

Forschungsprojekt Nr. 1378

**„Phosphonate – AMPA (Aminomethylphosphonsäure).  
Herkunftsabschätzung, Umweltkonzentrationen und  
Photolyseabbau**

Endbericht

Durchgeführt am  
Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz  
Department Wasser-Atmosphäre-Umwelt  
Universität für Bodenkultur Wien

**Autoren:**

Wien, Dezember 2005

Ao. Prof. Dipl. Ing. Dr. M. Fürhacker (WAU-SIG)

C. Lesueur MSc. (WAU-SIG)

Dr. M. Pfeffer (Bundesamt und Forschungszentrum für Wald)

Ao. Prof. Dipl. Ing. Dr. Gunda Köllensperger (IAC)

Dipl.Ing. Maximilian Popp (IAC)

Ass. Prof. Dipl. Ing. Dr. Axel Mentler (IBF)

---

# Inhaltsverzeichnis

1	<b>Zusammenfassung</b>	5
2	<b>Einleitung</b>	8
3	<b>Projektziele</b>	11
4	<b>Material und Methoden</b>	12
4.1	<b>Materialien</b>	12
4.2	<b>Methoden</b>	14
4.2.1	. Bestimmung der Verbrauchsmengen durch Mengenerhebung	14
4.2.2	Analytische Methoden	15
4.3	<b>Stabilitätsuntersuchung von Phosphonatmischstandards</b>	18
4.4	<b>Photoabbau Experimente (Sept. 2005) für Phosphonate mittels Sonnenlicht</b>	18
4.5	<b>Photo-Fenton Versuche</b>	18
4.6	<b>Untersuchung von Abwasserproben</b>	20
4.7	<b>Adsorptionsversuche an verschiedenen Böden</b>	21
5	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	23
5.1.	<b>Ergebnisse der Recherchen zur Herkunftsabschätzung von Phosphonateinträgen in die Umwelt</b>	23
5.2.	<b>Ergebnisse der Analytik</b>	25
5.3	<b>Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung von Phosphonatmischstandards</b>	31
5.4	<b>Ergebnisse und Diskussion der photochemischen Abbauversuche mit Sonnenlicht</b>	31
5.4.1	Vergleich der Hell/Dunkelproben bezüglich Phosphonate	31
5.4.2	Vergleich Gesamtphosphor mit Phosphonatphosphor	35
5.4.3	Photoabbau Experimente (Sept. 2005) für Glyphosat und AMPA:	36
5.5	<b>Ergebnisse und Diskussion der Photo-Abbauuntersuchungen mittels UV-Strahler (Mitteldruck)</b>	41
5.5.1	Theorie der Photo-Fenton Oxidation	41
5.5.2	Dunkelversuche	42
5.5.3	Photoabbau – Eisenkatalysierter Photoabbau von Phosphonaten	42
5.5.4	Photo-Fenton Oxidation	46
5.5.4.1	Versuche mit 2,0 µM HDTMP	46
5.5.4.2	Versuche mit 70 µM EDTMP und 300 µM EDTMP	47
5.6	<b>Ergebnisse der Kläranlagenuntersuchungen</b>	48
5.6.1	Messungen von Realproben: Phosphonat-Screening in Wasserproben aus Vorarlberg, Kärnten und Wien	48
5.7	<b>Adsorptionsuntersuchungen</b>	54
6	<b>Schlussfolgerungen</b>	58
7	<b>Literatur</b>	60

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abkürzungen und Struktur der Stoffe.....	13
Abbildung 2: Chromatogramm der Phosphonate.....	26
Abbildung 3: Lineare Kalibration mit Phosphorstandards des P-Signals mittels HPLC-DRC-ICP-MS (gemessen als PO).....	26
Abbildung 4: Lineare Kalibration für Phosphor bei der Bestimmung von Glyphosate und AMPA .....	27
Abbildung 5: Messung eines Kontrollstandards.....	28
Abbildung 6: Spektrum der Phosphonate zwischen 190 nm und 310 nm (rot EDTMP, blau DTPMP, grün HDTMP, schwarz ATPM).....	29
Abbildung 7: Spektrum der Phosphonate zwischen 190 nm und 500 nm (rot EDTMP, blau DTPMP, grün HDTMP, schwarz ATPM).....	29
Abbildung 8: Konzentrationen an Phosphonaten in Lösung nach 52 Tagen.....	33
Abbildung 9: Verlust an Phosphonaten während der Inkubation in %.....	34
Abbildung 10: Ergebnisse der AMPA Proben nach photolytischem Abbau.....	40
Abbildung 11: Umwandlung von Glyphosate in AMPA .....	41
Abbildung 12: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6 $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 3 .....	43
Abbildung 13: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6 $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 5-6.....	43
Abbildung 14: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6 $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 10 .....	44
Abbildung 15: Eisenkatalysierter Photoabbau (UV/Fe) und Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) von 2,0 $\mu\text{M}$ HDTMP mit 3,6 $\mu\text{M Fe}$ und 0,2 $\mu\text{M H}_2\text{O}_2$ bei pH 3 und 5,8 .....	46
Abbildung 16: Ortho-Phosphatfreisetzung bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) von 70 $\mu\text{M}$ EDTMP und 300 $\mu\text{M EDTMP}$ .....	47
Abbildung 17: TOC Abbau bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) von 70 $\mu\text{M EDTMP}$ und 300 $\mu\text{M EDTMP}$ .....	47
Abbildung 18: Restliche H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) von 70 $\mu\text{M EDTMP}$ und 300 $\mu\text{M EDTMP}$ .....	48
Abbildung 19: Darstellung eines Phosphonat-Chromatogramms.....	49
Abbildung 20 Chromatogramme von Tagesmischproben des Zulaufes (blau) bzw. Ablaufes (schwarz) der Hauptkläranlage Wien .....	53

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Akute Toxizitäten (mg/l) ausgewählter Phosphonate	9
Tabelle 2: Chronische Toxizität (mg/l) ausgewählter Phosphonate	9
Tabelle 3: Physiko-chemische Parameter der gewählten Substanzen (Gledhill et al., 1992)	12
Tabelle 4: Verwendete Substanzen und deren Bezugsquelle	12
Tabelle 5: Daten der verwendeten Substanzgemische	13
Tabelle 6: Gradientenprogramm:	16
Tabelle 7 Experimenteller Aufbau der Ionenchromatographie (Kationentausch) zur Bestimmung von Glyphosate und AMPA	16
Tabelle 8: Vergleich der Strahlungsintensität der UV-Lampe TQ 150 mit jener der natürlichen Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche	19
Tabelle 9: Verbrauchsmenge von Phosphonaten in Wasch- und Reinigungsmittel in Tonnen (t/a) in Deutschland	24
Tabelle 10: Verbrauch an NTMP, EDTMP, DTPMP und HDTMP in Europa und in USA 1990 in Tonnen (t/a)	24
Tabelle 11: Konsumentenverbrauch an Phosphonaten in Detergentien (aktive Säure Tonnen/Jahr)	25
Tabelle 12: Daten zur Ermittlung der Detektionslimits	27
Tabelle 13: Ergebnisse der Lagerungstests von wässrigen Phosphonatmischstandards	31
Tabelle 14: Konzentrationen an Phosphonaten (Vergleich Hell/Dunkelproben) in Lösung nach 52 Tagen	32
Tabelle 15: Der Verlust an Phosphonaten während der Inkubation wird in % Wiederfindung bezogen auf den Referenzstandard angegeben.	33
Tabelle 16: Wiederfindung von Gesamtphosphor bzw. Phosphonatphosphor in den Chromatogrammen	36
Tabelle 17 Auflistung der für Photoabbauersuche verwendeten Standards:	37
Tabelle 18: Ergebnisse der Messungen der Photoabbauersuche von Glyphosate- Standards	39
Tabelle 19: Ergebnisse der Messungen der Photoabbauersuche von Glyphosate- und AMPA- Standards	40
Tabelle 20: Ortho-Phosphatfreisetzung für 1 mg/l DTPMP bei verschiedenen pH-Werten	42
Tabelle 21: Halbwertszeiten (Min) bei unterschiedlichen pH-Werten für den Photoabbau (UV) und den eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) der Phosphonate	44
Tabelle 22: Ortho-Phosphat und AMPA Freisetzung durch Photoabbau (UV) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) von 3,2 $\mu\text{M}$ ATMP bei pH 5	44
Tabelle 23: Ortho-Phosphat und AMPA Freisetzung durch Photoabbau (UV) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) von 2,0 $\mu\text{M}$ HDTMP bei pH 5	45
Tabelle 24 Daten zur Ermittlung der Detektionslimits	49
Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse des Phosphonatscreenings	50
Tabelle 26: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 1 – ARA 3	51
Tabelle 27: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 1 – ARA 3	51
Tabelle 28: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)	51
Tabelle 29: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)	52
Tabelle 30: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)	52
Tabelle 31: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 4 und des korrespondierenden Vorfluters	53
Tabelle 32: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 5	53
Tabelle 33: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Boden aus Pixendorf Stufe I in Wasser und in $\text{CaCl}_2$ (mg/l P)	55
Tabelle 34: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Böden und Quarzsand Stufe II in Wasser	55
Tabelle 35: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Eurosoil 7 Stufe III in $\text{CaCl}_2$	56
Tabelle 36: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Boden aus Pixendorf Stufe III in $\text{CaCl}_2$	56
Tabelle 37: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Quarzsand Stufe III in $\text{CaCl}_2$	57

---

# 1 Zusammenfassung

Phosphonate sind, so wie auch EDTA, sehr gute Komplexbildner und werden aufgrund ihrer Eigenschaften in einem breiten Einsatzbereich genutzt. Während Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wegen seiner guten Wasserlöslichkeit und den schlechten Abbau- und Eliminationseigenschaften in Kläranlagen zunehmend aus den Anwendungen eliminiert wird, werden die Phosphonate die ähnliche Eigenschaften besitzen, zur Zeit relativ wenig beachtet. Phosphonate gelten ebenfalls als schwer biologisch abbaubar, könnten aber ebenso wie Glyphosate, Aminomethylphosphonsäure (AMPA) als Metabolit bilden. Da bei Vorfluteruntersuchungen AMPA in österreichischen Oberflächenwasserproben gefunden wurde, stellt sich die Frage, ob AMPA durch die Umsetzung von Glyphosate oder von Phosphonaten in der Umwelt entsteht. Wegen der schwierigen Analytik ist über das Verhalten der Phosphonate in der Umwelt wenig bekannt.

In diesem Projekt wurde einerseits versucht, die Verwendung der Phosphonate aufzuzeigen und die Mengen zu erheben, andererseits mittels verschiedener analytischer Ansätze eine Methode zu adaptieren, um die Konzentrationen ausgewählter Phosphonate in Proben aus Kläranlagen sowie aus Fließgewässern bestimmen zu können. Weiters wurde durch UV-Versuche unter Sonnenlicht und mit einem Hg-Mitteldruckstrahler die Möglichkeit einer photolytischen Umsetzung untersucht. Diese Erkenntnisse können auch als Grundlage für eine technologische Entwicklung zur Entfernung von schwer abbaubaren Phosphonaten mittels „advanced oxidation processes“ aus Wässern genutzt werden. Zusätzlich wurden noch Vorversuche zur Adsorption an verschiedenen Böden durchgeführt.

Da die Gruppe der Phosphonate sehr groß ist, wurden vier stickstoffhaltige organische Phosphonate (Aminopolyphosphonate) als Modellsubstanzen wegen ihrer Wichtigkeit und als mögliche Ausgangssubstanzen für die Bildung von Aminomethylphosphonsäure (AMPA) ausgewählt:

- Amino-tris-methylenphosphonsäure oder NTMP (=ATMP),
- Ethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure oder EDTMP,
- Diethylenetriaminepenta-methylenphosphonsäure oder DTPMP,
- Hexaethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure oder HDTMP

Zusätzlich wurde in manchen Fällen Glyphosate, das als Herbizid in der Landwirtschaft eingesetzt wird und durch die Minimalbodenbearbeitung zunehmend an Bedeutung gewinnt, und das gemeinsame Abbauprodukt von Phosphonaten und Glyphosate AMPA mitbetrachtet.

Der **analytische Teil**, der die substanzspezifische Analytik betrifft, wurde in Kombination mit dem Projekt „Glyphosate und AMPA“ des Instituts für Analytische Chemie, der Universität für Bodenkultur Wien, durchgeführt. Es wurden verschiedene analytische Verfahren eingesetzt:

- Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels HPLC und ICP-MS
  - Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels HPLC und ICP-MS
-

- Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes (photometrische Bestimmung nach Aufschluss)
- Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes (mittels ICP-OES)
- Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration nach Auftrennung mittels HPLC und Bestimmung der Substanzen
- Messung der Phosphonate mittels HPLC-MS (TU Wien)

Manche der eingesetzten Methoden sind zwar sehr empfindlich, erlauben aber keine substanzspezifische Aussage (z.B. Phosphatbestimmung nach Aufschluss, TOC, ICP-OES). Mittels HPLC Trennung und ICP-MS Detektion des Phosphors, konnten Nachweisgrenzen von 50 – 60 µg/l für die Phosphonate erreicht werden. Für AMPA und Glyphosate waren die Bestimmungsgrenzen ohne Anreicherung in einer ähnlichen Größenordnung; mit Anreicherung im Bereich von

Die **photolytischen Versuche mittels Sonnenlicht** ergaben, unter den gewählten Versuchsbedingungen (relativ hohe Konzentrationen 10 – 30 mg/l P, Exposition über 52 Tage), zwar Verluste an Phosphonaten, es konnten aber nur bei ATMP (=NTMP) signifikante Unterschiede zwischen den Hell- und Dunkelproben beobachtet werden. Es konnten aber keine messbaren AMPA-Konzentrationen in den Phosphonatproben ermittelt werden. Nur bei der Inkubation von Glyphosate entstanden messbare Konzentrationen an AMPA. Da die Abbauprobe mit einem UV-Mitteldruckstrahler gezeigt haben, dass die Phosphonate durch Photoabbau (mit und ohne Eisen), aber besonders durch Photo-Fenton Oxidation sehr rasch eliminierbar sind, und dass AMPA als Zwischenprodukt aus Phosphonaten entsteht, war es überraschend, dass unter den simulierten „natürlichen Bedingungen“ nur wenig Substanz umgesetzt wurde, wobei von Pfeffer in verschiedenen Abwässern und im Oberflächenwassern AMPA bestimmt werden konnte. Es scheint, dass in den Abläufen von Kläranlagen die erhöhte Konzentration von (komplexiertem) Eisen einen entscheidenden Einfluss auf die Photodegradation unter natürlichen Bedingungen hat. Ein weiterer Faktor für die unbestimmte Aussage ist die geringe Empfindlichkeit der eingesetzten Methode (ca. 60 ppb für AMPA).

Die **photolytischen Abbauprobe mit Hg-Druckstrahler** wurden mit ATMP, EDTMP, DTPMP und HDTMP einerseits im Dunkeln und andererseits nur mit UV (Hg-Niederdruck- und Hg-Mitteldruckstrahler), bzw. in Kombination mit Eisen und/oder Wasserstoffperoxid durchgeführt, wobei der Einfluss des pH-Wertes und der Eisenkonzentration auf das Abbauverhalten studiert wurde. Die Phosphonatkonzentration lag zwischen 1 mg/l und 130 mg/l. Der Abbau der Phosphonate wurde durch die Phosphorfreisetzung, und die Elimination von TOC bestimmt. Mit diesen Parametern kann ein Endabbau bestimmt werden. Für einige Proben wurde auch die Bildung des Abbauproduktes Aminomethylphosphonsäure (AMPA) bestimmt.

Die Photodegradation von 1 mg/l ATMP, EDTMP, DTPMP und HDTMP, die nur mit UV ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt wurde, zeigte, dass die untersuchten Phosphonate photolytisch abbaubar sind. Mittels UV konnten nach 90 Minuten maximal 85 % des Phosphonat-Phosphors als ortho-Phosphat (je nach pH und je nach Phosphonat) aus den untersuchten Verbindungen freigesetzt werden. Mit Eisen als Katalysator (UV/Fe) konnten nach 60 Minuten bis zu 90% des Phosphonat-Phosphors als ortho-Phosphat freigesetzt werden. Für die Oxidation ist die Zahl der

---

Phosphonatgruppen und ihre Komplexierung mit Eisen entscheidend. Aus diesem Grund, oder auf Grund von Hydrolyse, war die Umsetzung im sauren Milieu schneller.

Die Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) führte zu einer schnellen und weitgehenden Umsetzung der Phosphonate. Die Umsetzung war schneller als der reine eisenkatalysierte Photoabbau. Es konnte gezeigt werden, dass AMPA als Zwischenprodukt entsteht und später in ortho-Phosphat umgesetzt wird.

Die Bestimmungen der **natürlichen Abwasser- und Vorfluterproben** war aufgrund von analytischen Problemen noch nicht aussagekräftig genug, um interpretierbar zu sein. Diese Untersuchungen sollen nach Anreicherung wiederholt werden.

Die Ergebnisse der **Adsorptionsversuche** an unterschiedlichen Böden, die gemeinsam mit dem Institut für Bodenforschung (IBF) durchgeführt wurden, zeigten eine geringe Abhängigkeit vom Sorptionsmedium (Wasser oder CaCl<sub>2</sub>) allerdings enorme Unterschiede zwischen den Böden, wobei der Eurosoil 7, der sauer ist, viel Silicium Eisenoxide und organischen Kohlenstoff enthält, sowohl Phosphonate als auch Glyphosate und AMPA mit K<sub>D</sub>-Werten von ca. 200 – 2000 adsorbiert, während der untersuchte karbonatische Boden mit wenig organischem Kohlenstoff sehr geringe K<sub>D</sub> -Werte von ca. < 1 bis 22 aufwies und damit im Bereich von Quarzsand lag. Das bedeutet, dass manche Böden Glyphosate und besonders AMPA nur in geringem Ausmaß adsorbieren, und falls es nicht biologisch oder chemisch umgesetzt wird, ins Grundwasser ausgewaschen werden kann.

**Keywords:** Phosphonate, analytische Phosphonatbestimmung, Photodegradation, Photo-Fenton Oxidation, Adsorption

---

## 2 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurde eine wachsende Anzahl von Chemikalien hergestellt, die Phosphonate als Funktionsgruppen in den Strukturen haben. Phosphonat-basierte Chelate werden benutzt, um das Auftreten von unerwünschten Niederschlägen und deren Kristallwachstum zu verhindern. Dieser Effekt tritt bereits bei Konzentrationen unterhalb der Menge, die benötigt wird, um alle Metalle zu komplexieren auf. Phosphonate sind phosphororganische Komplexbildner mit direkter Phosphor-Kohlenstoffbindung. Phosphonate zeichnen sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus:

- hervorragendes Sequestriervermögen, d. h. Komplexbildung mit Metallionen in stöchiometrischen Verhältnissen
- Verhinderung der Ausfällung von schwerlöslichen Erdalkaliverbindungen ("Härte"), z.B. Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Bariumsulfat unter substöchiometrischen Bedingungen (Threshold-Effekt)
- sehr gutes Dispergiervermögen, d. h. Stabilisierung von verteilten Feststoffen in Suspensionen und Schlämmen, Verhinderung von unerwünschten Flockungsprozessen
- hervorragende Hydrolysestabilität, auch bei hohen Temperaturen und über einen weiten pH-Bereich
- korrosionsinhibierende Wirkung

Phosphonate werden in der Technik als Korrosionsinhibitoren, zur Brauchwasserbehandlung und als Peroxid-Stabilisatoren eingesetzt. Peroxid-Stabilisatoren findet man in geringen Mengen in Waschmitteln, die Bleichmittel enthalten. Sie binden Schwermetalle aus dem Wäscheschmutz und dem Wasser, damit die Wirksamkeit von Bleichmittel nicht gestört und die Textilfasern nicht durch unkontrollierte Freisetzung von Sauerstoff geschädigt werden.

Technisch werden besonders die Substanzen Amino-tris-methylenphosphonsäure (ATMP oder NTMP), Ethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylenetriaminepenta-methylenphosphonsäure (DTPMP) und Hexaethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure (HDTMP) eingesetzt. Die hohe Wasserlöslichkeit der Phosphonate, die chemische Stabilität und ihre Eigenschaften bei der Dispersion/Flockung sowie die Stabilisierung von Bleichlaugen erlaubt ein breites Einsatzgebiet (z.B. NTMP wird in Konzentrationen von 5 bis 15 mg/l verwendet). Die Stabilität der Metallkomplexe steigt mit zunehmender Zahl der Phosphonsäuregruppen. So hat zum Beispiel das Monophosphonat Aminomethylphosphonsäure (AMPA) die geringste, EDTMP mit 4 Phosphonsäuregruppen die höchste Stabilitätskonstante. Die Komplexe sind zudem wasserlöslich, so dass die Metalle in Lösung gehalten werden können. Die Phosphonate verfügen zusätzlich über eine sehr starke Adsorption an fast alle mineralischen Oberflächen. Auch im pH Bereich der natürlichen Gewässer ist die Adsorption der Phosphonate sehr hoch, weshalb die Phosphonate in gelöster Form nur in sehr niedriger Konzentration vorkommen. Phosphonate inhibieren zudem die Ausfällung in unstöchiometrischen Konzentrationen und bilden unlösliche Salze.

Phosphonate können einerseits in der Umwelt zu einer Remobilisierung von Schwermetallen führen, andererseits die Wirksamkeit der dritten Reinigungsstufe bei der Phosphat-Elimination in Kläranlagen verringern. Phosphonate werden zu 50-70% an den Klärschlamm adsorbiert. Auch unter anaeroben Bedingungen im Faulturn findet kein Abbau statt.

Die Verbindung zwischen Phosphor und Kohlenstoff ist vergleichsweise stabil, und entsprechend ist die biologische Abbaubarkeit der Phosphonate schlecht. Phosphonate sind eher einem physikalischen Abbau unter Lichteinfluss zugänglich. Dadurch können eutrophierende Phosphate entstehen.

Die aquatische Toxizität der Phosphonate (Gledhill et al., 1992; Jaworska et al., 2002) ist mäßig und in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Akute Toxizitäten (mg/l) ausgewählter Phosphonate

Akute Toxizität	Daphnia magna 48 h EC-50		Regenbogen Forelle 96 h LC-50		Grass Shrimp 96 h LC-50		Alge Selenastrum 96 h EC-50	
	EC	NOEC	NOEC	EC	NOEC	EC	NOEC	
NTMP	297	125	330	7870	4575	19.6	7.4	
EDTMP	510	250	164	1436	605	0.42	0.09	
DTPMP	242	125	180	4849	2125	1.9	5.2	
HDTMP	574	125	273	942	537	28	10.2	

Tabelle 2: Chronische Toxizität (mg/l) ausgewählter Phosphonate

Chronische Toxizität	Daphnia magna 28 d		Regenbogen Forelle 14 d LC-50		Alge Selenastrum 14 d EC-50	
	EC	NOEC	EC	NOEC	EC	NOEC
NTMP	< 54	> 25	150	47	19.6	7.4
EDTMP	< 25	> 12	250	35	27.1	9.3
DTPMP	-	-	> 262	139	1.9	5.2
HDTMP	-	-	440	74	27	10.2

Von HERA (2004) wurde eine Risikoabschätzung für ausgewählte Phosphonate durchgeführt. Die PNEC-Werte wurden für

ATMP und DTPMP werden jeweils PNECs (Algen 96 h, NOEC), angegeben:  
 $PNEC_{\text{Wasser}}$  2,3 mg/l und 0,52 mg/l;  $PNEC_{\text{Sediment}}$  1060 mg/kg TS und 144 mg/kg TS;  
 $PNEC_{\text{Boden}}$  1 und 45.9 mg/kg TS;  $PNEC_{\text{Kläranlage}}$  50 und 25 mg/l.

Obwohl die akute und chronische Toxizität der Phosphonate, so wie auch die von EDTA, relativ gering ist, und beide Komplexbildner ähnliche Eigenschaften wie eine gute Wasserlöslichkeit, schlechte Abbaueigenschaften in Kläranlagen besitzen, wird die EDTA zunehmend aus den Anwendungen eliminiert, während den Phosphonaten zur Zeit relativ wenig Beachtung geschenkt wird. Phosphonate gelten ebenfalls als schwer biologisch abbaubar, könnten aber ebenso wie Glyphosate, Aminomethylphosphonsäure (AMPA) als Metabolit bilden. Da bei Vorfluteruntersuchungen AMPA in österreichischen Oberflächenwasserproben gefunden wurde (Pfeffer, 2002), stellt sich die Frage, ob AMPA auch aus

Phosphonaten oder nur durch den Abbau des herbiziden Wirkstoffs Glyphosate in der Umwelt entsteht. Wegen der schwierigen Analytik ist über das Verhalten der Phosphonate in der Umwelt wenig bekannt.

Nowack hat 2003 das Wissen über das Verhalten der Phosphonate im Abwasser zusammengestellt (Nowack, 2003) sowie analytische Methoden, die für Umweltproben noch keine adäquaten Bestimmungsgrenzen zeigen, und Möglichkeiten zur Reduktion vorgestellt (Nowack, 1997; Nowack, 1998; Nowack et al., 2000; Nowack, 2002a; Nowack et al., 2002). Neben der Gefahr einer Remobilisierung von Schwermetallen wiegt schwer, dass Phosphonate die Wirksamkeit der dritten Reinigungsstufe bei der Phosphat-Elimination in Kläranlagen verringern können. Phosphonate werden dort zu 50-70% an den Klärschlamm adsorbiert. Auch unter anaeroben Bedingungen im Faulturn findet kein Abbau statt. Es muss davon ausgegangen werden, dass Phosphonate unverändert in der Größenordnung von 1 g/kg Trockenmasse Klärschlamm ausgetragen werden. Da die Phosphonate als nicht abbaubar gelten, wird die Elimination auf eine Sorption zurückgeführt. Über das Verhalten von Phosphonaten im Boden bei landwirtschaftlicher Nutzung des Klärschlammes liegen kaum Daten vor. Phosphonate scheinen dort aber relativ mobil zu sein (Umweltlexikon, 2003). Über den Verbleib der 30-50% nicht im Klärwerk eliminierten Phosphonate können keine zuverlässigen Angaben gemacht werden. Daten über die Phosphonat-Gehalte in Gewässern liegen laut Umweltlexikon (2003) nicht vor. Verglichen mit EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure), die in der ARA auch nicht abgebaut wird, haben Phosphonate weniger Einfluss auf die Metallkomplexierung in natürlichen Wässern (Nowack, 1998). Phosphonate sind eher einem physikalischen photochemischen Abbau unter Lichteinfluss zugänglich als einem biologischen Abbau. In jedem Fall entstehen schließlich die eutrophierenden Phosphate (Umweltlexikon, 2003). Das Fehlen einer zuverlässigen analytischen Methode für Phosphonate im Spurenbereich bedingt einen Mangel an Informationen über das Verhalten von Phosphonaten in der Umwelt. Die meisten gegenwärtig eingesetzten Methoden für Phosphonate haben Nachweisgrenzen, die über den erwarteten natürlichen Konzentrationen liegen oder leiden unter Störungen durch die Matrix in natürlichen Proben (Nowack und Stone, 2004). Bedingt durch die schwierige Analytik liegen aber kaum Daten über Phosphonatversuche und deren Verhalten im Umwelt- bzw. Immissionskonzentrationsbereich vor. Um die offenen Fragen klären zu können, ist es notwendig in einem ersten Schritt eine substanzspezifische Analytik aufzubauen um weitere Erkenntnisse gewinnen zu können.

### 3 Projektziele

Ziele des Projektes sind:

- Herkunftsabschätzung: Anhand von Verbrauchsdaten, die gemeinsam mit der zuständigen Stelle im BMLFUW erhoben werden sollen, sollen die Einsatzmengen abgeschätzt und Emissionsszenarien berechnet werden.
- Die chemische Analytik für die N-hältigen Phosphonate wie z.B. EDTMP, HDTMP soll erstellt werden, wobei HPLC/MS bzw. HPLC/ICP-MS Applikationen geprüft werden sollen.
- Abwässer aus Kläranlagen sollen beispielhaft beprobt und mit der Literatur verglichen werden.
- Die Kläranlagen sollen auch in Hinblick auf ihre allgemeine Reinigungsleistung charakterisiert werden.
- Vorversuche zur Reduktion der Phosphonatgehalte in Wasser- und Oberflächenwasserproben sollen mit Hilfe von Photooxidation und Eisen untersucht werden.
- Vorversuche zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Phosphonaten, Glyphosate und AMPA an verschiedene Böden werden durchgeführt.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Materialien

Die Gruppe der Phosphonate ist sehr groß, aus diesem Grund wurde eine Auswahl von technisch wichtigen Phosphonaten getroffen, dies sind vor allem die stickstoffhaltigen organischen Phosphonate (Aminopolyphosphonate).

Vier Modellsubstanzen wurden wegen ihrer Wichtigkeit ausgewählt. Die Eigenschaften finden sich in Tabelle 3.

- Amino-tris-methylenphosphonsäure oder NTMP (ATMP; CAS No. 6419-19-8),
- Ethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure oder EDTMP (CAS No. 1429-50-1),
- Diethylenetriaminepenta-methylenphosphonsäure oder DTPMP (CAS No. 15827-60-8)
- Hexaethylenediamine-tetra-methylenphosphonsäure oder HDTMP (CAS No. 23605-74-5)

Tabelle 3: Physiko-chemische Parameter der gewählten Substanzen (Gledhill et al., 1992)

	NTMP	EDTMP	DTPMP	HDTMP
Molekulargewicht (g/mol)	299	436	573	492
Wasserlöslichkeit (g/L)	Inf.	21	Inf.	15
Molare Wasserlöslichkeit	Inf.	0.048	Inf.	0.030
P-Anteil	0,311	0,282	0,270	0,252
Dampfdruck (@ 20°C, Pa)	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>
Henry's Konstante	-	< 10 <sup>-5</sup>	-	< 10 <sup>-5</sup>
Log KOW	-3.53	-4.10	-3.40	-4.43

Die Kalibrierstandards für die chemische Analytik wurden von folgenden Herstellern in den in **Tabelle 4** angegebenen Qualitäten bezogen.

Tabelle 4: Verwendete Substanzen und deren Bezugsquelle

Substanzen	Hersteller	Reinheit	Gebinde
DTPMP	Fluka	50%	100 mL
HDTMP	Fluka	25%	50 mL
EDTMP	TCI	90%	25 g
ATMP (Cublen AP 5)	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG	49,6	
EDTMP (Cublen E 3115)		29,3	
HDTMP (Cublen F 3016)		29,8	
DTPMP (Cublen D 5012)		56	
Glyphosate - PESTANAL	R. de Haen	99,9%	500 mg
AMPA	Fluka	99%	500 mg

Die Adsorptions- und photolytischen Versuche mit Sonnenlicht wurden mit Glyphosate, AMPA, und den Phosphonaten NTMP(=ATMP), EDTMP, HDTMP und DTPMP durchgeführt. Als Stockstandards wurden 1g/l und 5 g/l Lösungen vom IAC zur Verfügung gestellt. Diese Standards wurden auf 50 ml bzw. 25 ml Probenvolumen verdünnt.

Für die Photo-Fenton Abbauversuche wurden wässrige Lösungen von NTMP, EDTMP, DTPMP und HDTMP aus den technischen Produkten bereitet und verdünnt. Dies erfolgte

insbesondere, weil es nicht möglich war für alle Substanzen Reinstoffe zu beschaffen. Tabelle 5 fasst die Information über die Substanzen zusammen. Die technischen Versuche wurden mit diesen Stoffen durchgeführt.

Tabelle 5: Daten der verwendeten Substanzgemische

	Einheit	NTMP	EDTMP	DTPMP	HDTMP
Produktname	-	CUBLEN AP 5	CUBLEN E 3115	CUBLEN D 5012	CUBLEN F 3016
Formel	-	$C_3H_{12}NP_3O_9$	$C_6H_{12}N_2P_4O_{12}$	$C_9H_{28}N_3P_5O_{15}$	$C_{10}H_{28}N_2P_4O_{12}$
Reinheit	%	49.6	29.3	56	29.8
Dichte (20°C)	$g/cm^3$	1.307	1.340	1.402	1.267
Konzentration	$g/L$	648	393	785	378

Die Formeln der vier Phosphonate, sowie von Glyphosaten und AMPA sind in Abb. 1 dargestellt.

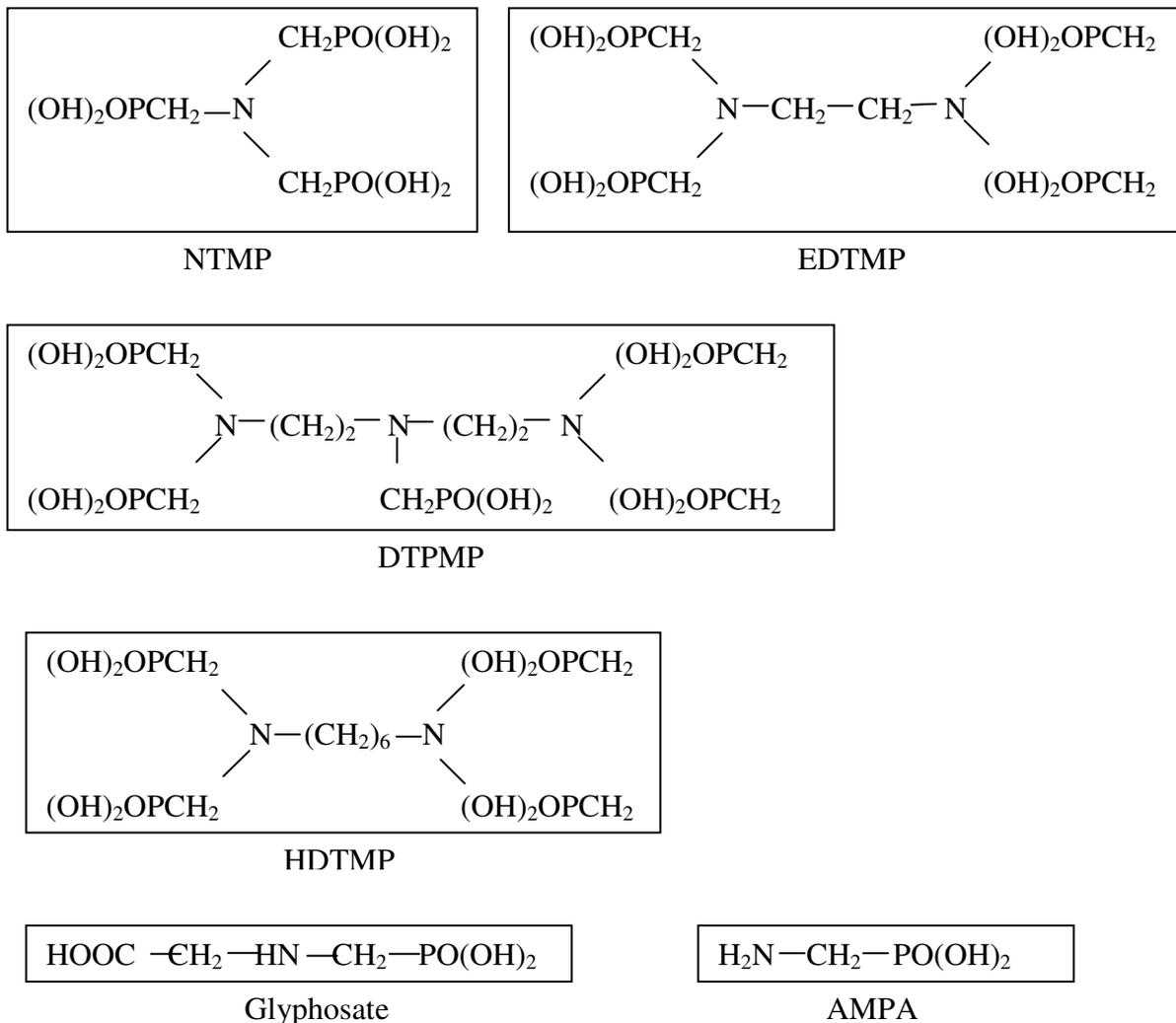


Abbildung 1: Abkürzungen und Struktur der Stoffe

## 4.2 Methoden

### 4.2.1. Bestimmung der Verbrauchsmengen durch Mengenerhebung

Die Erhebung der in Österreich verwendeten Mengen erfolgte durch Recherche bei folgenden Institutionen:

- **Einsatz von Phosphonaten in Wasch- und Reinigungsmitteln**

Fachverband der chemischen Industrie Österreichs  
Wiedner Hauptstraße 63  
1045 Wien  
Abteilung Seifen-Wasch-Putz- u. Pflegemittelindustrie  
Ansprechpartner: Dr. Christian Gründling

Umweltbundesamt Wien  
Spittelauer Lände 5  
1090 Wien  
Abteilung Umweltanalytik und Chemikalien

- **Einsatz von Phosphonaten als Textil- und Papierhilfsmittel**

Institut für Textilchemie und Textilphysik und  
Christian Doppler Laboratorium für „Chemie Cellularischer Fasern und  
Textilien“  
Höchsteinstraße 73  
6850 Dornbirn  
Ansprechpartner: Prof. Dr. Burtscher

- **Einsatz von Phosphonaten zur Wasserkonditionierung für Dampferzeuger**

Fernwärmekraftwerk Spittelau  
Spittelauer Lände 45  
1090 Wien  
Ansprechpartner: Hr. Angerer

Umweltbundesamt Wien  
Spittelauer Lände 5  
1090 Wien  
Abteilung Integrierte Anlagentechnologien  
Ansprechpartner: Dr. Böhmer

- **Allgemeine Informationen über den Warenhandel mit Phosphonaten**

Statistik Austria  
Hintere Zollamtsstraße 2b  
1035 Wien  
Abteilung Außenhandel – Auswertung  
Warenverzeichnis 2004 der Importe und Exporte  
Ansprechpartnerin: Fr. Margarete Wessely

Statistik Austria – es wurden die Listen mit den Schlüsselnummern übermittelt, leider sind die Nummern nicht in die einzelne Zielsubstanzen unterteilt.

- BMLFUW (Mag. R. Paumann) von dieser Stelle waren keine Angaben zum Phosphonatverbrauch verfügbar.
- Umweltbundesamt Es wurde telefonisch Kontakt mit Ing. Weber aufgenommen und es wurden am 14.9.2004 nur Angaben zur EU übermittelt
- Fachverband der chemischen Industrie – trotz guter Kooperation war es nicht möglich Daten zu erhalten.
- Auch eine persönliche Abfrage bei der Fa. CWK Division der Coop, Basel bei Hrn. Christian Tuma am 26.4.2005 ergab nur sehr dürftige Informationen betreffend Phosphonate. Von den ausgewählten Substanzen setzt COOP nur die beiden folgenden ein: NTMP und DTPMP. Über die Analytik der Abbauprodukte hat Herr Tuma keine Informationen.
- Auch eine Anfrage bei Dr. Thomas Kreher von der Fa. ZSCHIMMER & SCHWARZ MOHSDORF GmbH & Co KG ergab keine Information über Verbrauchs- oder Produktionsmengen.

#### 4.2.2. Analytische Methoden

Da ein Projektziel die Ermittlung einer Analysenmethode war, wurden zur Bestimmung der Phosphonate unterschiedliche Methoden angewandt:

1. **Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes mittels ICP-MS nach HPLC Trennung**
2. **Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes mittels ICP-MS nach HPLC Trennung**
3. **Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes (photometrische Bestimmung nach Aufschluss)**
4. **Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes (mittels ICP-OES)**
5. **Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration nach Auftrennung mittels HPLC und Bestimmung der Substanzen nach Derivatisierung, Messung mittels FLD**
6. **Messung der Phosphonate mittels HPLC-MS (TU Wien)**

#### **Ad 1) Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels HPLC und ICP-MS**

Für die ausgewählten Phosphonate wurde am Institut für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung Analytische Chemie eine analytische Methode, die auf einer Auftrennung mittels Ionenchromatographie und anschließender elementspezifischer Detektion mittels DRC-ICP-MS beruht, entwickelt. Die Bestimmung der Nachweisgrenze (NG oder LOD) und der Bestimmungsgrenze (BG oder LOQ) erfolgte aus der 3-fachen bzw. 11-fachen Standardabweichung des Rauschens der Basislinie. Aus technischen Gründen werden im Bericht unterschiedliche NG oder BG angegeben.

Diese Methode wurde für die photolytischen Versuche mit Sonnenlicht und die Messung der natürlichen Abwasser- und Oberflächenwasserproben eingesetzt.

Folgende Messbedingungen wurden als Standard festgelegt:

Säule: Dionex AG-7 –AS-7 (Anionensäule)  
 Probenvolumen 50 µL  
 Säulentemperatur: 30°C  
 Flußgeschwindigkeit: 1 mL/min  
 Kanal A: Subb. Wasser mit 1 vol % MeOH  
 Kanal B: 100 mM HNO<sub>3</sub> in subb. Wasser mit 1 vol % MeOH

Tabelle 6: Gradientenprogramm:

Zeit [min]	Kanal A [Vol %]	Kanal B [Vol %]
0,00	5	95
2,50	5	95
11,00	50	50
15,00	50	50
15,50	5	95
21,00	5	95

ICP-MS zur Messung des Phosphors mittels Quadrupol ICP-MS (ELAN DRC II)

### **Ad 2) Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels HPLC und ICP-MS**

Für Glyphosate und AMPA wurde am Institut für Chemie der Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung Analytische Chemie eine analytische Methode, die auf einer Auftrennung mittels HPLC und anschließender elementspezifischer Detektion mittels ICP-MS beruht, adaptiert. Die Bestimmung der Nachweisgrenze (NG oder LOD) und der Bestimmungsgrenze (BG oder LOQ) erfolgte aus der 3-fachen bzw. 11-fachen Standardabweichung des Rauschens der Basislinie. Aus technischen Gründen werden im Bericht unterschiedliche NG oder BG angegeben.

Diese Methode wurde für die photolytischen Versuche mit Sonnenlicht und die Messung der natürlichen Abwasser- und Oberflächenwasserproben eingesetzt.

Tabelle 7 Experimenteller Aufbau der Ionenchromatographie (Kationentausch) zur Bestimmung von Glyphosate und AMPA

Analytische Säule	Pickering, cation exchange column (potassium form)	4,0 x 150 mm
Vorsäule	Pickering, cation exchange pre-column (potassium form)	3,0 x 20 mm
Eluent	A	10 mM KCl/ 10 mM HCl
	B	20 mM KCl/ 20 mM HCl
Flussrate	0,50 ml min <sup>-1</sup>	
Injektionsvolumen	50 µl	

⇒ Isokratische Elution bei 100 % Kanal A und Säulenregeneration in regelmäßigen Abständen durch erhöhten Pufferanteil (100 % Kanal B) und vor und nach jeder längeren Meßreihe

Die Bestimmungsgrenzen lagen im schlechtesten Fall für Glyphosate bei 81 ppb und für AMPA bei 72 ppb.

### **Ad 3) Messung des der Phosphatphosphors und des Gesamtphosphors**

Ortho-Phosphat [PO<sub>4</sub>-P] und Gesamtphosphor [P<sub>tot</sub>] wurden nach der European Guideline EN 1189 mit einem PERKIN-ELMER UV/Vis LAMBDA 7 Spectrophotometer bei 880 nm, als Molybdänblau gemessen. Gesamtphosphor wurde nach Aufschluss mit K-Peroxodisulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) als Ortho-phosphat bestimmt (Bestimmungsgrenze 0,02 mg/l PO<sub>4</sub>-P). Diese Methode wurde zur Bestimmung der P-Freisetzung während der Photo-Fentonversuche eingesetzt.

### **Ad 4) Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes (mittels ICP-OES)**

Für die Adsorptionsversuche erfolgte die Bestimmung der Gesamtphosphorgehalte mittels ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 3000) bei zwei verschiedenen Wellenlängen (213, 214 nm). Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,3 mg/l P. Diese Methode wurde zur Bestimmung der P-Elimination aus der Lösung während der Adsorptionsversuche herangezogen.

### **Ad 5) Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration nach Auftrennung mittels HPLC und Bestimmung der Substanzen (gem. mit M. Pfeffer)**

AMPA wurde mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC), nach der Standard Methode SAA33R6502 vom Bundesamt und Forschungszentrum für Landwirtschaft im Institut für Pflanzenschutzmittelprüfung, Abteilung Ökochemie in Kooperation mit Dipl.-Ing. Dr. Michael Pfeffer gemessen. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer stark sauren Kationenaustauschersäule (Fa. PICKERING, Glyphosate – Column 4x150mm). Die Nachsäulenderivatisierung des Analyten erfolgte mit o-Phthaldialdehyd bei Raumtemperatur. Das stark fluoreszierende Isoindol Derivat wurde mittels Fluoreszenzdetektors vermessen. Die Bestimmungsgrenze für AMPA lag bei 0,02 µg/l. Diese Methode wurde zur Bestimmung des Abbauproduktes AMPA während der Photo-Fentonversuche eingesetzt.

### **Ad 6) Messung der Phosphonate mittels HPLC-MS (TU Wien)**

Die Bestimmung der Phosphonate wurde auch am Institut für analytische Chemie der TU Wien (Prof. E. Rosenberg) versucht. Die Messungen erfolgten mittels HPLC/MS (Agilent Single-Q) nach chemischer Ionisation. Es konnten Ergebnisse im hohen Konzentrationsbereich erzielt werden, für Umweltproben waren die Ergebnisse aber nicht befriedigend.

## **Sonstige Bestimmungen**

Der **organische Kohlenstoff (TOC)** wurde mittels einem SHIMADZU TOC 500 bzw. TOC 5000 Analysator mit thermischen Aufschluss durchgeführt. Dieser Parameter wurde ebenfalls zur Ermittlung des Photoabbaus während der Photo-Fentonversuche bestimmt. Mit Hilfe der TOC-Bestimmung konnte ein Totalabbau ermittelt werden.

**Eisen** wurde photometrisch bei 565 nm bestimmt. Fe(II) wurde direkt bestimmt und Fe(III) nach Reduktion mit Ammoniumthioglycolat.

**pH und Redoxpotential** wurden mit Glaselektroden gemessen (pH Elektrode SenTix 20, pH 0..14/0..80°C, Redoxelektrode SenTix ORP, 0..100°C, WTW Microprozessor pH-Meter, pH 196).

Wasserstoffperoxid wurde durch iodometrische Titration bestimmt.

### 4.3 Stabilitätsuntersuchung von Phosphonatmischstandards

Für eine Abklärung der Lagerungsfähigkeit von wässrigen Phosphonatstandards wurden ein wässriger in subgeboiltem Wasser hergestellter Mischstandard und ein mit vier Phosphonaten gespicktes Oberflächenwasser (Donaukanal) verwendet. Die Standards wurden am Tag ihrer Herstellung mittels HPLC-ICP-MS gemessen und ein Teil dieser Standards wurde sofort eingefroren. Nach vier Wochen wurden Standards aufgetaut und erneut gemessen.

### 4.4 Photoabbau Experimente (Sept. 2005) für Phosphonate mittels Sonnenlicht

Für die Photoabbauversuche wurden Mischstandards von vier Phosphonaten (ATMP, DTPMP, HDTMP und EDTMP) in Duranglasflaschen (V= 100 mL) hergestellt. Es wurden je vier Mischstandards in „subgeboiltem“ Wasser bzw. Donaukanalwasser (entnommen auf Höhe Muthgasse) hergestellt. Drei Proben wurden am Dach des Chemiegebäudes dem Sonnenlicht ausgesetzt während die vierte Probe als Dunkelprobe in einer Schachtel am selben Ort gelagert wurde. Die Stammlösungen wurden ebenso wie ein Restvolumen an Donaukanalwasser im Kühlschrank gelagert.

Für die ersten Messungen wurden die „Licht“- und eine Dunkelproben nach 52 Tagen vom Dach geholt und vor den Messungen noch 3 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Für die Messungen mittels HPLC-DRC-ICP-MS wurden aus den im Kühlschrank gelagerten Stammlösungen verdünnte Standards (in subgeboiltem Wasser und in Donaukanalwasser) frisch hergestellt. Da die Proben, die für die Beobachtung des Photoabbaus verwendet wurden, relativ hoch konzentriert waren, wurden diese um einen Faktor 1:10 mit subgeboiltem Wasser verdünnt.

Die aus Donaukanalwasser hergestellten Proben wurden vor der Messung durch Spritzenvorsatzfiltern mit einem Porendurchmesser von 0,45  $\mu\text{m}$  filtriert. Ausgewählte, in subgeboiltem Wasser hergestellte Proben wurden filtriert und unfiltriert gemessen, um eine Abschätzung über etwaige Verluste durch den Filtrationsschritt abgeben zu können.

Während dieser Zeit (Inkubationszeitraum vom 6.8. – 29.9.2005) wurde die Sonneneinstrahlung vom Institut für Meteorologie gemessen und der durchschnittliche Eintrag betrug 165 RAD-W/m<sup>2</sup> in 10 Minuten.

### 4.5 Photo-Fenton Versuche

Die Photo-Fenton Versuche wurden mit einem Hg-Mitteldruckstrahler, (Heräus, TQ 150 Lampenemissionen von 190 nm bis zu 600 nm (230V, 50 Hz) bei 150 W) durchgeführt, der in einem Quarzglaszylinder in einem 2 l Reaktionsgefäß steckt, das nach außen hin mit Alu-Folie lichtisoliert ist.

Tabelle 8 vergleicht die Strahlungsintensität der UV-Lampe mit jener der natürlichen Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche. Die Lampe ist um einen Faktor 30000 stärker als natürliches Sonnenlicht verglichen mit dem sichtbaren Bereich, und um einen Faktor 260 im UVA und einen Faktor 10 im UVB Bereich.

Tabelle 8: Vergleich der Strahlungsintensität der UV-Lampe TQ 150 mit jener der natürlichen Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche

Appellation	range (nm)	Earth's surface		UV lamp TQ 150 (Heraeus)	
		irradiation flux (W/m <sup>2</sup> )	irradiation flux (%)	irradiation flux (W/m <sup>2</sup> )	irradiation flux (%)
UVC	100-280	0	0	0.08	10.3
UVB	280-315	1.2	0.1	0.14	10.4
UVA	315-380	41.7	4.4	0.16	19.2
Visible	380-780	897.9	95.5	0.03	3.1
IR, micro- and radiowaves	> 780	-	-	0.4	50
total irradiation		940.8	100	0.81	100

Die Freisetzung des ortho-Phosphats wurde mittels Gleichung 3 unter Berücksichtigung des Phosphatgehaltes der Ausgangslösung berechnet.

$$\%PO_4 - P = \frac{[PO_4 - P]_t - [PO_4 - P]_{t=0}}{[P_{tot}] - [PO_4 - P]_{t=0}} * 100 \quad (\text{Gleichung 3})$$

% PO<sub>4</sub>-P ortho-Phosphat Freisetzung,  
 [PO<sub>4</sub>-P]<sub>t</sub> ortho-Phosphatgehalt nach t (mg/l),  
 t Bestrahlungszeit (min)  
 [PO<sub>4</sub>-P]<sub>t=0</sub> ortho-Phosphatgehalt ohne Bestrahlung.

Der Bedarf an Wasserstoffperoxid wurde stöchiometrisch mit und ohne Berücksichtigung einer Nitratproduktion berechnet.

#### Verwendete Begriffe

- UV: Photodegradation von Phosphonaten ist der Abbau infolge von Bestrahlung mit UV durch Hg- Mitteldruckstrahler (MDS)
- UV/Fe: Eisenkatalysierte Photodegradation mit UV durch MDS bei Anwesenheit von Eisen
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Photooxidation von Phosphonaten mit UV durch MDS in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid
- UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Photo-Fenton Oxidation von Phosphonaten mit UV durch MDS in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und Eisen

Es wurde CUBLEN in Reinstwasser oder Trinkwasser gelöst, so dass die Phosphonatkonzentration 1 mg/l bzw. 130 mg/l erreichte. Die Eisenkonzentrationen (0,2, 1 und 5 mg/l Fe) wurden mit Eisen(II)sulfat eingestellt. Die stöchiometrische Wasserstoffperoxidkonzentration wurde berechnet und Wasserstoffperoxid zu Beginn der

Reaktion zugegeben. Zwei Liter der Lösung wurden in den Reaktor gefüllt und mit dem Mitteldruckstrahler bestrahlt.

Die Einstellung des pH-Wertes von 3, 5,3 und 10 erfolgte mit Schwefelsäure, oder Natronlauge.

#### 4.6 Untersuchung von Abwasserproben

Die Abwasserreinigungsanlagen (ARA) wurden einerseits aufgrund der industriellen Einleiter (z.B. Textilindustrie), andererseits wegen der potentiellen Kontamination der Vorfluter ausgewählt. Wie bereits frühere Untersuchungen zeigten (Pfeffer, 2002), waren besonders hohe AMPA\_Konzentrationen in einem vorarlberger Fließgewässer zu finden. Für die Probenahme wurden 3 ARAs mit industriellen Einleitern, eine ARA mit gemischten Einleitungen (> 1,000 000 EW) und eine ARA mit überwiegend kommunalem Anteil (44.000 EW60) ausgewählt. Die Zulauf und Ablaufproben wurden als 24-h-Mischproben entnommen, sofort eingefroren und in gefrorenem Zustand transportiert. Die Proben wurden bis zur Analyse gefroren gehalten.

ARA 1:

250000 EW60

Derzeit in Ausbauphase; Abwassergrenzwerte werden aber eingehalten

Instabile Nitri/Deni

Simultanfällung

80 % Industrie und Gewerbeanteil (Nahrungsmittel, Textil, Metall dominant)

ARA 2:

150000 EW60

Nitrif/Deni hervorragend

Bio-P und Simultanfällung

50% Industrie und Gewerbeanteil (Textilindustrieanteil sehr hoch)

ARA 3:

150000 EW60

Derzeit nur 1-stufig; Umbauphase; Ablaufgrenzwerte werden aber eingehalten

Eingeschränkte Reinigungsleistung

Sehr instabile Nitrif/Deni

Simultanfällung

30% Industrie und Gewerbeanteil (Textilindustrieanteil sehr hoch)

Galvanik:

Typische Galvanik und Eloxal

Ca. 500 m<sup>3</sup>/d Abwasser

Abwasserreinigung durch Metallhydroxidfällung

Biologische Reinigung wird erst gebaut

ARA 4:

> 1,000.000 EW60

Abwassergrenzwerte werden eingehalten

Nitri/Deni

## P-fällung

ARA 5:

Ca 44.000 EW60

Nitri/Deni

Simultan P-fällung

### 4.7 Adsorptionsversuche an verschiedenen Böden

Die Adsorptionsversuche mit obigen Substanzen wurden als Batch – Versuche analog zur EU Methode (C18) in drei Stufen I bis III durchgeführt.

Für die Versuche wurden Bodenproben vom Institut für Landeskulturelle Wasserwirtschaft bzw. vom Institut für Bodenforschung (IBF) zur Verfügung gestellt. Die Bodenproben waren auf 2 mm gesiebt und homogen durchgemischt. Es wurde ein Referenzboden (Eurosoil 7 – E7) mit wenig Austauschkapazität, relativ sauer mit hohem Gehalt an Silizium, Fe-Oxiden (Goethit), Tonmineralen und mit hohem C-Anteil (5 % Corg) gewählt. Der zweite Boden war aus Pixendorf (Px) im Weinviertel und stammte aus einer Versuchsreihe des ILHW der aus einem Projekt stammt, im Zuge dessen der Einfluss einer minimalen Bodenbearbeitung erforscht wird. Dieser Boden ist ein carbonatischer Boden (Tschernosem aus Löss) mit geringem Anteil an organischen Kohlenstoff. Zum Vergleich wurde auch säuregewaschener Quarzsand in die Versuche miteinbezogen.

Die Proben wurden in Zentrifugenbecher eingewogen, mit Standard versetzt (2,5 ml) und entweder mit  $\text{CaCl}_2$  oder Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösungen wurden mittels Überkopfschüttler 16 h geschüttelt, über Faltenfilter filtriert und die abfiltrierten Lösungen wurden untersucht. Als Bezugsgröße wurden auch die Standards ohne Feststoffe inkubiert und die Feststoffe ohne Standard, um sicherzustellen, dass die löslichen P-Verbindungen der Feststoffe nicht zu falschen Interpretationen der Ergebnisse führen.

Die Bestimmung der Adsorption erfolgte durch Bestimmung der P-Differenz in Lösung vor und nach der Inkubation.

#### Stufe I

Es wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt und zwar wurden 50 ml Proben einerseits normgemäß mit  $\text{CaCl}_2$  inkubiert, andererseits mit RO-Wasser.

Zur Bestimmung wurde 1 g Feststoff (E7, Px und Sand) eingesetzt. Glyphosat und AMPA wurden gemeinsam (2,5 ml des 1 g/l Standards), die anderen Stoffe einzeln verwendet.

#### Stufe II

In dieser Stufe wurden nur wässrige Lösungen und zwar 5 g Feststoff (E7, Px und Sand) mit 25 ml Lösung versetzt. Glyphosate und AMPA wurden gemeinsam und zwar 5 ml bzw. 5 ml der 1 g/l Standards, die anderen Stoffe einzeln verwendet.

#### Stufe III

In diesem Fall wurden wieder  $\text{CaCl}_2$ -Ansätze gewählt. 5 g Feststoff wurden mit 2,5 ml bzw. 5 ml vom 1 g/l oder 5 g/l Standard in 25 ml Lösung versetzt und nach 16 Stunden zentrifugiert und abfiltriert.

### **Berechnung der $K_D$ -Werte für verschiedene Böden**

Basierend auf den Ausgangskonzentrationen und den ermittelten Konzentrationen in der flüssigen Phase nach 16 h Inkubation wurde das Adsorptionsverhalten mittels Verteilungskoeffizienten  $K_D$  dargestellt. Dieser Verteilungskoeffizient gibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen einer gelösten Testsubstanz in einem Zwei-Phasen-System bestehend aus dem Adsorbens (hier Boden, Sand oder Klärschlamm) und der wässrigen Phase eines Adsorbats (Phosphonat, Glyphosate und AMPA) an. Je höher der  $K_D$  -Wert einer Substanz, desto größer seine Affinität zum Adsorbens bzw. umso größer das Adsorptionspotential des Adsorbens für die untersuchte Substanz. Bei der Ermittlung dieses Koeffizienten werden spezifische Eigenschaften des Adsorbens nicht berücksichtigt.

$$K_d = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)}$$

$C_s^{ads}(eq)$  .....nach Erreichen des Gleichgewichtes an dem Adsorbens gebundenes Adsorbat  
[mg/kg]

$C_{aq}^{ads}(eq)$  .....gelöste Restkonzentration bei erreichtem Gleichgewicht [mg/l]

Die Durchführung und Auswertung der Adsorptionsversuche beruht auf der EU Richtlinie C 18 (2001) bzw. der Richtlinie OECD/OCDE 106 (2000).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Ergebnisse der Recherchen zur Herkunftsabschätzung von Phosphonateinträgen in die Umwelt

Allgemeine Einsatzgebiete von Phosphonaten

- Wasch- und Haushaltsreinigungsmittel, Geschirrspülmittel, Industriereiniger, Glas- und Flaschenreiniger
- Textilhilfsmittel
- Kosmetika
- Behandlung von Lagerstättenwasser bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung
- Kühlwasserkonditionierung
- Wasserbehandlung
- Automobilindustrie
- Stabilisierung von Peroxiden, Stabilisierung von Bleichbädern
- Korrosionsinhibierung
- Betonverflüssigung, Verflüssigung keramischer Schlicker, Dispergierung von Pigmenten in Lacken und Farben
- Umkehrosmose / Membranreinigung, Meerwasserentsalzung
- zur Brauchwasserbehandlung und als Peroxid-Stabilisatoren.

In letzterer Eigenschaft werden sie in geringen Mengen (unter 1%) Waschmitteln mit Sauerstoffbleiche zugesetzt (Beispiel: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP)). HEDP unter anderen Phosphonaten haben dabei das stark umstrittene EDTA abgelöst. Angesichts der ungünstigen Umwelteigenschaften besteht aber auch bei den Phosphonaten weitgehende Übereinstimmung, deren Verbrauch nicht auszuweiten; zur Zeit werden pro Jahr etwa 800 t in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt (Umweltlexikon, 2003). Die Vergabe des Umweltzeichens "Blauer Engel" ist nur für Wasch- und Reinigungsmittel mit Phosphonatgehalten von < 1 % vorgesehen.

Das Unternehmen Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG (ZSM) ist ein im Rahmen der Zschimmer & Schwarz Gruppe weltweit operierendes Unternehmen, das sich neben der Produktion von Textilhilfsmitteln auf die Herstellung und den Verkauf von Phosphonsäuren und deren Salzen (Phosphonate) spezialisiert hat. Unter dem Markennamen CUBLEN® offeriert es eine Reihe jener Phosphonate, die seit einigen Jahrzehnten breite Anwendung in Industrie, Gewerbe und Haushalten gefunden haben. Die Versuche wurden mit CUBLEN-Produkten durchgeführt.

Von Bayer werden unter anderem auch Phosphonatprodukte unter dem Namen „Bayhibit AM“ angeboten. Phosphonate werden auch noch von einigen weiteren Firmen produziert.

In der Literatur sind relativ wenige Daten über den Verbrauch von Phosphonaten zu finden. Weltweit betrug er 1998 56.000 Tonnen (Davenport et al., 2000) und 16.000 Tonnen in Europa 1999 (Knepper, 2001). Daten über die Verteilung unter den verschiedenen Phosphonaten sind für Europa und die US (Gledhill und Feijtel, 1992), für die Niederlande (Jaworska et al., 2002) und für Deutschland (Knepper, 2001) vorhanden. HEDP und DTPMP sind mengenmäßig die wichtigsten Phosphonate.

Um die Situation in Österreich abschätzen zu können wurde telefonisch Kontakt mit Ing. Weber (Umweltbundesamt, Wien) aufgenommen und es wurden am 14.9.2004 folgende Angaben übermittelt: Die jährlichen Herstellungs- bzw. Importmengen, die gemäß EU-Altstoffverordnung (Ratsverordnung(EWG)793/93) der Europäischen Kommission gemeldet wurden:

- NTMP: nitrilotrismethylenphosphonic acid, CAS-Nr. 6419-19-8  
10 000 - 50 000 t (Erfassungszeitraum 1990-1994) entsprechend 2 000 – 10 000 t/a
- EDTMP: ethylene-diamine-tetra-methylenphosphonic acid, CAS-Nr. 1429-50-1  
10 - 100 t (Erfassungszeitraum 1990-1997) entsprechend 1,25 – 12,5 t/a
- DTPMP: diethylene-triamine-penta-methylenphosphonic acid, CAS-Nr.15827-60-8  
5 000 - 10 000 t (Erfassungszeitraum 1990-1994) entsprechend 1 000 – 2 000 t/a
- HDTMP: hexaethylenediamine-tetra-methylenphosphonic acid, potassium salt,  
CAS-Nr. 38820-59-6, 50 - 100 t (Erfassungszeitraum 1990-1997) entsprechend 1,25 – 12,5 t/a

Wegen der mangelnden österreichischen Daten werden vergleichsweise Daten aus Deutschland von IKW (IKW, 2000) herangezogen.

Tabelle 9: Verbrauchsmenge von Phosphonaten in Wasch- und Reinigungsmittel in Tonnen (t/a) in Deutschland

	1997	1998	1999
Phosphonate	2.500	2.100	2.900

Gledhill et al. (1992) haben die 1990 ermittelten Verbräuche für Europa und USA für die Zielsubstanzen aufgelistet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Verbrauch an NTMP, EDTMP, DTPMP und HDTMP in Europa und in USA 1990 in Tonnen (t/a)

	NTMP	EDTMP	DTPMP	HDTMP
Europa	3360	1090	5270	90
USA	3820	-	275	180

Es zeigt sich, dass in den USA bevorzugt NTMP (=ATMP) verwendet wird, in Europa wird DTPMP und NTMP (=ATMP) in höherem Maße als EDTMP und HDTMP eingesetzt.

Der Verbrauch der unterschiedlichen Phosphonate wurde aufgrund der Angaben der Formulierer von Reinigungsmittel erhoben und in Tonnen aktiver Säure angegeben und auf 100% Marktanteil geschätzt (Tabelle 11). Abgesehen von diesen neuesten Zahlen sind sehr begrenzte statistische Daten bezüglich des Gesamtgebrauches von Phosphonaten in Europa verfügbar.

Tabelle 11: Konsumentenverbrauch an Phosphonaten in Detergentien (aktive Säure Tonnen/Jahr)

<b>Volumen</b>				
<b>CAS No</b>	<b>Substanz</b>	<b>6 HERA Firmen</b>	<b>Extrapolation auf 100% am Markt</b>	<b>Gebrauch</b>
6419-19-8	ATMP	44	53	Reiniger
2809-21-4	HEDP	7067	8480	überall
15827-60-8	DTPMP	3412	4094	überall
<b>TOTAL</b>		<b>10523</b>	<b>11627</b>	

Gledhill und Feijtel (1992) stellten Schätzungen für das Jahr 1990, zur Verfügung, aber die HERA Datenerfassung zeigt an, dass sich das Gebrauchsmuster beträchtlich seither verschoben haben kann. Neuere Daten sind auf eine Schätzung des Gesamtvolumens aller Phosphonate begrenzt. Davenport (2000) schätzt 14.000 - 15.000 Tonne des aktiven Produktes und meint, dass 60% des Gesamtvolumens in Flüssig- und Pulverreinigungsmitteln benutzt wird. Dieses würde 9000 Tonnen entsprechen und damit die Größenordnung der HERA Übersicht bestätigt. Gesamtvolumendaten sind auch im Rahmen der Altstoffregelung berichtet worden (Weber, 2004). Da sich diese Daten auf die Produktion beziehen, sind sie nicht direkt für die Schätzung der vermarkteten Gesamtquantitäten in Europa anwendbar.

Laut OECD (1993) werden vom ATMP 80 % als Antiscaling in Wasserkühlsystemen, 10 % als Antiscaling in Heizsystemen und 10 % als Bleichstabilisator in industriellen und institutionellen Reinigern verwendet. In diesem Fall werden Lösungen von 0,2 – 0,5 % bzw. 1 – 5 mg/l Lösungen verwendet.

ATMP (=NTMP) wird zu ca. 2% bei der Flaschenreinigung eingesetzt und DTPMP hat ein breites Einsatzgebiet, zB. Flaschenreinigung (5-15%); Rauchkammerreiniger, Mehrzweckreiniger, Waschkraftverstärker, Flüssigwaschmittel (bis 5%; zT. Literaturangaben) (Tuma, 2005).

Es gibt nur sehr wenig Information über Phosphoantverbrauchsahlen. Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich von Behörden oder Industrie Zahlen für Österreich zu bekommen. Das Bild, über die Verbrauchszahlen in Europa ist aufgrund der sehr geringen Datenmenge nicht klar.

## 5.2. Ergebnisse der Analytik

### **Ad 1) Messung der Phosphonatkonzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels ICP-MS nach HPLC Auftrennung**

Abbildung 2 zeigt eine chromatographische Auftrennung der ausgewählten Phosphonate. Die Quantifizierung der Peaks erfolgt mittels substanzunabhängiger linearer Kalibration über die Phosphorspur. Dazu werden Ammoniumdihydrogenphosphat-Standards (p.a. Qualität), die über den gesamten Kalibrationsbereich gleichmäßig verteilt sind, als Dreifachinjektionen

auf die HPLC aufgegeben und mittels ICP-MS gemessen. Die Peakflächen aus den Chromatogrammen werden gemittelt und zum Kalibrieren der Phosphorspur (Abbildung 3) verwendet.

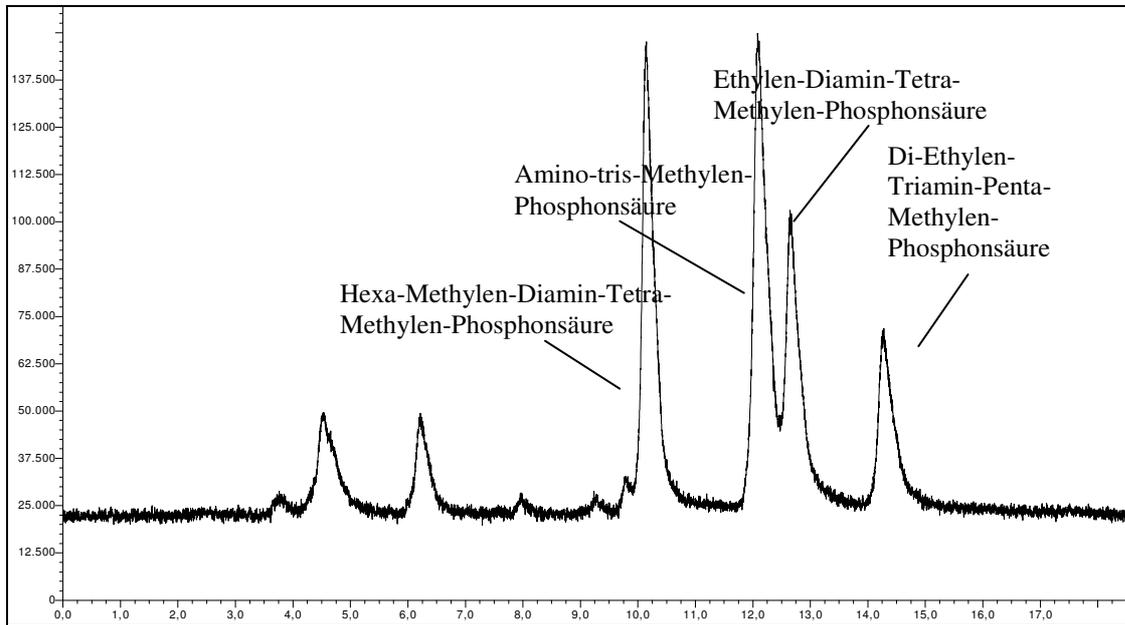


Abbildung 2: Chromatogramm der Phosphonate

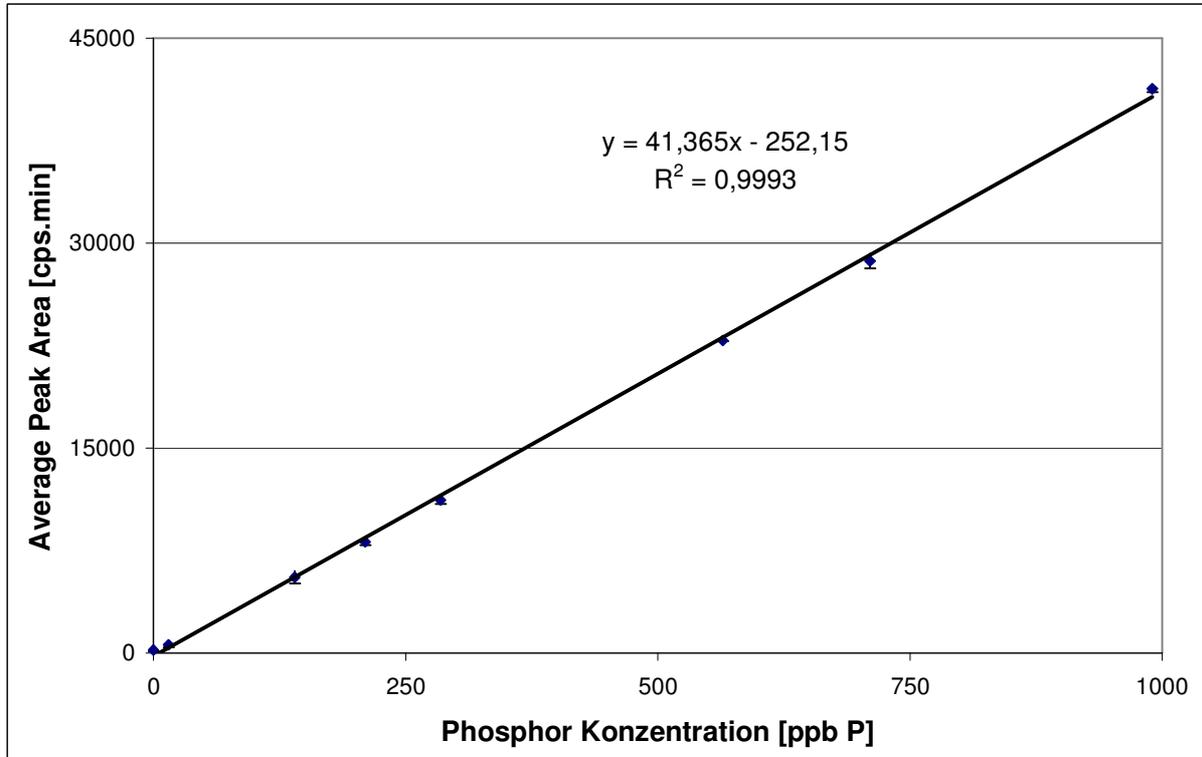


Abbildung 3: Lineare Kalibration mit Phosphorstandards des P-Signals mittels HPLC-DRC-ICP-MS (gemessen als PO)

Zur Berechnung des Detektionslimits wurden die Peakhöhen- und das Basislinienrauschen des nachfolgenden Chromatogramms einer Trennung eines Phosphonatmischstandards herangezogen. Die Konzentrationen wurden gemäß der oben gezeigten linearen Kalibration ermittelt. Die entsprechenden Daten sind in der nachfolgenden Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Daten zur Ermittlung der Detektionslimits

Substanz	detektierte Konz. [ppm]	Peakhöhe	Rauschen (3 s)	NG [ppb]	BG [ppb]
HDTMP	3,2	123839	2350	60	220
ATMP	2,9	125221		54	198
EDTMP	2,1	78270		64	235
DTPMP	1,4	46856		69	253

### Ad 2) Messung der Glyphosate- und AMPA Konzentration durch Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nach Auftrennung mittels ICP-MS nach HPLC-Auftrennung

Für die Bestimmung von Glyphosate und AMPA wurde eine HPLC-DRC-ICP-MS-Kopplungsmethode mit einer ionenchromatographischen Trennung mit anschließender Detektion der Analyten mittels Elan DRC II über das P-Signal (Abbildung 4) erfolgte über Dreifachinjektionen von Glyphostatstandards auf dieses System.

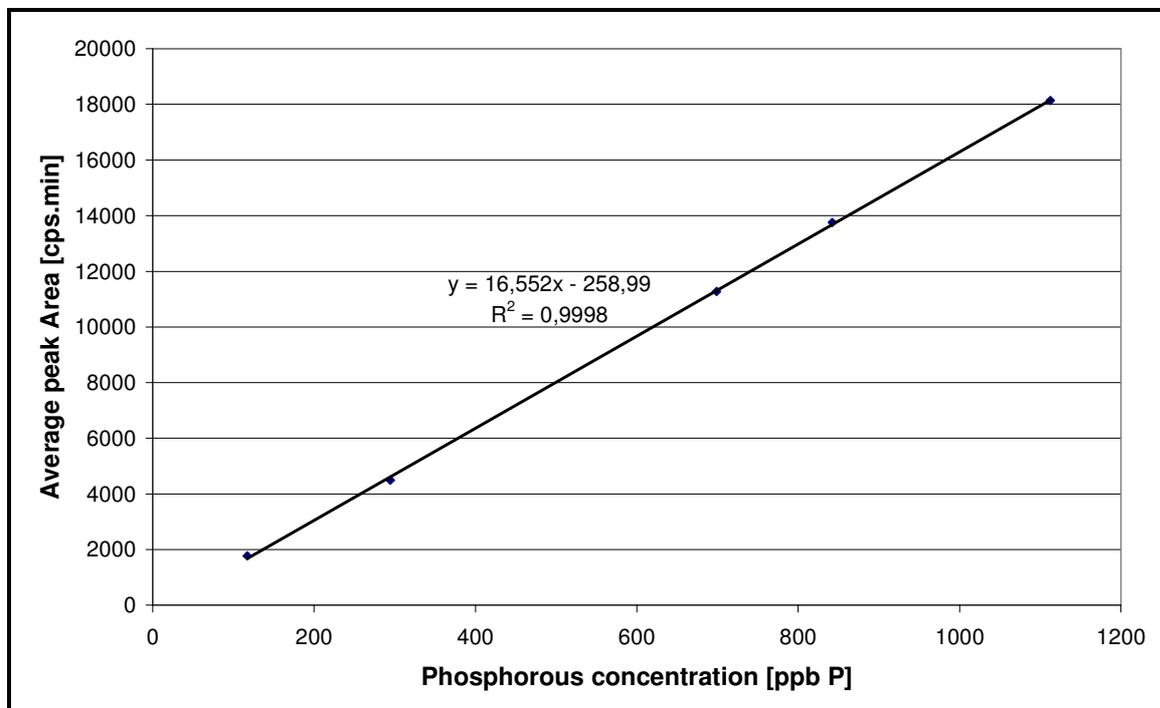


Abbildung 4. Lineare Kalibration für Phosphor bei der Bestimmung von Glyphosate und AMPA

Die nachfolgende Abbildung 5 zeigt eine Messung eines Kontrollstandards der 1,2 ppm Glyphosate und 2,7 ppm AMPA enthält.

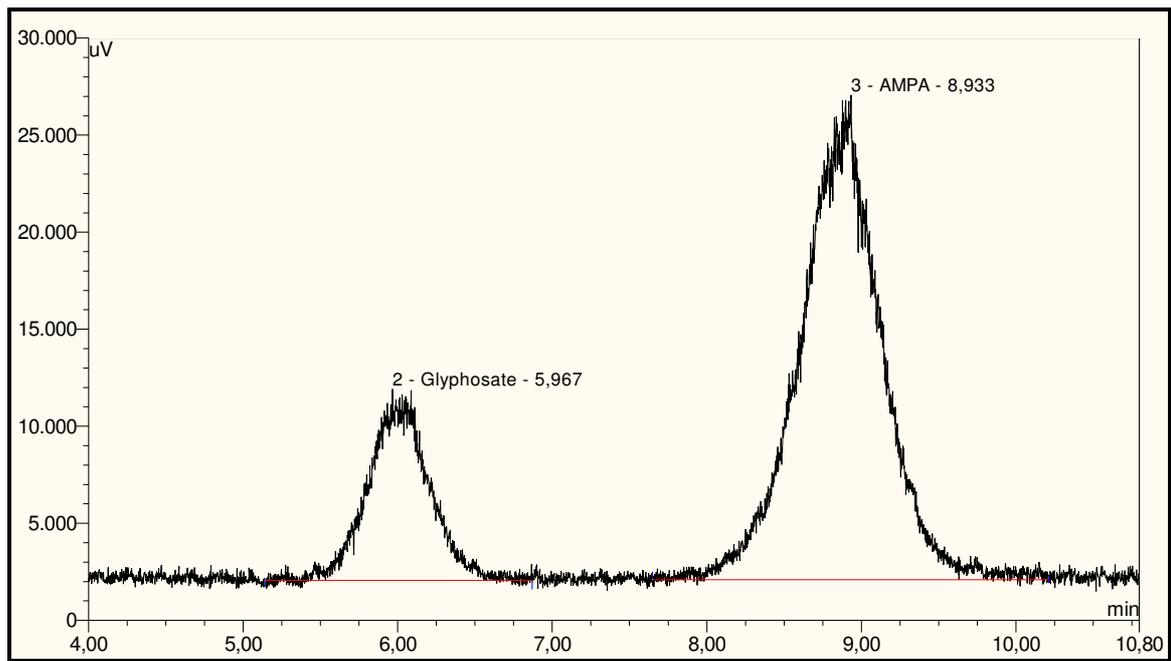


Abbildung 5: Messung eines Kontrollstandards

## Sonstige Bestimmungsmethoden

Die Phosphonatanalytik wurde auch durch die Bestimmung des TOC-Gehaltes in Verbindung mit Phosphatgehalten durchgeführt. Dies ist in jenen Fällen aussagekräftig, in denen ausschließlich Phosphonate und keine anderen organischen Verbindungen in der Lösung vorliegen. Diese Option wurde für die Abbauersuche mittels Photo-Fenton gewählt.

Die beabsichtigte Bestimmung der Phosphonate sieht eine Trennung durch HPLC vor. Der Nachweis kann einerseits durch UV erfolgen, wobei einige Spektren wenig charakteristisch sind. EDTMP zeigt neben einer unspezifischen Absorption im UV auch einen Peak bei ca. 335 nm, die anderen Substanzen zeigen nur eine unspezifische Absorption im UV (Abbildung 6 und Abbildung 7).

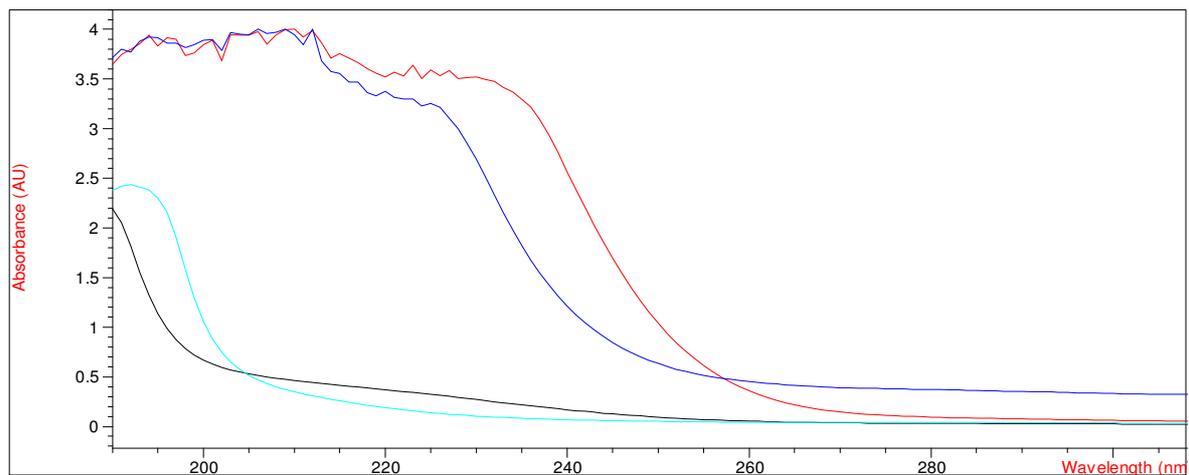


Abbildung 6: Spektrum der Phosphonate zwischen 190 nm und 310 nm (rot EDTMP, blau DTPMP, grün HDTMP, schwarz ATPM)

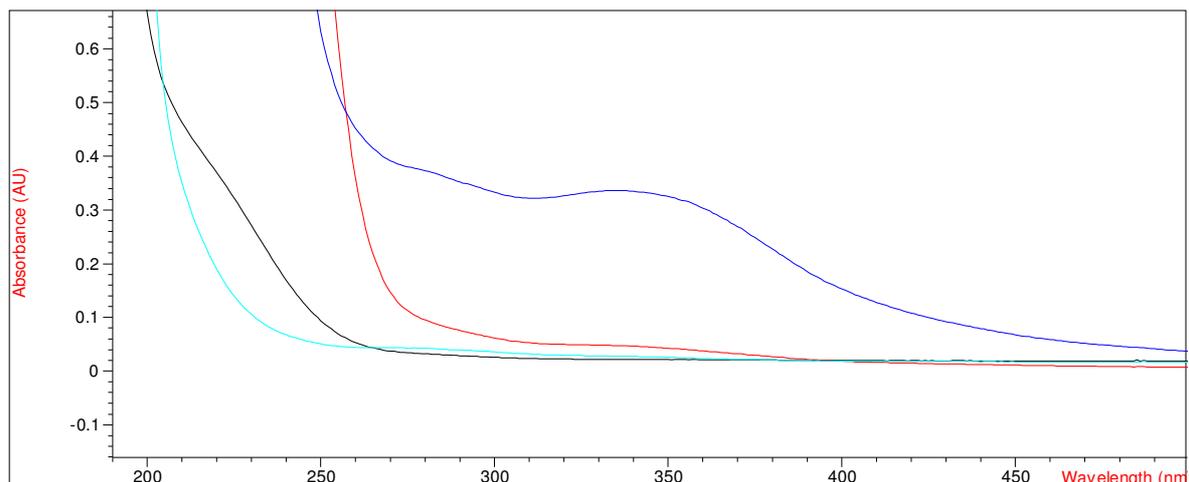


Abbildung 7: Spektrum der Phosphonate zwischen 190 nm und 500 nm (rot EDTMP, blau DTPMP, grün HDTMP, schwarz ATPM)

Für die Analyse von Umweltproben auf den Phosphonatgehalt ist eine spezifische Bestimmung, die die einzelnen Phosphonate erfasst, erforderlich. Über Phosphonate gibt es

eine Reihe von Arbeiten, allerdings ist ihre Analytik besonders schwierig. Nowack (2002b) gibt Bestimmungsgrenzen zwischen 0,05 und 0,1  $\mu\text{M}$  (je nach Stoff ca.25 - 50  $\mu\text{g/l}$ ) an.

Das Fehlen einer zuverlässigen analytischen Methode für Phosphonate im Spurenbereich bedingt einen Mangel an Informationen über das Verhalten von Phosphonaten in der Umwelt. In der Literatur findet man verschiedene Bestimmungsmethoden. Die meisten gegenwärtig eingesetzten Methoden für Phosphonate haben Nachweisgrenzen, die über den erwarteten natürlichen Konzentrationen liegen oder leiden unter Störungen durch die Matrix in natürlichen Proben. Die Standardmethode für die Ermittlung von Phosphonaten ist nach Nowack und Stone (2004) die Ion-Chromatographie, mit Nachsäulenreaktion mit Fe(III) und Bestimmung der Fe(III)-Komplexe bei 300-330nm (Weiss und H. agele, 1987; Tschabunin et al., 1989a; Tschabunin et al., 1989b) mit einer Nachweisgrenze von 2–10 mM. Andere Methoden basieren auf der Nachsäulenoxidation von Phosphonaten zu Phosphat und der Bestimmung mittels Molybdänblaureaktion (Vaeth et al., 1987). Ionenchromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion von aminhaltigen Phosphonaten (Tewari und van Stroe-Bieze, 1997), Ionenchromatographie mit indirekter photometrischer Detektion Thompson et al., 1994) und Kapillarelektrophorese mit indirekter photometrischer Detektion wurden ebenfalls beschrieben (Shamsi und Danielson, 1995). Diese Methoden haben Nachweisgrenzen von 1 mM und mehr und sind ebenfalls nicht für natürliche Systeme anwendbar. Eine sehr leistungsfähige Methode ist die Derivatisierung der phosphonischen sauren Gruppe mit Diazomethan und Trennung und Detektion der Reaktanten durch HPLC-MS (Klinger et al., 1997). Diese Methode ist jedoch wegen der Störungen durch die Hauptkationen und die Anionen der Wassermatrix, nicht anwendbar auf natürliche Wässer. Die einzige Methode mit einer genügend niedrigen Nachweisgrenze in den natürlichen Proben ist eine Ionenpaar- HPLC-Methode mit Vorsäulengeneration der Fe(III)-Komplexe (Nowack, 1997). Die Phosphonate können mit einer Nachweisgrenze auf 0,05 mM im natürlichen Wasser und in Abwässern gemessen werden (Knepper und Weil, 2001. Gledhill und Feijtel, 1992). Eine sehr vielversprechende Methode ist die Anionenaustauschchromatographie, gekoppelt mit der ICP-MS (Ammann, 2002a, b). Diese Methode ist auch auf Phosphonate anwendbar und CuEDTMP konnte mit einer sehr niedrigen Nachweisgrenze im nanomolaren Bereich bestimmt werden.

Zur Aufkonzentration von Phosphonaten in natürlichen Wasserproben, sind von (Frigge und Jackwerth, 1991) unterschiedliche Substanzen verwendet worden, mit dem Ergebnis, dass für HEDP, ATMP (=NTMP) und EDTMP wegen des unterschiedlichen chemischen Verhaltens eine simultane Anreicherung aus natürlichen Proben nicht erzielt werden kann. Eine erfolgreiche Vorkonzentration der Phosphonate ATMP, EDTMP und DTPMP aus natürlichem Wasser oder Abwässern wurde mit frisch ausgefälltem  $\text{CaCO}_3$  (Nowack, 1998) erzielt. Für eine Zulaufprobe einer ARA lagen die Wiederfindungen auf dem 1 mM Niveau bei 95-102%.

Von Stone (2001) wurden vier unterschiedliche analytische Methoden eingesetzt um Konzentrationen der phosphonathaltigen synthetischen Chemikalien und ihrer Abbauprodukte zu messen. Methode 1 ergab Gesamtphosphonatkonzentrationen. Gefilterte Proben wurden 2 Stunden lang mit Kaliumperoxodisulfat bei 100°C umgesetzt und als ortho-Phosphat mittels photometrischer Molybdänblaumethode bestimmt. Weil diese Methode keine Information über die Phosphonate lieferte wurden in Methode 2 Fe(III)-phosphonat-Komplexe erzeugt, die genug stark sind, während einer Ionen-Paar HPLC- Analyse intakt zu bleiben. Die Trennung erfolgte auf einer C-18 Säule mit einem Eluent der Acetonitril, Bicarbonatpuffer (pH 8.3) und Tetrabutylammonium als Gegenion enthält. Es wurde ein UV/visible Detektor bei 260 nm mit einer Nachweisgrenze von 0,1  $\mu\text{M}$  für ATMP, EDTMP, DTPMP und 0,5  $\mu\text{M}$  für HEDP

verwendet. Methode 3 setzte Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitdetektion und Suppressor ein. Die Trennung von Oxidationsprodukten wurde mit einer Anionensäule und einer 30 mM Natriumkarbonateluente Lösung erzielt. Methode 4 bestand aus einer Kapillarelektrophorese (CE-basierter Technik), die Cu(II) der CE- Elektrolytlösung hinzufügte, um nicht-chromophore Phosphonate in Cu(II)Phosphonat-Komplexe umzuwandeln, die Licht bei 254 nm absorbieren.

Die in unserer Studie angewendeten Verfahren betrafen einerseits Parameter, die auf der empfindlichen Bestimmung von Summenparametern z.B. P oder TOC, oder auf einer Auftrennung der Einzelkomponenten beruhen. Die Bestimmungsgrenzen der HPLC/ICP-MS Kopplung waren verglichen mit der Literatur sehr gut.

### 5.3 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung von Phosphonatmischstandards

Die Ergebnisse der Lagerungstests von wässrigen Phosphonatmischstandards in subboiled Wasser und gespiktem Oberflächenwasser sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Lagerungstests von wässrigen Phosphonatmischstandards

Substanz	Lösemittel	Konzentration [ppm]			Wiederfindung nach Lagerung
		Eingewogene Konz.	Vor Lagerung	Nach Lagerung	
HDTMP	subboiled Wasser	3,9	3,2	3,4	<b>107,2%</b>
ATMP	subboiled Wasser	4,4	2,8	3,1	<b>111,1%</b>
EDTMP	subboiled Wasser	2,1	2,1	2,1	<b>101,2%</b>
DTPMP	subboiled Wasser	2,5	1,3	1,3	<b>97,8%</b>
HDTMP	gespiktes Donaukanalwasser	2,4	1,8	1,9	<b>104,7%</b>
ATMP	gespiktes Donaukanalwasser	1,9	1,2	1,3	<b>110,2%</b>
EDTMP	gespiktes Donaukanalwasser	2,2	1,9	2,0	<b>109,3%</b>
DTPMP	gespiktes Donaukanalwasser	2,5	1,3	1,4	<b>106,3%</b>

Die dabei gefundenen Konzentrationen vor und nach Lagerung stimmen gut überein. Die angeführten Wiederfindungsraten errechnen sich durch Vergleich der vor und nach der Lagerung gefundenen Konzentrationen. Werte von über 100 % lassen sich mit der Messunsicherheit der Messmethode begründen. Es kann aufgrund dieser Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass es bei einer Lagerung von Proben in gefrorenem Zustand über die Dauer von einigen Wochen also zu keinem nennenswerten Abbau der untersuchten Phosphonate kommt.

### 5.4 Ergebnisse und Diskussion der photochemischen Abbauversuche mit Sonnenlicht

#### 5.4.1 Vergleich der Hell/Dunkelproben bezüglich Phosphonate

Die Ergebnisse der Abbauversuche mit Sonnenlicht sind sowohl in tabellarischer als auch in graphischer Form als Balkendiagramme nach Analyten sortiert zusammengefasst. Um die Referenz-Proben besser mit den für die Photoabbauexperimente verwendeten Proben vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen der Dunkelproben mit jenen Proben die

dem Sonnenlicht ausgesetzt waren (2-fach Ansatz) verglichen. Um mögliche Verluste während der Filtration bzw. durch Adsorption an Partikel zu ermitteln, wurden von den mit Donaukanalwasser inkubierten Proben auch filtrierte und nicht filtrierte Proben untersucht. Je zwei Messungen wurden an einer mit Spritzenvorsatzfiltern (0,45 µm) filtrierten und an einer unfiltrierten Probe durchgeführt. Dabei konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den filtrierten und unfiltrierten Proben festgestellt werden. Daher wurde ein gemeinsamer Mittelwert gebildet.

Die folgende Tabelle 14 und Abbildung 8 gibt eine Auflistung der für die Abbauersuche gemessenen Standards wieder. Die Konzentrationen werden als Endkonzentrationen dargestellt; der Verlust während der Inkubation wird in % Wiederfindung (Tabelle 15 und Abbildung 9) angegeben.

Tabelle 14: Konzentrationen an Phosphonaten (Vergleich Hell/Dunkelproben) in Lösung nach 52 Tagen

Name	Konzentrationen nach dem Abbauersuch			
	ATMP [ppm]	HDTMP [ppm]	EDTMP [ppm]	DTPMP [ppm]
MIX 1 S - Sonne, filtriert 1	12,0	9,5	9,5	4,6
MIX 1 S - Sonne, filtriert 2	12,5	9,5	9,5	5,1
MIX 1 S – Sonne, unfiltriert 1	12,4	9,5	9,5	4,9
MIX 1 S – Sonne, unfiltriert 2	12,6	9,5	9,5	5,0
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 1	12,7	9,7	9,7	4,5
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 2	12,5	9,7	9,7	4,7
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 1	12,7	9,7	9,7	5,2
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 2	12,4	9,7	9,7	4,4
MIX 1 K - Sonne, filtriert 1	9,3	9,9	9,9	5,8
MIX 1K - Sonne, filtriert 2	8,8	9,9	9,9	5,0
MIX 1K - Dunkel, filtriert 1	11,7	9,9	9,9	5,7
MIX 1K - Dunkel, filtriert 2	12,0	9,9	9,9	6,1
Gespiktes Donaukanalwasser Referenz – filtriert	11,6	10,1	9,3	6,2
Subb. Referenz – filtriert 1	11,9	9,6	10,5	5,1
Subb. Referenz – filtriert 2	12,1	9,9	11,0	5,6
Subb. Referenz – unfiltriert 1	12,1	9,8	11,3	5,8
Subb. Referenz – unfiltriert 2	11,9	9,8	11,2	5,8

MIX 1 (4) S (K) – Sonne (Dunkel): (MIX: verschiedene Phosphonate wurden in S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4))

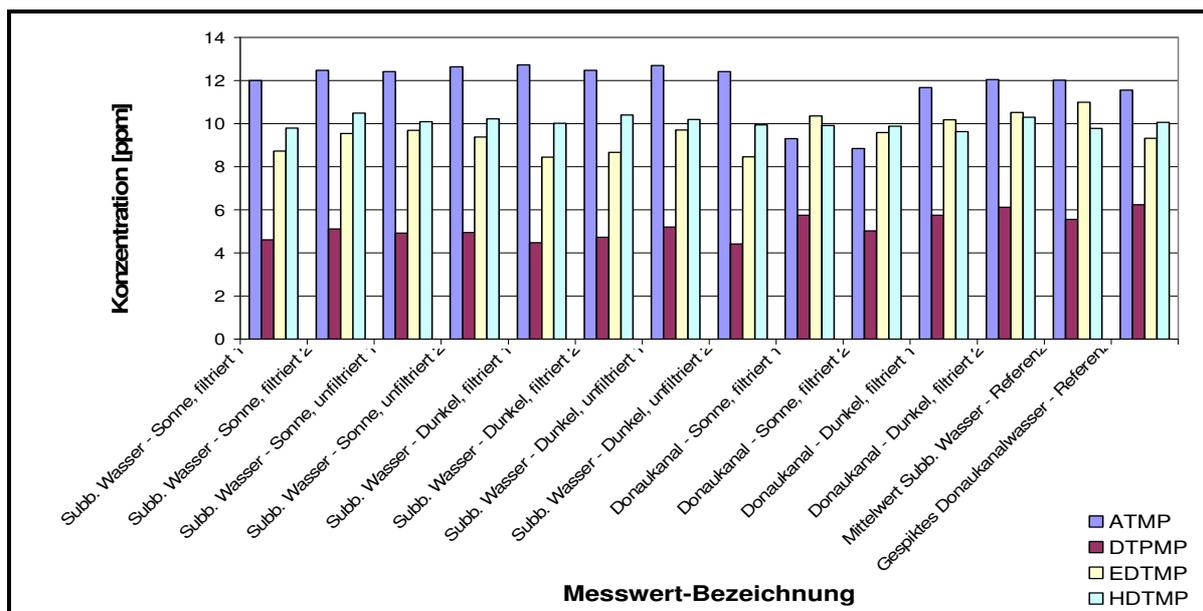


Abbildung 8: Konzentrationen an Phosphonaten in Lösung nach 52 Tagen

Die in diesem Abschnitt angeführten Proben wurden nach Ende des Photoabbaues auf die Bildung von AMPA hin untersucht. In sämtlichen untersuchten Phosphonat-Proben wurden weder für AMPA noch für Glyphosate die Detektionslimits überschritten. Das Detektionslimit wurde aus den Peakhöhen und dem Basislinienrauschen bei Messungen von Kontrollstandards wiederholt bestimmt und lag im schlechtesten Fall bei 81 ppb für Glyphosate bzw. 72 ppb für AMPA.

Tabelle 15: Der Verlust an Phosphonaten während der Inkubation wird in % Wiederfindung bezogen auf den Referenzstandard angegeben.

Name	Recoveries nach dem Abbauesuch			
	ATMP	HDTMP	EDTMP	DTPMP
MIX 1 S - Sonne, filtriert 1	100,2%	99,9%	79,9%	73,7%
MIX 1 S - Sonne, filtriert 2	104,2%	106,9%	87,2%	81,7%
MIX 1 S – Sonne, unfiltriert 1	103,7%	102,9%	88,6%	78,6%
MIX 1 S – Sonne, unfiltriert 2	105,5%	104,3%	85,8%	79,1%
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 1	106,9%	102,5%	77,0%	72,0%
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 2	104,8%	106,4%	79,0%	76,0%
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 1	106,7%	104,4%	88,6%	83,6%
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 2	104,3%	101,8%	77,2%	71,0%
MIX 1 K - Sonne, filtriert 1	78,2%	102,2%	92,5%	90,8%
MIX 1K - Sonne, filtriert 2	74,3%	101,9%	85,6%	79,4%
MIX 1K - Dunkel, filtriert 1	98,2%	99,3%	93,2%	92,5%
MIX 1K - Dunkel, filtriert 2	101,3%	106,3%	96,3%	98,6%
Gespiktes Donaukanalwasser Referenz – filtriert	<b>97,4%</b>	93,7%	84,3%	<b>100,0%</b>
Subb. Referenz – filtriert 1	99,4%	98,3%	95,3%	91,0%
Subb. Referenz – filtriert 2	100,9%	101,5%	100,2%	100,9%
Subb. Referenz – unfiltriert 1	100,9%	100,2%	103,0%	104,5%
Subb. Referenz – unfiltriert 2	98,7%	99,9%	101,5%	103,6%

MIX 1 (4) S (K) – Sonne (Dunkel): (MIX: verschiedene Phosphonate wurden in S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4))

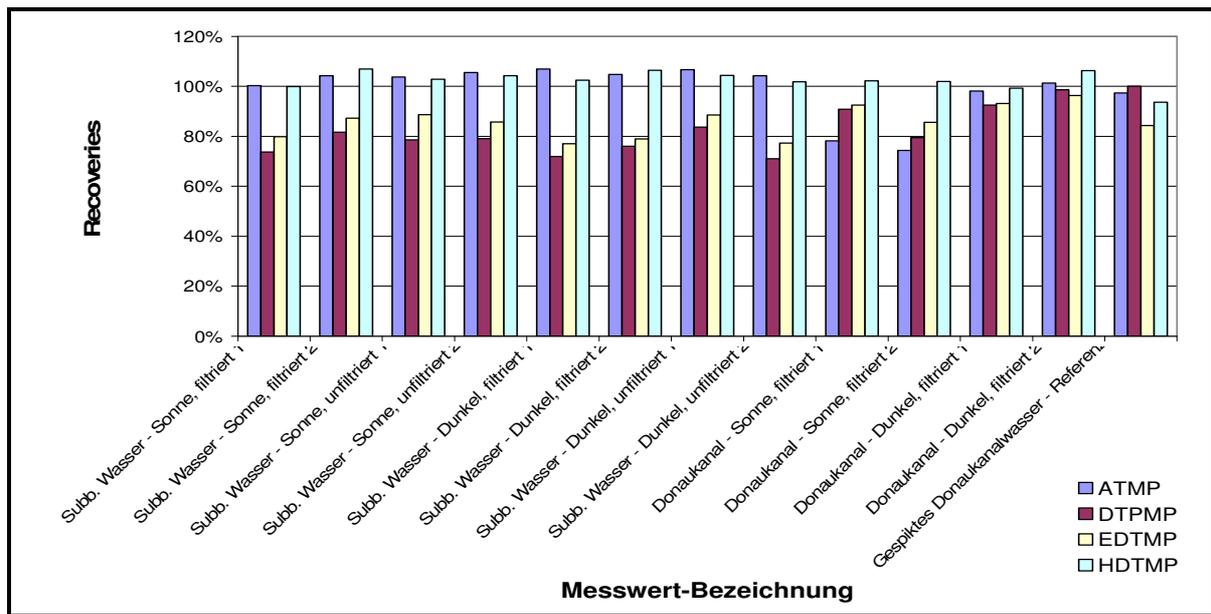


Abbildung 9: Verlust an Phosphonaten während der Inkubation in %

Die Laborversuche mit UV-Strahlern (siehe unten) zeigten, dass der Abbau von Phosphonaten relativ schnell geht. Es sollte in weiterer Folge die Reduktion unter „real-life“ Bedingungen studiert werden. Die Ergebnisse der Photoabbauversuche in Oberflächenwasser (K) und in subboiled Wasser (S) zeigten, dass sich unter den angewandten Bedingungen die Substanzen nur wenig verändern. Nur die ATMP-Konzentrationen in den Proben, die mit Donaukanalwasser (K) angesetzt und der Sonne ausgesetzt wurden, ergaben gegenüber den Dunkelproben eine Abnahme der Konzentration von ca. 24 %. Für ETPMP und HTPMP sind die Unterschiede zwischen Dunkel- und Lichtproben gering und für DTPMP wegen der großen Schwankungen nicht signifikant.

Phosphonate sind im Wasser ziemlich beständig, wie durch die dunklen Kontrollen in den Photolysestudien gezeigt wurde. Steber und Wierich (1987; zitiert in HERA, 2004) fanden, dass ATMP ziemlich leicht bei niedrigen Konzentrationen (ppb 70) in einigen Tagen komplett primär abgebaut wurde. Saeger (undatiert; zitiert in HERA, 2004) berichtete auch über 37 % Verminderung von HEDP in Anwesenheit von Cu-Ionen. Schowanek (1990; zitiert in HERA, 2004) studierte die Hydrolyse von Phosphonaten im Detail und kam zur Auffassung, dass Metallionen, aerobe Bedingungen und Licht vorteilhafte Bedingungen zur Hydrolyse/Abbau dieser Substanzen boten. Nowack und Stein (2000) bestimmten eine mögliche Verminderung der ATMP-Konzentration, durch Mangan und Sauerstoff katalysierten Abbau und bestätigten die früheren Ergebnisse von Schowanek.

Saeger et al., (1978; zitiert in HERA, 2004) ermittelten, dass in nicht sterilem natürlichen Wasser, die Biodegradation (Entwicklung  $14\text{CO}_2$ ) von Phosphonaten im Dunklen zwischen 2,0 bis 12,3 %, und im Sonnenlicht nach 60 Tagen, bei einer Konzentration von 2 mg/l, 13,6 bis 17,2 %, erreichte. In Sediment/Wasser Systemen lag die Biodegradation bei 28,6 – 30,7 % für DTPMP bei 0,3 – 0,5 mg/l Ausgangskonzentration (Saeger et al., 1979; zitiert in HERA, 2004). Gledhill and Feijtel, (1992) fanden für ATMP im Dunkeln 55%, in künstlichem Licht 50% und unter Sonnenlicht 96 % Verlust nach 138 Tagen.

Der Photoabbau ist ein wichtiger Weg des Abbaus von Phosphonaten. Er wird durch Metallionen katalysiert und ist- pH abhängig. Er ist in Anwesenheit von Eisenionen besonders

ausgeprägt, wobei 40 bis 90 % der Phosphonatreste innerhalb von 17 Tagen zum ortho-Phosphat umgesetzt wurden. Andere Übergangsmetalle regen die Photodegradation auch an z.B. Cu. Weitere Untersuchungen über HEDP (Fischer, 1993; zitiert in HERA, 2004) bestätigten diese Erkenntnisse, dass HEDP in Flusswasser bei neutralem pH unter simuliertem Tageslicht abbaubar war. Die Abbaurate war konzentrationsabhängig. Bei 3 mg/l wurden 70% in 8 Tagen, bei 10 mg/l nur 12,5 % vermindert. Die Halbwertszeit wurde auf ca. 100 Stunden bei 3 mg/l geschätzt. Grohmann und Horstmann (1988; zitiert in HERA, 2004) fanden eine 50 %-ige Verminderung des Eisenkomplexes von PBTC (Phosphonobutane Tricarbonsäure) nach 5 -7 Tagen und es konnte eine Photodegradation bis zu 2 m Tiefe im Oberflächenwasser demonstriert werden. Nach Nowack und Stone (2000) können Fe(III)-phosphonat-Komplexe photolytisch abgebaut werden und Stone (2001) fand, dass Phosphonate auch durch nicht-photochemischen Abbau in einigen natürlichen Wasserproben in 2 – 3 Tagen abgebaut wurden. Die Mechanismen dieses nicht-photochemischen Abbaus wurden allerdings noch nicht erforscht. Stone (2001) geht von einer Autooxydation von Aminopolyphosphonaten aus, die von Mn(II) katalysiert wird. Dabei entsteht Wasserstoffperoxid und der Mn(III)-ATMP (=NTMP) Komplex wird durch intramolekularen Elektronentransfer abgebaut und während der Oxidation wird sowohl die C-N –Bindung als auch die C-P –Bindung aufgebrochen. Die Anwesenheit von Cu(II) oder Zn(II), erniedrigt die ATMP (=NTMP) -Abbaurate beträchtlich. EDTMP und DTPMP, werden auch durch Mn(II)-katalysierte Autooxidation umgesetzt. Auch in sauerstofffreien Suspensionen kann das Mn(III)-enthaltende Mineral MnOOH ATMP (=NTMP) langsam oxidieren, wird Sauerstoff der Lösung zugesetzt, läuft die Reaktion schnell ab.

In der vorliegenden Studie wurde zwar reales Oberflächenwasser verwendet, es wurden aber keine Fe, Mn oder Cu-Ionen zugesetzt. Eventuell waren diese katalytisch wirkenden Ionen nicht in ausreichendem Maße vorhanden.

#### 5.4.2 Vergleich Gesamtphosphor mit Phosphonatphosphor

Zusätzlich zu den Phosphonaten wurde auch der Gesamtgehalt an P aus den Chromatogrammen ausgewertet.

Tabelle 16: Wiederfindung von Gesamtphosphor bzw. Phosphonatphosphor in den Chromatogrammen

Probe	Einwaage P [ppm]	P <sub>total</sub>		Phosphonat P	
		gefunden [ppm]	Recovery	gefunden [ppm]	Recovery
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 1	15,2	13,9	91,8%	10,7	70,3%
MIX 4 S - Dunkel, unfiltriert 2	15,2	13,3	87,8%	9,9	65,6%
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 1	15,2	13,3	87,8%	10,1	66,4%
MIX 4 S - Dunkel, filtriert 2	15,2	13,5	89,3%	10,2	67,4%
MIX 1 S - Sonne, unfiltriert 1	15,2	14,1	92,5%	10,5	68,8%
MIX 1 S - Sonne, unfiltriert 2	15,2	13,7	89,9%	10,5	68,9%
MIX 1 S - Sonne, filtriert 1	15,2	13,3	87,1%	9,9	65,1%
MIX 1 S - Sonne, filtriert 2	15,2	13,9	91,2%	10,6	69,6%
MIX 4K - Dunkel, filtriert 1	15,1	14,2	93,9%	10,5	69,3%
MIX 4K - Dunkel, filtriert 2	15,1	14,6	96,4%	11,0	72,5%
MIX 1 K - Sonne, filtriert 1	15,3	13,8	90,3%	9,9	64,7%
MIX 1K - Sonne, filtriert 2	15,3	14,0	91,8%	9,3	61,0%
Gespiktes Donaukanalwasser	15,1	12,9	85,5%	10,3	68,1%
Subb. Referenz – filtriert 1	15,0	13,3	88,3%	10,5	70,0%
Subb. Referenz – filtriert 2	15,0	13,8	92,0%	10,9	72,8%
Subb. Referenz – unfiltriert 1	15,0	13,7	91,5%	11,0	73,3%
Subb. Referenz – unfiltriert 2	15,0	13,5	89,8%	10,9	72,4%
<b>Gesamt- Mittelwert</b>		<b>13,7</b>	<b>90,4%</b>	<b>10,2</b>	<b>68,6%</b>
<b>Standardabweichung</b>		<b>0,4</b>	<b>2,7%</b>	<b>0,5</b>	<b>3,3%</b>

MIX 1 (4) S (K) – Sonne (Dunkel): (MIX: verschiedene Phosphonate wurden in S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4))

Es zeigt sich, dass ein Teil des Phosphors in den Phosphonatproben (ca. 32%) in anderer P-Form, hauptsächlich als Phosphat, in der Probe vorlag.

Obwohl hydrolytische Abbaumechanismen beschrieben wurden, scheinen sie, von den spezifischen Umweltbedingungen und insbesondere vom Vorhandensein bestimmter Metallionen und vom Lichteinfluss stark abhängig zu sein. Schowanek (1990; zitiert in HERA, 2004) schätzte die Hydrolyse-Halbwertszeit auf 50 -200 Tage bei 15 - 25°C.

#### 5.4.3 Photoabbau Experimente (Sept. 2005) für Glyphosat und AMPA:

Parallel zu den Photoabbauversuchen mit den Phosphonatmischstandards wurden analoge Abbau-Experimente mit Einkomponentenstandards von Glyphosat und AMPA durchgeführt. Die folgenden Tabellen geben eine Aufstellung der verwendeten Standards an. Die Konzentrationen werden als Endkonzentrationen dargestellt; der Verlust während der Inkubation wird in % Wiederfindung (Tabelle 17) angegeben.

Tabelle 17 Auflistung der für Photoabbauversuche verwendeten Standards:

Bezeichnung	Substanz	Lösemittel	Verwendung	Konzentration [ppm]
Glyphosate 1 S	Glyphosate	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	24,1
Glyphosate 2 S	Glyphosate	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	24,0
Glyphosate 3 S	Glyphosate	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	24,1
Glyphosate 4 S	Glyphosate	Subboiled Wasser	Dunkelprobe	23,9
AMPA 1 S	AMPA	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	29,5
AMPA 2 S	AMPA	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	29,7
AMPA 3 S	AMPA	Subboiled Wasser	Abbau in Sonnenlicht	29,5
AMPA 4 S	AMPA	Subboiled Wasser	Dunkelprobe	29,7
Glyphosate 1 K	Glyphosate	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	24,8
Glyphosate 2 K	Glyphosate	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	24,0
Glyphosate 3 K	Glyphosate	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	24,1
Glyphosate 4 K	Glyphosate	Donaukanalwasser	Dunkelprobe	24,0
AMPA 1 K	AMPA	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	29,3
AMPA 2 K	AMPA	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	29,3
AMPA 3 K	AMPA	Donaukanalwasser	Abbau in Sonnenlicht	29,1
AMPA 4 K	AMPA	Donaukanalwasser	Dunkelprobe	29,3

AMPA, Glyphosate 1-3 (4) S (K): S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1 - 3), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4))

Die Proben wurden während der Abbauversuche für 52 Tage auf der Terasse im 3. Stock des Gebäudes „Emil Pereleshaus“ der BOKU Muthgasse dem Sonnenlicht ausgesetzt. Jeweils 3 Proben wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt während die vierte Probe als Dunkelprobe diente. Nach dem Ende des Abbauversuchs wurden die Proben bis zur Messung in einem Kühlraum bei 4°C aufbewahrt. Diese Proben wurden unverdünnt mit der zuvor beschriebenen HPLC-DRC-ICP-MS-Methode gemessen. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse dieser Experimente zusammen. Die Tabelle 18 und

Tabelle 19 (Abbildung 10 und Abbildung 11) zeigen die Ergebnisse der Messungen der Photoabbauversuche von Glyphosate- und AMPA- Standards.

Tabelle 18: Ergebnisse der Messungen der Photoabbauversuche von Glyphosate- Standards

Bezeichnung	Glyphosate Endkonzentration [ppm]	Recovery
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 1	24,3	100,6%
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 2	24,9	103,4%
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 3	23,9	99,0%
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	24,6	103,0%
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	24,3	101,9%
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 1	22,8	89,7%
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 2	23,1	96,6%
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 3	23,0	93,4%
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	25,1	104,8%
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	25,0	104,2%

AMPA, Glyphosate 1-3 (4) S (K): S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1 - 3), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4))

Detektionslimit (NG) für Glyphosate: 64 ppb

Tabelle 19: Ergebnisse der Messungen der Photoabbauprobe von Glyphosate- und AMPA-Standards

Bezeichnung	AMPA Endkonzentration [ppm]	Recovery
AMPA Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 1	31,0	104,8%
AMPA Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 2	30,8	103,8%
AMPA Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 3	30,9	104,6%
AMPA Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	29,9	100,9%
AMPA Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	32,5	109,4%
AMPA Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 1	28,8	98,5%
AMPA Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 2	29,2	99,8%
AMPA Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 3	29,6	101,8%
AMPA Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	30,1	102,9%
AMPA Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	27,5	94,0%
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 1	(0,086)	----
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 2	n.n.	----
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Photoabbau 3	(0,068)	----
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	n.n.	----
Glyphosate Spike in Subb. Wasser -Dunkelprobe	n.n.	----
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 1	0,292	----
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 2	0,298	----
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser -Photoabbau 3	0,254	----
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	n.n.	----
Glyphosate Spike in Donaukanalwasser - Dunkelprobe	n.n.	----

AMPA, Glyphosate 1-3 (4) S (K): S = subboiled Wasser, (K = Donaukanalwasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt (1 - 3), oder unter gleichen Bedingungen im Dunkeln gehalten (4)

n.n. nicht nachweisbar, Detektionslimit (NG) für AMPA: 50 ppb; Eingeklammerte Werte zwischen NG und BG

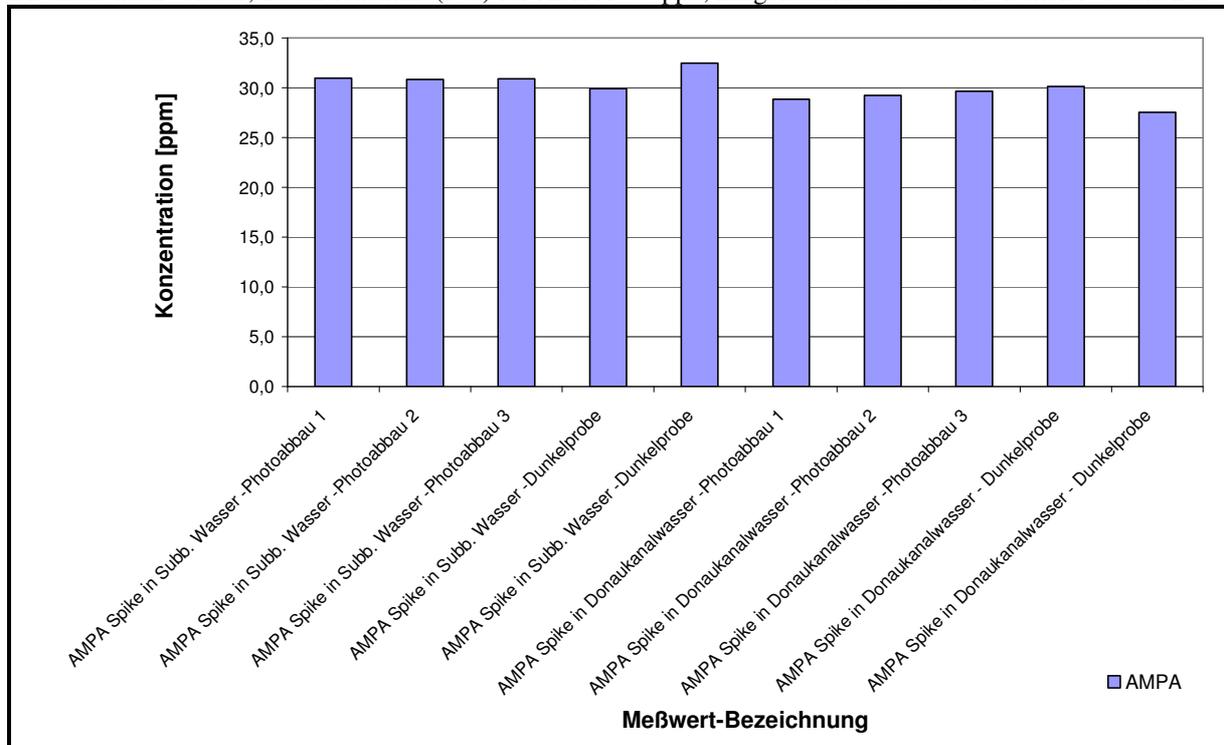


Abbildung 10: Ergebnisse der AMPA Proben nach photolytischem Abbau

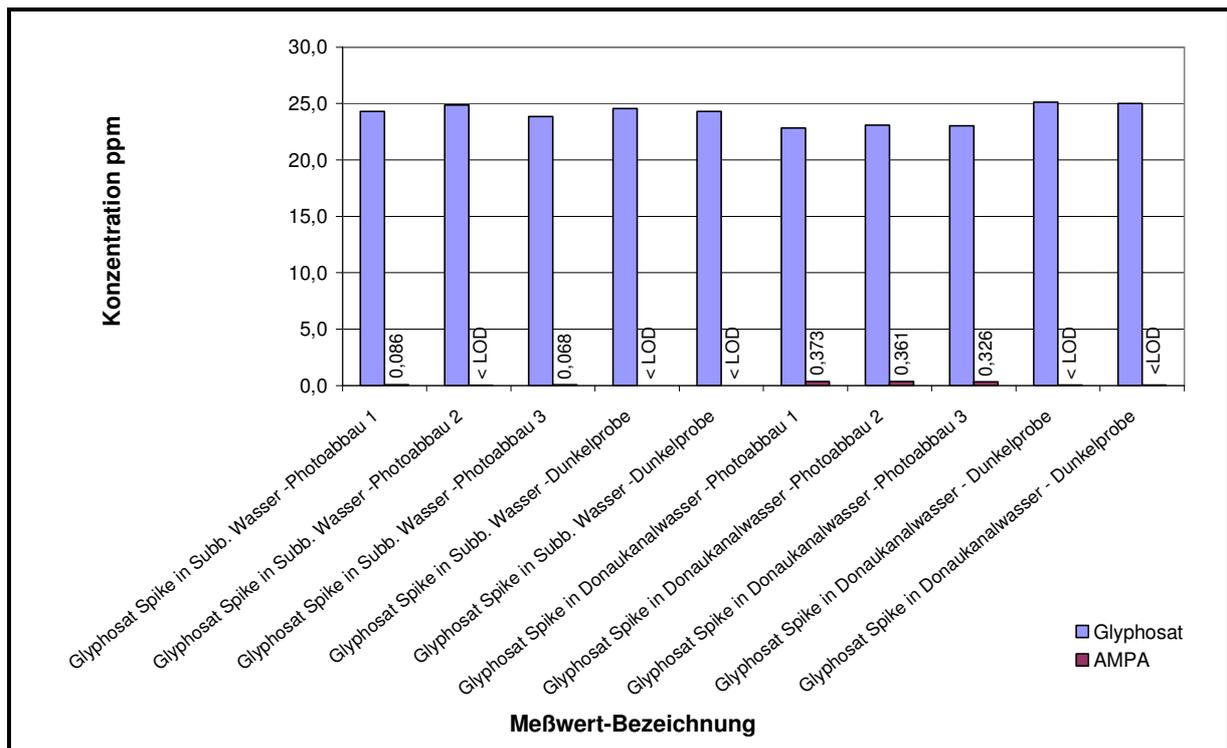


Abbildung 11: Umwandlung von Glyphosate in AMPA

Die Ergebnisse der Glyphosate und AMPA –Proben, die entweder unter Hell- oder Dunkelbedingungen aufbewahrt wurden, zeigten eine signifikante Umwandlung der Glyphosatekonzentration in der Oberflächenwasserprobe, wobei auch gut messbare Konzentrationen an AMPA entstanden, bzw. höhere Konzentrationen an AMPA als bei Inkubation mit subboiled Wasser entstanden.

## 5.5 Ergebnisse und Diskussion der Photo-Abbauuntersuchungen mittels UV-Strahler (Mitteldruck)

### 5.5.1 Theorie der Photo-Fenton Oxidation

Diese Methode (Krutzler et al., 1999; Chiron et al., 2000) wird vor allem zum Abbau von persistenten Pestiziden (Fallmann et al., 1999; Huston et al., 1999; Chiron et al., 2000) oder Farbstoffen (Kang et al., 2000) mit UV-Strahlern oder mit Sonnenlicht (Bauer et al., 1999; Lin et al., 1999; Pupo Nogueira et al., 2002; Gernjak et al., 2003) eingesetzt. Die Kombination von  $H_2O_2/Fe/UV$ -Vis führt zur Entstehung von OH-Radikalen, die ein starkes Oxidationspotential besitzen (Gleichung 1).

In der Schlüsselreaktion wird Fe(II) durch Wasserstoffperoxid oxidiert während ein Äquivalent  $HO\cdot$  entsteht. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen bis zu 580 nm (Gleichung 2) wird Fe(III) zu Fe(II) reduziert, in diesem Prozess wird durch die Lichtabsorption ein weiteres  $HO\cdot$ -Radikal produziert.



Ideale pH Bedingungen liegen wegen der Eisenlöslichkeit zwischen pH 2 – 4; die Reaktion läuft auch bei sichtbarem Licht ab.

### 5.5.2 Dunkelversuche

Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse der Versuche mit 1 mg/l DTPMP bei pH 3, 5,3 und 10 bei Anwesenheit von 0,2, 1 und 5 mg/l Fe nach einer Lagerung von einer Woche bei Raumtemperatur.

Tabelle 20: Ortho-Phosphatfreisetzung für 1 mg/l DTPMP bei verschiedenen pH-Werten

	0.2 mg/l Fe	1 mg/l Fe	5 mg/l Fe
pH	PO <sub>4</sub> -P (%)	PO <sub>4</sub> -P (%)	PO <sub>4</sub> -P (%)
3	2.27	3.75	7.31
5.3	6.45	7.28	7.44
10	5.82	4.31	3.93

Die Raten lagen niedrig und die Konzentrationen waren im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Wässrige Lösung von 1 mg/l HDTMP, 0,2 mg/l Fe bei pH 5,6 und 2 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. 20 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden für 3 Tage im Dunkeln inkubiert. Die Freisetzung von ortho-Phosphat war in beiden Fällen 18,2%, was auf eine langsame Reaktion, die aber doch zu Verlusten führen kann, schließen lässt.

### 5.5.3 Photoabbau – Eisenkatalysierter Photoabbau von Phosphonaten

Die Versuche wurden mit 1 mg/l Phosphonatlösungen (3,2 µM ATMP (=NTMP) , 2,3 µM EDTMP, 1,7 µM DTPMP and 2,0 µM HDTMP) durchgeführt. Die Fe-Konzentration war für diese Versuche bei 0,2 mg/l (3,6 µM Fe), entsprechend natürlichen Umweltkonzentrationen (Huebers, 1990) und einem Fe : Phosphonatverhältnis von 1 : 2, welches für die Bildung von Eisenphosphonatkomplexen optimal ist (Matthijs *et al.* 1989).

Abbildung 12 bis Abbildung 14 zeigen die ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (unterbrochene Linien, 3,6 µmol Fe) der vier Phosphonate ATMP (=NTMP) , EDTMP, DTPMP and HDTMP (1 mg/l Phosphonat) bei pH 3, 5-6 und 10.

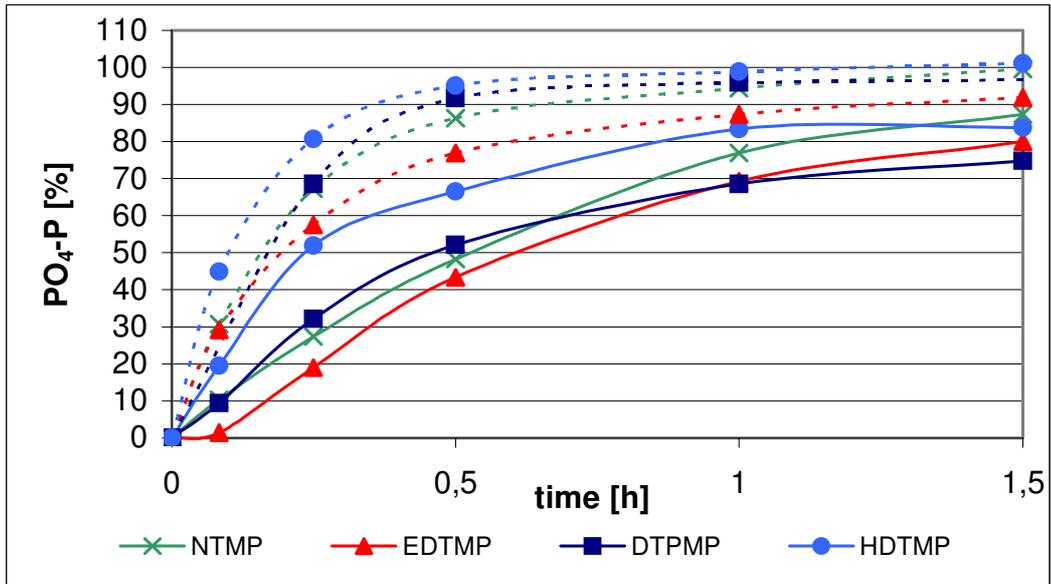


Abbildung 12: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6  $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 3

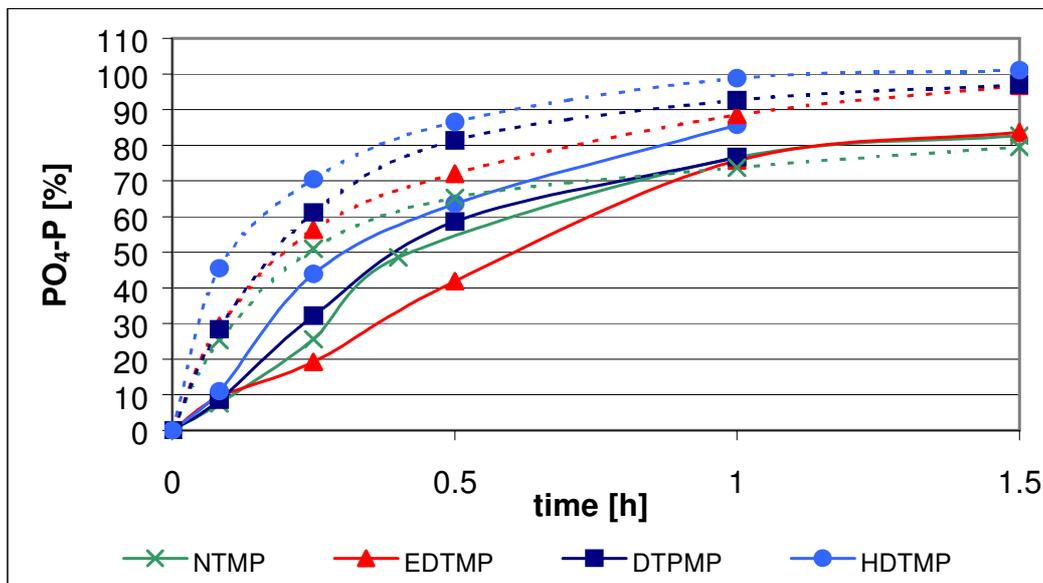


Abbildung 13: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6  $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 5-6

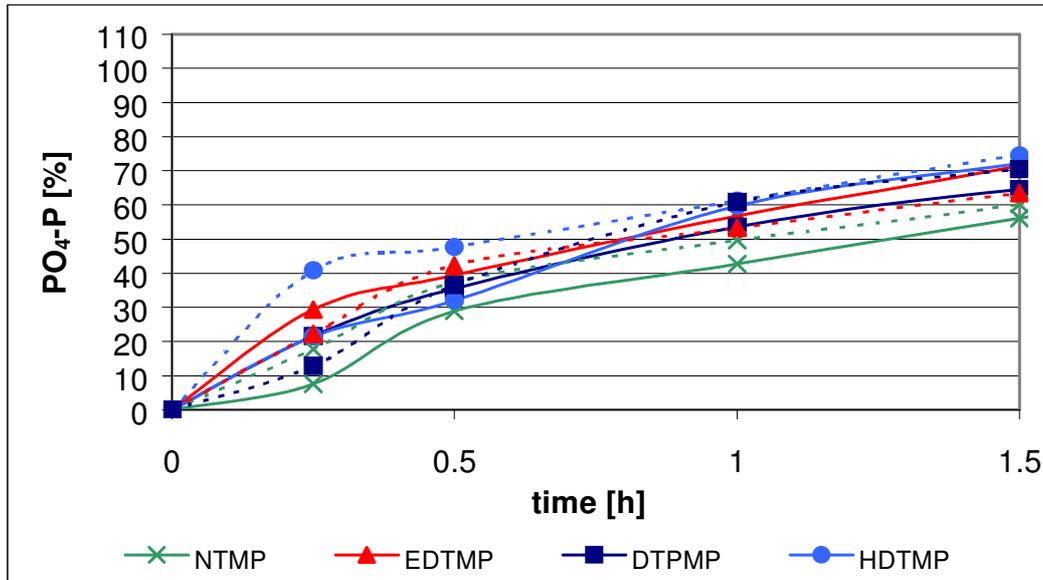


Abbildung 14: Ortho-Phosphatfreisetzung durch Photoabbau (UV) (volle Linien) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) (unterbrochene Linien, 3,6  $\mu\text{mol Fe}$ ) von 1 mg/l Phosphonat bei pH 10

Die Ergebnisse der Kinetikversuche wurden graphisch ermittelt und als Halbwertszeiten in Tabelle 21 angegeben. Sie basieren auf der ortho-Phosphatfreisetzung.

Tabelle 21: Halbwertszeiten (Min) bei unterschiedlichen pH-Werten für den Photoabbau (UV) und den eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) der Phosphonate

	ATMP (=NTMP)		EDTMP		DTPMP		HDTMP	
	UV	UV/Fe	UV	UV/Fe	UV	UV/Fe	UV	UV/Fe
pH 3	30	10	35	12	30	11	15	6
pH 5-6	25	15	36	11	25	11	18	6
pH 10	75	60	50	50	55	45	50	35

Neben der Phosphatfreisetzung wurde auch AMPA als Abbauprodukt des Photoabbaus (UV) und des eisenkatalysierten Photoabbaus (UV/Fe) der Phosphonate ATMP (=NTMP) (3,2  $\mu\text{M ATMP}$ ) (Tabelle 22) (3,6  $\mu\text{M Fe}$ ) und HDTMP (2,0  $\mu\text{M HDTMP}$ ) (3,6  $\mu\text{M Fe}$ ) (Tabelle 23) bei pH 5 untersucht.

Tabelle 22: Ortho-Phosphat und AMPA Freisetzung durch Photoabbau (UV) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) von 3,2  $\mu\text{M ATMP}$  bei pH 5

Bestrahlungszeit (min)	PO <sub>4</sub> -P (%)		AMPA-P (%)		Sum (%)	
	UV	UV/Fe	UV	UV/Fe	UV	UV/Fe
0	0	0	0	0	0	0
15	61,3	63,6	7,2	7,3	68,5	70,9
30	81,1	87,5	5,4	5,6	86,5	93,1

60	96,9	97	3,4	2,7	100,2	99,8
----	------	----	-----	-----	-------	------

Tabelle 23: Ortho-Phosphat und AMPA Freisetzung durch Photoabbau (UV) und eisenkatalysierten Photoabbau (UV/Fe) von 2,0  $\mu\text{M}$  HDTMP bei pH 5

Bestrahlungszeit (min)	PO <sub>4</sub> -P (%)	AMPA-P (%)	Sum (%)
0	0	0	0
15	59.6	4.6	64.2
30	87.3	7.4	94.7
60	98.2	2.4	100.6

Die Ergebnisse zeigen, dass Phosphonate durch UV mit Halbwertszeiten von 15 – 75 min, abhängig vom pH-Wert und dem Phosphonat, abgebaut werden. Mit Eisen verkürzen sich die Halbwertszeiten auf 5 – 60 min.

Die ortho-Phosphatfreisetzung zwischen UV und Fe/UV ist bei pH 3 und 5 unterschiedlich, während sich bei pH 10 kein signifikanter Unterschied mehr zeigt (Student's *t*-Test, mit 95% Konfidenzintervall).

Die Reaktion läuft für HDTMP schneller ab als für EDTMP (Abb. 5 bis 7). Das heißt die Geschwindigkeiten sind:



EDTMP und ATMP reagieren langsamer als DTPMP und HDTMP.

Ohne Eisen wurden bei pH 3 in 90 min. maximal 85% ortho-Phosphate freigesetzt. Diese Ergebnisse stimmen nicht mit denen von Matthijs et al., (1989) überein, die den eisenkatalysierten Photoabbau von  $10^{-4}$  M Eisen(III) EDTMP bei pH 6 untersuchten und diesen in Wasser für vernachlässigbar hielt, weil unkomplexiertes EDTMP Licht nicht absorbiert. Eine Erklärung könnte sein, dass in der zitierten Arbeit einerseits mit 254 nm und andererseits mit 365 nm gearbeitet wurde und nicht das hier verwendete Spektrum verfügbar war.

Außerdem zeigte sich, dass bei pH 3 und pH 5-6 Eisen in Lösung blieb, während bei pH 10 die Konzentration nach 90 min. UV Behandlung von 3,6 auf 1,4  $\mu\text{M}$  Eisen fiel. Eisen fällt wegen der Komplexbildung mit den Phosphonaten auch bei hohen pH-Werten nicht sofort und vollständig aus.

Die Eisenphosphonatkomplexe reagieren mit Licht schneller als die nicht komplexierten Phosphonate, wie auch Matthijs et al. (1989) fanden. Sie schlossen daraus, dass ein photo-induzierter Ligand-Metall-Ladungstransfer (LMCT) stattfindet, bei dem Eisen(III)-phosphonatkomplexe einer Photolyse unterzogen werden. Die aktive Spezies ist dann Eisen(III), das besonders schnell bei pH 5-6 und 10 durch die Oxidation von Eisen(II) durch z.B. gelösten Sauerstoff oder organische Radikale gebildet wird. Bei pH 3 ist die Oxidation zu Eisen(III) sehr langsam und die Hauptkomponente in Lösung ist Eisen (II), das auch Komplexe mit Phosphonaten bilden kann (Nowack, 2003), möglicherweise reagieren die photolytisch schneller als die Oxidationsreaktion Eisen(II) zu Eisen(III) erfolgt.

Der pH beeinflusst die Komplexbildung signifikant wie Nowack (2003) für Zink- EDTMP zeigte. Er zeigte auch, dass bei neutralem oder alkalischen pH-Werten Eisen(III) Fällung als

Hydroxid induziert wird. Das beeinflusst die Verfügbarkeit von Eisen für die Komplexbildung und Photolyse negativ.

Tabellen 21 und 22 zeigen, dass beim Photoabbau von ATMP (=NTMP) neben dem Hauptprodukt ortho-Phosphat auch AMPA zu 7,2% und 7,3% produziert wird, das später weiter zu Ortho-Phosphat (3,4% und 2,7%) umgesetzt wird. Eisen zeigt keinen signifikanten Einfluss. Ähnliche Ergebnisse wurden für den eisenkatalysierten Photoabbau von HDTMP ermittelt. Nach Nowack (Nowack, 2003) hat der Eisen-AMPA-Komplex eine geringe Stabilitätskonstante, was mit unseren Resultaten übereinstimmt und den geringen Einfluss von Eisen erklärt. Obwohl AMPA von der WHO (2<sup>nd</sup> Edition of the WHO *Guidelines for Drinking-Water Quality* (WHO, 1998)) als schwer oxidierbar gilt, war es bei unseren Versuchen leicht AMPA in ortho-Phosphat umzusetzen.

### 5.5.4 Photo-Fenton Oxidation

EDTMP und HDTMP wurden wegen ihrer schnellen Umsetzung beim Photoabbau (UV und UV/Fe) und wegen ihrer industriellen Verwendung für die Photo-Fenton Oxidationsversuche ausgewählt. Für HDTMP wurden niedrige Konzentrationen (1 mg/l = 2 µM) für EDTMP höhere Konzentrationen (30 mg/l = 70 µM und 130 mg/l = 300 µM) gewählt.

#### 5.5.4.1 Versuche mit 2,0 µM HDTMP

Abb.15 zeigt die Photo-Fenton Oxidation von 2,0 µM HDTMP mit 3,6 µM Fe und 0,2 µM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei pH 3 und 5,8. Der stöchiometrische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bedarf ist 0,07 µM.

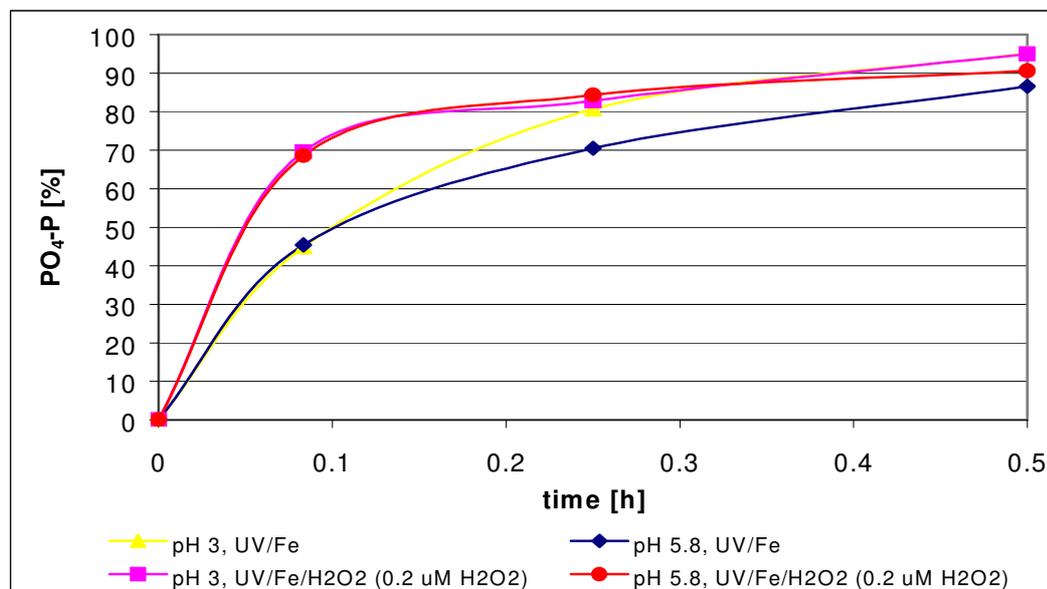


Abbildung 15: Eisenkatalysierter Photoabbau (UV/Fe) und Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) von 2,0 µM HDTMP mit 3,6 µM Fe und 0,2 µM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei pH 3 und 5,8

Nach 15 min. Photo-Fenton Oxidation sind mit 6 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bereits 85% vom Ortho-Phosphat freigesetzt. Ein weiterer Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verkürzte die Halbwertszeit um einen Faktor 2 von 5 min. (UV/Fe) auf 2,5 min. (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bei pH 3 und 5,8 (Abb. 6).

#### 5.5.4.2 Versuche mit 70 $\mu\text{M}$ EDTMP und 300 $\mu\text{M}$ EDTMP

Die EDTMP-Versuche wurden mit 70  $\mu\text{M}$  EDTMP, 0.018  $\mu\text{M}$  Fe und 3  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (stöchiometrischer  $\text{H}_2\text{O}_2$  Bedarf: 1.77  $\mu\text{M}$ ) bei pH 6 und mit 300  $\mu\text{M}$  EDTMP, 0.1  $\mu\text{M}$  Fe und 10  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (stöchiometrischer  $\text{H}_2\text{O}_2$  Bedarf: 8.8  $\mu\text{M}$ ) bei pH 6 durchgeführt.

Die Abbildungen 16 bis 18 zeigen die ortho-Phosphatfreisetzung, den TOC Abbau und das verbliebene  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Photo-Fenton Oxidation bei zwei verschiedenen Konzentrationen.

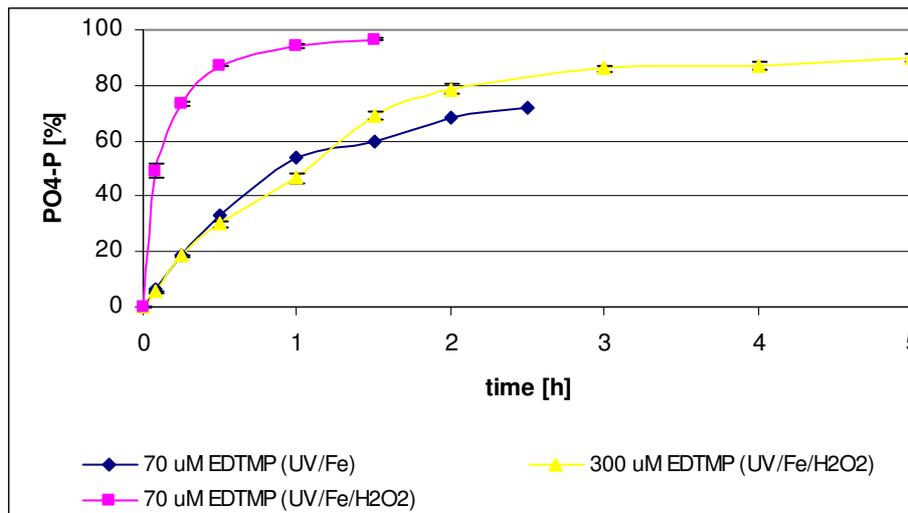


Abbildung 16: Ortho-Phosphatfreisetzung bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) von 70  $\mu\text{M}$  EDTMP und 300  $\mu\text{M}$  EDTMP

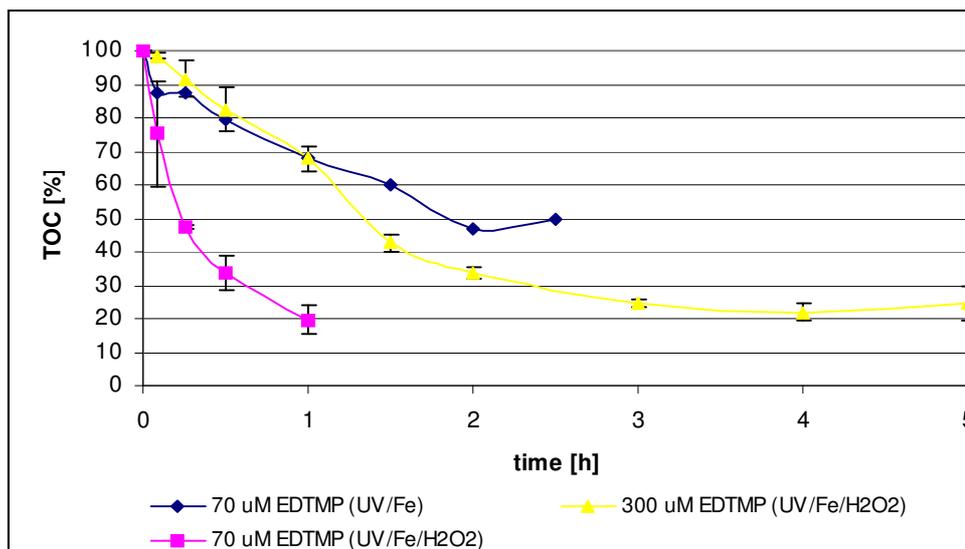


Abbildung 17: TOC Abbau bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) von 70  $\mu\text{M}$  EDTMP und 300  $\mu\text{M}$  EDTMP

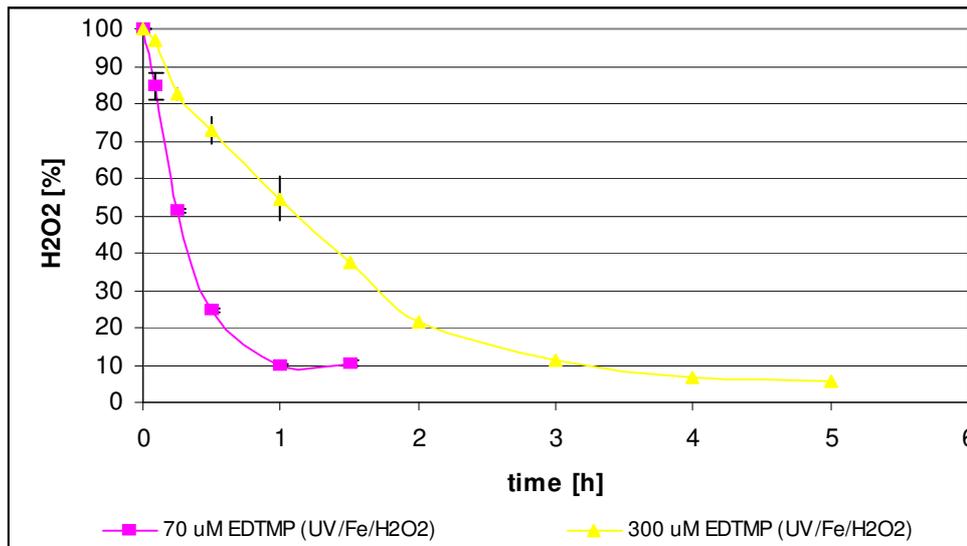


Abbildung 18: Restliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bei der Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) von 70 µM EDTMP und 300 µM EDTMP

Die Photo-Fenton Oxidation (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) von 70 µM EDTMP (300 µM EDTMP) war gut reproduzierbar und effizienter als der eisenkatalysierte Photoabbau (UV/Fe) sowohl in Hinblick auf Phosphat als auch TOC. Die Halbwertszeit verkürzte sich von 60 auf 5 min. für ortho-Phosphatfreisetzung (60 min.) und von 120 auf 15 min. für TOC-Abbau (75min.). Nach 90 min. war durch Photo-Fenton Oxidation der gesamte Phosphor freigesetzt.

Die Ergebnisse des eisenkatalysierten Photoabbaus (UV/Fe) von EDTMP können mit den Ergebnissen für eisenkatalysierten Photoabbau von Matthijs *et al.* (1989) verglichen werden. Die Autoren arbeiteten mit Konzentrationen von 10<sup>-4</sup> M Eisen(III) EDTMP bei pH 6 in belüfteten Lösungen und setzten ca. 75 % EDTMP (nach 4 h bei 254 nm und 7 h bei 365 nm), basierend auf ortho-Phosphatproduktion, um. Mit ähnlichen Konzentrationen an EDTMP konnten wir 70 % ortho-Phosphat bereits nach 2,5 h freisetzen.

## 5.6 Ergebnisse der Kläranlagenuntersuchungen

### 5.6.1 Messungen von Realproben: Phosphonat-Screening in Wasserproben aus Vorarlberg, Kärnten und Wien

Um die Anwendbarkeit dieser Methode auf Realproben (Oberflächen- und Klärwasser) zu überprüfen, wurden insgesamt 14 Proben auf ihren Phosphonatgehalt hin untersucht.

2 Proben stammten aus Wien: Es handelte sich um eine Tagesmischprobe aus der Hauptkläranlage vom Zulauf und vom Ablauf der Anlage. Die übrigen Proben wurden in Vorarlberg entnommen und nach Wien geschickt. Die Proben wurden bis zur Messung in gefrorenem Zustand gelagert und erst unmittelbar vor Messung aufgetaut, durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm filtriert, in Vials abgefüllt und ohne weitere Vorbehandlung mittels HPLC-ICP-MS (Abbildung 19) gemessen. Im Rahmen dieser Messungen wurden die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Detektionslimits

(NG) erreicht. Die Detektionslimits (Tabelle 24) wurden aus einem Probenlauf eines Kontrollmischstandards bestimmt.

Tabelle 24 Daten zur Ermittlung der Detektionslimits

Substanz	detektierte Konz. [ppm]	Peakhöhe	Rauschen (3 s)	NG [ppb]	BG [ppb]
ATMP	2,8	93694	870	26	95
EDTMP	1,8	46895		34	125
HDTMP	3,0	92773		28	103
DTPMP	0,9	22565		37	136

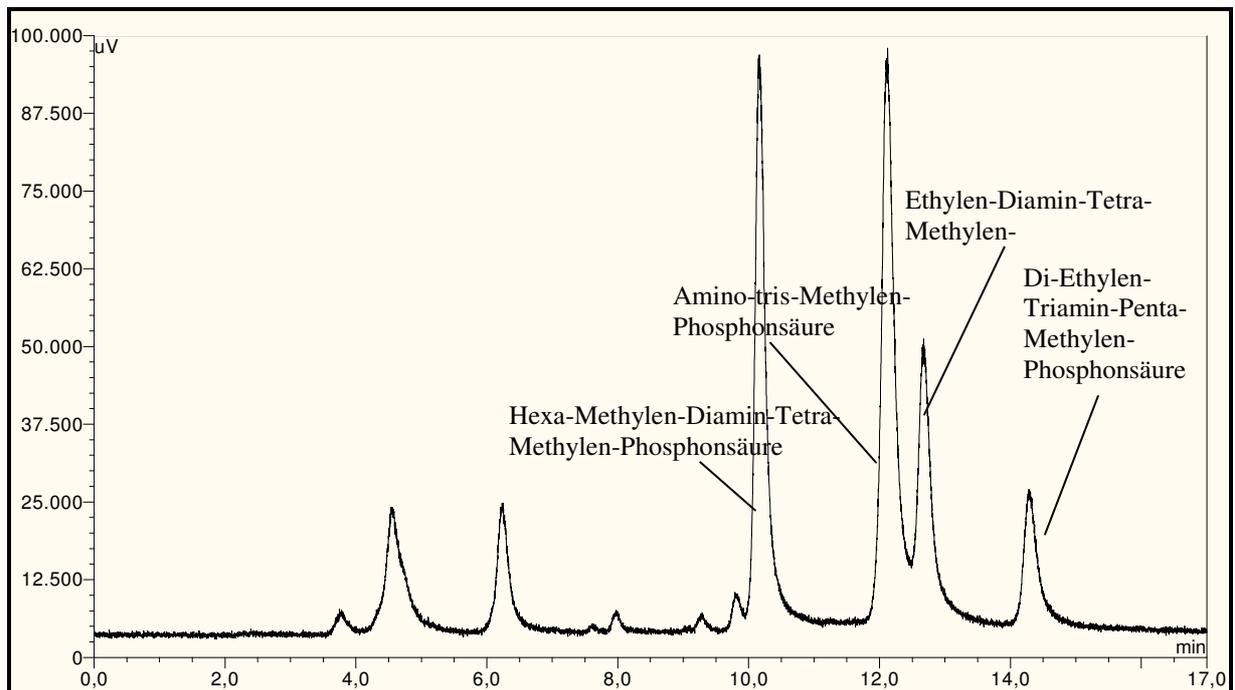


Abbildung 19: Darstellung eines Phosphonat-Chromatogramms

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse des Phosphonatscreenings dargestellt. Die Tabellen 26 – 32 zeigen die korrespondierenden konventionellen Abwasserparameter.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse des Phosphonatscreenings

Probenbeschreibung	Gefundene Konzentrationen					
	HDTMP [ppb]	ATMP [ppb]	EDTMP [ppb]	DTPMP [ppb]	Glyphosate [ppb]	AMPA [ppb]
Kläranlage ARA 1 - Zulauf	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>2</sup>	n.n. <sup>2</sup>
Kläranlage ARA 1 - Ablauf	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>2</sup>	1,8 +/-0,2
Vorfluter vor Kläranlage ARA1	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>2</sup>	n.n. <sup>2</sup>
Vorfluter nach Kläranlage ARA1	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>1</sup>	n.n. <sup>2</sup>	n.n. <sup>2</sup>
Dornbirner Ache –Pegel Lauterach	(86)	(72)	(43)	(58)	0,98	n.n. <sup>4**</sup>
Galvanik Ablauf	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter vor Galvanik	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter nach Galvanik	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Kläranlage ARA2 - Zulauf	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	167	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Kläranlage ARA2 - Ablauf	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter vor Kläranlage ARA2	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter nach Kläranlage ARA2	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Kläranlage ARA3 – Zulauf	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	(49)	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Kläranlage ARA3 – Ablauf	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter vor Kläranlage ARA3	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Vorfluter nach Kläranlage ARA3	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Zulauf – ARA4	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Ablauf – ARA 4	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>3</sup>	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Zulauf – ARA 5	----	----	----	----	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>
Ablauf – ARA 5	----	----	----	----	n.n. <sup>4</sup>	n.n. <sup>4</sup>

Eingeklammerte Werte liegen zwar oberhalb des LOD (Nachweisgrenze), aber unterhalb des LOQ (Bestimmungsgrenze)

#### Fußnoten:

1.) NGs für entsprechende Messserie

Substanz	NG [ppb]
HDTMP	60
ATMP	54
EDTMP	64
DTPMP	69

2.) NG nach Anreicherung (Pfeffermethode)

Substanz	NG [ppb]
Glyphosate	0,15
AMPA	0,12

2.) NGs für entsprechende Messserie

Substanz	NG [ppb]
HDTMP	27
ATMP	35
EDTMP	29
DTPMP	38

4.) NG nach Anreicherung über quat. Amin (bakerbond SPE)

Die NG wurden aus Doppelmessungen von drei mittels dieser Methode aufgearbeiteten 10 ppb Spikes gewonnen. Die Methode Bedarf weiterer Optimierung v.a. im Hinblick auf AMPA, da die erzielten Wiederfindungsraten (<20 %) noch nicht zufriedenstellend waren.

Substanz	NG [ppb]
Glyphosate	0,49 ± 0,07
AMPA	3,59 ± 0,86

(Ad.: \*\* Da für Glyphosate ein durchaus hoher Wert gefunden wurde und für AMPA der Wert zwar unter dem NG lag, aber ein erhöhtes Basislinienrauschen gefunden wurde sollte dies Probe nochmals auf AMPA hin überprüft werden.)

Tabelle 26: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 1 – ARA 3

Probenstelle	Zulauf [m³/d]	Abfiltr.St. [mg/l]	pH	Lf [µS/cm]	TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	BSB5 [mg/l]
ARA 1; Zulauf	21874		6,6	1560		1200	620
ARA 1; Ablauf		30	7,5	1210	24	83	22
ARA 2; Zulauf	27284		7,5	1410		480	170
ARA 2; Ablauf		1,8	7,7	1200	12	32	9
ARA 3; Zulauf	14450		7,3	1750		730	290
ARA 3; Ablauf		70	7,6	2310	44	130	

Tabelle 27: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 1 – ARA 3

Probenstelle	N-geb [mg/l]	NH4-N [mg/l]	NO3-N [mg/l]	P-ges [mg/l]	SO4 [mg/l]	Cl [mg/l]	NO3 [mg/l]	Farb436 [1/m]	Farb525 [1/m]	Farb620 [1/m]
ARA 1; Zulauf	36			11						
ARA 1; Ablauf	13	7	2,2	1,4	96	95	< 10			
ARA 2; Zulauf	33			6,3						
ARA 2; Ablauf	5,7	0,2	4,5	0,24	75	160	20	4,6	3,2	1,7
ARA 3; Zulauf	49			7,5						
ARA 3; Ablauf	40	18	22	1,6	130	400	97	7,5	6,9	4,2

Tabelle 28: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)

Probenstelle	pH	Lf	DOC	Alk	KH	GH	NH4
--------------	----	----	-----	-----	----	----	-----

		[ $\mu$ S/cm]	[mg/l]	[mmol/l]	[ $^{\circ}$ dH]	[ $^{\circ}$ dH]	[mg/l]
Vorfluter ARA 1 vor Einleitung	7,9	479	0,8	4,4	12,2	14,4	0,029
Vorfluter ARA 1 nach Einleitung	7,7	605	2,9	5,1	14,1	15	1,68
Vorfluter ARA 2 vor Einleitung	8,1	391	1,5	3,5	9,8	10,8	0,095
Vorfluter ARA 2 nach Einleitung	7,9	996	7,6	5,8	15,9	12,6	0,133
Vorfluter ARA 3 vor Einleitung	8,1	551	2,4	5	13,8	15,6	0,03
Vorfluter ARA 3 nach Einleitung	7,7	943	4,8	5,6	15,4	13,5	3,46

Tabelle 29: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)

Probenstelle	NO2	NO2-N	NO3-N	Pfilt	P-ges	PO4
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]
Vorfluter ARA 1 vor Einleitung	0,016	0,005	2	< 10	61	< 10
Vorfluter ARA 1 nach Einleitung	0,059	0,018	1,7	70	160	56
Vorfluter ARA 2 vor Einleitung	0,027	0,008	0,65	< 10	22	< 2
Vorfluter ARA 2 nach Einleitung	0,334	0,1	2,3	116	132	110
Vorfluter ARA 3 vor Einleitung	0,076	0,023	1,2	13	18	10
Vorfluter ARA 3 nach Einleitung	0,379	0,114	7	77	159	58
Vorfluter Galvanik vor Einleitung	0,021	0,006	0,7	< 10	14	< 10
Vorfluter Galvanik nach Einleitung	0,467	0,14	1,4	< 10	10	< 2
Dornbirnerach, Pegel Lauterach	1	0,3	3,1	45	71	20

Tabelle 30: Ergebnisse der Untersuchungen der korrespondierenden Vorfluter (ARA 1-3)

Probenstelle	Cl	SO4	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ $\mu$ g/l]	[ $\mu$ g/l]
Vorfluter ARA 1 vor Einleitung	7,1	25	5	1,3	82	13	110	14
Vorfluter ARA 1 nach Einleitung	21	34	21	4,3	86	13	220	36
Vorfluter ARA 2 vor Einleitung	4,6	21	6,2	1,5	65	7,1	190	12
Vorfluter ARA 2 nach Einleitung	111	71	84	11	73	10	140	30
Vorfluter ARA 3 vor Einleitung	13	28	9,2	2,4	93	12	130	12
Vorfluter ARA 3 nach Einleitung	96	46	71	9,8	79	11	300	43
Vorfluter Galvanik vor Einleitung	2	20	4,2	1,4	56	6,1	30	< 5,0
Vorfluter Galvanik nach Einleitung	50	144	63	14	55	6,1	34	5,5
Dornbirnerach, Pegel Lauterach	86	62	64	11	82	10	190	33

Tabelle 31: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 4 und des korrespondierenden Vorfluters

Probenstelle	AFS	Chlorid	DOC	NO <sub>2</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Norg	Pges	TOC
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
ARA4 01.09.05	321	95,2	55,4	<0,003	30	0,1	20,9	9	241
ARA 4 01.09.05	5	112	8,3	<0,003	0,05	5,6	3,3	0,69	8,9
Donau 01.09.05 , IMW Messstelle	85	12,1	2,8	0,004	0,04	1,5			3,2

Tabelle 32: Ergebnisse der Untersuchungen der ARA 5

Probenstelle	pH	Absetz.St	CSB	BSB	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Norg	Pges	PO <sub>4</sub> -P
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
ARA 5 Zulauf	8	23	733	360	43	-	68	10,4	5,4
ARA 5 Ablauf	5,5	0	22	3	0,1	0,9	-	1,0	0,8

In Abbildung 20 sind die Chromatogramme von Zu- und Ablauf der ARA 4 übereinandergelegt.

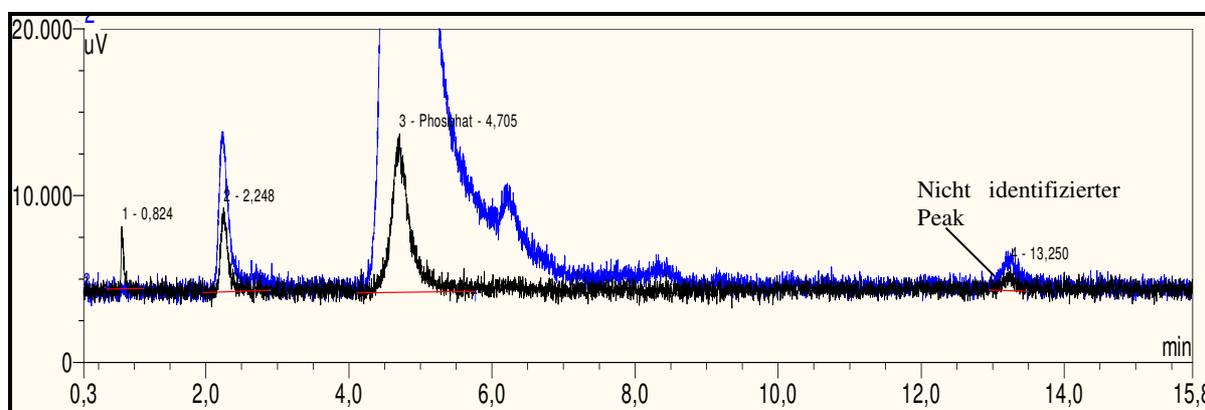


Abbildung 20 Chromatogramme von Tagesmischproben des Zulaufes (blau) bzw. Ablaufes (schwarz) der Hauptkläranlage Wien

Neben einem hohen Phosphat-peak im Zulauf und einem kleineren im Ablauf, sind nur wenige Peaks erkennbar. Die Phosphonate werden unter den gewählten Analysenbedingungen nach einer Retentionszeit (RT) zwischen 9,5 bis 15 min eluiert. Bei einer RT von 13,2 konnte ein Peak detektiert werden, der allerdings nicht identifiziert werden konnte. Jedenfalls enthält dieser Peak Phosphor und lässt sich auf der Säule retentieren.

Die Messungen von Kläranlagen und Vorfluterproben ergeben noch kein klares Bild. Während in den Kläranlagenproben nur in der ARA 2 und 3 im Zulauf 167 und (49) µg/l EDTMP bestimmbar war, konnten in einer Umweltprobe (Dornbirner Ache) die verschiedenen untersuchten Phosphonate HDTMP, ATMP, EDTMP und DTPMP im µg/l-Bereich detektiert

werden, wobei die Konzentrationen zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze lagen. AMPA konnte im Anlauf der Kläranlage 1 nachgewiesen werden.

Nowack hat 2003 das Wissen über das Verhalten der Phosphonate im Abwasser zusammengestellt (Nowack, 2003) sowie analytische Methoden (Nowack, 1997; Nowack, 1998; Nowack et al., 2000; Nowack, 2002; Nowack et al., 2002b). Ausgewählte Phosphonate wurden im Zulauf von sieben Schweizer Kläranlagen in Konzentrationen von  $< 0,05 \mu\text{mol/l}$  ( $< 0,015 \text{ mg/l}$ ) bzw.  $0,26 \text{ mg/l}$  ATMP,  $0,8 \mu\text{mol/l}$  ( $0,38 \text{ mg/l}$ ) bzw.  $0,06 \text{ mg/l}$  EDTMP und  $< 0,05$  bis  $2 \mu\text{mol/l}$   $< 0,029$  bis  $1,15 \text{ mg/l}$  bzw.  $1 \text{ mg/l}$  DTPMP (Nowack, 1998; Nowack, 2002a; Nowack, 2003) gemessen. Die maximalen Oberflächenwasserkonzentrationen lagen bei  $60 \mu\text{g/L}$ . Über HDTMP konnten keine Daten in der verfügbaren Literatur gefunden werden.

Die höchsten DTPMP-Konzentrationen wurden im Zulauf einer ARA mit einem wesentlichen Einfluss aus der Textilindustrie gefunden. Der Ablauf dieser Kläranlage zeigte durchschnittliche DTPMP-Konzentrationen von  $0,12 \mu\text{mol/l}$ , was einer 85 %igen Elimination gegenüber der Zulaufkonzentration entspricht. Die Phosphonatkonzentrationen waren im Ablauf der anderen Kläranlagen unter der Bestimmungsgrenze (Nowack, 1998). Neben der Gefahr einer Remobilisierung von Schwermetallen wiegt schwer, dass Phosphonate die Wirksamkeit der dritten Reinigungsstufe bei der Phosphat-Elimination in Kläranlagen verringern können. Phosphonate werden dort zu 50-70% an den Klärschlamm adsorbiert. Auch unter anaeroben Bedingungen im Faulturn findet kein Abbau statt. Es muss davon ausgegangen werden, dass Phosphonate unverändert in der Größenordnung von  $1 \text{ g/kg}$  Trockenmasse Klärschlamm ausgetragen werden. Da die Phosphonate als nicht abbaubar gelten, wird die Elimination auf eine Sorption zurückgeführt. Die Phosphonate werden fast vollständig in den Faulturn eingebracht und dort ebenfalls nicht abgebaut. Über das Verhalten von Phosphonaten im Boden bei landwirtschaftlicher Nutzung des Klärschlammes liegen kaum Daten vor. Phosphonate scheinen dort aber relativ mobil zu sein (Umweltlexikon, 2003). Über den Verbleib der 30-50% nicht im Klärwerk eliminierten P. können keine zuverlässigen Angaben gemacht werden. Daten über die Phosphonat-Gehalte in Gewässern liegen laut Umweltlexikon (2003) nicht vor. Verglichen mit EDTA (Ethylendiamintetra-essigsäure), die in der ARA auch nicht abgebaut wird, haben Phosphonate weniger Einfluss auf die Metallspezifizierung in natürlichen Wässern (Nowack, 1998). Phosphonate sind eher einem physikalischen photochemischen Abbau unter Lichteinfluss zugänglich als einem biologischen Abbau. In jedem Fall entstehen schließlich die eutrophierenden Phosphate (Umweltlexikon, 2003).

Die in der vorliegenden Studie gemessenen Konzentrationen für EDTMP in ARA Zuläufen aber auch die Oberflächenwasserkonzentrationen waren in derselben Größenordnung in der auch die von Nowack gemessenen lagen. Die Bestimmung der Phosphonate, der Glyphosate und AMPA-Konzentrationen sollte jedenfalls noch, bzw. durch einen Aufkonzentrationsschritt verbessert werden.

## 5.7 Adsorptionsuntersuchungen

Die nachfolgenden Tabelle 33–Tabelle 37 zeigen die Ergebnisse der Adsorptionsversuche der Stufen I bis III. Da es sich um Komplexbildner handelt, kann ein wesentlicher Einfluss durch die normgemäß zu verwendende  $\text{CaCl}_2$ -Lösung nicht ausgeschlossen werden. Um diesen Einfluss zu ermitteln, wurden Versuche in  $0,1 \text{ mMol}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung und alternativ in RO-Wasser durchgeführt. Die Messungen beruhen auf P-Bestimmungen mittels ICP-OES. In den Tabellen wurden die nach der Behandlung in Lösung befindlichen Restkonzentrationen,

die an den Feststoff adsorbierten Mengen, die Prozentwerte der adsorbierten Menge und die daraus errechneten  $K_D$  -Werte angegeben.

Tabelle 33: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Boden aus Pixendorf Stufe I in Wasser und in  $\text{CaCl}_2$  (mg/l P)

Proben mit Wasser				
Proben	Gelöst	adsorbiert	%adsorbiert	$K_D$ -Wert
	mg P/l	$\mu\text{g/g}$ Feststoff		l/kg
PxGLYAM	24,8	< BG	n.b.	n.b.
PxHDTMP	10,3	45	8,0	4,37
PxDTPMP	10,7	100	15,7	9,35
PxEDTMP	11,5	75	11,5	6,52
PxATMP	21,4	60	5,3	2,80
Proben in $\text{CaCl}_2$				
Proben	Gelöst	adsorbiert	%adsorbiert	$K_D$ -Wert
	mg P/l	$\mu\text{g/g}$ Feststoff		l/kg
PxGLYAM	23,0	55	4,6	2,39
PxHDTMP	30,7	kA	kA	kA
PxDTPMP	8,6	205	32,3	23,84
PxEDTMP	9,6	171	26,2	17,78
PxATMP	19,0	181	16,0	9,51

n.b. nicht bestimmbar, kA keine Auswertung möglich

Bei den ersten Versuchen zeigen sich leichte Unterschiede zwischen den Versuchen mit Wasser und jenen mit  $\text{CaCl}_2$ , die sich in weiterer Folge bestätigen. Es ist aber zu sehen, dass der  $K_D$ -Wert für den Boden aus Pixendorf gering ist. Die relativ höchsten Adsorptionswerte zeigen DTPMP vor EDTMP.

Tabelle 34: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Böden und Quarzsand Stufe II in Wasser

Proben	gelöst	adsorbiert	%adsorbiert	$K_D$ -Wert
	mg P/l	$\mu\text{g/g}$ Feststoff		l/kg
PxGLYAM	34,8	81	31,9	2,3
PxGLYAM	72,8	156	30,0	2,1
PxHDTMP	7,9	76	65,8	9,6
PxHDTMP	21,0	127	54,8	6,1
PxDTPMP	7,3	91	71,3	12,4
PxDTPMP	18,3	163	64,0	8,9
PxEDTMP	7,5	92	71,0	12,2
PxEDTMP	21,7	150	58,1	6,9
PxATMP	18,3	129	58,5	7,0
PxATMP	45,3	214	48,6	4,7
E7GLYAM	1,3	253	97,4	189
E7GLYAM	2,7	507	97,4	189
E7HDTMP	0,8	112	96,6	141
E7HDTMP	1,1	227	97,7	216
E7DTPMP	0,5	125	98,1	264
E7DTPMP	0,5	252	99,1	534
E7EDTMP	0,9	125	96,6	141
E7EDTMP	1,1	253	97,8	223
E7ATMP	1,1	214	97,5	193

E7ATMP	1,7	432	98,1	261
SandGLYAM	40,5	57	22,1	1,4
SandGLYAM	84,1	99	19,1	1,2
SandHDTMP	10,5	63	54,7	6,0
SandHDTMP	29,7	83	36,0	2,8
SandDTPMP	8,1	86	68,0	10,6
SandDTPMP	26,9	119	47,0	4,4
SandEDTMP	11,9	70	54,2	5,9
SandEDTMP	33,9	89	34,5	2,6
SandATMP	24,4	98	44,6	4,0
SandATMP	56,4	158	35,9	2,8

In den Versuchen der Stufe II war es möglich die Adsorptionseigenschaften von zwei verschiedenen Böden mit denen von Quarzsand zu vergleichen, wobei der Boden aus Pixendorf ähnlich geringe Eliminationen zeigte wie Quarzsand. Die Adsorption durch den getesteten Eurosoil 7 war um ca. ein bis zwei Größenordnungen über den beiden anderen Feststoffen. Glyphosate und AMPA wurden gemeinsam geprüft. DTPMP erreichte in den meisten Versuchen den höchsten Eliminationsgrad, gefolgt von EDTMP und HDTMP, die in ähnlichen Größenordnungen liegen.

Tabelle 35: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Eurosoil 7 Stufe III in CaCl<sub>2</sub>

Proben	Endkonz. mg P/l	Ausgangsk. mg P/l	adsorbiert µg P/g Feststoff	K <sub>D</sub> l/kg
E7_GLY_2,5	0,4	17,5	88	243
E7 AMPA 2,5	0,5	24,6	122	238
E7_HDTMP_2,5	1,5	154	764	498
E7_DTPMP_2,5	1,3	165	821	621
E7_EDTMP_2,5	0,4	108	539	1537
E7_ATMP_2,5	0,4	131	654	1852
E7_GLY_5	0,6	35,3	175	299
E7 AMPA 5	0,5	49,1	244	456
E7_HDTMP_5	3,8	306	1512	403
E7_DTPMP_5	4,1	330	1632	402
E7_EDTMP_5	1,0	217	1083	1084
E7_ATMP_5	1,3	260	1296	968
E7_0	0,1			
E7_0	0,1			
E7_0	0,4			
E7_0	0,5			

Tabelle 36: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Boden aus Pixendorf Stufe III in CaCl<sub>2</sub>

Proben	Endkonz. mg P/l	Ausgangsk. mg P/l	adsorbiert µg P/g Feststoff	K <sub>D</sub> l/kg
PX_GLY_2,5	8,7	21,1	62,1	7,2
PX AMPA 2,5	24,3	29,5	26,1	1,1
PX_HDTMP_2,5	5,2	22,4	86,0	16,5
PX_DTPMP_2,5	6,1	24,5	92,2	15,2
PX_EDTMP_2,5	4,7	25,1	102,2	22,0
PX_ATMP_2,5	17,6	42,4	123,9	7,0
PX_GLY_5	23,5	42,2	93,6	4,0

PX_AMPA_5	55,0	58,9	19,7	0,4
PX_HDTMP_5	16,6	44,8	140,8	8,5
PX_DTPMP_5	16,3	49,0	163,5	10,0
PX_EDTMP_5	14,9	50,2	176,7	11,9
PX_ATMP_5	50,3	84,8	172,7	3,4
PX_0	n.b.			

Tabelle 37: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für Quarzsand Stufe III in CaCl<sub>2</sub>

Proben	Endkonz.	Ausgangsk.	adsorbiert	K <sub>D</sub>
	mg P/l	mg P/l	µg P/g Feststoff	l/kg
Sand_GLY_2,5	13,4	21,1	38,4	2,9
Sand_AMPA_2,5	29,4	29,5	0,5	0,0
Sand_HDTMP_2,5	6,2	22,4	81,1	13,1
Sand_DTPMP_2,5	5,0	24,5	97,3	19,3
Sand_EDTMP_2,5	6,9	25,1	91,1	13,3
Sand_ATMP_2,5	7,9	42,4	172,3	21,7
Sand_GLY_5	32,3	42,2	49,3	1,5
Sand_AMPA_5	62,1	58,9	n.b.	n.b.
Sand_HDTMP_5	18,9	44,8	129,6	6,9
Sand_DTPMP_5	11,5	49,0	187,3	16,2
Sand_EDTMP_5	19,6	50,2	153,2	7,8
Sand_ATMP_5	15,8	84,8	345,0	21,8
Sand_0	n.b.			

In der Stufe III wurde wieder Wasser als Medium eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sämtliche Substanzen sehr gut an E7 adsorbieren. Auch in den Versuchen der Stufe III wurden ähnliche Ergebnisse für die Adsorptionseigenschaften der zwei verschiedenen Böden im Vergleich mit Quarzsand zu erzielen, wobei der Boden aus Pixendorf wieder ähnlich geringe Eliminationen zeigte wie Quarzsand. Die Elimination durch den getesteten Eurosoil 7 war wieder exorbitant höher ca. ein bis zwei Größenordnungen verglichen mit den beiden anderen Feststoffen. In diesen Versuchen wurden Glyphosate und AMPA separat eingesetzt. Die Endkonzentrationen wurden durch die E7 Proben trotz hoher Phosphonatkonzentrationen wieder fast in den Bereich der Bestimmungsgrenze reduziert. In den wässrigen Proben werden ATMP und EDTMP besser, DTPMP, HDTMP, Glyphosate und AMPA schlechter, aber in einer ähnlichen Größenordnung eliminiert.

Zu beachten ist, dass Glyphosate und AMPA in bestimmten Böden sehr schlecht zurückgehalten werden und die K<sub>D</sub>-Werte in wässriger Lösung noch geringer sind als in CaCl<sub>2</sub>. Bei K<sub>D</sub>-Werten von 1 – 7 ist mit einer Auswaschung ins Grundwasser zu rechnen. Was insbesondere für den Boden aus Pixendorf und den Quarzsand gilt.

In der verfügbaren Literatur sind nur wenige Informationen zu den Adsorptionseigenschaften an Böden zu finden. Steber und Wierich (1987, 1986; zitiert bei HERA, 2004) fanden KD-Werte für ADMP von 32 – 240 l/kg. Von Nowack und Stone (1999) wurden für ATMP die Adsorption an Goethit als Funktion des pH-Wertes (von pH 6,0 bis 12,0) und der Salzkonzentration (Natriumnitrat als Hintergrundelektrolyt von 1,0 mM bis 1,0 M) studiert. Es wurde praktisch keine Änderung im Umfang einer ATMP Adsorption

beobachtet. Dieses Fehlen eines Ionenstärke-Effekts überraschte besonders, als der pH über 8,0 lag, dem Punkt der Nullladung für die FeOOH(Goethit)-Oberfläche. Unter diesen Bedingungen sind sowohl die Oberfläche als auch die ATMP Spezies, die in gelöster Form vorliegen, negativ aufgeladen; folglich wird eine elektrostatische Abstoßung erwartet (Nowack and Stone 1999). Phosphonate adsorbieren sehr stark auf fast alle Mineraloberflächen. Es wurden Versuche mit Calcit (Xyla, 1992), Lehm- (Fischer, 1991. Morillo et al., 1997), Aluminiumoxyde (Laiti et al., 1995. Laiti und Ohmann, 1996. Liu et al., 2000), Eisenoxide (Day et al., 1997. Nowack und Stone, 1999), Zinkoxid (Nowack und Stone, 1999), Hydroxyapatite (Jung et al., 1973. Chirby et al., 1988) und Baryt (Black et al., 1991) gemacht. Für alle Substrate wurde eine starke Adsorption bei natürlich auftretenden pH-Werten beobachtet. Natürliche Materialien wie Klärschlamm (Steber und Wierich, 1986. Steber und Wierich, 1987. Nowack, 2002a. Horstmann und Grohmann, 1988. Fischer, 1992), Sedimente (Fischer, 1992) und Boden (Held, 1989) sind auch sehr starke Adsorbantien für Phosphonate. In den meisten Studien wurde allerdings nicht beachtet, dass Metallionen die Aufnahme eines Cheliermittels (Nowack et al., 1996) erheblich verändern können. Allerdings wirkten sich Fe(III), Zn und Cu(II) nicht auf die Phosphonataufnahme von ATMP in Goethit aus (Nowack und Stone, 1999). Dieses wurde durch die sehr starke Adsorption von unkomplexierten Phosphonaten erklärt. Bis zu einem pH von 8 konnte eine komplette Aufnahme beobachtet werden. Andere Phosphonate, z.B. HEDP, EDTMP und DTPMP, adsorbieren in einer ähnlichen Weise zu ATMP. Kalzium hat einen sehr starken positiven Effekt auf Phosphonatadsorption (Nowack und Stone, 1999), wobei bei Anwesenheit von Ca (mM) Phosphonate vollständig bis zu pH 12 adsorbiert wurden. Wenn man die Adsorptionskapazität eines Substrates in Hinblick auf Phosphonate in einem natürlichen System auswerten möchte, ist es folglich notwendig, die Experimente unter natürliche Ca-Konzentrationen durchzuführen (Nowack, 2004).

Aus diesem Grund wurden unsere Versuche einerseits in einer 0,1 mM CaCl<sub>2</sub>-Lösung, andererseits in einer Matrix ohne Ionen-Hintergrund durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass der Einfluss des Calciums relativ gering ist gegenüber jenem Einfluss, der durch verschiedene Böden verursacht wird.

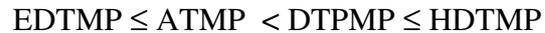
## 6 Schlussfolgerungen

Die Bearbeitung des Teilziels der Schaffung einer analytischen Grundlage für die Messung und Abschätzung der Emissionen aus Kläranlagen zur Abschätzung der Immissionen in Oberflächengewässern, wurde in enger Kooperation mit dem zweiten Projektes "Glyphosate und AMPA", arbeitsteilig vom Institut für Analytische Chemie der Universität für Bodenkultur Wien, bearbeitet. Durch die Verzögerungen bei der Auftragserteilung und der besonders schwierigen Analytik konnten die Abwässer aus den Kläranlagen zwar untersucht, aber noch nicht nach Aufkonzentration der Proben nachgeprüft werden, da die Analysenmethoden noch nicht verfügbar sind.

Laborversuche mit Sonnenlicht unter „real-life“ Bedingungen in 52 Tagen zeigen, dass der Abbau von Phosphonaten unter den gewählten Bedingungen nur für ATMP und Glyphosate in Oberflächenwasser beobachtbar ist. In den lichtexponierten Glyphosateproben konnten auch Spuren von AMPA nachgewiesen werden. In den Phosphonatproben konnte mit den angewandten analytischen Methoden kein AMPA nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse mit UV-Strahlern zeigen im Gegensatz, dass Phosphonate durch UV-Mitteldruckstrahler mit Halbwertszeiten von 15 – 75 min, abhängig vom pH-Wert und dem Phosphonat, abgebaut werden. Mit Eisen verkürzen sich die Halbwertszeiten auf 5 – 60 min. Die ortho-Phosphatfreisetzung zwischen UV und Fe/UV ist bei pH 3 und 5 unterschiedlich,

während sich bei pH 10 kein signifikanter Unterschied mehr zeigt. Die Reaktion läuft für HDTMP schneller ab als für EDTMP. Das heißt die Geschwindigkeiten sind:



EDTMP und ATMP (=NTMP) reagieren langsamer als DTPMP und HDTMP. Ohne Eisen wurden bei pH 3 in 90 min. maximal 85% ortho-Phosphate freigesetzt.

Die Abbauprobungen mit UV-Strahlern haben gezeigt, dass die Phosphonate durch Photoabbau (mit und ohne Eisen), aber besonders durch Photo-Fenton Oxidation rasch eliminierbar sind, was einerseits an der raschen Freisetzung von ortho-Phosphat, andererseits an der etwas weniger raschen Reduktion des TOC zu erkennen ist. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass AMPA bei Bestrahlung mit UV-Strahlern als Zwischenprodukt aus Phosphonaten entsteht. Durch die Schnelligkeit der Reaktion mit UV-Strahlern war es überraschend, dass unter den simulierten „natürlichen Bedingungen“ nur wenig Substanz umgesetzt wurde, wobei von Pfeffer (2002) in verschiedenen Abwässern und Oberflächenwässern AMPA bestimmt werden konnte. Es scheint, dass in den Abläufen von Kläranlagen die erhöhte Konzentration von (komplexiertem) Eisen einen entscheidenden Einfluss auf die Photodegradation unter natürlichen Bedingungen hat.

Durch die Adsorptionsversuche wurde klar, dass die Bodenparameter einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorption der Phosphonate, aber auch von Glyphosphate und AMPA hatten; dieser ist wesentlich größer, als ein möglicher Einfluss von Metallionen. Die Komplexität der Reaktion sollte erforscht werden, damit die Adsorptionseigenschaften für unterschiedliche Böden besser vorhergesagt werden können, um eine Auswaschung des in der Landwirtschaft eingesetzten Herbizids Glyphosphate und des Metaboliten AMPA ins Grundwasser zu verhindern.

## 7 Literatur

- Ammann AA. (2002a) Determination of strong binding chelators and their metal complexes by anion-exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Chromatogr A*;947:205–16.
- Ammann AA. (2002b) Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled to ICPMS. *Anal Bioanal Chem*;372:448–52.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallman, H., Hager, S., Krutzler, T., Malato, S., Maletzky, P. (1999) The photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for wastewater treatment - novel developments. *Catalysis Today* **53**, 131-144.
- Black SN, Bromley LA, Davey RJ, Dobbs B, Rout JE. (1991) Interactions at the organic/inorganic interface: binding motifs for phosphonates at the surface of barite crystals. *J Chem Soc Faraday Trans*;87:3409–14.
- Bucheli-Witschel, M., Egli, T. (2001) Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *Microbiol. Rev.* **25**, 69-106.
- Chirby D, Franck S, Troutner DE. (1988) Adsorption of 153Sm- EDTMP on calcium hydroxyapatite. *Int J Radiat Appl Instrum Part A*;39:495–9.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. (2000) Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. *Wat. Res.* **34**, 366-377.
- Christian Tuma (2005) Persönliche Mitteilung CWK Division der Coop, Basel, Labor/QK – Analytik Postfach 170 St. Gallerstrasse 180 CH 8411 Winterthur
- Davenport B, DeBoo A, Dubois F, Kishi A. (2000) CEH report: chelating agents. SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA,
- Day GM, Hart BT, McKelvie ID, Beckett R. (1997) Influence of natural organic matter on the sorption of biocides onto goethite, II. Glyphosate. *Environ Technol*;18: 781–94.
- Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. (1999) Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis today* **54**, 309-319.
- Fischer K. (1991) Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems, Part I: sorption onto clay minerals. *Chemosphere*;22:15–27.
- Fischer K. (1992) Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems. Part II: Sorption onto sediments and sewage sludges. *Chemosphere*;24:51–62.
- Frigge E, Jackwerth E. (1991) Preconcentration and determination of organophosphonic acids: application to natural waters. *Anal Chim Acta*;254:63–73.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernández-alba, A. R. (2003) Photo-Fenton treatment of water containing phenolic pollutants. *Chemosphere* **50**, 71-78.
- Gledhill, W. E., Feijtel, T. C. (1992). Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications. In: Hutzinger, O. E., (Eds.). *The handbook of environmental chemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, Vol. 3, Part F, pp. 261-285.
- HERA (2004) Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products Phosphonates (CAS 6419-19-8; 2809-21-4; 15827-60-8), <http://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf>
- Horstmann B, Grohmann A. (1988) Investigations into the biodegradability of phosphonates. *Vom Wasser*;70: 163–78.

- Huebers, H. A., 1990. Iron. In: Merian, E., (Eds.). Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Vol. 1, Part II, pp. 945-958.
- Huston, P. L., Pignatello, J. J. (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* **33**, 1238-1246.
- IKW <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/wasch/trends.htm#Daten>, 2000; Vol. Stand, 2004.
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., Van de Plassche, E., Feijtel, T. (2002) Environmental risk assessment of phosphonates used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere* **47**, 655-665.
- Jung A, Bisaz S, Fleisch H. (1973) The binding of pyrophosphate and two diphosphonates by hydroxyapatite crystals. *Calcif Tissue Res*;11:269–80.
- Kang, S.-F., Liao, C.-H., Po, S.-T. (2000) Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* **41**, 1287-1294.
- Klinger J, Sacher F, Brauch H-J, Maier D. (1997) Determination of organic phosphonates in aqueous samples using liquid chromatography/ particle-beam mass spectrometry. *Acta Hydrochim Hydrobiol*;25:79–86.
- Knepper, T. P., Weil, H. (2001) Study of the entry of synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties into the aquatic environment. *Vom Wasser* **97**, 193-232.
- Kreher (2005) Persönliche Anfrage 24.6.2005 ZSCHIMMER & SCHWARZ MOHSDORF GmbH & Co KG, Dr. Thomas Kreher
- Krutzler, T., Bauer, R. (1999) Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere* **38**, 2517-2532.
- Laiti E, . Ohman L-O, Nordin J, Sjoberg S. (1995) Acid/base properties and phenylphosphonic acid complexation at the aged d-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *J Colloid Interface Sci*;175:230–8.
- Laiti E, . Ohmann L-O. (1996) Acid/ base properties and phenylphosphonic acid complexation at the boehmite/ water interface. *J Colloid Interface Sci*;183: 441–52.
- Lin, S. H., Lin, C. M., Leu, H. G. (1999) Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.* **33**, 1735-1741.
- Liu Y, Yu L, Guo J. (2000) Adsorption of PBTCa on alumina surfaces and its influence on the fractal characteristics of sediments. *J Colloid Interface Sci*;227:164–70.
- Madsen, Torben; Boyd, Helle Buchardt; Nylén, Dorthe; Pedersen, Anne Rathmann; Petersen, Gitte I.; Simonsen, Flemming (2001) Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products **Environmental Project**, **615**, 2001, 221 Danish Environmental Protection Agency [http://www.mst.dk/udgiv/publications/2001/87-7944-596-9/html/kap07\\_eng.htm#7.2](http://www.mst.dk/udgiv/publications/2001/87-7944-596-9/html/kap07_eng.htm#7.2)
- Matthijs, E., De Oude, N. T., Bolte, M., Lemaire, J. (1989) Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution. *Wat. Res.* **23**, 845-851.
- Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C. (1997) Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environ Sci Technol*;31:3588–92.
- Nowack, B. (1997) Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **776**, 139-146.
- Nowack, B. (1998) The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Wat. Res.* **32**, 1271-1279.
- Nowack, B. (2002a) Aminopolyphosphonate removal during wastewater treatment. *Wat. Res.* **36**, 4636-4642.

- Nowack, B. (2002b) Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4009-4016.
- Nowack, B. (2003) Environmental chemistry of phosphonates. *Wat. Res.* **37**, 2533-2546.
- Nowack, B., Stone, A. T. (2000) Degradation of nitrilotris (methylenephosphonic acid) and related (amino)phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4759-4765.
- Nowack, B., Stone, A. T. (2002) Homogeneous and heterogeneous oxidation of nitrilotrismethylenephosphonic acid (NTMP) in the presence of manganese (II, III) and molecular oxygen. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6227-6233.
- Nowack B, Stone AT. (1999) Adsorption of phosphonates onto the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*;214:20-30.
- Nowack B, Stone AT. (1999) Influence of metals on the adsorption of phosphonates onto goethite. *Environ Sci Technol*;3:3627-33.
- Nowack B. (1998) Behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Water Res*;32: 1271-9.
- Nowack B. (2002) Determination of phosphonic acid breakdown products by high performance liquid chromatography after derivatization. *J Chromatogr A*;942:185-90.
- OECD (1993): Screening Information Data Set (SIDS) of OECD High Production Volume Chemicals Programme
- Pfeffer M., K. Kress u. D. Busch, 2002. Erste Ergebnisse des GLYPHOSATE Monitorings im Rahmen der WGEV. Bericht ALVA - Jahrestagung 2002.
- Pupo Nogueira, R. F., Trovó, A. G., Modé, D. F. (2002) Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere* **48**, 385-391.
- Shamsi SA, Danielson ND. (1995) Ribonucleotide electrolytes for capillary electrophoresis of polyphosphates and polyphosphonates with indirect photometric detection. *Anal Chem*;67:1845-52.
- Steber J, Wierich P. (1986) Properties of hydroxyethane diphosphonate affecting its environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. *Chemosphere*;15:929-45.
- Steber J, Wierich P. (1987) Properties of aminotris(methylenephosphonate) affecting its environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. *Chemosphere*;16:1323-37
- Stone AT, Knight MA, Nowack B. (2001) Speciation and chemical reactions of phosphonate chelating agents in aqueous media. In: Lipnick RL, Mason RP, Phillips ML, Pittman CU, editors. *Chemicals in the environment: fate, impacts and remediation*, ACS Symposium Series No. 806. Washington, DC: American Chemical Society. p. 59-94.
- Stone, A.T., (2001) Formation of Metal-Phosphonate Complexes and Their Subsequent Chemical Reactions with Mineral Surfaces, EPA Grant Number: R826376; [http://cfpub.epa.gov/ncer\\_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/331/report/F](http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/331/report/F)
- Tewari KMJ, van Stroe-Bieze SAM. (1997) Analysis of aminecontaining phosphonates in detergent powders by anionexchange chromatography with pulsed amperometric detection. *J Chromatogr A*;771:155-61.
- Thompson R, Grinberg N, Perpall H, Bicker G, Tway P. (1994) Separation of organophosphonates by ion chromatography with indirect photometric detection. *J Liquid Chromatogr*;17:2511-31.
- Tschabunin G, Fischer P, Schwedt G. (1989a) On the analysis of polymethylenephosphonic acids. I. A systematic survey of the ion chromatography of organophosphonic acids. *Fresenius Z Anal Chem*;333:111-6.

- Tschabunin G, Fischer P, Schwedt G. (1989b) On the analysis of polymethylenephosphonic acids. II. A systematic survey of post-column derivatization in ion chromatography. *Fresenius Z Anal Chem*;333:117–22.
- Umweltlexikon [www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Phosphonate.php](http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Phosphonate.php), 2003.
- Vaeth E, Sladek P, Kenar K. (1987) Ion chromatography of polyphosphates and phosphonates. *Fresenius Z Anal Chem*;329:584–9.
- Weber (2004): Email Mitteilung Ing. Michael Weber Umweltbundesamt, Chemikalien, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien, Tel.: +43 1 31304-5621, Fax.: +43 1 31304-5660, e-mail: michael.weber@umweltbundesamt.at , <http://www.umweltbundesamt.at>
- WHO (1998) 2<sup>nd</sup> Edition of the WHO *Guidelines for Drinking-Water Quality*. .
- Weiss J, Hagele G. (1987) Ion-chromatographic analysis of inorganic and organic complexing agents. *Fresenius Z Anal Chem*;328:46–50.
- Xyla AG, Mikroyannidis J, Koutsoukos PG. (1992) The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorous compounds. *J Colloid Interface Sci*;153:537–51.