

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 24 284
UBA-FB 000254



Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer

von

Dr. Thomas P. Knepper

unter Mitarbeit von

Johannes Driemler

Dipl.-Ing. (FH) Anke Maes

Dipl.-Ing. (FH) Jutta Müller

Dr. Darius Soßdorf

ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH,
Wiesbaden

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 7,50 Euro

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 3.2
Katja Kraus

Berlin, Januar 2002

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
1. Titel des Berichts Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer		
2. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Knepper, Thomas; Driemler, Johannes; Maes, Anke; Müller, Jutta; Soßdorf, Darius	8. Abschlussdatum Oktober 2001	
	9. Veröffentlichungsdatum	
	10. UFOPLAN-Nr. 299 24 284	
3. Durchführende Institution (Name, Anschrift) ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH Söhnleinstrasse 158 65201 Wiesbaden Direktor Prof. Dr. R.-D. Wilken	11. Seitenzahl 89 + 27 (Anhang)	
	12. Literaturangaben 97 + 23 (Anhang)	
	13. Tabellen 20	
4. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin	14. Abbildungen 20	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Synthetische Komplexbildner, wie z.B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wie z.B. Phosphonate, werden in vielen industriellen Prozessen eingesetzt, da sie Metallionen binden und maskieren können. Für die 20 wichtigsten Vertreter dieser Klassen, mit Ausnahme von EDTA und Nitrilotriacetat (NTA), wurden Zahlen und Informationen zu Produktion, Anwendung, Toxizität und Einträge in die Gewässer, recherchiert. Eine Umweltrelevanz vieler dieser Substanzen ist trotz geringer Toxizitäten bei den zu erwartenden Konzentrationen im unteren µg/L-Bereich dadurch gegeben, dass sie mikrobiologisch schwer abbaubar sind. Die derzeitige Datenlage über Komplexbildner und Verbindungen mit komplexierenden Eigenschaften in Gewässern ist lückenhaft. Lediglich einige Aminopolycarboxylate sind in Deutschland in Messprogramme mit aufgenommen, wobei die Befunde oft im Bereich der Bestimmungsgrenzen zwischen 1 und 2 µg/L liegen, so dass keine exakte Bilanzierung durchgeführt werden kann. Für die Komplexbildnerklasse der Hydroxycarboxylate sowie den Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wie die Polycarboxylate und Phosphonate existieren noch keine analytischen Messmethoden für deren empfindlichen Nachweis in Oberflächenwässern. Biologisch schwer abbaubare und gut wasserlösliche Komplexbildner werden auch während den unterschiedlichen Filtrations- und mikrobiologischen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung nicht entfernt. Auch vor allem deshalb wird momentan der Einsatz von biologisch besser abbaubaren Verbindungen als Ersatzprodukte für schwerer abbaubare Komplexbildner in vielen industriellen Verfahren geprüft. Der Eintrag von Komplexbildnern in die Gewässer kann über verschiedenste Maßnahmen vermindert werden. Zusätzlich sollten von Beginn an alle Prozesse und Produktionen auf minimalen Einsatz und minimale Emission aller Komplexbildner in die Gewässer ausgerichtet werden.		
17. Schlagwörter Komplexbildner, Phosphonate, Produktion; Gewässer, Analytik, Umweltrelevanz, Eintragsbilanz; Bewertungsmaßnahmen; Verminderungsstrategien		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1 Report No. UBA-FB	2.	3.
4 Report Title Entry of synthetic chelating agents into the aquatic environment		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Knepper, Thomas; Driemler, Johannes; Maes, Anke; Müller, Jutta; Soßdorf, Darius	8. Report Date October 2001	
	9. Publication Date	
	10. UFOPLAN-Ref. No. 299 24 284	
6. Performing Organisation (Name, Address) ESWE-Institute for Water Research and Water Technology Söhnleinstrasse 158 65201 Wiesbaden Head of the department: Prof. Dr. R.-D. Wilken	11. No. of Pages 89 + 27 (Annex)	
	12. No. of References 97 + 23 (Annex)	
	13. No. of Tables 20	
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 330022, 14191 Berlin	14. No. of Figures 20	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Synthetic chelating agents are utilized in many industrial applications due to their capability to bind and mask metal ions. A review was conducted in Germany for twenty main compounds, including chelating agents as well as such compounds binding metal ions and thus exhibiting some complexing properties such as the phosphonates or polycarboxylates. Focus of the study was to gather data about production, use, entry into the aquatic environment, fate and environmental behavior. Metal mobilisation as well as toxicity of all components has been studied indicating a low order for the measured or predicted environmental concentrations. However, many of the investigated synthetic complexing agents can be classified as environmentally relevant, since they are microbial poorly degradable and exhibit an excellent water solubility. Thus they can not or only partially be removed during drinking water treatment utilizing filtration and biodegradation steps. For other compounds binding metal ions, such as the phosphonates, adsorption is an important route of elimination in the environment. Therefore an investigation of these compounds is under progress in order to check the applicability by better degradable substitutes for several industrial features. The actual status about the concentrations of the synthetic complexing agents in the aquatic environment has up to now in Germany almost exclusively been focussed upon the aminopolycarboxylates. Reported values of these compounds are mostly in the range of the detection limit between 1 and 2 µg/L. But up to now, except for the aminocarboxylates, analytical methods are missing for their quantification at these low concentrations. The entry of chelating and metal binding agents into the water phase is recommended to be minimized by applying various steps. All industrial processes and productions dealing with poorly degradable chelating agents and those binding metal ions have to aim upon lowest use as well as lowest emission into the aquatic phase. If possible, a substitution by better degradable compounds is recommended.		
17. Keywords chelating agents, phosphonates, production; aquatic environment, analysis, environmental relevance; balance of the entry; recommendations; minimisation measures		
18. Price	19.	20.

Inhalt	Seite
1 Zusammenfassung	5
2 Einleitung.....	10
3 Produktion und Anwendungen	15
3.1 Hersteller	15
3.2 Anwendungsgebiete	18
3.2.1 Aminopolycarboxylate und Hydroxycarboxylate	18
3.2.2 Phosphonate	19
3.2.3 Weitere relevante Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften	23
3.2.4 Einsatz von Komplexbildnern in Wasch- und Reinigungsmitteln	25
3.3 Produktions- und Einsatzmengen.....	26
3.3.1 Aminopolycarboxylate	26
3.3.2 Hydroxycarboxylate	27
3.3.3 Phosphonate	27
3.3.4 Weitere relevante Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften	28
4 Physikalisch-chemische und toxikologische Eigenschaften	29
4.1 Allgemeine Eigenschaften und Synthese	29
4.2 Komplexierung	31
4.3 Metallmobilisierung	34
4.4 Toxizität	34
4.5 Bioakkumulation	37
5 Analytik	38
5.1 Aminopolycarboxylate	38
5.1.1 Literatur	38
5.1.2 Eigene Arbeiten [47]	39
5.2 Hydroxycarboxylate.....	43
5.3 Phosphonate	44
5.3.1 Literatur	44
5.3.2 Eigene Methodenentwicklung zur Bestimmung von Phosphonaten mittels SUP-LC-MS	46
5.4 Weitere relevante Verbindungen	53

6 Elimination und mikrobiologischer Abbau in Kläranlagen, Abwässern und Oberflächengewässern	54
6.1 Aminopolycarboxylate	54
6.2 Hydroxycarboxylate.....	56
6.3 Phosphonate	56
6.4 Weitere relevante Verbindungen.....	57
7 Verhalten während der Trinkwassergewinnung	60
8 Gewässerkonzentrationen und Bilanzierung	63
8.1 Literaturmesswerte	63
8.1.1 Kläranlagen	64
8.1.2 Oberflächengewässer	66
8.2 Eigene Messungen im Rahmen des Forschungsvorhabens.....	70
8.2.1 Kläranlagen	70
8.2.2 Oberflächengewässer und Trinkwässer	72
8.3 Bilanzierung	73
9 Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen	76
10 Bewertung und Ausblick	79
11 Literatur	82
12 Anhang – Stoffdaten	90
I.1 DTPA ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$).....	90
I.2 PDTA ($C_{11}H_{18}N_2O_8$).....	92
I.3 MGDA ($C_7H_{11}NO_6$)	93
I.4 β -ADA ($C_7H_{11}NO_6$)	94
I.5 DHEG ($C_6H_{13}NNaO_4$)	95
I.6 HEDTA ($C_{10}H_{15}N_2Na_3O_7$)	96
I.7 HEIDA ($C_6H_9NNa_2O_5$).....	97
I.8 Quadrol $C_{14}H_{32}N_2O_4$)	98
I.9 DTPMP($C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$)	99
I.10 ATMP ($C_3H_{12}NO_9P_3$)	101
I.11 HEDP ($C_2H_8O_7P_2$).....	103

I.12	EDTMP ($C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$)	105
I.13	HDTMP ($C_{10}H_{28}N_2O_{12}P_4$)	107
I.14	PBTC ($C_7H_{11}O_9P$)	108
I.15	α -Glucoheptonsäure Natriumsalz ($C_7H_{13}NaO_8 \cdot 2H_2O$)	109
I.16	α/β -Glucoheptonsäure Natriumsalz ($C_7H_{13}NaO_8$)	110
I.17	IDS Natriumsalz ($C_8H_7O_8Na_4$)	111
I.18	[S,S]-EDDS ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)	112
I.19	Verwendete Literatur zur Erstellung der Stoffdaten	113
Verzeichnis der Abbildungen		115
Verzeichnis der Tabellen		116

1 Zusammenfassung

Synthetische Komplexbildner, wie z.B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wie z.B. die Phosphonate, werden in vielen industriellen Prozessen eingesetzt, da sie Metallionen binden und maskieren können. Die gezielte Entwicklung einer Vielzahl chemisch unterschiedlicher Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften ist erforderlich, da bei industriellen Prozessen ganz bestimmte Substanzgruppen aufgrund ihrer Eigenschaften zwingend erforderlich sind. Man verwendet z. B. Aminopolycarboxylate in der Photoindustrie um Metallionen in Lösung zu halten, während z. B. Phosphonate durch Ausfällungen die Bildung von Kesselstein verhindern.

Ein bedeutender und vielfältig einsetzbarer Komplexbildner ist das EDTA, welches jedoch aus ökologischen Gründen den Nachteil hat, dass es biologisch schwer abbaubar und zudem trinkwassergängig ist. Durch die Suche nach geeigneten Ersatzstoffen für das EDTA hat das Angebot an Komplexbildnern in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen. Dabei gilt für viele Anwendungsprozesse, welche die Komplexierung von verschiedenen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-Ionen bei variierenden pH-Werten fordern, dass die verwendeten Komplexbildner eine gewisse biologische Stabilität besitzen müssen.

Ziel des vorliegenden Berichts war es, für die folgenden synthetischen Komplexbildner – außer den bereits ausführlich beschriebenen EDTA und Nitrilotriacetat (NTA) – Zahlen und Informationen zu Produktion, Anwendung, Toxizität und Umweltverhalten zu recherchieren, sowie durch eigene Analysendaten zu ergänzen:

- **Aminopolycarboxylate:** Diethylentriaminpentaacetat (DTPA); Propylen-diamintetraacetat (1,3-PDTA); Methylglycindiacetat (MGDA); β -Alanindiacetat (β -ADA)
- **Hydroxycarboxylate:** Dihydroxyethylglycin (DHEG); Hydroxyethylethylendiamin-triacetat (HEDTA); Hydroxyethyleniminodiacetat (HEIDA)

- **Organische Phosphonate:** Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP); Aminotrimethylenphosphonat (ATMP); Hydroxyethandiphosphonat (HEDP); Ethylendiamintetramethylen-phosphonat (EDTMP); Hexamethylen-diamintetramethylenphosphonat (HDTMP) und Phosphonobutantricarboxonat (PBTC).

Zusätzlich wurden Informationen über die folgenden, **weiteren Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften** zusammengetragen: Ethylendiamindisuccinat (S,S-EDDS); Iminodibernsteinsäure, Natriumsalz (IDS), N,N,N',N'-Tetrakis-2-hydroxyisopropylethyldiamin (Quadrol) und Polycarboxylate. Zum Teil mitrecherchiert wurden Glucon- und Glucoheptonsäure und Salze (GA) sowie Tatriate, Lactate und Citrate.

Die wichtigsten Eigenschaften der recherchierten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften wurden in Form von Datenblättern zusammengestellt.

Die Zahlen über Produktion, Verkauf und Einsatz von Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in Deutschland und Europa sind lückenhaft. In Europa gibt es eine überschaubare Anzahl bedeutender Hersteller von Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wobei sich diese weniger mit der Synthese der Säureform beschäftigen als mit der Synthese ihrer Salze und deren Formulierungen. Es handelt sich oft um Großfirmen, die weitere Unternehmen beliefern und ihre Produkte direkt an Händler und Anwender verkaufen. In der Wasch- und Reinigungsmitteldatenbank des Umweltbundesamtes sind nicht alle bzw. zu viele Formulierungen, die Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften enthalten, aufgeführt, da dies von den freiwilligen Mitteilungen bzw. Abmeldung der jeweiligen Herstellern abhängig ist. Auch sind einige der in diesem Bericht angegebenen Zahlen nur Näherungen, die vertraulich gegeben und auch so behandelt wurden.

Von den industriell wichtigen **Aminopolycarboxylaten**, zu deren Gruppe auch EDTA und NTA gehören, sind außerdem lediglich exakte Zahlen für die in Deutschland eingesetzten DTPA-Mengen bekannt. Diese beliefen sich 1999 auf rund 1.400 t, wobei der gewässerrelevante Anteil nicht recherchiert werden konnte. Im Vergleich dazu

wurde der gewässerrelevante Anteil der 1999 angewendeten EDTA-Menge auf ca. 800 t, also knapp 20% von den insgesamt in Deutschland von den Herstellern verkauften 3.900 t geschätzt. Die Anwendungsmengen der weiteren Aminopolycarboxylate wurden nicht bekannt gegeben, scheinen jedoch von geringerem Volumen zu sein.

Phosphonate wurden 1999 in Europa im Bereich von 16.000 t, also ähnlich viel wie DTPA oder die Gluconsäure eingesetzt. Für die **Hydroxycarboxylate** existieren nur Schätzwerte von 1981 für deren Verbrauch in Europa, der bereits zu diesem Zeitpunkt bei 15.000 t lag. Von den **weiteren**, biologisch gut abbaubaren **Komplexbildnern** liegen noch keine Zahlenangaben vor.

Die Toxizitäten der Komplexbildner und der Phosphonate sind gering und auch die Metallmobilisierung spielt in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich im unteren µg/L-Bereich nur eine geringe Rolle. Die Umweltrelevanz einer Vielzahl der untersuchten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften ist jedoch dadurch gegeben, dass sie mikrobiologisch schwer abbaubar, oder wie die Phosphonate sehr gut an Klärschlamm sorbiert werden

Für den Nachweis der Aminopolycarboxylate in Gewässerproben gibt es bereits einen DIN-Entwurf. Zu deren reproduzierbarem und empfindlichem Nachweis wurden im Rahmen dieses Berichtes eigens hierfür ¹³C-markierte interne Standards synthetisiert.

Bisher in der Literatur beschriebene Verfahren zum Nachweis der Phosphonate und Hydroxycarboxylate eigneten sich nicht für deren Untersuchung in Oberflächengewässern. Eine von uns entwickelte Methode zur empfindlichen Bestimmung von Phosphonaten war nur zur Untersuchung in Modellwässern geeignet, während in Realproben die Wechselwirkung bzw. Überlagerung durch die natürliche Matrix eine Quantifizierung unmöglich machte.

Es liegen derzeit keine umfassenden Messdaten über die im vorliegenden Bericht aufgeführten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in der aquatischen Umwelt vor, wie dies z. B. für NTA und EDTA der Fall ist. Lediglich

DTPA und PDTA sind in Deutschland in einige Messprogramme mit aufgenommen, wobei die Befunde oft im Bereich oberhalb und unterhalb der Bestimmungsgrenzen zwischen 1 und 2 µg/L liegen, so dass keine exakte Bilanzierung durchgeführt werden kann. Da DTPA überwiegend in der Papierindustrie eingesetzt wird, ist es auch in deren Abwässer in höheren Konzentrationen zu finden. In Oberflächengewässern wurden Spitzenkonzentrationen bis 72 µg/L gemessen, im Rhein lagen an den untersuchten Messstationen die Monatsmittelwerte 2000 zwischen „kleiner Bestimmungsgrenze“ und 3,4 µg/L. Die im Rahmen dieses Berichtes untersuchten Gewässerproben bestätigten die Literaturmesswerte bezüglich der Aminopolycarboxylate.

Für die weitaus größte Anzahl der in diesem Bericht behandelten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wie die Phosphonate und Hydroxycarboxylate, existieren noch keine analytischen Messmethoden im unteren µg/L - Konzentrationsbereich für deren Nachweis in Umweltproben. Lediglich Phosphonate konnten in schweizer Zu- und Abläufen von Kläranlagen detektiert werden. Auf der Basis von Modellrechnungen liegen die zu erwartenden Konzentrationen an Phosphonaten in Oberflächengewässern zwischen 0,25 und 2,5 µg/L.

Im Rahmen der Trinkwasserversorgung wurden aus besagten Gründen fast ausschließlich Aminopolycarboxylate untersucht, welche sich nur schwer bei der Wasseraufbereitung entfernen lassen.

Für die Zukunft ist es dringend erforderlich, empfindliche und reproduzierbare Analysemethoden für Hydroxycarboxylate und Phosphonate zu entwickeln und die Emissionen sowie den weiteren Verbleib der in die Gewässer emittierten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften zu bestimmen. Basis für eine Bilanzierung sind natürlich auch fundierte Zahlenangaben über die Produktions- und Verbrauchsmengen – aufgeschlüsselt nach den jeweiligen Anwendungsgebieten - der einzelnen Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in Deutschland und Europa. Nur so ist es möglich, Eintragsquellen in die Gewässer zu lokalisieren und Verminderungsstrategien zu entwickeln.

Zur Zeit können Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen zum Eintrag von Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in die Gewässer nur so gestaltet werden, dass von Beginn an alle Prozesse und Produktionen auf minimalen Einsatz und minimale Emission dieser Substanzen in die Gewässer aus-

gerichtet werden. Zusätzlich sollte gründlich überprüft werden, wo ein Anwendungsverzicht bei verschiedenen industriellen Prozessen als machbar erscheint, bzw. gut abbaubare Substitute für die schwer abbaubaren Substanzen, wie z. B. EDTA oder einige Phosphonate, Anwendung finden können.

2 Einleitung

In nahezu allen Prozessen, die im wässrigen Milieu stattfinden, stellen Störungen durch Metallionen ein großes Problem dar. Hiervon betroffen sind z. B. industrielle Produktionen, Wasch- und Reinigungsvorgänge in der Industrie und im Haushalt. Die Ursache liegt häufig in der Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen. Diese wird durch die stöchiometrische Komplexbildung der entsprechenden Störionen verhindert. **Komplexbildner**, wie z. B. Ethylendiamintetraacetat (**EDTA**), sind in der Lage, Metallionen zu binden und zu maskieren, wodurch die Metallionen ihre ursprünglichen chemischen Eigenschaften verlieren.

Phosphonate, welche man als **Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften** bezeichnen kann, werden überwiegend unterstöchiometrisch eingesetzt und blockieren das Kristallwachstum unerwünschter Kristalle.

Anforderungen an einsetzbare Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften sind ihr inertes Verhalten gegenüber den Bestandteilen einer jeweiligen Formulierung, wie Säuren, Alkalien, oxidierenden und reduzierenden Agenzien und eine hohe Stabilität gegenüber mikrobiologischen und thermischen Einflüssen. Die Stabilität des gebildeten Komplexes hängt ab vom Metallion, dem Komplexbildner, dem pH-Wert und der Temperatur. Nicht jeder Komplexbildner ist in der Lage, alle Metallionen gleichermaßen zu komplexieren.

Eine besondere Stellung nehmen solche Komplexe ein, bei denen ein mehrwertiges Metallion zusammen mit einem organischen Komplexbildner unter der Ausbildung eines Ringes reagiert. Solche Komplexe werden Chelate und die dazu fähigen Komplexbildner **Chelatbildner** genannt. Chlorophyll, Hämoglobin oder auch Hämocyanin sind natürliche Beispiele für Chelatkomplexe.

Als erster großtechnisch hergestellter Komplexbildner wurde 1936 Nitrilotriacetat (**NTA**) synthetisiert. Im Laufe der Jahre folgten je nach Anwendungsgebieten und Anforderungen an die komplexbildenden Eigenschaften eine Vielzahl von neuen Verbindungen, auf die auch zum Teil in dieser Arbeit näher eingegangen wird. Als Wasserenthärter und wegen seines guten Schmutztragevermögens war **Pentanatriumtriphosphat** die wichtigste Verbindung mit komplexierenden Eigenschaften in Waschmitteln von 1950 bis in die 70er Jahre. Wegen seines Beitrags zur Eutrophie-

rung stehender und langsam fließender Gewässer wurde Pentanatriumtriphosphat durch Zeolithe ersetzt.

Obwohl der Einsatz von Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften viele chemische und industrielle Prozesse verbessert oder überhaupt erst ermöglicht hat, bringen sie jedoch auch eine Reihe von Problemen mit sich:

- Aufgrund ihrer hohen Stabilität lassen sie sich nur schwer aus den Produktionsabwässern entfernen.
- Die schwer abbaubare Komplexbildner mit geringer Adsorptionsneigung passieren nahezu vollständig biologische Kläranlagen und gelangen in die Gewässer: Ihre hohe Polarität verhindert eine effiziente Abtrennung bei der Trinkwassergewinnung.
- Phosphonate können aufgrund ihrer hohen Adsorptionsneigung mit dem Klärschlamm in die Umwelt gebracht werden.
- Die Mobilität von Schwermetallen kann in der aquatischen Umwelt durch Komplexbildner erhöht werden, so dass eine Elimination der Schwermetalle in Abwasserbehandlungsanlagen nicht mehr gegeben ist. Außerdem kann es durch Komplexbildner unter speziellen Bedingungen zu einer Remobilisierung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten und Belebtschlämmen in Kläranlagen kommen.

Bei industriellen Prozessen werden große Mengen an Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, insbesondere Ethylendiamintetraacetat (**EDTA**) mit einem europaweiten Umsatz von ca. 34.550 t [1] eingesetzt. In der „EDTA-Erklärung“ von 1991 hatten sich der Verband der Chemischen Industrie, die BASF AG, mehrere Verbände der Wasserversorgung sowie die Ministerien für Gesundheit (BMG), für Bildung und Forschung (BMBF) und für Umwelt (BMU) darauf verständigt, die EDTA-Frachten in deutschen Gewässern bis Ende 1996 zu halbieren. Dieses anspruchsvolle Ziel konnte mit einer Reduktion von 30 – 35% zum Teil erreicht werden [2]. 1998 gab die Photoindustrie als einer der Hauptemittenten gewässerrelevanter schwer abbaubarer Komplexbildner eine Selbstverpflichtungserklärung ab. Insgesamt sollte eine Verminderung der Einträge in die Gewässer von ca. 60 %, bezogen auf die Papierfläche, (von 1991 bis 2000) erreicht werden. Eine abschließende Bewertung dieser Selbstverpflichtung ist im Moment noch nicht möglich [3].

Die zum Einsatz kommenden Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften lassen sich grob in die Gruppen der **Aminopolycarboxylate**, **Hydroxycarboxylate**, **Phosphonate** und **weitere relevante Verbindungen** untergliedern. Die Strukturformeln der wichtigsten Substanzen sind in Bild 1 und 2 dargestellt. Im Folgenden werden diese Gruppen getrennt beschrieben.

- **Aminopolycarboxylate**

DTPA	Diethylentriaminpentaacetat
1,3-PDTA	Propylendiamintetraacetat
MGDA	Methylglycindiaceat
β-ADA	Alanindiaceat

- **Hydroxycarboxylate**

DHEG	Dihydroxyethylglycin
HEDTA	Hydroxyethylethylendiamintriaceat
HEIDA	Hydroxyethyleniminodiaceat
Quadrol	N,N,N',N'-Tetrakis-2-hydroxyisopropylethylendiamin

- **Organische Phosphonate**

DTPMP	Diethylentriaminpentamethylenphosphonat
ATMP	Aminotrimethylenphosphonat
HEDP	Hydroxyethandiphosphonat
EDTMP	Ethylendiamintetramethylenphosphonat
HDTMP	Hexamethylendiamintetramethylenphosphonat
PBTC	Phosphonobutantricarboxylat

- **Weitere relevante Verbindungen**

S,S-EDDS	Ethylendiamindisuccinat
IDS	Iminodibernsteinsäure, Natriumsalz
GA	Gluconsäure und Salze
GHA	Glucoheptonsäure und Salze

Citrate, Lactate, Tartrate, Phosphate und Poycarboxylate wurden zur Ergänzung auch mit aufgeführt.

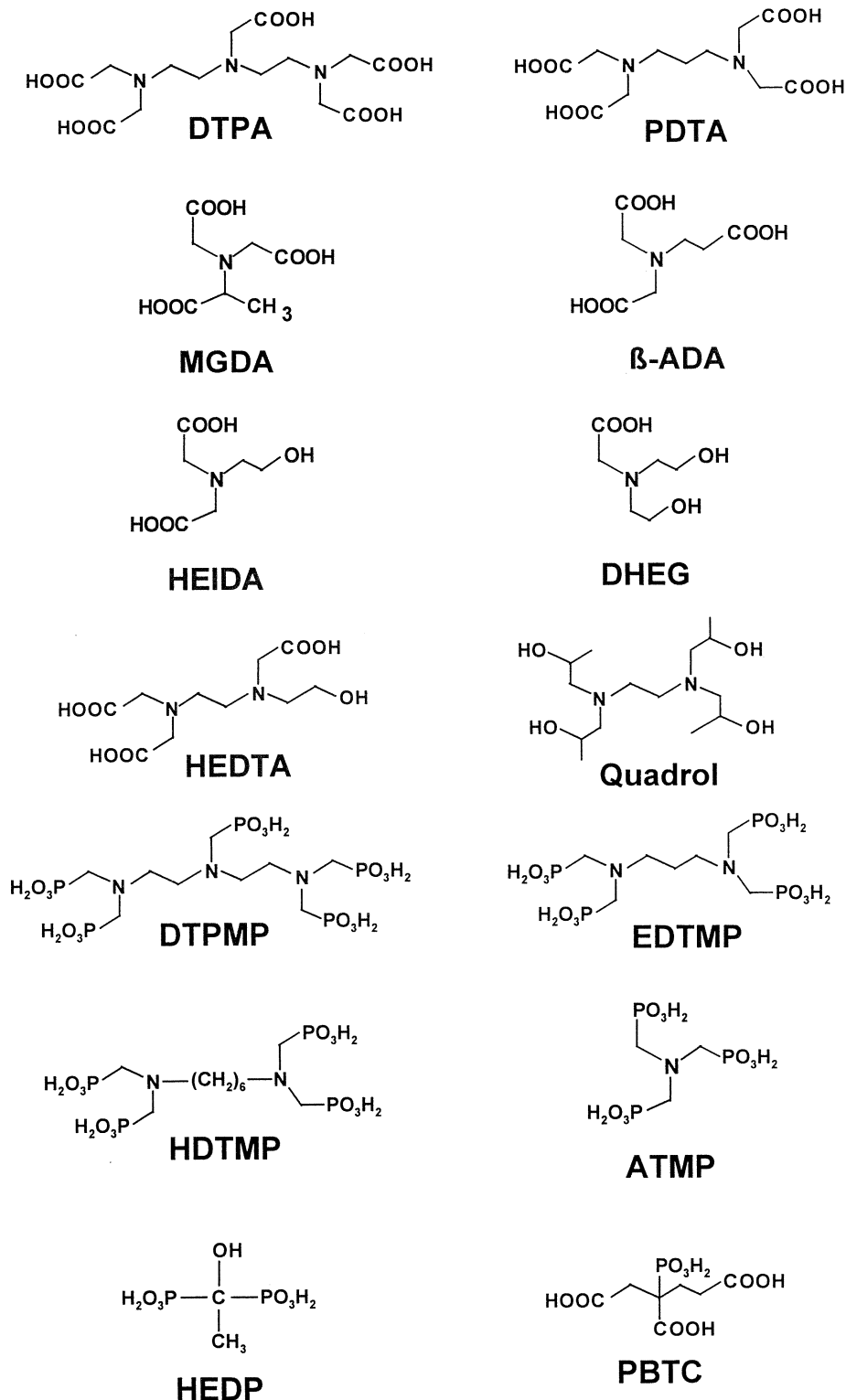
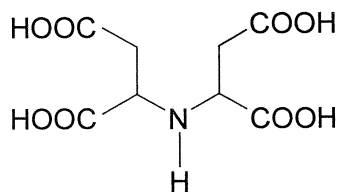
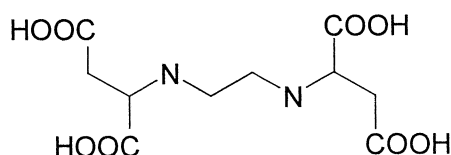


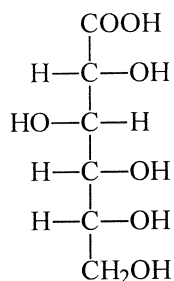
Abb. 1: Strukturformeln der Aminopolycarboxylate, Hydroxycarboxylate und Phosphonate; **DTPA** (Diethylentriaminpentaessigsäure), **PDTA** (1,3-Propylen-diaminopentaessigsäure), **MGDA** (Methylglycindiessigsäure), **β-ADA** (β-Alanindiessigsäure), **Quadrol**, **HEDTA** (Hydroxyethyl-ethylen-diamintri-essigsäure), **HEIDA** (N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure), **DHEG** (N,N-Di(hydroxyethyl)glycin), **ATMP** (Aminotrimethylenphosphonsäure), **EDTMP** (Ethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure)), **PBTC** (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbon-säure), **HDTMP** (Hexamethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure)) und **DTPMP** (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)).



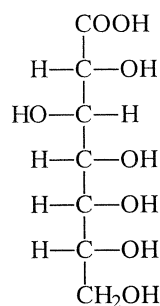
IDS



EDDS



Gluconsäure



Glucoheptonsäure

Abb. 2: Strukturformeln weiterer relevanter Verbindungen: **IDS** (Iminodisuccinat), **S,S-EDDS** (Ethylendiamindisuccinat), **Gluconsäure**, **Glucoheptonsäure**.

Der Einsatz der jeweiligen Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften richtet sich nach dem zu maskierendem Metallion, sowie den jeweilig vorherrschenden Bedingungen und Anforderungen.

Um Aussagen über Einträge aller genannten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in die aquatische Umwelt machen zu können, ist es wie zuvor beim EDTA erforderlich, genaue Angaben über deren Herstellung, Anwendung und Verbreitung zu ermitteln. Hierfür benötigte sollen im vorliegenden Bericht einerseits mit Hilfe einer Literaturrecherche und andererseits durch gezielte Beprobung an ausgewählten Messstellen erhalten werden.

Die Ergebnisse sollen die „Ergänzung der Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA vom 31.07.1991“ (veröffentlicht im GMBL 2000, S. 836 vom 09.11.2000) unterstützen und als Datenbasis für zukünftig angestrebte Reduzierungsmaßnahmen dienen. Des Weiteren könnten die Ergebnisse als Grundlage für mögliche Empfehlungen und eventuelle Vereinbarungen zu Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen der genannten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften herangezogen werden.

3 Produktion und Anwendungen

3.1 Hersteller

In Europa gibt es eine überschaubare Anzahl bedeutender Hersteller von Komplexbildnern, wobei sich diese weniger mit der Synthese der Säureform der Komplexbildner beschäftigen, als mit der Synthese ihrer Salze und deren Formulierungen. Es handelt sich oft um Großfirmen, die weitere Unternehmen beliefern und ihre Produkte direkt an Händler und Anwender verkaufen. Nachfolgend sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 diese Firmen, geordnet nach europäischen Ländern, und ihre Produkte aufgeführt.

Viele andere Firmen stellen, z. B. für den photochemischen, pharmazeutischen oder analytischen Gebrauch, Metallsalze aus den angekauften Säuren oder dem korrespondierenden Natriumsalz her. Eine große Spannbreite an EDTA- und DTPA-Salzen für den Laborgebrauch wird z. B. von Merck, Darmstadt hergestellt [4].

Die größten Erzeuger von DTPA mit jeweils 40% Anteil auf dem europäischen Markt sind Dow Chemical und Akzo Nobel [4] (Tabelle 1).

Tabelle 1: Hersteller und ihre Produkte: Aminopolycarboxylate, Hydroxycarboxylate und Phosphonate (in der Regel als Natriumsalze) , geordnet nach europäischen Ländern.

Hersteller	Aminopoly-carboxylate	Hydroxy-carboxylate	Phosphonate
<i>Deutschland</i>			
Agfa Gevaert, Leverkusen	ß-ADA (Fe-Salz)	-	---
BASF AG, Ludwigshafen	DTPA, MGDA	HEDTA	---
Zschimmer&Schwarz Mohsdorf GmbH&Co.KG, Burgstadt	---	---	EDTMP, HEDP, ATMP
Sigma-Aldrich Chemie GmbH,	---	DHEG, Quadrol	---
Bayer AG, Leverkusen	---	---	PBTC
BK Guilini Chemie GmbH&Co. OHG, Ladenburg	---	---	ja*)
<i>Großbritannien</i>			
Contract Chemicals Ltd., Gloucester	DTPA	DHEG, HEDTA	---
Ciba Speciality Chemicals, Bradford	DTPA	---	---
Dow Chemical Company Ltd., Teeside	DTPA	DHEG, HEDTA	---
Solutia UK Ltd., Newport			ATMP, HEDP, EDTMP, DTPMP, PBTC, HDTMP
Albright & Wilson UK Limited, Oldbury	---	---	ja*)
<i>Niederlande</i>			
AKZO Nobel Functional Chemicals BV, Herkenbosch	DTPA, PDTA	HEDTA	---
<i>Spanien</i>			
S.A. Dabeer, Santa Perpetua de Mogoda	DTPA	HEIDA, HEDTA, DHEG	---
<i>Frankreich</i>			
Protex International S.A.S., Château Renault, Saint Avoird	DTPA	HEDTA	---
<i>Schweden</i>			
AKZO Nobel Rexolin AB, Kumla	DTPA	HEDTA	---
<i>Belgien</i>			
Solutia Europa S.A./N.V., Louvain-La Neuve (Sud)	---	---	ATMP, HEDP, EDTMP, DTPMP, PBTC, HDTMP
<i>Italien</i>			
Giovanni Bozzetto SpA, Filago, Bergamo	---	---	ja*)

*) keine differenzierten Angaben

Tabelle 2: Hersteller von Gluconsäure und Salze, Glucoheptonsäure und Salze, IDS, S,S-EDDS, geordnet nach europäischen Ländern.

Hersteller	Gluconsäure und Salze	Glucohepton- säure und Salze	IDS	S,S- EDDS
<i>Frankreich</i>				
Givaudan-Lavirotte, Lyon	---	ja		---
Jungbunzlauer SA, Marckolsheim	ja	---		---
<i>Irland</i>				
ADM RINGASKIDDY, Ringaskiddy	ja	---		---
<i>Italien</i>				
Roquette Frères SA, Cassano Spinola	ja	---		---
<i>Niederlande</i>				
Akzo Nobel Functional Chemicals BV, Herkenbosch	---	ja		---
Glucona BV, Ter Apelkanaal	ja	---		---
<i>Spanien</i>				
S.A. Dabeer, Santa Perpetua de Mogoda	---	ja		---
<i>Großbritannien</i>				
Contract Chemicals Ltd., Gloucester	---	ja		---
Croda Colloids Ltd., Widnes	---	ja		
Octel Company Ltd., Ellesmere Port	---	---		ja
<i>Deutschland</i>				
Bayer AG, Leverkusen	---	---	ja	ja

ja: keine differenzierten Angaben

3.2 Anwendungsgebiete

In diesem Bericht wird jedoch nur auf die typischen und Hauptanwendungsgebiete der einzelnen Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften eingegangen.

3.2.1 Aminopolycarboxylate und Hydroxycarboxylate

Komplexbildner finden aufgrund ihrer Eigenschaft, Metallionen maskieren zu können, ein breites Anwendungsgebiet bei jeglicher Art von chemischen Prozessen. Aminopolycarboxylate werden aufgrund ihrer hohen Stabilität als Komplexbildner in vielen Anwendungsgebieten, hauptsächlich jedoch zusammen mit den Hydroxycarboxylaten zur Komplexierung von Ca^{2+} und Mg^{2+} eingesetzt [5].

- Als Zusatz in **Wasch- und Reinigungsmitteln** dienen sie zur Bindung von Ca- und Mg-Ionen aus Schmutz oder Textilien, sowie zur Stabilisierung des Bleichmittels bei Lagerung und Waschprozess.
- In der **Textilindustrie**, und speziell bei der Textilveredelung, werden hauptsächlich die Aminohydroxyethylcarbonsäuren DHEG, HEDTA und HEIDA als Wasch- und Netzmittel, Färbemittel (Dispergiermittel) und zur Maskierung von Schwermetallionen eingesetzt [5, 6]. Die Hauptanwendung für DTPA ist die Peroxidbleiche.
- In der **Papier- und Zellstoffindustrie** werden die Komplexbildner zur Maskierung von Schwermetallen eingesetzt.
- In der **Photoindustrie** werden Komplexbildner ($\text{Fe(III)NH}_4(\text{EDTA})$) verwendet, um die zur Oxidation des Silbers erforderlichen Eisen(III)-Ionen in Lösung zu halten. Das oxidierte, gebleichte Silber wird bei den nachfolgenden Fixiervorgang aus dem Fotomaterial herausgelöst. Zunehmend werden β -ADA und PDTA als Ersatzstoffe für EDTA eingesetzt [5].
- In **galvanischen Betrieben** dienen sie als Inhibitoren bei der Elimination von Nickel aus Galvanikabwässern, der Maskierung von Härtebildnern und zur Lösung von Metallen und ihren Oxiden. Quadrol wird bei der Kupferabscheidung eingesetzt [7].

- In der **Oberflächentechnik** und in Vorbehandlungsbädern dienen sie als Lösungsvermittler für Schwermetalle, Metalle und ihre Oxide [8]. Bedacht werden muss jedoch die Tatsache, dass dies im Gegensatz zur konventionellen Abwasserbehandlung steht, da es der Metallausfällung entgegenwirkt [9].
- In **Molkereien und milchverarbeitenden Betrieben** ermöglichen Komplexbildner die Entfernung bzw. Verhindern die Entstehung von Milchstein-Belägen (Fette, die zu 70% aus Ca-Phosphat bestehen) [10]. Als Ersatz für das hauptsächlich verwendete EDTA werden u. a. NTA und MGDA vorgeschlagen [11].
- Auch zur Behandlung von Vergiftungen und zur Beseitigung von **Kontaminationen** werden Komplexbildner eingesetzt. Außerdem finden Komplexbildner im Zusammenhang mit der Extraktion von Schwermetallen aus kontaminierten Böden und Schlämmen breite Anwendung [8].
- In der **Landwirtschaft** dienen Komplexbildner als Düngemittelhilfsstoffe und Stickstoffquelle.
- In der **Arzneimittel-, der Kosmetik- und in der Lebensmittelindustrie** werden Komplexbildner als Stabilisatoren für Formulierungen und als Antioxidantien eingesetzt.
- In der **Analytik und Medizin** werden Komplexbildner zur komplexometrischen Bestimmung (Komplexometrie) von Chemikalien verwendet.

3.2.2 Phosphonate

Phosphonate werden im Gegensatz zu den Komplexbildnern hauptsächlich zur **Verhinderung von Ablagerungen** eingesetzt, wobei bereits wenige Phosphonat-Moleküle viele der sich ablagernden Moleküle binden, vermutlich durch Adsorption der Phosphonate auf den Seiten des Ablagerungskristalls. Diesen Prozess bezeichnet man auch als unterstöchiometrische Steininhibierung. Weitere Anwendungen sind wie folgt:

- Die Bildung wasserlöslicher Metallkomplexe führt zur **Entfernung von Ablagerungen** (Metalloxide von Kupfer und Eisen und Kesselstein). Daher werden Phosphonate auch im Bereich der **Dispersion** und **Korrosionsinhibition** eingesetzt.

- Als Zusatz in **Wasch- und Reinigungsmitteln** (Tabelle 3) dienen Phosphonate der Bleichmittelstabilisierung und dem Entkrusten bei hohen Carbonat-Konzentrationen, insbesondere bei phosphatfreien Waschmitteln.
- Ein Anwendungsgebiet für Phosphonate in Europa ist die **Kesselwasserbehandlung**, da sie Wasserhärtekationen in Lösung halten, und so Anhaftungen verhindern.
- In **Kühlwasserkreisläufen** wird die Kesselsteinbildung durch den Einsatz von Phosphonaten verhindert. **Korrosionsinhibition** durch Phosphonate, besonders in Kombination mit weiteren Inhibitoren, verhindert Verstopfungen und Verschmutzungen in Kesseln und Kreisläufen. Die Inhibitionswirkung der Phosphonate ist abhängig von der Art der Ablagerungen, Temperatur, pH-Wert, Sättigung und Phosphonat-Typ. Für Calciumcarbonat wird in erster Linie PBTC, ATMP, HEDP und HDTMP eingesetzt.
- Bei der **Wasserbehandlung bei Ölbohrungen** werden Phosphonate eingesetzt.
- Im Bereich der **Metallreinigung**, der **Metallfertigstellung** und bei der **Entfernung von Rost** und sonstigen Oxiden, der Entfernung von CaCO_3 /Metalloxid-Gemischen von Stahl sowie der Passivierung von Metallen werden Phosphonate eingesetzt. Im Metallbearbeitungsbereich ist ihre hohe Hydrolyse-, Temperatur- und pH-Stabilität von Vorteil.
- Im Bereich **Fahrzeugreinigung** verhindern Phosphonate Ablagerungen von Verschmutzungen und gewährleisten eine Korrosionsinhibition. Durch die Bindung von Metallionen wird zudem eine Verbesserung der Waschleistung erzielt.
- Für **Milch- und Molkereibetriebe** besteht der Vorteil der Phosphonate ebenfalls in ihrer Wirkung bei Reinigungsvorgängen, da sie sich aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität für die Heißreinigung eignen. Auch hier finden sie zur Kesselsteininhibition eine breite Anwendung.
- Bei der **Flaschenreinigung** wirken die Phosphonate als Schutz für Rohre und Wärmetauscher in der Anlage durch Abtrennung von Metallionen in der Waschstufe. Auch hier wird eine Verbesserung der Waschleistung erzielt.
- In **industriellen Reinigern**, besonders in den Bereichen Nahrungsmittelindustrie und -service, Textilien, Fahrzeugreinigung und Gesundheitsfürsorge finden Phosphonate Anwendung. Ihre Aufgaben sind die Senkung der Wasserhärte sowie die Kesselsteininhibition.

- Bei Reinigungen durch **Umkehrosmose** können hohe Salzkonzentrationen auf der Membranseite des aufgebrachten Drucks zu Ablagerungen und somit zu erheblichen Effizienzverlusten führen. Phosphonate verhindern die Bildung solcher Ablagerungen.
- Bei der Reinigung von **Schwimmbädern** dient die Phosphonatanwendung als Alternative zur Säureanwendung zur Entfernung von Ablagerungen.
- In der **Textilindustrie, dem Papierrecycling und der Papierbleichung** werden Phosphonate zur Bindung von Ionen, die beim Bleichen, Färben etc. stören können (Cu, Fe, Ca, Mg), eingesetzt.
- Im Bereich **Kosmetika** wird durch die Komplexierung der Eisenionen mit Phosphonaten die Stabilität der Fettsäuren verstärkt.
- Bei der **Schnellentsalzung von Meerwasser** erfolgt die Entsalzung des Wassers durch Verdampfen, wobei sich auf den Verdampferoberflächen Kesselstein bilden kann. Temperaturstabile Phosphonate werden als Kesselsteininhibitoren eingesetzt, was gleichzeitig die Metallkorrosion verringert.
- Ein weiteres Einsatzgebiet ergibt sich bei der Nutzung von **geothermischem Wasser** bzw. dessen Energie. Geothermisches Wasser enthält meist große Mengen von Mineralien und CO₂. Bei sinkendem Druck steigt der pH-Wert durch Ausgasen des CO₂. Dies führt zur CaCO₃-Abscheidung an den Geräten. Auch in diesem Fall werden Phosphonate als Inhibitoren verwendet.
- Im Bereich **Sequestrierung** werden Phosphonate in Ausnahmefällen eingesetzt, um geringe Konzentrationen unerwünschter Metalle in Lösung zu halten. Hierbei wird das Sequestriermittel im Verhältnis 1:1 zu den Metallionen eingesetzt. Für Schwermetalle wird vor allem DTPMP verwendet, für hohe Calcium-Konzentrationen ist es HEDP.
- In **Zement-Modifikationen** bewirken Phosphonate eine Verzögerung des Aushärtens bei Verwendung in sehr heißer Umgebung (geothermische Bohrungen, Ölbohrungen). Außerdem ist somit das Pumpen von Zement über große Entfernungen möglich.
- In der **Krebstherapie** werden ebenfalls Phosphonate eingesetzt, allerdings in geringen Mengen.

Die verschiedenen Phosphonate und ihre Einsatzgebiete sind in Abb. 3 dargestellt.

Einsatzbereiche Phosphonate

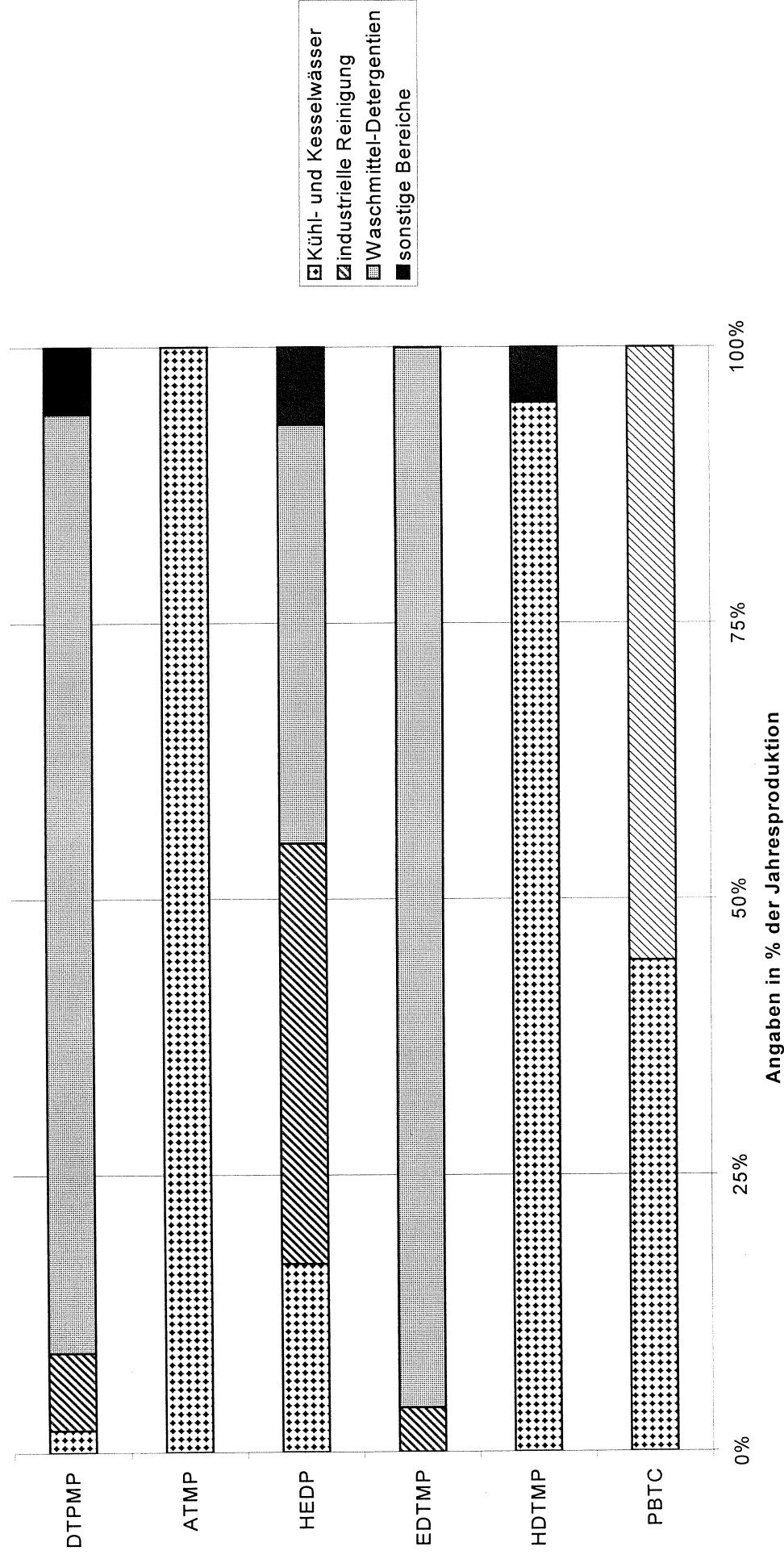


Abb. 3: Verschiedene Phosphonate und ihre Einsatzbereiche in Europa (Angaben in % der Jahresproduktion 1992) [12]

3.2.3 Weitere relevante Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften

IDS

Als Anwendungsgebiete für IDS Na-Salz kommen in Frage:

- Der Einsatz in der oxidativen **Baumwollbleiche** zur Stabilisierung des Bleichmittels H_2O_2 durch Komplexierung von Eisen- und Kupferionen.
- Die Verwendung in der **Membranreinigung**. Hierbei werden vor allem in Kombination mit Polyasparginsäure Na-Salz gute Ergebnisse erzielt.
- Eine weitere Anwendung ist der Einsatz in maschinellen **Geschirrspülmitteln**. Hierbei wird IDS hauptsächlich als Substitut für NTA verwendet, in einzelnen Fällen ist es auch als Ersatzstoff für EDTA tauglich.

S,S-EDDS

Das Hauptanwendungsgebiet für den vollständig biologisch abbaubaren Komplexbildner S,S-EDDS waren bislang die **Waschmittel** [13] (Tabelle 3). S,S-EDDS lässt sich jedoch auch in vielen weiteren, ganz unterschiedlichen Anwendungen, bei denen eine Komplexierung von Metallen erforderlich ist, einsetzen. **Weitere Anwendungsgebiete** wären z. B. in der Textil-, Photo- und Kosmetikindustrie oder der Galvanotechnik [14]. Hierzu wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Patenten eingereicht [15-17].

Gluconsäure und ihre Salze

Die Haupteinsatzgebiete liegen in der **Zement- und Metallverarbeitung** sowie bei der Verwendung in Reinigungsmitteln.

Natrium- und Kaliumgluconat dienen als **Lebensmittelzusatzstoffe** zur Maskierung des bitteren Nachgeschmacks von Süßstoffen.

Glucoheptonsäure und ihre Salze

Die hauptsächlich eingesetzte Form ist das Natrium-Glucoheptonat. Es findet vorwiegend in der **pharmazeutischen Industrie** seinen Einsatz.

Für technische Applikationen kann zwischen der α -Form (kristallin) und der β -Form (flüssig) gewählt werden. Die Reinheit des technischen Produktes liegt laut Herstellerangaben bei 25-50 %.

Weitere Anwendungen erfolgen bei der Flaschenreinigung, der Metallreinigung und -fertigstellung, der Entwicklung von Farben auf Wasserbasis, der Textilindustrie zur Maskierung von Eisen und in der Zement-Modifikation.

Citrate, Lactate, Tartrate und Phosphate

Als **Lebensmittelzusatzstoffe** leisten diese Substanzen einen Beitrag zur Stabilisierung von Farbe, Aroma und Textur. Weiterhin gelten sie als Trägerstoffe und die Salze auch als Schmelzsalze.

Polycarboxylate

Als Polycarboxylate bezeichnet man die wasserlöslichen Salze der langkettigen Polycarbonsäuren. Sie werden in phosphatfreien **Waschmitteln** in Verbindung mit Zeolith A als Co-Builder (Gerüststoffe) eingesetzt, um die Fällung schwerlöslicher Erdalkalisalze zu verhindern. Darüberhinaus verbessern sie als Vergrauungsinhibitoren die Farbbrillanz der Wäsche.

3.2.4 Einsatz von Komplexbildnern in Wasch- und Reinigungsmitteln

Eine Statistik für den Einsatz von Komplexbildnern und Phosphonaten in Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) lässt sich aus dem nach §9 WRMG im Umweltbundesamt geführten Melderegister ermitteln. In Tabelle 3 ist die Anzahl der gemeldeten Reinigungsmittel mit den jeweils darin enthaltenen Komplexbildnern aufgeführt. Die Mengenangaben sind mit Unsicherheiten behaftet, da zwar die Anmeldung verpflichtend ist, eine Aktualisierung, die sich durch Änderungen der Rezepturen ergibt, oft vergessen wird. Wie zuvor aufgeführt, ist erkennbar, dass in den WRM vorwiegend die Phosphonate mit Einsatzmengen bis über 5000 t/a die höchste Relevanz aufzeigen.

Tabelle 3: Die im Melderegister WRMG des Umweltbundesamtes, Deutschland, gemeldeten Wasch- und Reinigungsmittel (WRM) und die darin enthaltenen Komplexbildner und Phosphonate (Stand 6/2001).

Stoff	Anzahl der gemeldeten Produkte	Einsatzmenge (t/a) aus WRM
DTPA	27	18,5
1,3-PDTA	0	
MGDA	50	126
ß-ADA	1	0,15
DHEG	4	0,2
HEDTA	15	5,9
HEIDA	5	0,8
Quadrol	9	59
DTPMP	770	1702
ATMP	691	1639
HEDP	1117	5485
EDTMP	161	877
HDTMP	4	3,8
PBTC	981	1401
S,S-EDDS	28	289
IDS Na-Salz	69	55
Gluconsäure	302	1181
Glucoheptonsäure	1	0,1

3.3 Produktions- und Einsatzmengen

Alle kontaktierten Firmen gaben aus Gründen des Wettbewerbs ihre jeweiligen Daten nicht öffentlich bekannt. Die angegebenen Zahlen sind daher nur Näherungen, die von den entsprechenden Unternehmen vertraulich gegeben und als solche auch in diesem Bericht behandelt wurden.

3.3.1 Aminopolycarboxylate

Der Verbrauch von Aminopolycarboxylaten (außer NTA) in *Westeuropa* belief sich 1998 auf insgesamt 64.000 t [4].

Die Mengen an in *Deutschland* verkauftem **DTPA** beliefen sich 1999 auf rund 1.382 t (1996: 754 t, 1997: 1.216 t; 1998: 1.260 t,) [13] (Abb. 4) und somit ca. 30% des in Deutschland 1999 verkauften EDTAs. Für *Europa* insgesamt ergab die Summe im Jahr 1999 rund 14.357 t (1996: 12.164 t, 1997: 13.998 t, 1998: 14.736 t) [13] (Abb. 5), wobei allein der Verbrauch in *Schweden*, *Finnland* und *Deutschland* 2/3 der Gesamtmenge ausmachen. Vergleicht man diese Zahl mit denen der Jahre davor, so ist ein Anstieg zu verzeichnen. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass aufgrund der „freiwilligen Selbstverpflichtung zur Reduzierung von EDTA“ aus dem Jahre 1991, vermehrt auf Ersatz- bzw. Alternativstoffe eingesetzt werden. Laut Angabe der CEFIC [13] werden mittlerweile ca. 19 t an DTPA (Vergleich EDTA ca. 49 t) in Textilhilfsmitteln eingesetzt, in Lederhilfsmitteln erfolgt keine Anwendung von DTPA. In beiden Bereichen werden PDTA, MGDA und β -ADA nicht, oder nur in vernachlässigbaren Mengen eingesetzt.

1,3-PDTA findet im Wesentlichen in Filmbleichbädern im Photobereich Verwendung. Hier wurden 1999 laut Angaben des Fachverbandes der Photochemischen Industrie e.V. 26,4 t im Bereich der Fach- und Großlabore eingesetzt, also 15,5 t weniger als in 1997 (im Vergleich: 1995/96: 39,6 t; 1997: 41,9 t; 1998: 29,7 t) [18].

Die Mengen der beiden EDTA-Ersatzstoffe **MGDA** und **β -ADA (Fe-Salz)** lassen sich nicht genau beziffern, da beide Verbindungen zur Zeit von nur je einem Hersteller produziert werden. Die Einsatzmengen von MGDA sollen im Bereich unterhalb einer Tonne pro Jahr liegen, da es nur von sehr wenigen Anwendern für spezielle Prozesse eingesetzt wird. Fe-ADA kommt für Bleichbäder bereits seit 1991 im Fotomarkt zum Einsatz. Ab Mitte 2001 sind zwei Anbieter von Bleichfixierbädern auf dem Markt,

so dass ab Mitte 2002 die Fotolabore gemäß der Freiwilligen Selbstverpflichtung der Photoindustrie diese angebotenen Bäder einsetzen oder vergleichbare Maßnahmen technischer Art zur Reduzierung der Anwendung von schwer abbaubaren Komplexbildnern in die Wege leiten müssen.

Bei der Berechnung der Fracht (mg schwer abbaubarer Komplexbildner je m² Film- und Papier) wurden β -ADA und S,S-EDDS in die Bilanzierung der eingetragenen „schwer“ abbaubaren Komplexbildner in der Photobranche nicht integriert, da sie als leicht abbaubar angesehen werden.

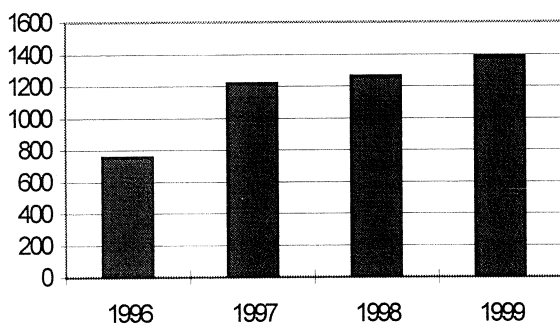


Abb. 4: DTPA-Verkaufsmengen in Deutschland (t/a)

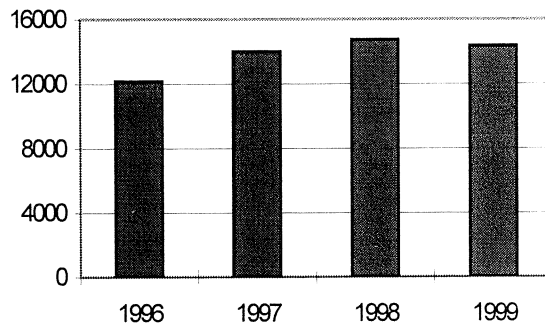


Abb. 5: DTPA-Verkaufsmengen in Europa (t/a)

3.3.2 Hydroxycarboxylate

Für die **Hydroxycarboxylate** existieren nur Schätzwerte von 1981 für deren Verbrauch in *Europa*, der bereits zu diesem Zeitpunkt bei 15.000 t lag [19]. Vom Einsatz der Hydroxycarboxylate in Deutschland gibt es keine exakte Zahlen. Beim Einsatz dieser Komplexbildnergruppe in der Textil-, Leder- und Papierhilfsmittelindustrie ist lediglich **HEDTA** mit ca. 13 t in 1999 nennenswert; **DHEG** und **HEIDA** werden lediglich in vernachlässigbaren Kleinstmengen eingesetzt [13]

3.3.3 Phosphonate

Die Einsatzmenge der Phosphonate in *Europa* bewegte sich 1999 in einem Bereich von ca. 16.000 t [20]. Die jährlichen Produktionsmengen einzelner Verbindungen für 1992 sind in Abb. 6 dargestellt. **PBTC** wird in einer Menge zwischen 1.000 t und 10.000 t in *Deutschland* hergestellt [21]. Da hierfür keine Jahresangabe vorliegt, wurde es in Abb. 6 nicht berücksichtigt. Der geschätzte Verbrauch von **PBTC** in *Eu-*

ropa beträgt 1.000 und 3.000 t/a und in *Deutschland* zwischen 500 bis 1.000 t/a [21]. In *Deutschland* wurden in 1999 in Textil, Leder- und Papierhilfsmitteln die folgenden Phosphonate angewendet: DTPMP: ca. 190 t; HEDP: ca. 145 t; ATMP: ca. 72 t; EDTMP: ca. 37 t und PBTC: ca. 28 t; HDTMP findet hier keine Anwendung [13].

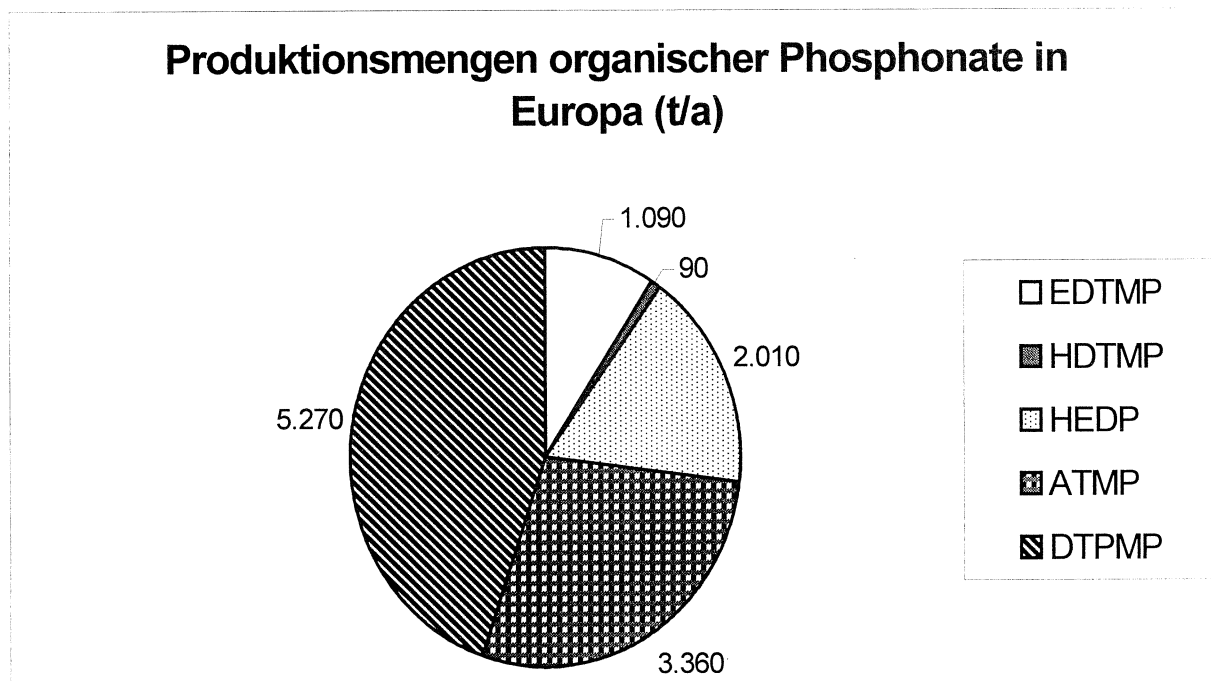


Abb. 6: Produktionsmengen von Phosphonaten in Europa (t/a) 1992 [12]

3.3.4 Weitere relevante Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften

- *S,S*-EDDS und IDS

Für diese Substanzen liegen zur Zeit keine Verbrauchszahlen in *Europa* vor. Es bestehen Tendenzen, *S,S*-EDDS in der Photoindustrie einzusetzen [18].

- *Gluconsäure und ihre Salze*

Gluconsäure wird sowohl als trockenes Natrium-Gluconat, wie auch als 50%ige Gluconsäurelösung angeboten. Im Jahr 1999 wurden in *Europa* rund 40.000 Tonnen der Substanz (Summe Salz und Säure) produziert [4]. Seit 1997 ist die Produktion und der Absatz von Gluconat mengenmäßig von Bedeutung, ca. 50-60% der Produktion wird nach außerhalb Europas exportiert [4]. Der Verbrauch an Gluconsäure in *West-europa* lag 1998 bei 17.000 t (je 5.100 t in der Zementverarbeitung, Metallverarbei-

tung und in Reinigungsmitteln; 1.700 t in weiteren Anwendungen). In *Deutschland* wurden 1999 in Textil-, Leder- und Papierhilfsmitteln keine Gluconate eingesetzt.

- *Glucoheptonsäure und ihre Salze*

Der Verbrauch an Glucoheptonsäure und ihren Salzen ist in *Europa* nur gering und liegt bei etwa 1.500 t [4].

- *Polycarboxylate*

Polycarboxylate werden in *Deutschland* jährlich in einer Größenordnung von ca. 20.000 t in Waschmitteln eingesetzt.

4 Physikalisch-chemische und toxikologische Eigenschaften

4.1 Allgemeine Eigenschaften und Synthese

Alle aufgeführten Komplexbildner sind sehr gut wasserlöslich, wobei die freien Säuren weniger löslich als die Salze sind, sehr gering löslich in organischen Lösungsmitteln und nicht flüchtig.

- **Aminopolycarboxylate**

Bei den Aminopolycarboxylaten befinden sich tertiäre Stickstoffatome an zentraler Position im Molekül und die Säuregruppen sind gebunden an Alkylresten um sie gruppiert (Abb. 1). Mindestens vier funktionelle Gruppen, die Donoreigenschaften besitzen, sind räumlich so angeordnet, dass sie mit mehrwertigen Metallionen in der Regel unter Ausbildung von fünf- oder sechsgliedrige Ringe 1:1-Komplexe bilden können. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind im Anhang (Stoffdaten I.1 – I.4) aufgeführt.

Die kommerzielle Synthese der Aminopolycarboxylate erfolgt in allen Variationen der Umwandlung von Ethylendiamin zu einem Cyanomethyl-Derivat und nachfolgender Hydrolyse.

- **Hydroxypolycarboxylate**

Die Hydroxycarboxylate HEDTA und HEIDA sind den Aminocarboxylaten EDTA und NTA chemisch sehr verwandt, da lediglich eine Carboxylat-Gruppe durch eine Hy-

droxy-Gruppe ersetzt wurde. Die zum Teil höhere Wasserlöslichkeit ihrer Salze unter sauren Bedingungen gegenüber EDTA und NTA kann bei manchen Anwendungen von Vorteil sein.

Quadrol hingegen ist eine reine Tetrahydroxy-Verbindung, welche nur der Vollständigkeit nach mit aufgeführt wurde.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind im Anhang (Stoffdaten I.5 – I.8) aufgeführt.

- **Phosphonate**

Ein oder mehrere Stickstoffatome im Molekül der Aminopolyphosphonate können ein Proton aufnehmen. Dies führt zu einer Ladungstrennung zwischen den Stickstoffatomen und den Carboxyl- bzw. Phosphonsäuregruppen und damit zu einer Betainstruktur führt. Die meisten Phosphonate mit mehr als einer Phosphonat-Gruppe binden zweiwertige Metallionen ähnlich oder besser als NTA (s. Tabelle 4). Neben den Aminopolyphosphonaten haben noch Polyphosphonate eine gewisse Bedeutung erlangt. Ihre Struktur ist ähnlich den Aminophosphonaten, doch fehlen ihnen die zentralen Stickstoffatome.

Abbildung 1 zeigt die zwei wichtigsten Polyphosphonate, HEDP und PBTC. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften aller Phosphonate sind im Anhang (Stoffdaten I.9 – I.14) aufgeführt.

Die Synthese der meisten Phosphonate erfolgt über eine Reaktion von Phosphonsäure, Formaldehyd und entweder Ammonium-Ion zu ATMP oder Aminen zu EDTMP, HDTMP, DTPMP. HEDP wird direkt aus PCl_3 und Essigsäure hergestellt [20]. In den Handel kommen Phosphonate in Form von 25-60%igen wässrigen Lösungen oder aber auch in fester Form [12].

- **Weitere relevante Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften**

Iminodibbernsteinsäure, Na-Salz (IDS)

Die Herstellung von IDS Na-Salz erfolgt aus Maleinsäureanhydrid, Wasser, Natronlauge und Ammoniak [22]. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind im Anhang (Stoffdaten I.17) aufgeführt.

Ethylendiamindisuccinat (S,S-EDDS)

S,S-EDDS ist ein biologisch abbaubarer Ersatzstoff für EDTA. Es handelt sich hierbei um ein Konstitutionsisomer von EDTA. Das biologisch sehr gut abbaubare S,S-

EDDS wird in der Natur von dem Actinomycetenstamm *Acymolatopsis japonicum* produziert. Die im Rahmen der chemischen Synthese erhaltene R,R-Form, wie auch die beiden meso-Formen R,S und S,R sind im Gegensatz zur S,S-Form weniger leicht abbaubar.

Bei der herkömmlichen Produktion aus Dibromethan und L-Aspartat fallen erhebliche Mengen an Brom. Zur Lösung dieses Entsorgungsproblems wird ein kostengünstigeres biotechnologisches Produktionsverfahren für S,S-EDDS angestrebt. Mit Hilfe eines gekoppelten genetischen und bioverfahrenstechnischen Ansatzes könnte der am häufigsten eingesetzte Komplexbildner EDTA bald durch den von Mikroorganismen hergestellten Chelatbildner S,S-EDDS ersetzt werden.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind im Anhang (Stoffdaten I.18) aufgeführt.

Gluconsäure (GA) und Glucoheptonsäure (GHA)

Gluconsäure und Glucoheptonsäure, besonders aber ihr Natriumsalz, sind gute Komplexiermittel für 2- und 3-wertige Ionen (z. B. Eisen-, Kupfer-, Calcium-, Zink- und Aluminiumionen), sogar in stark alkalischen Lösungen. Dies ist wichtig für viele industrielle Anwendungen.

Gluconsäure wird industriell durch eine bakterielle, fermentative Oxidation mit z. B. *Aspergillus niger* aus Glucose hergestellt, während Glucoheptonate durch Reaktion von NaCN mit Glucose synthetisiert werden.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind im Anhang (Stoffdaten I.15 – I.16) aufgeführt.

Polycarboxylate

Polycarboxylate sind überwiegend Copolymerisate aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 3 Gew.-% Maleinsäure mit einer mittleren Molmasse von 70.000 Da.

4.2 Komplexierung

In der Umwelt liegen die Komplexbildner nicht, wie in Abbildung 1 und 2 gezeigt, in freier Form, sondern in der Regel als Komplexe vor. Die Komplexe halten das Metallion in ihrem Zentrum; es ist koordinativ an Stickstoff- und Sauerstoffatome gebunden (Abb. 7). Es sind Koordinationszahlen bis 10 möglich, obwohl oft nur 8 Koordinationsstellen ausgenutzt werden [23]. An Ligandenpositionen des Metallions, die nicht besetzt sind, befinden sich Wassermoleküle.

Wenn ein mehrwertiges Metallion mit einem der organischen Komplexbildner unter Ringbildung reagiert, spricht man von einem Chelatkomplex. Diese Komplexe nehmen eine Sonderstellung ein, da der Chelateffekt, also das scherenartige Umschließen des Zentralions durch den Komplexbildner, die Ursache für die meist sehr hohe Stabilität ist. Nicht nur der Chelateffekt, sondern auch die Größe des Chelatringes spielen eine Rolle bei der Stabilität des Komplexes. Fünf bzw. sechs Ringglieder wie im Fall von EDTA führen im Allgemeinen zu sehr stabilen Komplexen. Als Zentralion kommen für diese Liganden zwei- und dreiwertige Metallionen, wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} oder Fe^{3+} in Frage (Tabelle 4).

Abbildung 7 zeigt die Struktur des Calciumkomplexes von EDTA. Die Stabilität der verschiedenen Metallkomplexe ist stark abhängig vom pH-Wert. Bei niedrigeren pH-Werten sind die Eisenkomplexe der Aminopolycarboxylate generell stabiler als die Calcium- und Magnesiumkomplexe [23].

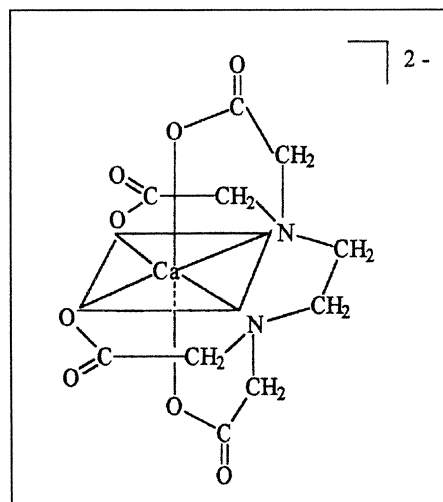


Abb. 7: Schematische Darstellung des CaEDTA-Komplexes.

Nach Schowanek et al. [24] können Komplexbildner in Abhängigkeit ihrer Komplexbildungskonstante in drei Kategorien aufgeteilt werden: schwach, moderat und stark. Substanzen mit schwach komplexierenden Eigenschaften, wie Zeolithe, Polycarboxylate und Citrat werden in der Regel zur Wasserenthärtung verwendet. Sie haben eine hohe Affinitätskonstante zu Calcium und Magnesium.

Starke Komplexbildner wie z. B. DTPA, EDTA, EDTMP und DTPMP (Tabelle 4) hingegen haben eine relativ schwache Affinität zu Calcium- und Magnesium-Ionen, jedoch eine höhere Affinität zu Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium und Zink.

Die Komplexstabilitäten von PBTC und IDS sind für die untersuchten Kationen um viele Größenordnungen schwächer. So ist beispielsweise der DTPA- Fe^{3+} -Komplex ca. 10^{15} mal so stabil wie der von PBTC.

Tabelle 4: Komplexbildungskonstanten (log K) synthetischer Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften bei 0,1 M und 25°C (aus [13, 20, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29]).

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Gd^{3+}	Al^{3+}	Cd^{2+}
EDTA	10,6	8,8	25,0	13,8	18,5	16,4	18,7	14,3		16,5	16,4
NTA	6,4	5,5	15,9	7,5	11,5	10,7	12,9	8,3		11,4	9,8
DTPA	10,8	9,3	28,0	15,5	20,2	18,3	21,4	16,4	23,0	18,7	19,0
PDTA	7,1	6,0	21,4	10,0	18,2	15,2	18,9	13,4			13,5
β -ADA	5,0	5,3	16,12	7,3	11,4	10,0	12,6	8,9			8,2
MGDA	7,0	5,8	16,5	8,4	12,0	10,9	13,9	8,1			10,6
ATMP	7,5	7,2	14,6	-	11,1	16,4	-				
HEDP	6,1	6,6	16,2	-	9,2	10,7	-				
EDTMP	10,2	9,3	-	14,6	-	19,2	21,7				
DTPMP	10,7	10,8	-	17,3	-	20,1	25,3				
PBTC	4,4	5,6	13,3	8,5	8,0	8,3	10,1	11,4		6,1	5,8
S,S-EDDS	4,7*	5,8	22,0*	9,0*	16,8	13	17	12			10,8*
IDS	6,7	6,0	16,1	7,3		13,0	14,3	8,2			

Bemerkungen:

Dunkelgrau unterlegt sind die stabilsten Komplexe eines jeden Kations, hellgrau die schwächsten Komplexe.

*: Komplexbildungskonstante (log K) bei 20°C

4.3 Metallmobilisierung

In geringen Konzentrationen vorkommende Komplexbildner sind nicht in der Lage, Schwermetallionen aus Sedimenten herauszulösen. Sie liegen vielmehr als Metallkomplexe mit Metallionen wie Nickel, Kupfer oder Zink gelöst vor und somit inaktiviert. Ein Austausch der Schwermetallionen aus dem Sediment ist unwahrscheinlich und konnte unter Praxisbedingungen experimentell nicht nachgewiesen werden [23].

In einem gezielten Experiment wurde die Rücklösung von Blei aus kontaminierten Böden u. a. mit Hilfe von **DTPA**, **HEDTA** und **HEIDA** untersucht [30]. Dabei zeigte sich, dass HEDTA wesentlich effektiver als HEIDA und DTPA war, wobei ca. 400 mg/kg HEDTA ca. 1000 mg/kg Blei remobilisieren konnte.

Als niedrigster Wert wurde bei einer zugegebenen Konzentration von 0,05 mg/L Phosphonat eine Mobilisierung von Metallen aus Sedimenten beobachtet [20]. In weiteren Experimenten wurde die Remobilisierung von Kupfer, Blei und Cadmium durch EDTA und **ATMP** untersucht [31]. Dabei zeigte sich eine Remobilisierung erst ab einer Konzentration von 4 – 400 mg/L, wobei die Rücklösung für ATMP etwas geringer als bei EDTA war.

In einem weiteren Versuch zur Remobilisierung von Schwermetallen, wie Cu, Cr, Zn, Cd, Pb und Fe, aus Flusssediment durch jeweils 1 mg/L **EDTA**, **PBTC**, **HEDP** und **Polyacrylat** wurde gefunden, dass PBTC, HEDP und Polyacrylat nicht in der Lage sind, Metallionen zu remobilisieren. Im Gegensatz dazu wurde Cu und Zn durch EDTA in signifikantem Maße in die wässrige Phase überführt [32]. Es zeigte sich auch, dass eine hohe Komplexstabilitätskonstante nicht die einzige Voraussetzung für die Remobilisierung eines Schwermetalls ist, sondern dass auch die Löslichkeit der im Sediment vorliegenden Metallverbindungen (z. B. Oxide) eine wichtige Rolle spielt. So wurde Cr^{3+} auch von EDTA trotz des sehr hohen log-K-Wertes von 23,4 unter den Versuchsbedingungen nicht in die wässrige Phase überführt.

Polycarboxylate mit zu erwartenden Maximalkonzentrationen von 9 mg/kg Boden tragen nicht zur Schwermetallmobilisierung bei.

4.4 Toxizität

Alle recherchierten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften zeigen eine geringe Ökotoxizität, wobei die einzelnen Testergebnisse je-

doch sehr stark von den Messbedingungen abhängig sind. Vor allem die Wasserhärte bzw. die Form, in der die Komplexbildner vorliegen, aber auch der pH-Wert des Mediums, spielen eine entscheidende Rolle. Tabelle 5 gibt die akute Fischtoxizität von NTA, EDTA und DTPA für den Sonnenbarsch wieder [33,34].

Tabelle 5: Akute Fischtoxizität von NTA, EDTA und DTPA für *Lepomis macrochirus* (Sonnenbarsch) LC₅₀, 96h

	Säure pH: ca. 4	Ca-Komplex pH: ca. 7	Na-Salz pH: ca. 9
NTA	-	-	ca. 350 mg/L
EDTA	100 mg/L	2340 mg/L	412 mg/L
DTPA	-	-	446 mg/L

Die LC₅₀-Werte der Natriumsalze liegen zwischen 350 mg/L und 450 mg/L. Unter den gleichen Bedingungen hat freies EDTA ein LC₅₀ von 100 mg/L und Calciumgebundenes EDTA ein LC₅₀ von über 2000 mg/L. Grund für die weitaus geringere Toxizität des Calciumkomplexes ist die Tatsache, dass durch Zugabe des Komplexbildners die Wasserhärte im Testsystem nicht verändert wird. Da die Versuchsbedingungen bezüglich der zu untersuchenden Salze nicht standardisiert sind, ist es schwierig Literaturdaten zur Toxizität von Komplexbildnern miteinander zu vergleichen.

Die Komplexbildner **DTPA**, **β-ADA**, **MGDA**, **PDTPA** zeigen eine geringe aquatische Toxizität. Die akute Toxizität der Aminopolycarboxylate für Daphnien liegt bei über 100 mg/L (EC₅₀, 48h). Tests auf die chronische Toxizität der Aminopolycarbonsäuren für Pseudomonaden ergaben EC₁₀ Werte von 0,48 – 10 mg/L. Die akute Fischtoxizität liegt bei einem LC₅₀ Test an der Regenbogenforelle für die Aminopolycarbonsäuren bei über 100 mg/L [35, 36] (siehe auch Anhang I.1 – I.4).

Für **HEDP** und **ATMP** stellten *Huber et al.* LC₅₀ Werte von 223 bzw. 263 mg/L an Karpfen fest [37]. *Schöberl et al.* fanden eine Daphnientoxizität von 160 bis 510 mg/L für ATMP, HEDP und EDTMP [38]. Der Daphnientoxizitätswert für PBTC liegt bei 300 mg/L [39]. Weitere Toxizitätsuntersuchungen auf PBTC ergeben keine Anzeichen für einen negativen Effekt für das aquatische Leben [40].

Tabelle 6 gibt Toxizitäten der Phosphonsäuren und Aminophosphonsäuren für Forellen, Daphnien und Algen wieder [39, 41] (s. auch Anhang I.9 – 1.14).

Tabelle 6: Toxizitäten der Phosphonsäuren und Aminophosphonsäuren; Angaben in mg/L nach [39, 41]

	Forelle 96h LC ₅₀	Daphnia magna 48h EC ₅₀	Algae selenastrum 96h EC ₅₀
ATMP	160	297	19,6
DTPMP	573	242	1,9
EDTMP	250	510	0,4
HDTMP	440	574	28
HEDP	200	527	3,0
PBTC	5300	300	Nicht bekannt

Sowohl IDS (Bayer AG) als auch S,S-EDDS (Octel, GB) wurden von den Herstellern als toxikologisch unbedenklich eingestuft [22; 42] (Tabelle 7).

Tabelle 7: Toxizitäten von S,S-EDDS und IDS; Angaben in mg/L nach [22; 42]

	Zebrafisch 96h LC ₅₀	Daphnia magna EC ₅₀	Algae selenastrum EC ₅₀
[S,S]-EDDS	> 1000 (OECD 203)	> 1000 (OECD 202)	> 100
	Fisch 96h LC ₀	Daphnia magna 48 h EC ₀	Algenwachstumshemmtest EC ₅₀
IDS	> 83	> 84	> 94,5

Aufgrund der nahen Verwandtschaft mit vielen natürlichen Bodenbestandteilen, insbesondere mit Huminstoffen, gelten synthetische **Polycarboxylate** als toxikologisch und ökotoxikologisch weitgehend unbedenklich.

4.5 Bioakkumulation

Die Biokonzentrationsfaktoren für **ATMP** und **HEDP** in Fischen von 17,7 und 17,9 sind, stellvertretend für alle **Phosphonate**, sehr niedrig, so dass von einer geringen Neigung zur Bioakkumulation ausgegangen werden muss [20, 40]. Das Gleiche gilt auf Grund der hohen Wasserlöslichkeit auch für die **Aminopolycarboxylate**, und kann teilweise sogar ganz ausgeschlossen werden [23]. Für die **Hydroxycarboxylate** sind keine Untersuchungen in der Literatur beschrieben.

5 Analytik

5.1 Aminopolycarboxylate

5.1.1 Literatur

Aminopolycarboxylate lassen sich durch Ionenpaarchromatographie und Nachsäulenderivatisierung durch Zugabe von Fe^{3+} -Ionen zur Bildung eines Eisenkomplexes nachweisen [43]. Dieser Eisenkomplex wird dann spektrometrisch detektiert. Trotz vorangehender Anreicherung zur Senkung der Nachweisgrenze ist diese Methode zu unempfindlich, um die in Oberflächenwässern zu erwartenden Konzentrationen zu bestimmen. Hierfür erfolgt nach dem DIN-Norm-Entwurf 38413-10 [44] die Analytik der Aminopolycarboxylate mit Hilfe der EI-MS nach Anreicherung durch Eindampfen, Überführung in den n-Butylester durch eine Acetylchlorid/n-Butanol-Mischung und anschließender gaschromatographischer (GC) Trennung. Eine Detektion mittels Massenspektrometer (MS) ist von Vorteil, da z. B. die Trennung von MGDA und NTA auf üblichen GC-Kapillarsäulen nur unvollständig erfolgt.

Weiterhin ist bei der Analytik von Wasserproben auf Aminopolycarboxylate die Anreicherung an Anionenaustauschersäulen möglich. Die Desorption wird mit Ameisensäure durchgeführt. Die Veresterung erfolgt mittels einer Acetylchlorid/isopropanol-Mischung zu den entsprechenden Isopropylestern [45]. Die Bestimmung von DTPA, β -ADA, MGDA, 1,3-PDTA aus Oberflächengewässern ist nach dieser Methode bis zu einer Konzentration von etwa 1 – 2 $\mu\text{g/L}$ durchführbar [5].

Zur GC-MS Analyse und zur Probenaufbereitung der Aminocarbonsäuren werden üblicherweise Substanzen mit chemisch ähnlicher Struktur als Anreicherungsstandards eingesetzt. Aufgrund ihrer ähnlichen Struktur wird angenommen, dass sie während der Probenvorbereitung und der anschließenden Analyse nahezu das gleiche chemische und physikalische Verhalten zeigen wie die Analyten selbst. *Soßdorf et al.* haben für NTA, EDTA und DTPA gezeigt, dass bei wässrigen Matrices, wie Trinkwasser, Oberflächenwasser oder Kläranlagenablauf erhebliche Unterschiede zwischen dem Verhalten der Anreicherungsstandards und den Analyten bestehen [46]. Dem gegenüber steht die Verwendung der Analyten in ihrer ^{13}C -markierten Form als interne Standards mit wesentlich besseren Wiederfindungsraten.

Aus diesem Grund wurden, genau wie schon für NTA, EDTA und DTPA [46], im Rahmen dieses Projektes ^{13}C -isotopenmarkierte Substanzen der Komplexbildner MGDA, β -ADA und PDTA synthetisiert [47].

5.1.2 Eigene Arbeiten [47]

Die Synthese der ^{13}C -isotopenmarkierten Aminocarbonsäuren MGDA, β -ADA und PDTA erfolgte durch N-Alkylierung von Aminen mit α -Bromessigsäureestern (α -C-Atom ^{13}C -markiert) und anschließendem Verseifen (Abb. 8).

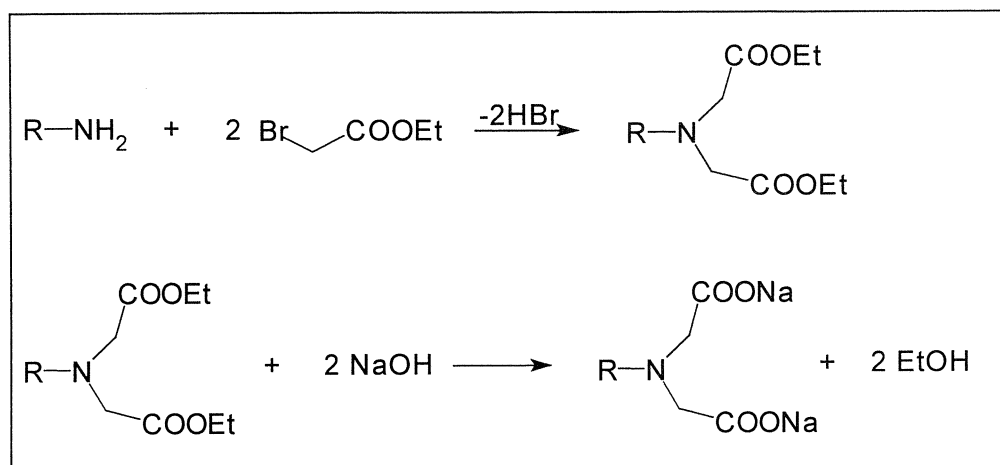


Abb. 8: Darstellung von ^{13}C -markierten Aminopolycarbonsäuren

N-Ethyldiisopropylamin diente bei dieser in-situ-Reaktion als Hünig-Base zum Abfangen des Halogenwasserstoffs. Vor der alkalischen Verseifung des jeweiligen Esters in einem zweiten Reaktionsschritt, wurde das Produkt über C_{18} -Material präparativ-chromatographisch aufbereitet. Die Identifikation gelang massenspektrometrisch nach Derivatisierung zum iso-Propylester und gaschromatographischer Trennung [47].

Die synthetisierten ^{13}C -markierten Komplexbildner wurden mit den üblichen internen Standards bei GC-MS Analysen mit vorheriger Probenaufbereitung verglichen. Es wurden drei verschiedene Matrices ausgewählt: Trinkwasser, Oberflächenwasser vom Rheinkilometer 507 und Kläranlagenablauf der Kläranlage Wiesbaden. Die Wasserproben wurden mit den Analyten versetzt und sowohl ^{13}C -markierte interne Standards als auch die herkömmlichen Anreicherungsstandards NTP und EDDADP zugegeben [45]. Die Anreicherung erfolgte zum einen in Anlehnung an den DIN-Entwurf [44] zur Analyse von Komplexbildnern, zum anderen mittels Festphasenextraktion an starkem Anionentauschermaterial (SAX). Nach erfolgter Anreicherung,

Derivatisierung zum gewünschten Ester und GC-MS-SIM Messung analog dem DIN-Entwurf [44] wurden Wiederfindungsraten und Standardabweichungen verglichen.

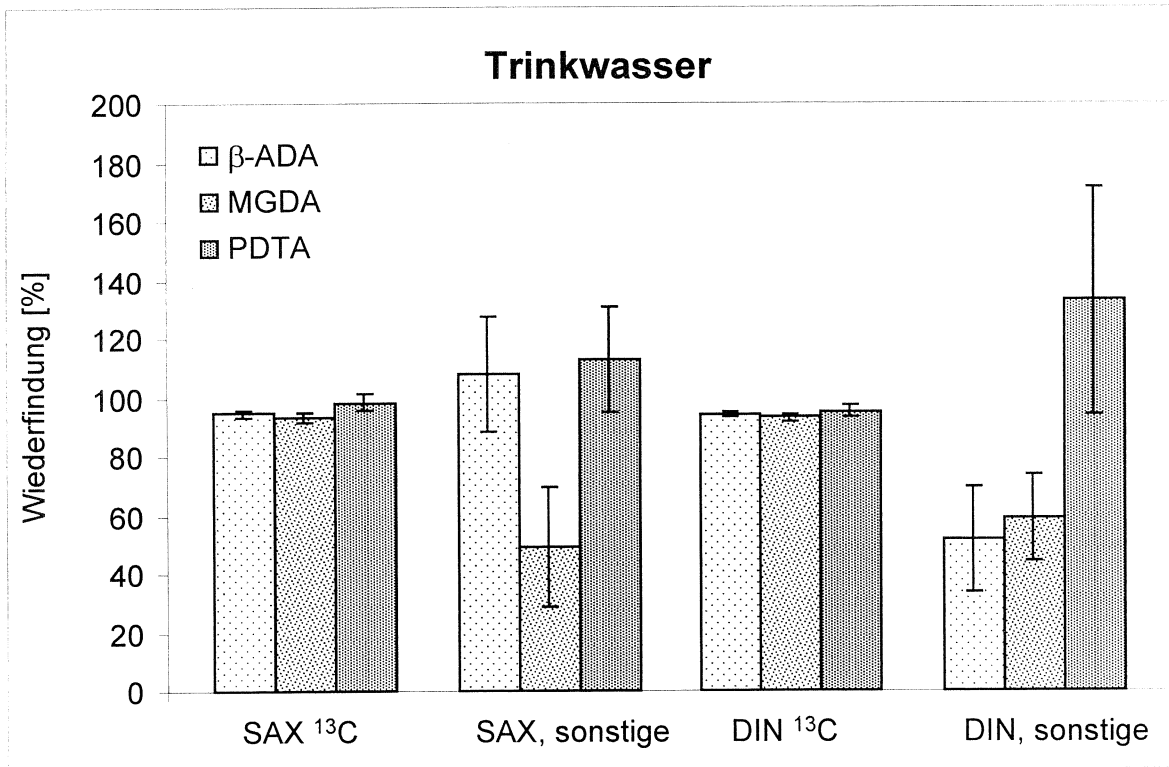


Abb. 9: Wiederfindungsraten in % von β -ADA, MGDA und PDTA aus Trinkwasser ($n = 10$) unter Verwendung von ^{13}C -Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).

Bei der Analyse der Komplexbildner in Trinkwasser (Abb. 9) erhält man mit ^{13}C -markierten internen Standards sehr gute Wiederfindungsraten und Standardabweichungen. Die herkömmlichen internen Standards hingegen erzeugen Abweichungen in der Wiederfindung von bis zu 50% und zeigen eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit. Dies tritt sowohl bei Bestimmungen mittels SAX als auch nach dem Verdampfen der Probe auf.

Werden die Komplexbildner aus Oberflächenwasser nachgewiesen (Abb. 10), zeigen die ^{13}C -markierten Standards hohe Wiederfindungen um 100% und geringe Standardabweichungen. NTP und EDDADP dagegen zeigen wiederum Über- und Unterbestimmungen mit deutlich höheren Standardabweichungen. Besonders auffallend ist hierbei die Überbestimmung von PDTA sowohl nach der Verdampfungsmethode mit einer Wiederfindungsrate von 400%, als auch nach Anreicherung mit SAX mit einer Wiederfindungsrate von 200%.

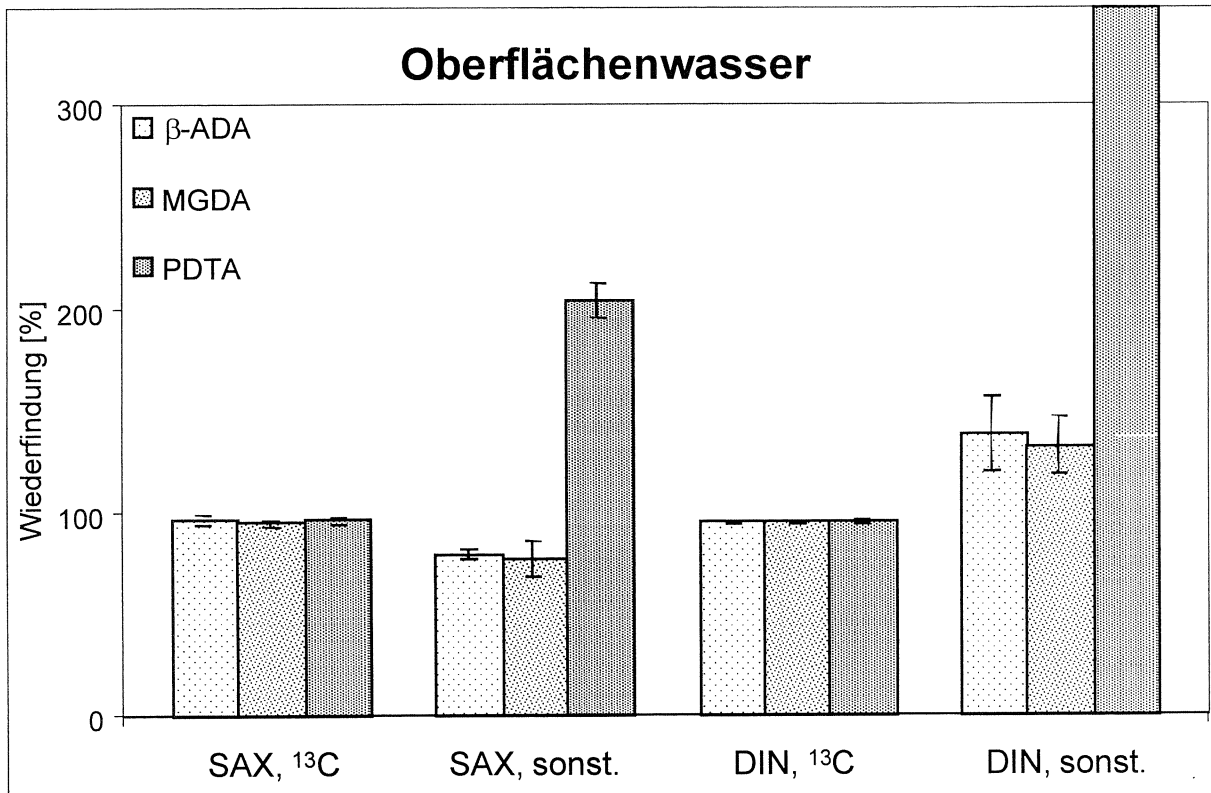


Abb. 10: Wiederfindungsraten in % von β -ADA, MGDA und PDTA aus Oberflächenwasser ($n = 10$) unter Verwendung von ^{13}C -Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).

Bei der sehr komplexen Matrix des Kläranlagenablaufs gelingt die Bestimmung der Komplexbildner mit ^{13}C -markierten internen Standards mit guten Wiederfindungen und geringen Standardabweichungen (Abb. 11). Werden EDDADP beziehungsweise NTP als Anreicherungsstandard verwendet, ergeben sich sowohl bei der Verdampfungsmethode als auch durch SAX-Anreicherung teilweise sehr große Fehlbestimmungen mit schlechter Reproduzierbarkeit.

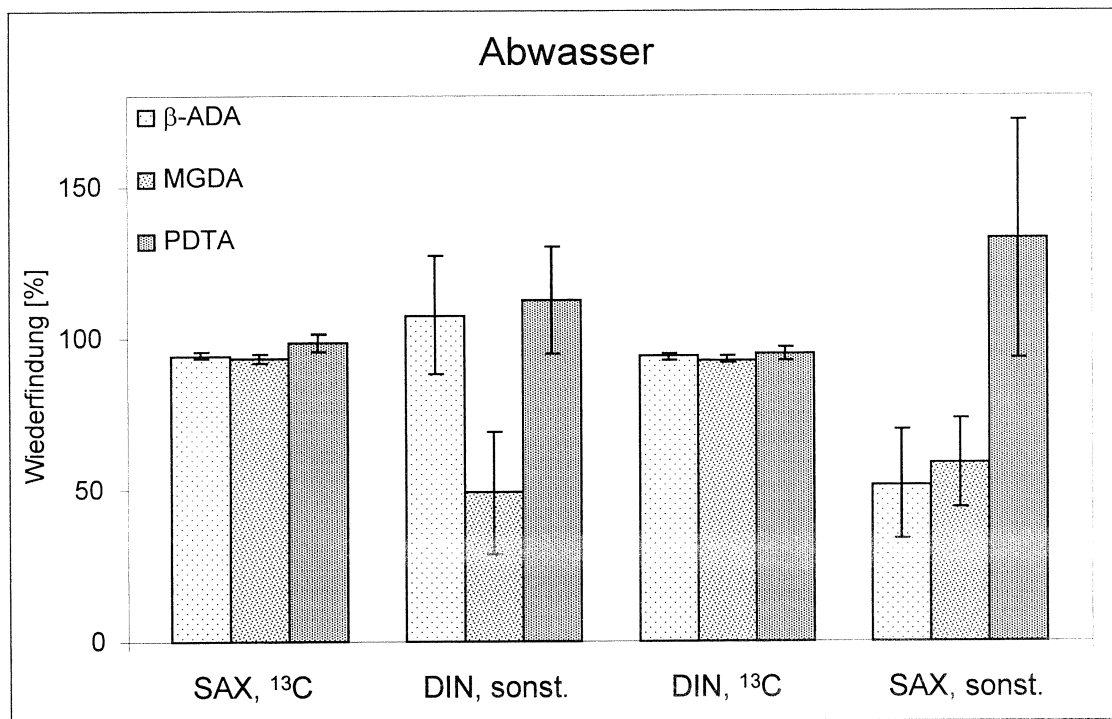


Abb. 11: Wiederfindungsraten in % von β -ADA, MGDA und PDTA aus Abwasser ($n = 10$) unter Verwendung von ^{13}C -Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).

Die herkömmlichen internen Standards zur Bestimmung der Aminocarbonsäuren liefern bis auf wenige Ausnahmen Über- oder Unterbestimmungen mit hohen Standardabweichungen. Somit scheint sich ihr Verhalten gegenüber den Analyten doch signifikant zu unterscheiden. Unterschiede können im Adsorptionsverhalten an der SAX-Phase, in der Vollständigkeit der Derivatisierungsreaktion oder durch verschiedene Matrixeffekte auf internen Standard und Analyt auftreten. Je nach Ausprägung erhält man dann Unter- oder Überbestimmungen.

Abschließend wurden noch die absoluten Wiederfindungen bestimmt, indem jeweils eine unangereicherte Probe gegen eine angereicherte gemessen wurde. Die absolute Wiederfindung bei Anreicherung nach der Verdampfungsmethode liegt für β -ADA und MGDA über 90%, und nach Anreicherung über SAX um 75% (Abb. 12).

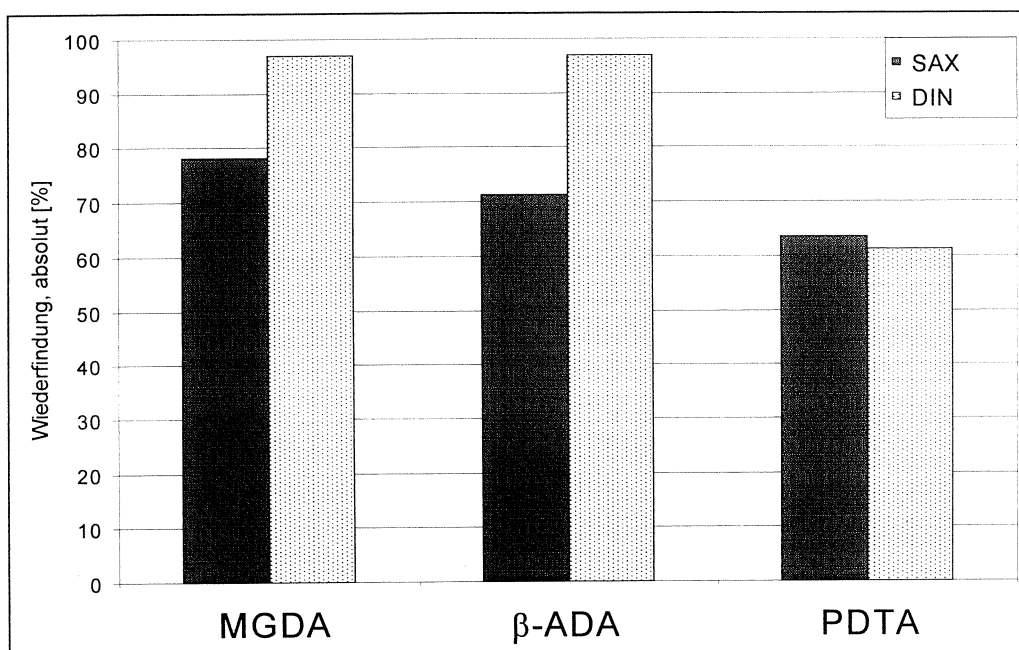


Abb. 12: Absolute Wiederfindungen (n = 10)

Für die geringere Wiederfindung von PDTA im Vergleich zu MGDA und β -ADA, nach der Anreicherung in Anlehnung an die zukünftige DIN-Norm [44], gibt es bisher keine Erklärung.

5.2 Hydroxycarboxylate

Auch die Anreicherung der Hydroxycarboxylate kann auf stark basischem Anionenaustauscher mit nachfolgender Elution mittels Ameisensäure durchgeführt werden. Durch anschließende Derivatisierung mit wässriger Trimethylaniliniumhydroxydlösung (TMAH) können die Carbonsäuregruppen in die entsprechenden Methylester sowie die Hydroxygruppen in die entsprechenden Methylether überführt werden. Die analytische Bestimmung der Derivate erfolgt mittels GC/MS. Mit dieser Methode ist laut Literatur eine Bestimmung von DHEG, HEDTA, HEIDA bis zu einer Konzentration von 5 $\mu\text{g/L}$ möglich [5].

Letzteres konnte jedoch nicht verifiziert werden, da weder die Anreicherung noch die Derivatisierung mit TMAH reproduzierbare Ergebnisse lieferte.

Auch die Verwendung von matrixunterstützter Laserdesorptions-Ionisation-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI/TOF-MS) zur Analyse von Hydroxycarboxylaten brachte sowohl im positiv - als auch im negativ-Modus keine befriedigenden Ergebnisse, die Ionisierung wurde durch zu hohe Salzkonzentrationen in den Proben un-

terdrückt [48]. Auch die Verbesserung der Messempfindlichkeit durch Einsatz einer Ionenaustauschersäule war nicht ausreichend zur Messung realer Proben.

Weitere Literatur zum Nachweis der Hydroxycarboxylate in Realproben beschränkt sich lediglich auf die Bestimmung von HEDTA in Militärabfall unter Verwendung von reverser Polaritäts-Kapillarelektrophorese [49]. Diese Analysenmethode konnte im Rahmen dieses Projektes jedoch nicht etabliert werden.

Da keine Anreicherungsmethode existiert, ist die Bestimmung von Quadrol aus wässrigen Proben bisher nicht möglich. Letzteres war auch kein Ziel dieses Projektes.

Aufgrund dieser analytischen Schwierigkeiten ist eine routinemäßige Untersuchung von Hydroxycarboxylaten in Umweltproben auch in anderen Labors zur Zeit nicht möglich.

5.3 Phosphonate

5.3.1 Literatur

Aufgrund der geringen Reaktivität der meisten Phosphonate, ihrer geringen Selektivität auf Trennsäulen und dem Fehlen charakteristischer UV- und IR- Signale ist die Analyse von Phosphonate schwierig [20]. So lassen sich nur einzelne Phosphonate nach polarographischer Trennung der Säuren photometrisch bestimmen [50]. An Stelle der Detektion als Fe-Komplexe ist auch eine phosphorspezifische Detektion möglich, da die Reaktion durch andere Komplexbildner oder Ionen wie z.B. Cl^- leicht gestört wird und außerdem unspezifisch in Bezug auf Phosphonate ist. Die phosphorspezifische Detektion basiert auf der photometrischen Bestimmung von Phosphorvanadomolybdänsäure [51].

Diese Methoden lassen sich jedoch nicht auf die Bestimmung von Phosphonaten in Umweltproben anwenden [20]. Eine Methode, welche von *Schowanek et al.* bereits 1990 beschrieben wurde, erlaubt leider nicht die Unterscheidung zwischen Phosphonaten und anderen organischen P-Quellen, weshalb auch diese Methode nur im Labor, jedoch nicht zur Untersuchung von Umweltproben geeignet ist [52].

Vielversprechend hingegen ist die Bestimmung von Phosphonaten durch Ionenpaar-HPLC und UV-Detektion nach Komplexierung mit Eisen-(III)-Ionen [53]. Diese Methode eignet sich prinzipiell zur Bestimmung von Phosphonaten in Zu- und Abläufen

von Kläranlagen bis zu einem Konzentrationsbereich von 5×10^{-8} M für ATMP und 1×10^{-7} M für DTPMP.

Damit gelang es den Autoren Phosphonate in Zu- und Abläufen von Kläranlagen nach einem vorgeschalteten Anreicherungsschritt um den Faktor 10 durch Ausfällung mit CaCO_3 in einem Konzentrationsbereich von 30 bis 980 $\mu\text{g/L}$ zu bestimmen [54]. Entscheidender Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Identifizierung und Quantifizierung unspezifisch ist, da sie lediglich über die Retentionszeit bei der UV-HPLC erfolgt. Auch ist die Wahrscheinlichkeit von falschpositiven Befunden wegen des zu hohen Untergrundes in den Chromatogrammen (Daten nicht aufgeführt) bei der gewählten Wellenlänge zu groß. Klinger hat sich in seiner Doktorarbeit mit der Entwicklung von HPLC-MS-Methoden zur Bestimmung von Phosphonaten in Umweltmatrizes beschäftigt [55], konnte aber mit den gewählten massenspektrometrischen Methoden nur eine Bestimmungsmethode für Phosphonate in demineralisiertem Wasser entwickeln.

Eine Anwendung, der in der Literatur beschriebenen Methoden auf Oberflächenwässer, ist bisher wegen der oben angeführten Nachteile noch nicht erfolgt. Problematisch ist bereits die Analytik mit der LC von Kläranlagenwässern, mit stark matrixbehafteten Proben.

Zur Bestimmung polarer und ionischer organischer Spurenstoffe hat sich mittlerweile auch in der Abwasseranalytik zunehmend der Einsatz der LC-Electrospray (ES) - MS durchgesetzt. Die massenspektrometrische Detektion ist wegen der erhöhten Nachweisempfindlichkeit besser geeignet als z. B. die Leitfähigkeits- oder die UV-Detektion. Ein zusätzlicher Vorteil wird dadurch erzielt, dass detaillierte Strukturaussagen über bisher unbekannte Substanzen gemacht werden können. Limitiert wird der Einsatz der LC-MS in der Umweltanalytik hauptsächlich durch hohe Salzkonzentrationen, die einerseits bereits durch die zu untersuchende Matrix der Kläranlagenwässer, andererseits durch die erforderliche Verwendung von salzhaltigen Eluenten bzw. Pufferlösungen zur Trennung auf den HPLC-Säulen gegeben sind. Die dabei auftretenden Probleme sind:

- Co-Elution der zu bestimmenden Analyte mit der Salzfront
- Erhöhung des Untergrundrauschens im Massenspektrum/Chromatogramm
- Inkrustationen in der Ionenquelle

Bisher konnten viele polare und schwierig zu detektierende Analyte, wie Komplexbildner (z. B. EDTA) und deren Metabolite nicht mittels LC-MS bestimmt werden. Lediglich Spezialmethoden, die in der Regel eine zeitaufwendige Probenvorbereitung und Derivatisierungsreaktionen einschließen, erlaubten eine Bestimmung solcher Verbindungen.

Aufgrund der Probleme der komplexbildenden Eigenschaften der **Phosphonate** bietet sich das von uns entwickelte Verfahren der Suppressor (SUP)-LC-MS zur Analytik dieser Verbindungen an [56, 57].

5.3.2 Eigene Methodenentwicklung zur Bestimmung von Phosphonaten mittels SUP-LC-MS

Schaltet man zum Austausch der in der Probe oder Eluenten enthaltenen Kationen gegen H^+ -Ionen zwischen Trennsäule und MS ein Suppressormodul (Abb. 13), so lassen sich die limitierenden Effekte aufgrund hoher Salzkonzentrationen oder Ionenpaar-Reagenzien erheblich reduzieren.

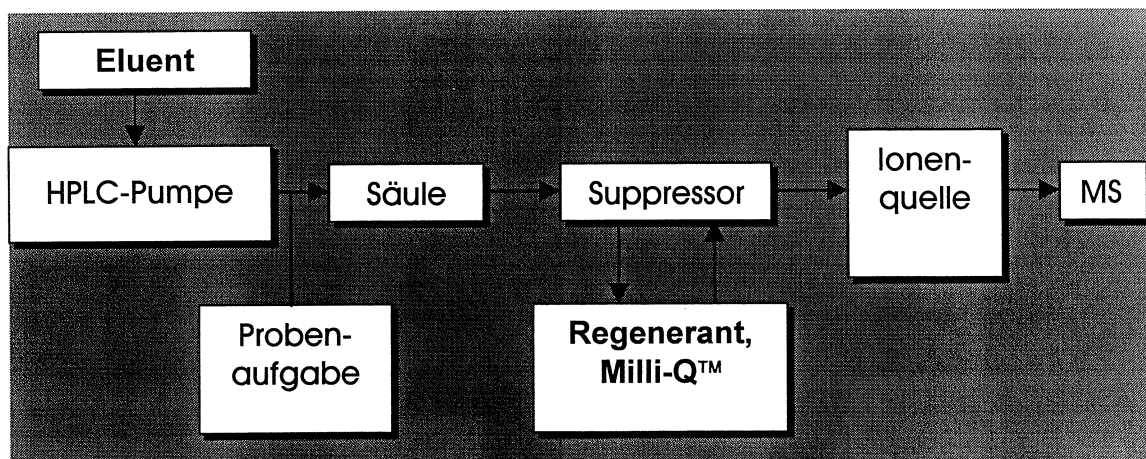


Abb. 13: Schematischer Versuchsaufbau der SUP-LC-MS.

Der benutzte Suppressor (Metrohm, Herisau, Schweiz) besteht aus drei kleinen Ionenaustauschersäulen. Von diesen ist eine in den Eluentenstrom geschaltet, um einen Austausch der Kationen aus Probe und Eluent gegen H^+ zu gewährleisten, eine zweite Säule wird mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert und die dritte mit Reinstwasser gespült. Diese diskontinuierlich regenerierbaren Suppressoren haben ihren Vorteil in der hohen Druckstabilität und Reinheit. Zur Regeneration des

Suppressors wurde dieser nach jedem Lauf, spätestens jedoch nach 60 min einmal weitergeschaltet, um eine Überlastung des Austauschers zu verhindern.

Durch den Austausch der Kationen gegen H^+ wird das Untergrundrauschen im Massenspektrometer stark reduziert. Das verbesserte Signal/Rausch-Verhältnis führt zu niedrigeren Nachweisgrenzen. Die Verkrustung an der Ionenquelle wird verhindert.

Bei Verwendung von Anionenaustauschersäulen kann man von Ionenchromatographie-(IC)-MS sprechen. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde an einer Reihe von Substanzen, wie EDTA, Glyphosat und dessen Metaboliten AMPA überprüft. Abwasserproben können ohne Probenvorbereitung direkt mittels IC-MS untersucht werden.

Nachteilig wirkt sich für die Anwendung dieser Methodik in der Routineanalytik das Auftreten von "Negativsignalen", verursacht durch die anorganischen Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat, aus. Auch kann der Suppressor, welcher im Prinzip einen Kationenaustauscher darstellt, zur Peakverbreiterung von als Kationen oder Zwitterionen vorliegenden Substanzen, wie z. B. AMPA, führen.

Mit der IC-MS lassen sich polare organische Spurenstoffe, die eine beliebige Säuregruppe tragen, auch auf diese Art gut trennen und quantifizieren.

Eine Trennung der Phosphonate auf einer Anionenaustauschersäule ist nicht gelungen. Die Verbindungen konnten nicht mehr von der Säule eluiert werden. Deshalb wurde analog *Knepper und Kruse* [57] die Trennung auf einer RP-C-18 Säule unter Zugabe von 10 mmol/L Tetraethylammoniumacetat (TEAAc) und anschließender Abtrennung des schwerflüchtigen Ionenpaarreagens durch Suppressor durchgeführt (SUP-LC-MS).

Für die analytische Bestimmung der Phosphonate mittels SUP-LC-MS wurden die folgenden Messbedingungen gewählt, bzw. entwickelt:

- MS-System: API 150, Perkin-Elmer-Sciex (Toronto, Kanada)
- Messung im Negativ Modus
- Orificespannung: - 15 V
- Ringelektrodenspannung: - 110 V
- Temperatur: 450 °C

- HPLC-System: Perkin-Elmer
- Suppressor: Metrohm
- Regenerationslösung: 50 mmol/L H_2SO_4
- Spüllösung: MilliQ-Wasser

- HPLC-Säule: RP C₁₈-Säule
- Eluent A: 10 mmol/L Tetraethylammoniumacetat (TEAAc)
- Eluent B: 20/80 MilliQ/Acetonitril (v:v) + 10 mmol/L TEAAc

Das Eluentenprogramm zur HPLC-Trennung ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Eluentenprogramm zur HPLC-Trennung der Phosphonate

Zeit (min)	Fluss (µL/min)	Gradient	Eluent A (%)	Eluent B (%)
0	200	0	100	0
2	200	0	100	0
15	200	1	20	80
16	200	1	20	80
21	200	1	100	0
35	200	1	100	0

Nach Optimierung der MS-Parameter, Orifice- und Ringelektrodenspannung (State-files), wurden von allen zu untersuchenden Phosphonaten Massenspektren nach Direktinjektion einer Lösung mit einer Konzentration von jeweils 20 µg/mL aufgenommen, um charakteristische Massen für eine Identifizierung der Substanzen zu erhalten. In Abb. 14 ist das so aquirierte Massenspektrum von EDTMP aufgeführt. Man erkennt das deprotonierte Molekülion ($m/z = 435$) mit einer Reihe von Natriumaddukten ($m/z = 457$; 479) sowie charakteristische Fragmentationen.

Wie zuvor beschrieben können mit Hilfe der SUP-LC-MS Massenspektren ohne Salzaddukte aquiriert werden. Dies vereinfacht eine Zuordnung der Signale sowie eine Quantifizierung wesentlich.

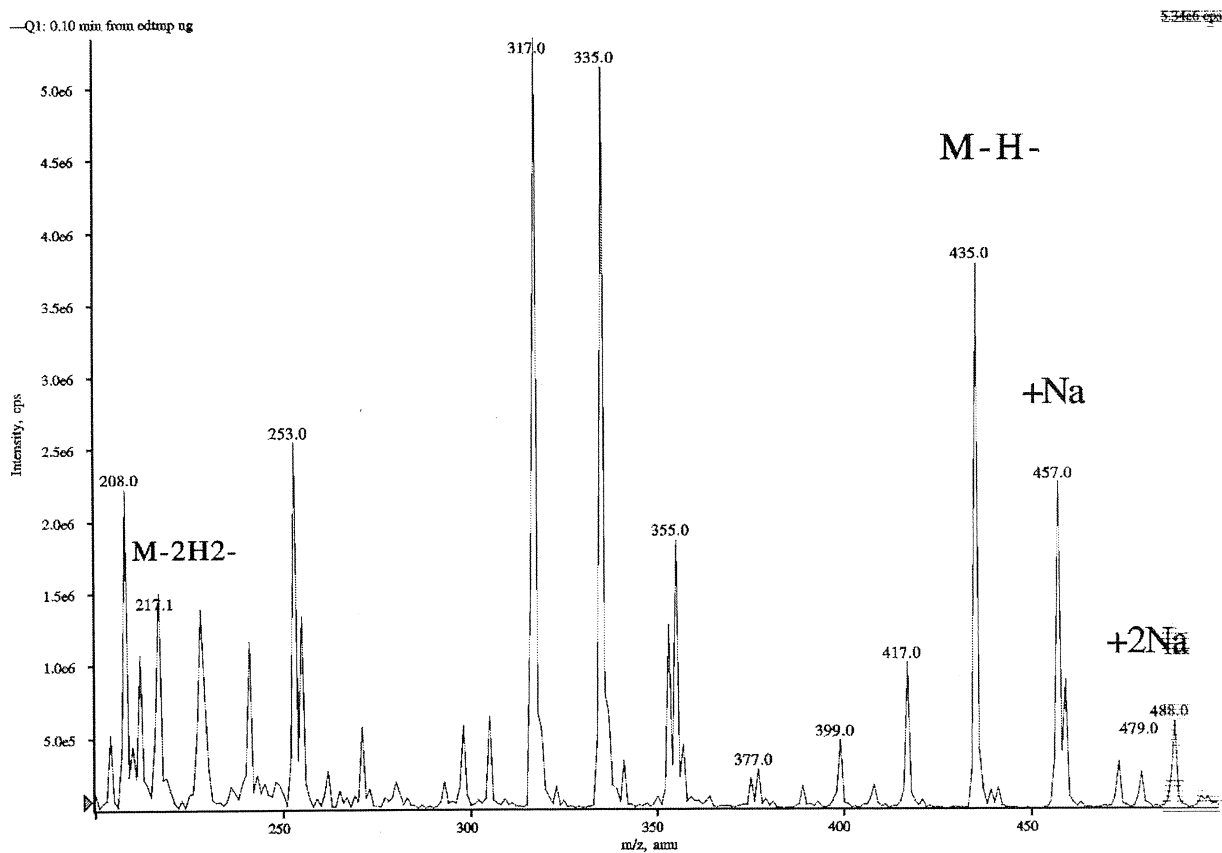


Abb. 14: (-)-ESI-MS-Spektrum von EDTMP nach Direktinjektion über Spritzenpumpe

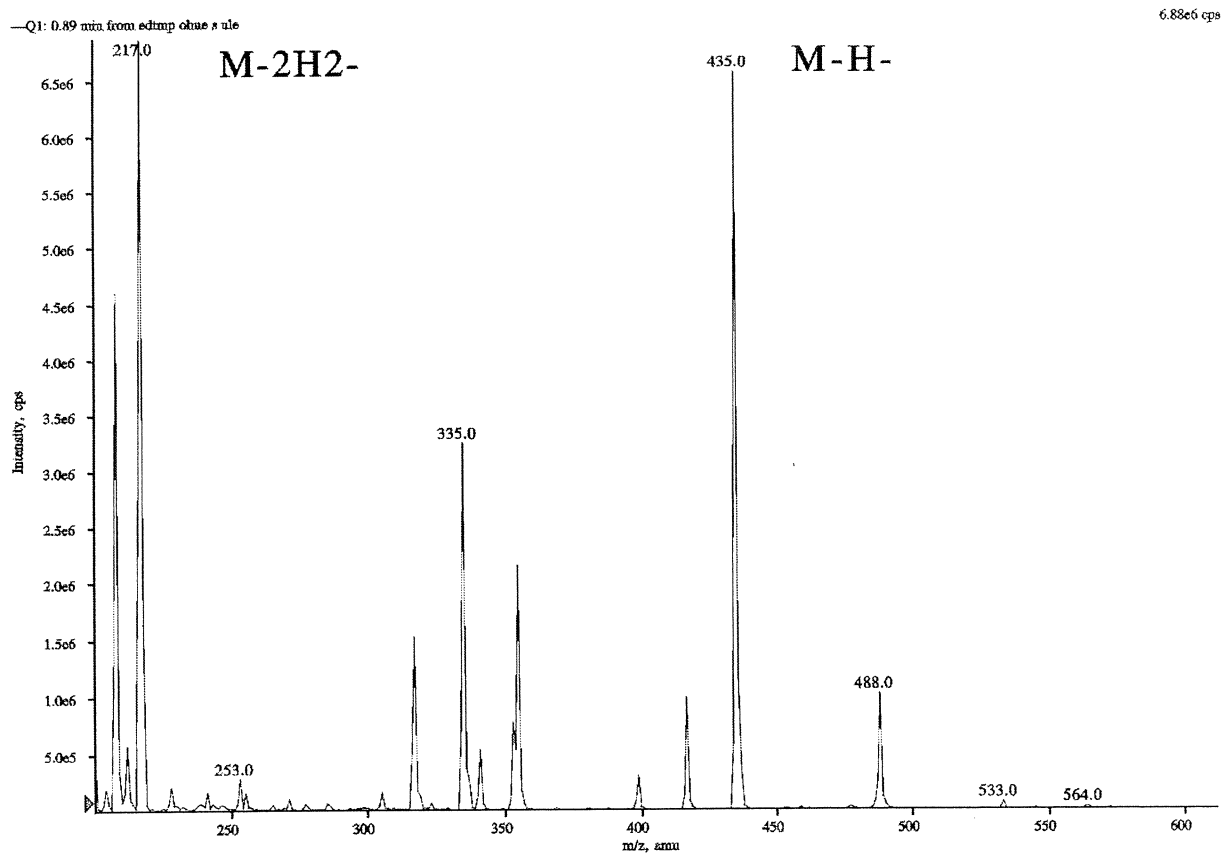


Abb. 15: (-)-SUP-MS-Spektrum von EDTMP nach Direktinjektion über Spritzenpumpe

Das SUP-LC-MS-Spektrum von EDTMP, welches erneut nach Direktinjektion einer Lösung von 20 µg/L über den Suppressor aufgenommen wurde, ist in Abb. 15 aufgeführt. Man erkennt, dass keine Salzaddukte des Moleküls mehr auftreten und die einfach und doppelt negativ geladenen Molekülonen die intensivsten Signale im Massenspektrum darstellen. Dies sind gute Voraussetzungen für eine mögliche Quantifizierung. In Tabelle 9 sind die so ermittelten charakteristischen Massen $[M-H]^-$ und $[M-2H]^{2-}$ sowie die ausgewählten Messionen zur Quantifizierung der untersuchten Phosphonate aufgeführt.

Tabelle 9: Molmassen und ausgewählte Messionen der Phosphonate

Substanzen	M	$[M-H]^-$	$[M-2H]^{2-}$	Mession1	Mession2
ATMP	299	298	148	298	148
DTPMP	573	572	285	572	285
EDTMP	436	435	217	435	217
HDTMP	492	491	245	491	245
HEDP	206	205	101	205	101
PBTC	270	269		269	251

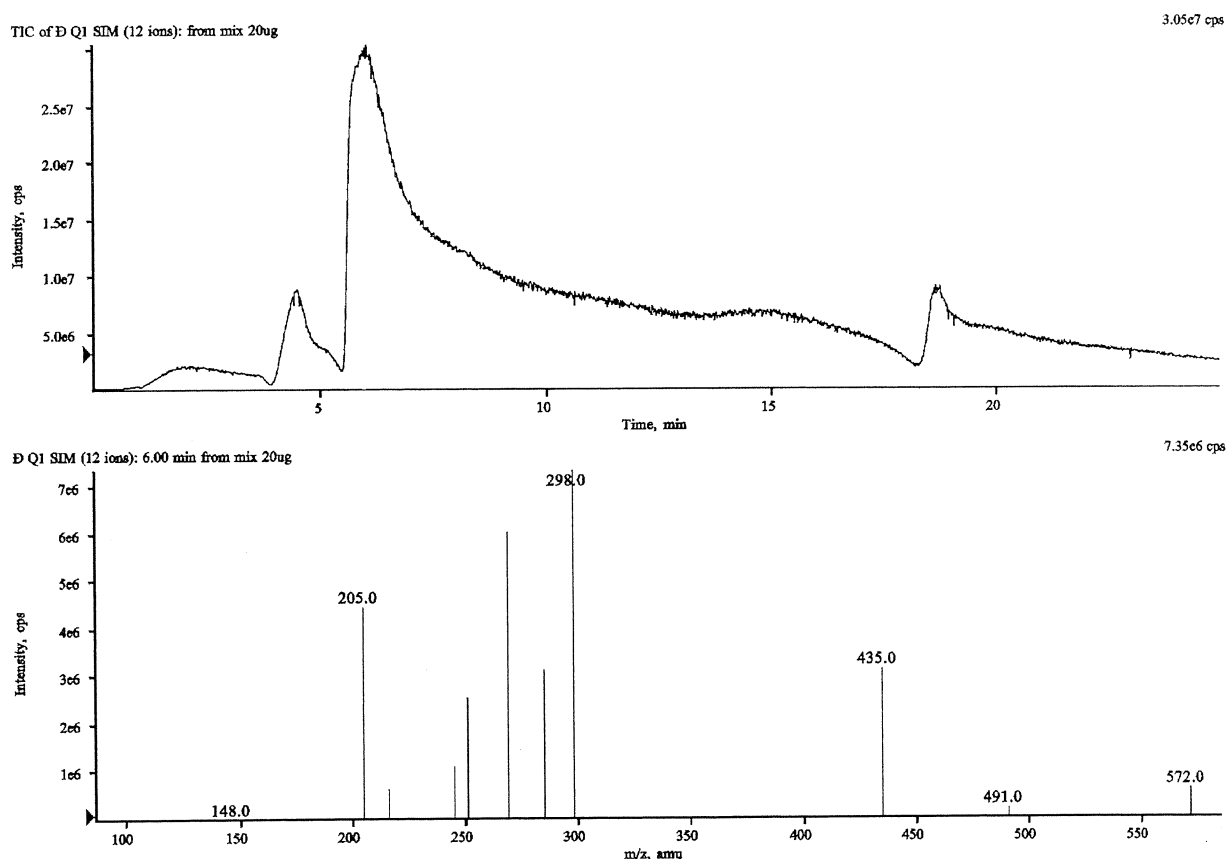


Abb. 16: (-)-SUP-LC- MS-Chromatogramm und SIM-MS-Spektren der 6 ausgewählten Phosphonate (je 20 µg/mL).

100 µL einer Lösung von je 20 µg/mL der ausgewählten 6 Phosphonate in MilliQ-Wasser wurde analog den zuvor beschriebenen HPLC-Trennbedingungen und den in Tabelle 9 aufgeführten Messungen mittels SUP-LC-MS untersucht. Das Totalionenchromatogramm sowie die Quantifizierungen sind in Abb. 16 dargestellt. Den gewählten Bedingungen zufolge eluieren alle Phosphonate auch unter optimierten Bedingungen nach 6 Minuten. Man erkennt, dass alle Verbindungen mit ausreichender Empfindlichkeit detektiert werden können. Bei niedrigeren Konzentrationen an TEAAc (z. B. 5 mM) konnte keine Trennung aufgrund starken Peaktailings erzielt werden. Auch konnte, wie zuvor beschrieben, keine Trennung der Phosphonate auf einer Anionenaustauschersäule mit einem NaHCO₃-Gradienten wie in [56] erreicht werden, da die Phosphonate nicht von der Säule eluiert wurden.

Unter den optimierten HPLC-Bedingungen wurden im nächsten Schritt 100 µL einer Lösung von je 20 µg/mL der ausgewählten 6 Phosphonate in Rheinwasser mittels SUP-LC-MS untersucht. In dem Chromatogramm war jedoch kein Phosphonat-Signal erkennbar (Daten nicht aufgeführt). Dies kann nur auf Suppressionseffekte durch die Matrix Rheinwasser, und hier hauptsächlich auf Huminstoffe zurückgeführt werden. Deshalb wurde die mit den Phosphonaten aufdotierte Rheinwasserprobe vor der erneuten SUP-LC-MS-Messung über mit 0,25 g gefüllte RP-C18-Kartuschen gereinigt. Die Abtrennung der Huminstoffe bewirkte eine fast vergleichbare Qualität des Chromatogramms wie in MilliQ-Wasser erhalten (Daten nicht aufgeführt). Durch Etablierung dieser matrixunabhängigen Methode war es möglich, die zur Messung gewässerrelevanter Phosphonatkonzentration notwendigen Anreicherungsversuche durchzuführen.

Hierfür wurden zunächst die in der Literatur beschriebenen Anreicherungsverfahren ausgetestet. Wie aus Tabelle 10 zu entnehmen ist, hatte weder die Anreicherung über Anionenaustauscher und anschließende Elution mit Ameisensäure, noch die Anreicherung durch Einengung im Rotationsverdampfer [58] oder im Glas- bzw. im Polyethylengefäß bei 90°C von in MilliQ-Wasser zudosierten Phosphonaten Erfolg. Dementsprechend konnten auch die in Zu- und Abläufe von Kläranlagenwasser zudosierten Phosphonate nach den beschriebenen Anreicherungsverfahren nicht wiedergefunden werden. Erst die schonende Einengung in Polyethylengefäßen bei 60°C von je 2 µg in 100 mL MilliQ-Wasser zudosierte Phosphonate auf ein Endvolumen von 10 mL war erfolgreich (Abb. 17).

Tabelle 10: Anreicherung von Phosphonaten in verschiedenen Matrices mit verschiedenen Anreicherungsverfahren.

Anreicherung	Reinig.	Aufdotierung	Matrix	Endvolumen	Erfolg	Bemerkung
Anionenaustauscher	nein	20 µg/100mL	MilliQ-Wasser	zur Trockne	nein	Adsorption
Rotationsverdampfer	nein	20 µg/100mL	MilliQ-Wasser	10 mL	nein	
Einengung bei 90°C im Glasgefäß	nein	20 µg/100mL	MilliQ-Wasser	zur Trockne	nein	
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	nein	2 µg/100mL	MilliQ-Wasser	zur Trockne	nein	Rückstände
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	nein	2 µg/100mL	Kläranlagenablauf	zur Trockne	nein	
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	nein	2 µg/100mL	Kläranlagenzulauf	zur Trockne	nein	
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	nein	2 µg/100mL	MilliQ-Wasser	10 mL	ja	
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	nein	2 µg/100mL	Rheinwasser	10 mL	nein	
Einengung bei 60°C im PE-Gefäß	RP-C18	2 µg/100mL	Rheinwasser	10 mL	nein	

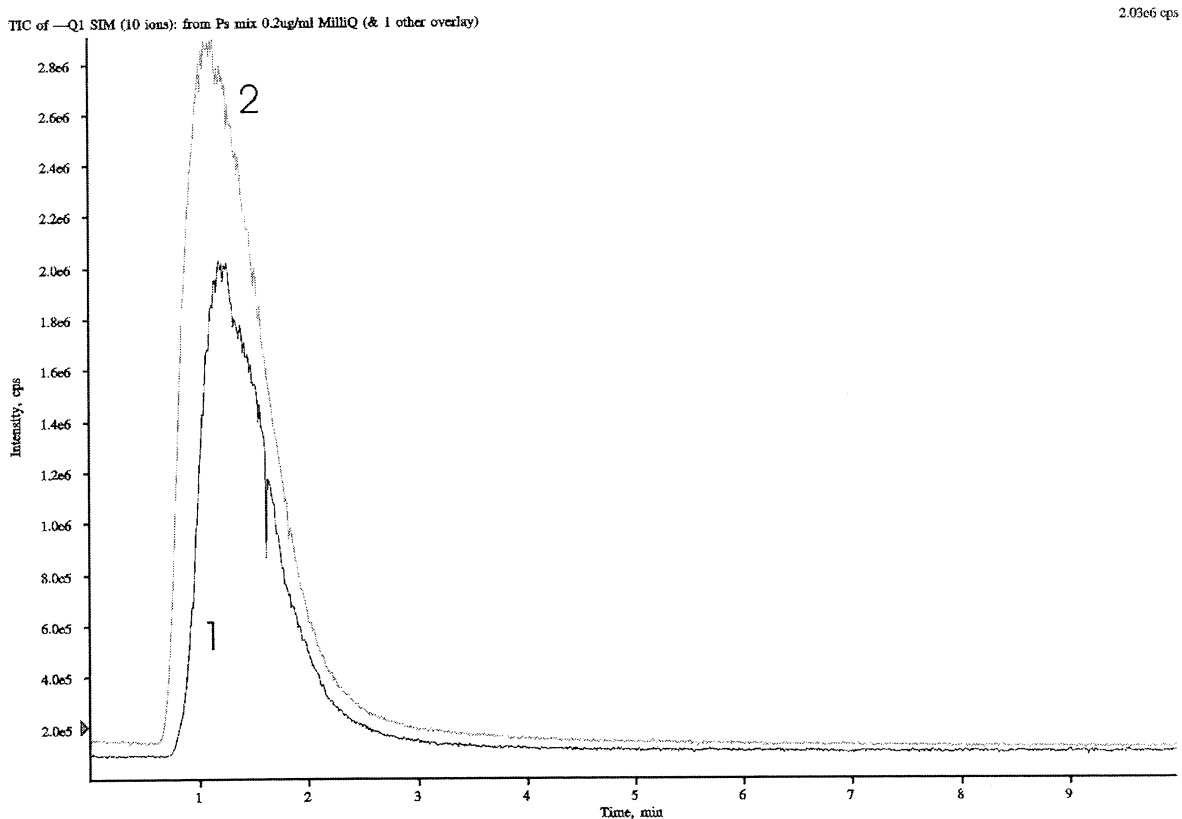


Abb. 17: (-)-SUP-LC- MS-TIC der 6 ausgewählten Phosphonate: 1: MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL; 2: 100 mL MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL und bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingengt (100 mL auf 10 mL).

Hingegen konnten auch mit dieser Anreicherungs-methode keine in Rheinwasser zu-dotierten Phosphonate, unabhängig davon, ob eine Reinigung über RP-C18-Material stattgefunden hat, wiedergefunden werden (Abb. 18). Dies spiegelt die starke Ad-sorptionsneigung und Chelateigenschaft der Phosphonate wieder. Es ist anzuneh-men, dass bereits kleinste Mengen an Huminstoffen oder Härte-Ionen zur Fällung der Phosphonate führen. Hier würde nur eine Rücklösung der Komplexe mittels HCl, wie

in der Literatur beschrieben [53], helfen; um dies auszutesten wären weitere Untersuchungen notwendig.

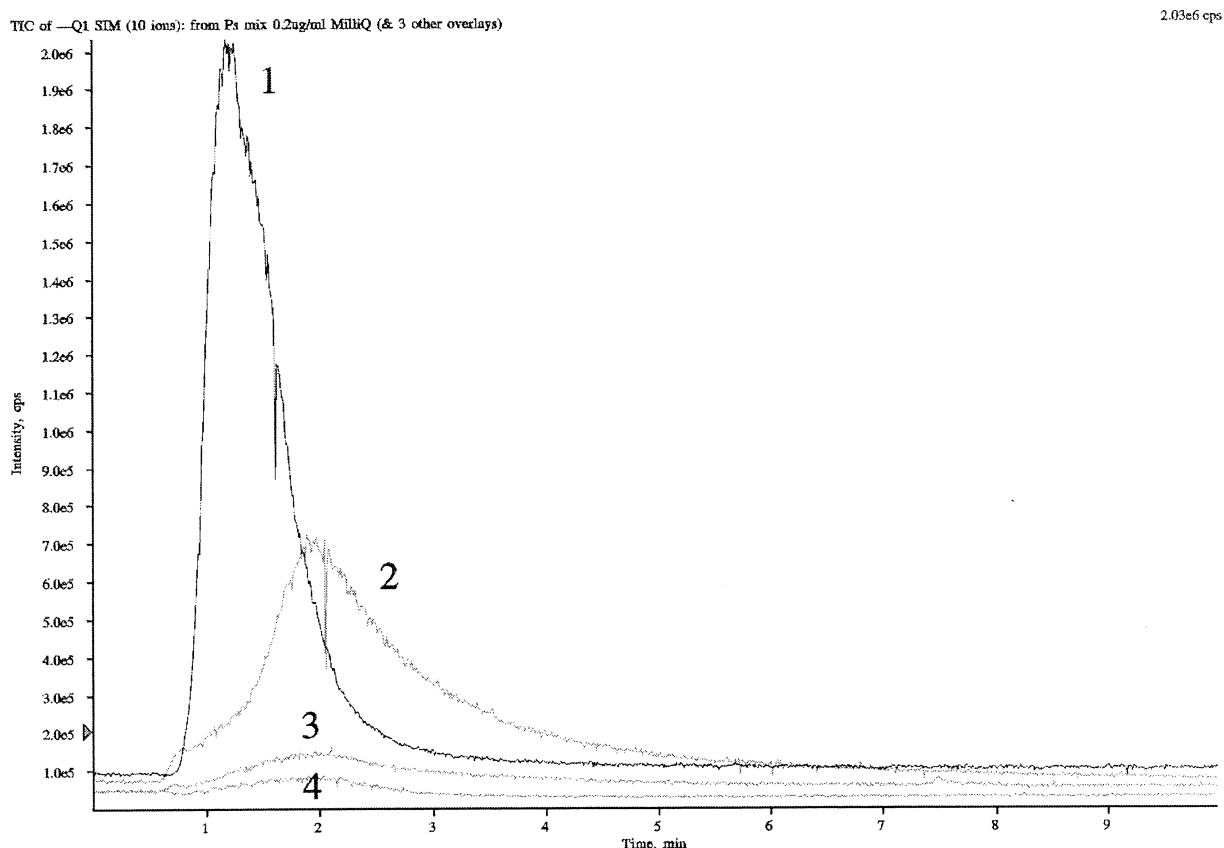


Abb. 18: (-)-SUP-LC- MS-TIC der 6 ausgewählten Phosphonate: 1: MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL; 2: Rheinwasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL, über 0,25 g C18-Kartusche filtriert um Huminstoffe abzutrennen; 3: Rheinwasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingeeengt (100 mL auf 10 mL), zur Abtrennung von Huminstoffen über 0,25 g C18-Kartusche filtriert; 4: Rheinwasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingeeengt (100 mL auf 10 mL).

5.4 Weitere relevante Verbindungen

Die Analytik von *S,S*-EDDS erwies sich als unproblematisch und wurde analog der DIN-Vorschrift für die Aminopolycarbonsäuren durchgeführt [44]. *S,S*-EDDS verhält sich sowohl im Kalibrierbereich als auch während der GC/MS-Messung analog dem EDTA (gleiche Retentionszeit, gleiche Massenspuren, jedoch unterschiedliche Fragmentationen).

6 Elimination und mikrobiologischer Abbau in Kläranlagen, Abwässern und Oberflächengewässern

6.1 Aminopolycarboxylate

Aus Abwässern erfolgt die Trennung bzw. Abtrennung der Aminopolycarboxylate als Komplex durch Anionenaustauscher und Rückgewinnung der sauren Form des Komplexbildners nach pH-Absenkung. Dies ist nötig, da die Komplexbildner ansonsten die Metallausfällung behindern [8]. Es können jedoch erhebliche Gehalte an Komplexbildnern bis zum mg/L-Bereich gelöst im Abwasser verbleiben (s. Kapitel 8).

In Kläranlagen kann von keinem oder nur einem geringen Abbau von **DTPA** ausgegangen werden [59, 19], während im Boden durchaus ein Abbau nachvollzogen werden konnte. Es wurde gezeigt, dass eine Konzentrationsabnahme abhängig vom Bodenhorizont sowohl durch Abbau als auch durch Sorption erfolgen kann. Die Sorption konnte dadurch bewiesen werden, dass bei Schüttelversuchen mit einem feldfrischen Boden trotz Konzentrationsabnahme keine DTPA-Metabolite nachweisbar waren. Zusätzlich konnte durch spätere Zugabe von Kaliumhydrogenphosphat und weiterem Schütteln das eingesetzte DTPA nahezu vollständig desorbiert werden. Im Gegensatz dazu fand bei der Verwendung von Aquifermaterial ein mikrobiologischer Abbau unter Bildung der entsprechenden DTPA-Metabolite statt [60].

Der mikrobiologische Abbau der Komplexbildner EDTA, NTA und **ß-ADA** wurde in Konzentrationen von 10 µg/L auf eingearbeiteten Testfiltern untersucht [61], welche mit frisch entnommenem Rheinwasser befüllt waren. Dieses Konzentrationsniveau erlaubt noch eine ausreichend sichere analytische Verfolgung der Abbauvorgänge und entspricht mit nanomolaren Konzentrationen den Bedingungen im Rhein. Die Abbauversuche wurden jeweils über einen Zeitraum zwischen 21 und 40 Tagen beobachtet. Die dem Testfilter in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben wurden auf einen Primärabbau hin untersucht. Die Eliminierung durch Adsorption wurde ausgeschlossen.

NTA wurde in den Testfiltern in etwa 10 Tagen vollständig abgebaut (Abb. 19). Nach 5 bis 6 Tagen lagen noch etwa 50 % der Ausgangskonzentration vor. Die Versuchsergebnisse der einzelnen Messungen (n=3) stimmten sehr gut überein.

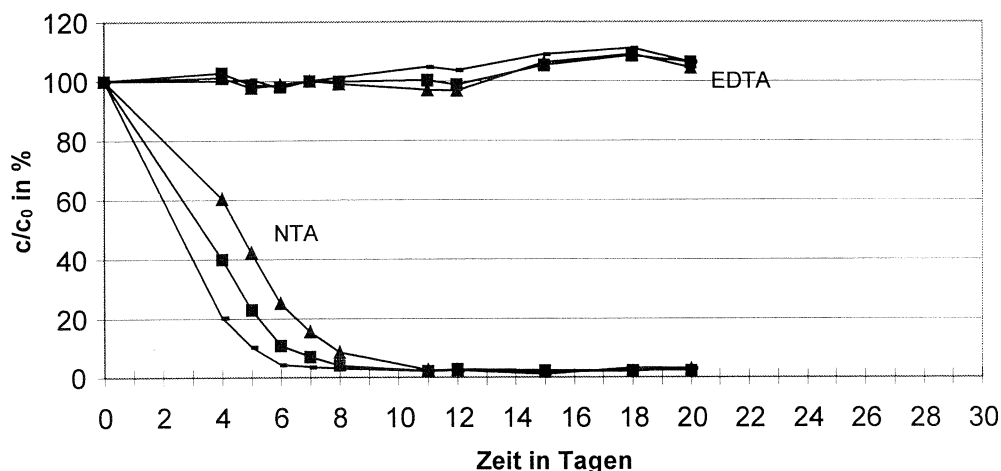


Abb. 19: Abbauverhalten von NTA und EDTA in den Testfiltern

Das ebenfalls untersuchte EDTA erwies sich dagegen in allen Filtern als nicht abbaubar (Abb. 19). Als schwer abbaubar muß nach diesen Versuchen auch der synthetische Komplexbildner β -ADA eingestuft werden (Abb. 20). Dies konnte auch durch Untersuchungen an Industrietestfiltern bestätigt werden, wobei Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage bis zu 480 $\mu\text{g/L}$ detektiert wurden [62].

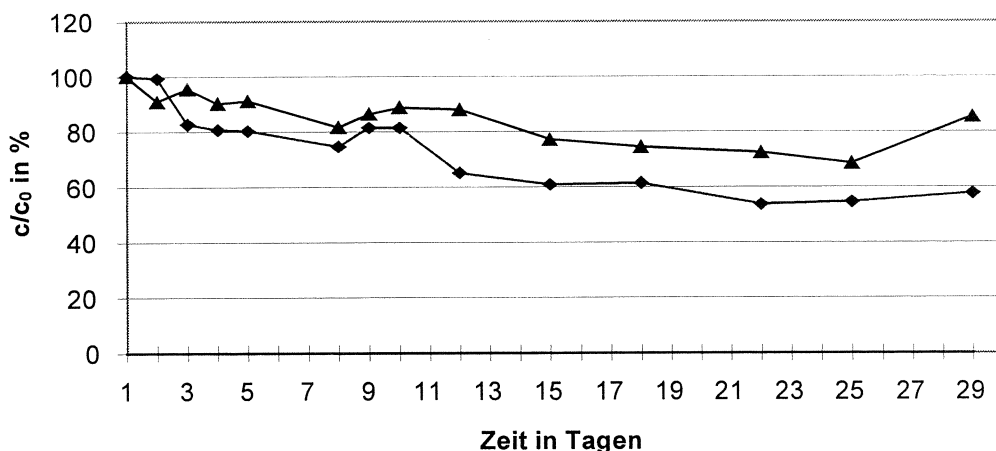


Abb. 20: Abbauverhalten von β -ADA in den Testfiltern

MGDA ist laut Datenblatt (s. Anhang) in Kläranlagen zu mehr als 90 % eliminierbar, während für **PDTA** keine Angaben existieren (Tabelle 11).

Eine überzeugende Erklärung für das unterschiedliche mikrobiologische Abbauverhalten der Aminopolycarboxylate gibt es bisher nicht [23].

Die Eliminierung dieser Komplexbildnerklasse kann prinzipiell in den Gewässern auch durch photochemischen Abbau erfolgen, wobei sich vor allem deren Eisenkom-

plexe schnell zersetzen [23]. Da jedoch das Eindringen von Licht durch die Oberfläche eines Gewässers von sehr vielen, schwer messbaren Faktoren abhängt, ist der prozentuale Anteil des Photoabbaus für die Praxis nur schwer abzuschätzen.

6.2 Hydroxycarboxylate

Es ist anzunehmen, dass sich die Hydroxycarboxylate **HEIDA** und **HEDTA** in Abwässern analog NTA und EDTA verhalten werden; exakte Literatur wurde hierzu nicht gefunden. DHEG ist laut Datenblatt (s. Anhang) biologisch gut abbaubar, HEDTA nicht und für HEIDA liegen keine Angaben vor (Tabelle 11).

6.3 Phosphonate

Phosphonate haben eine hohe Hydrolysestabilität und sind mikrobiologisch schwer abbaubar. Für **ATMP**, **EDTMP** und **DTPMP** wurden Halbwertszeiten für die Hydrolyse zwischen 50 und 200 Tagen festgestellt. Trotz dieser geringen Hydrolyserate kann dies der Haupteliminierungsweg für Phosphonate im Porenwasser von Böden und Sedimenten sein [20]. **PBTC** wird in pH-Bereich zwischen 5 und 10 nicht hydrolysiert [40].

Phosphonate werden langsam aerober durch Mikroorganismen abgebaut, während kaum etwas über den anaeroben Abbau bekannt ist [20]. Der mikrobiologische Abbau von **ATMP** und **HEDP** ist sehr langsam – in einigen Studien wurde überhaupt kein Abbau beobachtet [20, 63]. In standardisierten Abbautests wird in der Regel lediglich ein unvollständiger Abbau erzielt. Aufgrund von hauptsächlich adsorptiven Effekten ist die Elimination von ATMP während der aktivierten Klärschlammbehandlung hoch [97]. Eine zweimonatige Studie, durchgeführt von der Firma Monsanto, zeigte keinen ATMP-Abbau in einer Laborkläranlage [64].

Auch von **PBTC** kann kein substanzieller Abbau in Kläranlagen erwartet werden. In Modellstudien wurden 95% des PBTC im Klärschlamm wiedergefunden [40]. In einem Abbauprobe von PBTC in natürlichem Wasser waren nach 56 Tagen noch 64% und nach 132 Tagen noch 9% der ursprünglichen PBTC-Konzentration von 1 mg/L messbar [65]. Bei Versuchsende nach 208 Tagen wurden 13% der wiedergefundenen Radioaktivität als CO₂ gemessen, 60% im Filtrierückstand, offenbar überwiegend lebende und tote Biomasse, 27% im Wasser gelöst, wovon 0,3% PBTC zugeordnet werden konnten.

Der Photoabbau von Phosphonaten wird durch Zusatz geringer Eisenkonzentrationen stark beschleunigt. Der Photoabbau von **PBTC** liegt unter Versuchsbedingungen um einen Faktor von etwa 10 über dem von HEDP. Als Endprodukte des Abbaus von PBTC durch Licht konnte außer Orthophosphat als Hauptbestandteil die biologisch gut abbaubare Lävulinsäure identifiziert werden [66]. Der Photoabbau von Fe-**EDTMP** in natürlichem Wasser ergab relativ kurze Halbwertszeiten dieses Komplexes mit einem Mittelwert von 10 h in den oberen Millimetern des Wasserkörpers und die Bildung von N-Methylaminomethylenphosphonat als Hauptmetaboliten [67]. Der Photoabbau von Fe-**ATMP** und Fe-**DTPMP** resultierte in nicht abbaubaren Metaboliten und zeigt damit aus Umweltsicht ein schlechteres Verhalten als Fe-EDTA, womit die ökologische Unbedenklichkeit dieser Phosphonate in Frage gestellt werden muss [68]. Eine andere Studie untersucht den Photoabbau von **HEDP** und **EDTMP** unter verschiedenen Bedingungen und erreicht Halbwertszeiten zwischen Stunden und Tagen [20].

Die Adsorption ist eine wichtige Stufe der Eliminierung von Phosphonaten in der Umwelt [20]. Die Elimination von ATMP war geringer als die des HEDP in Versuchen mit aktiviertem Klärschlamm. Das Sorptionsverhalten hängt von der Wasserhärte und der Phosphonat-Konzentration ab. Die Affinität gegenüber Flusssedimenten und aktiviertem Schlamm ist im Allgemeinen größer als bei Böden [20].

Um Probleme bei phosphonathaltigen Rohwässern zu vermeiden [69], eignet sich als beste Entfernung der Phosphonate aus wässrigem Medium die Fällung in Flockungsreaktoren durch $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ bei pH 7.

6.4 Weitere relevante Verbindungen

IDS wurde als biologisch leicht abbaubar eingestuft, da im OECD 301 E-Test nach 28 Tagen eine DOC-Abnahme von 79% und im OECD 302 B-Test nach 28 Tagen eine DOC-Abnahme von 89% erreicht werden konnte. In beiden Tests wurde ein nicht nur sehr weitgehender, sondern auch schneller Bioabbau erreicht [22]. Auch konnten bereits drei Bakterienstämme isoliert werden, welche IDS als Kohlenstoffquelle verwerten können [70].

Für **S,S-EDDS** wurde ebenfalls ein fast kompletter und rascher Bioabbau in allen Umweltkompartimenten beobachtet [42]. Die Eliminierung während eines kontinuierlichen Schlammtests (OECD 303 A) bei einer Ausgangskonzentration von 20 mg/L lag bei 96%. Bei einem Abbaubersuch in nicht akklimatisiertem Flusswasser wurde ein biologischer Abbau nach 40 Tagen zu 75% erreicht.

Glucoheptonsäure und ihre Salze sind leicht biologisch abbaubar [ECC Safety Data].

In Tabelle 11 sind Eliminationsraten und biologische Abbaubarkeit der im Anhang I.1-I.18 aufgeführten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften tabellarisch angegeben.

Die in Wasch- und Waschhilfsmitteln eingesetzten **Polycarboxylate** sind biologisch schwer abbaubar, werden aber in Kläranlagen durch Fällung und Adsorption zu über 90% entfernt. Im Boden werden sie durch Sorption dauerhaft immobilisiert und zwar vorzugsweise durch positive Bindungsstellen von Tonmineralien. Da mangels Bioabbau von einer Bodenanreicherung auszugehen ist, stellt sich trotz der bisher unterstellten toxikologischen Unbedenklichkeit die Frage eines langfristigen Risikos im Falle mehrfacher Klärschlammaufbringung.

Tabelle 11: Eliminationsraten und biologische Abbaubarkeit der im Anhang I.1-I.18 aufgeführten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften.

Stoff	Elimination in Kläranlage	Biologischer Abbau	Abiotischer Abbau
NTA	> 98%	leicht nach OECD	
EDTA	schwer; ~ 80% bei Ad- aptation	potentiell nachweisbar schwer nach OECD	
DTPA	teilweise < 5%	potentiell nachweisbar schwer nach OECD	durch UV-Bestrahlung zu EDTA, NTA
1,3-PDTA	keine Angaben	nicht nach OECD	
MGDA	> 90%	leicht	
β-ADA	> 80%	leicht nach OECD schwer mit Testfilter	
DHEG	keine Angaben	leicht	
HEDTA	< 20%, schwer	schwer nach OECD	
HEIDA	keine Angaben	keine Angaben	
Quadrol	< 20%	schwer	
DTPMP	Adsorption	langsam/nicht leicht	photochemischer Abbau zu Orthophosphat
ATMP	Adsorption	langsam/nicht leicht	langsamer photochemi- scher Abbau zu Ortho- phosphat
HEDP	Adsorption	langsam/nicht leicht	photochemischer Abbau zu Orthophosphat
EDTMP	Adsorption	langsam/nicht leicht	langsamer photochemi- scher Abbau zu Ortho- phosphat
HDTMP	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
PBTC	Adsorption	abbaubar	photochemischer Abbau
S,S-EDDS	> 96%	leicht nach OECD	
Glucohepton- säure	> 90%	leicht	
IDS Na-Salz	~ 90%	leicht nach OECD	

Die Bereitschaft zur biologischen Abbaubarkeit verringert sich in der Reihe der folgenden Substituenten: $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Am stabilsten sind Komplexbildner, die zwei oder mehr tertiäre Stickstoffatome und vier oder mehr Carboxymethyl-Gruppen als Substituenten aufweisen, z.B. EDTA, DTPA, HEDTA, PDTA. Im Fall einer biologischen Wasserbehandlung oder einer Selbstreinigung von Oberflächengewässern gelten diese Komponenten als schwer abbaubar [71].

7 Verhalten während der Trinkwassergewinnung

Wie schon beschrieben, sind die Komplexbildner und Substanzen mit komplexbildenden Eigenschaften bzw. ihre Salze und Metallkomplexe gut wasserlösliche Verbindungen und verfügen mit Ausnahme der Phosphonate über eine geringe Adsorptionsneigung. Da sie nach ihrer Anwendung direkt ins Abwasser gelangen, erfolgt bei den schlecht abbaubaren Substanzen auch ein Eintrag in die Oberflächengewässer und von dort in Grundwässer. Die Eliminierung während der Trinkwasseraufbereitung aus solch belasteten Wässern ist, auch nach dem heutigen Stand der Technik, sehr gering. EDTA ist das Paradebeispiel einer trinkwasserrelevanten Substanz [61].

- **Uferfiltration/Bodenpassage**

Aufgrund des schlechten biologischen Abbaus und der guten Wasserlöslichkeit ist der Eintrag von Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften in Oberflächengewässer und Rohwasser von Oberflächen- und Uferfiltratwasserwerken möglich [72]. Ausführliche Untersuchungen hierzu gibt es ausschließlich zu den Aminocarboxylaten NTA und EDTA. Eigene Untersuchungen zum Verhalten von **DTPA** zeigten, dass DTPA nach der Bodenpassage nicht mehr nachweisbar war [60, 73].

- **Ozonung**

DTPA-Komplexe können als leicht abbaubar durch eine konventionelle Ozonung eingestuft werden. Hierbei ist aber auch eine pH-Wert-Abhängigkeit festzustellen. Der Abbau ist in höheren pH-Bereichen effektiver, da dann auch der sonst sehr stabile Fe-(III)-DTPA-Komplex mit erfasst wird. Da die Reaktivität sehr stark abhängig

von der Komplexgeometrie ist, lässt sich diese Einstufung nicht ohne weiteres auf andere Aminocarboxylate übertragen [74].

Phosphonate werden bei der Ozonung vollständig umgesetzt. Als Metabolite entstehen Phosphomethylglycin (Glyphosat; Herbizid) und Aminomethylenphosphonsäure (AMPA) [69, 55]. Phosphonate werden nur langsam zu weiteren phosphorhaltigen Oxidationsprodukten umgesetzt, von denen ein Teil bisher nicht identifizierbar ist. Beim Abbau von ATMP entstehen entsprechend der Ozonung von Aminen AMPA, Phosphonoformaldehyd und Phosphonoameisensäure (PFA) sowie weitere, bisher nicht identifizierte Oxidationsprodukte.

- **Oxidation**

Eine UV/H₂O₂-Behandlung mit Hg-Mitteldruckstrahlern ist geeignet, sowohl **DTPA** als auch die Abbauprodukte NTA und EDTA aus dem Wasser effektiv zu eliminieren, ohne dass bei einer nachfolgenden Chlordioxid-Behandlung vermehrt halogenierte Desinfektionsnebenprodukte entstehen. Der Abbau erfolgt bei höherem Calcium- bzw. Carbonatgehalt schneller [76]. Dass erhöhte Konzentrationen an HCO₃⁻-Ionen zu einem effektiveren Abbau mit UV/H₂O₂ führen können, wurde bereits von *Sörensen und Frimmel* [77, 78] für EDTA beobachtet.

- **Aktivkohlefiltration**

Die Adsorption von Aminopolycarboxylaten an Aktivkohle ist schlecht [79]. Die von *Sacher et al.* erarbeitete Methode erlaubt nach den vorliegenden Ergebnissen die zuverlässige und eindeutige Beurteilung der Adsorbierbarkeit von Einzelstoffen. Da es sich jedoch um keine Absolutmethode handelt, muss für eine praktische Anwendung der Methode ein Raster erstellt werden, in das neu zu beurteilende Verbindungen eingeordnet werden können. Dieses Raster wird von der verwendeten Aktivkohle abhängen, aber eine relative Beurteilung von Einzelstoffen ermöglichen. Komplexbildner wie NTA oder EDTA, die in der Wasserwerkspraxis bekanntermaßen schlecht durch Aktivkohle entfernt werden, besitzen *m/L*-Werte (den Quotienten *L/m* bezeichnet ein Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis, auch spezifischer Durchsatz; nach Berechnung des Quotienten *m/L* erhält man einen Wert für einen gegebenen Stoff, der um so größer ist, je schlechter der Stoff an Aktivkohle adsorbierbar ist), die weit über

1000 mg/L liegen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die Grenze für sehr schlecht adsorbierbare Verbindungen bei $m/L = 200$ mg/L zu ziehen.

Auch mit den Phosphonaten lassen sich nur niedrige Aktivkohlebeladungen erzielen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass auch die Phosphonate während der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle nicht vollständig entfernt werden [69, 55].

8 Gewässerkonzentrationen und Bilanzierung

In Umweltmonitoring-Programmen wurden die Wege einiger ausgewählter Komplexbildner, wie z. B. EDTA und NTA, in Oberflächengewässern analysiert. Die Ergebnisse führten schon in den 80er Jahren zu Empfehlungen über Höchstmengenbegrenzungen bei Verwendung von Komplexbildnern in Waschmitteln [22]. Durch die geringe biologische Abbaubarkeit der meisten klassischen Komplexbildner können diese auch in Flüsse und Seen gelangen. Ein zusätzlicher Nachteil ist die relativ geringe Adsorption an Oberflächen, wie z. B. Klärschlamm oder Bodensedimente – mit Ausnahme der Phosphonate –, so dass sie auch im Trinkwasser nachgewiesen werden. Aufgrund der nachgewiesenen Trinkwasserrelevanz einiger Komplexbildner [61] sind im Rheinmemorandum der *Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet* (IAWR) für die IAWR-Qualitätsanforderungen für den Rhein explizit die synthetischen Komplexbildner aufgeführt [80]. Für den Rhein betragen die höchstzulässigen Werte als 90-Perzentile 10 µg/L für gut abbaubare Komplexbildner wie z. B. NTA und 5 µg/L für schlecht abbaubare Komplexbildner, wie z. B. EDTA. Von der *Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins* (IKSR) wird bisher nur EDTA als rheinrelevant eingestuft, es existieren aber keine Zielvorgaben.

8.1 Literaturmesswerte

Die Komplexbildner EDTA und NTA wurden schon seit Ende der 80er Jahre in viele Messprogramme aufgenommen, so dass eine große Anzahl von Messwerten vorliegt. Anders ist dies bei den in diesem Bericht bearbeiteten synthetischen Komplexbildnern. Das Wissen über deren Konzentrationen in der aquatischen Umwelt ist sehr gering. Dies beruht zum Teil auf analytischen Schwierigkeiten für deren Quantifizierung, zum Teil auf Unwissen über das zu erwartende Vorkommen, aber auch auf mangelnden Messprogrammen. Letzteres liegt zum Teil darin begründet, dass die Toxizität und Bioakkumulation aller Komplexbildner gering ist und die Relevanz fast ausschließlich in der schlechten Bioabbaubarkeit vieler Komplexbildner liegt.

Aufgrund der Produktions- und Anwendungsmengen ist auch für einige der in diesem Bericht behandelten Komplexbildner zu erwarten, dass ihre Konzentrationen in Abwässern aus Industriekläranlagen bis im mg/L-Bereich liegen können, und je nach

Verdünnung in Oberflächengewässern im höheren bis unteren µg/L-Bereich vorkommen.

8.1.1 Kläranlagen

- **Aminopolycarboxylate**

Das Vorkommen der Aminopolycarboxylate in deutschen und europäischen Klärwässern ist in der Literatur kaum beschrieben. Lediglich im Abwasser eines deutschen Chemieunternehmens wurde von September 1994 bis November 1995 monatlich stichprobenartig auf **β-ADA** untersucht. Dabei war β-ADA in 6 von 11 Proben nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L nachweisbar. In vier Proben schwankten die Werte zwischen 14 und 65 µg/L, während in einer Probe ein Spitzenwert von 480 µg/L gemessen wurde [62].

In einer weiteren Studie wurden jeweils 8 verschiedene kanadische Kläranlagenabläufe auf **DTPA** untersucht [81]. Die Konzentrationen von DTPA im Primärablauf schwankten zwischen 1 und 35 µg/L und wurden kaum merklich während der weiteren Abwasseraufbereitung eliminiert. Die Eintragspfade für DTPA in diese kommunalen Kläranlagen konnten nicht erklärt werden. In den untersuchten 8 Kläranlagenabläufen von Papierrecyclingfabriken wurden DTPA-Konzentrationen zwischen 2 und 2880 µg/L gemessen. Dieser Konzentrationsbereich deckt sich auch mit Daten eines Auslaufs einer Papierfabrik in Karlsruhe (s. unten). In 10 zusätzlich untersuchten Proben von anderen, nicht wiederverwertenden Papierfabriken war DTPA nie nachweisbar.

Im Fabrik-Auslauf der Firma Holzmann in Karlsruhe wurde DTPA über einen Zeitraum von August 1997 bis April 2000 bestimmt [82]. Die gemessenen Konzentrationen schwankten zwischen 1 und 3 mg/L.

Zur Aufklärung der Herkunft der hohen DTPA-Konzentrationen in der Ruhr (s. Kap. 10.1.2) wurden auch Untersuchungen im Emissionsbereich durchgeführt. Auch hier konnten die Immissionen sicher mit der Papierindustrie in Verbindungen gebracht werden [83]. Von über 90 beprobten kommunalen Kläranlagenabläufen wiesen lediglich zwei DTPA-Gehalte über der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) von 10 µg/L auf. Somit sind bis auf die Papierindustrie weitere größere Einleiter auszuschließen [83].

Von **PDTA** und **MGDA** sind keine Daten aus der Literatur bekannt.

- **Hydroxycarboxylate**

Es konnten keine Daten in der Literatur gefunden werden.

- **Phosphonate**

Basierend auf einem jährlichen **ATMP**-Verbrauch von 6300 t wurden zu erwartende maximale Konzentrationen von 170 bis 235 µg/L in Kläranlagenzuläufen und kleiner 30 µg/L in Kläranlagenabläufen errechnet [84].

ATMP, **EDTMP** und **DTPMP** konnten in der Schweiz im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen mit der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Analysenmethode nachgewiesen werden [54]. Der Konzentrationsbereich für DTPMP im Zulauf schwankte zwischen 74 und 974 µg/L; für ATMP zwischen 21 und 254 µg/L und für EDTMP zwischen 30 und 65 µg/L. Lediglich **DTPMP** konnte auch im Ablauf mit einer Konzentration von 80 µg/L detektiert werden, während die Konzentrationen von ATMP und EDTMP im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 15 µg/L lagen (Tabelle 12).

Tabelle 12: ATMP-, EDTMP- und DTPMP-Konzentrationen in Zu- und Abläufen Schweizer Kläranlagen (Stichproben im Zeitraum von August bis November 1996, Zürich-Glatt wasserführungsabhängige 24-h-Mischproben); aus [54].

	ATMP		EDTMP		DTPMP	
	Zulauf c in µg/L	Ablauf c in µg/L	Zulauf c in µg/L	Ablauf c in µg/L	Zulauf c in µg/L	Ablauf c in µg/L
Zürich-Glatt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Will	n.d.	n.d.	65	n.d.	n.d.	n.d.
Dübendorf	150	n.d.	48	n.d.	75	n.d.
Opfikon	224	n.d.	61	n.d.	n.d.	n.d.
Niederglatt	97	n.d.	57	n.d.	109	n.d.
Herisau	254	n.d.	35	n.d.	974	80
Flawil	21	n.d.	31	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = nicht nachgewiesen

8.1.2 Oberflächengewässer

- **Aminopolycarboxylate**

Nachdem Wanke und Eberle bereits 1992 **DTPA** in Oberflächengewässern nachgewiesen haben [85], wurde DTPA in einige, bereits existierende Messprogramme zur Untersuchung von NTA und EDTA in deutschen Oberflächengewässern integriert. Aufgrund der gegenüber EDTA zusätzlichen Carboxylatgruppe erwies sich jedoch die Analytik von DTPA schwieriger als bei NTA und EDTA, so dass lediglich eine Bestimmungsgrenze (BG) von 2 µg/L erreicht wurde. Diese BG reicht jedoch nicht aus, da DTPA im Vergleich zu EDTA in geringeren Mengen angewandt wird.

Viele der seit diesem Zeitpunkt gemessenen Werte von DTPA liegen unterhalb oder im Bereich der BG. Dies macht eine Bilanzierung von DTPA über die Jahre schwierig. Im Folgenden sind deshalb hauptsächlich Analysenwerte der letzten Jahre angegeben, welche größtenteils mit einer BG von 1 µg/L bestimmt wurden.

In Tabelle 13 sind die 90-Perzentile für DTPA in verschiedenen deutschen Flüssen für das Jahr 1999 aufgeführt. Für den Rhein erkennt man, dass die gemessenen Konzentrationen oberhalb von Basel unter der BG von 1 µg/L liegen und ab Basel bis Karlsruhe 1 µg/L betragen. Dieser Wert verdoppelt sich auf ca. 2 µg/L an der Messstelle Mainz und bleibt im Verlauf des Rheins bis hin zur holländischen Grenze konstant.

In den Nebenflüssen Neckar und Main wurden an den zu den Rheinmündungen nächstgelegenen Probenahmestellen signifikant höhere 90-Perzentile mit 3,9 und 7,3 µg/L bestimmt.

Der für die Ruhr 1999 errechnete 90-Perzentil-Wert für DTPA lag bei 40 µg/L und somit signifikant höher als in den Jahren 1998 und 1997 mit jeweils ca. 25 µg/L. Der Spitzeneinzelwert lag 1999 in der Ruhr bei 72 µg/L.

Die jeweiligen in 28-Tage-Mischproben bestimmten Einzelwerte für DTPA an verschiedenen Messstellen in Rhein und Main (1999) sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 angegeben [86]. Man erkennt nur geringfügige, wasserführungsabhängige jahreszeitliche Schwankungen.

Tabelle 13: DTPA in verschiedenen deutschen Flüssen in 1999, aus [83, 86, 87]

Messstelle	90-Perzentil (µg/L)
Rhein	
Au-Lustenau (Alpenrhein)	<1
Schaffhausen (Rhein)	<1
Basel-Birsfelden (Rhein)	1,0
Karlsruhe	1,0
Ludwigshafen (Rhein)	1,5
Mainz (Rhein)	2,2
Koblenz (Rhein)	2,1
Köln (Rhein)	2,3
Düsseldorf-Flehe (Rhein)	1,8
Wittlaer (Rhein)	1,9
Nebenflüsse	
Neckartailfingen (Neckar km 218)	<1
Heilbronn (Neckar km 113)	3,9
Frankfurt (Main 30,3 km)	7,3
Bischofsheim (Main 4,5 km)	5,8
Ruhr	40,0 a)
Weitere Flüsse	
Leipheim (Donau)	<1
Bern-Schönau (Aare)	<1

a) 1998: 24,8 µg/L; 1997: 25,5 µg/L;

Die Werte für **ß-ADA** und **PDTA** lagen bei der gleichen Beprobung sowohl im Rhein als auch im Main unterhalb der BG von 1 µg/L.

Auch in der Ruhr wurde 1999 auf **MGDA**, **ß-ADA** und **PDTA** analysiert, wobei diese Komplexbildner jedoch nicht nachgewiesen wurden [83].

Bei der Untersuchung auf **DTPA** und **PDTA** im Neckar im Jahr 1996 (Tabelle 16) konnte DTPA analog den Messwerten von 1999 (Tabelle 13) erst unterhalb der Messstelle Poppenweiler (Neckar km 165) in Konzentrationen (Mittelwerte) oberhalb

der BG bestimmt werden. Die Messwerte für DTPA und PTDA waren an den Messstellen Kochendorf und Mannheim mit jeweils ca. 2,2 und 1,4 µg/L ungefähr gleich.

Tabelle 14: DTPA im Rhein (28-Tage-Mischproben; 1999) aus [86]; alle Werte in µg/L.

Datum	Ludwigshafen km 421	Mainz km 498	Koblenz km 588	Köln km 686	Düsseldorf-Flehe km 732	Wittlaer km 758
04.01.-31.01.99	1,3	1,6	2,7	2,2	2,0	1,8
01.02.-28.02.99	1,5	1,4	1,7	1,4	1,5	1,4
01.03.-28.03.99	1,1	1,2	1,6	1,3	1,2	1,2
29.03.-25.04.99	<1	1,0	1,5	1,1	1,1	1,1
26.04.-23.05.99	<1	<1	<1	1,1	1,4	1,3
24.05.-20.06.99	<1	<1	1,2	1,1	1,4	1,4
21.06.-18.07.99	1,5	1,0	1,4	1,2	1,2	1,5
19.07.-15.08.99	<1	1,0	1,1	<1	<1	<1
16.08.-12.09.99	-	0,9	<1	<1	<1	<1
13.09.-10.10.99	<1	1,1	2,0	2,9	1,8	2,1
11.10.-07.11.99	1,4	1,8	1,4	1,5	1,1	1,4
08.11.-05.12.99	1,2	2,4	<1	<1	<1	<1
06.12.-02.01.00	<1	1,4	1,7	1,1	1,1	1,4

Tabelle 15: DTPA im Main (28-Tage-Mischproben; 1999) aus [86]; alle Werte in µg/L.

Datum	Frankfurt Main km 30,3	Bischofsheim Main km 4,0
04.01.-31.01.99	3,9	3,6
01.02.-28.02.99	3,8	4,3
01.03.-28.03.99	4,1	3,4
29.03.-25.04.99	6,3	4,2
26.04.-23.05.99	7,8	5,9
24.05.-20.06.99	7,2	7,6
21.06.-18.07.99	4,9	3,0
19.07.-15.08.99	2,2	1,9
16.08.-12.09.99	2,6	3,2
13.09.-10.10.99	5,6	3,3
11.10.-07.11.99	2,5	2,3
08.11.-05.12.99	<1	3,7
06.12.-02.01.00	2,0	2,1

Tabelle 16: DTPA und PDTA im Neckar Mittelwerte von 1996; aus [5]

Messstelle	DTPA ($\mu\text{g/L}$)	PDTA ($\mu\text{g/L}$)
Mannheim (Neckar km 3)	1,4	1,4
Kochendorf (Neckar km 104)	2,3	2,1
Poppenweiler (Neckar km 165)	<BG	3,2
Deizisau (Neckar km 200)	<BG	<BG

Bei der Bestimmung von DTPA im Rhein bei Köln in 2000 (Tabelle 17) fällt auf, dass sich die analysierten Werte kaum von denen in 1999 (Tabelle 14) unterscheiden. Schwankungen zwischen Werten kleiner BG und $2,6 \mu\text{g/L}$ im April 2000 sind wohl wiederum abflussbedingt zu erklären. Auffällig ist lediglich der hohe Monatsmittelwert für Dezember 2000, der mit $3,4 \mu\text{g/L}$ signifikant höher ist als in den Monaten zuvor. In diesem Monat wurde auch ein Spitzeneinzelwert von $10,6 \mu\text{g/L}$ (07.12.2000) gemessen [88]. Eine Erklärung hierfür gibt es bis jetzt nicht.

Für **β -ADA** lagen alle im Rhein bei Köln in 2000 gemessenen Werte unter der BG von $0,7 \mu\text{g/L}$.

Tabelle 17: DTPA im Rhein bei Köln (Rhein km 685,8) Monatsmittelwerte für 2000 [88]

Datum	DTPA ($\mu\text{g/L}$)
Januar 2000	1,5
Februar 2000	<BG
März 2000	1,7
April 2000	2,6
Mai 2000	<BG
Juni 2000	<BG
Juli 2000	<BG
August 2000	<BG
September 2000	2,1
Oktober 2000	n.a.
November 2000	n.a.
Dezember 2000	3,4

BG: $1 \mu\text{g/L}$; n.a.: nicht analysiert

- **Hydroxycarboxylate**

DHEG, **HEDTA** und **HEIDA** wurden in Rhein, Main, Donau und Elbe analysiert. Bei stichprobenartigen Beprobungen an Rhein, Main und Donau in den Jahren 1996 und 1997 waren diese Verbindungen nicht nachweisbar [5]. In der Elbe traten in den ersten drei Monaten von 1996 ebenfalls keine Befunde auf. Im Februar 1997 wurden jedoch in der Elbe bei Torgau 42 µg/L HEDTA und bei Wittenberg 38 µg/L HEDTA gefunden. Bei einer weiteren Beprobung dieser beiden Messstellen im März 1997 wurden etwa 20 µg/L detektiert. DHEG und HEIDA konnten bei diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden [5].

Gründe für diese sehr schwankenden Konzentrationen in der Elbe wurden in der Literatur nicht angegeben.

- **Phosphonate**

Aufgrund fehlender bzw. zu unempfindlicher analytischer Methoden sind zur Zeit in der Literatur keine Messwerte vorhanden. Es können lediglich Modellwerte für einzelne Phosphonate aus Produktionsmengen, Eliminationsraten in Kläranlagen sowie Daten über den Photoabbau abgeschätzt werden [89].

So liegt die zu erwartende mittlere Konzentration für **ATMP** in Oberflächengewässern ohne Berücksichtigung von Photoabbau und Bindung an Sediment bei 2,5 µg/L, mit Sorption und Photoabbau bei 0,25 µg/L [12].

Bei einer Berechnung der zu erwartenden Umweltkonzentrationen („Predicted Environmental Concentrations“ ; PEC) von **HEDP**, **EDTMP**, **DTPMP** und **ATMP** für die Niederlande in 1995 wurden für alle Verbindungen Werte unterhalb 2,1 µg/L im Oberflächengewässer, unterhalb 8,3 µg/kg Boden und unterhalb 3,9 mg/kg Sediment errechnet [20]. Aber auch hier wird darauf hingewiesen, dass es notwendig wäre, die realen Umweltkonzentrationen zu kennen, um die PEC's damit vergleichen zu können.

8.2 Eigene Messungen im Rahmen des Forschungsvorhabens

8.2.1 Kläranlagen

Es wurden insgesamt 9 kommunale Kläranlagen und 7 industrielle Kläranlagen in Deutschland im Oktober 2000 stichprobenartig auf die Komplexbildner **MGDA**, **ß-**

ADA, DTPA und PDTA untersucht (Tabelle 18). Man erkennt, dass weder MGDA, noch β -ADA und PDTA in irgendeiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden konnte. Lediglich DTPA war in je einer Probe der untersuchten kommunalen und industriellen Kläranlagen mit 11,7 und 18,3 $\mu\text{g/L}$ nachweisbar. Dies deckt sich mit den in Kapitel 8.1.1 aufgeführten Literaturdaten von Kläranlagenabläufen ohne Einfluss von Abwasser aus Papierfabriken.

Tabelle 18: Untersuchung kommunaler und industrieller Kläranlagenabläufe auf Aminopolycarboxylate; Stichproben Oktober 2000; EDTA und NTA (Daten der HLUG, Wiesbaden) wurden der Vollständigkeit halber mit aufgeführt)

Probe	NTA ($\mu\text{g/L}$)	EDTA ($\mu\text{g/L}$)		MGDA ($\mu\text{g/L}$)	β -ADA ($\mu\text{g/L}$)	DTPA ($\mu\text{g/L}$)	PDTA ($\mu\text{g/L}$)
Kommunale Kläranlagen							
1	9,1	53,2		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
2	4,5	109		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
3	n.n.	16,5		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4	<BG	24,5		n.n.	n.n.	11,7	n.n.
5	3,3	350		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
6 (n=2)	3,7	98,3		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
7	<BG	58,6		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
8 (n= 4)	4,5	187		n.n.	n.n.	<BG	n.n.
9	n.n.	65,1		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Industrielle Kläranlagen							
1 (n=2)	n.a.	13,3		n.a.	n.a.	<BG	n.n.
2	n.n.	8,9		n.n.	n.n.	18,3	n.n.
3	n.a.	700		n.a.	n.a.	n.a.	n.n.
4	n.a.	24,4		n.a.	n.a.	n.n.	n.n.
5	5	108		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6	n.a.	54,5		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7	n.a.	50,1		n.a.	n.a.	n.a.	n.n.

BG = 3 $\mu\text{g/L}$ (10 $\mu\text{g/L}$ für DTPA);
n.n. = nicht nachweisbar; n.a. = nicht analysiert;

Obwohl nicht Gegenstand des vorliegenden Berichts sollten diese Analysenwerte mit den gleichzeitig bestimmten Konzentrationen an **NTA** und **EDTA** (Daten der HLUG, Wiesbaden) verglichen werden. NTA war in fast jeder Probe der kommunalen Kläranlagenabläufe in Konzentrationen bis 9,1 $\mu\text{g/L}$, jedoch lediglich im Ablauf einer Industriekläranlage nachweisbar. EDTA hingegen war in allen Proben nachweisbar, mit Spitzenkonzentrationen im Auslauf der untersuchten kommunalen Kläranlagen bis zu ca. 350 $\mu\text{g/L}$ und im Auslauf industrieller Kläranlagen bis zu 700 $\mu\text{g/L}$.

Die im Rahmen dieses Projektes etablierte analytische Methode zum Nachweis der Aminopolycarboxylate mittels ^{13}C -Anreicherungsstandards erwies sich als reprodu-

zierbar, was anhand von einheitlichen Analysenwerten bei bis zu vier Paralleluntersuchungen gezeigt werden konnte. Auffällig war, dass DTPA trotz Verwendung der ^{13}C -Anreicherungsstandards aufgrund von Matrixeffekten nur bis zu einer BG von 10 µg/L bestimmt werden konnte.

8.2.2 Oberflächengewässer und Trinkwässer

Auch in den 8 in Deutschland im Januar und Februar 2001 stichprobenartig auf die Komplexbildner **MGDA**, **β-ADA**, **DTPA** und **PDTA** untersuchten Oberflächengewässern (Tabelle 18) konnte erneut weder MGDA, noch β-ADA und PDTA in den untersuchten Proben nachgewiesen werden. Lediglich DTPA war bis auf die Proben von Donau, Main und den stromaufwärts gelegenen Probenahmestellen des Rheins und des Neckars nachweisbar. Die gemessenen Konzentrationen lagen im Bereich zwischen 1 und 3,2 µg/L und decken sich somit auch mit den in Kapitel 8.1.2 aufgeführten Literaturdaten von Oberflächengewässern.

Hingegen waren die zusätzlich analysierten Komplexbildner EDTA und NTA in allen untersuchten Oberflächengewässerproben nachweisbar. Die NTA-Konzentrationen lagen im Bereich von 1 µg/L, während EDTA bis zu 12,3 µg/L im Neckar bei Poppenweiler gemessen werden konnte.

In den beiden, aus Oberflächenwasser produzierten Trinkwässern, konnte lediglich in einer Probe EDTA mit 1,9 µg/L quantifiziert und DTPA qualitativ nachgewiesen werden (Tabelle 19).

Beim Screening von Fließgewässern auf Metabolite von DTPA (und EDTA) waren diese in Proben von Rhein, Main, Ruhr, Neckar und Mosel nachweisbar [73]. Dominiert waren die Abbauprodukte Ethylendiamintriacetat (ED3A) und Ketopiperazindiacetat (KPDA).

Während der Bodenpassage nimmt die Konzentration an DTPA ab, ED3A- und KPDA-Konzentrationen gehen nach den Aktivkohlefiltern zurück, steigen aber nach der Grundwasserpassage bis zur Trinkwassergewinnung wieder an [73].

Tabelle 19: Stichproben 2001; alle Angaben in µg/L; (EDTA und NTA wurden der Vollständigkeit halber mit aufgeführt)

Probe (Datum Probenahme)	NTA	EDTA	MGDA	β -ADA	DTPA	PDTA
Rhein (Basel), 17.02.01	1,0	1,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Rhein (Wiesbaden), 19.02.01	1,3	6,6	n.n.	n.n.	2,7	n.n.
Neckar, km 104, 03.01.01	1,0	8,8	n.n.	n.n.	3,2	n.n.
Neckar, km 165, 02.01.01	1,2	12,3	n.n.	n.n.	<1	<1
Neckar, km 200, 02.01.01	< 1	7,0	n.n.	n.n.	<1	n.n.
Main, Bischofsheim, 19.02.01	< 1	6,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau, km 902, 02.01.01	<1	3,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Wickerbach, 19.02.01	<1	1,7	n.n.	n.n.	1,2	n.n.
Trinkwasser 1, 19.02.01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.
Trinkwasser 2, 19.02.01	n.n.	1,9	n.n.	n.n.	< 1	n.n.

BG: 1 μ g/L BG

n.n.: nicht nachweisbar; n.a.: nicht analysiert

8.3 Bilanzierung

- Aminopolycarboxylate**

β -ADA konnte bisher, wenn überhaupt, nur sporadisch im Rhein nachgewiesen werden. Dies korreliert sehr wahrscheinlich mit seiner Herstellung im Batch-Verfahren als Fe-ADA. Eine exakte Bilanzierung ist deshalb nicht möglich.

MGDA konnte bisher in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden.

PDTA wurde in einigen Gewässern im Bereich der Nachweisgrenze bestimmt, auch hier ist es nicht möglich eine Bilanzierung durchzuführen.

DTPA erreicht im Vergleich zu den übrigen Komplexbildnern mit steigender Tendenz erheblich höhere Konzentrationen. Eine Bilanzierung ist aufgrund der wenigen vorhandenen Analysenwerte nur ungenau durchzuführen.

Tabelle 20: DTPA-Bilanz ausgewählter Flüsse im Rheineinzugsgebiet 1999, aus [90]

Schussen (Bodensee)	ca. 11 t/a (1995 ca. 5 t/a)
Oberrhein Karlsruhe-Mannheim	ca. 40 t/a (1999/2000)
Neckar	ca. 5,4 t/a
Main	ca. 28 t/a
Mosel	nicht nachweisbar
Ruhr	ca. 39 t/a a)
Summe der DTPA-Frachten	ca. 112 t/a
Vergleich Wittlaer/Rhein	ca. 105 t/a

a) Die Jahresfracht in der Ruhr betrug laut AWWR Ruhrverband „Ruhrwassergüte 99“: 19 t in 1997; 35 t in 1998 und 32 t in 1999.

Eine DTPA-Bilanz von *M. Fleig, TZW Karlsruhe* [90] ergibt eine DTPA-Fracht im Rhein von ca. 112 t für das Jahr 1999 (Tabelle 20). Dies stimmt sehr gut mit den Frachten, welche für die Rheinmessstelle Wittlaer bestimmt wurden überein. Bezüglich der in 1999 in Deutschland eingesetzten Menge an DTPA von rund 1.382 t [13] sind dies jedoch nur ca. 8%.

Laut Auskunft des Verbandes Deutscher Papierfabriken e.V. vom 22. Mai 2000 beträgt die Einsatzmenge von DTPA in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland bereits 810 t/a [75]. Über den Eintrag und die Bilanz von DTPA über Klärwässer von Papierfabriken liegen nur wenig Angaben vor. In einer finnischen Studie bei zwei Papierfabriken und einer Zellstofffabrik enthielten die in den Vorfluter einzuleitenden Abwässer 5 - 20% der Komplexbildnermenge, die diese Betriebe im Durchschnitt einsetzen, während bei einer Bilanzierung im Abwasser einer Magazinfabrik 90% der eingesetzten DTPA-Menge in die Kläranlage eingeleitet wurden [92].

Für die Schwierigkeiten bei der DTPA-Bilanzierung kann nicht allein der große Analysen- und Frachtberechnungsfehler bei der Messung von Werten im Bereich der Bestimmungsgrenze verantwortlich sein, auch ist der gewässerrelevante Anteil von DTPA nicht bekannt. Eine weitere Korrelation erschwert sich auch dadurch, dass beim DTPA eine Adsorption im Schlamm, Boden und Sediment, sowie der mikrobi-

logische Abbau herangezogen werden muss. So ist DTPA nach der Bodenpassage und im Trinkwasser, welches aus DTPA-belastetem Oberflächenwasser produziert wurde, nicht oder nur im Bereich der BG nachweisbar. Trotz hoher Werte in der Ruhr von bis 72 µg/L waren die Konzentrationen von DTPA im Trinkwasser fast immer unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/L (Mittelwerte 1999 und 2000: 2 µg/L) [93].

- **Hydroxycarboxylate**

Eine Bilanzierung ist wegen zu geringer Datenlage bei der produzierten Menge und den Umweltmessdaten nicht sinnvoll.

- **Phosphonate**

Aufgrund fehlender Analysenwerte für Oberflächengewässer ist eine Bilanzierung nicht möglich.

Zuvor berechnete „zu erwartenden Umweltkonzentrationen“ (PEC) decken sich mit den in Kläranlagenzuläufen gemessenen Konzentrationen, welche auch ungefähr in ihrem Verhältnis mit der Produktionsmenge der jeweiligen Phosphonate korrelieren (Tab. 12). Aus den recherchierten physikalisch-chemischen Eigenschaften kann auch erklärt werden, warum die bisher untersuchten Phosphonate bis auf eine Ausnahme nicht in den untersuchten Kläranlagenabläufen nachzuweisen waren.

Unter Berücksichtigung von Adsorption in der Kläranlage, Photoabbau und Adsorption an Sedimente im Gewässer kann von einer zu erwartenden Konzentration im Gewässer zwischen 0,25 und 2,5 µg/L ausgegangen werden [84].

- **S,S-EDDS, IDS und Gluconate**

Unter Berücksichtigung der guten und vollständigen biologischen Abbaubarkeit dieser Stoffe ist im Kläranlagenauslauf und den Oberflächengewässern mit geringen Konzentrationen zu rechnen. So liegen beispielsweise die erwarteten Umweltkonzentrationen für S,S-EDDS bei 1 µg/L [42].

9 Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist es von hoher Priorität, dass naturfremde, biologisch schwer abbaubare oder gesundheitlich bedenkliche Stoffe, die ins Trinkwasser gelangen können, den Gewässern fernzuhalten sind [Rheinmemorandum]. Wie zuvor beschrieben, sind ein Teil der synthetischen Komplexbildner schwer abbaubar und können bis ins Trinkwasser gelangen. Sie sind somit trinkwasserrelevant. Auch wenn die Komplexbildner nicht zu den gesundheitlich bedenklichen Stoffen gehören, so verlangt der mengenmäßig hohe Eintrag in die Gewässer zusammen mit der gegebenen Trinkwasserrelevanz nach Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen zum Eintrag von schwer abbaubaren, synthetischen Komplexbildnern in die Gewässer.

Erreicht werden kann eine Verminderung des Eintrages von schwer abbaubaren, synthetischen Komplexbildnern und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften nur dann, wenn von Beginn an alle Prozesse und Produktionen auf minimalen Einsatz und minimale Emission in die Gewässer ausgerichtet werden. Dies kann z. B. durch **Umstellung von Produktionslinien** und/oder einer **Substitution** schwer abbaubaren Komplexbildner durch gut abbaubare Verbindungen erfolgen. Zusätzlich sollte exakt überprüft werden, wo eine **Entfernung direkt vor Ort** durchgeführt werden kann oder ein **Anwendungsverzicht** bei verschiedenen industriellen Prozessen machbar erscheint.

Andere Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften, wie die biologisch schwer abbaubaren Phosphonate werden am Klärschlamm oder Sediment adsorbiert und besitzen dadurch eine Umweltrelevanz.

- **Umstellung von Produktionslinien und Substitution**

In den letzten Jahren wurden zahlreiche potentielle Substitute für EDTA von der Industrie entwickelt, wobei bisher keine Verbindung gefunden wurde, die ähnlich gute Komplexiereigenschaften wie EDTA aufweist, aber biologisch abbaubar ist. Die sehr gut abbaubaren Verbindungen wie Gluconate, Zitate oder Tartrate sind als Komplexbildner oft nicht effektiv genug. PDTA und das biologisch leicht abbaubare MGDA scheinen sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften nur für ganz spezielle Anwendungen zu eignen.

Einen Durchbruch scheint die Industrie jedoch mit der Entwicklung der biologisch gut abbaubaren und gering toxischen Komplexbildner [S,S]-EDDS, IDS und β -ADA erreicht zu haben. Zum Teil werden diese Substitute schon erfolgreich in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt. Hinderlich für viele Umstellungen in den Industriebetrieben sind anwendungstechnische Umstellungen, die großer Investitionen bedürfen. Zum Teil muss die Gesamtrezeptur bezüglich der Beachtung der Wasserhärte, des optimalen pH-Bereiches für den Einsatz und den daraus resultierenden Komplexbildungskonstanten geändert werden.

Im Januar 1998 wurde von dem Fachverband der Photochemischen Industrie, dem Bundesverband der Photo-Großlaboratorien und dem Verband der Photofachlabore eine Selbstverpflichtung eingegangen, mit dem Ziel den Eintrag von biologisch schwer abbaubaren Komplexbildnern bis zum Ende des Jahres 2000 um weitere 30% zu verringern [22]. Zwar wurde das Gesamtziel noch nicht erreicht, jedoch ist die erste Stufe, nämlich der Ersatz von EDTA durch besser abbaubare Verbindungen wie Propionat oder β -ADA in Bleichbädern erfüllt worden. Das Erreichen der zweiten Stufe für die Substitution von EDTA in Bleichfixierbädern durch S,S-EDDS und β -ADA ist von der Herstellerseite für Ende Juli 2001 geplant.

Als verwendungsfähige Ersatzprodukte für DTPA als Bleichzusatz in der Papierindustrie könnten sich hier – ähnlich wie in der Photoindustrie – die mittelstarken Komplexbildner IDS und [S,S]-EDDS erweisen.

Dass es jedoch sehr schwierig ist, Komplexbildner in bestehenden Prozesse auszutauschen, zeigte sich z. B. bei der Umstellung von EDTA auf IDS in der Milchwirtschaft. Trotz anfänglicher Erfolge stellte sich mit der Zeit ein deutlicher Produktverlust ein, so dass sich IDS als doch nicht geeignet erwies [94]. Hier ist es möglich durch enzymatische Reinigung 90% der eingesetzten Komplexbildner einzusparen.

Für einige Anwendungsbereiche ist immer noch NTA der geeignetste Ersatzstoff für EDTA. In der Schweiz, wo seit 1986 ein Teilersatz der Phosphate in Waschmitteln durch NTA erfolgt, konnte durch diese Umstellung keine neuen Gewässerprobleme festgestellt werden [91].

- **Entfernung über Abwasserbehandlungsmaßnahmen**

Ein Ansatz für die Verminderung des Eintrags schwer abbaubarer Komplexbildner über die Kläranlage sind *biotechnologische Verfahrensschritte*, die den Abbau über spezielle, adaptierte Mikroorganismen ermöglichen. Hier wurden bis zum Jahr 2000 jedoch nur in Modellanlagen Erfolge erzielt, während der Erfolg in der Realität ausblieb [95]. Neuere Erkenntnisse aus einer umfunktionierten Kläranlage (Langzeit oxidativer Aktivschlamm) einer schwedischen Papierfabrik zeigen jedoch erste Erfolge auch im Abbau von EDTA [96]. Mit Hilfe von adaptierten Mikroorganismen können Abbauraten von mittlerweile über 80% erzielt werden.

Photochemische Oxidationsmethoden können auch mikrobiologisch schwer abbaubare Komplexbildner mit einer hohen Effizienz abbauen [78]. Jedoch ist gerade bei Kläranlagenabläufen, wo ein Großteil des DOC Huminstoffe sind, mit langsameren Abbaugeschwindigkeiten zu rechnen. Photoabbau ist auch ein wesentlicher Schritt in der Eliminierung von Phosphonaten. Dieser Abbau wird, wie bei den Aminopolycarboxylaten durch die Anwesenheit von Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen beschleunigt. Auch TiO_2 katalysiert die Photolyse von Phosphonaten. Zum Teil kann aber der Photoabbau, wie z. B. beim HEDP durch Adsorptionsprozesse inhibiert werden.

Recycling-Verfahren sind eine weitere Möglichkeit für die Entfernung schwer abbaubarer Verbindungen. Für DTPA, das sich in der Papierindustrie als Bleichzusatz etabliert hat, wäre ein Recycling-Verfahren für den Bleichprozess erforderlich.

- **Anwendungsverzicht**

Eine weitere Reduzierung der Einträge von schwer abbaubaren Substanzen durch die Papier- und Waschmittelindustrie sowie durch die Verwendung in Kühl- und Kesselwässern, bei der sie ohne Klärung in die Oberflächengewässer gelangen, erscheint von Seiten des Umweltbundesamtes und der Wasserwerke wünschenswert. Eine Verminderung des Eintrags ist für viele Anwendungsprozesse nur über einen teilweise Anwendungsverzicht zu erreichen.

10 Bewertung und Ausblick

Obwohl EDTA zu den in Deutschland sehr gut untersuchten Verbindung zählt, ist bereits dessen Bewertung aus Umweltsicht aufgrund der Themenkomplexität schwierig. Die Bewertung für so vielfältig industriell eingesetzte und weitaus weniger untersuchte Verbindungen wie die in diesem Bericht behandelten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften kann nur sehr allgemein gefasst werden und nicht den Anspruch der Vollständigkeit haben.

Da bereits viele der in der Literatur beschriebenen Daten für Abbau und Analytik auf nicht standardisierten Versuchs- und Messbedingungen beruhen, können Literaturdaten nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Auch sind die Bedingungen, unter denen Toxizitätsuntersuchungen für Komplexbildner durchgeführt wurden, z. B. bei der Auswahl des untersuchten Komplexes, variabel und führen somit zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Auch ist es nicht leicht, aktuelle Produktions- und Anwendungszahlen zu erhalten, welche als Grundlage für eine Bewertung dienen könnten. Trotz der eingeschränkten Datenlage können jedoch einige prinzipielle Aussagen getroffen werden:

- Die meisten klassischen Komplexbildner gelangen wegen ihrer geringen biologischen Abbaubarkeit in Flüsse und Seen. Die Kombination mit einer relativ geringen Adsorption an Oberflächen, wie z. B. Aktivkohle, macht die schwer abbaubaren Komplexbildner auch trinkwassergängig.
- Phosphonate und Polycarboxylate als Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften werden größtenteils an Klärschlamm und Sedimente gebunden. Über ihren Eintrag in die Umwelt über die landwirtschaftliche Verwendung von Klärschlämmen ist zur Zeit nichts bekannt.
- Bezüglich ihrer Toxizität, der Bioakkumulierbarkeit und der Fähigkeit zur Metallmobilisierung sind die hier im Bericht aufgeführten Komplexbildner und Substanzen mit komplexierenden Eigenschaften als weniger relevant einzustufen, sie sind weder mutagen, teratogen, noch karzinogen.
- Für viele Anwendungen von schwer abbaubaren synthetischen Komplexbildnern sind die gut abbaubaren Komplexbildner NTA, [S,S]-EDDS, IDS und β -ADA geeignete Ersatzstoffe. Eine Substitution von EDTA durch [S,S]-EDDS, β -ADA oder

IDS wird aufgrund der besseren Abbaubarkeit und der geringeren Toxizität als positiv angesehen. Bezüglich des vermehrten Einsatzes von NTA steht jedoch noch der Abschluss der Untersuchungen zu seiner Nicht-Kanzerogenität aus.

- Für den Ersatz von schwer abbaubaren Verbindungen durch besser abbaubare Substanzen müssten allerdings zum Teil erhebliche betriebliche Umstellungen verbunden mit erhöhten Kosten durchgeführt werden.

Um eine Eintragsverminderung schwer abbaubarer Komplexbildner in die Gewässer zu erreichen, sollten Selbstverpflichtungen wie in der Photoindustrie auch in anderen Industriezweigen erzielt werden.

- **Aminopolycarboxylate**

Aminocarboxylate lassen sich mit GC-MS-Methoden relativ gut bis in den unteren µg/L-Bereich auch in komplexen Proben, wie Kläranlagenabwässern, bestimmen. Trotzdem wäre eine einfachere, schnellere und besser reproduzierbare Analyse-methode wünschenswert. Durch zum Teil selbst untersuchte Proben wurde bestätigt, dass von den in Gewässern detektierten Aminocarboxylaten sowohl in der Häufigkeit als auch den Konzentrationen EDTA mit Abstand die höchsten Gehalte aufweist.

Bezüglich der weiteren untersuchten Aminopolycarboxylate bleibt abzuwarten, ob Auswirkungen, durch die zum Teil ansteigenden DTPA-Gehalte in den Oberflächen-gewässern wie z. B. der Ruhr, auf die Wassergewinnung festzustellen sind. Hier wäre es wünschenswert, wie in Kapitel 9 beschrieben, Verminderungsmaßnahmen zum Eintrag von DTPA in die Gewässer zu ergreifen. Da DTPA beim mikrobiologischen Abbau auch schwer abbaubare Metabolite bildet, sollten auch diese einer Risikoab-schätzung unterworfen werden.

Die weiteren synthetischen Aminopolycarboxylate wie MGDA und PDTA scheinen bisher nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Durch den erhöhten Einsatz des umweltfreundlicheren β -ADA anstelle von EDTA in der Photoindustrie sollte das Vorkommen von β -ADA in Gewässerproben zukünftig verstärkt beobachtet werden.

- **Hydroxycarboxylate**

Eine Bewertung der untersuchten Hydroxycarboxylate kann aufgrund der unzureichenden Datenlage nicht durchgeführt werden. Dies ist auch auf den Mangel empfindlicher und reproduzierbarer Analyseverfahren zurückzuführen. Hierzu ist es deshalb dringend erforderlich, weiter zu recherchieren und Analyseverfahren für die in der Umwelt zu erwartenden Konzentrationen zu entwickeln und anzuwenden.

- **Phosphonate**

Phosphonate werden trotz ihrer zum Teil sehr starken Komplexstabilität überwiegend nicht als Komplexbildner eingesetzt. Die Löslichkeit von z.B. Ca- und Fe-Salzen ist gering. Phosphonate werden fast ausschließlich unterstöchiometrisch eingesetzt, z.B. in der Steinhemmung. Eine Datenlücke besteht bezüglich der Häufigkeit ihrer Anwendung und der Verwendung in formulierten Produkten.

Phosphonate lassen sich bisher nur sehr unempfindlich und mit geringer Reproduzierbarkeit in Gewässerproben nachweisen. Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich bei dem starkem Adsorptionsverhalten dieser Substanzklasse. Letzteres bedingt auch, dass Phosphonate sehr stark und schnell an Sediment und Klärschlamm gebunden. Die berechneten und zu erwartenden Konzentrationen von Phosphonaten in Oberflächengewässern liegen bis zu 2,5 µg/L. Phosphonate werden nur sehr langsam hydrolysiert und sind größtenteils mikrobiologisch schwer abbaubar. Ein abiotischer Photoabbau ist jedoch möglich. Eine Risikoabschätzung zum Eintrag von Phosphonaten in die Umwelt über Klärschlamm steht aus, es ist jedoch von einer geringen Bioverfügbarkeit auszugehen.

- **Weitere Komplexbildner und Substanzen mit komplexbildenden Eigenschaften**

IDS, [S,S]-EDDS und die Gluconate sind alle biologisch abbaubar und weisen eine sehr geringe Toxizität auf. IDS und [S,S]-EDDS eignen sich beide in vielen Anwendungen als Ersatzprodukte für EDTA und andere schwer abbaubare Komplexbildner. Analysenwerte für Kläranlagenabläufe und Oberflächengewässer liegen noch nicht vor.

11 Literatur

- [1] Info CEFIC, 14. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 23.11.2000 beim Umweltbundesamt, Berlin
- [2] Ergebnisprotokoll zum 11. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 6.11.1997 beim Umweltbundesamt, Berlin
- [3] Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, Umweltgutachten 2000 – Schritte ins nächste Jahrtausend. Februar 2000
- [4] Chemical Economics Handbook – SRI International, März 2000
- [5] F. Sacher, E. Lochow, H.-J.- Brauch: Synthetische organische Komplexbildner- Analytik und Vorkommen in Oberflächenwässern. Vom Wasser, 90, 33 ff. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1998
- [6] B. J. Engbers, G. Diekes: Sequestriermittel und Ionenaustauscher für die Textilveredelung. Textil Praxis Int. 5, 557-560, 1992
- [7] J.P. Wiaux, T. Nguyen: Anode reactions and metal recycling by electrophoresis: complementary processes in waste management. Proc. AESF Annual Tech. Conf. 76, 7-12, 1989
- [8] W. H. Höll: Spaltung von Schwermetallkomplexbildnern an Anionenaustauschern. Vom Wasser, 77, 35-45. VCH-Verlagsgesellschaft. Weinheim, 1992
- [9] J. Landgrebe, T. Kossick, A. Grohmann: Inhibitoren bei der Elimination von Nickel aus Galvanikabwässern. Vom Wasser, 78, 187-200, 1992
- [10] B. Potthoff-Karl, T. Greindl, A. Oftring: Synthese abbaubarer Komplexbildner und ihre Anwendung in Waschmittel- und Reinigerformulierungen. SÖFW-Journal 6/96, 394, 1996
- [11] A.Grasshoff, B. Potthoffkarl : Complex forming compounds in alkaline cleaners. Tenside, Surf., Deter. 33(4), 278-288, 1996
- [12] W. Gledhill, T. C. J. Feijtel: Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment application. In: Hutzinger, O. The Handbook of Environmental Chemistry, Band 3, Springer Verlag, 261-285, 1992
- [13] Info CEFIC, Einladungsunterlagen zum 13. und 14. EDTA-Fachgespräch, Umweltbundesamt, Berlin
- [14] Ein mikrobiologisch hergestellter Komplexbildner - eine Alternative zu EDTA? GIT Laborfachzeitschrift 10/99, 1044, 1999

- [15] I. Renvall, R. Aksela, A. Paren: Process for the treatment of chemical pulp. Patent Cooperation Treaty WO 97/30208, 1997
- [16] G. Baillely, S. Scialla, G. A. Sorrie, S. Ersolmaz: Peroxy leaching composition stabilized with EDDS. Patent Cooperation Treaty WO 94/03553, 1994
- [17] B. Potthoff-Karl, P. Lorencak: Verwendung von Komplexbildner für die Zellstoff- und Holzstoffbleiche, die Papierherstellung sowie das Deinking von Altpapier. Patent Cooperation Treaty WO 98/04775, 1998
- [18] Info Fachverband der Photochemischen Industrie
- [19] M. Bucheli-Witschel, T. Egli: Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiol. Rev.* 21, 69-106, 2001
- [20] Phosphonates in Domestic Laundry- and Cleaning Agents – Environmental fate, behaviour, ecotoxicology and environmental risk assessment, Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997
- [21] Anonymous: Identifiers, Physical and Chemical properties of PBTC, UNEP Chemicals; UN Screening Information Data Set SIDS for High Production Volume Chemicals/IRPTC Data Profile, Vol. 3/1, pp 459-523, March 1996. Firmen-homepage: <http://irptc.unep.ch/irptc>, Mai 2001
- [22] Bayer AG: Iminodibernsteinsäure Natriumsalz: Eine neue umweltfreundliche Alternative zu klassischen Komplexmitteln; CH 201202, Ausgabe 4.99
- [23] Komplexbildner Trilon, Firmenschrift BASF Ludwigshafen
- [24] D. Schowanek, D. C. McAvoy, D. J. Versteeg, A. Hansveit: Effects of nutrient trace metal speciation on algal growth in the presence of the chelator [S,S]-EDDS. *Aquat. Tox.*, 36, 253-275, 1996
- [25] Daten Fachverband der Photochemischen Industrie (AGFA-Gevaert)
- [26] A. Bier, Dissertation Universität Düsseldorf, Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie I, 1993
- [27] J. Majer et al.: New Complexones XIII: Potentiometric and electrophoretic study of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid and its metal chelates. *Chemicke Zvesti*, 22, 415-422, 1968
- [28] I.P. Gorelov, V.A. Babich: Complex formation by alkaline earth elements with ethylenediamine disuccinic acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, 481, 1971
- [29] A.E. Martell, R.M. Smith: Critical Stability Constants. 1974, Vol. 1

- [30] EM. Cooper , JT. Sims, SD. Cunningham, JW. Huang, WR. Berti: Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. J. Environ. Qual. 28(6), 1709-1719, 1999
- [31] F. Bordas, ACM Bourg: Effect of complexing agents (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from a polluted river sediment. Aquatic Geochemistry 4(2), 201-214, 1998
- [32] A. Spaniol: Versuche zur Remobilisierung von Schwermetallen durch Bayhibit AM aus Flusssediment. Internal Report No.: SP-IOW-W-0559/98/1, Bayer AG, 1997
- [33] R. L. Anderson, W. E. Bishop, R.L. Campbell: CRC Critical Reviews in Toxicology 15, 1, 1985
- [34] T. L. Batchelder, H. C. Alexander, W. M. McCarthy: Bull. Environ Contam. Toxicol., 24, 543, 1980
- [35] Sicherheitsdatenblätter zu den Aminopolycarbonsäuren, Akzo Nobel
- [36] Sicherheitsdatenblätter zu den Aminopolycarbonsäuren, BASF
- [37] L. Huber: Untersuchungen über die biologische Abbaufähigkeit und Fischtoxizität von 2 organischen Komplexbildnern auf Phosphonsäurebasis (ATMP und HEDP. Tenside Det. 12, 316-322, 1975
- [38] P. Schöberl, L. Huber: Ökologisch relevante Daten von nichttensidischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln. Tenside Surfactants Det. 25, 99-107, 1988
- [39] Firmenschrift Bayer AG: Bayhibit AM - W Eigenschaften, Wirkungen, Anwendungen 1994
- [40] D. Wischer, H. Sicius, R.Kleinsrück: Phosphobutane Tricarboxylic Acid (PBTC) as an Environmentally Friendly Additive to Cooling Water and Cleaning Agents. G.I.T. Verlag GmbH, Darmstadt, UTA International 1/98, S. 28-33
- [41] B. Gallenkamp, W. Hofer, B. W. Krüger, F. Maurer, T. Pfister: Phosphonsäuren und ihre Derivate. Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Band 12/1, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 300-308, 1963
- [42] J. S. Jaworska, D. Schowonek, T. C. J. Feijtel: Environmental risk assessment for [S,S]-EDDS, a biodegradable chelator used in detergent applications. Chemosphere, 38, 3597-3625, 1999
- [43] W. Huber: Über die Bestimmung von Aminopolycarbonsäuren durch Ionenaarchromatographie. Acta hydrochim. Hydrobiol. 20, 6-8, 1992

- [44] DIN-Norm-Entwurf 38413-10: Bestimmung von sechs organischen Komplexbildnern durch Gaschromatographie mit stickstoffsensitiver und massenspektrometrischer Detektion (P10)
- [45] K. Lindner, T.P. Knepper, F. Karrenbrock, O. Rörden, H.-J. Brauch, F.T. Lange, F. Sacher: Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein, Abschlußbericht zum ARW/VCI-Forschungsvorhaben, IARW- Schriftenreihe, Rheinthemen 1, ISBN: 90-6683-080-8, 53, 1996
- [46] D. Soßdorf, G. B. Brenner-Weiß, P. Kreckel, T. A. Ternes, R.-D. Wilken: ^{13}C -isotopenmarkierte Standards zur GC/MS-Bestimmung der Komplexbildner NTA, EDTA und DTPA. Vom Wasser, 94, 121-134, 2000
- [47] B. Dürner: Neue Methoden zur Analyse von organischen Komplexbildnern aus wässriger Matrix. Diplomarbeit ESWE/FH-Fresenius, Juni 2000
- [48] SC. Goheen, KL. Wahl, JA. Campbell, WP. Hess: Mass spectrometry of low molecular mass solids by matrix-assisted laser desorption/ionization. J. Mass Spec. 32, 820-828, 1997
- [49] AA. Okemgbo, HH. Hill, SG. Metcalf, M. Bachelor: Reverse polarity capillary zone electrophoretic determination of ethylenediaminetetraacetic acid and N-hydroxyethyl ethylenediaminetriacetic acid in Hanford defense waste. J. Microcolumn Separations, 12, 48-56, 2000
- [50] G. Tschäbunin, P. Fischer, G. Schwedt: Zur Analytik von Polymethylenphosphonsäuren. Analytische Chemie, 333, 111, Springer-Verlag, 1989
- [51] E. Vaeth, P. Sladek, K. Kenar: Ionen-Chromatographie von Polyphosphaten und Phosphonaten. Analytische Chemie, 329, 584-589, Springer-Verlag, 1987
- [52] D. Schowanek, W. Verstaete: Improved auto-analyzer method for the determination of phosphonates (total phosphorous) in a broad range media. Biotech. Techn. 4, 429-434, 1999
- [53] B. Nowack: Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair high-performance liquid chromatography. J. Chrom. A, 773, 139-146, 1997
- [54] B. Nowack: The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. Wat. Res. 32, 1271-1279, 1998

- [55] J. Klinger: Analytische Bestimmung organischer Phosphonsäuren und deren Verhalten im Prozess der Trinkwasseraufbereitung. Dissertation TU Dresden, 1997
- [56] K.-H. Bauer, T. P. Knepper, A. Maes, V. Schatz, M. Voihsel: Analysis of polar organic micropollutants in water with ion chromatography-electrospray mass spectrometry. *J. Chrom A*, 837, 117-128, 1999
- [57] T. P. Knepper, M. Kruse: Investigations on the formation of sulfophenylcarboxylic acids (SPC) out of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) by means of liquid chromatography/mass spectrometry. *Tenside. Surf. Det.*, 37, 41-47, 2000
- [58] J. Klinger et al: Determination of organic phosphonates in aqueous samples using liquid chromatography/particle-beam mass spectrometry. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 15, 79-86, 1997
- [59] H.-B. Lee, T.E. Peart, K.L.E. Kaiser: Determination of nitrilotriacetic, ethylenediaminetetraacetic and diethylenepentaacetic acids in sewage treatment plant and paper mill effluents. *Journal of Chromatography A* 738, 91-99, 1996
- [60] T.A. Ternes, T.P. Knepper, K. Haberer: Verhalten trinkwassergängiger organischer Stoffe bei der Wassergewinnung, Abschlußbericht des Forschungsvorhabens F 6.2, ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Wiesbaden 1996
- [61] K. Lindner, T.P. Knepper, J. Müller, F. Karrenbrock., O. Rörden, H.-J. Brauch, F. Sacher: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. IAWR-Schriftenreihe Rheinthemen 3. ISBN: 90-70671-26-3, 2001
- [62] T.P. Knepper, F. Sacher, F.T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner: Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Management*, 19, 77-99, 1999
- [63] B. Horstmann, A. Grohmann: Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Phosphonaten. *Vom Wasser*, 70, 163-178, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1988
- [64] Anonymous: Identifiers, Physical and Chemical properties of ATMP, UNEP Chemicals; UN Screening information Data Set SIDS for High Production Volume Chemicals/IRPTC Data Profile, Vol. 1/2, pp 301-367, Firmen-homepage: <http://irptc.unep.ch/irptc>, Mai 2001

- [65] E. Hellpointer: Abbau von PBTC in natürlichem Wasser unter aeroben Bedingungen. Bayer AG, Studie No.: M 151 0591-2, 1995
- [66] R. Kleinstück: Abbau von Phosphonsäuren in wässriger Lösung durch Licht. Internal Report No.: AC-6-1252/21.3.1990, Bayer AG, 1990
- [67] S. Andrianirnaharivelo, G. Mailhot, M. Bolte: Photodegradation of organic pollutants induced by complexation with transition metals (Fe^{3+} and Cu^{2+}) present in natural waters. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 459-474, 1995
- [68] B. Nowack, U. Baumann: Biodegradation of photolysis products of Fe(III)EDTA *Acta Hydrochemica et Hydrobiologica* 26(2), 104-108, 1998
- [69] J. Klinger, F. Sacher, H.-F. Brauch, D. Maier, E. Worch: Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser*, 91, 15-27, 1998
- [70] F. Reinecke, T. Groth, KP. Heise, W. Joentgen, N. Muller, A. Steinbuchel: Isolation and characterization of an *Achromobacter xylosoxidans* strain B3 and other bacteria capable to degrade the synthetic chelating agent iminodisuccinate. *FEMS Microbiology Letters*. 188, 41-46, 2000
- [71] V. Sýkora, P. Pitter, I. Bittnerová, T. Lederer: Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents. *Wat. Res.* 35, 2010-2016, 2001
- [72] K. Haberer, T.P. Knepper: Behavior of polar organic substances during the drinking water purification of surface water. *GWF*, 134, 526-532, 1993
- [73] T. A. Ternes, M. Stumpf, T. Steinbrecher, G. Brenner-Weiß, K. Haberer: Identifizierung und Nachweis neuer Metabolite des DTPA in Fließgewässern und Trinkwasser. *Vom Wasser*, 87, 275 ff., 1996
- [74] K. Stemmler, G. Glod, U. von Gunten: Oxidation of metal-diethylenetriaminepentaacetate (DTPA)-complexes during drinking water ozonation. *Wat. Res.* 35, 1877-1886, 2001
- [75] Anlage 5.7, 14. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 23.11.2000 beim Umweltbundesamt, Berlin
- [76] T. A. Ternes, K. Stolte, K. Haberer: Abbau von DTPA in der Trinkwasseraufbereitung durch UV/ H_2O_2 . *Vom Wasser*, 88, 243-256, 1997
- [77] M. Sörensen, F.H. Frimmel: Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/ H_2O_2 -process. Influence of humic matter on the degradation rate of 2-Amino-1-naphthalenesulfonate and Ethylenediamine-tetraacetate. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 24, 132-136, 1996

- [78] M. Sörensen, F.H. Frimmel: Abbau anthropogener Wasserinhaltsstoffe mit photochemischen Methoden: Bestimmung und Bilanzierung der Abbauprodukte. Poster auf der GDCh-Tagung der Fachgruppen Analytischen Chemie, Wasserchemie sowie Umweltchemie und Ökotoxikologie, Ulm, 1996
- [79] F. Sacher, F. Karrenbrock, T.P. Knepper, K. Lindner: Untersuchungen zur Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen als Kriterium ihrer Trinkwasserrelevanz. *Vom Wasser*, 96, 173-192, 2001
- [80] Internationale Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke, IAWR Rheinmemorandum, 1995
- [81] H.-B. Lee, T. E. Peart, K.L.E. Kaiser: Determination of NTA, EDTA and DTPA in sewage treatment plants and paper mill effluents. *J. Chrom. A.* 738, 91-96, 1996
- [82] M. Fleig, H.-J. Brauch. Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 1999, AWBR-Jahresbericht 1999, 56-57, 2000
- [83] Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und Ruhrverband, Ruhrwassergüte, S. 58-59, 1999
- [84] Anonymous: Identifiers, Physical and Chemical properties of ATMP, UNEP Chemicals; UN Screening Information Data Set SIDS for High Production Volume Chemicals/IRPTC Data Profile, Vol. 3/1, p 311. Firmen-homepage: <http://irptc.unep.ch/irptc>, Mai 2001
- [85] T. Wanke, S. H. Eberle: Die gaschromatographische Bestimmung von DTPA in Oberflächengewässer. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 20, 192-196, 1992
- [86] ARW-Jahresbericht, 56. Bericht, S. 28, S.180-191, Eigenverlag Karlsruhe ISSN 0343-0391, 1999
- [87] AWBR-Jahresbericht, 31. Bericht, S. 50, S. 56-57, Schnelldruckerei Ernst Grässer, ISSN 0179-7867, 1999
- [88] F. Karrenbrock: Bisher unveröffentlichte Daten des Labors der GEW Köln, Köln, 2001
- [89] OECD/SIDS. Screening Information Data Set (SIDS) of OECD High Production Volume Chemicals Programme, 1993
- [90] M. Fleig: Bisher unveröffentlichte Daten des DVGW Technologiezentrums Wasser, Karlsruhe
- [91] J.-P. Houriet. Evolution dans les eaux suisses de la concentration d'acide nitrilotriacétique (NTA), produit de substitution des phosphates dans les lessi-

ves. Cahier de l'environnement No. 264, Protection des eaux. Service de documentation, Office federale de l'environnement, des forêts et du paysage, 3003 Berne.

- [92] A. Langi, M. Priha, T. Tapanila, E. Talka: Die Umweltauswirkungen der in der Zellstoff- und Papierindustrie eingesetzten Komplexbildner, 52 Papier Suppl. 10 A, V28-V34, 1998
- [93] 14. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 23.11.2000 beim Umweltbundesamt, Berlin, Anlage 6.
- [94] 14. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 23.11.2000 beim Umweltbundesamt, Berlin, Anlage 3.1 – Änderung des Protokolls zum 13. EDTA.
- [95] J. Conrad: Environmental Policy Regulation by Voluntary Agreements: Technical Innovations for Reducing Use and Emission of EDTA. FBU-report 00-04, Forschungsstelle für Umweltpolitik, FU Berlin, FB Politik- und Sozialwissenschaften, Otto-Suhr-Institut für Politikwissenschaft, 2000
- [96] B.L. Carlson, T. Ericsson, R. Lövblad, S. Persson, O. Simon: The reconstruction of an aerated lagoon to a long-term aerated activated sludge plant at Södra cell, Mönsterås Kraft Pulp Mill. TAPPI 2000 International Environmental Conference (May 6-10, 2000, Denver, CO), Proceedings Volume 1, page 363-370, 2000
- [97] J. Steber, P. Wierich: Chemistry, Biology and Toxicology as related to Environmental problems. Chemosphere, 16, 1323-1337, 1987

12 Anhang – Stoffdaten¹

I.1 DTPA (C₁₄H₂₃N₃O₁₀)

Bezeichnungen:

Diethylentriaminpentaessigsäure
Diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentaacetic acid
Bis-(2-aminoethyl)-amin-N,N,N',N'',N'''-pentatessigsäure
(Carboxymethylimino)-bis-(ethylendinitrilo)-tetraessigsäure
Pentetinsäure
Komplexon V®
Trilon C

Metabolite:

EDTA (Ethylendinitrilotetraessigsäure)
IDA (Iminodiessigsäure)
NTA(Nitrilotriessigsäure)
ED3A (Ethylendiamintriacetat)/KPDA (Ketopiperazindiacetat)
E2-KPTA (Ethylenamino-2-ketopiperazintriacetat)
E3-KPTA (Ethylenamino-3-ketopiperazintriacetat)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 67-43-6
Molekulargewicht: 393,35 Da
Schmelzpunkt: 220-222 °C (Zers.)
Löslichkeit in Wasser: < 1 g/L
pH-Wert (10 g/L Wasser): 2,5

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
Nicht als hautreizend eingestuft (Kaninchen).
Als augenreizend eingestuft (Kaninchen).

Ökotoxikologische Wirkung:

Fischtoxizität: EC/LC50 (96h): >500 mg/L, *Lauscescus idus*
Algentoxizität: EC/LC50 (72h): 1-10 mg/L

Angaben zur Elimination und Metabolismus:

Bewertung: teilweise eliminierbar. Erfahrungswerte zeigen, dass sich das Produkt in Kläranlagen nur schwer abbauen lässt.
CSB-Wert: 1662 mg O₂/g

Abbau bei UV-Bestrahlung in wenigen Minuten vollständig zu niedermolekularen Intermediaten mit höherer Persistenz; Hauptabbauprodukte: EDTA, NTA, IDA und weitere unvollständig substituierte Aminopolycarbonsäuren usAPC (U-DTTA, S-DTTA, (DDTA = Diethylendiamintetraacetat), U-DT3A, S-DT3A, ED3A (Ethylendiamintriacetat)) und deren N-Methylderivate. Abbaubeschleunigung durch erhöhte

¹ Auszug aus den Literaturangaben in I.19

Konzentrationen an anorganischen Wasserbestandteilen wie Ca- und Hydrogencarbonationen.

Beim mikrobiellen Abbau in Böden bzw. Boden-Wasser-Systemen ebenfalls effektive Metabolisierung unter Bildung von NTA, IDA, EDTA, DTTA; Metabolite werden also durch thermodynamische Begünstigung radikalisch und enzymatisch gebildet.

usAPC neigen bei neutralem und vor allem saurem pH zur intramolekularen Cyclisierung. Diese sind durch saure Aufarbeitung als Ketopiperazinpolycarbonsäuren (KPPC) nachweisbar, z.B. E2-KPTA (Ethylenamin-2-Ketopiperazintriacetat), E3-KPTA (Ethylenamin-3-Ketopiperazintriacetat) und KPDA (Ketopiperazindiacetat). Ketopiperazin-Derivate sind chemisch äußerst stabil. Sie werden in Boden-Wasser-Systemen sehr wahrscheinlich auch unter Umweltbedingungen gebildet, da sie in Oberflächengewässern, Trink- und Mineralwässern nachweisbar sind. Folglich müssen diese Metabolite als neue, ubiquitär verbreitete, wasserwerks- und trinkwassergängige Umweltchemikalien eingestuft werden.

Wegen saurer Anreicherungs- und Derivatisierungsmethoden ist keine exakte Differenzierung zwischen KPPC und den usAPC bei der Bestimmung von Komplexbildnern in wässrigen Matrices möglich.

Die Konzentration von KPPC als Umweltchemikalie liegt vermutlich im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich.

I.2 PDTA (C₁₁H₁₈N₂O₈)

Bezeichnungen:

1,3-Propylendiamintetraessigsäure
1,3-Diamino-propan-N, N, N', N'- tetraessigsäure
Trimethyldiamin- N, N, N', N'- tetraessigsäure

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 1939-36-2
Molekulargewicht: 306,27 Da
Schmelzpunkt: ca. 241 C
Löslichkeit in Wasser: 10 g/L (20° C), 90 g/L (80° C)

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
LD50/dermal/Ratte: > 2000 mg/kg.
Nicht als hautreizend eingestuft.
Mittlere Augenreizung.
Keine Gentoxizität.

Ökotoxikologische Wirkung:

Fischtoxizität: LC50 (96 h): > 180 mg/L, *Brachydanio rerio*.
Daphnientoxizität: EC50 (48 h): > 88 mg/L, *Daphnia magna*

Angaben zur Elimination:

Bewertung: schwer eliminierbar; Metabolismus nicht untersucht.

I.3 MGDA (C₇H₁₁NO₆)

Bezeichnungen:

Methylglycindiessigsäure
TRILON ES 9964 (Pulver)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 77554-84-8
Molekulargewicht: 205,09 Da
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt

Toxizität:

Die Aussage ist von den Eigenschaften der Einzelkomponente abgeleitet.
LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
LD50/dermal/Ratte: > 2000 mg/kg.
Primäre Hautreizung/Kaninchen/OECD 404: nicht reizend.
Primäre Schleimhautreizwirkung/Kaninchenauge/OECD 405: nicht reizend.
Wirkt nicht sensibilisierend (Maximierungstest).

Ökotoxikologische Wirkung:

Bakterientoxizität: EC10 (16h): 10 mg/L, DIN 38412 Teil 8
Daphnientoxizität (akut): EC50 (48h): >100 mg/L
Fischtoxizität: LC50 (96h): >100 mg/L, *Brachydanio rerio*

Angaben zur Elimination:

Versuchsmethode: OECD 301C/ ISO 9408/ EEC 84/ 499, C.7; DOC-Abnahme; Eliminationsgrad: >90%; Bewertung: leicht biologisch abbaubar
Versuchsmethode: OECD 301A/ ISO 7827; DOC-Abnahme; Eliminationsgrad: 90-100% (14d); Bewertung: leicht biologisch abbaubar
OECD 301F/ ISO 9408: BSB des CSB 89 %; biologisch leicht abbaubar (readily biodegradable)

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauaktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.
Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) ist eine Anreicherung in Organismen nicht zu erwarten.

I.4 β -ADA ($C_7H_{11}NO_6$)

Bezeichnungen:

β -Alanindiessigsäure
TRILON G

Stoffdaten:

CAS-NR: [26239-55-4]
Molekulargewicht: 205,087 Da
Schmelzpunkt: 200-220 C
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt
Verteilungskoeffizient
n-Octanol/Wasser: (log Pow): -5,4

Toxizität:

Die Aussage ist von den Eigenschaften der Einzelkomponente abgeleitet.

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.

LD50/dermal/Ratte: > 2000 mg/kg.

Primäre Hautreizung/Kaninchen/OECD 404: reizend.

Primäre Schleimhautreizwirkung/Kaninchenauge/OECD 405: nicht reizend.

Gefahr ernster Augenschäden.

Wirkt nicht sensibilisierend (Maximierungstest)

Ökotoxikologische Wirkung:

Bakterientoxizität: EC10 (17h): 5 mg/L, *Pseudomonas putida*, DIN 38412 Teil 8

Daphnientoxizität (akut): EC50: >100 mg/L

Fischtoxizität: LC50 (96h): >100 mg/L, *Brachydanio rerio*

Im Algentest mit Kläranlagenablauf ergab sich eine Hemmwirkung des Algenwachstums, bei der die Verbindung nach DIN 38412 L33 toxisch wirkt. Im Kurzzeit-Daphnientest als akutem Toxizitätstest ergab sich bis 1000 mg/L keine Hemmwirkung, ähnlich im Leuchtbakterientest. Der chronische Algenhemmtest ergab EC-50-Werte von 20 mg/L.

Angaben zur Elimination:

Versuchsmethode: OECD 301F/ ISO 9408; Analysenmethode: BSB des ThSB; Eliminationsgrad: >60%; Bewertung: leicht biologisch abbaubar.

β - ADA ist in Laborbelebungsanlagen biologisch abbaubar; allerdings wurde nur der Primärabbau untersucht. Keine Aussagen über Abbauprodukte.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauaktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) ist eine Anreicherung in Organismen nicht zu erwarten.

I.5 DHEG (C₆H₁₃NNaO₄)

Bezeichnungen:

N, N-Di(hydroxyethyl)glycin,
Bicine,
N, N-Bis(2-hydroxyethyl)glycine,
Diethyloglycine

Stoffdaten:

CAS-Nr.:	139-41-3
Molekulargewicht:	185 Da
Schmelzpunkt:	180-190°C (Säure)
Komplexierungsvermögen:	50 mg Fe ³⁺ /g (pH 10)
pH-Wert (10 g/L H ₂ O):	12
Löslichkeit in Wasser:	unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
Hautreizung/Kaninchen: reizend.
Augenreizung/Kaninchen: reizend.

Angaben zur Elimination:

Dieser Komplexbildner ist biologisch abbaubar.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Darf in großen Konzentrationen nicht ohne Vorbehandlung (biologische Kläranlage) in Gewässer gelangen.
Biologisch abbaubar.

I.6 HEDTA (C₁₀H₁₅N₂Na₃O₇)

Bezeichnungen:

Hydroxyethylendiamintriessigsäure (Natriumsalz)
N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure (Natriumsalz)
N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetic acid (Natriumsalz)
N-(2-(Bis(carboxymethyl)amino)ethyl)n-(2-hydroxyethyl)glycin (Natriumsalz)
HEEDTA (Natriumsalz)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 139-89-9
Molekulargewicht: 344 Da
Komplexierungsvermögen: 64 mg Fe³⁺/g (pH 10); 115 mg CaCO₃/g (pH 11)
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt
pH-Wert (bei 10 g/L, Wasser): 11,5

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
Nicht als hautreizend eingestuft.
Als augenreizend eingestuft (Kaninchen).

Ökotoxikologische Wirkung:

Bakterientoxizität: >1000 mg/L (ISO 8192 B)
Daphnientoxizität (akut): EC50 (48h): >100 mg/L
Fischtoxizität: EC/LC50 (96h): >500 mg/L, *Leuciscus idus*
Algen: EC50 (72h): 10-100 mg/L
Eine Toxizität der Verbindung konnte im Algentest mit Kläranlagenablauf nicht nachgewiesen werden. Im Daphnienkurzzeitest als akutem Toxizitätstest ergab sich eine Hemmwirkung bei 850 mg/L. Chronischer Algenhemmtest: EC-50-Wert bei 1,2 mg/L.

Angaben zur Elimination:

Versuchsmethode: OECD 302B/ ISO 9888/ ECC 88/302, C;
Analysemethoden: DOC-Abnahme
Eliminationsgrad: <20%
Bewertung: schwer eliminierbar. Im modifizierten OECD-Screenintest kein biologischer Abbau nachweisbar; in einer Laborbelebungsanlage biologischer Primärabbau um ca. 30%.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauproduktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten. Die Erfahrung zeigt, dass die Substanz potentiell biologisch abbaubar ist.
Eliminationsgrad: < 20%
CSB-Wert: 290 mg O₂/g

I.7 HEIDA (C₆H₉NNa₂O₅)

Bezeichnungen:

N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure (Natriumsalz)

N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetic acid (Natriumsalz)

Ethanoldiglycine (Natriumsalz)

2-Aminoethanol-N, N-diessigsäure (Natriumsalz)

HIDA (Natriumsalz)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 93-62-9

Molekulargewicht : 221 Da

pH-Wert (bei 10 g/L, Wasser): 11,3

Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 100 mg/kg.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauproduktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

I.8 Quadrol C₁₄H₃₂N₂O₄)

Bezeichnungen:

N, N, N', N',-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
1, 1', 1'', 1'''-(Ethylendinitrilo)-tetra-2-propanol
Ethylenediamine- N, N, N', N'-tetra-2-propanol
N, N, N', N'-Tetrakis-(2-Hydroxypropyl)-ethylenediamine
EDTP, EDETOL, THPE

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 102-60-3
Molekulargewicht: 292,42 Da
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt
pH-Wert (bei 10 g/L, Wasser): 11,5

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.
Nicht als hautreizend eingestuft.
Als augenreizend eingestuft (Kaninchen).

Ökotoxikologische Wirkung:

Bakterientoxizität: >1000 mg/L (ISO 8192 B)
Daphnientoxizität (akut): EC50 (48h): >100 mg/L
Fischtoxizität: EC/LC50 (96h): >500 mg/L, *Leuciscus idus*
Algen: EC50 (72h): 10-100 mg/L

Angaben zur Elimination:

Versuchsmethode: OECD 302B/ ISO 9888/ ECC 88/302, C
Analysenmethode: DOC-Abnahme
Eliminationsgrad: <20%
Bewertung: schwer eliminierbar

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauaktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.
Die Erfahrung zeigt, dass die Substanz potentiell biologisch abbaubar ist.
Eliminationsgrad: < 20%
CSB-Wert: 290 mg O₂/g

I.9 DTPMP(C₉H₂₈N₃O₁₅P₅)

Bezeichnungen:

Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
Diethylentriamin-pentakis-(methanphosphonsäure)
Dequest® 2060S
DETAPMP

Stoffdaten:

CAS-Nr.:	15827-60-8
Molekulargewicht:	573,20 Da
Siedepunkt:	110° C bei 101,3 KPa
pH-Wert (1%ige Lösung):	< 2
Löslichkeit in Wasser:	unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: 7180 mg/kg.
LD50/dermal/Ratte: >7980 mg/kg.
Primäre Hautreizung (3 Kaninchen, 4 Std.): 2/1,5/2 für Rötung und 1/1/1 für Anschwellung – Reizt die Haut.
Mittlere EG-Augenreizungswerte (Kaninchen, 24 h Exposition): Ätzend. Gefahr ernster Augenschäden. Reizt die Atmungsorgane.

Ökotoxikologische Wirkung:

Freisetzung übermäßiger Mengen in der aquatischen Umwelt kann das ökologische Gleichgewicht stören.
Nicht gesundheitsschädlich gegenüber Fischen und aquatischen wirbellosen Tieren.

Süßwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Blauer Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*): 758 mg/L
96 Stunden LC50 Regenforelle (*Oncorhynchus mykiss*): > 180 < 225 mg/L
14 Tage LC50 Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*): 450 mg/L
48 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 242 mg/L

96 Stunden EC50 Algen (*Selenastrum capricornutum*): 2 mg/L

14 Tage Algen (*Selenastrum capricornutum*): 9 mg/L

Aus den Tests konnte abgeleitet werden, dass die Substanz für Algen toxisch ist, während wissenschaftliche Nachweise andeuten, dass die Hemmung des Algenwachstums auf das Komplexierungsvermögen von Stoffen und nicht auf die Toxizität an sich zurückzuführen ist.

Meerwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Schafskopfbresse (*Cyprinodon variegatus*): 5377 mg/L
96 Stunden LC50 Graskarnele (*Palaemonetes vulgaris*): 4849 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.
Orale LD50 Wilderpel (*Anas platyrhynchos*): > 2510 mg/kg
Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

Angaben zur Elimination:

In Fluss-Abbauversuchen langsam biologisch abbaubar, obwohl in Screening Tests nicht als leicht biologisch abbaubar eingestuft.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten SCAS-Test: 0,9 - 3,5% des primären Abbaus.

Fluss-Abbauversuche: in einem Fluss-Abbauversuch mit 2 mg/L radioaktiv markiertem DTPMP wurde die Bildung von 4,8 – 14,3% CO₂ innerhalb von 60 Tagen beobachtet.

Abiotischer Abbau: photochemischer Abbau von 4 – 14% zu Orthophosphat innerhalb von 17 Tagen; 47 – 91% Abbau zu Orthophosphat in Gegenwart von Fe³⁺-Ionen; 80 – 90% (bei 0,115 mg/L) Adsorption an Belebtschlamm.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) wird keine signifikante Bioakkumulation erwartet.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB): 0,30 mg O₂/mg Substanz

Theoretischer Sauerstoffbedarf (ThSB): 0,377 mg O₂/mg Substanz

I.10 ATMP (C₃H₁₂NO₉P₃)

Bezeichnungen:

Aminotrimethylenphosphonsäure
Nitrilotris-(methylenphosphonsäure)
Nitrilo-tri-(methanphosphonsäure)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 6419-19-8
Molekulargewicht: 299,05 Da
Schmelzpunkt: 214° C Zers.
pH-Wert: <2
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: 2910 mg/kg.
LD50/dermal/Kaninchen: >6310 mg/kg.
Nicht gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
Nicht gesundheitsschädlich bei Berührungen mit der Haut.
Hautreizung (Kaninchen, 4 Std.): Reizt die Haut.
Augenreizung (Kaninchen, 24 Std.): Reizt die Augen.
Die feste aktive Säure wurde mit einer Dosierung von 0, 50, 150 und 500 mg/kg/Tag über 24 Monate an Ratten verfüttert. Verringerung des Körpergewichtes sowie Veränderung des Gewichtes oder des Gewichtsverhältnisses von Leber, Milz und Nieren wurden in der hohen Dosierungsgruppe beobachtet. Keine unerwünschten histologischen, hämatologischen, biochemischen oder Harnanalysewirkungen wurden beobachtet.

Ökotoxikologische Wirkung:

Nicht als gesundheitsschädlich eingestuft gegenüber Fischen/aquatischen wirbellosen Tieren.

Süßwassertoxizität:

96 Stunden EC50 Regenbogenforelle (*Onchorhynchus mykiss*): > 330 mg/L

14 Tage EC50 Regenbogenforelle (*Onchorhynchus mykiss*): 150 mg/L

48 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 297 mg/L

Aus den Tests konnte abgeleitet werden, dass die Substanz für Algen toxisch ist, während wissenschaftliche Nachweise andeuten, dass die Hemmung des Algenwachstums auf das Komplexierungsvermögen von Stoffen und nicht auf die Toxizität an sich zurückzuführen ist.

96 Stunden EC50 Algen (*Selenastrum capricornutum*): 20 mg/L

14 Tage Algen (*Selenastrum capricornutum*): 20 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.

Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

Angaben zur Elimination:

In Fluss-Abbauversuchen langsam biologisch abbaubar, obwohl in Screening Tests nicht als leicht biologisch abbaubar eingestuft.

Biologische Abbaubarkeit im geschlossenen Flaschentest: 7-20% nach 30 Tagen.

Biologische Abbaubarkeit im Zahn-Wellens-Test: 23% DOC-Entfernung nach 28 Tagen; nach Akklimatisation: 25-38%.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten SCAS-Test: 90% DOC-Entfernung, wenn gepuffert bei pH 7.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten SCAS-Test: 0,5-25% theoretische CO₂-Entwicklung.

Fluss-Abbauversuche: in einem Fluss-Abbauversuch mit 2 mg/L radioaktiv markiertem ATMP wurde die Bildung von 12,3 – 13,6% CO₂ innerhalb von 60 Tagen beobachtet.

Abiotischer Abbau: photochemischer Abbau von 0 – 2% zu Orthophosphat innerhalb von 17 Tagen; 38 – 45% Abbau zu Orthophosphat in Gegenwart von Fe³⁺-Ionen: 92 – 95% (bei 1-10 mg/L und 2,9 g Feststoffe/L) Adsorption an Belebtschlamm.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) wird keine signifikante Bioakkumulation erwartet.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB): 0,23 mg O₂/mg

Theoretischer Sauerstoffbedarf (ThSB): 0,24 mg O₂/mg

I.11 HEDP (C₂H₈O₇P₂)

(Organophosphonsäure)

Bezeichnungen:

1-Hydroxy-ethylidendiphosphonsäure
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 2809-21-4
Molekulargewicht: 206,03 Da
pH-Wert: <2
Löslichkeit in Wasser: unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: 2400 mg/kg.

LD50/dermal/Ratte: 3500 mg/kg.

Nicht gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

Nicht gesundheitsschädlich bei Berührungen mit der Haut.

Hautreizung (Kaninchen, 4 Std.): 0 für Rötung und 0 für Schwellung. Nicht als haut-reizend eingestuft.

Mittlere EG-Augenreizung (Kaninchen, 24 Std.): 3,7 für Rötung, 2,4 für Anschwel-lung, 4 für Hornhauttrübung und 1,3 Irisschäden. Gefahr ernster Augenschäden.

Ökotoxikologische Wirkung:

Wassertoxikologie:

Nicht als gesundheitsschädlich eingestuft gegenüber Fischen/aquatischen wirbello-sen Tieren.

Süßwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Blauer Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*): 868 mg/L

96 Stunden LC50 Regenbogenforelle (*Onchorhynchus mykiss*): 368 mg/L

14 Tage LC50 Regenbogenforelle (*Onchorhynchus mykiss*): 180 mg/L

96 Stunden EC50 Schafskopfbresse (*Onchorhynchus mykiss*): 2180 mg/L

48 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 527 mg/L

96 Stunden EC50 Graskarnele (*Palaemonetes vulgaris*): 1770 mg/L

Aus den Tests konnte abgeleitet werden, dass die Substanz für Algen toxisch ist, während wissenschaftliche Nachweise andeuten, dass die Hemmung des Algen-wachstums auf das Komplexierungsvermögen von Stoffen und nicht auf die Toxizität an sich zurückzuführen ist.

96 Stunden EC50 Algen (*Selenastrum capricornutum*): 3 mg/L

14 Tage Algen (*Selenastrum capricornutum*): 39 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.

Orale LD50 Wilderpel (*Anas platyrhynchos*): > 2510 mg/kg

Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

Angaben zur Elimination:

In Fluss-Abbauversuchen langsam biologisch abbaubar, obwohl in Screening Tests nicht als leicht biologisch abbaubar eingestuft.

Biologische Abbaubarkeit im geschlossenen Flaschentest nach Akklimatisation: 0-10% BSB30/CSB.

Biologische Abbaubarkeit im Zahn-Wellens-Test: 33% DOC-Entfernung nach 28 Tagen.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten OECD-Screening-Test: 1-3% theoretische CO₂-Entwicklung.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten SCAS-Test: 90% DOC-Entfernung wenn gepuffert bei pH 7.

Biologische Abbaubarkeit im modifizierten SCAS-Test: 0,5-2% theoretische CO₂-Entwicklung.

Abiotischer Abbau: Photochemischer Abbau zu Orthophosphat innerhalb von 17 Tagen (55 – 78%) in Gegenwart von Fe³⁺-Ionen. Adsorption an Belebtschlamm: > 90% (bei 0,7-2,1 mg/L und 2-3 g Feststoffe/L).

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) wird keine signifikante Bioakkumulation erwartet.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB): 0,263 mg O₂/mg

Theoretischer Sauerstoffbedarf (ThSB): 0,23 mg O₂/mg

I.12 EDTMP (C₆H₂₀N₂O₁₂P₄)

Bezeichnungen:

Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)

Ethylenediamine-N, N, N', N'-tetrakis-(Methylenphosphonic acid)

EDTPO

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 1429-50-1

Molekulargewicht: 436,12 (Na-Salz: 546) Da

pH-Wert (1%ige Lösung): <2 (Lösung 1%, 25 C)

Löslichkeit in Wasser: 30 kg/m³, 25 C

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: 6900 mg/kg. Nicht als gesundheitsschädlich eingestuft.

LD50/dermal/Ratte/Kaninchen: >5010 mg/kg. Nicht als gesundheitsschädlich bei Berührungen mit der Haut eingestuft.

Mittlere EG-Hautreizungswerte (Kaninchen, 24 Std. Exposition): 0 für Rötung und 0 für Schwellung. Nicht als hautreizend eingestuft.

Augenreizungswert (Kaninchen, 24 Std. Exposition): reizt die Augen.

Nicht als hautsensibilisierend eingestuft.

Die Substanz wurde auf Karzinogenizität an Ratten mittels Magensondenverabreichung getestet und zeigte bei hohen Dosierungen (150-330 mg/kg/Tag) eine erhöhte Inzidenz an Osteosarkomen. Bei 15 mg/kg/Tag wurden keine Tumore beobachtet. Die Substanz wurde auf Karzinogenizität an Mäusen mittels Magensondenverabreichung getestet und führte bei kleiner Dosierung zu einer erhöhten Inzidenz an Tumoren in männlichen und weiblichen Tieren. Das Natriumsalz wurde auf Karzinogenizität in Ratten durch Futtermittelverabreichung (hohe Dosis – 100 mg/kg/Tag) getestet und führte bei keiner Dosis zu einer erhöhten Inzidenz an Tumoren in männlichen oder weiblichen Tieren.

Mutagenitätstests wiesen die folgenden Ergebnisse auf:

Standardbatterie: alle negativ. Die Schlussfolgerung lautet, dass dieser Stoff kein karzinogenes Risiko bei bestimmungsgemäßer Verwendung darstellt.

Ökotoxikologische Wirkung:

EDTMP ist algentoxisch, weist ansonsten aber eine sehr niedrige Toxizität für aquatisches Leben auf. Sie wird langsam durch abiotische und biologische Mechanismen entfernt. Es wird davon ausgegangen, dass sie weitgehend aus Abwasser über Wasseraufbereitungsverfahren, wie Belebtschlammbehandlung, hauptsächlich durch Absorption und in geringem Umfang durch biologische Verfahren, entfernt wird. Bei normalen Anwendungsmengen (weniger als 100 ppm) kommt es nicht zu einer unerwünschten Wirkung im Rahmen der Belebtschlammbehandlung.

Wassertoxikologie:

Nicht als umweltgefährlich eingestuft.

Süßwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Blauer Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*): > 164 mg/L

96 Stunden LC50 Regenforelle (*Oncorhynchus mykiss*): > 164 mg/L

14 Tage LC50 Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*): 250 mg/L

48 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 510 mg/L

96 Stunden EC50 Algen (*Selenastrum capricornutum*): 0,42 mg/L
14 Tage Algen (*Selenastrum capricornutum*): 27,1 mg/L

Meerwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Schafskopfbrasse (*Cyprinodon variegatus*): 1513 mg/L
96 Stunden LC50 Grasgarnele (*Palaemonetes vurlgaris*): 1436 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.

Orale LD50 Wilderpel (*Anas platyrhynchos*): > 2510 mg/kg

Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

Angaben zur Elimination:

Modifizierter SCAS-Test: 1,9 - 6,7% theoretische CO₂ Entwicklung.

In einem Abbaupversuch mit Flusswasser mit 2 mg/L radioaktiv markiertem EDTMP wurde die Bildung von 5,2 – 14,4% CO₂ innerhalb von 60 Tagen beobachtet.

Abiotischer Abbau: photochemischer Abbau von 4 – 11% zu Orthophosphat innerhalb von 17 Tagen; 25 – 64% Abbau zu Orthophosphat in Gegenwart von Fe³⁺-Ionen: 23 – 70% (bei 0,115 mg/L) Adsorption an Belebtschlamm.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Aufgrund des Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser (log Pow) wird keine signifikante Bioakkumulation erwartet.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB): 0,60 mg O₂/mg EDTMP

Theoretischer Sauerstoffbedarf (ThSB): 0,62 mg O₂/mg EDTMP

I.13 HDTMP (C₁₀H₂₈N₂O₁₂P₄)

Bezeichnungen:

Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure)

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 38820-59-6 (K-Salz)
Molekulargewicht: 492,23 (721, K-Salz) Da
pH-Wert: 6 – 8 (1% Lösung, 25° C)

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: 12800 mg/kg.
LD50/dermal/Kaninchen: >7940 mg/kg.
Leicht augenreizend, aber nicht kennzeichnungspflichtig.
Nicht hautreizend.

Ökotoxikologische Wirkung:

Süßwassertoxizität:

96 Stunden Amerikanischer Wels (*Ictalurus punctatus*): > 2400 mg/L
48 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 574 mg/L

Meerwassertoxizität:

96 Stunden LC50 Schafskopfbrasse (*Cyprinodon variegatus*): 954 mg/L
96 Stunden LC50 Graskarnele (*Palaemonetes vulgaris*): > 942 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.
Orale LD50 Wilderpel (*Anas platyrhynchos*): > 2510 mg/kg
Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

I.14 PBTC (C₇H₁₁O₉P)

Bezeichnungen:

2-Phosphonobutan-1, 2, 4-tricarbonsäure

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 37971-36-1

Molekulargewicht: 270,13 Da

pH-Wert: 2

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: > 2000 mg/kg.

LD50/dermal/Kaninchen: > 2000 mg/kg.

Leicht augenreizend.

Nicht hautreizend.

Ökotoxikologische Wirkung:

Wassertoxikologie:

LC50: > 100 mg/L

Süßwassertoxizität:

24 Stunden EC50 Wasserfloh (*Daphnia magna*): 265 mg/L

Meerwassertoxizität:

96 Stunden EC50 Grünalge (*Scenedesmus quadricauda*): 860 mg/L

72 Stunden EC50 Grünalge (*Scenedesmus quadricauda*): 140 mg/L

Vogeltoxizität:

Nicht gesundheitsschädlich für Vögel.

Orale LD50 Wilderpel (*Anas platyrhynchos*): > 2510 mg/kg

Orale LD50 Wachtel (*Colinus virginianus*): > 2510 mg/kg

Angaben zur Elimination:

Zahn-Wellens-Test: 17% nach 28 Tagen.

Abiotischer Abbau: photochemischer Abbau von 77% nach 50 Tagen.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Es wird keine signifikante Bioakkumulation erwartet.

I.15 α -Glucoheptonsäure Natriumsalz ($C_7H_{13}NaO_8 \cdot 2H_2O$)

Bezeichnungen:

α -Glucoheptonsäure Natriumsalz

Stoffdaten:

CAS-Nr.:	13007-85-7
Molekulargewicht:	284 Da
pH-Wert (10 g/L):	8 - 9
Wasserlöslichkeit:	31 g/L (25°C), 51 g/L (45°C)

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: nicht verfügbar.
Dermaltest/Kaninchen: reizt die Haut.
Augentest/Kaninchen: reizt die Augen.

Angaben zur Elimination:

Die Eliminationsrate liegt bei > 90%.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauproduktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

I.16 α/β -Glucoheptonsäure Natriumsalz ($C_7H_{13}NaO_8$)

Bezeichnungen:

α/β -Glucoheptonsäure Gemisch

Stoffdaten:

CAS-Nr.:	3007-85-7
Molekulargewicht:	284 Da
pH-Wert (10 g/L):	10,5
Wasserlöslichkeit:	unbegrenzt

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: nicht verfügbar.
Dermaltest/Kaninchen: nicht reizend.
Augentest/Kaninchen: reizt die Augen.

Ökotoxikologische Wirkung:

96 Stunden EC/LC50 (*Poecilia reticulata*): > 1000 mg/L

Angaben zur Elimination:

Die Eliminationsrate liegt bei > 90%.

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauaktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

I.17 IDS Natriumsalz ($C_8H_7O_8Na_4$)

Bezeichnungen:

Iminodibereinsteinsäure, Natriumsalz

D,L-Aspartic acid, N-(1,2-dicarboxyethyl)-, tetrasodium salt

Produktname Lösung: IDS VP.OC370

Produktname Feststoff: IDS VP.OC Na-Salz fest

Stoffdaten:

CAS-Nr.: 144538-83-0

Molekulargewicht: 337 Da

pH-Wert: Lösung (34 Gew%) 11,5

Wasserlöslichkeit: Lösung (34 Gew%) unbegrenzt
Feststoff 80 g/100g Wasser

Toxizität:

LD50/oral/Ratte: >2000 mg/kg.

LD50/dermal/Ratte (24h): >2000 mg/kg

Subakute orale Toxizität (Ratte): 200 mg/kg/d

Ökotoxikologische Wirkung:

LC₀/96h/Fisch: >82,6 mg/kg

EC₀/48h/Daphnie: >84 mg/L

Algenwachstumshemmtest EC50/72h: >94,5 mg/L

Bakterieninhibitionstest EC50/0,5h: >10000 mg/L

Angaben zur Elimination:

Bioabbaubarkeit nach OECD 301 E: DOC-Abnahme (28d) = 79%

Bioabbaubarkeit nach OECD 302 B: DOC-Abnahme (28d) = 89%

Wassergefährdungsklasse 1

Verhalten in Umweltkompartimenten:

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbauaktivität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

I.18 [S,S]-EDDS (C₁₀H₁₆N₂O₈)

Bezeichnungen:

[S,S]-Ethylene Diamine Disuccinate

Stoffdaten:

CAS-Nr.:

Molekulargewicht:

pH-Wert:

Wasserlöslichkeit: >1000g/L

Toxizität:

Ökotoxikologische Wirkung:

Zebrafisch (*Brachydanio rerio*): 96 h LC₅₀ >1000 mg/L

Daphnia magna: EC₅₀ immobilization >1000 mg/L

Algenwachstumshemmtest: EC₅₀ >100mg/L (*Algae Selenastrum copricomutum*)

Angaben zur Elimination:

Bioabbaubarkeit nach OECD 301 E: DOC-Abnahme (28d) = 80%

Bioabbaubarkeit nach OECD 303 A: DOC-Abnahme = 96%

I.19 Verwendete Literatur zur Erstellung der Stoffdaten

- a) M. Bucheli-Witschel, T. Egli: Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. FEMS Microbiol. Rev. 21, 69-106, 2001
- b) Phosphonates in Domestic Laundry- and Cleaning Agents – Environmental fate, behaviour, ecotoxicology and environmental risk assessment, Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997
- c) Sicherheitsdatenblatt Trilon C flüssig, BASF AG, ES 00549-A (D/D), Version 8.03 vom 17.08.1999.
- d) EEC Safety Data Sheet, S.A. Dabeer, Doc.N° ID.01.1010, vom 01.04.1997.
- e) Sicherheitsdatenblatt Trilon M flüssig, BASF AG, ES 01235-A (D/D), Version 9.02 vom 17.08.1999.
- f) Sicherheitsdatenblatt Trilon G flüssig, BASF AG, ES 01039-A-TS (D/D), Version 10.03 vom 16.06.1999.
- g) Safety Data Sheet Dissolvine PDZ, AKZO Nobel Chemicals bv, Product code 480941 vom 25.07.1996.
- h) Material Safety Data Sheet DEQUEST 2000, Solutia Europa S.A./N.V., 1060/D/5 vom 02.08.1999.
- l) Material Safety Data Sheet DEQUEST 2060S, Solutia Europa S.A./N.V., 1077/D/2 vom 22.08.1995.
- j) Material Safety Data Sheet DEQUEST 2041, Solutia Europa S.A./N.V., 1067/D/1 vom 10.08.1995.
- K) Material Safety Data Sheet DEQUEST 2054, Solutia Europa S.A./N.V., 1074/D/1 vom 04.06.1996.
- L) Material Safety Data Sheet DEQUEST 2010, Solutia Europa S.A./N.V., 1062/D/4 vom 22.08.1995.
- m) Material Safety Data Sheet DEQUEST 7000, Solutia Europa S.A./N.V., 1098/D/1 vom 03.09.1999.
- n) Jaworska, J. S., Schowonek, D. u. Feijtel, T. C. J.: Environmental risk assessment for [S,S]-EDDS, a biodegradable chelator used in detergent applications. Chemosphere 38, 3597-3625 (1999).
- o) Lee, H.-B., Peart, T.E. u. Kaiser, K.L.E.: Determination of nitrilotriacetic, ethylenediaminetetraacetic and diethylenepentaacetic acids in sewage treatment plant and paper mill effluents. J. Chromatogr. A 738, 91-99 (1996).
- p) Ternes, T.A., Knepper, T.P. u. Haberer, K.: Verhalten trinkwassergängiger organischer Stoffe bei der Wassergewinnung, Abschlußbericht des Forschungsvorhabens F 6.2, ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Wiesbaden 1996.

- q) Lindner, K., Knepper, T.P., Müller, J., Karrenbrock, F., Rörden, O., Brauch, H.-J. u. Sacher, F.: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. IAWR-Schriftenreihe Rheinthemen 3. ISBN: 90-70671-26-3, 2001.
- r) Wischer, D., Sicius, H. u. Kleinsrück, R.: Phosphobutane Tricarboxylic Acid (PBTC) as an Environmentally Friendly Additive to Cooling Water and Cleaning Agents. G.I.T. Verlag GmbH, Darmstadt, UTA International 1, S. 28-33 (1998).
- s) Andrianiriharivelo, S., Mailhot, G. u. Bolte, M.: Photodegradation of organic pollutants induced by complexation with transition metals (Fe^{3+} and Cu^{2+}) present in natural waters. Solar Energy Materials and Solar Cells 38, 459-474 (1995).
- t) Nowack, B. u. Baumann, U. : Biodegradation of photolysis products of Fe(III)EDTA Acta Hydrochem. et Hydrobiol. 26(2), 104-108 (1998).
- u) Reinecke, F., Groth, T., Heise, KP., Joentgen, W., Muller, N. u. Steinbuchel, A.: Isolation and characterization of an *Achromobacter xylosoxidans* strain B3 and other bacteria capable to degrade the synthetic chelating agent iminodisuccinate. FEMS Microbiology Letters 188, 41-46 (2000).
- v) EEC Safety Data Sheet, S.A. Dabeer- Division: Sequestering Agents, Dabeerssen 284 LC vom 18.12.1998.
- w) Sicherheitsdatenblatt Trilon A 92, BASF AG, ES 00539-A-TS (D/D), Version 12.04 vom 20.10.1999.
- x) Sicherheitsdatenblatt Trilon B Pulver, BASF AG, ES 00543-A (D/D), Version 13.03 vom 26.10.1999.
- y) Carlson, B.L., Ericsson, T., Lövblad, R., Persson, S. u. Simon, O.: The reconstruction of an aerated lagoon to a long-term aerated activated sludge plant at Södra Cell, Mönsterås Kraft Pulp Mill. TAPPI 2000 International Environmental Conference (May 6-10, 2000, Denver, CO), Proceedings Volume 1, page 363-370 (2000).

Verzeichnis der Abbildungen

Seite

Abb. 1: Strukturformeln der Aminopolycarboxylate, Hydroxycarboxylate und Phosphonate; DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure), PDTA (1,3-Propylendiaminpentaessigsäure), MGDA (Methylglycindiessigsäure), β-ADA (β-Alanindiessigsäure), Quadrol , HEDTA (Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure), HEIDA (N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure), DHEG (N,N-Di(hydroxyethyl)glycin), ATMP (Aminotrimethylenphosphonsäure), EDTMP (Ethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure)), PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbon-säure), HDTMP (Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)) und DTPMP (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)).	13
Abb. 2: Strukturformeln weiterer relevanter Verbindungen: IDS (Iminodisuccinat), S,S-EDDS (Ethylendiamindisuccinat), Gluconsäure , Glucuheptonsäure .	14
Abb. 3: Verschiedene Phosphonate und ihre Einsatzbereiche in Europa (Angaben in % der Jahresproduktion 1992) [12]	22
Abb. 4: DTPA-Verkaufsmengen in	27
Abb. 5: DTPA-Verkaufsmengen in Europa	27
Abb. 6: Produktionsmengen von Phosphonaten in Europa (t/a) 1992 [12]	28
Abb. 7: Schematische Darstellung des CaEDTA-Komplexes.	32
Abb. 8: Darstellung von ¹³ C-markierten Aminopolycarbonsäuren	39
Abb. 9: Wiederfindungsraten in % von β-ADA, MGDA und PDTA aus Trinkwasser (n = 10) unter Verwendung von ¹³ C-Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).	40
Abb. 10: Wiederfindungsraten in % von β-ADA, MGDA und PDTA aus Oberflächenwasser (n = 10) unter Verwendung von ¹³ C-Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).	41
Abb. 11: Wiederfindungsraten in % von β-ADA, MGDA und PDTA aus Abwasser (n = 10) unter Verwendung von ¹³ C-Standards und den Anreicherungsstandards NTP und EDDADP nach [45] (sonstige).	42
Abb. 12: Absolute Wiederfindungen (n = 10)	43
Abb. 13: Schematischer Versuchsaufbau der SUP-LC-MS.	46
Abb. 14: (-)-ESI-MS-Spektrum von EDTMP nach Direktinjektion über Spritzenpumpe	49
Abb. 15: (-)-SUP-MS-Spektrum von EDTMP nach Direktinjektion über Spritzenpumpe	49
Abb. 16: (-)-SUP-LC- MS-Chromatogramm und SIM-MS-Spektren der 6 ausgewählten Phosphonate (je 20 µg/mL).	50
Abb. 17: (-)-SUP-LC- MS-TIC der 6 ausgewählten Phosphonate: 1: MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL; 2: 100 mL MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL und bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingengt (100 mL auf 10 mL).	52
Abb. 18: (-)-SUP-LC- MS-TIC der 6 ausgewählten Phosphonate: 1: MilliQ-Wasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL; 2: Rheinwasser aufdotiert mit 0,2 µg/mL, über 0,25 g C18-Kartusche filtriert um Huminstoffe abzutrennen; 3: Rheinwasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingengt (100 mL auf 10 mL), zur Abtrennung von Huminstoffen über 0,25 g C18-Kartusche filtriert; 4: Rheinwasser aufdotiert mit 0,02 µg/mL bei 60 °C in PE-Gefäß um Faktor 10 eingengt (100 mL auf 10 mL).	53
Abb. 19: Abbauverhalten von NTA und EDTA in den Testfiltern	55
Abb. 20: Abbauverhalten von β-ADA in den Testfiltern	55

Verzeichnis der Tabellen

Seite

Tabelle 1: Hersteller von synthetischen Komplexbildnern und ihre Produkte, geordnet nach europäischen Ländern: Aminopolycarboxylate, Hydroxycarboxylate und Phosphonate (in der Regel als Natriumsalze).....	16
Tabelle 2: Hersteller von „weiteren Komplexbildnern“ und ihre Produkte, geordnet nach europäischen Ländern: Gluconsäure und Salze, Glucoheptonsäure und Salze, IDS, EDDS.....	17
Tabelle 3: Die in der Datenbank (DB) des Umweltbundesamtes gemeldeten Wasch- und Reinigungsmittel (WRM) und die darin enthaltenen Komplexbildner.(Stand 5/2000).....	25
Tabelle 4: Komplexbildungskonstanten (log K) synthetischer Komplexbildner bei 0,1 M und 25°C (aus [4, 6, 7, 9, 11, 78, 88, 89, 90]).	33
Tabelle 5: Akute Fischtoxizität von NTA, EDTA und DTPA für <i>Lepomis macrochirus</i> (Sonnenbarsch) LC ₅₀ , 96h	35
Tabelle 6: Toxizitäten der Phosphonsäuren und Aminophosphonsäuren; Angaben in mg/L	36
Tabelle 7: Toxizitäten von S,S-EDDS und IDS; Angaben in mg/L nach [6; 32]	36
Tabelle 8: Eluentenprogramm zur HPLC-Trennung der Phosphonate.....	48
Tabelle 9: Molmassen und ausgewählte Messionen der Phosphonate	50
Tabelle 10: Anreicherung von Phosphonaten in verschiedenen Matrices mit verschiedenen Anreicherungsverfahren.....	52
Tabelle 11: Eliminationsraten und biologische Abbaubarkeit der im Anhang I.1-I.18 aufgeführten Daten	59
Tabelle 12: ATPM-, EDTMP- und DTPMP-Konzentrationen in Zu- und Abläufen Schweizer Kläranlagen (Stichproben im Zeitraum von August bis November 1996, Zürich-Glatt wasserführungsabhängige 24-h-Mischproben); aus [54].....	65
Tabelle 13: DTPA in verschiedenen deutschen Flüssen in 1999, aus [70, 73, 74]....	67
Tabelle 14: DTPA im Rhein (28-Tage-Mischproben; 1999) aus [86]; alle Werte in µg/L.....	68
Tabelle 15: DTPA im Main (28-Tage-Mischproben; 1999) aus [86]; alle Werte in µg/L.	68
Tabelle 16: DTPA und PDTA im Neckar Mittelwerte von 1996; aus [5].....	69
Tabelle 17: DTPA im Rhein bei Köln (Rhein km 685,8) Monatsmittelwerte für 2000 [88].....	69
Tabelle 18: Untersuchung kommunaler und industrieller Kläranlagenabläufe auf Aminopolycarboxylate; Stichproben Oktober 2000; (Daten der HLUG, Wiesbaden; EDTA und NTA wurden vollständigshalber mit aufgeführt)	71
Tabelle 19: Stichproben 2001; alle Angaben in µg/L; (EDTA und NTA vollständigshalber mitaufgeführt).....	72
Tabelle 20: DTPA-Bilanz im Rheineinzugsgebiet 1999, aus [90]	74