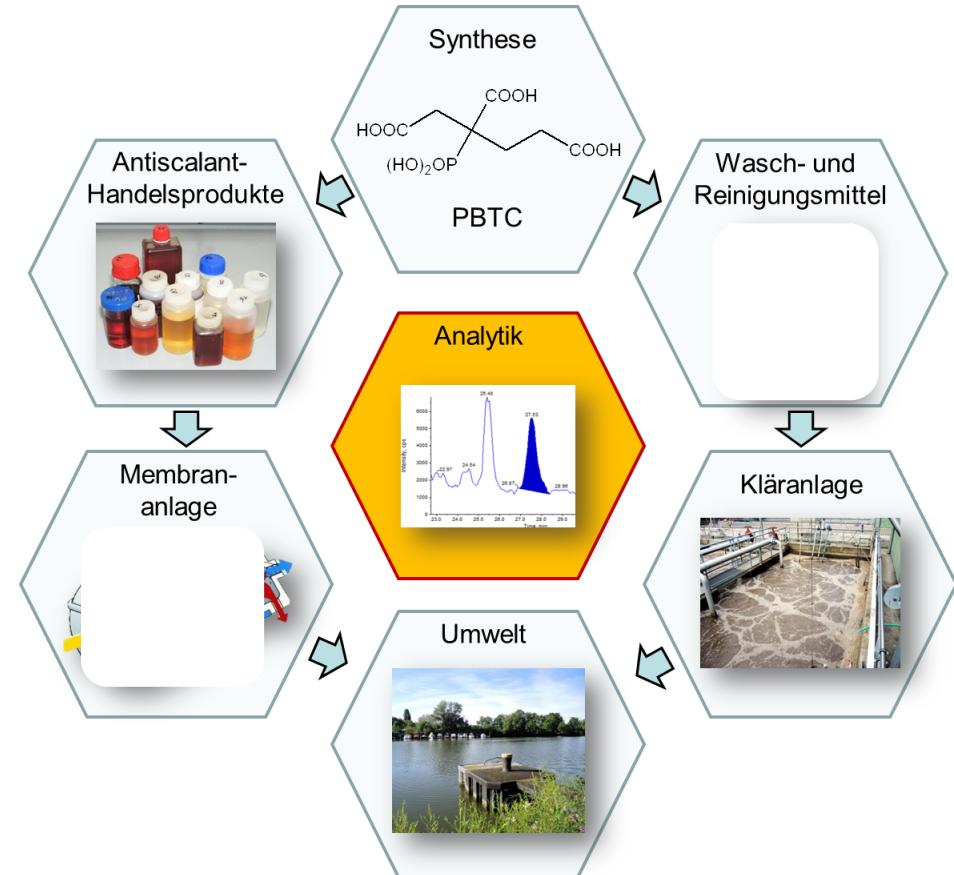


⊕ www.tzw.de

Phosphonate in Waschmitteln und ihr Weg in die aquatische Umwelt

Oliver Happel
WaBoLu Wasserkurs in Berlin, 28. – 30. Oktober 2025

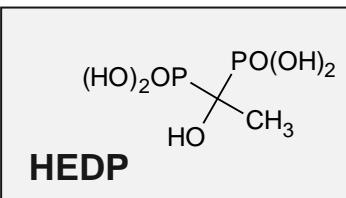
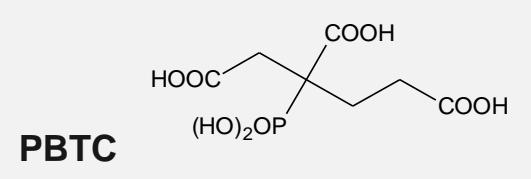
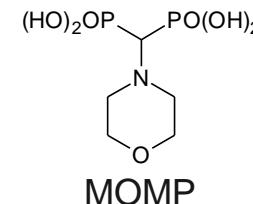
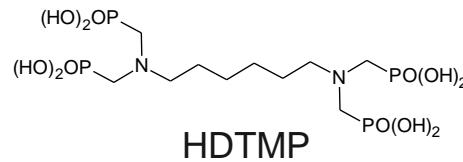
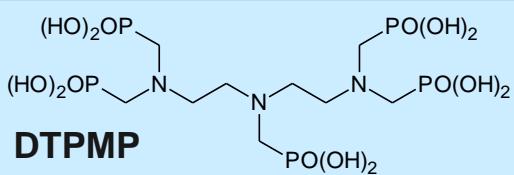
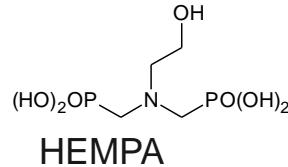
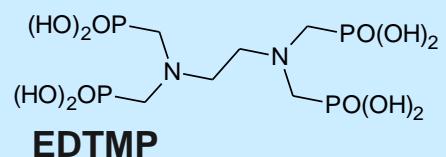
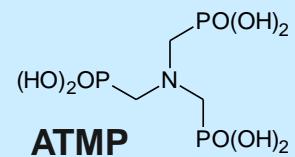
- **Einführung:**
Phosphonate & Analytik
- **Phosphonate in Wasch- und Reinigungsmitteln**
- **Eintrag in die Umwelt**
- **Exkurs: Glyphosat**
- **Zusammenfassung**



Strukturen der Phosphonate

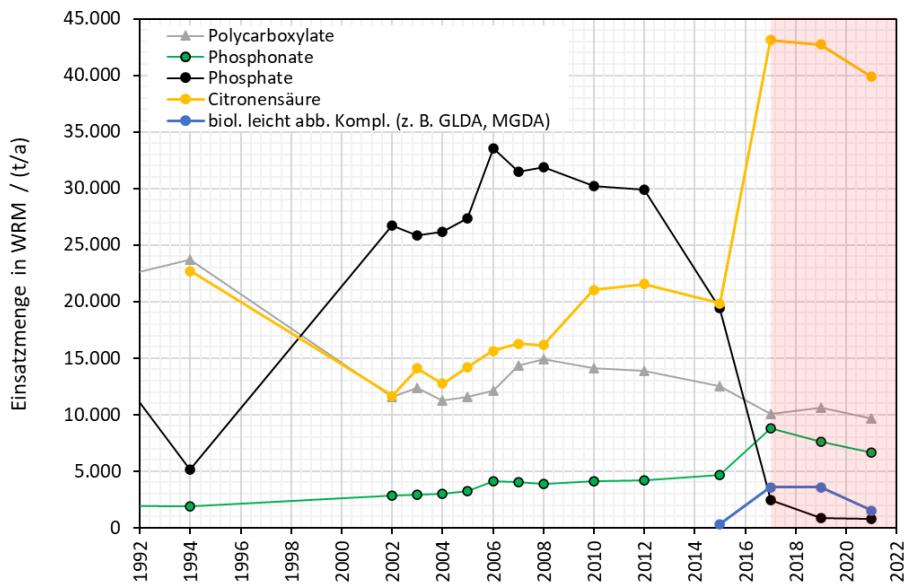
TZW

Für die Trinkwasseraufbereitung zulässige acht Phosphonate (§20-Liste)
... und die auch typischerweise in WRM enthalten sind.



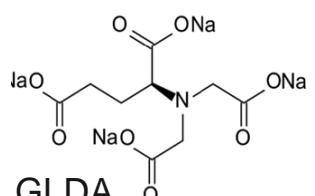
Einsatz von Komplexbildnern in (privaten) WRM

TZW

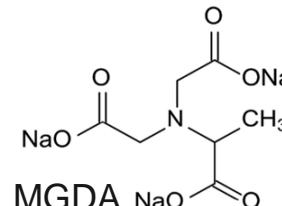


Quelle: Berichte des Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.
www.ikw.org/haushaltspflege/kooperation-dialog/

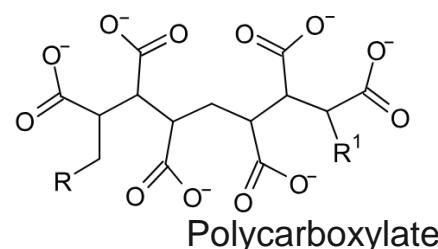
Veränderungen der Verbrauchsmengen ab 2017
aufgrund strengerer Bestimmungen für den
Phosphatgehalt in Maschinengeschirrspülmitteln



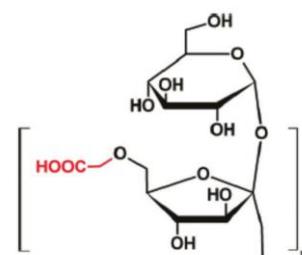
GLDA



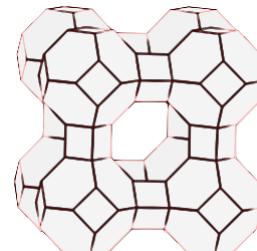
Citronensäure



Polycarboxylate



The diagram shows the chemical structure of D-glyceraldehyde, which is a five-carbon chain. The first carbon (an aldehyde) has a hydroxyl group (-OH) and a hydrogen atom (-H). The second carbon has a hydroxyl group (-OH) and a methyl group (-CH₃). The third carbon is a chiral center bonded to a hydroxyl group (-OH), a methyl group (-CH₃), and a carboxylic acid group (-COOH). The fourth carbon has a hydroxyl group (-OH) and a methyl group (-CH₃). The fifth carbon is a methyl group (-CH₃).



Zeolithe

TEXTE

98/2021

Abschlussbericht

Relevanz der gewerblichen Textil- und Geschirrreinigung am Eintrag von Phosphat und anderen Phosphorverbindungen (P) in das Abwasser

- Recherche
- Packungsinformationen
- Informationen von Verbänden
- Statistisches Bundesamt
- Interviews
- Befragung Hersteller von WRM

Fragebogen für Hersteller von gewerblichen und industriellen WRM

Produktnamen ⁶⁰	Art des Reinigungsmittels (z. B. Geschirrreiniger)	Art der Phosphorverbindung	Gewichtsanteil der P-Verbindung	Produktionsmenge (in kg) Absatz In-/Ausland
			%	
			%	
			%	

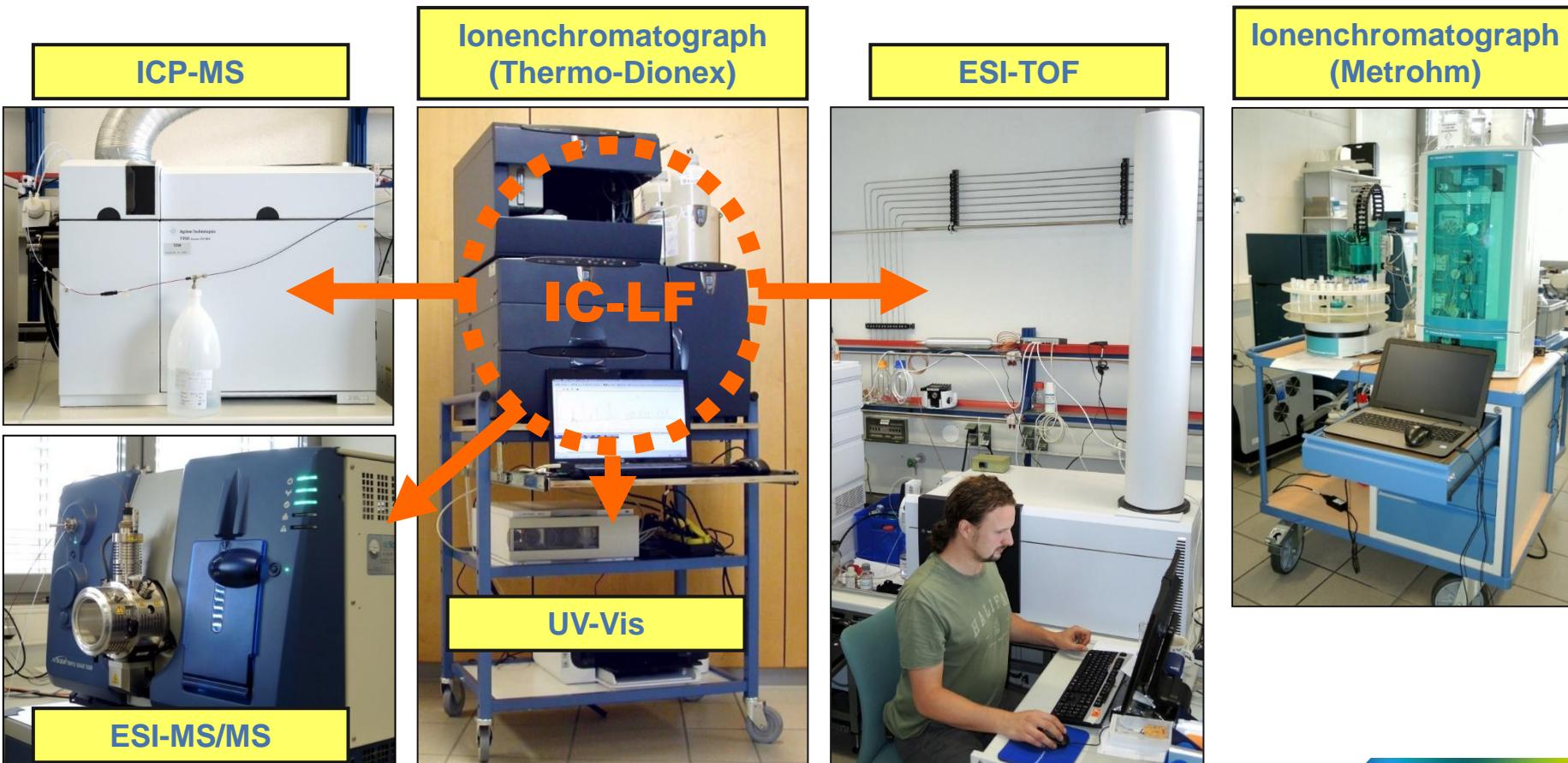
2. Welche Gesamtmengen (in t) aufgeschlüsselt nach Phosphatverbindungen verarbeiteten Sie insgesamt im Jahr 2015?

Verbindung 1	Menge	Verbindung 2	Menge	Verbindung 3	Menge

8. Von welchem/n Rohstoffhersteller/n beziehen Sie die Phosphate bzw. andere Phosphorverbindungen?

IC-Kopplungstechniken zur Phosphonat-Analytik

TZW

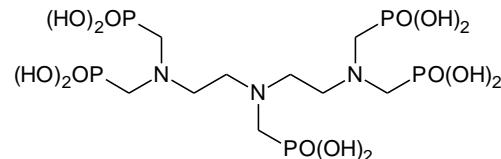


Beispiel: DTPMP-haltiges technisches Produkt

TZW



DTPMP



Ausgangspunkt:

Per IC-ICP-MS wurden zahlreiche unbekannte phosphorhaltige Verbindungen gefunden, die kein zugelassenes Phosphonat darstellen.



IC-Säulen:
AS16 + AG16
(250 mm x 2 mm)

Eluent:
NaOH

Gradient:
30 mmol/L
bis
120 mmol/L

Fluss:
0,25 mL/min

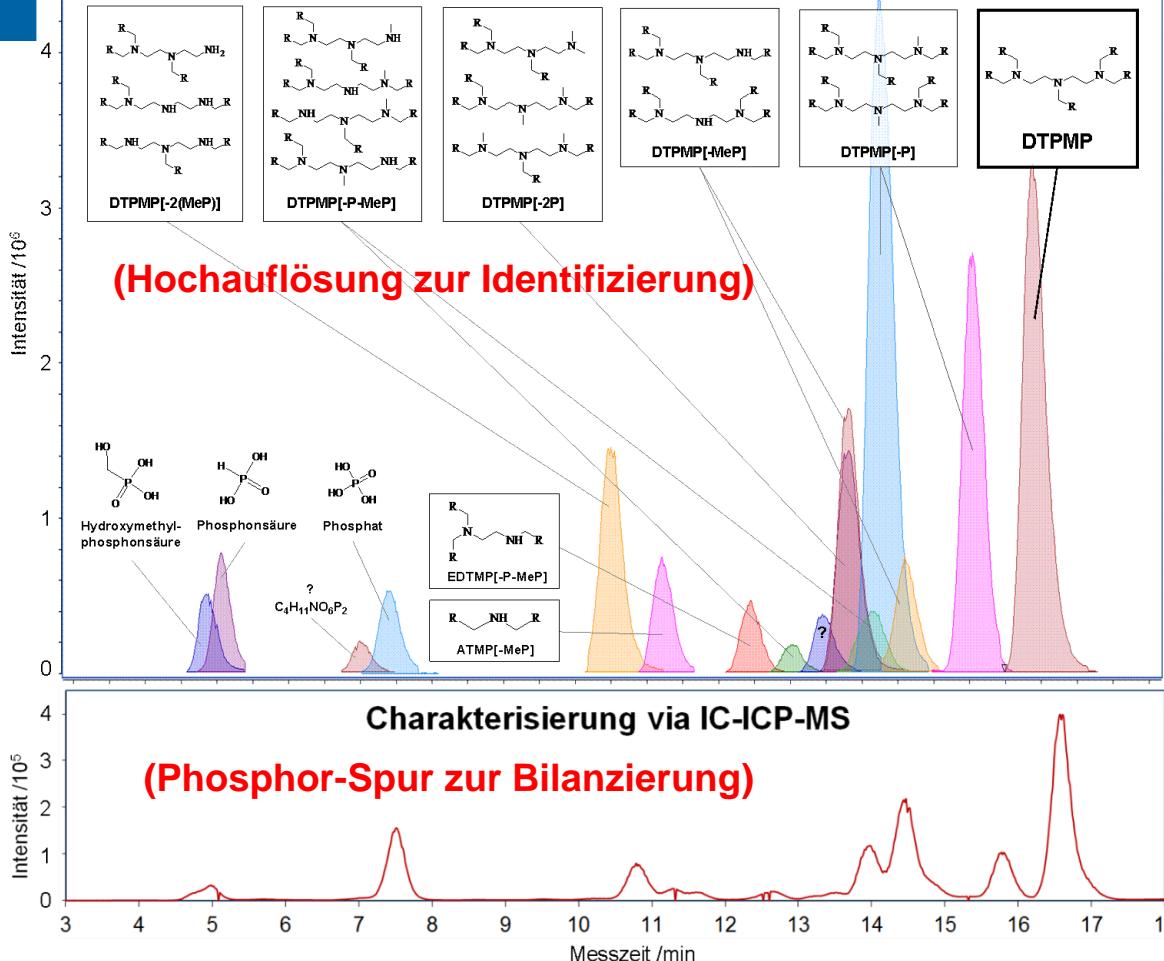
Suppression:
elektrochemisch

Probe:
50 µL

Beispiel DTPMP Charakterisierung

TZW

Charakterisierung via IC-ESI-TOF-Analytik am Beispiel DTPMP



IC-Säulen:
AS16 + AG16
(250 mm x 2 mm)

Eluent:
NaOH

Gradient:
30 mmol/L
bis
120 mmol/L

Fluss:
0,25 mL/min

Suppression:
elektrochemisch

Probe:
50 μ L

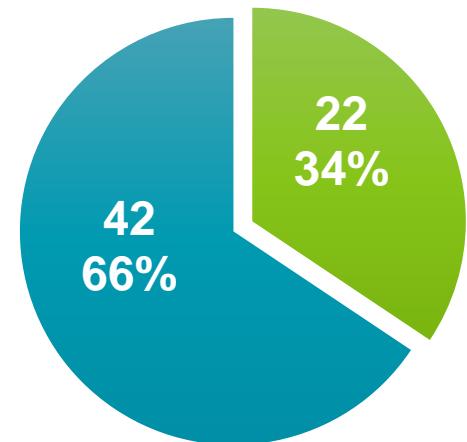
Analysen von häuslichen WRM

TZW



- Sammlung von 64 WRM von TZW-Mitarbeitern (Waschmittel, Spülmittel, Putzmittel, Entkalker, ...)
- Charakterisierungen per IC-LF, IC-ESI-TOF, IC-MS/MS, ICP-MS

■ mit Phosphonaten
■ ohne Phosphonate



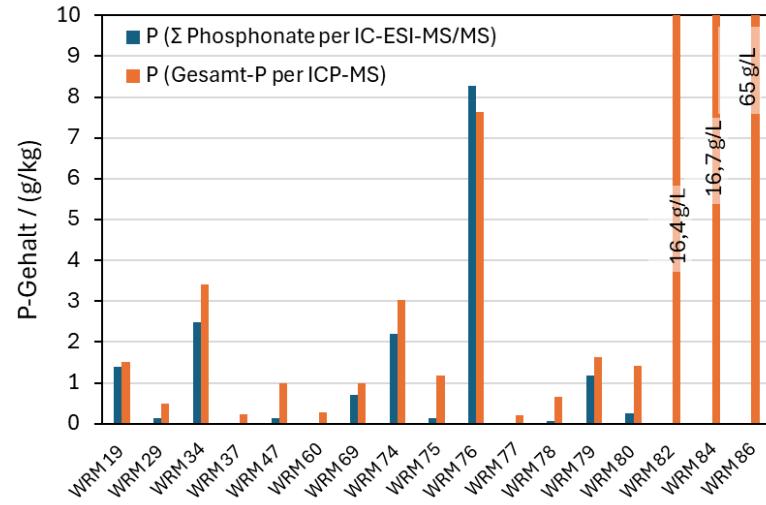
Eigene Daten zu Phosphonaten in WRM

TZW

Gehalte an Phosphonaten (g/kg) bzw. Gesamt-P (g/kg) in WRM

Probe	Ph.	Form	ATMP	DTPMP	EDTMP	HEDP	PBTC	HDTMP	IMPA*	P (ICP-MS)
WRM 19	<5%	flüssig				4,63				1,52
WRM 29		fest	0,38						0,06	0,48
WRM 34	<5%	fest		2,18		6,27				3,41
WRM 37		flüssig								0,24
WRM 47	<5%	flüssig		0,51						0,99
WRM 60		flüssig								0,28
WRM 69	<5%	fest				2,36				0,99
WRM 74	<5%	fest				7,33				3,04
WRM 75	<5%	flüssig		0,41					0,06	1,19
WRM 76	<5%	flüssig				27,51				7,63
WRM 77		flüssig								0,21
WRM 78	<5%	flüssig		0,23						0,65
WRM 79	<5%	fest				3,90				1,63
WRM 80	<5%	flüssig		0,16	0,70	0,02				1,41
WRM 82		flüssig								16,4
WRM 83		flüssig								
WRM 84		flüssig								16,74
WRM 86		fest								64,8

*IMPA = oft Nebenbestandteil / Transformationsprodukt bei Phosphonaten



Phosphonat-Charakterisierungen
auf Typ und Gehalt sind nun möglich.

Phosphonate in Wasch- und Reinigungsmitteln und deren Verbleib in der Umwelt (2015 – 2018)

D. Armbruster, E. Rott, R. Minke, O. Happel,

Trace-level determination of phosphonates in liquid and solid phase of wastewater
and environmental samples by IC-ESI-MS/MS,
Anal. Bioanal. Chem., **2020**, 412, 4807-4825.

→ Analytische Methode

E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke,

Behavior of PBTC, HEDP, and Aminophosphonates in the Process of Wastewater Treatment,
Water, **2020**, 12(1), 53.

→ Monitoring Kläranlage

E. Rott, O. Happel, D. Armbruster, R. Minke,

Influence of Wastewater Discharge on the Occurrence of PBTC, HEDP,
and Aminophosphonates in Sediment, Suspended Matter, and the Aqueous Phase of Rivers
Water, **2020**, 12(3), 803.

→ Monitoring Flüsse

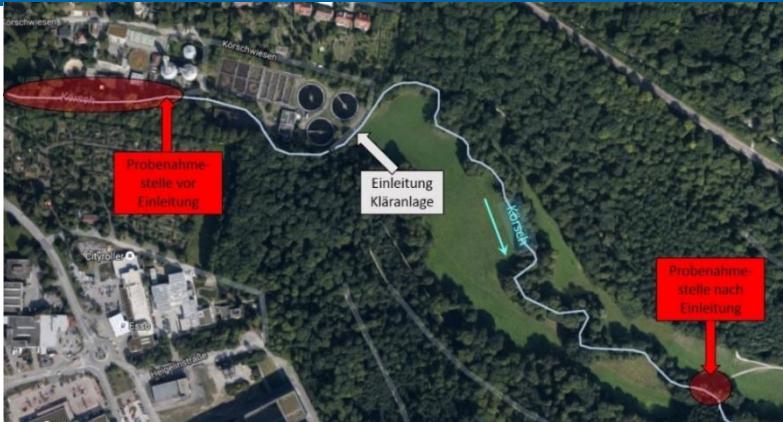
Projektpartner:
ISWA in Stuttgart

Projektförderung durch:



Analytik der Phosphonate in Umweltproben

TZW



Herausforderungen an die Probenvorbereitung und Analytik:

- Anspruchsvolle mehrstufige Probenvorbereitung bei Feststoffproben
- Effektiver Kationentausch mit stark saurem Ionen-Austauscher ist unumgänglich!
(= Aufbrechen der Ca-Komplexe und bilden der freien Phosphonsäuren)
- Abtrennen des Aufschlussmediums, Abtrennung von Störionen,
- Kompensation der Matrixeffekte mit markierten *Internen Standards*, usw.

Flüssig-Proben:

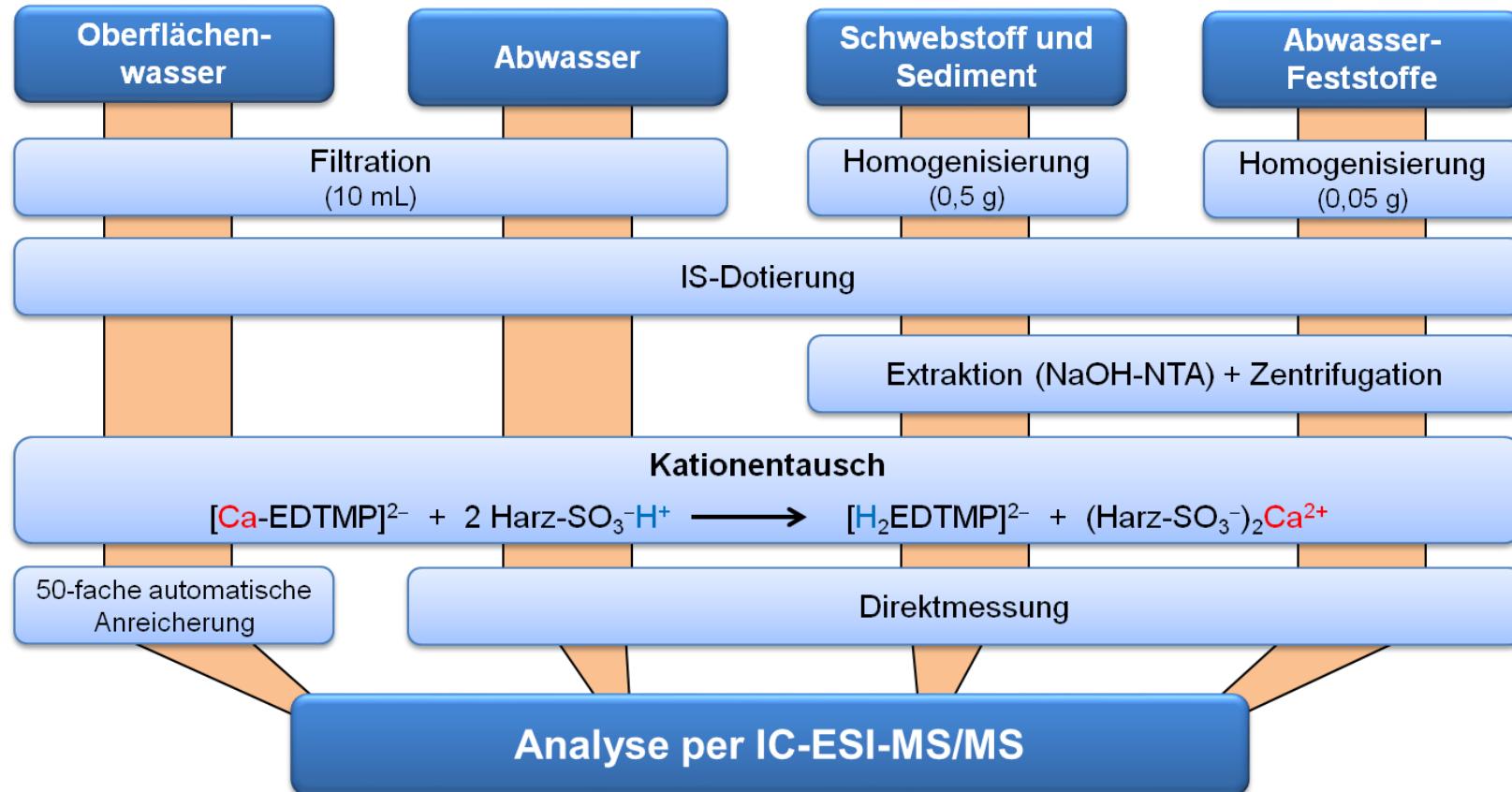
- Oberflächenwasser
- Kläranlagenzulauf
- Kläranlagenablauf

Feststoff-Proben:

- Schwebstoffe KA
- Schwebstoffe Fluss
- Sediment Fluss

Angepasste Probenvorbereitung

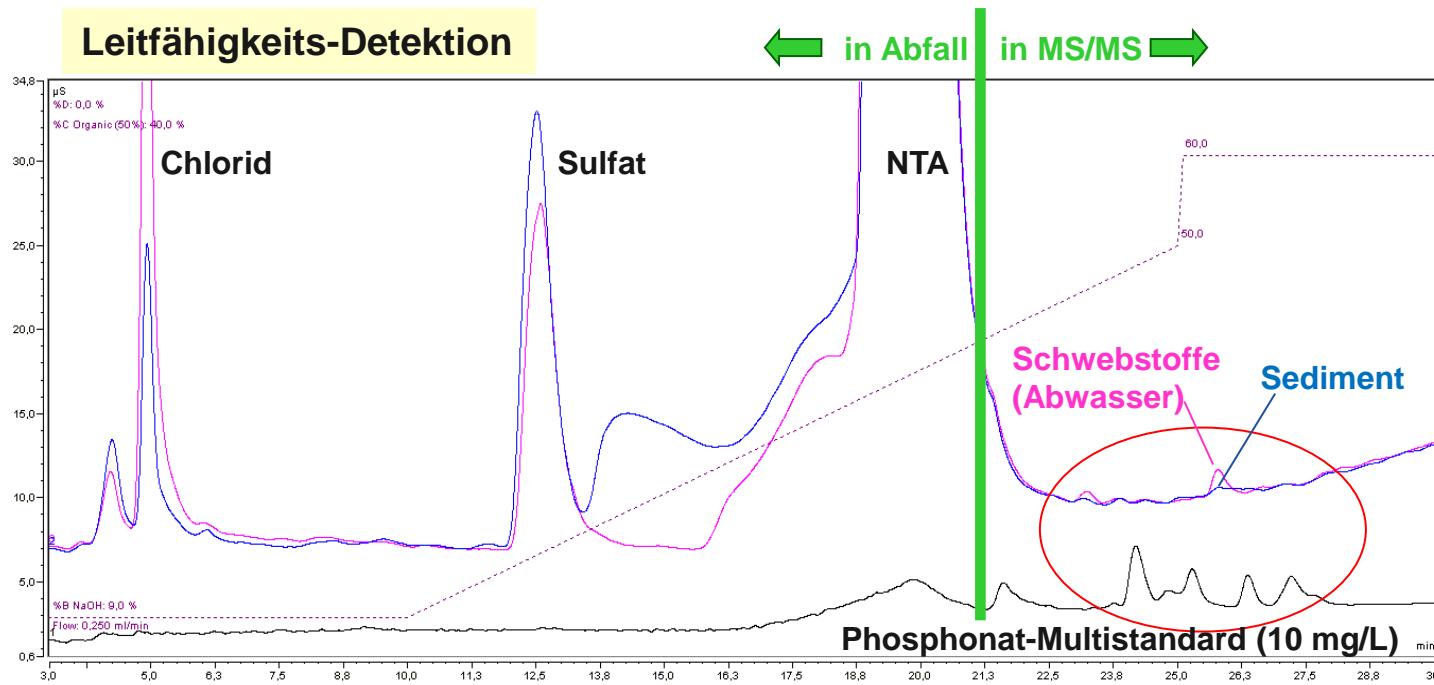
TZW



Abtrennung von Matrixbestandteilen

TZW

- Mehrstufige Probenvorbereitung, Kationentausch, Dotierung mit IS, ...
 - 10-minütiger chromatographischer Waschschnitt mit NaOH auf Säule
Abtrennung von Chlorid, Sulfat, NTA (Nitrilotriessigsäure) und anderen Matrixbestandteilen



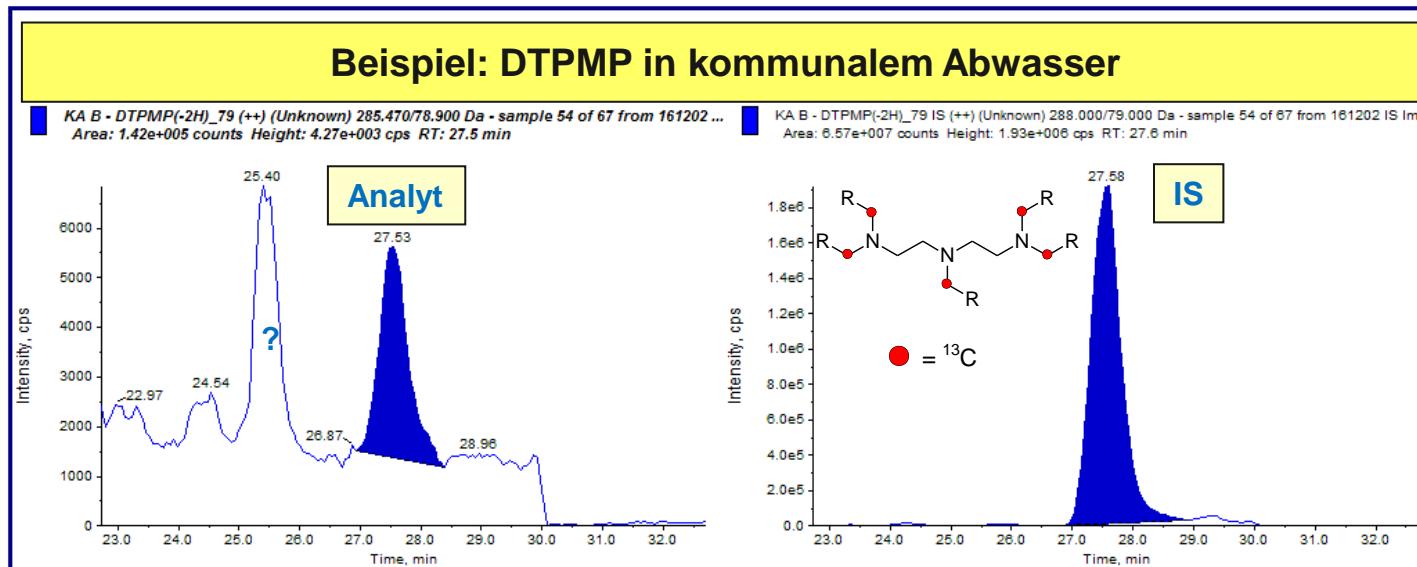
Beherrschung komplizierter Matrices

TZW

In Umweltproben treten bei der ESI-MS/MS-Analytik isobare Ionen auf

Für valide Analytik werden markierte *Interne Standards* (IS) genutzt

- Eigensynthesen markierter Standards (^{13}C oder Deuterium)
- Ausgleich der Wiederfindungen (Aufschluss) und Matrixeffekte (Messung)

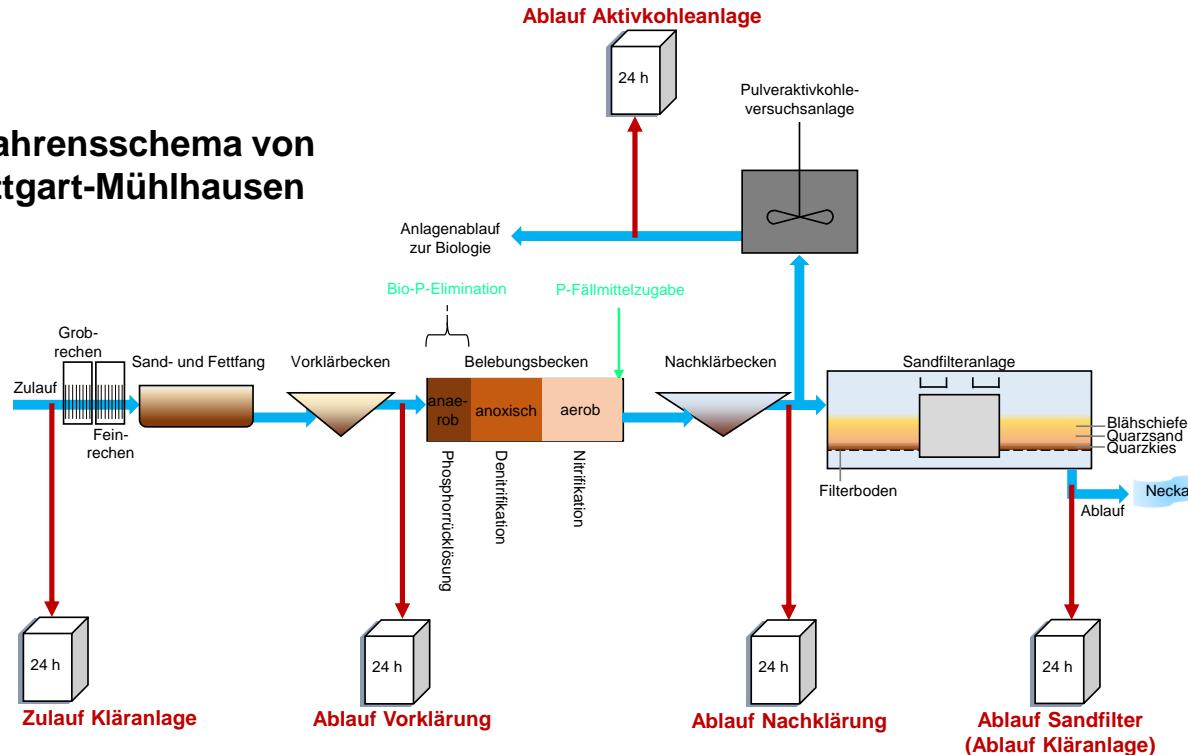


Monitoring von zwei Kläranlagen-Standorten

TZW

A) Hauptklärwerk Stuttgart-Mühlhausen:	1,2 Mio. EW	1,5 m ³ /s	Neckar: 290 m ³ /s
B) Klärwerk Stuttgart-Möhringen:	160 Tsd. EW	100-200 L/s	Körsch: 10-20 L/s

Verfahrensschema von Stuttgart-Mühlhausen



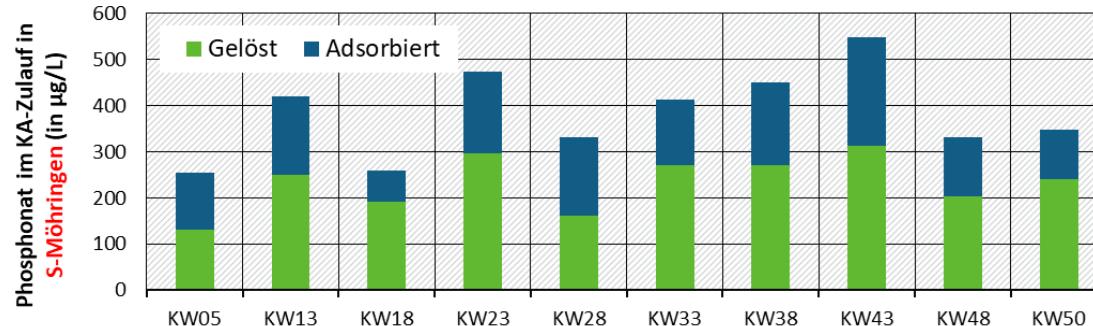
In S-Möhringen:

Kläranlage leitet über Nachklärbecken in Vorfluter ein (ohne weitergehende Behandlung)

Verhalten von Phosphonaten in Kläranlagen

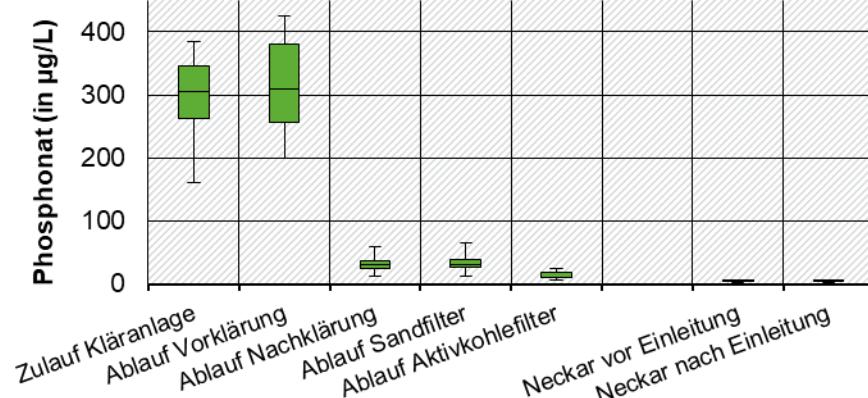
TZW

KA-Zulauf:
Gelöst- und
Feststoffgehalte

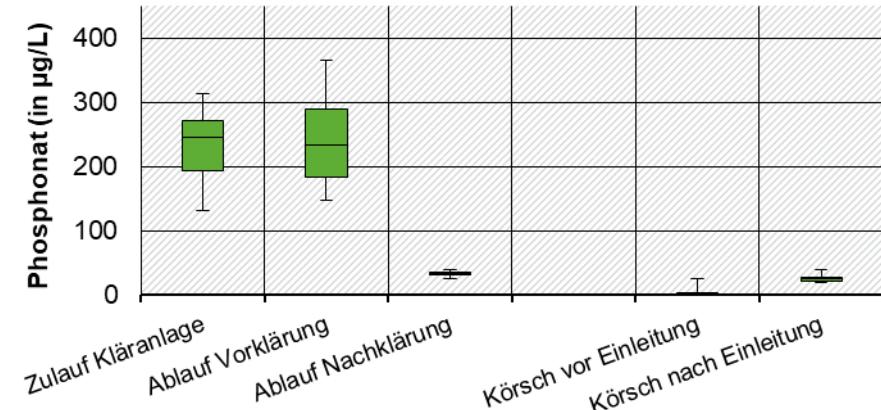


Eliminierung in den Behandlungsstufen (Gelöstkonzentrationen)

Kläranlage **S-Mühlhausen, Neckar**

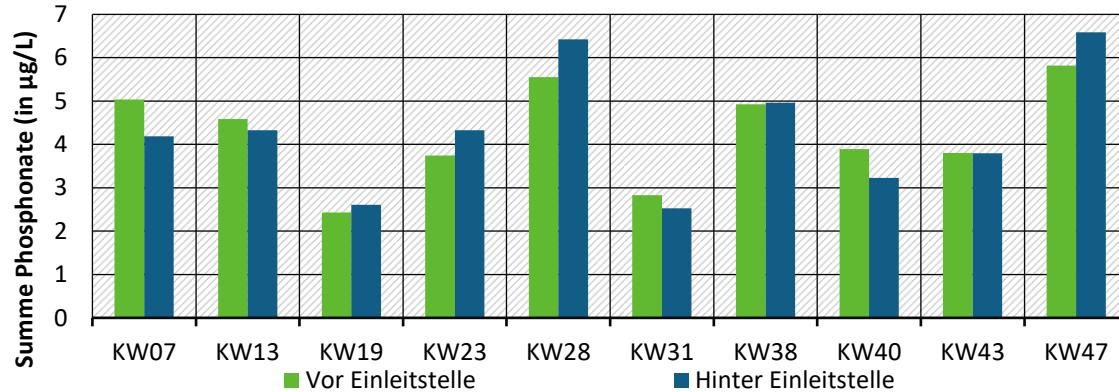


Kläranlage **S-Möhringen, Körsch**



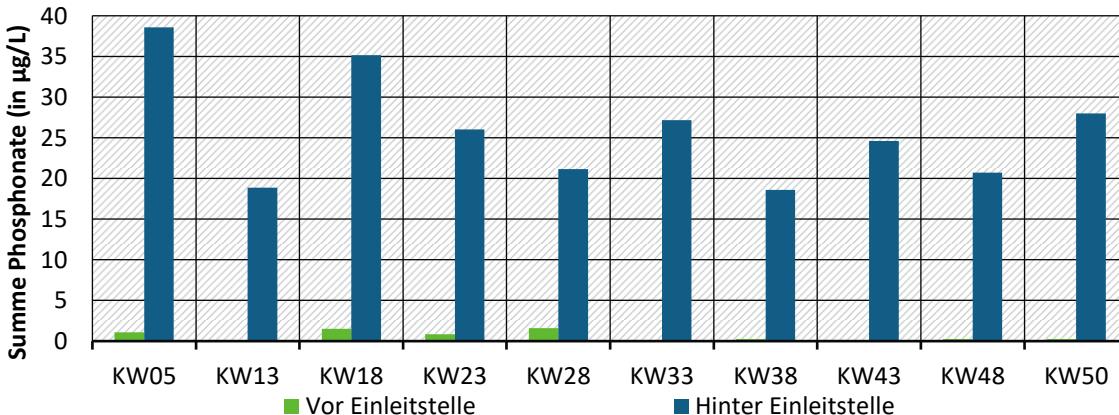
Oberflächenwasser: Einfluss der Kläranlage

TZW



Neckar (Stichproben)

- Kein signifikanter Einfluss durch KA-Einleitung
- Höchste Anteile an PBTC und HEDP
- Einzelwerte bis 5 µg/L

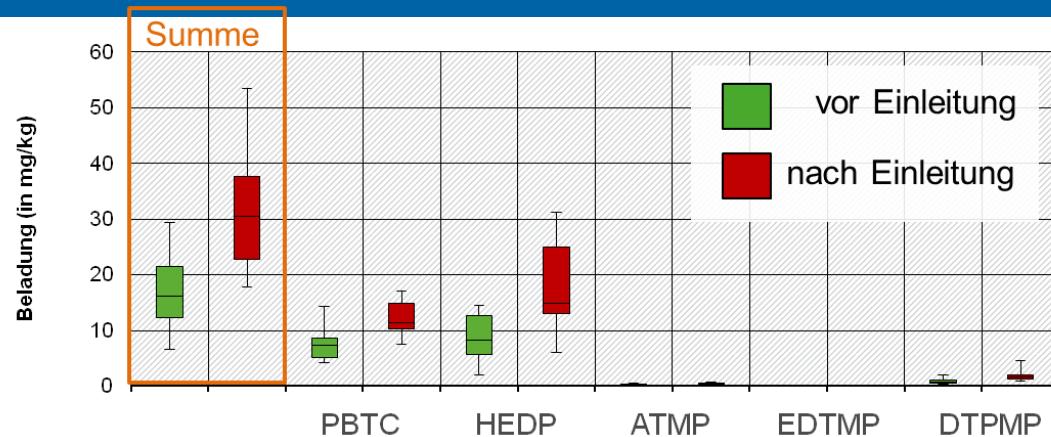


Körsch (Stichproben)

- Massiver Einfluss durch KA-Einleitung
- Höchste Anteile an PBTC und HEDP
- Einzelwerte bis 28 µg/L

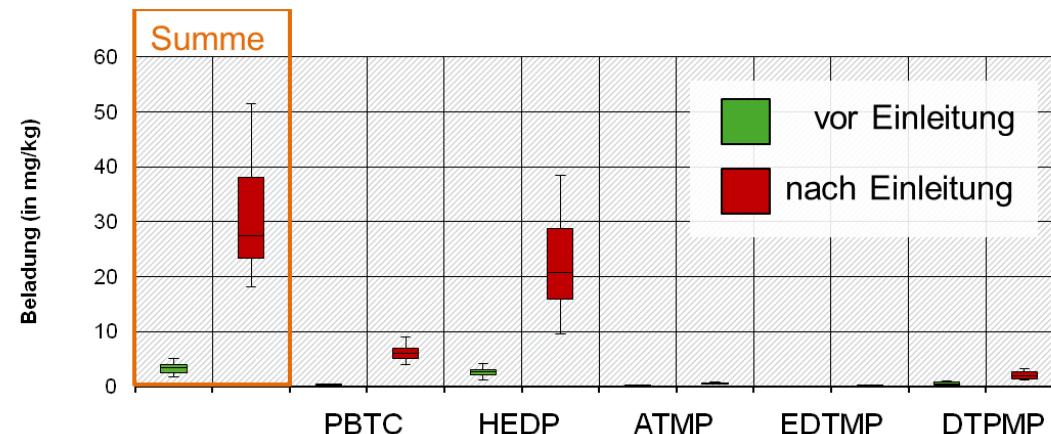
Fluss-Sediment: Einfluss der Kläranlage

TZW



Neckar

- Box-Plot aus 10 Probenahmen
- Schwacher, aber signifikanter Einfluss
- Höchste Anteile an PBTC und HEDP



Körsch

- Starker Einfluss durch Kläranlage
- Geringe Belastung vor KA, nach KA vergleichbar mit Neckar
- Höchste Anteile an PBTC und HEDP

Zusammenfassung des Monitorings

TZW

Analyt	Flusswasser / ($\mu\text{g}/\text{L}$)	KA-Zulauf / ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Ablauf NK / ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Flusssediment / (mg/kg)	Schwebstoff (Fluss) / (mg/kg)	Schwebstoff (Abwasser) / (mg/kg)
ATMP	<BG – 0,3	<BG – 15	<BG	<BG – 0,8	<BG – 46	6 – 21
DTPMP	<BG – 8	7 – 71	<BG – 10	0,1 – 5	1 – 141	4 – 312
EDTMP	<BG – 0,2	<BG – 11	<BG	<BG – 0,2	<BG – 7	<BG – 5
HEDP	<BG – 28	27 – 231	5 – 31	1 – 38	1 – 1401	149 – 768
PBTC	<BG – 13	22 – 119	5 – 27	0,1 – 17	0,4 – 211	13 – 84

- Umfangreiches Monitoring (2 Kläranlagen, 10 Zeitpunkte, 5 Analyte, 5 Matrices)
- HEDP & PBTC generell höchste Gehalte, EDTMP niedrigste
- In Kläranlagen werden ca. 80 % bis 90 % zurückgehalten
- Die 5 Phosphonate erklären 10 % bis 25 % des gelösten unreaktiven Phosphors
- Starke Anreicherung im Sediment gefunden

Phosphonat-Forschung in Tübingen

nature communications

Article

<https://doi.org/10.1038/s41467-025-57473-7>

Glyphosate is a transformation product of a widely used aminopolyphosphonate complexing agent

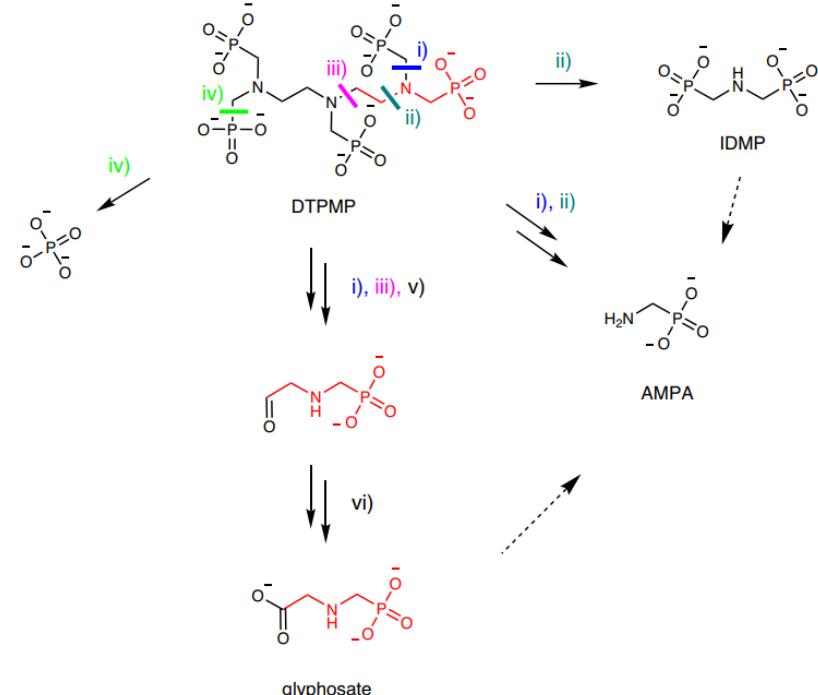
Received: 5 July 2024

Anna M. Röhnel , Philipp R. Martin  , Mathis Athmer , Sarah Bieger , Daniel Buchner , Uwe Karst , Carolin Huhn , Torsten C. Schmidt  & Stefan B. Haderlein 

Accepted: 20 February 2025

Published online: 11 March 2025

However, the transformation processes and products of APPs in the environment are largely unknown. We show that glyphosate is formed from DTPMP by reaction with manganese at near neutral pH in pure water and in wastewater. Dissolved Mn²⁺ and O₂ or suspended MnO₂ lead to the formation of glyphosate, which remains stable after complete DTPMP conversion. Glyphosate yields vary with the reaction conditions and reach up to 0.42 mol%. The ubi-



→ Grundlage für Reaktion in diesem Artikel: Mangan
Während Workshop Okt. 2023: u. a. biologische Transformation.

Phosphonat-Forschung in Tübingen

TZW

Baden-Württemberg: Tübinger Forschungsteam: Waschmittel-Zusatz verursacht Glyphosat im Gewässer | [tagesschau.de](#)

15.05.2025



tagesschau

Sendung verpasst?

Baden-Württemberg

Tübinger Forschungsteam: Waschmittel-Zusatz verursacht Glyphosat im Gewässer

Stand: 15.05.2025 07:36 Uhr

Ein bestimmter Wasserenthärter wird bei Kontakt mit Mangan zu Glyphosat umgewandelt, das als potenziell gesundheitsschädlich gilt. In Flüssen kann es Pflanzen und Mikroorganismen schädigen.

Von Katrin Kleinbrahm, Ingemar Koerner

Forscher der Uni Tübingen haben den Verdacht bestätigt: Waschmittel sind die Ursache für Glyphosat im Wasser. Der Unkrautvernichter hat einen schlechten Ruf und ist bei [Fachleuten umstritten](#). Wie der Stoff in unsere Gewässer kommt, wird schon länger diskutiert. Bisher stand hauptsächlich die Landwirtschaft unter Verdacht. Doch offenbar tragen Waschmittel dazu bei, dass unsere Gewässer mit Glyphosat belastet sind. Den Verdacht gibt es schon länger.

Der SWR berichtete darüber vor rund einem Jahr.

Glyphosat aus der Waschmaschine? Das steckt hinter der neuen Studie | [top agrar](#)

18.04.2025

top+ Chemikerin erklärt

Glyphosat vom Waschen? Das steckt hinter der neuen Studie

Glyphosatfunde in Gewässern sind nicht pauschal auf Fehlanwendungen von Landwirten zurückzuführen. Im Interview verrät Prof. Dr. Carolin Huhn, welche Rolle Waschmittel dabei spielen.

Fr., 18. April 2025, 16:40 Uhr

Lesezeit: 7 Minuten



Etwa 1 % des in der Landwirtschaft eingesetzten Glyphosats landet in Gewässern. Vielerorts ist die Belastung aber höher – unter anderem, weil eine beliebte Waschmittel-Chemikalie in Kläranlagen zu Glyphosat umgebaut wird. (Bildquelle: Osthues (KI-generierte Abbildung))

Phosphonat-Forschung in Tübingen

TZW

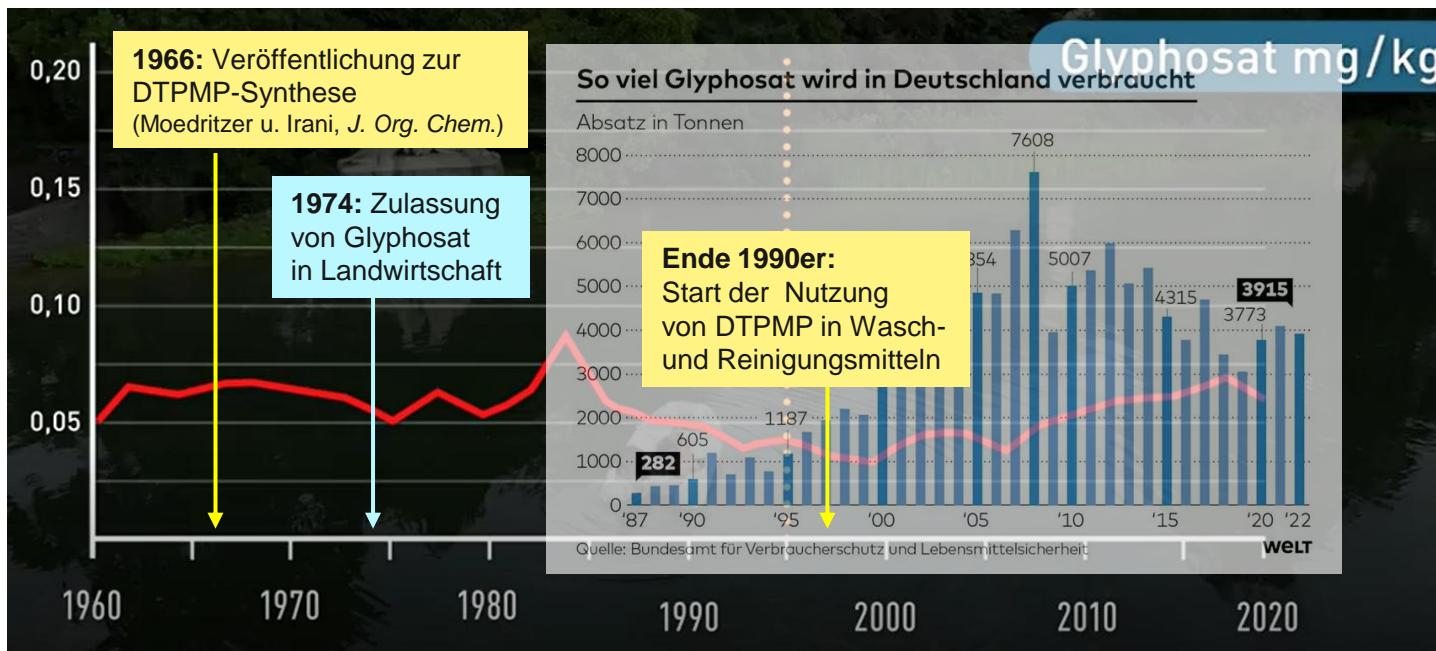
<https://www.ardmediathek.de>

Titel: *Glyphosat: unerklärliche Messwerte*

06.03.2025

Bild und Zitat bei Minute 4:50:

„Die Datierung der Sedimentprobe zeigt, dass Glyphosat sogar schon im See eingelagert wurde, bevor es in größeren Mengen als Herbizid verwendet wurde. Das begann erst Mitte der 1990er Jahre.“



Derzeit unklare Einsatzmengen an Phosphonaten aus WRM

- Nur grobe Verkaufsmengen vorhanden (Statistisches Bundesamt, IKW-Berichte)
- Unklare Produktangaben à la „<5 %“ und oft ohne Substanznennung

Ausweg: Entwicklung eigener analytischer Methoden

- für Haushaltsprodukte (WRM) => Erstmals verfügbar: welches Phosphonat und wieviel davon
- für Kläranlagen-, Oberflächenwasser- und Sedimentproben => UBA-Projekt, NLWKN-Bericht 2021

Aktuelle Themen

- Rückhalt in Kläranlagen, Eintrag und Verbleib in Umwelt, Ökotoxikologie
- Umgang mit Konzentraten aus RO-Membrananlagen (Trinkwasseraufbereitung)
- Umgang mit Phosphonat-Spuren im Permeat (Trinkwasseraufbereitung)
- Persistenz der Verbindungen gegeben, aber auch Transformation möglich
(Mangan-katalysiert, bei Aktivkohlefiltration, Photochemie, biologisch?)
- Neu: Ausmaß der DTPMP-Transformation zu Glyphosat

Kontakt

Dr. Oliver Happel
Abteilung Wasserchemie
Sachgebiet Wasserchemische Forschung
Tel.: 0721 – 96 78 155
oliver.happel@tzw.de

