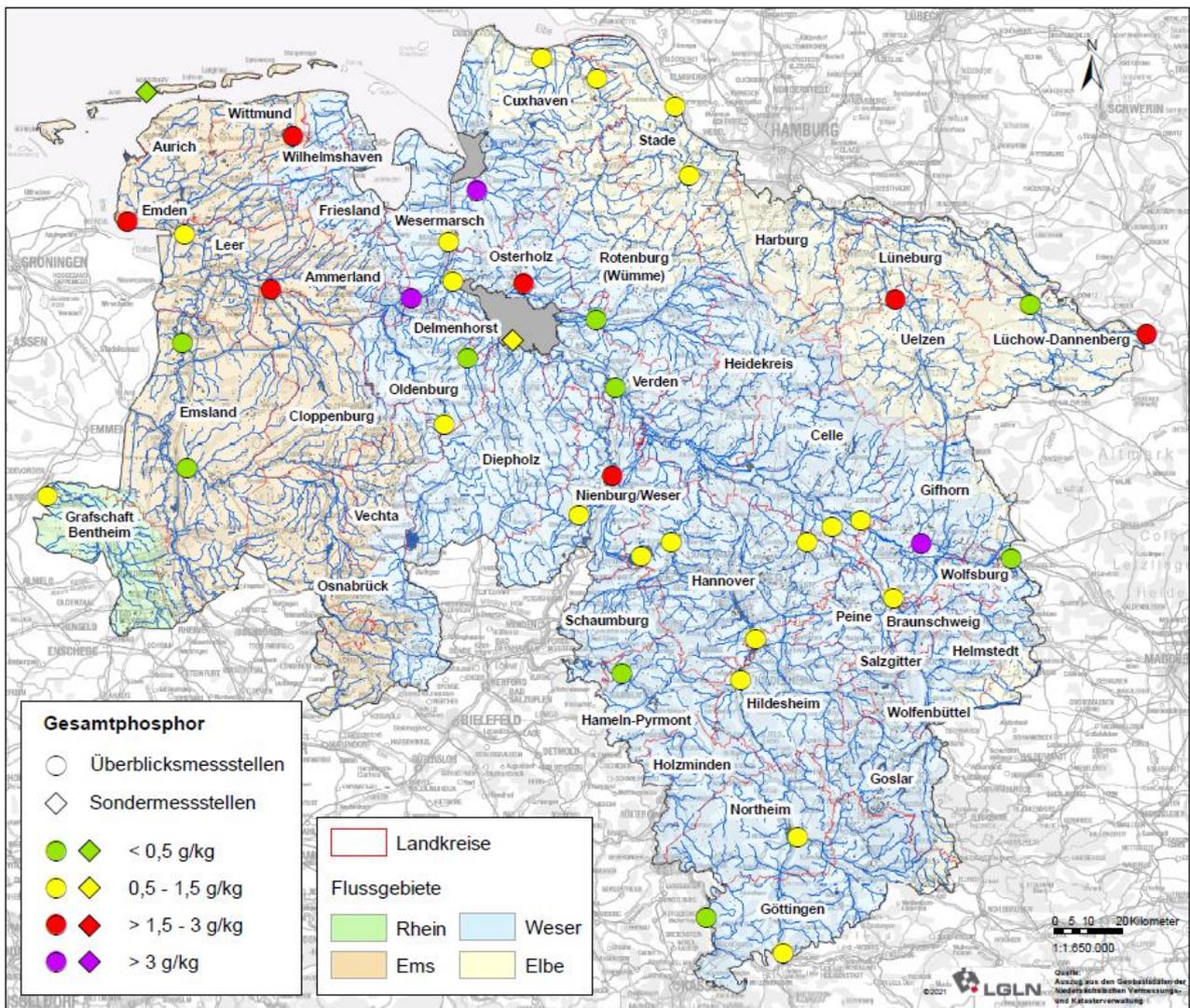
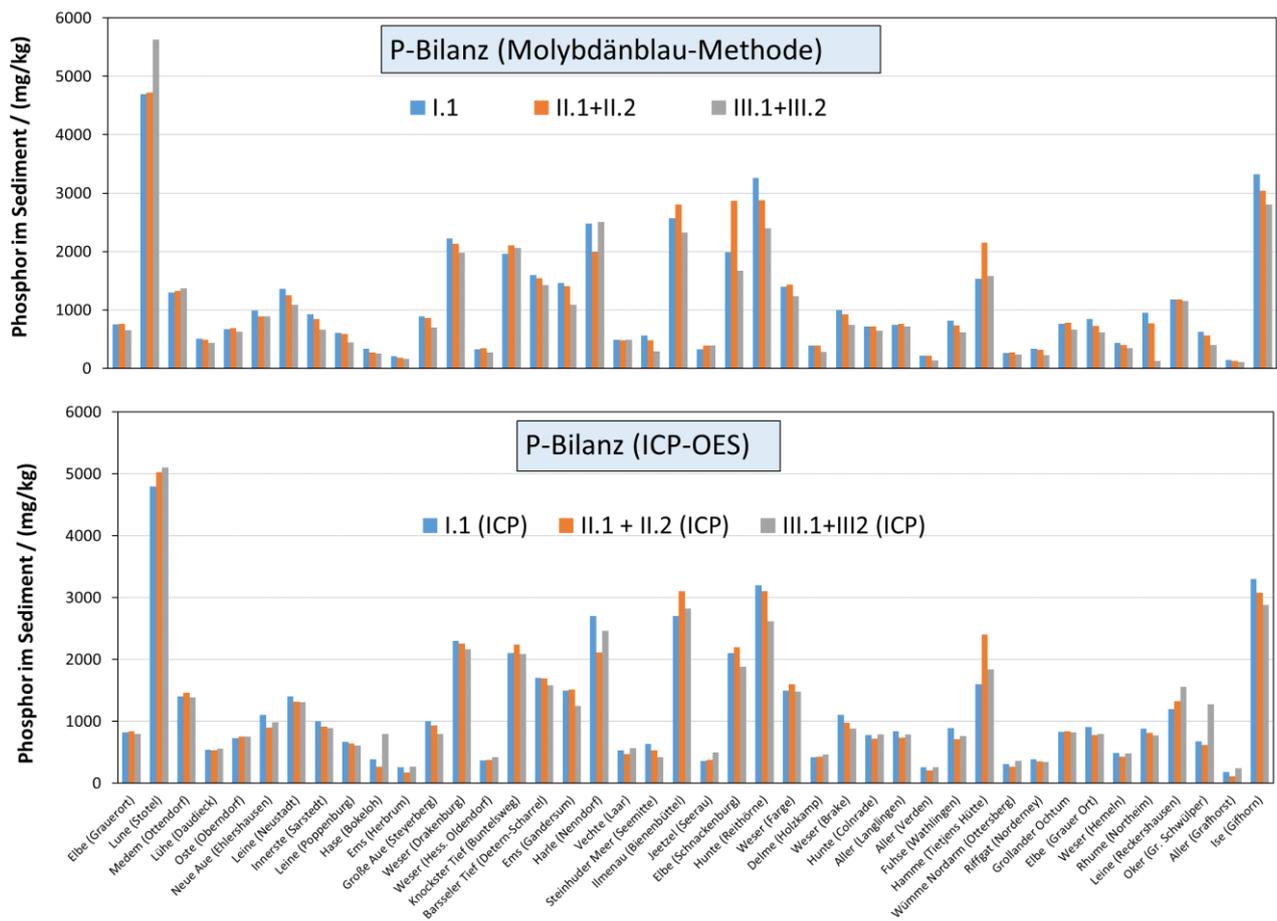


Abbildung A2: Kartenübersicht zu den P-Gesamtgehalten (Fraktion I.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben.



**Abbildung A3:** Bilanzierung und Plausibilisierung der drei Fraktionen des SMT-Protokolls in beiden Phosphor-Bestimmungsmethoden.

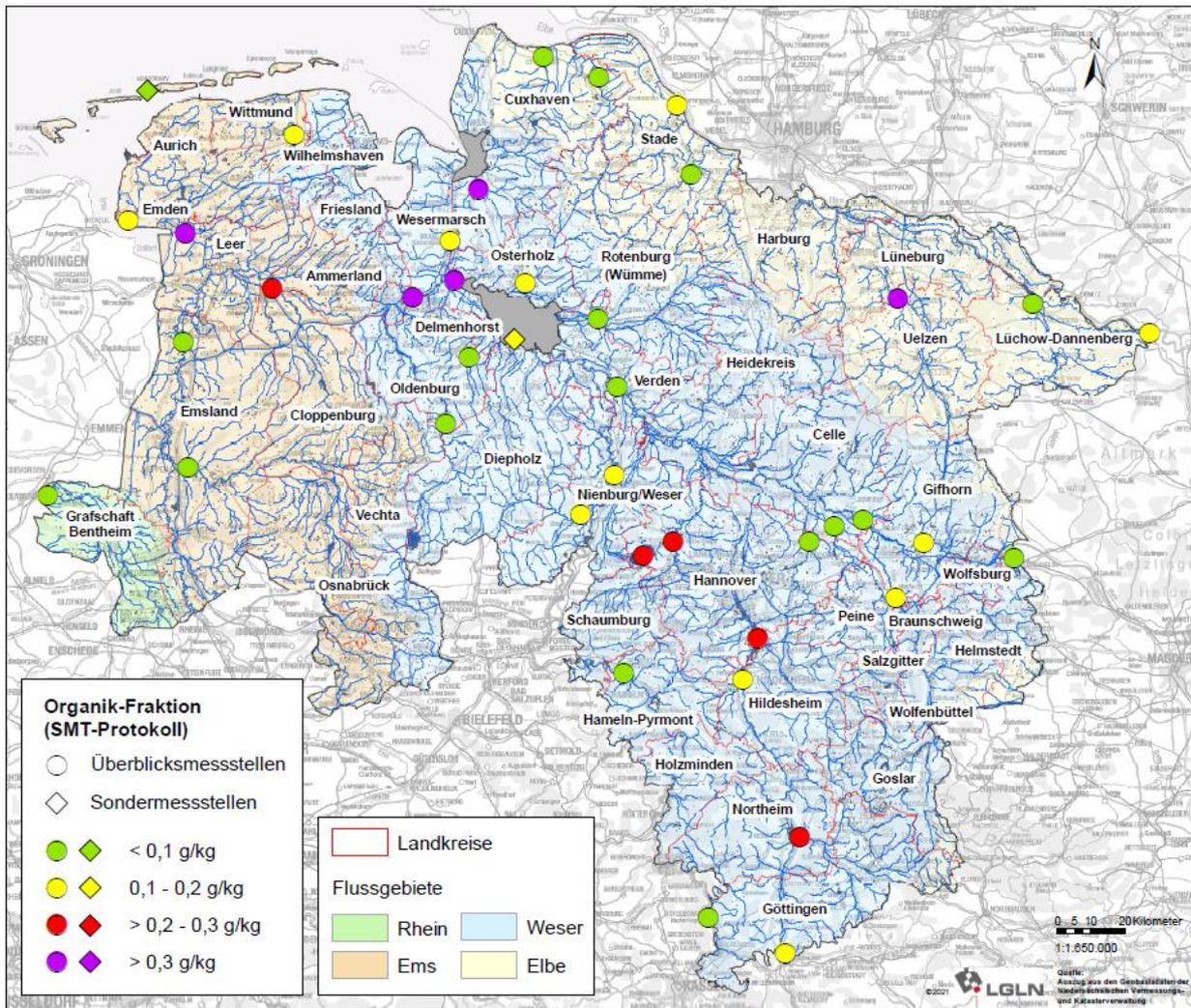


Abbildung A4: Kartenübersicht zu den Gehalten an organischem Phosphor (Fraktion II.1 des SMT-Protokolls) in den Sedimentproben.

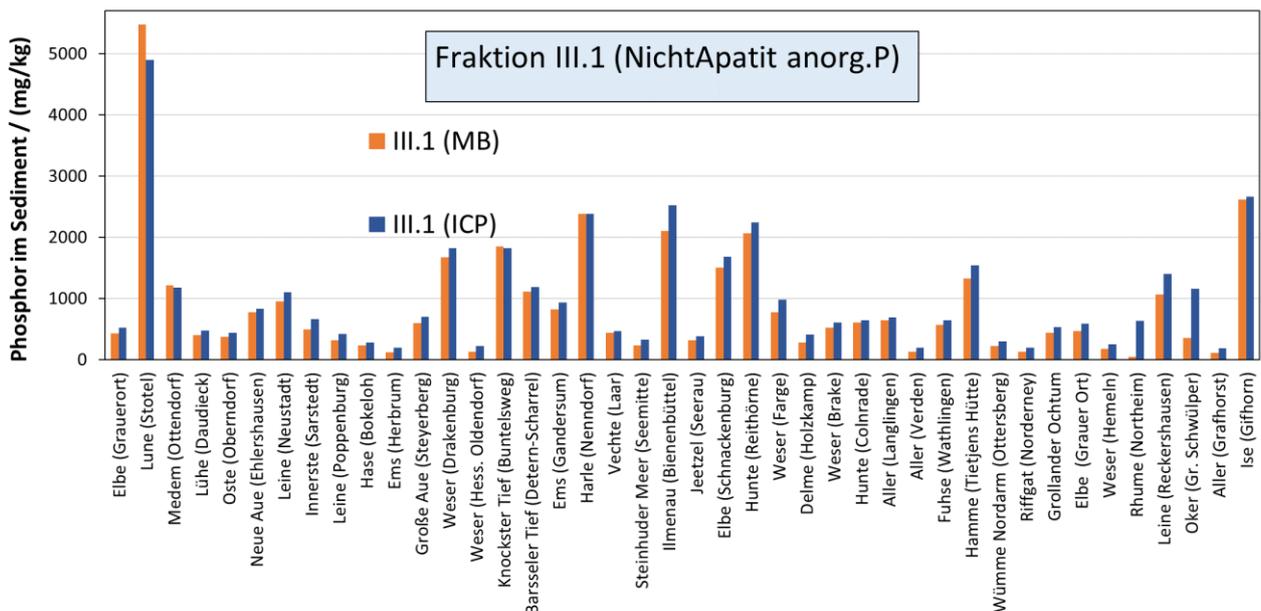


Abbildung A5: Vergleichende Darstellung der P-Gehalte in den Fraktionen III.1 beider analytischen Methoden.

**Tabelle A3:** Einzelwerte der Phosphorfractionen nach dem SMT-Protokoll (hier: Molybdat-Methode) und Einzelwerte der organischen Phosphonate sowie ihre P-Summe (alle Angaben in mg/kg).

Gewässer (Standort)	P (ges.)	P (an-org.)	P (org.)	Apatit -P	Nicht-Apatit -P	Phosphonat -P	ATMP	DTPMP	EDTMP	HEDP	PBTC
	I.1	II.1	II.2	III.1	III.2						
Elbe (Grauerort)	750	660	110	430	220	0,5	0,2	<BG	<BG	1,1	1,1
Lune (Stotel)	470	4400	320	5500	150	1,1	<BG	<BG	<BG	3,0	1,9
Medem (Ottendorf)	1300	1300	6	1200	150	0,3	<BG	<BG	<BG	0,7	0,6
Lühe (Daudieck)	510	440	52	400	33	0,3	<BG	<BG	<BG	1,0	0,1
Oste (Oberndorf)	670	630	65	370	250	0,3	<BG	<BG	0,2	0,7	0,4
Neue Aue (Ehlershausen)	990	870	26	780	110	2,5	0,5	1,8	0,2	5,3	1,6
Leine (Neustadt)	140	1000	230	950	140	12	0,4	1,9	0,1	34	6,5
Innerste (Sarstedt)	930	620	220	490	170	10	0,2	1,9	0,1	29	7,8
Leine (Poppenburg)	610	480	110	320	130	1,5	0,2	<BG	<BG	4,3	1,0
Hase (Bokeloh)	340	260	10	230	23	0,2	<BG	<BG	<BG	0,6	0,5
Ems (Herbrum)	210	160	26	120	36	0,3	<BG	<BG	0,1	0,8	0,5
Große Aue (Steyerberg)	890	700	160	590	100	3,0	0,2	<BG	0,1	8,2	3,5
Weser (Drakenburg)	2200	2000	150	1700	310	2,4	0,3	<BG	0,5	4,1	8,3
Weser (Hess. Oldendorf)	320	290	55	130	140	0,7	<BG	<BG	<BG	2,0	0,9
Knockster Tief (Buntelsweg)	2000	2000	130	1900	210	0,3	<BG	<BG	<BG	0,8	0,2
Barssele Tief (Det.-Scharrel)	1600	1300	280	1100	310	0,8	<BG	<BG	<BG	2,4	1,0
Ems (Gandersum)	1500	1100	310	8305	260	0,4	<BG	<BG	<BG	1,1	0,3
Harle (Nenndorf)	2500	1900	100	2400	120	1,7	<BG	<BG	<BG	5,5	0,8
Vechte (Laar)	490	460	20	440	52	0,5	<BG	<BG	0,1	1,2	0,5
Steinhuder Meer (Seemitte)	560	230	250	230	59	0,0	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Ilmenau (Bienenbüttel)	2600	2400	390	2100	230	4,4	<BG	1,1	0,1	8,1	14
Jeetzel (Seerau)	330	380	16	320	75	0,6	<BG	<BG	<BG	1,0	2,9
Elbe (Schnackenburg)	2000	2700	130	1500	160	0,7	<BG	<BG	0,1	1,4	2,6
Hunte (Reithörne)	3300	2500	400	2100	340	5,7	0,6	1,4	0,4	14	6,3
Weser (Farge)	1400	1100	330	780	460	1,6	<BG	<BG	0,2	4,0	3,1
Delme (Holzkamp)	390	330	65	280	7	0,1	<BG	<BG	<BG	0,2	<BG
Weser (Brake)	1000	780	140	520	220	0,6	<BG	<BG	0,2	1,6	0,9
Hunte (Colnrade)	720	690	26	610	39	0,2	<BG	<BG	0,1	0,6	0,2
Aller (Langlingen)	750	740	23	640	78	0,6	<BG	<BG	<BG	1,6	1,3
Aller (Verden)	220	210	10	130	7	0,6	<BG	<BG	0,1	1,7	1,0
Fuhse (Wathlingen)	820	690	46	570	49	2,3	<BG	<BG	0,2	5,6	4,8
Hamme (Tietjens Hütte)	1500	2000	160	1300	260	0,2	<BG	<BG	<BG	0,6	<BG
Wümme Nordarm (Otterb.)	270	260	13	220	13	0,1	<BG	<BG	<BG	0,3	<BG
Riffgat (Norderney)	340	260	55	130	91	0,3	<BG	1,1	<BG	<BG	<BG
Grollander Ochtum	770	680	100	440	230	0,5	<BG	<BG	0,1	1,1	1,1
Elbe (Grauer Ort)	840	540	190	470	150	4,0	<BG	<BG	<BG	13	0,9
Weser (Hemeln)	430	320	85	170	170	0,6	0,1	<BG	0,1	1,9	0,1
Rhume (Northeim)	950	510	260	46	78	1,9	<BG	0,6	<BG	5,6	0,7
Leine (Reckershausen)	1200	1100	130	1100	91	2,9	0,6	1,7	<BG	6,8	1,5
Oker (Gr. Schwülper)	620	410	150	350	46	0,3	<BG	<BG	<BG	0,9	<BG
Aller (Grafhorst)	140	110	13	110	3	0,1	<BG	<BG	0,1	0,4	<BG
Ise (Gifhorn)	3300	2900	170	2600	190	0,2	<BG	<BG	<BG	0,6	<BG