

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Wasserkirtschaft -

Forschungsbericht 298 28 245
UBA-FB 000180

Texte
31
01

**Untersuchungen zu
Phthalaten in
Abwassereinleitungen
und Gewässern**

ISSN
0722-186X

von

Dr. Gregor Braun
Dipl.-Ing. Ute Brüll
Dr. Jörg Alberti
Dr. Klaus Furtmann

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 20,- (10,26 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 der Studie 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, April 2001

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Berichtsnummer | |
| UBA-FB | |
| Titel des Berichtes | |
| Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern | |
| Autor(en), Name(n), Vorname(n) | |
| Dr. Braun, Gregor; DI Brüll, Ute; Dr. Alberti, Jörg; Dr. Furtmann, Klaus | |
| Durchführende Institution (Name, Anschrift) | |
| Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Wallneyer Str. 6 45133 Essen | |
| Fördernde Institution (Name, Anschrift) | |
| Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin | |
| Zusätzliche Angaben | |
| | |
| Kurzfassung | |
| <p>Phthalate sind auf Grund hoher Produktionszahlen und ökotoxischen Problempotenzial eine Stoffgruppe mit hoher Umweltrelevanz. Im Rahmen dieses Untersuchungsvorhabens ist das von Furtmann 1993 entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Phthalaten in wässrigen und festen Proben optimiert worden. Zielsetzung dieses Vorhabens ist die Ermittlung der Gewässer- und Abwasserbelastung durch Phthalate. Dazu wurden verschiedene Messprogramme durchgeführt. Die Erhebung der Fließgewässerbelastung erfolgte bundesweit unter besonderer Berücksichtigung der Deutschland zu- und von dort abfließenden Gewässer. Das Abwassermessprogramm zielte insbesondere auf potenzielle Phthalatentitäten ab. Es wurden weiterhin spezielle Messprogramme im Hinblick auf besondere Belastungssituationen durchgeführt, z.B. im Hinblick auf die Phthalatbelastung der Wupper oder auf die Belastung von Umweltproben durch langketige Phthalate (Isomerengemische).</p> | |
| Die Untersuchungen haben folgende Ergebnisse erbracht: | |
| <p>Im Mittel ist die Hintergrundbelastung der aquatischen Umwelt durch Phthalate über die letzten zehn Jahre konstant geblieben. Die Phthalatbelastung weist allerdings regionale Unterschiede auf. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Bevölkerungsdichte, bzw. der Dichte der Industrialisierung und der Phthalatbelastung der Gewässer. Abwassereinleitungen tragen nicht wesentlich zur Phthalatbelastung der Fließgewässer bei. Die Abwasserabläufe der untersuchten Betriebe weisen in der Regel Phthalatkonzentrationen auf, die sich entweder in der gleichen Größenordnung wie die Hintergrundbelastung oder sogar darunter bewegen. Die These von Furtmann, dass der Haupteintragspfad für Phthalate in Gewässer über die feuchte Deposition verläuft, ist durch die Untersuchungen bestätigt. Die Untersuchungen von Sedimenten und Klärschlammproben haben ebenfalls die Aussagen der Untersuchung von 1993 bestätigt, dass die wesentliche Belastung der Feststoffe durch DEHP zu verzeichnen ist. Langketige Phthalate konnten bei den Untersuchungen nur an bestimmten Feststoffproben quantifiziert werden. Eine besondere Belastungssituation ergab die Untersuchung von Sedimenten aus Regen-Sammelbecken an Autobahnen, bei denen die höchste Belastung mit Phthalaten überhaupt gemessen werden konnte.</p> | |
| <p>Eine Regulierung der Phthalatkonzentrationen in Abwassereinleitungen erscheint nicht sinnvoll, da die Phthalatemissionen der Einleiter nicht wesentlich zur Gesamtbelaistung der Fließgewässer beitragen. Selbst ein vollkommener Verzicht auf Phthalate würde so lange keine Änderung der Belastungssituation bewirken, wie phthalathaltige Materialien in der Technosphäre existieren.</p> | |
| Schlagwörter | |
| Weichmacher, PVC, DEHP, BBzP, Hintergrundbelastung, feuchte Deposition, Abwassereinleitungen | |
| Preis | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Report No. UBA-FB | |
| Report Title Occurrence of Phthalates in surface and waste water | |
| Author(s), Family Name(s), First Name(s) | Report Date 30.06.2000 |
| Dr. Braun, Gregor; DI Brill, Ute; Dr. Alberti, Jörg; Dr. Furtmann, Klaus | Publication Date |
| Performing Organisation (Name, Address) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Walnheyer Str. 6 45133 Essen | UFOPLAN-Ref. No. 298 28 245 |
| Sponsoring Agency (Name, Adress) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin | No. of Pages 92 |
| Supplementary Notes | No. of References 89 |
| | No. of Tables, Diagrams 48 |
| | No. of Figures 15 |
| Abstract | |
| The phthalates are a group of chemicals with a high environmental importance because of their production rates and ecotoxicological potential. The principle aim of this research reviewed was to evaluate the phthalate concentrations in German surface water and some special waste water effluents. An important part of it was to make an improvement in the method to determine phthalates in water and solid samples as established by Furtmann in 1993. The measurement programme for the surface water was carried out German-wide to estimate a mass balance. The measurement programme for waste water centred on effluents which are potential phthalate emitters. Some special measurement programmes to verify the long-chained phthalates (e.g. isomeric mixtures) were also carried out. | |
| The following findings resulted from this work. | |
| The phthalate background concentrations in surface water as reported by Furtmann in 1993 have been relatively constant over the last 10 years. Some regional differences due to the spread of population density or the rate of industrialisation may have had an influence. It was found that waste water effluents do not increase the phthalate background concentration. Also, waste water samples analysed were polluted by phthalates to the same extent or less than the surface water. A further finding was that the main entry of phthalates into surface water is via wet deposition. Furtmann's results were confirmed, ie sediment pollution depends on DEHP (diethyl hexyl phthalate). The long-chained phthalates were only identified in some solid samples especially at so called "hot spots" like rain basins next to a motorway. | |
| From this research it was concluded that regulations by the authorities to limit the maximum effluent concentration of phthalates will not improve the current situation. Even a total ban does not greatly reduce the background concentration as long as phthalate-containing materials are present in the environment. | |
| Keywords: | |
| plasticizer, PVC, DEHP, BBzP (BBP), wet deposition, waste water effluents | |
| Price | |

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis
Abbildungsverzeichnis
Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Phthalate im Überblick | 3 |
| 2.1 | Stoffdaten | 4 |
| 2.2 | Herstellung und Verwendung von Phthalaten | 5 |
| 2.3 | Analytik | 9 |
| 2.4 | Vorkommen in der Umwelt | 11 |
| 2.4.1 | Eintragsabschätzung aus Herstellung und Verwendung | 11 |
| 2.4.2 | Vorkommen der Phthalate in Oberflächenwasser | 13 |
| 2.4.3 | Vorkommen der Phthalate in Abwasser | 15 |
| 2.5 | Toxizität | 16 |
| 2.5.1 | Endokrine Wirksamkeit | 16 |
| 2.5.2 | Toxikologische und ökotoxikologische Wirkung | 18 |
| 2.6 | Phthalate als prioritäre Stoffe in Stofflisten | 21 |
| 2.7 | Phthalate in rechtlichen Regelungen | 22 |
| 2.8 | Fragebogen zu Phthalaten in der aquatischen Umwelt | 22 |
| 3 | Analytische Methodik | 23 |
| 3.1 | Messtechnik | 23 |
| 3.1.1 | Änderung gegenüber der Methode von Furtmann | 25 |
| 3.2 | Analytische Methode zur Bestimmung des Phthalatgehaltes in Feststoffen | 26 |
| 3.3 | Analytische Methode zur Bestimmung der Isomerengemische | 28 |
| 4 | Methodik der Datenerhebung | 30 |
| 4.1 | Messprogramm Oberflächenwasser | 31 |
| 4.1.1 | Messprogramm A: Ablauf von Rhein, Elbe, Donau, Weser, Oder und einiger kleinerer Fließgewässer | 32 |
| 4.1.2 | Messprogramm B: Zulauf von Rhein, Elbe und Oder | 33 |
| 4.1.3 | Messprogramm C: Wupper | 33 |
| 4.1.4 | Messprogramm D: Quellen | 35 |
| 4.2 | Messprogramm Langkettige Phthalate | 35 |

| | | |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3 | Messprogramm Abwasser | 36 |
| 5 | Vorkommen der Phthalate in den untersuchten Umweltkompartimenten | 36 |
| 5.1 | Phthalate in Oberflächengewässern | 37 |
| 5.1.1 | Ergebnisse des orientierenden Messprogrammes | 38 |
| 5.1.2 | Ergebnisse Messprogramm A | 44 |
| 5.1.3 | Ergebnisse Messprogramm B | 46 |
| 5.1.4 | Ergebnisse Messprogramm C | 48 |
| 5.1.5 | Ergebnisse Messprogramm D | 53 |
| 5.1.6 | Ergebnisse des Messprogramms Langkettige Phthalate | 54 |
| 5.1.7 | Ergebnisse des Messprogramms Abwasser | 61 |
| 6 | Bilanzierungen | 68 |
| 7 | Aktualisiertes COMMPS-Ranking | 71 |
| 7.1 | Einführung | 71 |
| 7.2 | Ergebnisse | 71 |
| 8 | Schlussfolgerungen | 73 |
| 8.1 | Analytik | 73 |
| 8.2 | Belastungssituation Oberflächenwasser und Quellen | 76 |
| 8.3 | Belastungssituation Abwasser | 78 |
| 8.4 | Stand der toxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung der Phthalate | 79 |
| 8.5 | Abzuleitende Maßnahmen | 80 |
| 9 | Zusammenfassung | 81 |
| Anhang A | Übersicht der Phthalate | |
| Anhang B | Standardarbeitsanweisung „Phthalatbestimmung wässriger Proben“ | |
| Anhang C | Messwerte | |
| Anhang D | Chromatogramme im Handel erhältlicher Isomerengemische | |
| Anhang E | Bewertung der Phthalatkonzentrationen in Fließgewässern durch das Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie | |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: | Phthalate im Routinemessprogramm | 3 |
| Tabelle 2: | Phthalatproduzenten für den europäischen Markt | 5 |
| Tabelle 3: | Anwendungsgebiete für Phthalate | 8 |
| Tabelle 4: | Phthalatemissionen in Westeuropa | 12 |
| Tabelle 5: | Phthalatbelastung der Fließgewässer in Nordrhein-Westfalen 1993 | 13 |
| Tabelle 6: | Phthalatbelastung in Oberflächenwasser | 14 |
| Tabelle 7: | Phthalatbelastung in Sedimenten | 15 |
| Tabelle 8: | Phthalatbelastung in Abwasser | 15 |
| Tabelle 9: | Phthalatbelastung in Klärschlamm | 16 |
| Tabelle 10: | Toxikologische Daten zur akuten und chronischen Wirkung für Invertebraten | 18 |
| Tabelle 11: | PNECs für diverse Phthalate | 20 |
| Tabelle 12: | Stofflisten mit Phthalaten | 21 |
| Tabelle 13: | Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen der oben beschriebenen GC-MSD-Methode | 26 |
| Tabelle 14: | Phthalatanalyse einer Sedimentprobe | 28 |
| Tabelle 15: | Probenahmestellen des orientierenden Messprogramms | 31 |
| Tabelle 16: | Probenahmestellen Messprogramm A | 32 |
| Tabelle 17: | Probenahmestellen Messprogramm B | 33 |
| Tabelle 18: | Messprogramm C: Wupper (orientierendes Messprogramm) | 34 |
| Tabelle 19: | Messprogramm C: Wupper (intensiviertes Messprogramm) | 34 |
| Tabelle 20: | Hintergrundbelastung der Fließgewässer in NRW | 38 |
| Tabelle 21: | Vorkommen von DMP im Rhein und seinen Zuflüssen | 39 |
| Tabelle 22: | Vorkommen von DEP im Rhein und seinen Zuflüssen | 39 |
| Tabelle 23: | Vorkommen von DMPP im Rhein und seinen Zuflüssen | 40 |
| Tabelle 24: | Vorkommen von DBP im Rhein und seinen Zuflüssen | 41 |
| Tabelle 25: | Vorkommen von BBzP im Rhein und seinen Zuflüssen | 42 |
| Tabelle 26: | Vorkommen von DEHP im Rhein und seinen Zuflüssen | 43 |
| Tabelle 27: | Ergebnisse Messprogramm A | 45 |
| Tabelle 28: | Ergebnisse Messprogramm B | 47 |
| Tabelle 29: | Ergebnisse Messprogramm C: orientierendes Wuppermessprogramm | 48 |

| | | |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Tabelle 30: | Ergebnisse Messprogramm C: intensiviertes Wuppermessprogramm | 50 |
| Tabelle 31: | Messergebnisse der Wuppermessprogramme an der Messstelle Opladen | 52 |
| Tabelle 32: | Ergebnisse Messprogramm D Quellen | 53 |
| Tabelle 33: | Messergebnisse Regenbecken an den Autobahnen BAB 4 und BAB 59 | 56 |
| Tabelle 34: | Messergebnisse der Sedimente aus Regenbecken | 57 |
| Tabelle 35: | Messergebnisse Hafensedimente und Zentrifugenschlämme | 58 |
| Tabelle 36: | Messergebnisse Klärschlammproben | 60 |
| Tabelle 37: | Messergebnisse Zu- und Ablauf industrieller Einleiter | 62 |
| Tabelle 38: | Messergebnisse Abwasseruntersuchungen | 62 |
| Tabelle 39: | Messergebnisse der Isomerengemische in den Abwasserproben | 66 |
| Tabelle 40: | Messergebnisse Deponiesickerwässer und Hausbrunnen | 67 |
| Tabelle 41: | Vergleich von Hintergrundwerten und mittleren Abwasserkonzentrationen | 68 |
| Tabelle 42: | Abschätzung der Phatalatfrachten, der –Deposition und –Produktion | 70 |
| Tabelle 43: | Ergebnisse des exposure scorings | 71 |
| Tabelle 44: | Ergebnisse des effect scorings | 72 |
| Tabelle 45: | Prioritätsindices | 72 |
| Tabelle 46: | Belastungssituation der Fließgewässer | 77 |
| Tabelle 47: | Belastungssituation der Fließgewässer | 78 |
| Tabelle 48: | Gegenüberstellung ermittelter Hintergrundwerte mit PNECs | 80 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 1: | Phthalat-Gesamtproduktion von 1983 – 1994 | 7 |
| Abb. 2: | DEHP-Produktion von 1983 – 1997 | 7 |
| Abb. 3: | DIBP-Produktion von 1983 – 1993 | 7 |
| Abb. 4: | PSE-Isomerengemischproduktion von 1990 – 1993 | 7 |
| Abb. 5: | Mackey level I fugacity model | 11 |
| Abb. 6: | Analytische Methode zur Bestimmung der Phthalatkonzentration | 24 |
| Abb. 7: | Phthalatanalytik in Feststoffproben | 27 |
| Abb. 8: | Chromatogramm eines Isomerengemisches (Sediment) | 30 |
| Abb. 9: | Verteilung der Phthalatkonzentration in nordrhein-westfälischen Fließgewässern 1999 – 2000 | 44 |
| Abb. 10: | Verteilung der Phthalatkonzentration in bundesdeutschen Fließgewässern 1999 – 2000 – Messprogramm A | 46 |
| Abb. 11: | Verteilung der Phthalatkonzentration in bundesdeutschen Fließgewässern 1999 – 2000 – Messprogramm B | 47 |
| Abb. 12: | Konzentrationsprofil der Wupper für DEHP und BBzP | 49 |
| Abb. 13: | Konzentrationsprofil DEHP und BBzP (intensiviertes Wuppermessprogramm) | 50 |
| Abb. 14: | Konzentrationsprofil DBP, DEP und DMPP (intensiviertes Wuppermessprogramm) | 51 |
| Abb. 15: | Konzentrationsspanne der verschiedenen Phthalate in Abwasserproben | 65 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| AbwV | Abwasserverordnung |
| BAB | Bundesautobahn |
| BBzP | Butylbenzylphthalat |
| BG | Bestimmungsgrenze |
| BRD | Bundesrepublik Deutschland |
| CAS | Chemical Abstracts Service |
| COMMPS | combined monitoring-based and modelling-based priority setting scheme |
| DAIP | Diallylphthalat |
| DBP | Dibutylphthalat |
| DCHP | Dicyclohexylphthalat |
| DDCP | Didecylphthalat |
| DEHP | Diethylhexylphthalat |
| DEP | Diethylphthalat |
| DIBP | Diisobutylphthalat |
| DiDP | Diisodecylphthalat |
| DIHpp | Diisoheptylphthalat |
| DIN | Deutsches Institut für Normung e.V. |
| DINP | Diisonylphthalat |
| DMP | Dimethylphthalat |
| DMPP | Dimethyloctylphthalat |
| DNP | Dimethylpropylphthalat |
| DOP | Diocetylphthalat |
| DPP | Dipropylphthalat |
| DUP | Diundecylphthalat |
| ECD | Electron Capture Detector |
| ECPI | European Council for Plasticizers and Intermediates |
| EG | Europäische Gemeinschaft |
| ESI | Electro Spray Ionization |
| EU | Europäische Union |
| EWG | Europäische Wirtschaftsgemeinschaft |
| FLD | Flame Ionization Detector |
| GC | Gaschromatograph(ie) |

| | |
|--------|-----------------------------------------------------------|
| GC-MSD | Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion |
| GK | Größenklasse |
| GÜS | Gewässergüteüberwachungssystem NRW |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography |
| ISO | International Standardization Organisation |
| LAWA | Länderarbeitsgemeinschaft Wasser |
| LC | Liquid Chromatography |
| LOEL | Lowest observed effect level |
| LWA | Landesamt für Wasser und Abfall NRW |
| NOEL | No observed effect level |
| NSK | Nordsee-Schutz Konferenz |
| OSPAR | Oslo-Paris-Kommission |
| PPEC | Predicted environmental concentration |
| PNEC | Predicted non effect concentration |
| PSE | Phthaltsäurester |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| RIC | Research Institute for Chromatography (Kortrijk, Belgium) |
| RPC | Reversed Phase Chromatography |
| SPE | Solid Phase Extraktion |
| TLC | Thin Layer Chromatography |
| UV | ultraviolet |

1 Einleitung

Phthalate sind Ester der 1,2-Benzodicarbonsäure, der Phthalsäure. Technisch die verbreitetste Anwendung finden die mit verzweigten oder unverzweigten Alkylalkoholen veresterten Phthalate. Phthalate sind in den letzten Jahren in den Mittelpunkt einer Diskussion geraten, die im besonderen auf ein mögliches endokrines Potenzial dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Es kommt hinzu, dass Phthalate ubiquitär in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden können. Als Weichmacher in PVC-Materialien gehören sie mit zu den wichtigsten Industriechemikalien, die darüber hinaus in allen Lebensbereichen angetroffen werden (z.B. Kinderspielzeug^{1,2}, Lebensmittelverpackung^{3,4}, Infusionsbeutel⁵ usw.). Auf Grund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften liegen die Phthalate nicht gebunden sondern lediglich gelöst in den Kunststoffen vor. Dies führt zu einer relativ hohen Freisetzungsr率e durch Elution, Migration und Verdampfen, die Einfluss auf die Umweltbelastung oder auch auf die direkte Belastung des Menschen z.B. durch Nahrungsaufnahme haben kann. Die Umweltrelevanz der Phthalate ist einerseits durch die hohen Produktionszahlen und auf der anderen Seite durch ihr ökotoxikologisches Problempotenzial gegeben.

Ziel des Vorhabens ist die Ermittlung der Hintergrundbelastung und der Haupteintragspfade für Phthalate in Fließgewässer zur Abschätzung der Relevanz von Reduktionsmaßnahmen.

Erster Ansatz für die Untersuchungen waren Bestimmungen der Phthalatkonzentrationen in den Fließgewässern in Nordrhein-Westfalen, um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen, die Furtmann in einer grundlegenden Untersuchung im Zeitraum von 1991 - 1993 ermittelt hat, durchführen zu können. Bei drei routinemäßigen Messkampagnen der GÜS (Gewässergüteüberwachungssystem) wurde die Phthalatkonzentration in den Flüssen Rhein, Lippe, Wupper, Ruhr, Emscher und Ems gemessen. Weiterhin soll die bestehende Datengrundlage auf Fließgewässer anderer Bundesländer erweitert werden, um u.a. eine grobe Abschätzung von zufließenden und abfließenden Schadstofffrachten für das gesamte Bundesgebiet zu ermöglichen. Dazu wurden Proben aus der Elbe, Donau, Weser, Ücker, Rur, Warnow, Vechte, Niers, Peene und der Oder auf Phthalate untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Methode zur Bestimmung von Phthalaten, die 1993 beim Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen erarbeitet wurde, optimiert werden. Dieses Verfahren beruht auf einer GC-MS-Methode, bei der die Wasserproben zunächst über eine C-18-Festphase extrahiert und mit Ethylacetat eluiert werden. Das optimierte Verfahren ist bereits als Manuskript in das übliche Normungsverfahren des DIN und ISO eingebbracht worden.

Ein Vergleich der 1993 ermittelten Ergebnisse mit den aktuellen Analysenergebnissen soll Aufschluss über die Gültigkeit damals gemachter Hypothesen geben. Folgende Hypothesen sollen geprüft werden:

- Der Haupteintragspfad der Phthalaten in Gewässer erfolgt über feuchte Deposition.
- Phthalate werden im Gewässer relativ schnell bis zu einem bestimmten Hintergrundwert abgebaut, der in allen Fließgewässern in den gleichen Größenordnungen beobachtet werden kann.
- Diese Hintergrundkonzentration bleibt über Jahrzehnte annähernd konstant.
- In den Abläufen von Kläranlagen (mit biologischer Reinigungsstufe) sind Phthalatkonzentrationen üblich, die sich in vergleichbarer Größenordnung zu Fließgewässern bewegen.

Darüberhinaus sollten bestehende Rankings zur Priorisierung von Schadstoffen anhand der in dieser Untersuchung ermittelten Daten überprüft und ggf. angepasst werden.

Die Durchführung dieser Untersuchung stützt sich auf das vorhandene LAWA-Messstellen-Netz und konnte in Zusammenarbeit mit den entsprechenden Behörden der Bundesländer Sachsen, Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Hamburg, Bremen, Bayern, Baden-Württemberg und Niedersachsen durchgeführt werden.

Darüber hinaus wurden zur Prüfung der Hypothese noch Abläufe bestimmter Direkteinleiter untersucht, die potenziell Eintragsquellen für Phthalate in die aquatische Umwelt darstellen können. Insbesondere wurden Einleiter der Anhänge 1 (alle GK), 9, 19, 22, 25, 38, 43 und 51 der AbwV* untersucht.

* Anh. 1 AbwV: Häusliches und kommunales Abwasser; Anh. 9 AbwV: Beschichtungsstoffe und Lackharze; Anh. 19 AbwV: Zellstoff, Papier und Pappe; Anh. 22 AbwV: Chemische Industrie; Anh. 25

Dieser Teil der Untersuchung wurde mit Hilfe der Staatlichen Umweltämter in Nordrhein-Westfalen im Rahmen der Vollzugsroutine der Einleiterüberwachung durchgeführt.

Um die Untersuchungen abzurunden, sind einige Sediment- und Klärschlammproben sowie Schwebstoffproben (d.h. kontinuierlich von der wässrigen Phase abgetrennte Feststoffe, sogenannte Zentrifugenschlämme) im speziellen Hinblick auf langkettige Phthalate untersucht worden. Diese langkettigen Phthalate gewinnen als mögliche Ersatzstoffe für kurzketige Phthalate immer mehr an Bedeutung. Zur Untersuchung dieser langkettigen Phthalate, die ausschließlich als Isomerengemische vorliegen, ist ein modifiziertes analytisches Verfahren erforderlich. Dazu werden die Extrakte eingeengt und im Anschluss der GC-Messung unterworfen. Die Bestimmung wird halbquantitativ durchgeführt.

2 Phthalate im Überblick

Bei den Phthalaten handelt es sich um Ester der 1,2-Benzodicarbonsäure (Phthalsäure), die sich im Aufbau durch ihre Seitenketten unterscheiden. Die Listung der in der Literatur genannten Phthalate, die zugehörigen CAS-Nummern sowie die Nomenklatur mit Akronym sind im Anhang A dieses Berichtes aufgeführt. An dieser Stelle werden lediglich die wichtigsten Phthalate detailliert vorgestellt, die im Rahmen dieser Untersuchung in der Umwelt berücksichtigt wurden oder als interne Standards zum Einsatz gekommen sind (Tabelle 1).

Tabelle 1: Phthalate im Routinemessprogramm

| Verbindung | Abk. | CAS-Nr. | Molmasse | Retentionzeit [g/mol] | Bemerkung |
|--------------------------|-------------|------------|----------|--------------------------|-------------------|
| 1 Dimethylphthalat | DMP | 00131-11-3 | 194,2 | 10,67 | |
| 2 Diethylphthalat | DEP | 00084-66-2 | 222,2 | 12,01 | |
| 3 Diallylphthalat | DAIP | 00131-17-9 | 246,3 | 13,34 | Interner Standard |
| 4 Dipropylphthalat | DPP | 00131-16-8 | 250,3 | 13,57 | |
| 5 Dimethylpropylphthalat | DMPP (DIBP) | 00084-69-5 | 278,4 | 14,32 | |
| 6 Dibutylphthalat | DBP | 00084-74-2 | 278,4 | 15,05 | |
| 7 Butylbenzylphthalat | BBzP | 00085-68-7 | 312,4 | 17,78 | |

AbwV: Lederherstellung; Anh. 38 AbwV: Textilherstellung; Anh. 43 AbwV: Chemiefasern; Anh. 51

AbwV: Oberirdische Ablagerung von Abfällen
* Beispiel für gewählte Systembedingungen; bei Isomerengemischen größte Peaks

Fortsetzung Tabelle 1

| Verbindung | Abk. | CAS-Nr. | Molmasse [g/mol] | Retentionzeit [min] [*] | Bemerkung |
|---------------------------------------|--------|------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 8 Dicyclohexylphthalat | DCHP | 00084-61-7 | 330,4 | 18,86 | |
| 9 Diethylhexylphthalat | DEHP | 00117-81-7 | 390,6 | 18,95 | |
| 10 Diocetylphthalat | DOP | 00117-84-0 | 390,6 | 20,13 | |
| 11 Didecylphthalat | DDCP | 00084-77-5 | 446,7 | 24,06 | |
| 12 Diundecylphthalat | DUP | 03648-20-2 | 474,7 | 27,05 | |
| 13 Diisodecylphthalat | DIDP | 26761-40-0 | 446,7 | 22,11 | Isomerengemisch |
| 14 Diisooheptylphthalat | DIHpp | 41451-28-9 | 362,5 | 18,67 | Isomerengemisch |
| 15 Dinonylphthalat | DNP | 00084-76-4 | 418,6 | 20,86/21,07 | Isomerengemisch |
| 16 Diisomylophthalat | DINP | 28553-12-0 | 418,6 | | Isomerengemisch |
| 17 D ₄ -Di-n-butylphthalat | DBP-D4 | | | 15,15 | Interner Standard |
| 18 D ₄ -Di-n-octylphthalat | DOP-D4 | | | 20,21 | Interner Standard |

Die in den Zeilen 13-16 aufgeführten Phthalate sind nicht als Einzelsubstanzen sondern als Isomerengemische erhältlich, und auch nur in dieser Form in der Umwelt nachzuweisen. Isomerengemische treten im Chromatogramm als Muster aus mehreren verschiedenen einzelnen und überlagerten Signalen auf. Je nach Hersteller, also je nach Ausgangssubstanzen, treten unterschiedliche Signalmuster auf. Zum Teil besitzen die herstellerspezifischen Produkte eigene CAS-Nummern, so dass an dieser Stelle erstens eine qualitative Aussage über ein Isomerengemisch nur bedingt möglich ist und dass zweitens lediglich eine halbquantitative Aussage in Bezug auf Konzentrationsbestimmungen möglich ist.

2.1 Stoffdaten

Man unterscheidet Phthalate mit zwei identischen Seitenketten und Phthalate mit zwei unterschiedlichen Seitenketten. Die weiteste Verbreitung finden Phthalate mit verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppen. Die beweglichen Seitenketten haben einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Phthalate. Bei den Angaben zu den physikalischen Größen wie Siedepunkt, Schmelzpunkt oder Octanol/Wasserkoeffizient u.s.w. sei auf die Literatur 6 und darüber hinaus auf die Literaturstellen 7-36 verwiesen.

* Beispiel für gewählte Systembedingungen

2.2 Herstellung und Verwendung von Phthalaten

Die Verwendung von Phthalaten als Weichmacher in Kunststoff-Materialien, insbesondere in PVC-Materialien gehört zu den häufigsten Einsatzgebieten dieser Chemikalien. Sie zählen zu den äußeren Weichmachern, die nicht chemisch im Kunststoffgerüst gebunden sind. Die Kunststoff/Weichmachersermischung kann durch physikalische Methoden wie Extraktion wieder getrennt werden. Dies führt dazu, dass Kunststoffe auch über ihre „natürliche Lebenserwartung“ hinaus, z.B. nach einer Deponierung, zu Quellen für Phthalatemissionen werden. In Abhängigkeit ihrer Dampfdrücke werden die Phthalate an die Umgebung abgegeben. Aufgrund der weichmachenden Wirkung, der Verträglichkeit, der Gelierwirkung, der elektrischen- und mechanischen Festigkeit, der thermischen- und chemischen Beständigkeit, der Schwerflüchtigkeit, der Geruchlosigkeit, der Farblosigkeit und der Viskosität stellt DEHP einen optimalen Weichmacher dar³⁷. Durch die möglichen toxikologischen Eigenschaften des DEHP gelangen jedoch die langkettigen Phthalate (Isomerengemische) auch wegen ihrer niedrigeren Dampfdrücke im Vergleich zum DEHP immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses³⁸.

Die wichtigsten Produzenten, die Phthalate auf dem europäischen Markt anbieten, sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 2: Phthalatproduzenten für den europäischen Markt

| Firma | Ort/Land | Produkte |
|-------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------|
| Alusuisse Italia S.p.A. | Italien | DBP, DIBP, DINP, DIDP, lineare PSE, benzyl-PSE, BBzP |
| Aristech Chemical Corporation | USA | DBP, DIBP, DINP, DIDP, lineare PSE, benzyl-PSE, BBzP |
| Bayer AG | Leverkusen, D | benzyl-PSE, BBzP, sonstige PSE |

Fortsetzung Tabelle 2

| Firma | Ort/Land | Produkte |
|---------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------|
| BASF AG | Ludwigshafen, D | DMP, DEP, DBP, DIBP, DEHP*, DINP, DIDP, lineare PSE, sonstige PSE |
| Buna AG | Schkopau, D | DEHP* |
| BP Chemicals Ltd. | Großbritannien | DMP, DEP, DEHP*, lineare PSE |
| Chemial S.p.A. | Italien | DMP, DEP |
| Chemie Linz | Österreich | DBP, DIBP, DINP, DIDP, lineare PSE |
| Coim S.p.A. | Italien | DMP, DEP, DBP, DIBP, sonstige PSE |
| Condea Chemie GmbH | Hamburg, D | lineare PSE |
| Croda Universal Ltd. | Großbritannien | sonstige PSE |
| Eastman Chemical Company | USA | DEP, DMP |
| Elf-Atochem | Frankreich | DEHP*, DINP, DIDP |
| Exxon Chemical International Marketing Inc. | Belgien | DEHP*, DIDP, DINP |
| F.M.C. Corporation (UK) Ltd. | Großbritannien | Sonstige PSE |
| Gas de Portugal | Portugal | DBP, DIBP, DEHP*, DINP, DIDP |
| Henkel | Düsseldorf, D | DINP, DIDP, sonstige PSE |
| Hoechst AG | Frankfurt/Main, D | DEHP*, DINP, DIDP |
| Hüls AG | Marl, D | DBP, DIBP, DINP, DIDP, lineare PSE |
| Monsanto Europe S.A. | Belgien | BBzP, benzyl-PSE |
| Morflex Inc. | USA | DEP, DMP |
| Neste OXO AB | Schweden | DEHP*, DINP, DIDP, lineare PSE |
| Pantochim | Belgien | DEHP* |
| Plastificantes de Lutxana | Spanien | DBP, DIBP, DEHP* |
| Sisas S.p.A. | Italien | DBP, DIBP, DEHP*, DIDP, DINP |
| Union Chimique Belge S.A. | Belgien | DMP, DEP, DOP |

* DEHP ist in der Literaturstelle mit der zweideutigen Bezeichnung des IUPAC-Namens als DOP bezeichnet.

Die Entwicklung der Phthalatproduktion von 1983 bis 1992 in der BRD (alt) und der Stand der Phthalatproduktion 1993 in der gesamten BRD, sowie in West-Europa von 1992 bis 1997 sind in folgenden Darstellungen gegeben³⁹⁻⁴⁴.

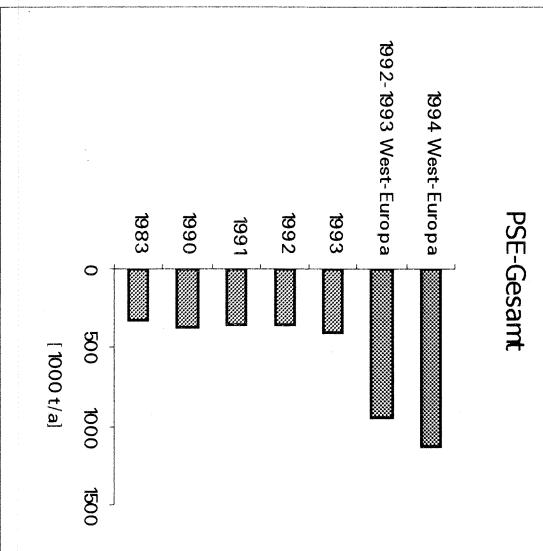


Abb. 1: Phthalat-Gesamtproduktion von 1983 - 1994

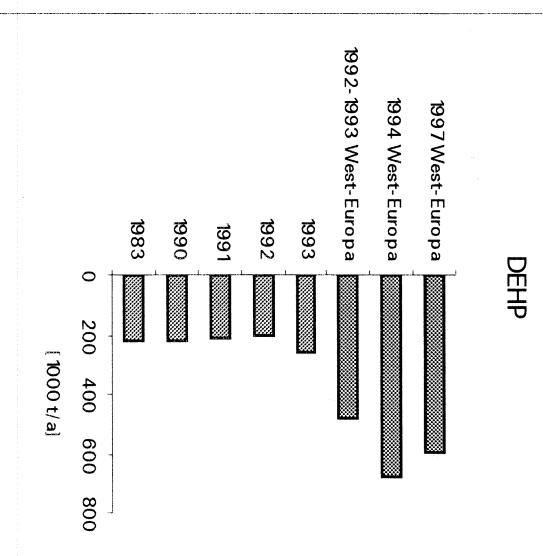


Abb. 2: DEHP-Produktion von 1983 – 1997

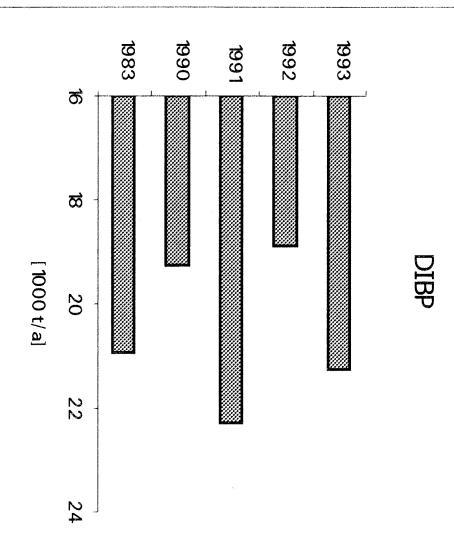


Abb. 3: DIBP-Produktion von 1983 – 1993

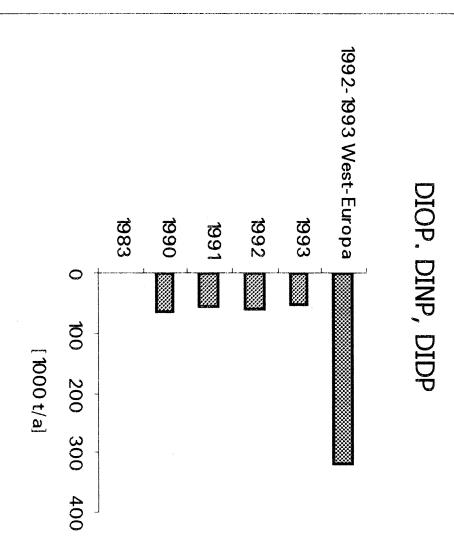


Abb. 4: PSE-Isomerengemischproduktion von 1990 - 1993

Die Darstellungen stehen in Einklang mit den Aussagen von Experten, dass ein Zuwachs der Produktion, bzw. des Verbrauches bis Anfang der 90er Jahre zu erwarten war, gefolgt von einem Nullwachstum bis Mitte der 90er Jahre³⁹. Weiterhin ist der Trend zu einer Differenzierung bei Phthalat-Weichmachern und ein Trend hin zu Alternativen Weichmachern wie Trimellitanen oder Adipaten zu erkennen³⁹.

Phthalate werden in unterschiedlichsten Produkten verarbeitet. Am Beispiel einiger für die Industrie wichtiger Phthalate soll dies in der folgenden Tabelle erläutert werden. Die Verwendung anderer Phthalate kann in der beschriebenen Literatur nachgeschlagen werden¹.

Tabelle 3: Anwendungsgebiete für Phthalate [entnommen 45,46]

| Branche | Anwendung | Phthalat |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Farben und Lacke | Flexibilisierung in Lacken und Farben | DEHP, DBP, DIBP, DINP |
| Leder- und Textilbeschichtung | Weichmacher für Textilbeschichtung aus PVC | DEHP |
| Klebstoffindustrie | Flexibilisierung in Klebstoffen | DEHP, DBP, DIBP, DINP |
| Leder- und Schuhindustrie | Schuhsohlen auf Basis PVC | DEHP, DINP |
| Kunststoffverarbeitende Industrie | Weichmacher für PVC | DEHP, DBP, langkettige PSE |
| Bauindustrie | Weichmacher für Dachbahnen, Profile, Fußbodenbeläge, Tapeten auf PVC-Basis | DEHP, DINP, langkettige PSE |
| Dichtungsmassen | Weichmacher für Dichtungsmassen auf PVC-Basis | DEHP, DINP, langkettige PSE |
| Kabelindustrie | Weichmacher für Kabelisolierungen und Kabelummantelungen | DEHP, DINP, langkettige PSE |
| Sport- und Freizeitartikel | Weichmacher für Plastisolanwendungen, wie Zeltstoff, Schwimmreifen, Schlauchboote und Fender | DEHP, DINP |
| Textil- und Bekleidungsindustrie | Weichmacher für Textilbeschichtungen und Kunstleder aus PVC | DEHP, langkettige PSE |
| Teppichbeschichtung- und Ausrüstung | Weichmacher für geschäumte PVC-Fußböden und kalandrierte Bodenbeläge | DEHP, DINP |
| Dichtungen und Schläuche | Weichmacher für Dichtungen und Schläuche auf PVC-Basis | DEHP |
| Kunststoffproduzierende Industrie | Weichmacher für PVC (Schnellglierer) | DIBP, DINP |
| Möbel- und Holzverarbeitung | Weichmacher für Möbelfolien aus PVC | DINP |

Fortsetzung Tabelle 3

| Branche | Anwendung | Phthalat |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Garten- und Landschaftsbau | Weichmacher für Gewächshausfolien | DINP, langkettige PSE |
| Spielwarenherstellung | Weichmacher für PVC-Spritzgussartikel und PVC-Plastikteile wie z.B. Puppen | DINP |
| Fahrzeug- und Automobilbau | geeignet zur Herstellung für PVC- und PVC-Mischpolymerivate, die den Endprodukten gute Witterungs- und Kältebeständigkeit verleihen; Dichtungs- und Unterbodenschutzmasse auf PVC-Basis | langkettige PSE |

2.3 Analytik

Die Untersuchung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten in Bezug auf ihren Gehalt an Phthalatverbindungen beinhaltet Probennahme, Probenvorbereitung und die eigentliche Messung mit anschließender Auswertung. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über den Stand der Phthalatanalytik gegeben werden. Eine erste Zusammenfassung über die Möglichkeiten der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ist 1972 durch Fishbein und Albro gegeben⁹. Beschrieben werden Methoden der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC), der Gaschromatographie (GC), Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC) und der Dünnenschichtchromatographie (TLC). Weiterhin werden Ergebnisse eines GC-Verfahrens, eines gravimetrischen Verfahrens und mit einer Titrimetrie vorgestellt. Die Detektion der chromatographischen Untersuchungen (außer TLC) wurde mit ECD (Elektroneneinfangdetektor), mit FID (Flammenionisationsdetektor) oder mit UV-Detektor durchgeführt. In der „frühen“ Phase der Phthalat-Analytik war das Bewusstsein der Kontaminationsproblematik nicht sonderlich ausgeprägt. Dies ändert sich 1975 mit einer Untersuchung von Giam und Neff, die explizit auf die besondere Kontaminationsproblematik der Phthalate hinweisen⁴⁷.

Der derzeitige Stand der Phthalatanalytik wurde durch verschiedene Forscher innerhalb des Workshops „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“,

durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien*, vorgestellt. Teilnehmer dieses Workshops waren namhafte Analytiker aus den Niederlanden, Norwegen, Schweden, Dänemark, Belgien, Kanada, USA und Deutschland im Bereich der Phthalat-Analytik. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die GC-MS-Technik zur Bestimmung der Phthalatverbindungen durchgesetzt hat. Im Wesentlichen stimmen die Methoden der verschiedenen Forschungszentren überein. Gewisse Unterschiede bestehen in der Durchführung der Festphasenextraktion, bei der Extraktion von Feststoffproben, bei einzelnen Parametern der GC-MSD-Technik und bei den Techniken zur Vermeidung von Kontaminationen⁴⁸⁻⁶⁰. Alles in allem wird die Bestimmung von Phthalaten, inklusive des Kontaminationsproblems beherrscht.

Ein weiteres zentrales Thema des Workshops war die Bestimmung langkettiger, als Isomerengemisch vorliegender Phthalatverbindungen. Diese Verbindungen, die als Ersatzstoffe für die kürzkettigen Phthalate (höherer Dampfdruck) immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses geraten, lassen sich nicht ohne weiteres quantifizieren. Erste Ansätze verschiedener Methoden auf Basis der „normalen“ Phthalat-Methode (außer 58: SPE-LC/ESI-MS/MS) wurden vorgestellt^{52,58,61}. Detaillierte Angaben über die Methode, die im Rahmen dieses Vorhabens angewandt wurde, folgen unter Kapitel 3. Problematisch für die Durchführung der Bestimmung langkettiger Isomerengemische ist einerseits die hohe Bestimmungsgrenze, hervorgerufen durch den schlechten „Response“ der Verbindungen bei der massenselektiven Detektion. Andererseits wird die qualitative und quantitative Bestimmung dadurch erschwert, dass die Verbindungen als „Peakhaufen“ im Chromatogramm erscheinen. Mögliche Überlagerungen der Isomerengemische untereinander sind nicht immer eindeutig ausschließen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass diese Verbindungen in den meisten Umweltproben nicht in bestimmbarer Konzentrationen enthalten sind.

2.4 Vorkommen in der Umwelt

2.4.1 Eintragsabschätzung aus Herstellung und Verwendung

Auf Grund ihres Einsatzes als Weichmacher und anderer weit verbreiteter Verwendungsmöglichkeiten sind Phthalate in der Umwelt ubiquitär vertreten⁶. Man unterscheidet grundsätzlich punktförmige und diffuse Emissionsquellen. Als punktförmigen Emissionsquellen sind die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung und Verarbeitung sowie die Müllverbrennung und –Deponierung zu nennen^{6,38}. Ein sehr einfaches Modell, dass die Zusammenhänge der Verteilung in der Umwelt darstellt ist z.B. das „Level I fugacity model“ nach Mackay. Für DEHP ist dieses Modell beispielhaft in Abbildung 5 wiedergegeben³⁸.

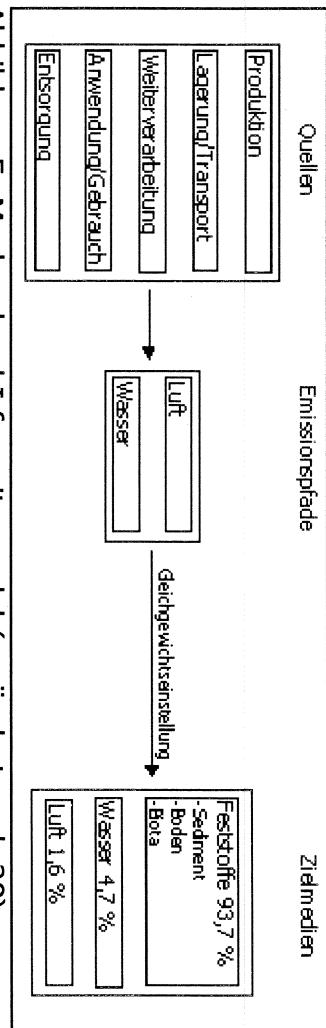


Abbildung 5: Mackay level I fugacity model (verändert nach 38)

In einer Literaturstudie, die im Auftrag des Umweltbundesamtes bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft durchgeführt wurde, sind Angaben über Phthalatemissionen aus verschiedenen Quellen zusammengetragen worden⁶². Nach Angaben der ECPI (European Council for Plasticisers and Intermediates) betrug der Weichmacherverbrauch 1990 in Westeuropa rund 877.000 t/a⁶³. Die Größenordnung des Verbrauches deckt sich mit den Angaben, die durch Menzel 1996 gemacht werden⁴⁰.

Emissionsdaten sind im wesentlichen auf der Grundlage der DEHP-Produktion und des DEHP-Verbrauchs geschätzt worden. Diese Vereinfachung erscheint zulässig, obwohl leichterflüchtige Phthalate nicht berücksichtigt werden, da auf der anderen Seite die schwerflüchtigen Isomerengemische im Verhalten dem DEHP gleichgesetzt werden⁶². Die folgende Tabelle stellt verschiedenen Verwendungsgebieten entsprechende Phthalatemissionen im Jahr 1990 gegenüber:

Tabelle 4: Phthalatemissionen in Westeuropa⁶²

| Verwendungsbereich | Emissionen in Europa [t/a] | Emissionen in % |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------|
| Produktion | 220 | 0,002 |
| Verteilung/Transport | 80 | 0,01 |
| Verarbeitung | | |
| Kalandrieren/Folien, Planen | 280 | |
| Kalandrieren/Fußbödenbeläge | 10 | |
| Spritz-Beschichtungen | 520 | |
| andere Plastisol-Verarbeitungen | 50 | |
| Extrusion-Spritzguß | 90 | |
| Gesamt Verarbeitung | | |
| Endprodukte in Innenräumen | 950 | 0,11 |
| Fußböden | | |
| Ausdampfungen | 20 | |
| Auswaschungen | 500 | |
| Tapeten | | |
| Sonstige Folien, Beschichtungen | 20 | |
| Drähte, Folien, Profile, Schläuche | 40 | |
| Gesamt Endprodukte in Innenräumen | 60 | |
| Produkte außerhalb von Innenräumen | 640 | 0,07 |
| Abfall | 5600 | 0,64 |
| Gesamtemission | 250 | 0,03 |
| | 7.740 | 0,88 |

Der Nutzen dieser Tabelle wird deutlich, wenn man die Emissionsdaten mit den Verbrauchsdaten vergleicht.

| | |
|---------------------------|-----------------------------|
| Produktion (Europa) 1990: | 1.000.000 t ⁴⁰ |
| Verbrauch (Europa) 1990: | 877.000 t ⁴⁰ |
| Emissionen (Europa) 1990: | 7.740 t ^{38,62} |
| Emissionen [%]: | 0,88 % der Verbrauchsmenge |
| Emissionen [%]: | 0,77 % der Produktionsmenge |

Geht man weiterhin davon aus, dass der Phthalat-Verbrauch eng an die Produktionsmenge geknüpft ist, kann man aus Produktions- oder Verbrauchsdaten die Größenordnung der Emissionsmenge abschätzen.

Bei der Bewertung dieser Abschätzungen muss der Vergleich zwischen Eintrag der Phthalate in die Umwelt und der Verwertung der phthalathaltigen Materialien gezogen werden. Zwischen 1960 und 1985 sind 61 Millionen Tonnen Kunststoffe hergestellt worden. Bis 1985 sind aber nur 21 Millionen Tonnen als Abfall angefallen. Die Emissionen bei Produktion und Transport stellen im Vergleich zur Emission aus Kunststoffen, die sich jetzt noch im Gebrauch befinden und Kunststoff-Abfällen keine bedeutende Eintragsquelle in die Umwelt dar⁴¹.

2.4.2 Vorkommen der Phthalate in Oberflächenwasser (und Sedimenten)

Eine Zielsetzung dieses Forschungs- und Entwicklungsvorhabens ist, die Entwicklung der Phthalatbelastung der Oberflächengewässer im Vergleich zu der Studie von 1991-1993 zu untersuchen. Dazu werden an dieser Stelle die Ergebnisse aus 223 Fließgewässerproben der angesprochenen Studie zusammengefasst. Weiterhin sollen die Aussagen auf das gesamte Bundesgebiet ausgedehnt und wenn möglich auf andere europäische Länder übertragen werden.

Tabelle 5: Phthalatbelastung der Fließgewässer in Nordrhein-Westfalen 1993⁶

| | Rhein | Sieg | Wupper | Erft | Ruhr | Emscher | Lippe | |
|--------------|--------|-------|--------|-------|--------|---------|-------|-------|
| DMP | | | | | | | | |
| Median | [µg/l] | 0,027 | 0,024 | 0,027 | < 0,02 | 0,083 | 0,044 | 0,029 |
| größter Wert | [µg/l] | 0,15 | 0,057 | 0,089 | 0,076 | 0,61 | 0,41 | 0,13 |
| DEP | | | | | | | | |
| Median | [µg/l] | 0,078 | 0,085 | 0,060 | 0,062 | 0,17 | 0,11 | 0,12 |
| größter Wert | [µg/l] | 0,29 | 0,35 | 0,22 | 0,39 | 1,8 | 0,75 | 1,5 |
| DMPP | | | | | | | | |
| Median | [µg/l] | 0,056 | 0,058 | 0,070 | 0,034 | 0,091 | 0,20 | 0,069 |
| größter Wert | [µg/l] | 0,28 | 0,16 | 0,27 | 0,19 | 0,23 | 1,9 | 0,24 |
| DBP | | | | | | | | |
| Median | [µg/l] | 0,14 | 0,18 | 0,19 | 0,11 | 0,25 | 0,21 | 0,15 |
| größter Wert | [µg/l] | 1,3 | 0,47 | 0,83 | 0,45 | 0,9 | 1,1 | 0,61 |

Fortsetzung Tabelle 5

| | | Rhein | Sieg | Wupper | Erf | Ruhr | Emscher | Lippe |
|------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| BBzP | | | | | | | | |
| Median | [$\mu\text{g/l}$] | < 0,04 | < 0,04 | 3,45 | < 0,04 | 0,022 | 0,11 | < 0,04 |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | 3,4 | 0,21 | 13,9 | 0,34 | 0,45 | 2,0 | 1,1 |
| DEHP | | | | | | | | |
| Median | [$\mu\text{g/l}$] | 0,52 | 0,43 | 0,64 | 0,29 | 0,45 | 1,7 | 0,55 |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | 10,3 | 1,0 | 6,5 | 1,1 | 1,1 | 9,6 | 1,8 |
| DPP | | | | | | | | |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | < 0,03 | < 0,03 | 0,36 | < 0,03 | < 0,03 | 0,11 | < 0,03 |
| Bestimmungshäufigkeit* | % | 0 % | 0 % | 19 % | 0 % | 0 % | 52 % | 0 % |
| BMP | | | | | | | | |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | 0,127 | 0,02 | 0,033 | 0,025 | 0,027 | 0,022 | 0,021 |
| Bestimmungshäufigkeit | % | 13 % | 5 % | 10 % | 19 % | 19 % | 14 % | 5 % |
| DCHP | | | | | | | | |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | 0,068 | 0,036 | 0,032 | 0,044 | 0,035 | 0,088 | 0,59 |
| Bestimmungshäufigkeit | % | 5 % | 10 % | 19 % | 5 % | 3 % | 57 % | 5 % |
| DOP | | | | | | | | |
| größter Wert | [$\mu\text{g/l}$] | 0,4 | 0,033 | 0,067 | 0,13 | 0,03 | 0,9 | 0,5 |
| Bestimmungshäufigkeit | % | 3 % | 5 % | 14 % | 10 % | 3 % | 48 % | 10 % |

Im Anschluss sind die Ergebnisse einiger neuerer Untersuchungen tabelliert, die u.a. im Rahmen eines Phthalat-Workshops (durchgeführt vom ECPI beim RIC am 4 und 5 November in Kortrijk, Belgien) in Vorträgen veröffentlicht wurden.

Tabelle 6: Phthalatbelastung in Oberflächenwasser

| Phthalat | Konzentration [$\mu\text{g/l}$] | Literatur |
|----------|--------------------------------------|--------------------|
| DMP | < 0,06 – 0,5 | 44, 51, 58, 64 |
| DEP | < 0,06 – 2,6 | 48, 51, 58, 64 |
| DBP | < 0,06 – 5,25 | 48, 51, 58, 64, 65 |
| BBP | < 0,06 – 0,2 | 48, 51, 58, 65 |
| DEHP | < 0,06 – 39,6 | 48, 51, 58, 64, 65 |
| DINP | < 0,06 | 48, 51, 58 |

* Die Datendichte ist zu gering, um einen aussagekräftigen Wert des 50-Perzentils (Median) zu erhalten. Stattdessen erfolgt die Angabe der Bestimmungshäufigkeit und der maximal gemessenen Konzentration.

Tabelle 7: Phthalatbelastung in Sedimenten

| Phthalat | Konzentration [mg/kg] | Literatur |
|----------|--------------------------|--------------------|
| DMP | < 0,06 | 48, 51, 58 |
| DEP | < 0,8 | 48, 51, 58 |
| DBP | < 0,02 – 0,375 | 48, 51, 58, 65 |
| BBP | < 0,112 | 48, 51, 58 |
| DEHP | 0,002 – 108 | 48, 51, 58, 59, 65 |
| DINP | < 0,07 | 48, 51, 58, 59 |

2.4.3 Vorkommen der Phthalate in Abwasser (und Klärschlamm)

Untersuchungen zu Phthalaten in Abwasser beschränken sich in vorliegenden Literaturstellen lediglich auf Abwasser aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen. Das Datenmaterial bezüglich der Phthalatbelastung industrieller Kläranlagen ist zu vernachlässigen. Gleiches gilt für Klärschlammuntersuchungen, die in der Regel ausschließlich Klärschlamm communaler Herkunft berücksichtigen.

Tabelle 8: Phthalatbelastung in Abwasser

| Phthalat | Konzentration [µg/l] | Literatur |
|----------|-------------------------|----------------|
| DMP | < 0,01 – 0,5 | 48, 51, 58 |
| DEP | < 0,06 – 7,0 | 48, 51, 58, |
| DBP | < 0,01 – 1,6 | 48, 51, 58, 65 |
| BBP | < 0,01 – 7,0 | 48, 51, 58, 65 |
| DEHP | 0,068 – 20 | 48, 51, 58, 65 |
| DINP | - | 48 |

Tabelle 9: Phthalatbelastung in Klärschlamm

| Phthalat | Konzentration [mg/kg] | Literatur |
|----------|--------------------------|--------------------|
| DMP | < 0,02 – 0,54 | 48, 49 |
| DEP | < 0,02 – 0,09 | 48, 49 |
| DBP | < 0,02 – 2,9 | 48, 49, 65 |
| BBP | 0,58 – 1,38 | 48, 49, 54, 56, 65 |
| DEHP | 13,4 – 297 | 48, 49 |
| DINP | 0,300 – 13,8 | 48, 49 |
| DIDP | 4,11 – 8,0 | 48, 49 |

2.5 Toxizität

2.5.1 Endokrine Wirksamkeit

Phthalate stehen seit Anfang der 90er Jahre im Verdacht, endokrine Aktivität zu besitzen. Angeheizt wird die Diskussion dadurch, dass Kinderspielzeug, genauer Babyspielzeug aus Weich-PVC, eine Phthalatquelle darstellt, der gerade Babys in dem sensiblen Stadium der post-natale Phase direkt ausgesetzt sind⁶⁶. Schon Ende 1997 haben die wichtigsten Handelsketten auf Druck der Öffentlichkeit Spielzeug aus Weich-PVC aus ihrem Sortiment gestrichen⁶⁷. Im Juli 1998 reagierte die europäische Gemeinschaft in Form einer Empfehlung, die sich allerdings nur auf die Verwendung von Phthalaten in Spielzeugen aus Weich-PVC bezieht⁶⁸. Diese Diskussion ist mehr oder weniger politisch geführt worden, so dass sich die wissenschaftliche Frage aufdrängt, in welcher Form Phthalate ihre toxische bzw. ihre ökotoxische Wirkungen entfalten.

Eine Übersicht über die Wirkweise der Phthalate ist in einem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes durch Gülden et al. 1997 erarbeitet worden⁶⁹. Wesentlich für die Charakterisierung der Wirkung einer Chemikalie ist ihre Fähigkeit (Potenzial) das endokrine System zu beeinflussen und ihre Potenz diese Wirkung hervorzurufen. Potenzial und Potenz einer Chemikalie können nur mit biologischen Methoden erfasst und quantifiziert werden⁶⁹. Die biologischen Tests, die zur Charakterisierung herangezogen wurden, sind ebenfalls detailliert dargestellt

Gülden unterscheidet bei der Untersuchung die östrogene, die antiöstrogene, die androgene und die antiantandrogene Wirkung einzelner Chemikalien. Als östrogen wirksame Phthalatverbindungen sind lediglich Butylbenzyl- (BBzP) und Di-n-butylphthalat (DBP) genannt. Für beide Substanzen wurden lediglich mit in vitro-Methoden positive Testbefunde ermittelt. So stimulierten DBP und BBzP die Proliferation von ZR-75-1 Zellen in einer Konzentration von 10^{-5} M und ab einer Konzentration von 10^{-6} M die östrogenabhängige Transkription von transfektierten MCF-7 Zellen⁶⁹. Vergleichbare Ergebnisse sind vom Nordic Council of Ministers veröffentlicht⁶⁸. Alle in diesen Untersuchungen eingesetzten in vivo-Methoden erbrachten negative Testergebnisse⁶⁹.

Für DEHP liegen für Oberflächenwässer nur positive Ergebnisse aus Rezeptorbindungsstudien vor, die alleine nicht ausreichen einer Substanz ein östrogenes Potenzial zuzuschreiben⁶⁹.

In einer weiteren Untersuchung im Auftrag des Umweltbundesamtes (Titel: Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien) wurde auf die oben angesprochenen Untersuchungen verwiesen. Weiterhin wurden die Ergebnisse der invitro-Methoden kritisch diskutiert, da Aufnahme, Metabolismus, Eliminierung und Bioverfügbarkeit durch die angewandten Methoden nicht berücksichtigt werden. Bei Ratten oral und subkutan verabreichtes BBzP im uterotropen Test bewirkt keine Zunahme des Uterusgewichtes. Der scheinbare Widerspruch von in vitro- in vivo-Methoden lässt sich dadurch erklären, dass das BBzP im Magen der Ratten zum Monoester hydrolysiert wird, der keine östrogene Wirkung besitzt. Demnach hätte BBzP bei Ratten eine östrogene Potenz, erreicht allerdings nicht den Wirkort⁷⁰.

Demgegenüber zeigen sich bei drei Studien generationsübergreifende Effekte, da Phthalate 1. placentagängig und 2. lipophil sind, so dass sie in besonders sensiblen Entwicklungsstadien (Embryonalentwicklung, postnatale Phase) die Filial-Generation beeinträchtigen können^{71,72,73}.

Andere Ergebnisse werden durch amerikanische Studien präsentiert. So werden für DEHP und DBP keine östrogenen sondern antiandrogene Wirkmechanismen angenommen⁹⁰⁻⁹³. Die unterschiedlichen Studien beschreiben in-vivo Test, bei denen

Ratten mit DBP und DEHP verschiedenen Tagesdosen ausgesetzt werde. Die niedrigsten beobachtete Effektkonzentrationen (LOAEL) wurden bei embryонаler, bzw. fetaler DBP Exposition von 66 mg/kg/Tag⁹¹ und bei 100 mg/kg/Tag⁹³ festgestellt. Kein Effekt (NOAEL) wurde bei einer Tagesdosis DBP von 50 mg/kg festgestellt⁹³.

2.5.2 Toxikologische und ökotoxikologische Wirkung

Bei einer Beurteilung der Wirkung von Phthalaten in der aquatischen Umwelt muss zwischen den unterschiedlichen Spezies der verschiedenen Trophiestufen differenziert werden. Fische beispielsweise stehen in der Nahrungskette oberhalb der Invertebraten und sind durch toxische Substanzen in Gewässern nicht nur unmittelbar betroffen, sondern auch dann, wenn nur die Beutespezies betroffen ist und als Nahrung ausfällt. Im Folgenden sind die toxikologischen Daten zur Wirkung von Phthalaten auf Invertebraten tabelliert.

Tabelle 10: Toxikologische Daten zur akuten und chronischen Wirkung für Invertebraten

| Organismus | Phthalat | Test | Wert [mg/l] | Lit. | Bemerkung |
|--------------------|----------|------|-----------------|---------|-------------|
| Daphnia magna | DEHP | LC50 | >0,156 - > 0,32 | 74, 75 | 48 h |
| Daphnia pulex | DEHP | LC50 | 0,133 | 74, 75, | 48 h |
| Daphnia magna | DEHP | NOEC | 0,158 | 74 | 21 h |
| Mysiodopsis bahia | DEHP | LOEC | 0,811 | 74 | |
| Nitocra spinipes | DEHP | LC50 | > 0,37 | 75 | 96 h |
| Daphnia magna | DEHP | NOEC | 0,077 – 0,64 | 75 | 21 d |
| Penaeus vannamei | DEHP | NOEC | > 50 g/kg food | 75 | 14 d |
| Mysiodopsis bahia | DEHP | NOEC | > 0,5 | 75 | 28 d |
| Daphnia magna | DEHP | EC50 | 2 – 100 | 76 | 48 h |
| Daphnia pulex | DEHP | EC50 | 0,1 | 76 | |
| Daphnia magna | DMP | LC50 | 33 | 75 | 48 h |
| Daphnia magna | DMP | LC50 | 45,9 | 75 | 48 h* |
| Mysiodopsis bahia | DMP | LC50 | 68,6 | 75 | 96 h |
| Nitocra spinipes | DMP | LC50 | 62 | 75 | 96 h |
| Daphnia magna | DMP | NOEC | 9,6 | 75 | 21 d |
| Palaemonetes pugio | DMP | NOEC | 7,1 | 75 | 30 d |
| Daphnia magna | DEP | LC50 | 52 – 86 | 75 | 24 h – 48 h |

Fortsetzung Tabelle 10

| Organismus | Phthalat | Test | Wert [mg/l] | Lit. | Bemerkung |
|--------------------------------|-----------|----------------------|-----------------|------|-----------------------------|
| <i>Daphnia magna</i> | DEP | NOEC | 11,2 | 75 | 6 d |
| <i>Daphnia magna</i> | DEP | NOEC | 13 - 25 | 75 | 21 d |
| <i>Daphnia magna</i> | DBP | LC50 | 3 - 17 | 75 | 24 h - 96 h |
| <i>Dugesia japonica</i> | DBP | LC50 | 6,9 | 75 | 7 d |
| <i>Gammarus pseudolimnaeus</i> | DBP | LC50 | 2,1 | 75 | 96 h |
| <i>Orcocnctus nais</i> | DBP | LC50 | > 10 | 75 | 96 h |
| <i>Palaemonetes pugio</i> | DBP | LC50 | > 1,0 | 75 | 96 h |
| <i>Artemia salina</i> | DBP | LC50 | 8 | 75 | 24 h |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | DBP | LC50 | 0,5 | 75 | 96 h |
| <i>Nitocra spinipes</i> | DBP | LC50 | 1,7 | 75 | 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DBP | NOEC | 0,11 - 1,05 | 75 | 21 d |
| <i>Palaemonetes pugio</i> | DBP | NOEC | 6,5 | 75 | 30 d |
| <i>Daphnia magna</i> | DOP | NOEC | > 10 | 75 | 48 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DOP | NOEC | 0,32 | 75 | 16 d |
| <i>Daphnia magna</i> | DOP | NOEC | > 0,1 | 75 | 34 d |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | DINP | akute Toxizität | > 0,39 | 75 | 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DINP | akute Toxizität | > 0,06 - > 1,0 | 75 | 48h - 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DINP | chronische Toxizität | 0,034 - 1,0 | 75 | 21 d |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | DIDP | NOEC | 0,39 | 75 | 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DIDP | NOEC | > 0,02 - > 0,32 | 75 | 48 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DIDP | NOEC | 0,03 - 0,1 | 75 | 21 d |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | DIOP | NOEC | > 0,55 | 75 | 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | DIOP | NOEC | > 0,16 | 75 | 48 h |
| <i>Daphnia magna</i> | BBzP | LC50 | > 0,95 - 3,7 | 75 | 48 h |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | BBzP | LC50 | > 0,9 | 75 | 96 h |
| <i>Hexagenia limbata</i> | BBzP | LC50 | 1,1 | 75 | 96 h |
| <i>Cambarus sp.</i> | BBzP | LC50 | > 2,4 | 75 | 96 h |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | BBzP | LC50 | 0,9 - 9,63 | 75 | 96 h |
| <i>Daphnia magna</i> | BBzP | NOEC | 0,26 - 0,35 | 75 | 21 d |
| <i>Mysidopsis bahia</i> | BBzP | NOEC | 0,075 | 75 | keine Angabe |
| Invertebraten allg. | BBzP, DBP | EC50/LC50 | 0,1 - 10 | 40 | verschiedene Untersuchungen |
| Invertebraten allg. | DEHP | EC50 akute Toxizität | > 0,046 - > 300 | 39 | verschiedene Untersuchungen |
| Invertebraten allg. | DEHP | NOEC chronisch | < 0,00372 - 14 | 39 | verschiedene Untersuchungen |

Die Angaben der Tabelle 10 verdeutlichen, dass es sehr schwierig ist, die inhomogenen Ergebnisse der biologischen Testverfahren miteinander zu vergleichen.

Zum einen liegt dies an den z.T. sehr unterschiedlichen Rahmenbedingungen (z.B. mit/ohne Lösevermittler, unterschiedliche untersuchte Effekte) unter denen diese Tests durchgeführt wurden, zum anderen ist es im Wesen der biologischen Tests selber begründet. Die Tabelle 10 soll helfen, einen Überblick über die mögliche Spannweite der Wirkkonzentrationen zu erhalten. Die Angaben, die in den letzten beiden Zeilen der Tabelle 10 enthalten sind, sind der EU-Risikoabschätzung^{*39} für DEHP entnommen worden. In der Originalliteratur sind die Ergebnisse aus 25 (akute Toxizität) bzw. 14 (chronische Toxizität) Untersuchungen zusammengefasst dargestellt. Anzumerken bleibt an dieser Stelle noch, dass bei den Angaben der Wirkkonzentrationen der EU-Risk-Assessments die Rahmenbedingungen der zugrundeliegenden Biotest bereits diskutiert und bewertet sind.

Die Werte der Tabelle 10 zeigen, dass im Bereich der üblicherweise auftretenden Phthalatkonzentration in der Umwelt keine toxische Wirkung für die untersuchten Spezies zu erwarten ist. Die Ergebnisse der akuten und chronischen Tests dienen als Basis für die Abschätzung der Konzentrationen, von der angenommen wird, dass sie keine Wirkung auf aquatische Organismen mehrerer Trophiestufen haben – PNEC (Predicted No Effect Concentration). In Tabelle 11 sind die PNECs diverser Phthalate für Wasser und für Sedimente aufgeführt. Die Angaben entstammen z.T. bisher noch nicht veröffentlichten von der EU in Auftrag gegebenen Risiko-Abschätzungen.

Tabelle 11: PNECs für diverse Phthalate

| Phthalat | PNEC _{Wasser} | PNEC _{Sediment} |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| DEHP | 0,01 mg/l ³⁹ | 2,5 mg/kg ³⁹ |
| DINP | 0,032 mg/l ⁸⁹ | 25 mg/kg ⁸⁹ |
| DIDP | 0,032 mg/l ⁴³ | 60 mg/kg ⁴³ |
| BBzP | 0,01 mg/l ⁷⁸ | 1,20 mg/kg ⁷⁸ |
| DBP | 0,01 mg/l ⁷⁸ | 0,64 mg/kg ⁷⁸ |
| DEP | 0,13 mg/l ⁷⁸ | - |

Bei dem Vergleich der Daten aus der Tabelle 11 mit den Phthalat-Konzentrationen in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Tabelle 6-9) fällt auf, dass die

* Die Risikoabschätzung, besser das Risk Assessment, ist eine Aggregation von toxikologischen Daten, wirtschaftlichen Daten und Umweltdaten aller Kompartimente. Ziel ist eine Abschätzung des Gefährdungspotentials einzelner Cheikaliien auf die Umwelt.

Maximalwerte der Konzentrationen die PNECs erreichen. Für eine weitergehende Bewertung (Beurteilung der Wirkkonzentrationen) müssten die Randbedingungen der Biotests untersucht werden, die in die Ermittlung der PNECs eingeflossen sind. Eine weitere Bewertung soll aber an dieser Stelle nicht erfolgen, da das Ziel dieser Untersuchung die Darstellung des Ist-Zustandes der Phthalatbelastung in Fließgewässern und Abwässern ist und Maßnahmen vorgeschlagen werden sollen die derzeitige Situation zu verbessern.

2.6 Phthalate als prioritäre Stoffe in Stofflisten

Als prioritäre Stoffe sind einige Phthalate Bestandteil von Stofflisten und unterliegen bis auf weiteres einer besonderen Kontrolle. In der Tabelle 12 sind die Phthalate aufgeführt, die in den entsprechenden Stofflisten zu finden sind.

Tabelle 12: Stofflisten mit Phthalaten⁷⁸

| Verbindung | 3. NSK Liste 1D ⁷⁹ | OSPAR Liste ⁸⁰ | 793/93/EWG ⁸¹ | Liste prioritärer Stoffe ⁸⁵ |
|------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|
| Phthalsäure | + | + | | |
| DEHP | | + | + | + |
| BBzP | + | + | + | |
| DBP | + | + | + | |
| DEP | + | + | | |
| andere Phthalate | + | | | |

Auf der Grundlage dänischer, spanischer und österreichischer Aktivitäten⁸² hat die Kommission der europäischen Gemeinschaft am 1.7.98 eine Empfehlung an die Mitgliedstaaten ausgesprochen (98/485/EG), einige Phthalate, die bei der Produktion von Baby- und Spielzeugartikeln verwendet werden, besonderen Überwachungsmaßnahmen zu unterziehen⁸³. Diese Empfehlung ist als Vorläufer für den Änderungsvorschlag der Kommission der Europäischen Gemeinschaften zu werten, Phthalate in die Richtlinie 76/769/EWG für die Beschränkung des Inverkehrbringens und Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Phthalate) aufzunehmen⁸⁴. Weiterhin ist zumindest DEHP in einer Liste enthalten, die durch die

Kommission für eine Entscheidung des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik vorgeschlagen wurde⁸⁵. Diese Liste der prioritären Stoffe resultiert u.a. aus einem F+E-Vorhaben, dass beim Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie im Auftrag des Umweltbundesamtes durchgeführt wurde (COMMPS-Liste)⁷⁸.

Zusammenfassend sei erwähnt, dass Phthalate auf europäischer Ebene einerseits geächtet werden sollen als Chemikalien, vor denen der Verbraucher (speziell Kleinkinder) geschützt werden soll und andererseits als ubiquitäre anthropogener Schadstoff im Rahmen der zukünftigen Wasserrahmenrichtlinie.

2.7 Phthalate in rechtlichen Regelungen

Eine Begrenzung von Phthalaten ist lediglich für DEHP in den Klärschlammverordnungen von Dänemark und im Entwurf der EU-Klärschlammverordnung realisiert. Die Grenzwerte für Klärschlamm sind in Dänemark mit dem Jahreswechsel 1999/2000 von 100 mg/kg DEHP auf 50 mg/kg m_T DEHP verschärft worden⁵⁴. Der Grenzwert der EU-Klärschlammverordnung beträgt 100 mg/kg m_T DEHP⁸⁶. Die dänische Regelung trifft sowohl für kommunale als auch für industrielle Abwasserbehandlungsanlagen zu. Rechtliche Regelungen auf europäischer Ebene sind bereits in Vorbereitung, allerdings noch nicht beschlossen (siehe 4.2).

2.8 Fragebogen zu Phthalaten in der aquatischen Umwelt

Im Hinblick auf einen möglichst vollständigen Überblick der Phthalatbelastung aller Umweltkompartimente und im Hinblick auf die Validierung einer analytischen Methode zur Bestimmung der Phthalatkonzentration im Rahmen des Normungsverfahrens, ist ein Fragebogen an bestimmte nationale und internationale Zielgruppen verteilt worden, um diesbezüglich Informationen zu beziehen. Es wurden Informationen zu Behörden, die verantwortlich für rechtliche Regelungen sind, zu Monitoring-Programmen und zu Monitoring-Daten, zu Laboratorien, die sich mit Phthalatanalytik befassen und zu möglichen Interessenten abgefragt. Die Rückläufe dieser Aktion verdeutlichen, dass Phthalatuntersuchungen nur durch wenige

Anwender durchgeführt werden. Es konnten keine weiteren Daten und nur wenig Anwender ermittelt werden.

3 Analytische Methodik

Im Wesentlichen lehnt sich die Methode zur Bestimmung der Phthalatkonzentration in Wasser und Feststoffen an die von Furtmann⁶ (1993) entwickelte Methodik an. Einige Verbesserungen und Entwicklungen sowie die Analytik der Isomerengemische werden in den folgenden Kapiteln erläutert. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass es sich bei der Probenahme in der Regel um Stichproben handelt, die mit einem Edelstahlleimer an einem Hanfseil den Gewässern entnommen wurden. Ausnahmen sind die Proben im Rahmen des GÜS-Messprogramms an den Messstellen Bad Honnef/Rhein, Opladen/Wupper, Flehe/Rhein und Bimmen/Rhein. An diesen Messstellen geschieht die Probenahme durch die Entnahme einer Stichprobe aus einer Probenahmeapparatur. Die genommenen Proben wurden unverzüglich in eine temperaturbehandelte und mit Isooctan konditionierte 2l Braunglasflasche (Enghals) gegeben, wobei diese vollständig gefüllt wird. Ein Abbau der Phthalatverbindungen ist innerhalb von fünf Tagen nicht zu beobachten, wenn eine Kühlung von mindestens 4°C gewährleistet ist.

3.1 Messtechnik

Zur Bestimmung der Phthalate dient eine GC-MSD-Methode mit vorangehender Festphasenextraktion. Bei der GC-MSD-Kombination handelt es sich um den GC HP 6890 und den Analysator HP-MSD-5973 der Firma Hewlett-Packard. Als Trennsäule wurde eine MS-HP5 (30m•0,25µm•0,25mm) der gleichen Firma verwendet. Die Injektion erfolgt im „splitless“-mode bei einer Injektortemperatur von 250°C. Eine optimale Trennung wurde mit folgendem Temperaturprogramm erzielt: 70°C – 3 min → 13°C/min → 280°C – 20 min. Die Festphasenextraktion wurde mit RPC18 und Ethylacetat als Elutionsmittel durchgeführt. In Abbildung 6 ist der methodische Verlauf der Phthalat-Analytik schematisch dargestellt.

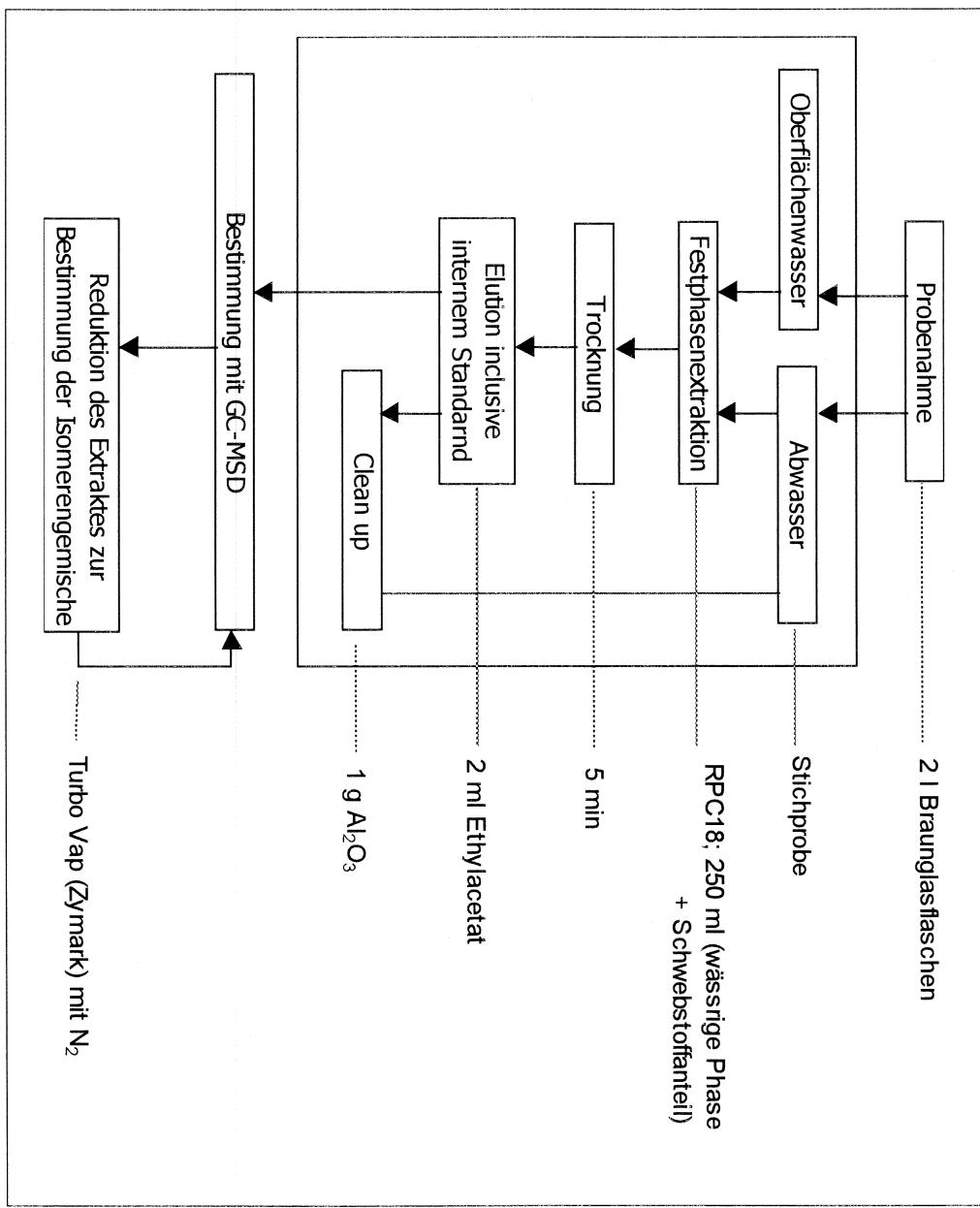


Abbildung 6: Analytische Methode zur Bestimmung der Phthalatkonzentration

Detaillierte Angaben zur Auswertung oder zur Durchführung der Analyse können der Standardarbeitsanweisung entnommen werden, die im Rahmen dieser Studie erarbeitet wurde. Die Methode wurde beim DIN und ISO zur Normung eingereicht und wird voraussichtlich Ende 2000 als ISO-CD-Dokument vorliegen.

Im Besonderen soll an dieser Stelle noch einmal auf die spezielle Kontaminationsproblematik der Phthalatanalytik hingewiesen werden. Zur Vermeidung von Blindwerten sollen möglichst alle Chemikalien (z.B. Al₂O₃ und Na₂SO₄ (Verreibung zur Trocknung von Feststoffen)) und alle Materialien (z.B. Glasgeräte, Aluminiumfolie) bei möglichst hoher Temperatur (400°C) dekontaminiert werden. Weiterhin sind alle weiteren Chemikalien (z.B. Lösemittel) und Materialien (z.B. Septen), die nicht dekontaminiert werden können, auf ihren Phthalatgehalt hin zu untersuchen und

nötigenfalls durch Ware anderer Hersteller zu ersetzen. Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass keine kunststoffhaltigen Geräte verwendet werden.

Eine weitere Kontaminationsquelle stellt die Laborumgebung dar. Um Kontaminationen zu minimieren, wurden die Bestimmungen in einem eigens eingerichteten Phthalat-Labor durchgeführt. Als Maßnahmen wurde erstens die Reinigung des PVC-Bodens eingestellt, da durch die Verwendung von Putzmitteln Phthalate im Kunststoff des Fußbodenbelages mobilisiert werden und zweitens die Klimaanlage ausgestellt, da aus der Luftversorgung ebenfalls kontinuierlich Phthalate an die Raumluft abgegeben werden.

3.1.1 Änderungen gegenüber der Methode der Untersuchungen 1991-1993

Zur weiteren Vermeidung von Kontaminationen wurde im Rahmen dieses Vorhabens die ursprüngliche Methode zur Bestimmung von Phthalaten, die von Furtmann entwickelt wurde, modifiziert. Folgende Änderungen wurden durchgeführt:

- Eine weitgehende Reduktion der Kontamination aus der Raumluft während der Extraktion konnte erreicht werden, indem das 250 ml Extraktions-Reservoir mit einem eigens hergestellten Deckel (mit Extraktionskartusche) versehen wurde.
- Die Kontrolle über eine Kontamination aus der Raumluft konnte durch eine Extraktionskartusche (RPC18), die auf dem Deckel angebracht ist, erhalten werden.
- Verwendung von dekontaminiertem (400°C) Aluminiumfolie zwischen Proben-Vial und Septum verhinderte eine Kontamination des Extraktes durch evtl. enthaltenes Phthalat im Septum selber.
- Aus jedem Vial wurde nur eine einzige Injektion entnommen.
- Die verwendeten Lösemittel werden in kleinen Portionen in dekontaminierten Glaskolben aufbewahrt.
- Verwendung von Massenfragmenten (Qualifier-Ionen) zur Identifizierung einzelner Verbindungen.

Mit der so modifizierten Methode konnten die Wiederfindungsraten und die Bestimmungsgrenzen, die in der Tabelle 13 aufgeführt sind, erreicht werden.

Tabelle 13: Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen der oben beschriebenen GC-MSD-Methode

| Phthalat | Wiederfindung [%] | Bestimmungsgrenze [µg/l] |
|----------|-------------------|--------------------------|
| DMP | 91 | 0,02 |
| DEP | 99 | 0,02 |
| DPP | 91 | 0,03 |
| DMPP | 103 | 0,02 |
| DBP | 96 | 0,02 |
| BBzP | 91 | 0,10 |
| DCHP | 92 | 0,02 |
| DEHP | 72 | 0,03 |
| DOP | 67 | 0,04 |
| DDcP | 57 | 0,130 |
| DUP | 61 | 0,130 |

3.2 Analytische Methode zur Bestimmung des Phthalatgehaltes in Feststoffen (Klärschlamm, Sedimente, Boden)

Der Untersuchungsumfang umfasst neben der Analyse von wässrigen Proben ebenfalls die Bestimmung der Phthalatkonzentration fester Proben. Man unterschiedet bei der Analyse von Feststoffen im Rahmen dieser Untersuchung zwischen der Analyse des Schwebstoffanteils einer Probe und Sediment-, bzw. Klärschlamm- oder auch Bodenproben. Erstere werden in Anlehnung an die Methode der wässrigen Phase analysiert mit dem Unterschied, dass ein Volumen von 500 ml über die Kartusche geleitet wird, die nur mit einer Fritte (ohne Extraktionsmittel) bestückt ist. Sediment-, Boden- und Klärschlammproben erfordern an Stelle der eigentlichen Extraktion einen Trocknungsschritt und im Anschluss eine modifizierte Elution. Verschiedene Methoden der Probentrocknung und der Elution sind im Rahmen der Untersuchung miteinander verglichen worden.

Folgende Abbildung beschreibt das optimierte Verfahren zur Phthalatbestimmung in Feststoffproben.

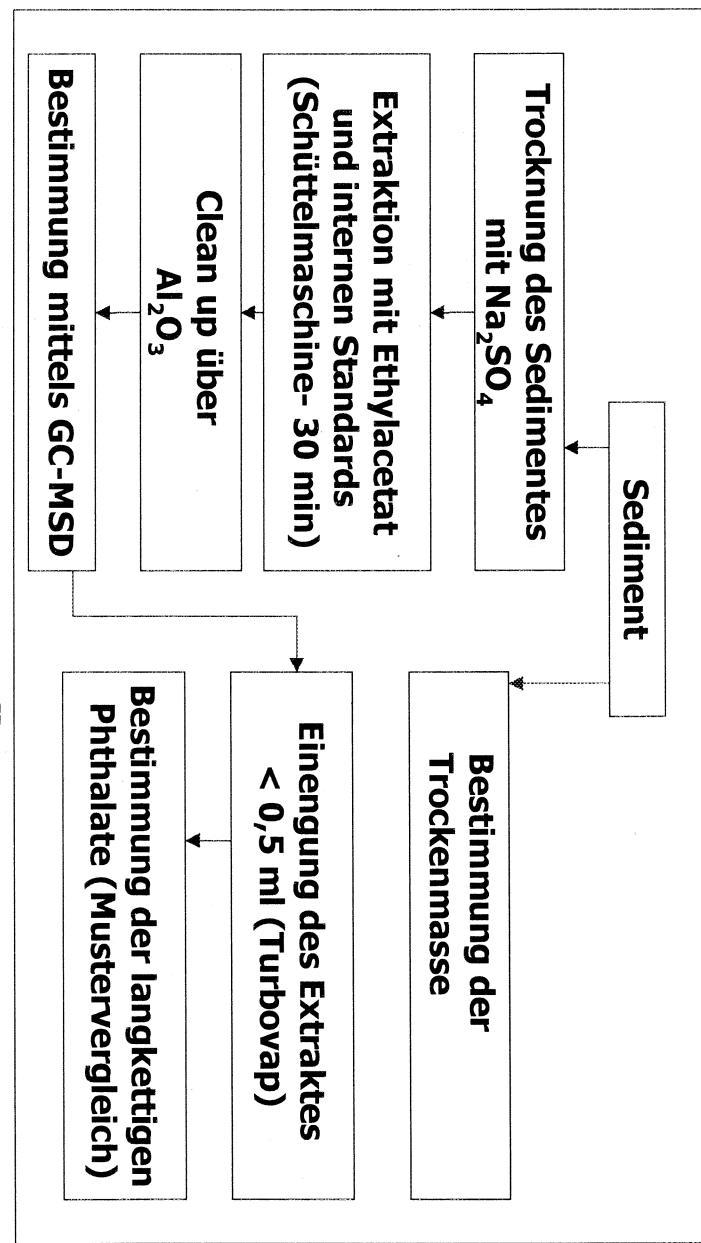


Abbildung 7: Phthalatanalytik in Feststoffproben⁷⁷

Als optimales Verfahren zur Trocknung der Proben hat sich die Na₂SO₄-Verreibung erwiesen, da sie relativ einfach durchzuführen ist, minimalen Zeitaufwand erfordert und nicht das Kontaminationspotential im Vergleich zur Gefriertrocknung beinhaltet. Als effektiver Elutionsschritt bietet sich die Behandlung der Feststoffprobe mit dem Lösemittel auf einer Schüttelmaschine an. Zur Bestimmung des Phthalatgehaltes wird solange Na₂SO₄ zur Feststoffprobe gegeben, bis ein rieselfähiges Gemisch entsteht. Die zugegebene Masse an Trockenmittel wird dokumentiert. Im Anschluss wird eine bestimmte Masse des Feststoff/Trockenmittel-Gemisches in einem Massen-/Volumenverhältnis von 1:1 mit Ethylacetat versetzt und 30 min auf einer Schüttelapparatur geschüttelt. Ein Aliquot wird der GC-MSD-Analyse zugeführt. Die Ergebnisse einer Sedimentanalyse mit den verschiedenen Methoden sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Phthalatanalyse einer Sedimentprobe

| Phthalate | Konzentration nach Trocknung mit Na ₂ SO ₄ -Verreibung | Konzentration nach Gefrierrocknung |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| | [mg/kg] | [mg/kg] |
| DMP | 0,046 | 0,109 |
| DEP | 0,033 | 0,045 |
| DPP | n.n. | n.n. |
| DMPP | 0,410 | 0,410 |
| DBP | 1,420 | 1,370 |
| BBzP | 0,440 | 0,350 |
| DCHP | 0,253 | 0,230 |
| DEHP | 57,0 | 65,0 |
| DOP | n.n. | n.n. |
| DDCP | n.n. | n.n. |
| DUP | n.n. | n.n. |

Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Phthalatgehaltes von Feststoffen unterscheiden sich nicht signifikant.

3.3 Analytische Methode zur Bestimmung der Isomerengemische

Wie unter Kapitel 2.3 bereits erläutert, geraten gerade langkettige Phthalatverbindungen immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses, da sie als Alternative zu den kurzketten Verbindungen mit einem höheren Dampfdruck und damit mit höheren Freisetzungsraten betrachtet werden. Die Konzentrationsbestimmung dieser Verbindungen in den verschiedenen Umweltkompartimenten erweist sich als schwierig, da die Chromatogramme aus einer Vielzahl von Peaks bestehen, also ein Muster bilden. Durch den niedrigen Response (niedrige Empfindlichkeit) der Verbindungen sind Bestimmungs- und Nachweisgrenzen relativ hoch. Eine direkte Auswirkung zeigt sich darin, dass in nahezu allen wässrigen Proben keine Isomerengemische nachgewiesen werden konnten. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass jeder Hersteller eigene Rezepturen zur Produktion dieser Verbindungen verwendet. Es resultieren z.T. Chromatogramme, bei denen

mehrere Signale verschiedener Isomerengemische übereinanderlagert sind. Die Abbildungen der Chromatogramme, die die reinen Isomerengemische verschiedener Hersteller darstellen befinden sich im Anhang dieses Berichtes.

Es handelt sich um Gemische mit folgenden Bezeichnungen:

Vestinol 9, DINP(A), DINP(B), DMHP, DMNP, DIDP(A), DIDP(B), DNP.

Die Konzentrationsangaben, die im Ergebnis Teil hinsichtlich eines „technischen Gemisches“ oder „technischen Produktes“ gemacht werden, beziehen sich auf ein Isomerengemisch, das große Übereinstimmung mit dem des Vestinol 9 aufweist.

Die analytische Methode zur Bestimmung der Isomerengemische in den Umweltproben wurde im Rahmen dieses Vorhabens entwickelt. Es handelt sich bei der Bestimmungsmethode um ein halbquantitatives Verfahren, mit dem Größenordnungen der Belastung ermittelt werden können. Die einzelnen Schritte der Methode zur Bestimmung der Konzentration an langkettigen Phthalatverbindungen in Umweltproben sollen im Folgenden kurz skizziert werden:

- Im Anschluss an die Analyse der „normalen“ Phthalate werden die Extrakte (in der Regel aus einer Doppelbestimmung) vereinigt.
- Die Extrakte werden mit einem Turbo Vaporisor in einer Stickstoffatmosphäre auf ein bestimmtes Volumen eingeengt.
- Ein Aliquot des eingeeengten Extraktes wird der GC-MSD-Analyse unterworfen.
- Die Isomerengemische werden quantifiziert indem nicht die einzelnen Signale des resultierenden Chromatogramms integriert werden, sondern die Basislinie wird manuell dem gesamten Signalfeld angepasst.

Das Kontaminationspotential bei der Bestimmung der langkettigen Phthalate ist geringer, da eine ubiquitäre Verteilung dieser Verbindungen („noch“?) nicht gegeben ist. In der folgenden Abbildung ist ein Chromatogramm einer Sedimentprobe dargestellt. Ein Vergleich mit einem Standard eines reinen Isomerengemisches und die manuell zugefügte Basislinie verdeutlichen das Verfahren der qualitativen (Mustervergleich) und der quantitativen (Integration) Bestimmung von Isomerengemischen.

Die Basislinie ist in Abbildung 8 lediglich beispielhaft eingefügt worden, um zu verdeutlichen wie die Integration der Signalmuster durchgeführt wird.

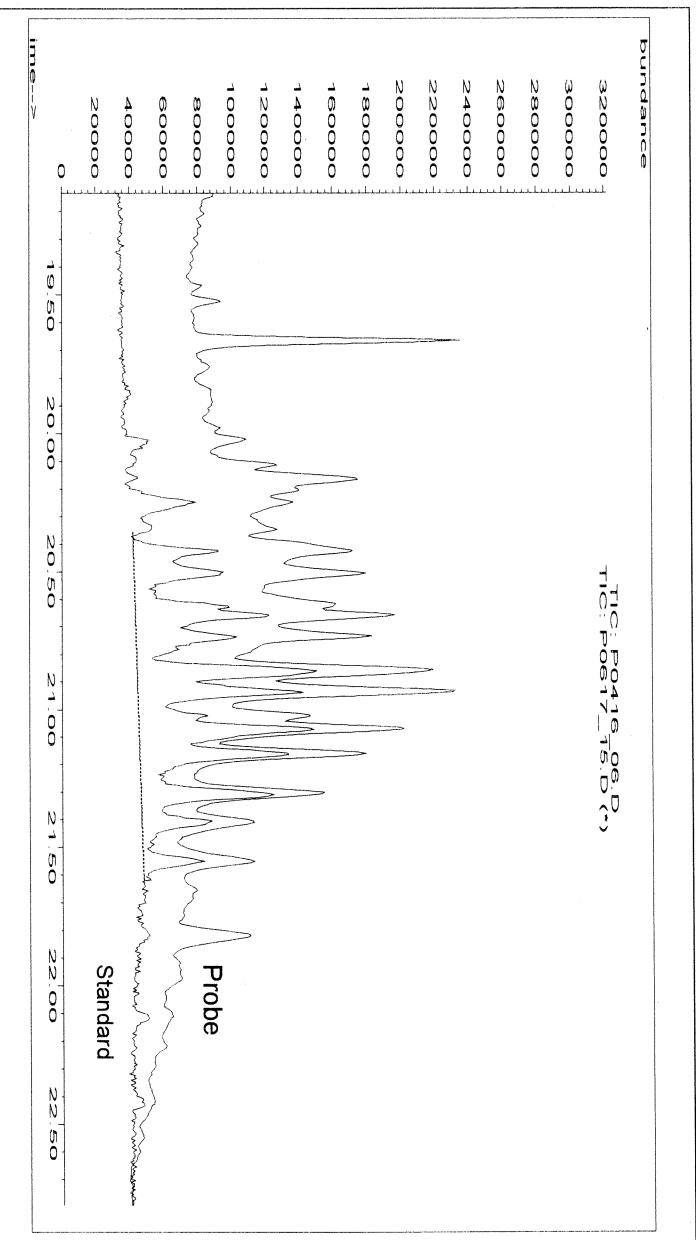


Abbildung 8: Chromatogramm eines Isomerengemisches (Sediment)

4 Methodik der Datenerhebung

Die Durchführung des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens verlangt nicht nur die Erhebung eigener Daten, sondern ebenfalls die Berücksichtigung möglicher nationaler oder internationaler Regelungen oder Listungen, des weiteren evtl. vorhandene Daten aus anderen Monitoring-Programmen. Im Folgenden sollen sowohl die Messprogramme im Rahmen dieser Untersuchung als auch andere Datenquellen vorgestellt werden. Die Messprogramme unterteilen sich grob in die Probenahmekampagnen mit anschließender Auswertung für Oberflächenwasser und für Abwasser. Beide Programme wurden wiederholt, in zeitlichem Abstand getrennt von einander durchgeführt. Einzelheiten zum Hintergrund der Messprogramme werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

4.1 Messprogramm Oberflächenwasser

In der von 1990 bis 1993 beim LWA NRW durchgeführten Studie wurde die Hypothese aufgestellt, dass die damals im Rhein und dessen Nebenflüssen in NRW aufgefundenen Hintergrundwerte in der Größenordnung auf andere Fließgewässer in Deutschland (und ggf. darüber hinaus) übertragbar und noch über einige Jahre konstant sein werden. Um die Gültigkeit dieser These zu überprüfen werden im Rahmen des Gewässergüteüberwachungssystems NRW (GÜS) 8 Probenahmestellen auf Phthalatkonzentrationen untersucht (Tabelle 15).

Tabelle 15: Probenahmestellen des orientierenden Messprogramms

| Ort | Gewässer Entnahmestation | Lage bzgl. Rhein |
|--------------------|-----------------------------|------------------|
| Wkst. Bad Honnef | Rhein, km 640 rechts | |
| Wupper-Mündung | Wupper, km 0,6 | km 703 rechts |
| Düsseldorf-Flehe | Rhein, km 734 rechts | |
| Erft-Mündung | Erft, km 0,5 | km 735 links |
| Ruhr-Mündung | Ruhr, km 1,0 | km 780 rechts |
| Emscher-Mündung | Emscher, km 0,2 | km 798 rechts |
| Lippe-Mündung | Lippe, km 2,5 | km 814 rechts |
| Wkst. Kleve-Bimmen | Rhein, km 865 links | |

Das Messprogramm sah eine dreimalige Wiederholung der Probenahme während der Dauer des Vorhabens vor. Dies sollte, wenn vorhanden, den Einfluss der Jahreszeit, also des Wetters, der Temperatur und des Wasserstandes auf die Phthalatkonzentration kenntlich machen. Das Ergebnis dieses ersten orientierenden Messprogramms sollte bei der Erarbeitung der folgenden Messprogramme Berücksichtigung in Bezug auf den Untersuchungsumfang finden. Bei Gültigkeit der o.a. These werden intensivierte Untersuchungen außerhalb von NRW nur stattfinden, wenn Auffälligkeiten zu beobachten sind. Bei der Auswertung des Orientierungsprogrammes werden die ermittelten Daten mit den Ergebnissen aus 1993 (Tabelle 5) verglichen.

4.1.1 Messprogramm A: Ablauf von Rhein, Elbe, Donau, Weser, Oder und einiger kleinerer Fließgewässer

Erstes Ziel dieses Messprogramms war die Prüfung o.a. These durch Stichproben an den Messstellen, die in Tabelle 16 genannt werden. Zur Probenahme wurde auf das vorhandene LAWA-Messstellennetz zurückgegriffen, um die Ergebnisse dem bestehenden Datenbestand (Pegelstände, Schadstoffkonzentrationen außer Phthalate) ebenfalls verfügbar zu machen. Weiterhin wurde mit Hilfe des Messprogramms A und den mittleren Pegelständen, bzw. dem mittleren Ablauf an jeder Messstelle, eine Abschätzung der jährlichen Phthalatfrachten ermöglicht, die entweder die Grenze Deutschland-Anrainerstat überschreiten oder ins Meer abgegeben werden.

Tabelle 16: Probenahmestellen Messprogramm A

| Ort | Gewässer | LAWA-Messstellennummer |
|---------------------|----------|------------------------|
| Kleve Bimmern | Rhein | NW 02 |
| Seemannshöft | Elbe | HH 01 |
| Zollenspieker | Elbe | HH 03 |
| Hemelingen | Weser | HB 01 |
| Hohenwutzen | Oder | BB 09 |
| Jochenstein | Donau | BY 11 |
| Kessin | Warnow | MV 03 |
| Anklam | Peene | MV 05 |
| Ückermünde | Ücker | MV 06 |
| Herbrunn | Ems | NI 15 |
| Laar | Vechte | NI 16 |
| End-Steinkirchen | Rur | NW21 |
| Aspermühle uh. Goch | Niers | NW 19 |

Die Probenahme wurde in Abhängigkeit der Ergebnisse des orientierenden Messprogramms (§. 4.1.1) mindestens aber zweimal im Verlaufe dieser Untersuchung durchgeführt.

4.1.2 Messprogramm B: Zulauf von Rhein, Elbe und Oder

Analog zum Messprogramm A wurden auch die Zuflüsse der Fließgewässer aus den benachbarten Staaten untersucht. Die Probenahmen sind wiederum aus o.a. Gründen an den Messstellen des LAWA-Messstellennetzes durchgeführt worden. In Tabelle 17 sind die berücksichtigten Messstellen aufgeführt.

Tabelle 17: Probenahmestellen Messprogramm B

| Ort | Gewässer | LAWA-Messstellennummer |
|-----------|----------|------------------------|
| Schmilka | Elbe | SN 04 |
| Frankfurt | Oder | BB 08 |
| Öhringen | Rhein | BW 01 |
| Karlsruhe | Rhein | BW 04 |

Die Abschätzung der Phthalatfrachten, die durch die Zuläufe der Fließgewässer beim Grenzübertritt zu erwarten sind, geschieht im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter Zuhilfenahme der mittleren jährlichen Pegelstände der betreffenden Messstellen.

4.1.3 Messprogramm C: Wupper

Im Rahmen der Untersuchung Anfang der 90er Jahre wurden wiederholt sehr hohe Konzentrationen von BBzP in der Wupper beobachtet. Die Beobachtungen legten den Verdacht nahe, dass diese Emission durch eine Punktquelle, beispielsweise ein Betrieb mit Chargencyclen, verursacht wird. Im Rahmen dieses Vorhabens soll durch eine intensivierte Überwachung des Längsprofils der Wupper diese Punktquelle ausfindig gemacht werden. Die Untersuchung gliederte sich in zwei Schritte. Im ersten Schritt wurde ein relativ grobes Raster des Längsprofils durch Stichproben abgedeckt, um im zweiten Schritt die mögliche Punktquelle durch ein enges Raster einzugrenzen. In Tabelle 18 sind zunächst die Messstellen der ersten Probenaahmekampagne aufgelistet.

Tabelle 18: Messprogramm C: Wupper (orientierendes Messprogramm)

| Nummer | Ort | km |
|--------|----------------------|-----------|
| 1 | Leverkusen-Rheindorf | Mündung 0 |
| 2 | Opladen | 5,8 |
| 3 | Pegel Gluder | 25,5 |
| 4 | KA Burg | 26,9 |
| 5 | uh. KA Kohlfurt | 35,0 |
| 6 | Wehr Buchenhofen | 40,7 |
| 7 | uh. Rutenbeck | 44,8 |
| 8 | Kluser Brücke | 49,6 |
| 9 | Blombach | 57,6 |
| 10 | Staumauer Beyenburg | 65,1 |

Die intensivierte Überwachung der Wupper im zweiten Schritt beschränkte sich auf Messstellen unterhalb der Kohlfurter Brücke (Ausnahme: Mirker Bach – Mündung im Stadtgebiet Wuppertal). Es wurden im Wesentlichen Bachmündungen und Einleitungsstellen direkteinleitender Betriebe untersucht. Eine Frachtermittlung über den gesamten Wupperverlauf ist nicht vorgesehen. Die Messstellen der intensivierten Wupperüberwachung sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Messprogramm C: Wupper (intensiviertes Messprogramm)

| Nummer | Ort | km |
|--------|--------------------------|-----------|
| 1 | Leverkusen-Rheindorf | Mündung 0 |
| 2 | Pegel Leverkusen Firma X | 5,5 |
| 3 | Leverkusen Opladen | 5,8 |
| 4 | Pegel Gluder | 25,5 |
| 5 | Eschenbach | 28,4 |
| 6 | Morsbach | 32,7 |
| 7 | Papiermühlenbach | 34,8 |
| 8 | Papierfabrik | 35,0 |
| 9 | Kohlfurter Brücke | 35,0 |
| 10 | Mirker Bach | ca. 47 |

4.1.4 Messprogramm D: Quellen

Die Ausgangsbelastung der Fließgewässer ist im Hinblick auf eine bessere Abschätzung der Hintergrundbelastung von Bedeutung. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Quellen im Bereich des Bergischen Landes (NRW) untersucht. Die zu erwartende Konzentration der Phthalate in den Quellwässern sollte minimal sein, da durch Niederschläge eingebrachte Phthalatbelastungen (Faktor 3-15 im Vergleich zum Oberflächenwasser) durch Adsorption und/oder aeroben Abbau in der obersten Bodenschicht nahezu vollständig eliminiert werden⁶. Eine Migration in das Grundwasser ist in der Regel nicht zu erwarten, da Phthalate bei genügend hohem Octanol/Wasserkoefizienten adsorbiert am Feststoff verbleiben. Folgende Quellen sind im Rahmen des Messprogramms D ausgewählt worden:

- Lahn (Entnahme aus einem Teich)
- Eder (natürlich Quelle)
- Ilm (natürliche Quelle)
- Sieg (gefassste Quelle)

4.2 Messprogramm langkettige Phthalate

Die Bestimmung langkettiger Phthalate in Oberflächengewässern besitzt lediglich eine untergeordnete Relevanz, da der Feststoffanteil der Oberflächengewässer eher gering ist. Keine Untersuchung ergab Phthalatkonzentrationen, die größer als die Bestimmungsgrenze waren. Da sich die langkettigen Phthalate durch einen geringeren Dampfdruck, durch größere Lipophilie (\Rightarrow hoher Octanol/Wasserkoefizient \Rightarrow geringere Wasserlöslichkeit) und damit durch ein größeres Adsorptionsvermögen auszeichnen, werden diese Verbindungen im Feststoff angereichert⁶. Um diese Verbindungen in Umweltmedien zu ermitteln, wurden verschiedene Sediment-, und Klärschlammproben untersucht. Ein Schwerpunkt des Messprogramms war die Untersuchung von zwei Regenrückhaltebecken an Autobahnen. Regenrückhaltebecken an Autobahnen sind möglicherweise als Senken bezüglich der Phthalatbelastung zu charakterisieren, da gerade langkettige Phthalate im Auto-Unterbodenschutz Anwendung finden (siehe Tabelle 3). Es wurde sowohl die wässrige Phase (mit Feststoffanteilen) als auch Sediment aus den Becken untersucht. Bei der wässrigen Phase handelte es sich um

Stichproben aus den Becken und um Mischproben aus einem dort installierten Probensammler. Darüber hinaus wurden noch Hafensedimente aus drei Industriehäfen und drei verschiedene Zentrifugenschlämme (kontinuierlich abgetrennter Feststoffanteil des Fließgewässers) sowie verschiedene Klärschlammproben untersucht. Bei den Klärschlammproben handelte es sich um aktiven Schlamm, um Primärschlamm und um einen Referenzschlamm; alle Klärschlammproben sind durch verschiedene Laboratorien untersucht worden. Die Ergebnisse sind als vorbereitender Ringversuch für eine spätere Normung zu werten.

4.3 Messprogramm Abwasser

Die Untersuchung von Einleitern beschränkte sich auf diejenigen Anhänge der Abwasserverordnung, die potenziell Phthalatfrachten aufweisen können. Bei Vorversuche wurden zwei Direkteinleiter des Anhangs 22 AbwV bezüglich der Phthalatfracht im Zulauf und im Ablauf ihrer Abwasserbehandlungsanlagen untersucht. Im weiteren Verlauf des Messprogramms wurden Einleiter der Anhänge 1 (alle Größenklassen), 9, 19, 22, 25, 38, 43 und 51 untersucht. Die Probenahme erfolgt als Stichprobe im Rahmen der behördlichen Einleiterüberwachung durch die Staatlichen Umweltämter in Nordrhein-Westfalen. Die Probenahme im Rahmen des Messprogramms Abwasser wurde zweimal durchgeführt, wobei die sich zweite Kampagne im Wesentlichen auf „auffällige“ Einleiter beschränkt. Eine weitere Berücksichtigung der ungeklärten Zuläufe zur Ermittlung der Abbauraten erfolgt nicht.

5 Vorkommen der Phthalate in den untersuchten Umweltkompartimenten

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse, gegliedert nach einzelnen Messprogrammen dargestellt. Im weiteren Text werden lediglich die Mittelwerte der Doppel- (bzw. Dreifach-) bestimmungen verwendet. Im Anhang des Berichtes sind die Ergebnisse aller Bestimmungen gelistet. Die Konzentrationsangaben, die auf Grund von Matrixeinflüssen nur halbquantitativ angegeben werden können sind kursiv dargestellt. Gleches gilt für die Konzentrationen, die nicht über die

Kalibriergerade ausgewertet werden können. Konzentrationen, die kleiner als Bestimmungsgrenze sind, werden mit einem Zeichen „< (individuelle) BG“ gekennzeichnet. Tritt der Fall auf, dass bei einer Doppelbestimmung eine Probe kleiner als Bestimmungsgrenze ist, die andere aber nicht, wird der Mittelwert aus Bestimmungsgrenze und Messwert als Endkonzentration verwendet.

5.1 Phthalate in Oberflächengewässern

- Ermittlung der Hintergrundwerte -

Die Untersuchungen sollen die erzielten Ergebnisse der Untersuchung von 1991-1993 ergänzen bzw. die formulierten Thesen prüfen. Zunächst werden die Hintergrundwerte der Phthalatbelastung für die Fließgewässer in NRW für 1993 zusammenfassend dargestellt. Diese vereinfachende Darstellung erscheint zulässig, da eine der zu prüfenden Aussagen eine Übertragung der Hintergrundwerte auf andere Fließgewässer in Deutschland, bzw. in Europa prognostiziert. Bei der Berechnung der Hintergrundwerte ist die Emscher ebenfalls berücksichtigt worden, obwohl sie einen Sonderfall* darstellt. Die Ergebnisse der Messprogramme (Daten aus 1999) werden mit den gemittelten Hintergrundwerten der Fließgewässer in NRW (Tabelle 20 – Daten aus 1993) verglichen.

* Wegen bergbaulicher Tätigkeiten und den damit zu befürchtenden Schäden wird die Emscher als „offener Abwasserkanal“ geführt, dessen Wasser in einer ABA kurz vor der Mündung in den Rhein geklärt wird. Schadstoffe sind in der Regel im Vergleich zu anderen Fließgewässern in deutlich größeren Konzentrationen vorhanden.

Tabelle 20: Hintergrundbelastung der Fließgewässer in NRW (berechnet aus ⁶)

| Phthalat | Hintergrundwert [$\mu\text{g/l}$] | Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$] |
|----------|-------------------------------------|----------------------------------------|
| DMP | 0,04 | $\pm 0,02$ |
| DEP | 0,10 | $\pm 0,04$ |
| DMPP | 0,08 | $\pm 0,05$ |
| DBP | 0,18 | $\pm 0,05$ |
| BzP | 0,05 | $\pm 0,03$ |
| DEHP | 0,63 | $\pm 0,42$ |
| DPP | < 0,03 | ** |
| DCHP | < 0,03 | ** |
| DOP | < 0,03 | ** |

Die Konzentrationsangaben der Einzelproben sind für die Fließgewässer bis einschließlich DEHP relativ konstant. Die darauffolgenden Verbindungen sind häufig in wässrigen Proben nicht zu bestimmen. Furtmann beschreibt bei seinen Untersuchungen den Mittelwert für die Konzentrationen von DPP, DCHP und DOP in einzelnen Fließgewässern mit < BG. Für diese Phthalate können keine Hintergrundwerte in Form von Konzentrationen angegeben werden, sondern ausschließlich Konzentrationsbereiche, die in der Regel nicht überschritten werden. Im Einzelfall sind aber deutlich höhere Konzentrationen möglich, ein Vergleich der Ergebnisse dieses Vorhabens und der Untersuchung aus 1993 erfolgt dann zusammen mit den mittleren Konzentrationen der Abwasseruntersuchungen in Kapitel 5.1.7.

5.1.1 Orientierendes Messprogramm

Die Konzentrationen der einzelnen Phthalate, die im Rahmen des Gewässergüteüberwachungssystems für NRW (GÜS) untersucht wurden, sind nach Messstellen getrennt in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Probenahmen decken folgende Jahreszeit ab:

- 1.GÜS: Anfang Mai
- 2.GÜS: Anfang Juni
- 3.GÜS: Anfang November

** Bestimmungshäufigkeit zu gering. Der Mittelwert der Konzentrationen nur bei höchstens zwei Fließgewässern > BG.

DMP Dimethylphthalat

Tabelle 21: Vorkommen von DMP im Rhein und seinen Zuflüssen [$\mu\text{g/l}$]

| | Rhein Honnef | Rhein D'dorf | Bimmen | gesamt | Opladen | Neuss | Ruhr | Emscher | Lippe Wesel |
|------------|-----------------|-----------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|----------------|
| 1.GÜS | 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,05 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| 2.GÜS | 0,09 | < 0,02 | < 0,02 | 0,09 | < 0,02 | < 0,02 | 0,04 | < 0,02 | < 0,02 |
| 3.GÜS | n.u. | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| Mittelwert | 0,06 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,04 | < 0,03 | < 0,03 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |

Die mittlere Belastung (Hintergrundbelastung) der untersuchten Fließgewässer in NRW beträgt für DMP 0,03 $\mu\text{g/l}$. Der Hintergrundwert der Untersuchungen aus 1993 beträgt 0,04 $\mu\text{g/l}$. Auffällige Konzentrationen sind an keiner Messstelle zu beobachten. Die etwas höheren Konzentrationen während der ersten beiden Probenahmekampagnen sind evtl. durch die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln (Phthalate dienen als Formulierungshilfen) zu erklären. Eine signifikante Konzentrationsteigerung ist allerdings nicht zu beobachten.

DEP Diethylphthalat

Tabelle 22: Vorkommen von DEP im Rhein und seinen Zuflüssen [$\mu\text{g/l}$]

| | Rhein | | Rhein | Wupper | Erft | Ruhr | Emscher | Lippe | |
|------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|----------|-----------|--------|
| | Honnef | D'dorf | Bimmen | gesamt | Opladen | Neuss | Duisburg | Dinslaken | Wesel |
| 1.GÜS | 0,04 | 0,03 | < 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,13 | 0,05 | 0,07 | 0,07 |
| 2.GÜS | 0,8 | 0,03 | 0,06 | 0,05 | 0,08 | 0,04 | 0,12 | 0,17 | 0,34 |
| 3.GÜS | n.u. | < 0,02 | 0,06 | 0,06 | 0,08 | < 0,02 | 0,08 | 0,23 | 0,06 |
| Mittelwert | 0,04 | < 0,03 | < 0,05 | 0,05 | 0,08 | < 0,06 | < 0,08 | 0,12 | < 0,16 |

Die mittlere Belastung (Hintergrundbelastung) der untersuchten Fließgewässer in NRW beträgt für DEP 0,09 $\mu\text{g/l}$. Der Hintergrundwert der Untersuchungen, die am Anfang der 90er Jahre durchgeführt wurde, beträgt 0,10 $\mu\text{g/L}$. Eine maximale Konzentration von 0,8 $\mu\text{g/l}$ wurde in Bad Honnef/Rhein ermittelt. Bei dieser

Konzentration handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Kontamination, da die weiteren Untersuchungen am Unterlauf des Rheins keine derartigen Belastung aufweisen. Im Einklang mit den Ergebnissen von Furtmann beobachtet man bei den Rhein-Zuflüssen Ruhr und Lippe höhere Konzentrationen als im Rhein selber, allerdings überschreiten sie nicht den Wert von 0,3 µg/l.

DPP Dipropylphthalat

DPP wurde nur an drei Messstellen oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert:

Opladen/Wupper (2.GÜS): 0,05 µg/l

Dinslaken/Emscher (2.GÜS): 0,14 µg/l

Dinslaken/Emscher (3.GÜS): 0,31 µg/l

Diese Ergebnisse sind hinsichtlich der Konzentration und der Bestimmungshäufigkeit mit den Ergebnissen der Untersuchung von Furtmann vergleichbar. Bei der Untersuchung von Furtmann konnten auch nur an diesen Messstellen im Mittel größere Konzentrationen als die Bestimmungsgrenze ermittelt werden (vgl. Tabelle 5).

DMPP Dimethylpropylphthalat (oft auch als DIBP bezeichnet)

Tabelle 23: Vorkommen von DMPP im Rhein und seinen Zuflüssen [µg/l]

| | Rhein Honnef | Rhein D'dorf | Rhein Bimmen | gesamt | Opladen | Neuss | Erf | Ruhr | Emscher | Lippe Wesel |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|---------|-------|------|------|---------|----------------|
| 1.GÜS | 0,04 | 0,03 | 0,11 | 0,06 | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,22 | 0,04 | |
| 2.GÜS | 1,4 | 0,05 | 0,19 | 0,65 | 0,16 | 0,11 | 0,16 | 0,67 | 0,33 | |
| 3.GÜS | n.u. | 0,05 | 0,28 | 0,17 | 0,16 | 0,24 | 0,05 | 0,79 | 0,13 | |
| Mittelwert | 0,72 | 0,04 | 0,19 | 0,29 | 0,15 | 0,15 | 0,11 | 0,56 | 0,41 | |

Die mittlere Belastung der Fließgewässer in NRW beträgt für DMPP 0,29 µg/l. Dieser Wert lässt sich nicht mit dem von Furtmann ermittelten Hintergrundwert in Einklang bringen (mittlere Belastung mit DMPP 1993: 0,08 µg/L). Die neuen Ergebnisse befinden sich in der Größenordnung der damaligen Maximalbelastung, um ca. ein vierfaches größer als die Hintergrundbelastung. Die Häufigkeit der Untersuchung (3-

malige Probenahme) führt dazu, dass die bestimmte Maximalkonzentration (Bad Honnef/Rhein: 1,4 µg/l) die Angabe der mittleren Belastung extrem beeinflusst. Berechnet man die mittlere Belastung ohne die Extremwerte erhält man einen Wert von 0,22 µg/l, was immer noch einer deutlich größeren Konzentration, als der von Furtmann genannten Hintergrundbelastung entspricht. Die im Rahmen dieser Untersuchung ermittelten DMPP-Konzentrationen befinden sich allerdings in der selben Größenordnung, wie die 1993 höchsten ermittelten höchsten Konzentrationen.

DBP Dibutylphthalat

Tabelle 24: Vorkommen von DBP im Rhein und seinen Zuflüssen [µg/l]

| | Rhein Honnef | Rhein D'dorf | Rhein Bimmen | gesamt Opladen | Wupper Erf | Ruhr | Emscher Dinslaken | Lippe Wesel | |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|------|----------------------|----------------|------|
| 1.GÜS | 0,08 | < 0,04 | 0,10 | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,04 | 0,10 | 0,04 |
| 2.GÜS | 1,9 | 0,05 | 0,14 | 0,10 | 0,16 | 0,08 | 0,13 | 0,40 | 0,40 |
| 3.GÜS | n.u. | 0,13 | 0,35 | 0,24 | 0,19 | 0,14 | 0,07 | 0,43 | 0,11 |
| Mittelwert | 0,08 | < 0,07 | 0,20 | 0,14 | 0,14 | 0,09 | 0,08 | 0,31 | 0,18 |

Die mittlere Belastung der nordrhein-westfälischen Fließgewässer beträgt für DBP 0,16 µg/l. Die maximale Konzentration wurde mit 1,9 µg/l in Bad Honnef/Rhein ermittelt. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um eine Kontamination, da im Unterlauf des Rheins keine entsprechenden Konzentrationen aufgetreten sind und auch an keiner anderen Messstelle vergleichbare Konzentrationen ermittelt wurden. Dieser Konzentrationswert geht nicht in die Berechnung der mittleren Konzentration ein. Der hier ermittelte Wert für die mittlere Belastung lässt sich sehr gut mit dem von Furtmann 1993 beobachteten Hintergrundwert für DBP von 0,18 µg/l vergleichen.

BBzP Butylbenzylphthalat (oft auch als BBP bezeichnet)

Tabelle 25: Vorkommen von BBzP im Rhein und seinen Zuflüssen [$\mu\text{g/l}$]

| | Rhein | Rhein | Wupper | Erf | Ruhr | Emscher | Lippe | | |
|------------|--------|------------|--------|--------|---------|---------|----------|-----------|--------|
| | Honnef | Düsseldorf | Bimmen | gesamt | Opladen | Neuss | Duisburg | Dinslaken | Wesel |
| 1.GÜS | < 0,05 | < 0,05 | 0,35 | 0,35 | * | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 2.GÜS | 0,10 | < 0,05 | 0,41 | 0,41 | * | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 3.GÜS | n.u. | < 0,10 | 0,68 | 0,68 | * | < 0,10 | < 0,10 | < 0,10 | < 0,10 |
| Mittelwert | < 0,1 | < 0,1 | 0,48 | 0,48 | | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |

Eine mittlere Belastung der nordrhein-westfälischen Fließgewässer kann für BBzP nicht angegeben werden. BBzP ist während der Untersuchungen nur an zwei Messstellen detektiert worden; an der Messstelle Bimmen/Rhein mit einer mittleren Belastung von 0,48 $\mu\text{g/l}$ und an der Messstelle Opladen/Wupper, auf die in einem späteren Kapitel noch eingegangen wird. Bei allen anderen Messstellen sind Konzentrationen ermittelt worden, die unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 $\mu\text{g/l}$ (Gerätebedingte Bestimmungsgrenze 3.GÜS: 0,1 $\mu\text{g/l}$, 1. + 2.GÜS 0,05 $\mu\text{g/l}$, 1993: 0,04 $\mu\text{g/l}$) liegen. In diesem Zusammenhang liegt der Verdacht nahe, dass auch die Ergebnisse an der Messstellen Bimmen/Rhein durch Kontaminationen verursacht wurden. Die Untersuchung von Furtmann 1993 wiesen einen Hintergrundwert für BBzP von 0,05 $\mu\text{g/l}$ aus. Die extrem hohen BBzP-Konzentrationen der Wupper sind ein Sonderfall und sind auch nicht zur Berechnung des mittleren Gehaltes herangezogen worden. In einem späteren Kapitel wird explizit auf die Situation der Wupper eingegangen.

DCHP Dicyclohexylphthalat

In keiner der untersuchten Proben wurde DCHP oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die Bestimmungsgrenze für DCHP liegt bei 0,02 $\mu\text{g/l}$. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Furtmann. Im Mittel über alle Proben und über alle

* An der Messstelle Opladen/Wupper wurden analog zu den Untersuchungen 1991 – 1993 wieder sehr hohe BBzP-Konzentrationen ermittelt. Die Ursache kann auf Kontaminationen zurückzuführen sein und wird in einem späteren Kapitel eingehend erläutert. Die Messwerte sind zur Ermittlung der Hintergrundbelastung ungeeignet.

Fließgewässer ist Anfang der 90er Jahre eine DCHP-Konzentration von < 0,03 µg/l beobachtet worden.

DEHP Diethylhexylphthalat

Tabelle 26: Vorkommen von DEHP im Rhein und seinen Zuflüssen [µg/l]

| | Rhein Hönenf | Rhein Düsseldorf | Rhein Bimmen | gesamt Opladen | Erf | Ruhr | Emscher | Lippe | Wesel |
|------------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------------|------|------|---------|-------|--------|
| 1.GÜS | 2,0 | < 0,04 | 0,86 | 0,97 | 0,15 | 0,24 | < 0,04 | 1,2 | < 0,04 |
| 2.GÜS | 0,43 | 0,15 | 1,6 | 0,73 | 0,51 | 0,13 | 0,17 | 1,7 | 0,19 |
| 3.GÜS | n.b. | 0,11 | 1,1 | 0,61 | 0,22 | 0,10 | 0,46 | 0,51 | 0,51 |
| Mittelwert | 1,2 | < 0,10 | 1,1 | 0,77 | 0,29 | 0,16 | < 0,22 | 1,1 | < 0,25 |

Die mittlere Belastung der nordrhein-westfälischen Fließgewässer mit DEHP entspricht eine Konzentration von c(DEHP): 0,47 µg/l. Auffällig bei den Ergebnissen der verschiedenen Proben ist die relativ gleichbleibende Belastung an den Messstellen und die relativ unterschiedliche Belastung der Messstellen im Vergleich untereinander. Der Wert der Hintergrundbelastung deckt sich mit den Angaben von Furtmann aus der Untersuchung Anfang der 90er Jahre. Damals wurde eine mittlere Belastung der gesamten Fließgewässer von 0,63 µg/l DEHP ermittelt.

Zusammenfassende Darstellung

In der folgenden Abbildung ist die Verteilung der Konzentration für verschiedene Phthalate in den nordrhein-westfälischen Fließgewässer, die durch das orientierende Messprogramm ermittelt wurden, in Form eines Box-Whisker-Diagramms dargestellt. Alle Bestimmungen, für die eine Konzentrationen < BG bestimmt wurde, sind bei der Berechnung des Diagramms auf 0,0 µg/l Phthalat gesetzt worden.

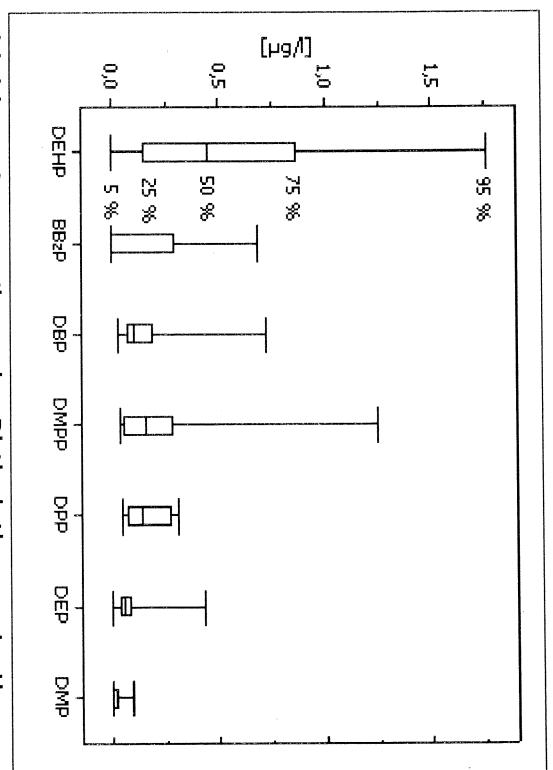


Abbildung 9: Verteilung der Phthalatkonzentrationen in nordrhein-westfälischen Fließgewässern
1999 - 2000

Übereinstimmend für alle Phthalate lässt sich erkennen, dass sich ein Großteil der bestimmten Daten im unteren Konzentrationsbereich der einzelnen Verbindungen bewegt. Weiterhin sind ebenfalls übereinstimmend für alle Phthalate Maximalwerte zu beobachten, die die mittlere Konzentration um ein Vielfaches überschreiten.

Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, dass sich im wesentlichen die Hintergrundwerte für die Phthalatkonzentration in den nordrhein-westfälischen Fließgewässern in einem Zeitraum von 1990 – 2000 nicht geändert haben. In den weiteren Messprogrammen wird diese Hintergrundbelastung mit den Konzentrationen der bundesdeutschen Fließgewässer verglichen.

5.1.2 Ergebnisse Messprogramm A: Ablauf von Rhein, Elbe, Donau, Weser, Oder und einiger kleinerer Fließgewässer

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Messprogramm A dargestellt. In der Regel sind alle Messstellen zweimal beprobt worden. Die Ziffern 1 und 2 in der Spalte der Probennahmestelle beziehen sich auf die Kampagne (1: 06.1999; 2: 01.2000). Freie Felder in der Tabelle bedeuten, dass die ermittelte Phthalat-Konzentration die Bestimmungsgrenze nicht überschritten hat (vgl. Tabelle 12). Für die Phthalate DPP, DCHP, DOP, DDcP, DUP, DMHP, DNP, DMNP sind keine

Konzentrationen > BG ermittelt worden. Bei der Errechnung der mittleren Konzentration der einzelnen Phthalate werden die Ergebnisse < BG mitberücksichtigt. Zur Berechnung wird die Konzentration der Bestimmungsgrenze eingesetzt wird, so dass sich eine „worst case-Betrachtung“ in Bezug auf die Hintergrundbelastung ergibt.

Tabelle 27: Ergebnisse Messprogramm A (alle Angaben in [$\mu\text{g/l}$])

| Fließgewässer | LAWA-Nr. | Probenahmestelle | DMP | DEP | DMPP | DBP | BBzP | DEHP |
|---------------------------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Rhein | NW 02 | Kleve/Bimmen 1 | | | 0,11 | 0,1 | 0,35 | 0,86 |
| | | Kleve/Bimmen 2 | | | 0,06 | 0,19 | 0,14 | 0,41 |
| Warnow | MV 03 | Kessin 1 | | | 0,03 | | | 0,07 |
| | | Kessin 2 | | | 0,08 | 0,11 | 0,06 | 0,82 |
| Peene | MV 05 | Anklam 1 | | | 0,05 | 0,02 | 0,15 | |
| | | Anklam 2 | | | 0,09 | 0,04 | 0,18 | 0,97 |
| Ücker | MV 06 | Ückermünde 1 | | | 0,17 | 0,07 | 0,10 | 0,28 |
| | | Ückermünde 2 | | | 0,1 | 0,04 | 0,18 | 1,0 |
| Hunte | NI 14 | Reithörne 2 | | | 0,06 | 0,16 | | 0,09 |
| | | Herbrunn 1 | | | 0,04 | 0,04 | 0,12 | 0,46 |
| Ems | NI 15 | Herbrum 2 | | | 0,06 | 0,09 | | 0,08 |
| | | Laar 1 | | | 0,04 | 0,08 | | 0,17 |
| Vechte | NI 16 | Laar 2 | | | 0,04 | 0,07 | | 0,08 |
| | | Hohenwutzen 1 | | | 0,04 | 0,04 | 0,1 | 0,44 |
| Oder | BB 09 | Hohenwutzen 2 | | | 0,06 | 0,08 | | 0,73 |
| | | Zollenspieker 1 | | | 0,05 | 0,07 | 0,25 | 0,88 |
| Elbe | HH 03 | Zollenspieker 2 | | | 0,05 | 0,04 | 0,09 | 0,1 |
| | | Seemannshöft 1 | | | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,36 |
| Elbe | HH 01 | Seemannshöft 2 | | | 0,04 | 0,1 | 0,16 | 0,27 |
| | | Donau | BY 11 | Jochenstein | | | 0,05 | 0,04 |
| Weser | HB 01 | Hemelingen 1 | | | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,32 |
| | | Hemelingen 2 | | | 0,04 | 0,04 | 0,21 | 0,15 |
| Rur | NW 21 | Karken-End 1 | | | 0,03 | 0,1 | 0,09 | 0,07 |
| | | Niers | NW 19 | Aspermühle uh. Goch 1 | | | 0,39 | 0,62 |
| mittlere Phthalatkonzentration | | | 0,02 | 0,05 | 0,12 | 0,13 | 0,05 | 0,47 |

Alle Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die Annahmen des orientierenden Messprogramms. Auffällig sind die hohen BBzP-Konzentrationen an der Messstelle

NW 02. Eine Kontamination dieser „Messstation“ ist nicht auszuschließen. Zur besseren Übersicht werden die Ergebnisse zusammengefasst in Form eines Box-Whisker Diagramms in der folgenden Abbildung dargestellt.

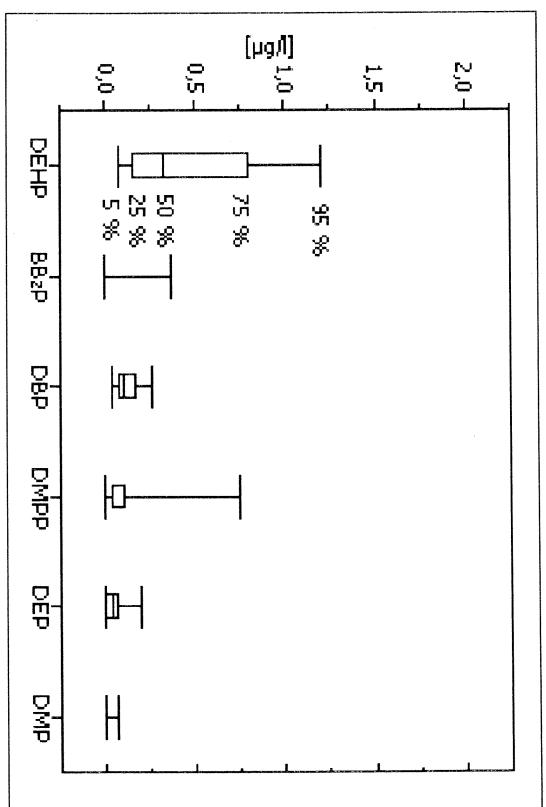


Abbildung 10: Verteilung der Phthalatkonzentrationen
in bundesdeutschen Fließgewässern
1999 – 2000 – Messprogramm A

Im Vergleich mit der Abbildung 9 fällt auf, dass die mittlere Konzentration der Phthalatbelastung etwas geringer ist als in Nordrhein-Westfalen und dass die Verteilung nicht so extrem durch die maximalen Werte beeinflusst wird. Um statistisch abgesicherte Beurteilungen machen zu können, benötigt man eine größere Datengrundlage, die den Rahmen dieses Untersuchungsvorhabens sprengen würde. Ob dieser Befund evtl. mit der Dichte der industriellen Ansiedlung zu korrelieren ist müssen die weiteren Untersuchungen zeigen. Die Phthalatkonzentrationen, die in den Fließgewässern im Mittel gefunden wurden korrelieren allerdings recht gut mit den Hintergrundwerten der Untersuchung aus 1993 (vgl. Tabelle 20).

5.1.3 Ergebnisse Messprogramm B: Zulauf von Rhein, Elbe und Oder

Für das Messprogramm B gelten die gleichen Rahmenbedingungen, wie für das Messprogramm A. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse des Messprogramms aufgeführt. Die Angaben sind analog zu denen der Tabelle 27 zu verstehen.

Die Ergebnisse des Messprogramms B befinden sich in der gleichen Größenordnung, wie die Ergebnisse der anderen Messprogramme. Auffällig ist, dass man bei beiden Messstellen am Rhein nur DEP und DEHP, sowie DBP bei Öhningen nachweisen konnte. Weiterhin sind die hohen DBP bzw. DEHP Konzentrationen an der Elbe auffallend, die aber nur während einer Kampagne beobachtet werden konnten. Um nähere Aussagen zu machen werden weitere Daten benötigt.

Tabelle 28: Ergebnisse Messprogramm B (alle Angaben in [$\mu\text{g/l}$])

| Fließgewässer | LAWA-Nr. | Probenahmestelle | DMP | DEP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP |
|---------------|----------|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Elbe | SN 04 | Schmilka 1 | | 0,09 | 0,04 | 0,11 | | | 0,36 |
| | | Schmilka 2 | | 0,08 | 0,14 | 0,44 | | | 2,3 |
| | BB 08 | Frankfurt 1 | | 0,04 | 0,05 | 0,08 | | | 0,52 |
| | | Frankfurt 2 | | 0,08 | | 0,07 | | | 1,6 |
| Rhein | BW 01 | Öhningen | | 0,05 | | 0,06 | | | 0,10 |
| | BW 04 | Karlsruhe | | 0,14 | | | | | 0,08 |

Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Verteilung der Phthalatkonzentrationen in einem Box-Whisker-Diagramm dargestellt.

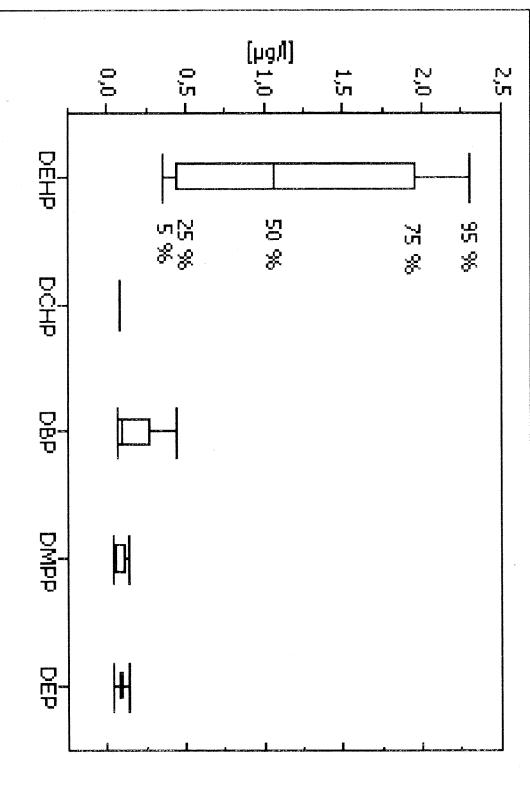


Abbildung 11: Verteilung der Phthalatkonzentrationen in bundesdeutschen Fließgewässern 1999 – 2000 – Messprogramm B

Dadurch, dass relativ wenig Daten zur Darstellung des Diagramms zur Verfügung stehen, wird die mittlere Phthalatkonzentration für DEHP durch die hohen Konzentrationen der Messstellen Schmilka/Elbe und Frankfurt/Oder beeinflusst. An

beiden Messstellen bewegen sich allerdings die Konzentrationen während beider Kampagnen in „normalen“ Größenordnungen.

5.1.4 Ergebnisse des Messprogramms C: Wupper

Die Untersuchungen der Wupper unterteilen sich in zwei verschiedene Probenahmekampagnen. Die Ergebnisse der ersten Probenahme sind in der Tabelle 29 und zur Verdeutlichung des Konzentrationsprofils in Fließrichtung (nur für DEHP und BBzP) in der Abbildung 11 dargestellt. Zur Erinnerung sei an dieser Stelle noch einmal angemerkt, dass es sich bei der Probenahme um eine Stichprobe handelte, die mit einem Edelstahlheimer der Wupper entnommen wurde. Die Probenahme des orientierenden Wuppermessprogramms wurde am 07.06.1999 durchgeführt.

Tabelle 29: Ergebnisse Messprogramm C: orientierendes Wuppermessprogramm

| | DEP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Beyenburger Brücke | | 0,08 | 0,14 | | | 0,12 |
| Blombacker Bach | 0,06 | 0,09 | | | | 0,21 |
| Kluser Brücke | 0,04 | 0,19 | | 0,09 | | 0,31 |
| o.h. Rutenbeck | 0,10 | | | | | 0,47 |
| Wehr Buchenhofen* | | | | | | 0,39 |
| Kohlfurter Brücke | | | | | | 0,56 |
| Solingen Burg | 0,10 | 0,38 | 0,30 | 0,14 | | 1,4 |
| Haus Gluder | 0,08 | 0,26 | 0,19 | 0,10 | | 0,99 |
| Opladen | 0,06 | 0,6 | 0,46 | 0,4 | 0,03 | 3,1 |
| Leverkusen-Rheindorf | 0,11 | 1,8 | 0,79 | 1,1 | 0,06 | 3,1 |

Alle Konzentrationsangaben in der Tabelle entsprechen [$\mu\text{g/l}$].

Die Phthalate DMP, DPP, DOP, DDCP, DUP, DMHP, DNP, DMNP konnten an keiner Messstelle über der Bestimmungsgrenze bestimmt werden. Die Konzentrationen in Fließrichtung verlaufen von niedrigen zu höheren Werten, wobei die Konzentrationen bis zur Messstelle Opladen nicht signifikant steigen. Eine Ausnahme bildet die DEHP-Konzentration, die ab der Messstelle „Kohlfurter Brücke“ deutlich zunimmt. Auffällig sind weiterhin die hohen Konzentrationen aller Phthalate im Bereich der Messstelle „Leverkusen Rheindorf“. Diese ermittelten Konzentrationen bewegen sich im Bereich

* Mittelwert aus den zwei Untersuchungen vom (14.06.1999 und 07.06.1999)

der größten Konzentrationen während der Untersuchung 1991 bis 1993⁶, sind aber nicht in der Weise alarmierend wie die damals ermittelten BBzP-Konzentrationen (1993: max. 13 µg/L) in der Wupper. In Abbildung 12 ist das Konzentrationsprofil für DEHP und für BBzP in Fließrichtung aufgetragen, wobei die Auftragung der Messstellen auf der Abszisse nicht maßstabgerecht ist.

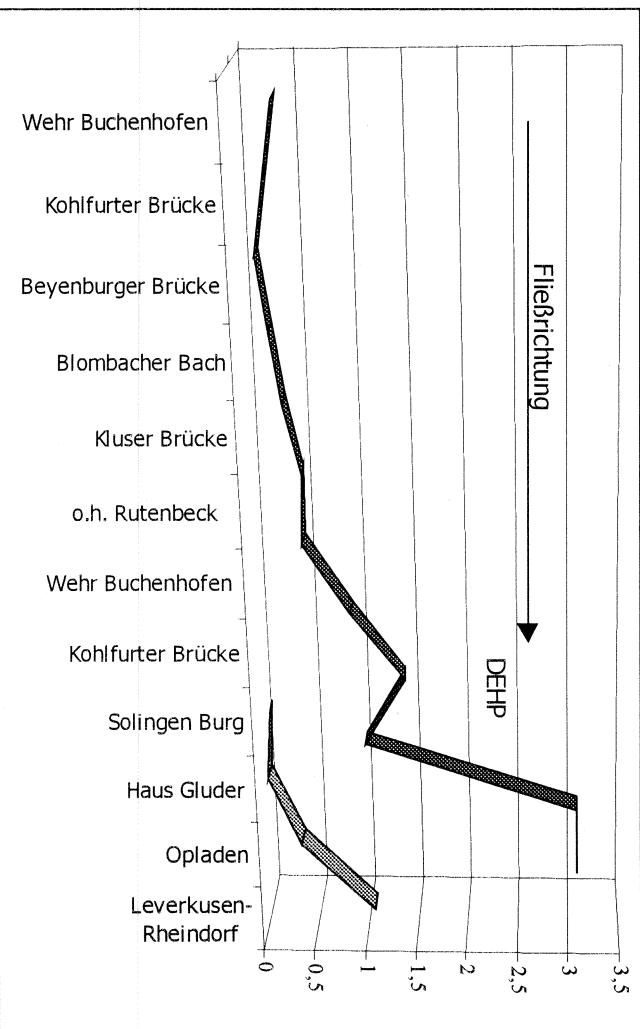


Abbildung 12: Konzentrationsprofil der Wupper für DEHP und BBzP

Die Beobachtungen decken sich insofern mit den Ergebnissen der früheren Untersuchung, als dass bei verschiedenen Probenahmen sehr unterschiedliche Messergebnisse zu Tage traten, die Belastungen also stoßweise verursacht wurden⁶. Die Ergebnisse des orientierenden Wuppermessprogramms führten dazu, dass bei einer intensivierten Überwachung lediglich Messstellen unterhalb der Kohlfurter Brücke und dann gezielt gewerbliche Einleitungen, bzw. Bachmündungen berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse, die im Rahmen des intensivierten Messprogramms erhalten wurden sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Die Phthalate DPP, DOP, DDCP, DUP, DMHP, DNP, DMNP konnten nicht nachgewiesen werden. Das Konzentrationsprofil für die Phthalate DMP und DCHP ist nicht in den folgenden Abbildungen dargestellt, da die Ergebnisse nicht auf eine Relevanz bezüglich einer Umweltgefährdung hinweisen.

Tabelle 30: Ergebnisse Messprogramm C: intensiviertes Wuppermessprogramm

| | DMP | DEP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mirker Bach | 0,09 | 0,51 | 5,2 | 1,6 | 1,6 | 0,12 | 3,1 |
| Kohlfurter Brücke | 0,05 | 0,30 | 4,2 | 1,3 | 1,4 | 0,09 | 2,3 |
| Papierfabrik | 0,05 | 0,13 | 0,61 | 0,34 | 0,35 | 0,06 | 0,72 |
| Papiermühlenbach | | | 0,10 | 0,09 | | | 0,33 |
| Müngstener Brücke (uh Morsbach) | | | 0,15 | 1,1 | 0,45 | 0,37 | 0,72 |
| Solingen Burg Eschenbach | | | | 0,49 | 0,16 | | 0,50 |
| Haus Gluder | | | | | 0,49 | 0,16 | 0,84 |
| Lev. Opladen | | | | | 0,09 | 0,18 | 1,3 |
| Kunststoffverarbeitender Betrieb | | | | | 0,20 | 0,67 | 4,0 |
| Mündung Lev. Rheindorf | | | | | 0,09 | 0,18 | 0,69 |
| | 0,17 | 0,61 | 3,4 | 0,56 | 0,27 | 0,05 | 0,46 |
| | 0,06 | 0,23 | 1,2 | 0,31 | 0,18 | | 1,1 |
| | | | | | | | 0,81 |
| | | | | | | | 0,71 |

Alle Konzentrationsangaben in der Tabelle entsprechen [$\mu\text{g/l}$].

Zur besseren visuellen Darstellung werden die Messstellen Papiermühlenbach und Solingen/Burg Eschenbach nicht in den Abbildungen berücksichtigt, da die Konzentrationen an beiden Messstellen keine zusätzlichen Informationen bergen.

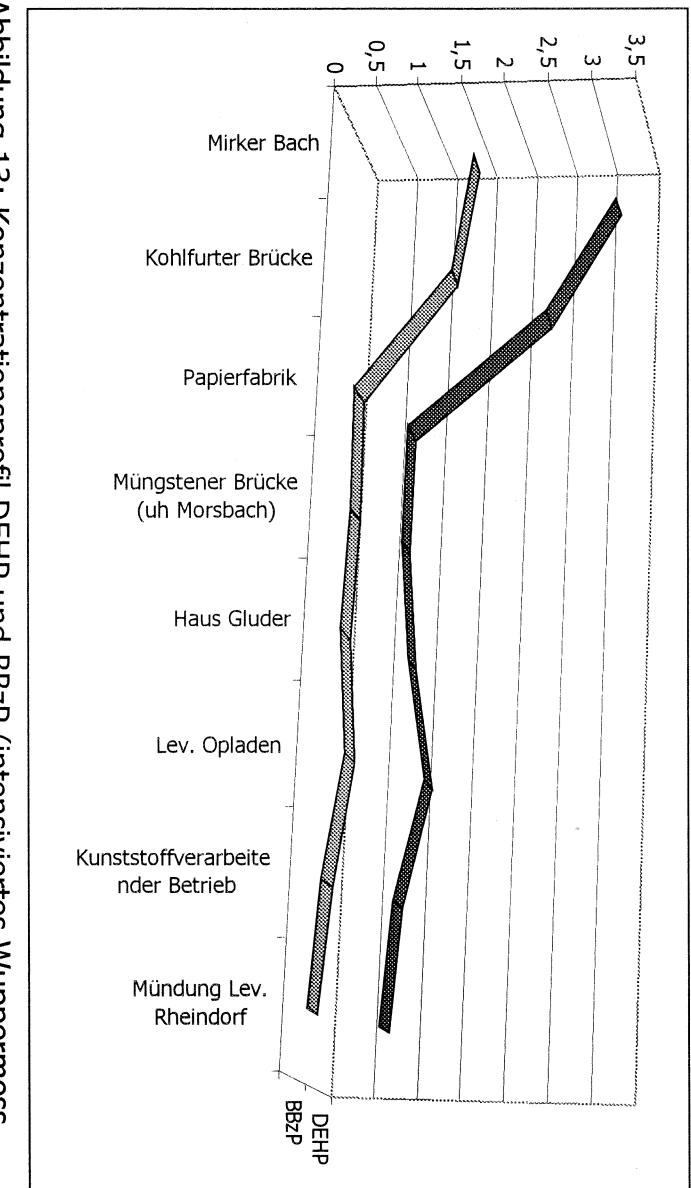


Abbildung 13: Konzentrationsprofil DEHP und BBzP (intensiviertes Wuppermessprogramm)

Die Ergebnisse zeigen einen komplett anderen Verlauf, als die des orientierenden Messprogramms. Die Ursache ist wohl in den sehr hohen Phthalat-Konzentration der Mündung des Mirker Baches zu suchen. Die Konzentrationen unterhalb der Papierfabrik bewegen sich im Bereich der normalen Hintergrundbelastung. Weitere Aussagen zu evtl. Einleitern können anhand dieser Ergebnisse nicht gemacht werden. Interessant ist die Darstellung des Konzentrationsverlaufes anderer Phthalate (Abbildung 14).

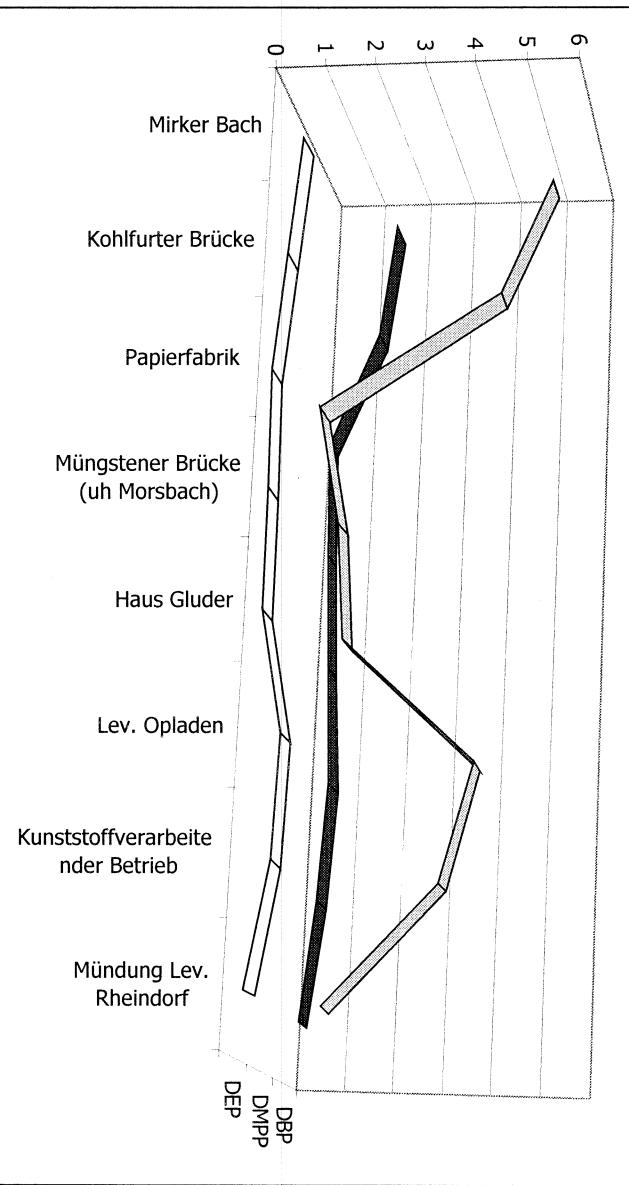


Abbildung 14: Konzentrationsprofil DBP, DEP und DMPP (intensiviertes Wuppermessprogramm)

Analog zur Darstellung für BBzP und DEHP wird eine sehr hohe Belastung an der Mündung des Mirker Baches gemessen. Im weiteren Verlauf bewegen sich die Konzentrationen für DEP und DBP zwar deutlich über dem Wert der Hintergrundbelastung, allerdings immer noch im Bereich schon beobachteter Ergebnisse⁶. Dengegenüber verläuft das Konzentrationsprofil für DMPP den bisherigen Beobachtungen völlig entgegengesetzt. Die in der Untersuchung von 1991 – 1993 höchste ermittelte Konzentration betrug 1,9 µg/l⁶ und wird bei dieser Untersuchung um fast das dreifache übertroffen. Im weiteren Verlauf steigt die Konzentration auf der Höhe der Messstelle Opladen wiederum auf 4,0 µg/l an. Da die Probenahme nicht auf einer „stehenden Welle“ durchgeführt wurde, können ohne weitere Untersuchungen keine Aussagen über mögliche Ursachen gemacht werden.

Die Ermittlung eines eventuellen Einleiters von BBzP an der Wupper kann durch beide Messprogramme nicht realisiert werden.

Bei einem Vergleich der Daten, die im Routinebetrieb der GÜS-Überwachung erhalten wurden und der Daten, die im Rahmen beider Wuppermessprogramme erhoben wurden, fällt vielmehr ein anderer Zusammenhang auf. Die extrem hohen BBzP-Konzentrationen der GÜS-Überwachung können durch die zusätzlichen Messprogramme nicht bestätigt werden. In Tabelle 31 sind diese Daten gegenübergestellt.

Tabelle 31: Messergebnisse der Wuppermessprogramme und der GÜS an der Messstelle Opladen

| Messprogramm | Datum | BBzP-Konzentration |
|-------------------|------------|--------------------|
| GÜS | 20.04.1999 | 1,7 |
| GÜS | 18.05.1999 | 13,0 |
| Orientierendes MP | 14.06.1999 | 0,40 |
| Intensiviertes MP | 27.10.1999 | 0,46 |
| GÜS | 04.11.1999 | 7,0 |

Mit Ausnahme der Probenahme vom 20.04.1999 sind die Konzentrationen aus dem Routinemessprogramm und den zusätzlichen Wupper Messprogrammen auffällig verschieden. Die Konzentrationen, die im Rahmen der zusätzlichen Messprogramme ermittelt wurden, bewegen sich zwar deutlich über den Hintergrundwerten, allerdings in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration an anderen Messstellen⁶ (vgl. auch Tabelle 27). Dies legt die Vermutung nahe, dass die extrem hohen BBzP-Konzentrationen zum großen Teil durch Kontaminationen hervorgerufen wurden, die im Rahmen des Routinemessprogramms auftraten. Wie in Kapitel 3 dargestellt, ist an der Messstelle Opladen/Wupper eine Messstation mit einem automatischen Probenehmer installiert, die u.a. zur Entnahme der Stichprobe aus dem Fließgewässer dient. Bei den zusätzlichen Messprogrammen wurde die Probenahme mit einem Edelstahlheimer durchgeführt. Eine Prüfung des Sachverhaltes durch eine parallele Probenahme aus der Messstation und direkt aus dem Fließgewässer bestätigten diese Vermutung.

Probenahmedatum: 16.02.2000

**c(BBzP)_{Messstation:} 2,9 µg/l
c(BBzP)_{Eimer:} < 0,1 µg/l**

Dieser Zusammenhang macht um so mehr die spezielle Kontaminationsproblematik der Phthalatanalytik deutlich, da ähnliche Befunde an anderen Messstellen mit installierten Messstationen im Rahmen dieser Untersuchung nicht aufgetreten sind und auch im Rahmen der Untersuchung 1991-1993 nicht beobachtet wurden⁶.

Abschließend sei angemerkt, dass die Phthalatkonzentration in der Wupper zwar deutlich über den Hintergrundbelastungen liegt, sich aber im Rahmen dessen bewegt, was in industrialisierten Gebieten als normal bezeichnet werden kann. Die erhöhten Konzentrationen sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf die industrielle Dichte bzw. auf die Besiedlungsdichte im Wuppergebiet zurückzuführen, die gleichzeitig auf die Wupper als Fließgewässer mit relativ geringem Abfluss stößt. Eine relevante Beeinflussung des Rheins durch Phthalate aus der Wupper ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gegeben, da im weiteren Verlauf des Rheins (nächste Messstation Düsseldorf-Flehe) keine erhöhten Phthalatkonzentrationen zu beobachten sind.

5.1.5 Ergebnisse Messprogramm D: Quellen

Die Ergebnisse des Messprogramms Quellen sind in der Tabelle 32 aufgeführt.

Tabelle 32: Ergebnisse Messprogramm D Quellen

| | Sieg (09.12.1999) | Ilm (09.12.1999) | Lahn (09.12.1999) | Eder (09.12.1999) | Eder (16.02.2000) |
|------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| DMP | [µg/l] | | | | |
| DEP | [µg/l] | | | | |
| DPP | [µg/l] | | | | |
| DMPP | [µg/l] | | | | |
| DBP | [µg/l] | 0,04 | | | |
| BzP | [µg/l] | | | | <0,13 |
| DCHP | [µg/l] | | | | <0,04 |
| DEHP | [µg/l] | < 0,10 | < 0,07 | 0,12 | 0,19 |
| | | | | | 0,23 |

Die Ergebnisse der Tabelle sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. War jeweils nur eine Bestimmung < BG, die zweite jedoch > BG wurde ein Mittelwert aus BG und Messwert gebildet. Die resultierende Konzentration wurde entsprechen mit einem „<“ gekennzeichnet. Waren beide Messergebnisse < BG blieb die Zelle frei. Bei einer Überschreitung der BG durch beide Einzelbestimmungen wurde der Mittelwert der Konzentrationen ohne weitere Kennzeichnung in der Tabelle vermerkt.

Die Quellen der Lahn, Sieg und Ilm sind in ihren Phthalatbelastungen unauffällig. Die Konzentrationen von DBP und DEHP liegen eher im Bereich der Bestimmungsgrenzen. Einzig die Eder weist z.T. erstaunlich hohe Phthalatkonzentrationen auf. Die erste Probenahme an der Eder (09.12.1999) war von heftigem Regen begleitet, so dass eine Kontamination durch hochbelastetes Regenwasser nicht ausgeschlossen werden konnte. Bei einer zweiten Probenahme (16.02.2000) herrschte zwar trockenes Wetter, allerdings könnte auch diese Probe, diesmal durch abschmelzenden Schnee, kontaminiert worden sein. Eine Kontamination durch kunststoffhaltige Materialien ist eher unwahrscheinlich.

Zusammenfassend bestätigen die Ergebnisse jedoch, dass es sich bei den Quellen um nahezu unbelastete Wasserproben handelt. Dies bestätigt, dass die Hintergrundbelastung tatsächlich erst durch feuchte Deposition hervorgerufen wird und dass Phthalate, die durch feuchte Deposition auf die Erdoberfläche gelangen, nicht in das Grundwasser eingetragen werden, da sie bei der Passage durch den Boden zurückgehalten (adsorbiert oder abgebaut) werden.

5.1.6 Ergebnisse Messprogramm Langkettige Phthalate

Das Messprogramm zur Untersuchung der langkettigen Phthalate unterteilt sich in die Analyse von Wasser- und Sedimentproben aus zwei Regenrückhaltebecken an Autobahnen, in die Analyse von Sedimentproben aus Industriehäfen im Großraum Duisburg bzw. von Zentrifugenschlämmen (kontinuierlich abzentrifugierte Feststoffphase aus dem Fließgewässer) und in die Analyse von verschiedenen Klärschlammproben.

Bei den langkettigen Phthalaten unterscheidet man zwischen den isomerenreinen Verbindungen und den Isomerengemischen. Die isomerenreinen Verbindungen DOP, DDcP und DUP werden routinemäßig mit der „normalen“ SPE-GC-MSD-Methode analysiert. Die langkettigen Isomerengemische werden mit einer eigens entwickelten Methode halbquantitativ analysiert (vgl. 3.3). Alle bisherigen Untersuchungen (in Fließgewässern) haben im Rahmen dieser Arbeit keinen Befund für langkettige Phthalate in der wässrigen Phase gezeigt. Dies ist wohl zum einen darauf zurückzuführen, dass diese Verbindungen eine bisher untergeordnete Rolle als Industriehemikalien spielen, was dazu führt, dass ihre Verbreitung in der Umwelt noch nicht fortgeschritten ist. Zum anderen sind diese Verbindungen im wesentlichen an Feststoffe adsorbiert. Die untersuchte Feststoffphase der Wasserproben bewegt sich in der Regel im Bereich einiger Milligramm pro Liter, was natürlich zu relativ hohen Bestimmungsgrenzen führt. Nur bei einer einzigen Wasserprobe konnten in der Schwebstoffphase die isomerenreinen Verbindungen DOP, DDcP und DUP nachgewiesen werden:

Schwebstoffe Elbe HH 01 – Probe S 58

c(DOP): < 1,2 mg/kg *

c(DDcP): < 3,7 mg/kg *

c(DUP): < 4,4 mg/kg *

Die Werte sind lediglich als halbquantitativ zu betrachten, da die eingesetzten Feststoffmassen lediglich für Probe a) 6,9 mg und für Probe b) 8,3 mg betragen.

Im weiteren Verlauf des Messprogramms wurden die langkettigen Phthalate gezielt in Feststoffproben bzw. in Proben analysiert, die potenziell hoch belastet sind. Die einzelnen Messergebnisse sind in den folgenden Tabellen nach Probenmatrix geordnet zusammengefasst.

Regenrückhaltebecken

Die Untersuchung der Regenrückhaltebecken wurde vorgenommen, um einen Eindruck der Belastungssituation zu erhalten, die im Wesentlichen auf phthalathaltige Einsatzstoffe im Unterbodenschutz zurückzuführen sind.

* Eine der Doppelbestimmungen war < Bestimmungsgrenze, die zweite > Bestimmungsgrenze. Das Ergebnis wird mit < Mittelwert aus Konzentration und Bestimmungsgrenze angegeben.

Tabelle 33: Messergebnisse Regenbecken an den Autobahnen BAB 4 und BAB 59
(Kölner Ring)

| DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP | DOP | DDcP | DUP | DMHP | DNP | DMNP | technisches Produkt |
|----------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-----|------|---------------------|
| Probe: Regenbecken BAB 4/ Probensammler | | | | | | | | | | | | | | |
| Matrix: Wasser (Feststoffgehalt: ≈ 300 mg/l) | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,57 | 0,45 | <0,04 | 0,95 | 0,83 | 1,80 | < BG | 560 | < BG | 0,29 | < BG | - | - | - | 24 |
| Probe: Regenbecken BAB 4/ Regenwasserbecken (Zulauf) | | | | | | | | | | | | | | |
| Matrix: Wasser (Feststoffgehalt: ≈ 3 mg/l) | | | | | | | | | | | | | | |
| < BG | 0,03 | < BG | 0,82 | 0,59 | 2,10 | 0,22 | 7,0 | <0,12 | < BG | < BG | - | - | - | 8,6 |
| Probe: Regenbecken BAB 59 (biologische Anlage)/ Probensammler | | | | | | | | | | | | | | |
| Matrix: Wasser (Feststoffgehalt: ≈ 78 mg/l) | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,09 | 0,18 | < BG | 0,25 | 0,23 | < BG | - | 240 | - | 0,31 | < BG | - | - | - | 25 |
| Probe: Regenbecken BAB 59 (biologische Anlage)/ Regenwasserbecken | | | | | | | | | | | | | | |
| Matrix: Wasser (Feststoffgehalt: ≈ 5 mg/l) | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,22 | 0,28 | < BG | 0,41 | 0,29 | < BG | 0,11 | 13 | - | < BG | < BG | - | - | - | 14 |

Alle Angaben der Tabelle in [µg/l]

Die Ergebnisse der wässrigen Phase sind abhängig vom Feststoffgehalt der Probe. Die Proben, die dem installierten Probensammler entnommen wurden, beinhalten im Vergleich zu den Proben, die mit einem Eimer entnommen wurden einen viel größeren Feststoffanteil. Dies wird deutlich an den Ergebnissen der DEHP-Konzentration und der Konzentration des technischen Gemisches. Eine Kontamination durch Kunststoffteile des Probennehmers kann eher ausgeschlossen werden.

Über die Untersuchung der wässrigen Phase hinaus wurde den Regenbecken jeweils eine Sedimentprobe entnommen und analysiert. In Tabelle 34 sind die Messergebnisse der Phthalate aus den Sedimentproben zusammengefasst.

Tabelle 34: Messergebnisse der Sedimente aus Regenbecken

| Probe | untersuchte Feststoffmasse | DMP | DMPP | BBzP | DCHP | DEHP | DOP | DDCP | DMNP | technisches Produkt |
|--------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------|
| BAB 4 | 1,065 g | 0,11 | 0,31 | 12 | 4,5 | 660 | 6,6 | 1,3 | 1150 | 1650 |
| BAB 59 | 0,87 g | < BG | < BG | < BG | < BG | 1300 | < BG | < BG | 650 | 750 |

Alle Angaben in [mg/kg] mT

Die Phthalate DEP, DPP, DBP, DDCP, DUP, DMHP und DNP konnten nicht bestimmt werden. Mit Ausnahme des DEHP sind die Konzentrationen für alle anderen Phthalate im Regenbecken der BAB 4 höher, als im biologisch angelegten Becken der BAB 59 (Teichanlage mit Pflanzenbewuchs). Um weitere Aussagen über diesen beobachteten Zusammenhang machen zu können, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Als Ergebnis der Untersuchung kann weiterhin festgehalten werden, dass die Phthalate im Allgemeinen inklusive der langkettigen Phthalate, einmal an Feststoffen adsorbiert, nach einer Sedimentation keinem 100%igen Abbau unterliegen und dass diese Verbindungen durch Ihren Einsatz in der Automobilindustrie verstärkt in einer verkehrsreichen Umgebung nachgewiesen werden können.

Hafensedimente und Zentrifugenschlämme

Bei den untersuchten Feststoffen handelt es sich ausschließlich um Proben, die der Wupper bzw. dem Rhein (Zentrifugenschlämme) und den angrenzenden Häfen zuzuordnen sind. Die Untersuchungen erheben nicht den Anspruch einer flächendeckenden Beurteilung der Phthalatbelastung in Fließwässersedimenten, sondern sollen vielmehr einen Anhaltspunkt über die Größenordnung der Phthalatbelastung geben. In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen zusammengefasst.

Tabelle 35: Messergebnisse Hafensedimente und Zentrifugenschlämme

| Matrix | Zentrifugenschäume | | | Sedimente | | |
|-------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| | Probenmenge | Bimmen 3,861 g | Pegel Köln (Wupper) 2,217 g | Bad Hommel 4,662 g | Rheinpreussen 3,697 g | Eisenbahnhafen Du Ruhort 4,590 g |
| DMP | < BG | < BG | < BG | 0,02 | 0,01 | < BG |
| DMPP | 0,02 | 0,08 | 0,01 | 0,17 | 0,06 | < BG |
| DBP | 0,08 | 0,28 | 0,04 | 0,49 | 0,34 | < BG |
| BzP | < 0,02 | < BG | 0,03 | 0,27 | 0,19 | < BG |
| DCHP | < BG | < BG | < BG | 0,18 | < BG | < BG |
| DEHP | 1,6 | 9,5 | 1,9 | 50 | 14 | 3,7 |
| DUP | < BG | < BG | < BG | 0,53 | 0,41 | < BG |
| DMNP* | 9,2 | 10 | 6,0 | n.b. | n.b. | n.b. |
| technisches Produkt* | 1,9 | 8,8 | 1,2 | n.b. | n.b. | n.b. |

Alle Angaben in [mg/kg] mt

Für die Phthalate DEP, DPP, DOP, DDCP, DMHP und DNP konnten keine Konzentrationen > BG ermittelt werden. Die Phthalat-Konzentrationen in den Hafensedimenten sind deutlich größer als die vergleichbaren Konzentrationen der Zentrifugenschlämme des Rheins. Dies verwundert zunächst nicht, da die Zentrifugenschlämme als „frisches Sediment“ betrachtet werden können, die im weiteren Verbleib zur Addition der Phthalate im Sediment beitragen. Im Vergleich zur Untersuchung von 1991 bis 1993 wird dagegen ein umgekehrtes Ergebnis beobachtet⁶. Da der Wasserstand und damit der Feststoffanteil des Rheins bei der Untersuchung nicht berücksichtigt wurde, soll dieser Zusammenhang nicht weiter verfolgt werden. Relativ phthalathaltige Schwebstoffe wurden in der Wupper gefunden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen des Wupper Messprogramms (vgl. 5.1.4), wo auch relativ hohe Phthalatkonzentrationen bestimmt wurden. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei den extrem hohen BzP-Konzentrationen in der Wupper um Kontaminationen handelt, ist die Tatsache, dass

* Die Auswertung der Isomerengemische ist auf Grund von Matrixproblemen entweder gar nicht möglich oder wenn, dann nur unter Vorbehalt. Ein weiteres Problem ist die nicht 100 %ige Übereinstimmung der Messsignal muster, Überlagerungen sind daher nicht ausgeschlossen. Die angegebenen Konzentrationen dienen somit als idealisierte Werte zum Größenvergleich.

die Konzentration des BBzP an den Schwebstoffen < BG (BG BBzP: 0,05 µg/kg) ist. In Übereinstimmung mit den Aussagen der Untersuchung am Anfang der 90er-Jahre spielt nahezu ausschließlich DEHP eine Rolle bei der Belastung der Sedimente mit Phthalaten. Die DEHP-Konzentration liegt etwa um einen Faktor von 10 bis 100 höher als die Konzentration der anderen Phthalate. Bei Betrachtung der Messergebnisse fällt auf, dass eine Vergleichbarkeit der Phthalatkonzentrationen bei den Zentrifugenschlämmen an allen Messstellen gegeben ist. Bei den Hafensedimenten gilt diese Aussage näherungsweise auch für alle Phthalate mit Ausnahme des DEHP. Die Phthalatkonzentrationen bewegen sich, unabhängig von der Messstelle in gleichen Größenordnungen. Im Gegensatz dazu beträgt die DEHP-Konzentration im Hafen Rheinpreussen ein Vielfaches dessen, was in anderen Sedimenten gemessen wurde. Dies lässt auf eine erhöhte lokale Belastung schließen.

Klärschlamm

Bei den Klärschlammuntersuchungen handelt es sich um einen ersten Ringversuch, der im Rahmen des workshops „Phthalat Analytik“ initiiert wurde. Die Ergebnisse der anderen Ringversuchsteilnehmer konnten leider nicht mehr in diesen Abschlussbericht eingearbeitet werden. Die eigenen Messergebnisse, die für die verschiedenen Proben ermittelt wurden, sind in Tabelle 36 zusammengefaßt. Bei den Proben handelt es sich um verschiedene Klärschlämme aus zwei dänischen Abwasserbehandlungsanlagen⁵⁴.

Tabelle 36: Messergebnisse Klärschlammproben

| Probenmenge | Primär-schlamm 1A 1,171 g | Primär-schlamm 1B 0,484 g | aktiver Schlamm 2A 0,667 g | aktiver Schlamm 2B 1,892 g | Schlammfilter-kuchen 3A 0,710 g | Schlammfilter-kuchen 3B 1,798 g | Referenz-schlamm 2,380 g |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| n | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| DEP | < BG | < BG | < BG | 0,03 | < BG | < BG | 0,02 |
| DMPP | 0,13 | < BG | < 0,06 | 0,05 | 0,23 | 0,27 | 0,13 |
| DBP | 0,73 | 0,32 | < 0,1 | 0,20 | 0,20 | 0,31 | 1,0 |
| BBZP | n.b. | n.b. | < BG | < BG | n.b. | n.b. | 1,3 |
| DCHP | < BG | < 0,21 | < BG | 0,12 | < BG | < BG | 0,63 |
| DEHP | 62 | 18 | 8,9 | 13 | 26 | 57 | 120 |
| DOP | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 0,41 |
| DUP | 3,2 | 1,3 | n.b. | < BG | n.b. | n.b. | < BG |
| DMHP* | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| DNP* | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| DMNP* | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| technisches Produkt* | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 16 |

Alle Angaben in [mg/kg] m_T

Die Größenordnungen der Phthalatgehalte in den untersuchten Klärschlammproben lassen sich mit den Ergebnissen der Untersuchung von 1991 bis 1993 vergleichen. Im Wesentlichen wird die Phthalatbelastung der Klärschlämme durch DEHP verursacht. Die Bestimmung der langkettigen Phthalate erfolgt problemlos im Falle der isomererenreinen Verbindungen mit der „normalen“ SPE-GC-MSD-Methode, kann aber nur bedingt mit der modifizierten Methode im Falle der Isomerengemische durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.3). Die hohen Bestimmungsgrenzen (bis maximal 230 mg/kg) führen dazu, dass eine Belastung der Klärschlämme mit langkettigen Isomerengemischen nicht erkannt werden kann.

* Die Extrakte zur Bestimmung der langkettigen Phthalate wurden nicht eingeengt, da die Matrixbelastung zu stark war. Dadurch resultieren sehr hohe Bestimmungsgrenzen zwischen 60 mg/kg (Referenzschl., 3B, 2B) und 230 mg/kg (1B).

Zusammenfassende Darstellung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Belastung der untersuchten Sedimente, der Klärschlämme und der Schwebstoffe im Wesentlichen durch DEHP hervorgerufen wird. Im Bereich der Klärschlämme wurden Phthalatkonzentrationen gemessen, die den dänischen Grenzwert um mehr als das doppelte überschreiten. Je nach Matrixbelastung des untersuchten Feststoffes lassen sich langkettige Isomerengemische nachweisen, wenn sie in einer nicht unbeträchtlichen Konzentration in der Probe enthalten sind. Im Vergleich zu den „normalen“ Unweltproben lassen die Untersuchungen für die stark belasteten Regenrückhaltebecken auf ganz andere Zusammenhänge schließen. Die Phthalatbelastung der Regenbeckensedimente bewegt sich teilweise im g/kg Bereich und DEHP ist nicht als einzige Phthalatverbindung dominierend. Vielmehr erhalten die langkettigen Phthalate (Isomerengemische und isomerenreinen Verbindungen) mehr Bedeutung. Die hohen Messergebnisse der Regenbeckensedimente sind wahrscheinlich auf einen synergetischen Effekt zurückzuführen. Die Phthalatexposition ist im Eizugsbereich der Regenrückhaltebecken viel größer als in unfrequentierter Umgebung und für einen Abbau der Phthalatverbindungen fehlt die nötige Biota.

5.1.7 Ergebnisse des Messprogramms Abwasser

Vor dem eigentlichen Beginn des Messprogramms zur Phthalatbestimmung in Abwässern wurde in einer Orientierungsphase der Zulauf und der Ablauf zweier industrieller Abwasserbehandlungsanlagen des Anhangs 22 der Abwasserverordnung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 37 zusammengefasst. In dieser Frühphase des Vorhabens wurden die Isomerengemische noch nicht analysiert.

Tabelle 37: Messergebnisse Zu- und Ablauf industrieller Einleiter

| | Betrieb I | | | Betrieb II | | |
|------|-----------|--------|--------------|------------|--------|--------------|
| | Zulauf | Ablauf | Verminderung | Zulauf | Ablauf | Verminderung |
| DMP | 0,22 | < BG | > 90,9 % | 0,18 | < BG | > 88,9 % |
| DEP | 2,0 | < 0,08 | > 96 % | < 0,10 | < 0,02 | - |
| DPP | < BG | < BG | - | < BG | < BG | - |
| DMPP | 0,70 | 0,10 | 86 % | 1,8 | 0,08 | 96 % |
| DBP | 0,68 | 0,15 | 78 % | 2,2 | 0,17 | 92 % |
| BzP | 0,72 | < BG | > 86,1 % | < BG | < BG | - |
| DCHP | < BG | < 0,04 | - | < 0,17 | < BG | - |
| DEHP | 17 | 1,3 | 92 % | 45 | 0,08 | 99,8 % |
| DOP | 0,15 | < 0,04 | > 73 % | < BG | < BG | - |
| DDCP | < BG | < BG | - | < BG | < BG | - |
| DUP | < BG | < BG | - | < BG | < BG | - |

Alle Konzentrationsangaben in [$\mu\text{g/l}$]

Die Phthalatbelastung des Zulaufes wird während des Klärprozesses bis auf die Größenordnung des Hintergrundwertes vermindert. Die Verminderung der Phthalate geschieht entweder durch biologischen Abbau oder durch Adsorption an Feststoffe, also durch die Abtrennung mit dem Klärschlamm. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Erkenntnissen der Untersuchung aus 1991 bis 1993⁶. Das weitere Abwassermessprogramm beschränkte sich auf die behandelten Abwässer (Abläufe) der industriellen und kommunalen Einleiter, im Vordergrund standen herkunftspezifische Untersuchungen.

Tabelle 38: Messergebnisse Abwasseruntersuchungen

| Betrieb | Anhang AbwV | DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BzP | DCHP | DEHP |
|---------|-------------|------|-------------|------|-------------|-------------|------|------|-------------|
| 21 | 1 GK1 | < BG | 0,07 | < BG | 0,31 | 0,19 | < BG | < BG | 0,70 |
| 24 | 1 GK2 | < BG | < BG | < BG | 0,23 | 0,07 | < BG | < BG | 0,44 |
| 16 | 1 GK3 | < BG | < BG | < BG | 0,07 | < BG | < BG | < BG | 0,05 |
| 16 | 1 GK3 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 0,15 |
| 15 | 1 GK4 | < BG | < BG | < BG | 0,10 | < BG | < BG | < BG | 0,23 |
| 15 | 1 GK4 | < BG | < BG | < BG | 0,10 | 0,20 | < BG | < BG | 0,27 |

Fortsetzung Tabelle 38

| Betrieb | Anhang AbwV | DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP |
|---------|----------------|------------------|------------------|-------------|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 12 | 1 GK5 | < BG | < BG | < BG | < 0,04 | 0,17 | < BG | < BG | 0,19 |
| 12 | 1 GK5 | < BG | < 0,05 | < BG | 0,14 | 0,30 | < BG | < BG | 1,0 |
| 17 | 9 | < BG | < BG | < BG | 0,06 | < 0,04 | < BG | < BG | 0,14 |
| 17 | 9 | < BG | < 0,04 | < BG | 0,15 | 0,21 | < BG | 0,06 | 1,7 |
| 13 | 19 | < BG | < BG | < BG | 0,05 | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 13 | 19 | < 0,05 | 0,09 | 0,13 | < BG | 1,8 | < BG | 0,09 | 3,1 |
| 23 | 19 | < BG | 0,08 | < BG | 1,3 | 2,2 | < BG | < BG | 2,1 |
| 1 | 22 | 0,26 | 1,8 | < BG | 0,48 | 0,56 | < BG | < BG | 0,65 |
| 8 | 22 | < BG | 0,18 | < BG | 0,25 | 0,19 | < BG | < BG | 0,56 |
| 8 | 22 | 0,07 | < 0,05 | < BG | 1,8 | 0,31 | 0,15 | < BG | 0,66 |
| 10 | 22 | < BG | < BG | < BG | 0,26 | 0,46 | < BG | < BG | < BG |
| 10 | 22 | < BG | < BG | < BG | 0,09 | 0,15 | < BG | < BG | < BG |
| 20 | 22 | < BG | < 0,04 | < BG | 0,26 | 0,46 | < BG | < BG | 0,50 |
| 22 | 22 | < BG | < 0,06 | < BG | 0,11 | 0,11 | < BG | < BG | 0,84 |
| 9-1 | 22 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 9-1 | 22 | < BG | 0,04 | < BG | 0,13 | 0,17 | < BG | 0,07 | 0,10 |
| 9-2 | 22 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG |
| 9-2 | 22 | < BG | < BG | < BG | 0,22 | 0,12 | < BG | 0,08 | 0,23 |
| 5 | 25 | < BG | 160 | < BG | 61 | 62 | < BG | < BG | 340 |
| 5 | 25 | 0,28 | 9,1 | < BG | 0,55 | 1,0 | n.b. | 0,32 | 14 |
| 4 | 38 | < BG | < BG | < BG | 0,18 | < 0,05 | < BG | < BG | 0,07 |
| 11 | 38 | < BG | < BG | < BG | < 0,05 | 0,13 | < BG | < BG | 0,26 |
| 11 | 38 | < BG | < BG | < BG | 0,08 | < BG | < BG | < BG | 2,4 |
| 14 | 43 | < BG | < BG | < BG | 0,30 | < 0,09 | < BG | < BG | < BG |
| 14 | 43 | < BG | < BG | < BG | < 0,05 | 0,11 | < BG | < BG | 0,14 |
| 18 | 43 | < BG | < 0,06 | < BG | 0,18 | 0,38 | < BG | < BG | 2,2 |
| 2 | 51 | 0,04 | < BG | < BG | 0,45 | 0,07 | < BG | < BG | 0,21 |
| 3 | 51 | < BG | < BG | < BG | 0,66 | 0,06 | < BG | < BG | 0,13 |
| 6 | 51 | < BG | 0,31 | < BG | 0,30 | < 0,41 | < BG | < BG | 0,22 |
| 6 | 51 | 0,10 | 0,43 | < BG | 0,75 | 1,3 | n.b. | 0,31 | 8,0 |
| 7 | 51 | < BG | 0,16 | < BG | 0,22 | 0,19 | < BG | 0,10 | 0,09 |
| 7 | 51 | < BG | < BG | < BG | 0,18 | 0,57 | < BG | < BG | 0,66 |
| 19 | 51 | < BG | < BG | < BG | < 0,06 | 0,18 | < BG | < BG | 0,32 |
| 19 | 51 | < BG | < BG | < BG | < 0,04 | < 0,04 | < BG | < BG | 0,22 |

Fortsetzung Tabelle 38

| Betrieb | Anhang AbwV | DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP |
|---------|----------------|------|------|------|------------------|-------------|------|------|------------------|
| 25 | 51 | < BG | < BG | < BG | < 0,04 | 0,07 | < BG | < BG | 0,31 |
| 26 | 51 | < BG | < BG | < BG | 0,06 | 0,07 | < BG | < BG | < 0,22 |
| 27 | 51 | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 0,25 |

Alle Konzentrationsangaben in [$\mu\text{g/l}$].

Im Wesentlichen sind die Phthalatkonzentrationen in den Abwasserproben unauffällig. Sie entsprechen bis auf ein oder zwei Ausnahmen den Konzentrationen, die auch im Bereich der Fließgewässer angetroffen werden. Eine Unterscheidung der Abwasserherkünfte in potenziell starke und weniger starke Emissionsquellen kann nicht durchgeführt werden. Eine Abhängigkeit ist, wenn überhaupt einleiterspezifisch (wahrscheinlich je nach Art der Abwasserbehandlung) auszumachen.

An der folgenden Abbildung kann man erkennen, dass die Konzentrationsspanne der einzelnen Phthalate relativ gering ist, d.h. dass einzelne Phthalate im Wesentlichen in vergleichbaren Konzentrationen nachzuweisen sind. In der Abbildung sind die Messergebnisse < BG mit der Konzentration der BG eingerechnet worden. Die Markierungen stellen wieder die Perzentile der Konzentrationsverteilungen wie in den Abbildungen 8 und 9 dar (vgl. 5.1.1 und 5.1.2)

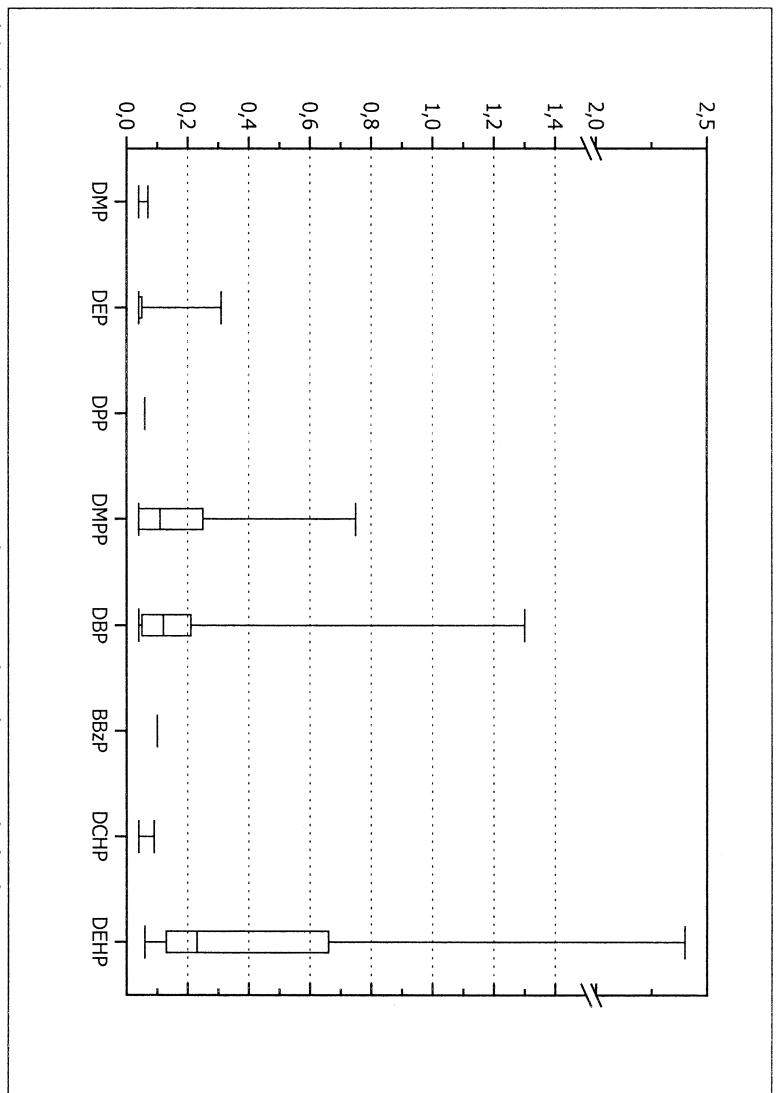


Abbildung 15: Konzentrationsspanne der verschiedenen Phthalate in Abwasserproben

Die Messergebnisse des Betriebes Nr. 5 (Anhang 25 AbwV) sind in der Darstellung der Abbildung 15 nicht berücksichtigt worden. Bei der Abwasserprobe dieses Betriebes handelte es sich um unbehandeltes Abwasser. Ob die unterschiedlichen Ergebnisse der Untersuchung auf einen Chargenbetrieb zurückzuführen sind, konnte nicht geklärt werden. Da diese Art der Einleitung nicht die Regel darstellt, werden die Ergebnisse nicht in die Auswertung einbezogen. Eine nähere Untersuchung dieser Betriebes durch den Vollzug der Einleiterüberwachung erscheint sinnvoll.

Die langkettigen isomerenreinen Phthalate konnten in keiner Abwasserprobe nachgewiesen werden. Die langkettigen Isomerengemische konnten lediglich unter Vorbehalt bei einigen Proben bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst, um einen Vergleich zu den Konzentrationen der übrigen Phthalate zu erhalten.

Tabelle 39: Messergebnisse der Isomerengemische in den Abwasserproben

| Betrieb | Anhang AbwV | DMHP | technisches Produkt |
|---------|-------------|------|---------------------|
| 27 | 51 | n.b. | 5,8 |
| 19 | 51 | n.b. | 4,5 |
| 26 | 51 | n.b. | 14 |
| 25 | 51 | 1,3 | 129 |

Alle Konzentrationsangaben in [$\mu\text{g/l}$]

Im Bereich der untersuchten Phthalate sind in den Chromatogrammen Muster von Isomerengemischen zu erkennen. Eine 100 %ige Übereinstimmung der Chromatogramme mit Mustern von im Handel erhältlichen Isomerengemischen ist nicht gegeben, eine Überlagerung mit anderen Substanzen kann deswegen nicht ausgeschlossen werden. Die Konzentrationsangaben entsprechen den Ergebnissen bei einer angenommenen 100 %igen Übereinstimmung von Proben- und Standardchromatogrammen.

Zusätzlich zu den bisher dargestellten Untersuchungen wurden weiterführende Analysen mit Deponiesickerwässern einer Deponie und Grundwasserproben aus dem Umfeld dieser Deponie durchgeführt. Hintergrund dieses zusätzlichen Messprogramms waren auffällige Missbildungen bei einigen Ferkeln eines Landwirtes in der direkten Nachbarschaft der Deponie. Die Messergebnisse diese Messprogramms sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Es konnten lediglich die Phthalate DMPP, DBP und DEHP mit Konzentrationen > BG nachgewiesen werden.

Tabelle 40: Messergebnisse Deponiesickerwässer und Hausbrunnen

| Matrix | Messstelle | DMPP | DBP | DEHP |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|
| Deponiesickerwasser | Pegel 14-2 | 0,05 | < BG | 0,29 |
| | Pegel 15-2 | 0,13 | < BG | 0,79 |
| | Pegel 16 | < BG | < 0,04 | 0,54 |
| | Pegel 19 | 0,09 | 0,04 | 14 |
| | Pegel 22 | 0,06 | < BG | 0,78 |
| | Pegel 23* | < 0,69 | 1,6 | 15 |
| Hausbrunnen | Brunnen 4 | < BG | < 0,04 | 0,19 |
| | Brunnen 25 | < BG | < BG | 0,24 |
| | Brunnen 29 | < BG | < BG | 0,22 |
| | Brunnen 30 | < BG | < BG | 0,16 |
| | Brunnen 37 | < BG | < 0,05 | < 0,15 |
| | Brunnen 39 | < BG | < BG | 0,29 |

Alle Konzentrationsangaben in [$\mu\text{g/l}$]

Die Phthalatbelastung der Deponiesickerwässer ist bis auf zwei Pegel eher als gering einzuschätzen. Die Konzentrationen der beiden auffälligen Proben bewegt sich im Rahmen von Kläranlagenzuläufen. Die Phthalatkonzentrationen der Hausbrunnen sind unauffällig, sie befinden sich für DEHP deutlich unterhalb der „normalen“ Hintergrundbelastung für Fließgewässer. Eine Zusammenhang der „Phthalat-emissionen“ aus der Deponie über den Grundwasserpfad und den auffälligen Missbildungen der Ferkelzucht kann ausgeschlossen werden.

Zusammenfassende Darstellung

Zusammenfassend sollen an dieser Stelle die mittleren Phthalatkonzentrationen aller Abwassereinleitungen mit den Hintergrundwerten aus der Untersuchung von 1990 bis 1993 gegenübergestellt werden. Dieser Vergleich erhebt keinen allgemeingültigen Anspruch, soll aber ein weiteres Indiz dafür sein, dass Phthalatemissionen der

* Die Probe enthielt hohe Anteile an Schwebstoffen und Erde, so dass nur ein Probenvolumen von 25 ml untersucht werden konnte. Die Bestimmungsgrenzen sind um einen Faktor 10 höher.

Einleitungen zu keiner wesentlichen zusätzlichen Phthalatbelastung der Gewässer führen.

Tabelle 41: Vergleich von Hintergrundwerten und mittleren Abwasserkonzrationen

| Phthalat (90-93 aus Tabelle 20) NRW | Hintergrundwert Fließgewässer | Mittlere PSE-Konzentration in den untersuchten BRD | Abwassereinleitungen [µg/l] |
|-------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|
| | [µg/l] | [µg/l] | |
| DMP | 0,04 | 0,06 | 0,09 |
| DEP | 0,10 | 0,08 | 0,09 |
| DMPP | 0,08 | 0,11 | 0,18 |
| DBP | 0,18 | 0,14 | 0,19 |
| BBzP | 0,05 | 0,35 | 0,10 |
| DEHP | 0,63 | 0,45 | 0,31 |

Die mittleren Konzentrationen, die im Rahmen dieser Arbeit für Fließgewässer und Abwässer ermittelt wurden, sind in Tabelle 41 durch den Median der Analysenergebnisse dargestellt. Im Wesentlichen sind die Emissionen der Abwasserbehandlungsanlagen mit den Hintergrundwerten der Phthalatbelastung übereinstimmend. Einzig die Daten für BBzP lassen ein Missverhältnis erkennen. Bei genauerer Betrachtung der Hintergrundwerte darf aber nicht außer Acht gelassen werden, dass der Hintergrundwert für BBzP dieser Untersuchung nur auf 4 Messungen > BG beruht.

6 Bilanzierungen

Eine detaillierte Bilanzierung der Phthalatfrachten mit den Daten, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben wurden, ist nicht möglich. Unter Berücksichtigung grober Vereinfachungen und unter der weitgehend bestätigten Annahme, dass die Hypothesen aus der Untersuchung von 1991 bis 1993 generelle Gültigkeit besitzen, kann lediglich eine vereinfachte Bilanz abgeschätzt werden.

Folgende, in der Regel wesentlichen Zusammenhänge, müssen bei der Abschätzung außer Acht gelassen werden:

- Der wechselnde Schwebstoffgehalt der Fließgewässer wird nicht berücksichtigt. Je nach Wasserstand werden mehr oder weniger Schwebstoffe und damit Phthalate im Gewässer transportiert, da Phthalate zu hohen Anteilen an Schwebstoffe adsorbiert sind.
- Das Sedimentationsverhalten bei verschiedenen Wasserständen, bzw. Fließgeschwindigkeiten ist nicht in die Abschätzung einbezogen worden.
- Im Bereich der Flussmündungen in die Meere kann das Verhalten der Phthalate in Abhängigkeit der Tide, oder evtl. der Salzfracht nicht aufgeklärt und somit nicht berücksichtigt werden.
- Die Datengrundlage ist sowohl von ihrer Quantität an einzelnen Messstellen als auch von der gesamten Anzahl der Messstellen nicht ausreichend, um wirklich gesicherte Aussagen für das Bundesgebiet machen zu können.

Folgende Vereinfachungen werden vorausgesetzt, um eine grobe Bilanz für die Fläche des Bundesgebietes abschätzen zu können:

- Der Haupteintragspfad der Phthalate in Fließgewässer verläuft über feuchte Deposition. Daraus folgt, dass die Hintergrundbelastungen der Fließgewässer mit Phthalaten für bestimmte Regionen ohne Berücksichtigung zeitlicher (Hochwasserperioden) Zusammenhänge gelten.
- Als Abfluss wird der mittlere Abfluss der Fließgewässer im Verlauf mehrerer Jahre (z.T. Jahrzehnte) verwendet, der in den Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbüchern veröffentlicht ist. Die Ergebnisse der beiden Probenahmekampagnen werden mit Abflusswerten für das Winter-(Januar 2000) bzw. für das Sommerhalbjahr (Juni 1999) multipliziert.
- Für die Phthalate DMP, DPP und DCHP wurden keine Konzentrationen > BG ermittelt, eine abgeschätzte Bilanzierung ist in diesen Fällen nicht möglich. Bei Phthalaten, für die nicht an jeder Messstelle Konzentrationen > BG ermittelt wurden, ist als Berechnungsgrundlage die Konzentration der BG eingesetzt worden (Maximalansatz). Besonders wirkt sich dies bei BBzP aus, da nur an vier Messstellen Konzentrationen > BG ermittelt wurden ($\text{Median(BBzP)}: 0,35 \mu\text{g/l}$), was die Gesamtsituation verfälscht darstellt. Unter Berücksichtigung der Konzentration der BG ($\text{BG(BBzP)}: 0,05 \mu\text{g/l}$) erhält man eine realistischere Darstellung der BBzP-Belastung aller Fließgewässer ($\text{Median(BBzP)}: 0,05 \mu\text{g/l}$).

- Waren an bestimmten Messstellen keine Abflusswerte vorhanden, sind die nächsten Messstellen mit entsprechenden Daten ausgewählt worden. Dies trifft vor allem für die Messstellen im Tidebereich zu, bei denen dann jeweils die nächst möglichen Abflussdaten Stromaufwärts verwendet wurden. Für einige Messstellen konnten gar keine Abflusswerte ermittelt werden, diese wurden dann geschätzt oder vernachlässigt*.

Die Daten der folgenden Tabelle sind als grobe Schätzung der zu- und abfließenden Phthalatfrachten zu werten um eine Vorstellung der Größenordnungen zu erhalten, in denen Phthalate in Fließgewässern transportiert werden.

Tabelle 42: Abschätzung der Phthalatfrachten, der -Deposition und -Produktion

| Phthalat | Gesamtabfluß BRD [t/a] | Gesamtzulauf BRD [t/a] | (feuchte) Deposition BRD ⁶ [t/a] | Jahresproduktion BRD [1000 t/a] |
|----------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| DEP | 16 | 9 | 140 | k.A. |
| DMPP | 22 | 3 | 150 | 21 (1993) |
| DBP | 52 | 10 | 280 | k.A. |
| BzP | 64 | k.A. | 20 | k.A. |
| DEHP | 266 | 62 | 380 | k.A. |
| gesamt | 420 | 84 | 1150 | ca. 500 (1993) |

Eine Unterteilung der Phthalatfrachten in einzelnen Fließgewässer ist an dieser Stelle nicht vorgesehen, da es sich bei den Daten um Stichproben handelt, die im Einzelnen zu verzerrten Darstellungen der Phthalatbelastung führen können.

* Vernachlässigt wurden die Abläufe der Rur (Volumenstrom < 1m³/s und der Vechte; Geschätz wurde die Abläufe der Warnow, der Ücker und der Peene mit insgesamt 1500 m³/s (Winter) und 1000 m³/s (Sommer).

7 Aktualisiertes COMMPS-Ranking

7.1 Einführung

Für die Bewertung der Gefahren, die von chemischen Verunreinigungen in Oberflächenwasser ausgehen, kann ein Vergleich verschiedener Schadstoffe nützlich sein (Ranking). Im Rahmen dieser Studie ist eine Untersuchung zum Ranking mit besonderem Schwerpunkt auf Phthalate an das Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberger, vergeben worden (Anhang E).

Das Ranking basiert auf einer Liste von 85 Schadstoffen unter Berücksichtigung von zwei Erhebungszeiträumen: 1993/94 und 1995/97. Die aktuellen Phthalat-Daten resultieren aus diesem Bericht und wurden in den Jahren 1998-2000 erhoben. Rangfolgen und Prioritätsindices werden aus Umweltkonzentrationen (exposure indices) und aus ökotoxikologischen und toxikologischen Daten (effect indices) abgeleitet. Die exposure indices werden in diesem Falle aus Monitoringdaten bezogen, während die effect indices auf PNECs (direkte ökotoxikologische Effekte), Biokonzentrationsdaten (indirekte ökotoxikologische Effekte) und R-Sätzen (Wirkung auf den Menschen) beruhen. Beide, exposure und effect indices, sind auf einen Maximalwert von 10 normalisiert. Der priority index wird errechnet als Produkt aus dem exposure und effect index.

7.2 Ergebnisse

Die vollständigen Ergebnisse des Rankings sind in Anhang E dokumentiert. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden.

Tabelle 43: Ergebnisse des exposure scorings

| CAS | Phthalat | mittlere Konzentration | | DZ90 [$\mu\text{g/l}$] | Rang | Expositionsindex | |
|----------|----------|------------------------|-------|--------------------------|-------|------------------|-----|
| | | alt | neu | | | alt | neu |
| 117-81-7 | DEHP | 0.935 | 0.636 | 1.332 | 1.25 | 16 | 8 |
| 131-11-3 | DMP | 0.077 | 0.082 | 0.182 | 0.191 | 46 | 27 |
| 131-16-8 | DPP | 0.091 | 0.091 | 0.155 | 0.155 | 49 | 30 |
| 84-61-7 | DCHP | 0.072 | 0.072 | 0.12 | 0.12 | 56 | 35 |
| 84-66-2 | DEP | 0.146 | 0.145 | 0.429 | 0.456 | 30 | 16 |
| 84-69-5 | DMPP | 0.617 | 0.617 | 2.025 | 2.025 | 9 | 5 |

| | | | | | | | | | |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|----|----|------|------|
| 84-74-2 | DBP | 0.270 | 0.265 | 0.598 | 0.636 | 27 | 14 | 6.82 | 6.86 |
| 85-68-7 | BBzP | 0.411 | 0.411 | 1.163 | 1.163 | 22 | 9 | 7.23 | 7.23 |

alt: Modell 7, Anhang E mit Listenwerten aus 93/94; neu: Modell 5, Anhang E mit Listenwerten aus 95/97

Im betrachteten Zeitabschnitt sind die Anordnung der Phthalate wie auch die Expositionsindices konstant geblieben. Es bestehen lediglich Änderungen in den absoluten Rängen. Dies betrifft insbesondere die Phthalate DEHP, DBP, DMPP und BBzP.

Hinsichtlich des effect scoring ergeben sich die in Tabelle 44 dargestellten Ergebnisse:

Tabelle 44: Ergebnisse des effect scoring

| CAS | Phthalat | Rang (von 100) | I (eff.) | % direkt | % indirekt | % human |
|----------|----------|-------------------|-------------|-------------|---------------|------------|
| 84-61-7 | DCHP | 18 | 6.75 | 55.5 | 44.5 | 0 |
| 117-81-7 | DEHP | 22 | 6.05 | 33.9 | 33 | 33 |
| 84-69-5 | DMPP | 33 | 4.91 | 59.3 | 40.7 | 0 |
| 131-16-8 | DPP | 36 | 4.75 | 78.9 | 21.1 | 0 |
| 84-66-2 | DEP | 47 | 4.33 | 30.8 | 23.1 | 46.2 |
| 85-68-7 | BBzP | 50 | 4.05 | 50.7 | 0 | 49.3 |
| 84-74-2 | DBP | 57 | 3.85 | 53.3 | 0 | 46.7 |
| 131-11-3 | DMP | 92 | 1.77 | 100 | 0 | 0 |

Zusammenfassend ergibt sich der Prioritätsindex wie folgt:

Tabelle 45: Prioritätsindices

| CasNr | Phthalat | Rang (von 86) alt* | Prioritäts- index alt | Rang (von 83) neu | Prioritäts- index neu |
|----------|----------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 117-81-7 | DEHP | 4 | 44.3 | 1 | 44.07 |
| 84-61-7 | DCHP | 9 | 39.3 | 7 | 39.27 |
| 84-69-5 | DMPP | 13 | 37.2 | 8 | 37.24 |
| 85-68-7 | BBzP | 28 | 29.3 | 24 | 29.31 |
| 84-66-2 | DEP | 33 | 28.6 | 26 | 28.81 |
| 131-16-8 | DPP | 36 | 28.4 | 27 | 28.38 |
| 84-74-2 | DBP | 41 | 26.3 | 31 | 26.44 |
| 131-11-3 | DMP | 80 | 10.8 | 77 | 10.81 |

alt: Modell 7, Anhang E mit Listenwerten aus 93/94; neu: Modell 5, Anhang E mit Listenwerten aus 95/97

Die Phthalate DEHP, DCHP und DMPP zeigen hohe Prioritätsindices in beiden betrachteten Zeiträumen.

Mindestens im Falle von DCHP und DMP sind die Unterschiede im Prioritäts- und Expositionsranking auf den Effektindex zurückzuführen. Das heißt, dass eine Substanz mit einem hohen Expositionsindex (niedriger Rang !) insgesamt weniger bedeutend ist (geringer Prioritätsindex) weil die toxikologische oder ökotoxikologische Relevanz gering ist. Dies gilt ebenso andersherum.

Man kann zwei Gruppen von Phthalaten unterscheiden: eine Gruppe mit fünf Phthalaten relativ hoher Konzentration in der aquatischen Umwelt (DEHP, DBP, DMPP, BBzP, DEP: niedriger Rang) und einer Gruppe von drei Phthalaten mit niedrigen Konzentrationswerten (DCHP, DMP und DPP: hoher Rang). Während die relative Exposition ansteigt, bleiben die absoluten mittleren Konzentrationen und auch der DZ90 relativ konstant. Dies bedeutet, dass die Monitoringdaten der anderen im Ranking berücksichtigten Stoffe in dem betrachteten Zeitraum zurückgegangen sind.

Drei Phthalate weisen letztlich eine hohe Priorität auf. Es handelt sich hierbei um DEHP, DCHP und DMPP. Im Falle des DMPP und des DEHP sind hohe Expositionen der Grund, während im Falle des DCHP der hohe Effektindex verantwortlich ist. DCHP ist das Phthalat mit der geringsten Konzentration in der Umwelt und daher sollte man eigentlich eine geringe Priorität erwarten. Andererseits weist DCHP zusammen mit DPP die geringsten PNECs auf und aufgrund des fehlenden BCF wird der indirekte Effekt von einem $\log\text{Pow} > 6$ abgeleitet.

8 Schlussfolgerungen

8.1 Analytik

Kontaminationsproblematik

Die am meisten verbreitete analytische Methode zur Bestimmung der Phthalate in wässrigen Proben ist die GC-MSD-Methode mit vorangegangener Festphasenextraktion. Über die besonderen Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen bei der Phthalatanalytik sind sich alle Experten einig. Bei der Umsetzung dieser Maßnahmen werden manigfaltige Möglichkeiten realisiert. Die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Maßnahmen waren im Einzelnen:

- Verwendung möglichst unbelasteter Materialien und Gerätschaften.
- Keine Fußbodenbehandlung (Putzmittel) zur Vermeidung der Kontamination der Laborluft
- Keine Klimaanlage
- Externe Lagerung von Standards oder hoch belasteten Proben
- Dekontamination aller temperaturbeständigen Geräte und Materialien durch Ausheizen
- Einfache Stichprobenentnahme aller wässrigen Proben
- Kleine Lösemittelvolumina zur Entnahme
- Abschluss der Probe von der Laborluft während der Extraktion
- Blindwertkontrolle der Extraktion
- Vermeidung von Kontamination durch Septum der Vials durch Verwendung von Alufolie
- Verwendung von Stickstoff der Qualitätstufe 5.0 zur Trocknung
- Einmalige Entnahme des Extraktes zur Injektion
- Mindestens Doppelbestimmung

Wässrige Proben

Die Quantifizierung der einzelnen Phthalate mit Hilfe der Chromatogramme ist für die meisten Phthalate problemlos möglich, wenn Matrixeffekte eine Auswertung nicht erschweren oder verhindern. Alle Phthalate besitzen als Basis-Ion das Fragment der Masse 149 m/z (Ausnahme DMP: Masse 163 m/z), so dass zur Auswertung lediglich diese Massenspur betrachtet werden muss. Schwieriger gestaltet sich die Quantifizierung der Isomerengemische, da die einzelnen Signale erstens selten ganz aufgelöst sind und zweitens wie die Erfahrung gezeigt hat, verschiedene Muster überlagern, bzw. nur schwer erkennbar sind. Daher quantifiziert man langkettige Phthalate eher mit Hilfe der entsprechenden Qualifier-Ionen; dies führt allerdings zu einer geringeren Empfindlichkeit der Methode für diese Phthalate.

Das im Rahmen dieser Arbeit weiter entwickelte Verfahren stellt für die Bestimmung von Phthalaten in wässrigen Proben ein in der Routine des Landesumweltamtes bewährtes Verfahren dar, und ist in dieser Form als Vorschlag in das Normungsverfahren auf internationaler Ebene eingegeben worden. Für diese, wie für alle anderen Verfahren zur Bestimmung von Phthalaten muss gelten, dass die Kontaminationsproblematik in besonderer Weise von der Probenahme bis zur

Auswertung Beachtung findet. Des weiteren sollten Adsorption an der Glaswandung und das Verteilungsverhältnis der Phthalate zwischen wässriger und fester Phase bei der Methodenentwicklung nicht unberücksichtigt gelassen werden, um nicht nur reproduzierbare Werte sondern auch richtige Werte zu produzieren.

Feststoffe

Das Verfahren zur Bestimmung von Phthalaten in Feststoffen muss zunächst ähnlichen Ansprüchen in Bezug auf Kontaminationsvermeidung genügen, wie das Verfahren bei wässrigen Probenmatrices. Das im Rahmen dieses Vorhabens angewandte Verfahren trägt dem insofern Rechnung, als dass möglichst wenige und kontaminationsarme Arbeitsschritte angewandt wurden.

Welche Technik letztlich zur Bestimmung von Phthalaten angewandt wird, spielt keine Rolle, wenn die Verfahrensschritte dokumentiert sind und entsprechende Vorkehrungen getroffen wurden, Kontaminationen zu vermeiden. Eine Hilfe bei der Beurteilung bzw. bei dem Vergleich von Verfahren können Blindwerte und Wiederfindungsraten sein, die erste Informationen über die Qualität des Ergebnisses zulassen.

Isomerengemische

Bei dem Verfahren zur Bestimmung der Isomerengemische handelt es sich bisher lediglich um eine halbquantitative Methode. Ursächlich hierfür ist sicherlich die Tatsache, dass diese Verbindungen in „normalen“ Umweltmedien nicht in den Konzentrationen angetroffen werden können, in denen sie analysiert werden können. Die hohe Bestimmungsgrenze ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Die Verbindungen werden zunächst einmal nicht als scharfes Signal in einem engen Fenster eluiert, sondern in einem breiteren Zeitintervall als Vielzahl kleinerer Signale. Der im angewandten Verfahren nötige Konzentrationsschritt führt weiterhin dazu, dass die GC-MS-Bestimmung sehr häufig durch Matrixeinflüsse gestört wird. Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme ist durch Überlagerung verschiedener Isomerengemische erschwert, die sowohl eine Quantifizierung als auch eine qualitative Aussage beeinflussen. Eine Verbesserung könnte gegebenenfalls durch eine HPLC-MS-Methode erzielt werden, bei der das injizierte Probenaliquot per Elektrospray ionisiert wird⁵⁸.

Die Kontaminationsproblematik ist bei Isomerengemischen nicht so ausgeprägt, da die Flüchtigkeit dieser Verbindungen begrenzt ist und da die Verteilung in den Umweltkompartimenten noch nicht so fortgeschritten ist, wie dies bei den anderen Phthalaten z.T. der Fall ist.

8.2 Belastungssituation von Oberflächengewässern und Quellen

Im Wesentlichen haben sich die Ergebnisse samt Annahmen aus der Untersuchung von 1991 – 1993 bestätigt. Die Hintergrundwerte beider Untersuchungen zeigten vergleichbare Werte. Die Spanne, die bei einzelnen Ergebnissen zu beobachten ist, kann aber einige Größenordnungen überschreiten. Zusätzlich zu den Annahmen der Untersuchung von 1991 – 1993 konnte festgestellt werden, dass lokale Maxima, wie z.B. in der Wupper auftreten, dass aber andererseits auch Minima zu beobachten sind, wie z.B. in den Quellen (erwartungsgemäß) und in den bayerischen und rheinland-pfälzischen Messstellen der Donau und des Rheins. Möglicherweise lässt sich an diesen Messstellen die Annahme nicht halten, dass der Hintergrundwert unabhängig von der geographischen Lage ist, sondern dass ein Zusammenhang zwischen Phthalatgehalt und industrieller Dichte, bzw. Bevölkerungsdichte des durchflossenen Gebietes besteht. Im Falle der Quellwässer gelangen die Phthalate über feuchte Deposition auf die Erdoberfläche, adsorbieren und werden aerob in den obersten Bodenschichten abgebaut, so dass ein Verbleib der Phthalate in der wässrigen Phase bei der Quellwasserbildung unwahrscheinlich ist. Dies kann an dieser Stelle nur vermutet werden und muss durch weitere Untersuchungen, gegebenenfalls durch Analysen des Niederschlags nachgewiesen werden.

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Konzentrationen aller untersuchten Fließgewässerproben dargestellt. Bei den Daten handelte es sich um die zusammengefassten Ergebnisse der Messprogramme A, B und C. Die Tabelle 46 enthält Daten, bei denen die Bestimmungen unterhalb der Bestimmungsgrenze mit der Konzentration der Bestimmungsgrenze mitberücksichtigt wurden. Die mittlere Verteilung wird mit Hilfe des Medians (50-Perzentil) dargestellt, da durch den arithmetischen Mittelwert die Extremwerte (Maxima) zu sehr gewichtet werden. Es ist weiterhin zu beachten, dass gerade bei Phthalaten mit einer sehr geringen Bestimmungshäufigkeit (wenig Messwerte > BG) eher eine lokale Bedeutung

zugeschrieben werden kann. Dies gilt vor allem für die Verbindungen DMP, DPP und BBzP, die hauptsächlich in nordrhein-westfälischen Fließgewässern und dort im Wesentlichen in der Wupper und der Emscher bestimmt wurden.

Insgesamt wurden 74 Fließgewässerproben untersucht, bei denen keine Isomerengemischkonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze zu beobachten waren.

Tabelle 46: Belastungssituation der Fließgewässer

| | | Gewässer an dem max. Konz. Gemessen wurde | | | Bestimmungs-häufigkeit |
|------------------------|------|-------------------------------------------|----------------|---------------|------------------------|
| | | Median [µg/l] | Maximum [µg/l] | | |
| Dimethylphthalat | DMP | 0,02 | 0,2 | Wupper, Ücker | 17,6 % |
| Diethylphthalat | DEP | 0,06 | 0,8 | Rhein | 74,3 % |
| Dipropylphthalat | DPP | 0,03 | 0,31 | Emscher | 4,1 % |
| Dimethylpropylphthalat | DMPP | 0,10 | 5,2 | Wupper* | 83,8 % |
| Diethylphthalat | DBP | 0,11 | 1,9 | Rhein | 83,8 % |
| Butylbenzylphthalat | BBzP | 0,05 | 1,6 | Wupper* | 28,4 % |
| Dicyclohexylphthalat | DCHP | 0,02 | 0,12 | Wupper* | 9,5 % |
| Diethylhexylphthalat | DEHP | 0,40 | 3,1 | Wupper* | 93,2 % |

Die Ergebnisse sind ein weiteres Indiz für eine „lokale“ Belastung einiger Fließgewässer mit Phthalaten. Bis auf die Maximalkonzentration für DMP an der Ücker handelt es sich bei allen anderen Maximalkonzentrationen um Daten, die in Nordrhein-Westfalen erhoben wurden. Bei einer zweiten Probenahme an der Ücker konnte der erste Wert nicht bestätigt werden. Von den nordrhein-westfälischen Fließgewässern hebt sich die Wupper negativ von den anderen Gewässern ab, da gleich für fünf Phthalate Maximalkonzentrationen gemessen wurden. Auffällig beim Wuppermessprogramm ist die Messstelle „Mirker Bach“ an der die höchsten Phthalateinträge ermittelt wurden. Die Ursachen hierfür können im Rahmen dieses Vorhabens nicht mehr abschließend untersucht werden.

* Die Extremwerte sind an der Mündung des Mirker Baches in die Wupper ermittelt worden. Das Konzentrationsprofil im weiteren Flussverlauf ist in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt.

8.3 Belastungssituation Abwasser

Es wurden 59 Abwasserproben unterschiedlichster Herkunft untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse des Abwassermessprogramms zusammengefasst. Bei der Darstellung der Ergebnisse in Tabelle 47 werden die Bestimmungen mit einer Konzentration < BG nicht berücksichtigt. Die Verteilung der Phthalatkonzentrationen wird mit Hilfe des Medians beschrieben. Die Messergebnisse des Betriebs 5 Anhang 25 AbwV sind in die Auswertung einbezogen worden.

Tabelle 47: Belastungssituation der untersuchten Abwasserproben

| | | Median | Maximum | Anhang AbwV | Bestimmungshäufigkeit |
|------------------------|------|--------|---------|-------------|-----------------------|
| Dimethylphthalat | DMP | 0,09 | 0,28 | 25 | 13,6 % |
| Diethylphthalat | DEP | 0,09 | 160 | 25 | 38,6 % |
| Dipropylphthalat | DPP | 0,13 | 0,13 | 19 | 2,3 % |
| Dimethylpropylphthalat | DMP | 0,18 | 61 | 25 | 79,5 % |
| Diethylphthalat | DBP | 0,19 | 62 | 25 | 81,8 % |
| Butylbenzylphthalat | BBzP | 0,10 | 0,15 | 22 | 4,5 % |
| Dicyclohexylphthalat | DCHP | 0,10 | 0,66 | 51 | 20,5 % |
| Diethylhexylphthalat | DEHP | 0,31 | 340 | 25 | 84,1 % |

Alle Konzentrationsangaben in [$\mu\text{g/l}$]

Die mittleren Konzentrationen, die hier durch den Median ausgedrückt werden sollen, bewegen sich in der gleichen Größenordnung und zum Teil sogar noch unterhalb der beobachteten mittleren Konzentrationen in den Fließgewässern. Einzig die extremen Konzentrationen der einzelnen Untersuchung eines Abwassers des Anhangs 25 AbwV sind auffällig. Durch die Untersuchung von Zu- und Abläufen zweier industrieller Kläranlagen konnte gezeigt werden, dass Phthalate entweder nahezu vollständig abgebaut oder mit dem Klärschlamm abgetrennt werden. Die mittleren Konzentrationen in Tabelle 44 belegen, dass der Eintragspfad über Abwasseremissionen von Direktelinien lediglich eine untergeordnete Rolle spielt, dass die Umweltkonzentrationen durch Abwassereinleitungen nicht wesentlich negativ beeinflusst werden.

Die untersuchten Sickerwasserproben waren bis auf zwei Ausnahmen unauffällig in Bezug auf die Phthalatbelastung. Da bei dieser Untersuchung die hydrogeologische Situation der Deponie nicht berücksichtigt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden,

dass Sickerwasser phthalatbelastet sein kann. Die weitere Untersuchung der Hausbrunnen in der direkten Nachbarschaft der Deponie wies allerdings keine Phthalatbelastung auf. Ein Transport von Phthalaten auf dem Grundwasserpfad ist aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften unwahrscheinlich.

8.4 Stand der toxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung

Zur Beurteilung der Umweltgefährlichkeit einer Chemikalie wird die Konzentration, mit der der Stoff in der Umwelt vorkommt (Predicted Environmental Concentration, PEC) mit der Konzentration verglichen, bei der voraussichtlich noch keine biologischen Wirkungen auf Organismen oder Ökosysteme auftreten (Predicted No-Effect Concentrations, PNEC)⁷⁴. Die Abschätzung verlässlicher Umweltkonzentrationen ist gerade für Substanzen schwierig, bei denen der Haupteintragspfad nicht bei der Herstellung, sondern bei Verwendung und Entsorgung erfolgt. Vereinfachend sollen im Rahmen dieser Arbeit die bestätigten Hintergrundbelastungen die Phthalatexposition der aquatischen Umwelt darstellen.

Die Methode zur Bestimmung der PNECs ist durch die Technical Guidance Documents⁸⁷ beschrieben und wird in sogenannten Risiko-Abschätzungen (Risk Assessments) für einzelne Substanzen und für jedes Umweltkompartiment durch die Mitgliedstaaten der EU durchgeführt.

Die folgende Tabelle stellt die PNECs einzelner Phthalate für die wässrige Phase und für Sedimente den ermittelten Hintergrundwerten entgegen (vgl. auch 2.5.1). Vereinfachend sind die „Sedimenthintergrundwerte“ aus dem Median der untersuchten Hafensedimente und Zentrifugenschlämme gebildet worden. Die hier angegebene Hintergrundbelastung für Sedimente und Wasser stimmt mit den Literaturdaten (vgl. Tabellen 6 und 7) und mit den Untersuchungen von 1991-1993⁶ weitestgehend überein.

Tabelle 48: Gegenüberstellung ermittelter Hintergrundwerte mit PNECs

| Umweltkompartiment | Phthalat | PNEC | mittlere Belastung |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Wasser | Dibutylphthalat DBP | 10 [$\mu\text{g}/\text{l}$] | 0,14 [$\mu\text{g}/\text{l}$] |
| | Butylbenzylphthalat BBzP | 10 [$\mu\text{g}/\text{l}$] | 0,35 [$\mu\text{g}/\text{l}$] |
| | Diethylhexylphthalat DEHP | 10 [$\mu\text{g}/\text{l}$] | 0,45 [$\mu\text{g}/\text{l}$] |
| Sediment | Diisodecylphthalat DIDP | 32 [$\mu\text{g}/\text{l}$] | - |
| | Dibutylphthalat DBP | 0,64 [mg/kg] | 0,25 [mg/kg] |
| | Butylbenzylphthalat BBzP | 1,20 [mg/kg] | 0,13 [mg/kg] |
| | Diethylhexylphthalat DEHP | 2,5 [mg/kg] | 13,5 [mg/kg] |
| | Diisodecylphthalat DIDP | 60 [mg/kg] | - |

Die PNECs für beide Umweltkompartimente werden nicht durch die Hintergrundbelastung erreicht. Einzige Ausnahme bildet die DEHP-Belastung der Sedimente, bei der die PNEC durch vier von sechs Messungen überschritten wurde.

Bei einem Vergleich aller ermittelten Ergebnisse fällt auf, dass bei einzelnen Messungen „lokale“ und zeitliche Maxima sehr wohl die Werte der PNECs erreichen können. In der Regel sind allerdings die in der Umwelt beobachteten Phthalatkonzentrationen um Größenordnungen unter den PNECs der Phthalate.

8.5 Abzuleitende Maßnahmen

Alle Maßnahmen, die zur Minderung der Phthalatkonzentration in einzelnen Umweltkompartimenten führen sollen, können nur langfristige Änderungen des derzeitigen Standes nach sich ziehen. Der Haupteintragspfad verläuft diffus über feuchte Deposition. Eine Begrenzung der Phthalatfracht in Abwassereinleitungen ist nicht wirksam, da die Emissionen aus Kläranlagen nicht wesentlich zu einer Phthalatexposition der aquatischen Organismen beitragen. Auch ein komplettes Phthalatverbot würde nur langfristige Änderungen nach sich ziehen, da sich die Freisetzung von Phthalaten bei der Herstellung oder Bearbeitung im Vergleich zur Freisetzung durch „Verdampfen oder Eluieren“ aus Kunststoffmaterialien sehr wenig bemerkbar macht. Die Freisetzung aus den Kunststoffprodukten geschieht

kontinuierlich bei Gebrauch und nach Gebrauch, z.B. nach einer Deponierung. Die so freigesetzten Phthalate gelangen über das Niederschlagswasser in die Gewässer. Da Phthalate in der Regel zu einem großen Anteil partikelgebunden, also an Schwebstoffe gebunden vorliegen, gelangen sie auf diese Weise in die Sedimente. Die Phthalate werden, auch wenn sie zeitlich und lokal begrenzt in höheren Konzentrationen in der aquatischen Umwelt auftreten rasch bis zu einem Hintergrundwert abgebaut. Diese Hintergrundwerte lassen darauf schließen, dass für die aquatische Umwelt keine erhebliche ökotoxikologische Relevanz gegeben ist. Allerdings sind die DEHP-Konzentrationen, die in den meisten Sedimentproben ermittelt wurden zu beachten. Verschärfend kommt hinzu, dass im anaeroben Milieu der Sedimente Phthalate persistent sind, also solange akkumuliert werden, wie Produkte, die Phthalate enthalten im Gebrauch sind.

Die Belastung des Menschen durch Phthalate wird weniger durch die Aufnahme dieser Verbindungen aus der Umwelt hervorgerufen, als durch die direkte Aufnahme von phthalathaltigen Lebensmitteln. Gerade Nahrungsmittel mit Fettgehalt, die in phthalathaltige Kunststofffolien verpackt sind, enthalten aufgrund des hohen Octanol/Wasserkoefizienten der Substanzen hohe Phthalatgehalte^{3,4}. Ein Verzicht auf phthalathaltige Lebensmittelverpackungen würde die Aufnahme dieser Verbindungen durch den Menschen direkt beeinflussen.

9 Zusammenfassung

Das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben ist durchgeführt worden, um die derzeitige Situation der Phthalatbelastung in den bundesdeutschen Fließgewässern zu ermitteln. Dazu wurden neben den wichtigsten nordrhein-westfälischen Fließgewässern Proben aus dem gesamten Bundesgebiet untersucht. Zusätzlich wurden neben Abwassereinleitungen als potentielle Quellen der Phthalatbelastung noch Sedimente, Schwebstoffe und Kärschlämme auf ihren Phthalatgehalt hin untersucht. Die Untersuchungen fanden im Hinblick auf die Ergebnisse einer Untersuchung zu Phthalaten in der aquatischen Umwelt, durchgeführt 1991-1993 beim Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, statt. Die damaligen Erkenntnisse wurden bei der Planung der Messprogramme und bei der Durchführung dieses Vorhabens genutzt. Das im Rahmen dieser Arbeit optimierte Verfahren zur

Bestimmung der Phthalate in wässrigen Proben ist als Vorschlag dem Normungsverfahren auf nationaler (DIN) und internationaler (ISO) Ebene zugeführt worden.

In einer Orientierungsphase, untersucht wurden ausschließlich nordrhein-westfälische Fließgewässer, konnten die Ergebnisse und Hypothesen der Untersuchung von 1991-1993 bestätigt werden. Mit den Erkenntnissen, dass sich die Phthalatbelastung für verschiedene Fließgewässer im Rahmen eines relativ konstanten Hintergrundwertes bewegt, der über Jahre stabil bleibt, wurden die Untersuchungen auf das gesamte Bundesgebiet ausgedehnt. Es wurden hauptsächlich Messstellen ausgewählt, die entweder Zuläufe aus Nachbarstaaten, oder Abläufe in die Meere oder Nachbarstaaten repräsentieren. Die Untersuchungen wurden als Stichproben angelegt, die in der Regel zweimal durchgeführt wurden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass eine Spanne der einzelnen Phthalatkonzentrationen im Mittel über alle Fließgewässer von c(DMP): 0,06 µg/l bis c(DEHP): 0,45 µg/l beobachtet wurde. Dies steht im Einklang mit zuvor erzielten Ergebnissen. Weiterhin wurden an bestimmten Messstellen Maximalwerte beobachtet, die die mittlere Konzentration um ein Vielfaches überschritten. Es besteht Grund zu der Annahme, dass die Hintergrundbelastung nicht ganz unabhängig von der geographischen Lage des Gewässers ist. Ein Indiz, das diese Vermutung stützt, sind die Ergebnisse der bayerischen und baden-württembergischen Proben des Rheins und der Donau, die alle eine sehr geringe Belastung aufweisen. Die Einträge der Phthalate in die verschiedenen Umweltkompartimente geschieht im Wesentlichen über feuchte Deposition. Die untersuchten Abwasserproben bestimmter potenzieller (also phthalatbelasteter) Einleitungen machen deutlich, dass der Beitrag der Emissionen über diesen Pfad keine relevante Rolle bei der Verschmutzung durch Phthalate spielt. Die Spanne der Konzentrationen betrug bei den untersuchten Abwasserproben im Mittel c(DMP): 0,09 µg/l bis c(DEHP): 0,31 µg/l und befindet sich somit im Bereich oder sogar unter dem Wert der Hintergrundbelastung. Einige untersuchte Kläranlagenzuläufe wiesen eine sehr hohe Phthalatbelastung auf, die im weiteren Verlauf der biologischen Klärung entweder durch Abbau oder durch Abtrennung mit dem Klärschlamm von der wässrigen Phase getrennt wurde. Eine nahezu vollständige Entfernung der Phthalate aus der Einleitung macht deutlich, dass über diesen Pfad keine relevante zusätzliche Verschmutzung der Fließgewässer durch Phthalate zu erwarten ist. Allgemein kann festgestellt werden, dass die beobachteten

Phthalatkonzentrationen im Fließgewässer um mindestens eine Größenordnung kleiner sind, als die PNEC-Werte, die in den der verschiedenen EU-risk-assessments veröffentlicht wurden.

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung langkettiger Isomerengemische, die immer häufiger als Ersatzstoffe für die kurzketten und damit flüchtigeren Phthalate herangezogen werden. Für wässrige Proben wurden keine nennenswerten Konzentrationen an Isomerengemischen beobachtet. Da es sich bei diesen Verbindungen um an Partikel gebundene Substanzen handelt, wurden im Verlauf des Vorhabens einige Feststoffproben in Form von Schwebstoffen, Sedimenten und Klärschlämmen untersucht. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass im Wesentlichen DEHP zur Belastung der Sedimente beiträgt und dass besonders hohe Konzentrationen an bestimmte Lokalitäten gebunden sind (Rheipreussenhafen: c(DEHP): 50 mg/kg, oder Regenbecken: c(Isomerengemische): > 1000 mg/kg). Im anaeroben Milieu der Sedimente sind Phthalate quasi persistent, so dass dort eine Akkumulation zu beobachten ist. Diese Behauptung wird gestützt durch die Beobachtung, dass lediglich die DEHP-Konzentrationen in den untersuchten Sediment Proben > als die Sediment PNEC-Werte des EU-risk-assessments sind. Eine weitere Bewertung kann an dieser Stelle allerdings nicht durchgeführt werden, da erstens zu wenig Datenmaterial ausgewertet wurde und zweitens lediglich besonders belastete Standorte beprobt wurden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, sollten weitere flächendeckende Untersuchungen durchgeführt werden.

Die wesentlichen Phthalatquellen sind phthalathaltige Kunststoffe, die diese Substanzen durch Verdampfung oder Elution freisetzen. Auch nach Gebrauch dieser Kunststoffe und einer möglichen Deponierung stellen solche Kunststoffmaterialien Quellen einer Phthalatbelastung dar. Die Untersuchung einiger Sickerwasserbrunnen an einer Deponie ergaben teilweise recht hohe Phthalatkonzentrationen. Da die hydrogeologische Situation der Deponie unberücksichtigt blieb, können an dieser Stelle keine weiteren Aussagen gemacht werden. Die Untersuchung einiger Hausbrunnen in der Nachbarschaft der Deponie ergab keine Befunde einer Phthalatkontamination. Eine Belastung, die sich über den Grundwasserpfad verbreitet, ist eher auszuschließen.

Phthalate werde im Gewässer relativ schnell bis zu einem bestimmten Hintergrundwert abgebaut. Die geographische Lage, oder besser die Bevölkerungs- und Industriedichte hat wahrscheinlich einen Einfluss auf die Hintergrundbelastung.

Maßnahmen zur Reduktion der Phthalate in den Umweltkompartimenten lassen sich nur sehr schwer finden; eine kurzfristige Lösung ist unmöglich solange Phthalate aus Kunststoffen freigesetzt werden (im Gebrauch sind oder existent sind). Eine Beschränkung der Phthalatfracht in Abwassereinleitungen ist nicht sinnvoll, da dies nicht die hauptsächliche Quelle für Phthalateinträge ist. Die Industrie versucht die Phthalatkonzentrationen in der Umwelt zu mindern, indem weniger flüchtige Substanzen (Isomerengemische) zum Einsatz kommen. Eine langfristige Reduktion der Phthalate in der Umwelt kann nur durch den Verzicht auf den Einsatz dieser Verbindungen erreicht werden.

Der direkte Schutz der Menschen vor einer Aufnahme dieser Verbindungen könnte z.B. durch ein Verzicht von phthalathaltigen Verpackungsmaterial erzielt werden. Ein solches Beispiel ist durch das Phthalatverbot in Babyspielzeug vorhanden.

Die Auswertung des Rankings zeigt, dass die Phthalate, wie postuliert, über einen längeren Zeitraum vergleichbare Hintergrundbelastungen in der aquatischen Umwelt aufweisen. Die Annahme einer erhöhten Belastung aufgrund niedrigerer Ränge ist in Wirklichkeit auf eine Verbesserung der Belastungssituation bei anderen Chemikalien zurückzuführen. Solange die Phthalatdepots in Produkten und Abfall in der Technosphäre nicht merklich reduziert werden, ist eine Änderung der Phthalatbelastung der aquatischen Umwelt nicht zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- 1 A Berger (1998), Das Gift aus dem Beißring, die tageszeitung, 09.12.98 Berlin
- 2 W Rögener (1999), Tausend Jahre Untätigkeit, die tageszeitung, 05.05.99, Berlin
- 3 Anonym (1999), Eingeschweißte Lebensmittel: Wohl bekomm's, Öko-Test-Magazin 7/99, 6
- 4 G Lyons (1996), Phthalates in the environment, A Report for WWF, 04.96, WWF UK, Godalming, Surrey GU7 1XR
- 5 Anonym (1999), Überflüssig, Infusionsbeutel aus PVC, Öko-Test-Magazin 7/99, 7
- 6 Furtmann K (1993), Phthalate in der aquatischen Umwelt, LWA-Materialien Nr. 6/93, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen
- 7 Koch R, Umweltchemikalien (1989), Phthalsäureester, VCH 1. Aufl., Weinheim
- 8 BUA Stoffbericht (1986), 4, 1-65 DEHP
- 9 Fishbein L, Albro PW (1972), Chromatographic and biological aspects of phthalate esters, J. Chromatogr. 70, 365-412
- 10 Rippen G (1991), Datensammlung über Umweltchemikalien – DBP Handbuch Umweltchemikalien, ecomed, Loseblattsammlung, 9. Erg. Lieferung 4/91
- 11 Rippen G (1991), Datensammlung über Umweltchemikalien – DEHP Handbuch Umweltchemikalien, ecomed, Loseblattsammlung, 9. Erg. Lieferung 4/91
- 12 Beilstein 9, S. 4094-4261, Dicarbonsäuren C(n)H(2n-10)O(4)
- 13 BUA Stoffbericht (1987), 22, 1-60 DBP
- 14 Peakall DB (1975), Phthalate esters: occurrence and biological effects, Residue Reviews 54, 1-41
- 15 Bevenue A, Kelley TW, Hylin JW (1971), Problems in water analysis for pesticide residues, J. Chromatogr. 54, 71
- 16 Morita M, Nakamura H, Mimuna S (1974), Phthalic acid esters in water, Water Res. 8, 781
- 17 Pierce RC, Mathur SP, Williams DT, Boddington MJ (1980), Phthalate esters in the aquatic environment NRCC 17583, Rep. Nat. Counc. Canada 108 S.

- 18 Garberg P, Hoegberg J, Lundberg I, Lundberg P (1983), NIOH and NIOSH Basis for an occupational Health standard, DEHP, Arbete och Halsa 25, 53 S., ISBN: 91-7045-037-4
- 19 Wolfe NL, Burns A, Stehen WC (1980), Use of linear free energy relationship and evaluative model to assess the fate and transport of PSE in the aquatic environment, *Chemosphere* 9, 393-402
- 20 Callahan MA, Slimak MW, Gabel NW, May IP, Fowler CF (1979), Water related environmental fate of 129 priority pollutants Vol. II, chapt. 94, GETR.PAG.S. US-EPA Report, EPA 440/4-029B
- 21 Gehill WE, Kaley RG, Adams WJ, Hicks O (1988), An environmental safety assessment of BBP, *Environ. Sci. Technol.* 14, 301-305
- 22 Engelhardt G, Wallnöfer PR (1978), Metabolism of di- and mono-n-butylphthalate by soil bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 35, 243-246
- 23 Tagatz ME, Plaia GR, Deans CH (1986), Toxicity of DBP-contaminated sediment to laboratory and field-colonized estuarine benthic communities, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 37, 141-150
- 24 Wilson WB, Giam CS, Goodwin TC, Aldrich A, Carpenter V e.a. (1978), The toxicity of phthalates to the marine dinoflagellate *Gymnodium breve*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 20, 149-154
- 25 Boethlin RS, Alexander M (1979), Microbial degradation of organic compound at trace levels, *Environ. Sci. Technol.* 13, 989-991
- 26 Weichmacher: Phthalsäureester Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3. Auflage 1967
- 27 Phthalsäureester Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3. Auflage 1962
- 28 Gefahrstoffschaukunst GSA Datenbankrecherche in der Feuerwehrmaske 1992
- 29 Phthalsäurediallylester Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3. Auflage 1953
- 30 handbook of Chemistry and Physics, West RC ed., CRC-Press, Cleveland Ohio, 55th edition 1974
- 31 Dibenzylphthalat/Butylbenzylphthalat Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3. Auflage 1953

- 32 Riederer M (1990), Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: Discussion of a fugacity based model, Environ. Sci. Technol. 24, 829-837
- 33 Keener TC, Henderson G, Rickabaugh J (1988), The use of activated carbon for the control of volatilized hazardous organic emission from a covered activated sludge basin, J. Proc. APCA Annu. Meet., 81st(5), paper 88/84.12, 17pp.
- 34 Hunt DF, Shabanowitz J, Harvey TM (1984), Analysis of organics in the environment by functional group using a triple quadrupole mass spectrometer, Hrsg.: Angeletti, Bjoerseth S. 53-67, ISBN: 90-277-1726-5
- 35 Klöpfer W, Rippen G, Frische R (1982), Physicochemical properties as usefull tools for predicting the environment fate of organic chemicals, Ecotoxicol. Environ. Safety 6, 294-301
- 36 Klein AW, Poremski HJ, Schmidt-Bleek F (1981), Physikalisch-Chemische Laborprüfung nach dem Chemikaliengesetz, Sicherheit in Chemie und Umwelt 1, S.189-193
- 37 Balzer D, Rauhut A (1988), Bilanzen über den Verbrauch und Verbleib von Umweltchemikalien, insbesondere Cadmium, PCB, und DEHP/DOP, GETR.PAG.S. Report, Bericht der Landesgewerbeanstalt Bayern
- 38 Kollotzek D, Hartmann E, Kassner W, Knurle J, Lemmert-Schmitt E, Beck A (1998) Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen, UBA-Texte 35/98 Band 1, Umweltbundesamt
- 39 Risk Assessment – Draft bis(2-ethylhexyl)phthalat, May 1999, National Chemicals Inspectorate, Box 1384, 17127 Solna, Sweden
- 40 A Leisewitz, W Schwarz (1997) Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalate/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Akylphenolethoxylate); Forschungsbericht 106 01 076, Öko Recherche Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt/Main, Dezember 1997
- 41 D Kollotzek et al (1998) Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen, Band 2; Umweltbundesamt (Hrsg.) UBA-Texte 35/98, Berlin Mai 1998
- 42 E Nielsen, PB Larsen (1996) Toxicological Evaluation and Limit Values for DEHP and Phthalates, other than DEHP, Nr. 6 1996, Danish Environmental Protection Agency, 1996

- 43 Risk Assessment – Draft 1,2-Benzene dicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and di-„isodetyl“phthalate, July 1998, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, 20, avenue de Ségur, 75302 Paris 07 SP, France
- 44 Risk Assessment – Draft Diisonyl Phthalate (DINP), April 1999, Centre antipoison de Lille, 5, avenue Oscar Lambret, 59037 Lille cedex
- 45 <http://www.oxeno.de/Produkte/Produkte.htm>, Datum der Recherche: 09.03.2000
- 46 <http://www.bASF.de/produkte/chemikalien/wm/sicher/phthalate/unters.htm>, Datum der Recherche: 09.03.2000
- 47 CS Giam, HS Chan, GS Neff (1975), Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open ocean biota samples, *Analy. Chem.* 47, 2225-2229
- 48 L Berglund (1999), Occurrence of phthalates in sediments and water in Norway-Sampling and analytical methods, NIVA (Norsk Institutt for Vannforskning), Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 49 M Kolb (1999), Determination of Phthalate Esters in Sewage Sludge with GC/MS, Fachhochschule Ahlen, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 50 E Baltussen et al. (1999), New Strategies in Sample Preparation Based on Polymethylsiloxane Sorption, Eindhoven University of Technology, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 51 EG van der Velde (1999), Occurrence of phthalates in waste water and environmental samples, RIVM (National Institute of Public Health and the Environment), Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 52 U Brüll, J Alberti (1999), Phthalates in water and sediment – an analytical approach -, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 53 K Furtmann (1999), Special problems of phthalate analysis – adsorption, degradation, contamination -, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“,

durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99

- 54 S Bøwadt, BM Petersen, K Klingt (1999), An attempt to make a mass balance for DEHP through two Danish Waste Water Treatment Plants, VKI (Institut for Vandmiljø), Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 55 J Vikelsøe (1999), High resolution mass spectrometry in phthalate analysis of soil, sludge, water and sediments, VKI (Institut for Vandmiljø), Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 56 B Tienpont, P Sandra, F David (1999), Investigation on the relationship between the concentration of phthalates and the presence of PVC, University fo Ghent, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 57 P Sandra, B Tienpont, F Vanwalleghem, F David (1999), Investigation on the relationship between the concentration of phthalates and the presence of PVC, University fo Ghent, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 58 MG Ikonomou, Z-P Lin, FAPC Gobas (1999), Quantitative Determination of Phthalates Esters in Environmental Samples using LC/ESI MS and LC/ESI-MS/MS Based Analytical Methodologies, Institute for Ocean Science, Canada, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 59 M Remberger (1999), Analysis of phthalate esters in Swedish Lakes and Rivers, IVL (Svenska Miljöinstitutet AB), Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 60 N Paxéus (1999), Determination of PAEs in wastewater and sludge – Comparison of different extraction/sample preparation procedures for GC-MS analysis of phthalates in wastewater and sludge, GRYAAB - Göteborgsregionens Ryaverksaktiebolag, Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99
- 61 DJ Letinski (1999), Experiences with analysis of Phthalate ester mixed isomers in environmental matrices, Exxon Biomedical Science, Inc., Vortrag beim „Phthalate Esters Environmental Analysis Workshop“, durchgeführt im *Research Institute for Chromatography in Kortrijk, Belgien* 4-5.11.99

- 62 T Kaiser (1998) Evaluierung des Gefährdungspotenzials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden; UBA Forschungsvorhaben 207 01 036; Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökologische Chemie, Berlin, Mai 1998
- 63 ECPI (1996), Phthalate Esters used in Plasticised PVC, CEFIC (Brissel)
- 64 C Fooken (1997) Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, Umweltplanung Arbeits- und Umweltschutz Heft 2/33, Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, 1997
- 65 A Wenzel et al (1998) Konzentration östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien, UBA Forschungsbericht 216 02 011/11 Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), Schmallenberg, Juli 1998
- 66 J Vehlow (1997) Thermal Treatment of Plastics in a Municipal Solid Waste Incinerator, Workshop OSPARCOM Paris 20-21 May 1997
- 67 S Bachmann (1999), Alles Geschmacksache, Die Zeit 25.11.99, 18
- 68 C Wernicke (1999), Der Brüsseler Beißring, Die Zeit 25.11.99, 17
- 69 M Gülden (1997) Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächenwasser, UBA Forschungsbericht 102 04 279, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- 70 G Gans (1996), Phthalate als Weichmacher, BASF AG, Vortrag Umweltbundesamt, 04.09.1996
- 71 T Colborn, C Clement (1992), Chemically-induced alterations in sexual and functional development: the wildlife-human connection, Adv. Mod. Environ. Toxicol. XXL, Princeton NJ
- 72 RM Sharpe (1995), Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production, Environ. Health Persp., 103, 1995, 1136-1143
- 73 RN Wine (1997), Reproductive Toxicity of Di-n-butylphthalate in a continuous breeding protocol in sprague-Dawley rats, Environ. Health Persp. 105, 1997, 102-107
- 74 J Ahlers (1996) Bewertung der Umweltverträglichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt Teil II, UBA-Texte 38/96, Berlin 1996
- 75 OSPAR Commission (1999) Marine occurrence and toxicity of phthalates identifying gaps of knowledge that SIME could address; Meeting of the working group on concentrations, trends and effects of substances in the marine environment (SIME), Dublin, February 1999

- 76 F Pedersen (1996) Review of Environmental Fate and Effects of di(2-ethylhexyl)phthalate; Working Report No. 54 1996; Danish Environmental Protection Agency
- 77 U Brüll (2000), Phthalatanalytik in Wasser und Sediment – Vortrag Umweltanalyttage NRW 2000, 19-21.06.2000, Mühlheim/Ruhr
- 78 S Denzer, M Herrchen (1999) Vorschlag für eine Liste von prioritären Stoffen im Rahmen der zukünftigen Wasserrahmenrichtlinie der EU; UBA Forschungsbericht 297 28 708; Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie; Schmallenberg, 1999
- 79 Third North Sea Conference: Annex 1A(List of priority substances agreed by the Third North Sea Conference) and 1D (Reference list of substances agreed by the Third North Sea Conference) (e.g. Annex 1D to the Hague Declaration), for further seleczion of priority substances), in Oslo and Paris Conventions for the Prevention of Marine Pollution, Working Group on Diffuse Sources (DIFF), Oslo: 20-24 October 1997, Summary Record DIFF 97/19/E-1 Annex 8
- 80 List of substances identified as of concern by OSPAR Work-Programme, Annex 3, in: Ministerial Meeting of the OSPAR Commission, Sintra: 22-23 July 1998, Draft Summary Record OSPAR 98/14/1, Annex 34 (Ref. N° 1998-16)
- 81 Priority List 1-3 identified under Council Regulation No 793/93: OJ, No. L 131/4 of 26.5.1994, Annex (first list); OJ No L 231/19 of 28.9.1995, Annex (second list); OJ No. L 25/13 of 28.1.1997, Annex (third list)
- 82 M Sharpe (2000) Phthalates: a ban too far; J. Environ. Monit. 2, 2000, 4N-7N
- 83 98/485/EG (1998) Empfehlung der Kommission vom 1.7.98 betreffend bestimmte Baby-und Spielzeugartikel aus phthalathaltigen Weich-PVC, die dazu bestimmt sind, von Kleinkindern in den Mund genommen zu werden. Abl. L217/35 S. 98
- 84 Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG (1999) http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/dat/1999/de_599PC0577.html
- 85 Vorschlag für eine Entscheidung des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpoltik (2000), Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Brüssel 18.02.2000, 2000/0035 (COD)
- 86 NAW I 2/UA 2 Boden- und Abfalluntersuchung Chemische Verfahren (2000), Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie; hier Working document on sludge, 2nd draft, 12.01.2000, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin

- 87 Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive
93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the
Commission Regulation 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances
- 88 Nordic Council of Ministers (1996), Chemicals with Estrogen-like effects, Tema
Nord 1996, 580, 278
- 89 Risk assessment – Draft, C Cezard, M Mathieu-Nolf (1999) Risk assesment:
consumer exposure Diisobutyl phthalate DINP – draft; Centre antipoison de
Lille; Ministere de l'aménagement du territoire et de l'environnement; France
- 90 E Mylchreest et al (1999) Disruption of androgen-regulated male reproductive
development by di(n-butyl)phthalate during late gestation in rats is different
from flutamide, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1999 Apr. 15, 156(2), 81-95
- 91 PM Foster et al (2000) Effects of di-n-butyl phthalate (DBP) on male
reproductive development in the rat: implications for human risk assessment,
Food Chem. Toxicol. 2000, 38(1 Suppl.), 97-99
- 92 LE Gray Jr. et al (1999) Administration of potentially antiandrogenic pesticides
(procymidone, linuron, ipridione, chlozolinate, p,p'-DDE and ketoconazole) and
toxic substances (dibutyl- and diethylhexyl-phthalate, PCB 169, and ethane
dimethane sulphonate) during sexual differentiation produces divers profiles of
reproductive malformations in the male rat, *Toxicol. Ind. Health* 1999 Jan-Mar,
15(1-2), 94-118
- 93 E Mylchreest et al (2000) Dose-dependent alterations in androgen-regulated
male reproductive development in rats exposed to Di(n-butyl) phthalate during
late gestation, *Toxicol. Sci.* 2000 May, 55(1), 143-151

Anhang A

Übersicht der Phthalate

Anhang A

Übersicht der Phthalate

| Abk. | CAS-Nr. | 1,2-Benzoldicarbonsäure,...,ester |
|--------|------------|-----------------------------------|
| BBoEP | 33374-28-6 | butyl butoxyethyl |
| BboOeP | 00085-70-1 | butyl 2-butoxy-2-oxoethyl |
| BBzP | 00085-68-7 | butyl benzyl |
| BCHP | 00084-64-0 | butylcyclohexyl |
| BDcP | 00089-19-0 | butyldecyl |
| BEHP | 00085-69-8 | butyl 2-ethylhexyl |
| BMNP | 00089-18-9 | butyl 8-methylhonyl |
| BMPP | 17851-53-5 | butyl 2-methylpropyl |
| BOP | 00084-78-6 | butyloctyl |
| BzEHP | 18750-05-5 | benzyl 2-ethylhexyl |
| DAIP | 00131-17-9 | diallyl |
| DboEP | 00117-83-9 | di(2-butoxyethyl) |
| DBP | 00084-74-2 | dibutyl |
| DBzP | 00523-31-9 | dibenzyl |
| DCHP | 00084-61-7 | dicyclohexyl |
| DCPeP | 18699-38-2 | dicyclopenty |
| DDcP | 00084-77-5 | didecyl |
| DDdP | 02432-90-8 | didodecyl |
| DEBP | 07299-89-0 | di(2-ethylbutyl) |
| DEHP | 00117-81-7 | di(2-ethylhexyl) |
| DEoEP | 00605-54-9 | di(2-ethoxyethyl) |
| DEP | 00084-66-2 | diethyl |
| DHP | 00084-75-3 | dihexyl |
| DHpp | 03648-21-3 | diheptyl |
| DMBP | 00605-50-5 | di(3-methylbutyl) |
| DMCHP | 27987-25-3 | dimethylcyclonexyl |
| DMDDP | 27253-26-5 | di(11-methyldodecyl) |
| DMEP | 00605-45-8 | di(1-methylethyl) |
| DMHP | 41451-28-9 | di(5-methylhexyl) |
| DMHpp | 00131-15-7 | di(6-methylheptyl) |
| DMNP | 00089-16-7 | di(8-methylhonyl) |
| DMoEP | 00117-82-8 | di(2-methoxyethyl) |

Anhang A

Übersicht der Phthalate

| Abk. | CAS-Nr. | 1,2-Benzoldicarbonsäure,... ,...,ester |
|--------|------------|----------------------------------------|
| DMOP | 28553-12-0 | di(7-methyloctyl) |
| DMP | 00131-11-3 | dimethyl |
| DMPeP | 00146-50-9 | di(4-methylpentyl) |
| DMPP | 00084-69-5 | di(2-methylpropyl) |
| DNP | 00084-76-4 | dinonyl |
| DCP | 00117-84-0 | diocetyl |
| DPeP | 00131-18-0 | dipentyl |
| DPhP | 00084-62-8 | diphenyl |
| DPP | 00131-16-8 | dipropyl |
| DTdP | 00119-06-2 | ditridecyl |
| DTMHP | 04628-60-8 | di(3,3,5-trimethylhexyl) |
| DUP | 03648-20-2 | diundecyl |
| EEoOeP | 00084-72-0 | ethyl 2-ethoxy-2-oxoethyl |
| EHMNP | 00089-13-4 | 2-ethylhexyl-8-methylnonyl |
| MEoOeP | 00085-71-2 | methyl 2-ethoxy-2-oxoethyl |
| HDCP | 25724-58-7 | hexyldecyl |
| HMNP | 61702-81-6 | hexyl 8-methylnonyl |
| MBP | 34006-76-3 | methylbutyl |
| MHpMNP | 00119-05-1 | 6-methylhepty-8-methylnonyl |
| MMoOeP | 53161-30-1 | methylmethoxyxooethyl |
| ODCP | 00119-07-3 | octyldecyl |
| OMNP | 01330-96-7 | octyl-8-methylnonyl |
| SBP | 00131-70-4 | monobutyl |
| SEHP | 04376-20-9 | mono(2-ethylhexyl) |
| SEP | 02306-33-4 | monoethyl |
| SMP | 04376-18-5 | monomethyl |
| SPeP | 24539-56-8 | monopentyl |

Anhang B

Standardarbeitsanweisung
„Phthalatbestimmung wässriger Proben“

Arbeitsanweisung zur Bestimmung von Phthalaten in wässrigen Medien

1

1 Anwendungsbereich

Das Analysenverfahren gilt für die Bestimmung der in Tabelle 1 genannten Phthalatverbindungen in Grundwasser, Oberflächenwasser, Abwasser und Trinkwasser in einer Massenkonzentration je nach Substanz ab 20 - 150 ng/ L Wasser.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannten Verbindungen ist nicht ausgeschlossen, ist jedoch im Einzelfall zu prüfen.

Tabelle 1: Liste der geprüften Phthalatverbindungen

| Nr. | Name | Summenformel | Abkürzung | Molare Masse (g/mol) | CAS ¹⁾ - Nummer |
|-----|----------------------------------|------------------------------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | Dimethylphthalat | C ₁₁ H ₁₆ O ₄ | DMP | 194,2 | 00131-11-3 |
| 2 | Diethylphthalat | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | DEP | 222,24 | 00084-66-2 |
| 3 | Dipropylphthalat | C ₁₄ H ₁₈ O ₄ | DPP | 250,3 | 00131-16-8 |
| 4 | Di-(2-methyl- propyl)phthalat | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | DMPP | 278,4 | 00084-69-5 |
| 5 | Dibutylphthalat | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | DBP | 278,4 | 00084-74-2 |
| 6 | Butylbenzylphthalat | C ₁₉ H ₂₀ O ₄ | BBZP | 312,4 | 00085-68-7 |
| 7 | Dicyclohexylphthalat | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ | DCHP | 330,4 | 00084-61-7 |
| 8 | Di-(2- ethylhexyl)phthalat | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | DEHP | 390,0 | 00117-81-7 |
| 9 | Diocetylphthalat | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | DOP | 390,0 | 00117-84-0 |
| 10 | Didecylphthalat | C ₂₈ H ₄₆ O ₄ | DDCP | 446,7 | 00084-77-5 |
| 11 | Diundecylphthalat | C ₃₀ H ₅₀ O ₄ | DUP | 474,4 | 03648-20-2 |

¹⁾) CAS: Chemical abstracts System

2 Prinzip

Die in der Wasserprobe enthaltenen Substanzen werden durch Fest-flüssig- Extraktion (Festphasenextraktion) angereichert und anschließend mittels Gaschromatographie auf Kapillarsäulen chromatographisch getrennt. Mit einem massenselektiven Detektor (MSD) werden die Substanzen identifiziert und quantifiziert.

3 Störungen

Phthalate sind auf Grund ihrer Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen ubiquitär in der Umwelt und Labor verbreitet. Besonderer Augenmerk gilt daher der Vermeidung von Kontaminationen.

3.1 Störungen bei der Probennahme

Um Störungen und Querkontaminationen zu vermeiden, darf kein Kunststoffmaterial (auch Schläuche etc.) verwendet werden.

3.2 Störungen bei der Anreicherung

Die im Handel erhältlichen RP-C18 Materialien sind von unterschiedlicher Beschaffenheit. Schwankungen in der Qualität können von Charge zu Charge eines Herstellers auftreten. Die Wiederfindungsichten einzelner Verbindungen können auch in Abhängigkeit von ihrer Konzentration schwanken; sie sind daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen und bei Verwendung einer neuen Charge zu prüfen.

Analysenserien sollten deshalb nur mit dem Material aus einer Charge durchgeführt werden.

Insbesondere aus der Laborluft können Querkontaminationen entstehen. Daher sollten, so weit wie möglich, sämtliche Kunststoffteile aus dem Labor entfernt werden.

Auch in Reinigungsmitteln sind Phthalatverbindungen enthalten und können bei regelmäßiger Anwendung die Laborluft stark kontaminiieren. Während der Anwendung dieses Verfahren sollte auf die Verwendung derartiger Mittel verzichtet werden.

3.3 Störungen bei der Gaschromatographie

Durch das im Injektor befindliche Septum können Phthalate in das System eingetragen werden.

Es sind kontaminationsarme Septen zu verwenden.

Auch die Dichtungen bzw. Septen der Probenflaschen (siehe 6) können Phthalate enthalten.. Es muß daher sichergestellt werden, daß unbelastete Septen eingesetzt werden.

4 Geräte

Alle mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommenden Glasgeräte müssen frei von Phthalatverbindungen sein. Dies geschieht durch eine sorgfältige Vorbehandlung aller Geräte.

- Enghals- Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1000 und 2000 ml, z.B. Standflasche DIN 12036 - E 1000-G
- Trockenschrank
- Muffelofen, steuerbar, bis max. Temperatur von 400°C, Volumen > 60 L
- Vakuumvorrichtung zur Durchführung der Festphasenextraktion
- Edelstahlsperrhahn mit Edelstahlkonus und Lueranschluß zur separaten Anlegung des Vakuums
- Woulfsche Flasche, Nennvolumen 5 Liter
- Probenflaschen aus Glas mit inertem Verschluß, z.B. PTFE- beschichtetem Septum, zum Aufbewahren der Extrakte sowie Probenflaschen aus Glas mit inertem Septum, Volumen etwa 2 ml, zum Aufbewahren der Extrakte für den Autosamplerbetrieb
- 6 ml Glaskartuschen, mit Luer- Konus und Schliff NS14/23

- Probenreservoir, Glassäule mit Durchmesser von 4 cm und einer Länge von ca. 35 cm, Schliff NS 14/23
- PTFE- Fritten für 6 ml Glaskartuschen
- Aluminiumscheibe zur Abdeckung des Probenreservoirs, Durchmesser 4,5 cm, mit einer runden Vertiefung im Bereich von 3,4 bis 4,5 cm. In der Mitte der Aluminiumplatte befindet sich eine Bohrung für einen Luer-Konus, Durchmesser 0,5 cm.
- Aluminiumfolie, 4 h bei 400°C geglüht
- Edelstahlbehälter, zur Aufbewahrung kleinerer Glasgeräte
- Messzylinder, Nennvolumen 250 ml und 500 ml, z. B. Messzylinder DIN 12680-ME 100
- Messkolben, Nennvolumen 1 ml, 2 ml, 10 ml, 25 ml, z. B. Messkolben DIN 12664-MS A 25
- Einweg-Pasteur-Pipetten aus Glas, Volumen z. B. 2 ml
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2 µl, 5 µl, 10 µl und 50 µl, Grenzabweichung $\pm 2\%$
- Volumenanteil
- Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC/MSD)
- Gasversorgung nach den Angaben des Geräteherstellers
- Glas- oder Quarzkapillaren (fused silica) mit unpolärer Trennphase (siehe Anhang B); innerer Durchmesser unter 0,25 mm, Länge etwa 30 m, Filmdicke 0,25 µm bis 0,35 µm.
Die Qualität der Säule ist zu prüfen.

Beispiele für Kapillarsäulen

BEISPIEL 1:

Phase 95 / 5 Phenyl Methyl Siloxan

Länge: 30 m, Innen-Durchmesser : 0,25 mm, Filmdicke : 0,25µm

BEISPIEL 2:

Phase 100 % Polyethylenglycol

Länge: 30 m, Innen-Durchmesser : 0,25 mm, Filmdicke : 0,25µm

BEISPIEL 3:

Phase 34 / 64 / 2 Phenyl- / Methyl- / Vinyl- Silicon

Länge: 30 m, Innen-Durchmesser : 0,32 mm, Filmdicke : 0,25µm

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Als Reagenzien werden ausschließlich solche des Reinheitsgrades "zur Analyse" oder höherer Reinheitsgrade verwendet.

Alle Reagenzien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die massenspektrometrische Bestimmung der Phthalate im Rahmen der Nachweisgrenze dieses Verfahrens gestattet. Dies ist durch Blindwertuntersuchungen zu prüfen und gegebenenfalls durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen sicherzustellen.

- Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach den Angaben des Gerätsherstellers

- Stickstoff hochrein, Volumenanteil mindestens 99,999% zum Trocknen und gegebenenfalls zum Einengen der Extrakte
- Ethylacetat, supra solv.
- Methanol
- Isooctan (2,2,4-trimethylpentan)
- Quarzwolle, mindestens 4h bei 400°C geglüht
- RP- C18- Material oder geeignetes anderes Adsorbens
- Aluminumoxid, neutral, Al2O3, mindestens 4 h bei 400°C geglüht
- Interne Standards, Diallylphthalat, DAIP, 4-fach am Benzolring deuteriertes Di-n-butylphthalat, "D4-ring-DBP", 4-fach am Benzolring deuteriertes Di-n-octylphthalat, "D4-ring-DOP"
- Referenzsubstanzen der in Tab.1 genannten Phthalate mit definierter Massenkonzentration zur Herstellung von Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt
- Lösungen der Einzelsubstanzen; z. B. je 10 mg einer Referenzsubstanz in einem 10 ml Meßkolben vorlegen, in Ethylacetat lösen bis zur Marke auffüllen (erhaltene Konzentration: 1g/L Ethylacetat). Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt, ihre Konzentration sollte mindestens vierteljährlich geprüft werden.
- Stammlösung z.B. je zwischen 100 und 500 µl einer Lösung der Einzelsubstanzen in einem 10 ml Meßkolben vorlegen und mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen (je erhaltene Konzentrationen 10-50 mg/L Ethylacetat). Die Lösung wird bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt, ihre Konzentration sollte mindestens vierteljährlich geprüft werden.
- Bezugslösung für die Mehrpunktkalibration. Die Lösungen werden durch entsprechende Verdünnungen der Stammlösung in Ethylacetat hergestellt. Die Bezugslösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentration sollten mindestens alle 3 Wochen überprüft werden.
- Lösung der internen Standards. z.B. 0,1 g Di-n-octylphthalat (D4-Ring) in einen zur Hälfte mit phthalatfreiem Ethylacetat gefüllten Meßkolben einwiegen, mit Ethylacetat bis zur Eichmarke auffüllen z.B. 0,25 g Di-n-butylphthalat (D4-Ring) in einen zur Hälfte mit phthalatfreiem Ethylacetat gefüllten Meßkolben einwiegen, mit Ethylacetat bis zur Eichmarke auffüllen. Aus beiden Lösungen eine Lösung herstellen, indem beide Lösungen z.B. 1: 100 verdünnt werden. Hierzu 0,1 ml jeder Lösung in einen mit ca. 5 ml Ethylacetat gefüllten 10 ml Meßkolben geben. Mit Ethylacetat bis zur Eichmarke auffüllen. Aus dieser 1:100 Verdünnung z.B. 50µl in 250 ml Ethylacetat geben; (Di-n-octylphthalat (D4): 0,02mg/L Ethylacetat (EA); --> 160ng/L Wasser); (Di-n-butylphthalat (D4): 0,05mg/L EA; --> 400ng/L Wasser)
- Standardlösung zur Ermittlung der Retentionszeiten. Die Lösungen der Einzelsubstanzen z.B. 1:1000 mit Ethylacetat verdünnen.
- Helium, He, Massenanteil mindestens 99,999 %

6 Probenahme

Die Probenahmeflasche und Schliffstopfen vorbehandeln. Die Standflaschen vollständig mit Probenwasser füllen.

Grundsätzlich soll die Probenahme mit Edelstahlheimern oder Glasgefäßen erfolgen (Probenschöpfer). Um Kontaminationen zu vermeiden, kein Kunststoffmaterial (auch Schläuche etc.) verwenden. Ist dies jedoch in einzelnen Fällen nicht zu vermeiden, so ist dies auf dem Probenahmekprotokoll zu vermerken.

Die Proben möglichst unverzüglich aufarbeiten. Ansonsten die Wasserprobe bei 4°C im Dunkeln aufbewahren und innerhalb von 4 Tagen nach der Probenahme aufarbeiten.

7 Durchführung

7.1 Vorbehandlung der Glasgeräte

Sämtliche zur Analytik verwendeten Glasgeräte in der Spülmaschine spülen und anschließend im Trockenschrank bei 105°C trocknen.

Die vorgespülten Glasgeräte im Muffelofen bei folgendem Temperaturprogramm ausheizen:

100°C / 2,5 °C min⁻¹ / 250°C / 10 °C min⁻¹ / 400°C / 75 min isotherm

Anschließend ca. 12 h auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Die abgekühlte Glasgeräte mit entsp. Verschlüssen z.B. Stopfen oder Alu-Folie verschließen. Bei größeren Geräten ist diese Maßnahme notwendig. Kleinere Glasgeräte in dekontaminierten (ausgeheizten) Edelstahlbehälter oder Glasgeräten mit entsp. Verschluß lagern.

Damit kein Verlust durch Adsorption des Analyten an der Gefäßwandung stattfinden kann, mit Hilfe von Pasteurpipetten die Wandungen der Glasgeräte mit Isooktan benetzen; das Lösungsmittel ausgießen und verwerfen.

Das restliche noch verbleibende Lösungsmittel an den Glasteilen im Abzug verdunsten lassen.

Diese Deaktivierung der Oberfläche kann direkt nach dem Ausheizen und Abkühlen oder kurz vor Verwendung der Geräte erfolgen.

7.2 Extraktion

Es werden grundsätzlich Vollwasserproben eingesetzt, d.h. Schwebstoffe werden nicht separat vorher abgetrennt. Vor der Untersuchung müssen die Proben gut homogenisiert werden.

7.2.1 Konditionierung des Festphasenmaterials

Die zur Adsorption verwendeten Kartuschen wie folgt vorbereiten:

Füllen der Kartuschen in folgender Reihenfolge:

- PTFE Fritte
- 250 mg RPC18- Material
- ausgeglühte Glaswolle
- Deaktivierung des Kartuschenreservoirs, Reinigung des RPC18-Materials
- 1 x mit Säulenvolumen Ethylacetat spülen
- mit Stickstoff ca. 10 Sekunden trocknen
- Adsorbens mit 2 x Säulenfüllung Methanol spülen

Nach dem Spülvorgang mit Methanol darf das Adsorbens nicht mehr trockenlaufen. Dies kann mit eingesetzten Edelstahlsperrhähnen verhindert werden.

- Die Kartusche mit desaktivierte Probenreservoir verbinden.

- In das Probenreservoir mit Hilfe eines Meßzylinders 250 ml Probe einfüllen. Alternativ kann die Probe auch direkt in das Probenreservoir eingewogen werden. Auf das Probenreservoir eine Aluminiumplatte stecken. In die dort befindliche Bohrung eine Kartusche (vorbehandelt s.o.) stecken, damit Kontaminationen aus der Luft verringert werden.
- Mit einer Durchflußrate von ca. 2-15 ml/min (ca. 530 Torr) die Probe mit Hilfe einer Vakubox über die Kartusche ziehen.
- Eine 5-minütige Trocknung der Kartusche unter Stickstoff durchführen. Hierzu die Kartuschen unter Anlegen von Vakuum auf eine Vakuum Box stecken. Dadurch wird der Stickstoff direkt über die Kartusche gesogen.
- Nach dem Trocknen der Kartusche die Elution vornehmen.
- Die Elution mit 2 ml Lösung der internen Standards auf einer Vakuumvorrichtung unter Normaldruck durchführen. Nachdem die 2 ml Elutionsmittel eluiert sind, ganz kurz ein Vakuum anlegen, damit noch verbleibende Resttropfen aufgefangen werden können. Mit Hilfe der internen Standards können Verdampfungsverluste und Injektionsschwankungen eliminiert werden.
- Den erhaltenen Extrakt in entsp. GC-Vials abfüllen. Zwischen Vial und Verschlußkappe ausgeglühte Aluminiumfolie einbringen. Hierdurch wird vermieden, daß in den Septen befindliche Phthalate den Extrakt kontaminieren.

7.2.2 Reinigung des Extraktes

Bei Abwasserproben eine Reinigung des erhaltenen Extraktes vornehmen.

- Hierzu 1g frisch aktiviertes Aluminiumoxid Al_2O_3 (400°C , 4h) in Glasextraktionsäule zwischen zwei PTFE Fritten plazieren.
- Das Al_2O_3 mit 1x Säulenfüllung Ethylacetat reinigen.
- 1 Minute im Stickstoffstrom trocknen.
- Den zu reinigenden Extrakt über die Säule geben und in einem Zentrifugenglas auffangen.

7.3 Gaschromatographie

Die Geräteparameter sind anhand der Betriebsanleitung der Hersteller zu optimieren. Zur Trennung Quarzkapillarsäulen verwenden.
Um das Einlaßsystem phthalatfrei zu spülen, mindestens fünf mal Ethylacetat in das System injizieren.

7.4 Blindwertmessungen

Anhand regelmäßiger Blindwertmessungen ist der einwandfreie Zustand der Geräte und Reagenzien zu kontrollieren.
Hierbei eine mit RPC18 gefüllte Kartusche behandeln wie eine Probe. Während der Adsorptionszeit werden die Kartuschen jedoch mit einem Schliffstopfen verschlossen. In jeder Probenserie sind zwei Blindproben mitzuführen.
Weitere Verfahrensweise siehe 7.2.1-7.3

7.5 Identifizierung einzelner Verbindungen

7.5.1 Allgemeines

Einzelne Verbindungen in der Probe werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der jeweiligen Peaks in den Prober-Chromatogrammen mit den unter den gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der Substanzpeaks in Gaschromatogrammen einer Bezugslösung verglichen werden.

Enthält das Gaschromatogramm des Probenextraktes bei der substanzspezifischen Retentionszeit auf der Kapillarsäule keinen Peak, so wird die Verbindung als nicht nachgewiesen betrachtet.

Tritt dagegen bei einer bestimmten, substanzspezifischen Retentionszeit ein Peak auf, so ist das Vorhandensein der gesuchten Verbindung möglich. Die Identität dieser Verbindung muß jedoch gegebenenfalls durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

7.5.2 Identifizierung einzelner Verbindungen mit massenspektrometrischer Detektion

Die einzelnen Verbindungen der Probe gilt als identifiziert, wenn

die Retentionszeit der jeweiligen Peaks in den Totalionenstromchromatogramm bzw. der Einzelmassenchromatogrammen innerhalb Grenzabweichungen von $RT = \pm 0,03$ min liegen, verglichen mit den unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der jeweiligen Substanzpeaks in den Totalionenstromchromatogrammen bzw. Einzelmassenchromatogrammen der Bezugslösung

und

wenn komplette, vom Untergrund bereinigte Massenspektren der Bezugsverbindungen mit den an der Retentionszeit im Totalionenstromchromatogramm der Wasserprobe vorliegen, gleichfalls untergrundbereinigte Massenspektren übereinstimmen

oder

wenn zumindest zwei ausreichend charakteristische Molekül- und Fragmentionen der Bezugsverbindungen (siehe Tabelle 2) mit denen der zu identifizierenden Verbindungen der ihren relativen Peakintensitäten übereinstimmen.

Tabelle 2: Liste mit Massenfragmenten der Bezugssubstanzen

| Bezugssubstanz | Abkürzung | Hauptmassenfragmente M ₁ | M ₂ | M ₃ |
|--------------------------------|-----------|-------------------------------------|----------------|----------------|
| 1 Dimethylphthalat | DMP | 163 | 194 | 135 |
| 2 Diethylphthalat | DEP | 149 | 177 | 222 |
| 3 Dipropylphthalat | DPP | 149 | 209 | 191 |
| 4 Di (2-methyl-propyl)phthalat | DMPP | 149 | 223 | — |

| | | | | | |
|----|----------------------------|------|-----|-----|-----|
| 5 | Dibutylphthalat | DBP | 149 | 223 | 278 |
| 6 | Butylbenzylphthalat | BBzP | 149 | 206 | 312 |
| 7 | Dicyclohexylphthalat | DCHP | 149 | 167 | 249 |
| 8 | Di (2-ethylhexyl)phthalat | DEHP | 149 | 167 | 279 |
| 9 | Diocetylphthalat | DOP | 149 | 279 | 207 |
| 10 | Didecylphthalat | DDCP | 149 | 307 | --- |
| 11 | Diundecylphthalat | DUP | 149 | 321 | --- |

8 Kalibrierung

8.1 Allgemeines

- Für jede gesuchte Verbindung das Bestimmungsverfahren mit Einzel- oder zweckmäßigerweise mit Multikomponenten- Bezugslösungen kalibrieren.
- Das gesamte Bestimmungsverfahren so gestalten, daß sich eine lineare Abhängigkeit vom Meßsignal zur Konzentration ergibt.
- Den linearen Arbeitsbereich durch mindestens fünf Punkte verschiedener Konzentration ermitteln (siehe DIN 38402-51)
- Die für eine Substanz ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur für den damit abgedeckten Konzentrationsbereich; sie ist außerdem abhängig vom Betriebszustand des Gaschromatographen und muß regelmäßig geprüft werden. Für den Routinebetrieb ist eine Prüfung der Kalibrierungsfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung ausreichend.
- Für die Aufstellung der Bezugsfunktionen wird eine Arbeitsweise angegeben, wobei der Arbeitsbereich den realen Anforderungen angepaßt wird: Kalibrierung mit externem Standard, nicht über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung des internen Standards)

Zur Bedeutung der im folgenden Text verwendeten Indizes siehe Tabelle 3.

Tabelle 3: Bedeutung der Indizes

| Index | Bedeutung |
|-------|-----------------------------------|
| i | Identität der Substanz |
| e | Kalibrierungen |
| g | Gesamtverfahren |
| j | fortlaufende Zahl bei Wertepaaren |

8.2. Kalibrierung mit externem Standard, nicht über das Gesamtverfahren

Für jede zu bestimmende Substanz eine Bezugsfunktion aus mindestens fünf Punkten aufstellen; dabei zweckmäßigerweise alle in Tabelle 1 genannten Phthalatverbindungen in einem Arbeitsgang untersuchen.
Voraussetzung ist die Kenntnis der Retentionszeiten der jeweiligen Einzelsubstanzen. Diese werden mit den Lösungen der Einzelsubstanzen ermittelt.

Die Aufstellung der Bezugsfunktion wird nach Einspritzen der Bezugslösungen vorgenommen. Das Injektionsvolumen ist sowohl bei der Kalibrierung als auch bei der Probenmessung gleich groß zu halten.

Die Bezugsfunktion graphisch darstellen.

Hierzu die Meßwerte y_{iej} (Peakfläche, Peakhöhe oder Intergrationseinheiten) für jede Substanz i auf der Ordinate und die zugehörige Massenkonzentration ρ_{iej} auf der Abszisse eintragen.

Für die so erhaltenen Meßwertreihe aus den Wertepaaren y_{iej} und ρ_{iej} durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermitteln:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{iej} + b_{ig} \quad (1)$$

Dabei ist:

y_{ie} der Meßwert der Substanz i bei der Kalibration in Abhängigkeit von ρ_{iej} , Einheit auswertungsabhängig, z.B. Flächenwert
 m_i die Steigung der Bezugsgesetzen der Substanz i (entspricht dem stoffspezifischen Responsefaktor), z.B. in Flächenwert * Liter je Nanogramm;
 ρ_{iej} die Massenkonzentration der Substanz i (externer Standard in der Bezugslösung), in Mikrogramm je Liter;
 b_{ig} der Achsenabschnitt der Bezugsgesetzen auf der Ordinate der Substanz i .

8.3 Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren

Eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren ist schwer vorzunehmen, da kein blindwertfreies Wasser zu beziehen ist.

8.4 Bestimmung der laborinternen Wiederfindungsrate

Zuverlässige Wiederfindungsraten werden erhalten, wenn die Wiederfindungen auf verschiedenen Konzentrationsniveaus, gleichmäßig verteilt über den Arbeitsbereich, bestimmt und die Einzelergebnisse zu einer mittleren, substanzbezogenen Wiederfindungsrate A_i zusammengefaßt werden.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate z.B. 250 ml Wasser (am besten eignet sich Oberflächenwasser) mit unterschiedlichen Volumina Bezugslösung dotieren und in gleicher Weise auarbeiten und analysieren wie eine reale Wasserprobe.
 Parallel dazu das Oberflächenwasser undotiert untersuchen, um anschließend über Differenzbildung bei den einzelnen Substanzen die Wiederfindungsraten ermitteln zu können.

Unter Zuhilfenahme des Kalibrierverfahrens (nach 8.2) die Substanzbezogene, mittlere Wiederfindungsrate A_i für die Substanz i nach den Gleichungen (2) und (3) bestimmen:

$$\bar{A}_i = \frac{\sum_{n=1}^N A_{i,n}}{N} \quad (2)$$

$$A_{i,n} = \frac{\rho_{i,n,gef}}{\rho_{i,n,soll}} \quad (3)$$

Dabei ist:

\bar{A}_i der Mittelwert der $A_{i,n}$ - Werte;

N die Anzahl der Einzelmesswerte $A_{i,n}$

$A_{i,n}$ die Wiederfindungsrate der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau n;

$\rho_{i,n,gef}$ die wiedergefundene Massenkonzentration der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau n, in Nanogramm je Liter

$\rho_{i,n,soll}$ die vorgegebene Massenkonzentration der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau n, in Nanogramm je Liter

Niedrige und schwankende Wiederfindungsraten deuten auf Matrixeffekte und / oder Schwierigkeiten bei der Extraktion hin.

9 Auswertung

9.1 Berechnung des Einzelergebnisses bei der Kalibrierung mit externem Standard, nicht über das Gesamtverfahren, unter Verwendung der internen Standards

Die Massenkonzentration ρ_i der Substanz i in der Wasserprobe nach Gleichung (4) berechnen:

$$\rho_i = \frac{(y_i - b_i) \cdot V_0 \cdot 1000}{(m_i)} \cdot \frac{A_{is}}{A_p} - B_i \quad (4)$$

Dabei ist:

ρ_i die Massenkonzentration der gesuchten Substanz i in der Wasserprobe in Nanogramm je Liter

y_i — der Meßwert für die gesuchte Substanz i in der Wasserprobe, z.B. Flächenwert

b_i, m_i siehe Gleichung (1)

V_0 das Volumen der Meßlösung , aus der injiziert wurde, in Milliliter

A_{is} die Wiederfindungsrate des internen Standards (siehe Formel 5); die Phthalate von DMP bis DEHP werden mit der Wiederfindungsrate des D4- Ring-DBP , und die Phthalate von DOP bis DUP mit der Wiederfindungsrate des D4-Ring-DOP berechnet

V_P das Volumen der extrahierten Wasserprobe, in Milliliter

11

B_i Blindwert der Substanz i

Ermittlung der Wiederfindungsrate des internen Standards

$$A_{IS} = \frac{Y_{IS} \cdot V_0 \cdot 100}{Y_{IS,t} \cdot 2} \quad (5)$$

Dabei ist:

A_{IS} die Wiederfindungsrate des internen Standards, in Prozent

Y_{IS} der Meßwert des internen Standards in der Probe, z.B. Flächenwert

V_0 das Volumen der Meßlösung, aus der injiziert wurde, in Milliliter

10 Angabe der Ergebnisse

Die Massenkonzentration der Phthalatverbindungen werden in Nanogramm je Liter auf zwei signifikante Stellen angegeben.

BEISPIEL:

Dimethylphthalat 25 ng / L

Diethylhexylphthalat 110 ng / L

11 Analysenbericht

Der Bericht muss sich auf diese Standardarbeitsanweisung beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) Alle Daten, die für eine vollständige Beschreibung der Wasserprobe erforderlich sind; insbesondere Besonderheiten bei der Probennahme
- b) Einzelheiten zur Probenvorbehandlung, falls eine solche durchgeführt wurde;
- c) Einzelheiten zur Probenaufbewahrung vor der Analyse, einschließlich der Angabe des Zeitraums zwischen Probennahme und Analyse;
- d) Art der Probenkonservierung;
- e) Jede Abweichung von diesem Verfahren und Angaben aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben.
- f) Angabe der Ergebnisse nach Abschnitt 12
- g) Art der Absicherung des Analysenverfahren

Literatur

K. Furtmann, Phthalates in surface water - a method for routine trace level analysis;; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994, 384: 291-296

Anhang C

Messwerte

Anhang C – Orientierendes Messprogramm

| Ifd. Nr. | Fluß | Messstelle | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPP [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBzP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] |
|-------------|---------|------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 13 | Emscher | Dinslaken | 0,07 | | 0,22 | 0,10 | | | | 1,2 |
| 25 | Emscher | Dinslaken | | 0,17 | 0,14 | 0,67 | 0,40 | | | 1,7 |
| 109 | Emscher | Dinslaken | | 0,23 | 0,31 | 0,79 | 0,43 | | | 0,51 |
| 10 | Erft | Neuss | 0,05 | 0,13 | | 0,10 | 0,06 | | | 0,24 |
| 104 | Erft | Neuss | | | | 0,24 | 0,14 | | | 0,10 |
| 19 | Erft | Neuss | | < 0,04 | | 0,11 | 0,08 | < 0,05 | | 0,13 |
| 14 | Lippe | Wesel | | 0,07 | | 0,04 | 0,04 | | | |
| 26 | Lippe | Wesel | < 0,02 | 0,34 | | 0,33 | 0,15 | | | 0,19 |
| 105 | Lippe | Wesel | | 0,06 | | 0,13 | 0,11 | | | 0,12 |
| 11 | Rhein | Kleve-Brimmen | | < 0,03 | | 0,11 | 0,10 | 0,35 | | 0,86 |
| 9 | Rhein | Düsseldorf-Flehe | | 0,03 | | 0,03 | < 0,02 | | | < 0,05 |
| 7 | Rhein | Bad Honnef | 0,02 | 0,04 | | 0,04 | 0,08 | | | 2,0 |
| 16 | Rhein | Bad Honnef | 0,09 | 0,80 | | 1,4 | 1,9 | 0,10 | | 0,43 |
| 18 | Rhein | Düsseldorf-Flehe | | 0,03 | | 0,05 | 0,05 | | | 0,15 |
| 23 | Rhein | Kleve-Brimmen | | 0,06 | | 0,19 | 0,14 | 0,41 | | 1,6 |
| 106 | Rhein | Kleve-Brimmen | | 0,06 | | 0,28 | 0,35 | 0,68 | | 1,1 |
| 103 | Rhein | Düsseldorf-Flehe | | | | 0,05 | 0,13 | | | 0,11 |
| 12 | Ruhr | Duisburg | | 0,05 | | 0,11 | 0,04 | | | < 0,03 |
| 24 | Ruhr | Duisburg | 0,04 | 0,12 | | 0,16 | 0,13 | | | 0,17 |
| 108 | Ruhr | Duisburg | | 0,08 | | 0,05 | 0,07 | | | 0,46 |
| 15 | Sieg | Menden | | < 0,03 | | 0,04 | 0,06 | 0,4 | | < 0,05 |
| 8 | Wupper | Opladen | 0,06 | 0,08 | | 0,12 | 0,07 | 1,7* | | 0,15 |
| 17 | Wupper | Opladen | | 0,08 | | 0,05 | 0,16 | 0,16 | 13* | 0,51 |

* Die Daten der Untersuchung sind nicht in die Auswertungen einbezogen worden, da es sich nachweislich um Kontaminationen aus der automatischen Probenahmestation handelte.

Anhang C – Messprogramm A

| Ifd. Nr. | Fluß Nr. | LAWA- Nr. | Messstelle | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPP [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBzP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] |
|-------------|-------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 11 | Rhein | NW 02 | Kleve-Brimmen | | | | 0,11 | 0,1 | 0,35 | | 0,86 |
| 23 | Rhein | NW 02 | Kleve-Brimmen | 0,06 | | 0,19 | 0,14 | 0,41 | | 1,6 | |
| 49 | Warnow | MV 03 | Kessin | 0,03 | < 0,02 | < 0,02 | | | | 0,07 | |
| 50 | Peene | MV 05 | Anklam | 0,05 | | 0,02 | 0,15 | | | 0,19 | |
| 51 | Ücker | MV 06 | Ückermünde | 0,17 | 0,07 | | 0,10 | 0,28 | | | 0,30 |
| 52 | Ems | NI 15 | Herbrum | 0,04 | | 0,04 | 0,12 | | | 0,46 | |
| 53 | Vechte | NI 16 | Laar | < 0,02 | | 0,04 | 0,08 | | | 0,17 | |
| 55 | Oder | BB 09 | Hohenwützen | 0,04 | | 0,04 | 0,10 | | | 0,44 | |
| 57 | Elbe | HH 03 | Zollenspieker | 0,05 | | 0,07 | 0,25 | | | 0,88 | |
| 58 | Elbe | HH 01 | Seemannshöft | < 0,02 | | 0,04 | 0,06 | | | 0,36 | |
| 59 | Weser | HB 01 | Hemelingen | 0,03 | | 0,04 | 0,06 | | | 0,32 | |
| 65 | Rur | NM 21 | Karken-End | < 0,03 | | 0,10 | 0,09 | < 0,07 | | 0,33 | |
| 66 | Niers | NW 19 | Goch | 0,39 | | 0,62 | 0,22 | 0,28 | | 0,47 | |
| 92 | Donau | BY 11 | Jochenstein | | | < 0,05 | < 0,04 | | | < 0,07 | |
| 144 | Hunte | NI 14 | Reithörne | | | 0,06 | 0,16 | | | 0,09 | |
| 145 | Vechte | NI 16 | Laar | | | < 0,04 | 0,07 | | | < 0,08 | |
| 146 | Ems | NI 15 | Herbrum | | | 0,06 | 0,09 | | | < 0,08 | |
| 147 | Weser | HB 01 | Hemelingen | | 0,04 | | 0,04 | 0,21 | | | 0,15 |
| 148 | Elbe | HH 01 | Seemannshöft | < 0,04 | | 0,10 | 0,16 | | | 0,27 | |
| 149 | Elbe | HH 03 | Zollenspieker | < 0,05 | | < 0,04 | 0,09 | | | 0,10 | |
| 150 | Peene | MV 05 | Anklam | 0,09 | | < 0,05 | 0,18 | | | 0,97 | |
| 151 | Ücker | MV 06 | Ückermünde | 0,10 | | 0,04 | 0,18 | | | 1,0 | |
| 153 | Oder | BB 09 | Hohenwützen | < 0,06 | | 0,08 | | | | 0,73 | |
| 155 | Warnow | MV 03 | Kessin | 0,08 | | 0,11 | 0,06 | | | 0,82 | |

Anhang C – Messprogramm B

| Ifd. Nr. | Fluß Nr. | LAWA- Nr. | Messstelle | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPP [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBzP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] |
|-------------|-------------|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 54 | Elbe | SN 04 | Schmilka | 0,09 | | 0,04 | 0,11 | | | | 0,36 |
| 56 | Oder | BB 08 | Frankfurt | | 0,04 | | 0,05 | 0,08 | | | 0,52 |
| 90 | Rhein | BW 01 | Öhningen | | < 0,05 | | | < 0,06 | | | < 0,10 |
| 91 | Rhein | BW 01 | Karlsruhe | | | 0,14 | | | | | 0,08 |
| 152 | Elbe | SN 04 | Schmilka | | 0,08 | | 0,14 | 0,44 | | | 2,3 |
| 154 | Oder | BB 08 | Frankfurt | | 0,08 | | | 0,07 | | | 1,6 |

Anhang C – Messprogramm C

| lfd. Nr. | Messstelle | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPP [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBZP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] |
|-------------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 37 | Leverkusen-Rheindorf | 0,11 | | 1,8 | 0,79 | 1,1 | 0,06 | | 3,1 |
| 38 | Opladen | | 0,06 | | 0,60 | 0,46 | 0,40 | 0,03 | 3,1 |
| 39 | Haus Glüder | | 0,08 | | 0,26 | 0,19 | 0,10 | | 0,99 |
| 40 | Solingen Burg | | 0,10 | | 0,38 | 0,3 | 0,14 | | 1,4 |
| 41 | Kohlfurter Brücke | | | | < 0,10 | | | | 0,89 |
| 42 | Wehr Buchenhofen | | | | | | | | 0,45 |
| 43 | o.h. Rutenbeck | | 0,10 | | < 0,08 | < 0,06 | | | 0,47 |
| 44 | Kluser Brücke | | 0,04 | | 0,19 | < 0,05 | 0,09 | | 0,31 |
| 45 | Blombacher Bach | | 0,06 | | 0,09 | < 0,04 | | | 0,21 |
| 46 | Beyenburger Brücke | | | | 0,08 | 0,14 | | | 0,12 |
| 47 | Kohlfurter Brücke | | | | | | | | 0,23 |
| 48 | Wehr Buchenhofen | | | | < 0,05 | | | | 0,33 |
| 93 | Mirker Bach | 0,09 | 0,51 | | 5,2 | 1,6 | 1,6 | 0,12 | 0,31 |
| 94 | Kohlfurter Brücke | 0,05 | 0,30 | | 4,2 | 1,3 | 1,4 | 0,09 | 2,3 |
| 95 | Papierfabrik | 0,05 | 0,13 | | 0,61 | 0,34 | 0,35 | 0,06 | 0,72 |
| 96 | Papiermühlenbach | | | | 0,10 | 0,09 | | | 0,33 |
| 97 | Münsterener Brücke | < 0,05 | 0,15 | | 1,1 | 0,45 | 0,37 | | 0,72 |
| 98 | Solingen Burg | | < 0,05 | | | 0,49 | 0,16 | | 0,50 |
| 99 | Haus Glüder | 0,09 | 0,18 | | 1,3 | 0,54 | 0,33 | < 0,06 | 0,84 |
| 100 | Opladen | 0,09 | 0,67 | | 4,0 | 0,69 | 0,46 | | 1,1 |
| 101 | kunststoffverarbeitender Betrieb | 0,17 | 0,61 | | 3,4 | 0,56 | 0,27 | 0,05 | 0,81 |
| 102 | Leverkusen Rheindorf | 0,06 | 0,23 | | 1,2 | 0,31 | 0,18 | | 0,71 |
| 173 | Opladen - Pegelhaus | | | | | 0,09 | 0,08 | 2,9 | 0,77 |
| 174 | Opladen - Eimerprobe | | | | | 0,10 | 0,06 | | 0,48 |

Anhang C – Messprogramm D

Anhang C – Messprogramm *Langkettige Phthalate*

| Ifd. Nr. | Messstelle | Matrix | Einheit | DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP | DOP | DDcP | DUP | DMNP | technisches Produkt |
|-------------|---------------------------------------|-------------|---------|------|------|-----------|------|------|-----------|------|------|-----------|------|------|------|------------------------|
| 30 | Regenbecken BAB 4 - Probensammler | Wasser | [µg/l] | 0,57 | 0,45 | < 0,04 | 0,95 | 0,83 | 1,8 | < BG | 560 | < BG | 0,29 | < BG | nb | 24 |
| 31 | Regenbecken BAB 4 - Becken | Wasser | [µg/l] | < BG | 0,03 | < Bg | 0,82 | 0,59 | 2,1 | 0,22 | 7,0 | < 0,12 | < BG | < BG | nb | 8,6 |
| 32 | Regenbecken BAB 59 - Becken | Wasser | [µg/l] | 0,22 | 0,28 | < BG | 0,41 | 0,29 | < BG | 0,11 | 13 | nb | < BG | < BG | nb | 14 |
| 33 | Regenbecken BAB 59 - Probensammler | Wasser | [µg/l] | 0,09 | 0,18 | < BG | 0,25 | 0,23 | < BG | nb | 240 | nb | 0,31 | < BG | nb | 25 |
| SE 68 | Regenbecken BAB 4 | Sediment | [mg/kg] | 0,11 | < BG | < BG | 0,31 | nb | 12 | 4,5 | 660 | 6,6 | 1,3 | < BG | 1150 | 1650 |
| SE 67 | Regenbecken BAB 59 | Sediment | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | < BG | nb | < BG | < BG | 1300 | < BG | < BG | < BG | 650 | 750 |
| SE 156 | Pegel Köln - "Wupper | Schwebstoff | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,08 | 0,28 | < BG | < BG | 9,5 | < BG | < BG | < BG | 10 | 8,8 |
| SE 125 | Bimmen - Rhein | Schwebstoff | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,02 | 0,08 | < 0,02 | < BG | 1,6 | < BG | < BG | < BG | 9,2 | 1,9 |
| SE 124 | Bad Honnel - Rhein | Schwebstoff | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,01 | 0,04 | 0,03 | < BG | 1,9 | < BG | < BG | < BG | 6,0 | 1,2 |
| SE 119 | Hafen Rheinpreussen | Sediment | [mg/kg] | 0,02 | < BG | < BG | 0,17 | 0,49 | 0,27 | 0,18 | 50 | < BG | < BG | 0,53 | nb | nb |
| SE 118 | Eisenbahnhafen Du- Ruhort | Sediment | [mg/kg] | 0,01 | < BG | < BG | 0,06 | 0,34 | 0,19 | < BG | 14 | < BG | < BG | 0,41 | nb | nb |
| SE 117 | Südhafen Wanheimerort | Sediment | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | < BG | 3,7 | < BG | < BG | < BG | nb | nb |
| KS 116 | Referenzschlamm | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | 0,02 | < BG | 0,13 | 1,0 | 1,3 | 0,63 | 120 | 0,41 | < BG | < BG | < BG | 16 |

Anhang C – Messprogramm *Langkettige Phthalate*

| Ifd. Nr. | Messstelle | Matrix | Einheit | DMP | DEP | DPP | DMPP | DBP | BBzP | DCHP | DEHP | DOP | DDcP | DUP | DMNP | technisches Produkt |
|-------------|------------------------|-------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|
| KS 115 | Schlammfilterkuchen 3B | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,27 | 0,31 | nb | < BG | 57 | < BG | nb | < BG | < BG | |
| KS 114 | Schlammfilterkuchen 3A | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,23 | 0,20 | nb | < BG | 26 | < BG | < BG | nb | < BG | < BG |
| KS 113 | aktiver Schlamm 2B | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | 0,03 | < BG | 0,05 | 0,20 | < BG | 0,12 | 13 | < BG | < BG | nb | < BG | < BG |
| KS 112 | aktiver Schlamm 2A | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | 8,9 | < BG | < BG | nb | < BG | < BG |
| KS 111 | Primärschlamm 1B | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | < BG | 0,32 | nb | < BG | 18 | < BG | < BG | 1,3 | < BG | < BG |
| KS 110 | Primärschlamm 1A | Klärschlamm | [mg/kg] | < BG | < BG | < BG | 0,13 | 0,73 | nb | < BG | 62 | < BG | < BG | 3,2 | < BG | < BG |

Anhang C - Abwassermessdaten

| lfd. Nr. | Anhang AbwV | Betrieb | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPD [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBzP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] | DOP [µg/l] |
|-------------|----------------|---------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 20 | 22 | 2a | 0,18 | | | 1,8 | 2,2 | | | 45 | |
| 21 | 22 | 2a | | < 0,02 | | 0,08 | 0,17 | | | 0,08 | |
| 34 | 22 | 1b | | < 0,05 | | 0,06 | 0,09 | | | 0,52 | |
| 35 | 22 | Zulauf | | 0,22 | 2,0 | 0,7 | 0,68 | 0,72 | | 17 | 0,15 |
| 36 | 22 | 1a | | | | 0,10 | 0,15 | | | 1,3 | < 0,04 |
| 69 | 1 | GK 2 | 24 | | | 0,23 | 0,07 | | | 0,44 | |
| 70 | 19 | | 23 | | 0,08 | 1,3 | 2,2 | | | 2,1 | |
| 71 | 22 | | 22 | | 0,06 | 0,11 | 0,11 | | | 0,84 | |
| 72 | 1 | GK 1 | 21 | | 0,07 | 0,31 | 0,19 | | | 0,7 | |
| 73 | 22 | | 10 | | | 0,09 | 0,15 | | | | |
| 74 | 22 | | 9-1 | | 0,04 | 0,13 | 0,17 | | 0,07 | 0,10 | |
| 75 | 22 | | 9-2 | | | 0,22 | 0,12 | | 0,08 | 0,23 | |
| 76 | 22 | | 8 | 0,07 | < 0,05 | 1,8 | 0,31 | 0,15 | | 0,66 | |
| 77 | 43 | | 14 | | | < 0,05 | 0,11 | | | 0,14 | |
| 78 | 1 | GK 4 | 15 | | | 0,10 | 0,20 | | | 0,27 | |
| 79 | 1 | GK 3 | 16 | | | | | | | 0,15 | |
| 80 | 51 | | 7 | | | 0,18 | 0,57 | | | 0,66 | |
| 81 | 25 | | 5 | 0,28 | 9,1 | 0,55 | 1,0 | nb | 0,32 | 14 | |
| 82 | 51 | | 6 | 0,10 | 0,43 | 0,75 | 1,3 | nb | 0,31 | 8,0 | |
| 83 | 22 | | 20 | | < 0,04 | 0,26 | 0,46 | | | 0,50 | |
| 84 | 51 | | 19 | | | < 0,06 | 0,18 | | | 0,32 | |
| 85 | 9 | | 17 | | < 0,04 | 0,15 | 0,21 | | 0,06 | 1,7 | |
| 86 | 1 | GK 5 | 12 | | < 0,05 | 0,14 | 0,30 | | | 1,0 | |
| 87 | 38 | | 11 | | | 0,08 | | | | 2,4 | |
| 88 | 19 | | 13 | < 0,04 | 0,09 | 0,13 | 1,8 | | 0,09 | 3,1 | |
| 89 | 43 | | 18 | | < 0,06 | 0,18 | 0,38 | | | 2,2 | |
| 126 | 9 | | 17 | | | 0,06 | < 0,04 | | | 0,14 | |
| 127 | 1 | GK 3 | 16 | | | 0,07 | | | | 0,05 | |
| 128 | 1 | GK 4 | 15 | | | 0,10 | | | | 0,23 | |
| 129 | 43 | | 14 | | | 0,30 | < 0,09 | | | | |
| 130 | 19 | | 13 | | | | 0,05 | | | | |
| 131 | 1 | GK 5 | 12 | | | < 0,04 | 0,17 | | | 0,19 | |

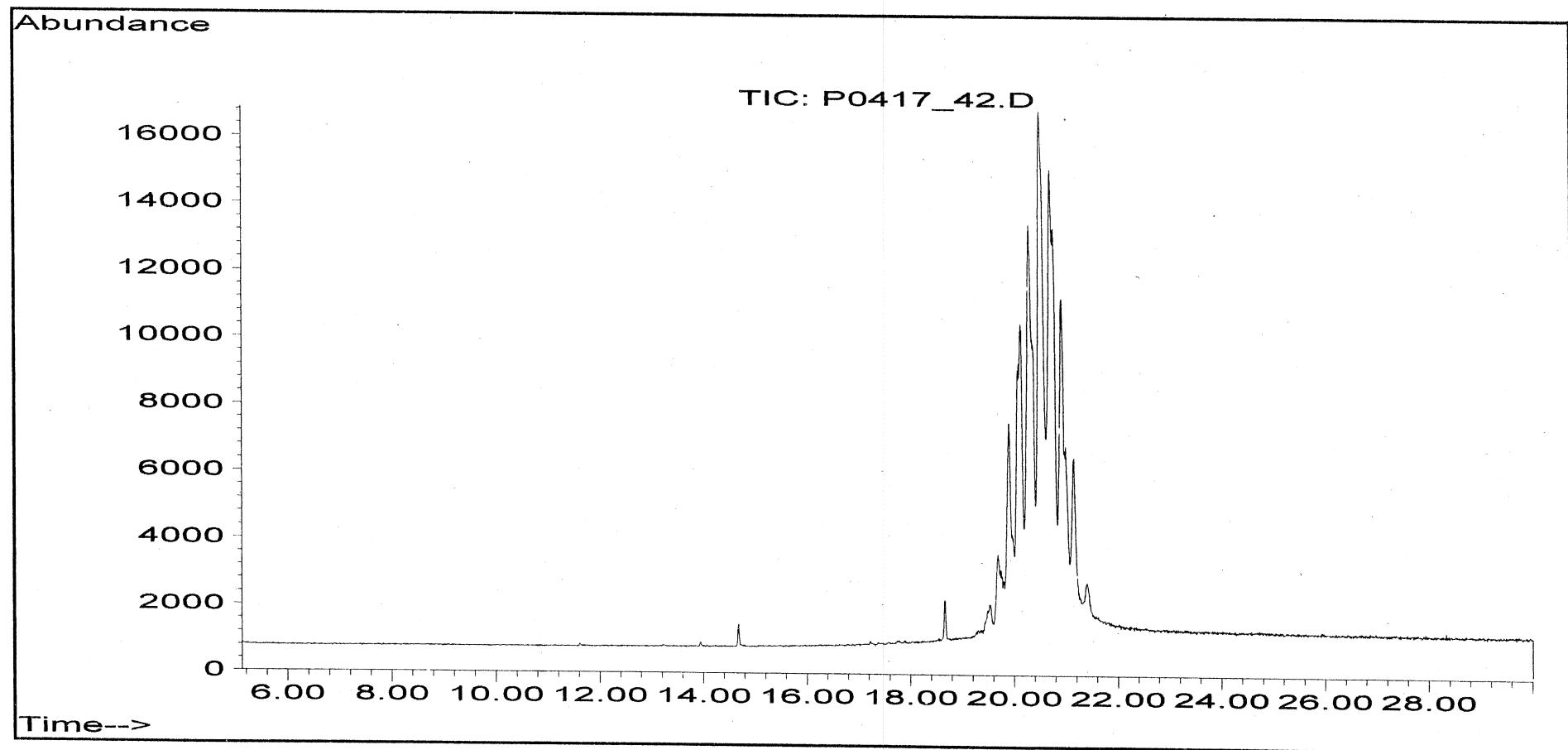
Anhang C - Abwassermessdaten

| Ifd. Nr. | Anhang AbwV | Betrieb | DMP [µg/l] | DEP [µg/l] | DPP [µg/l] | DMPP [µg/l] | DBP [µg/l] | BBzP [µg/l] | DCHP [µg/l] | DEHP [µg/l] | DOP [µg/l] |
|-------------|----------------|---------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 132 | 38 | 11 | | | | < 0,04 | 0,13 | | | 0,26 | |
| 133 | 22 | 10 | | | | | | | | | |
| 134 | 22 | 9-2 | | | | | | | | | |
| 135 | 22 | 9-1 | | | | | | | | | |
| 136 | 22 | 8 | | 0,18 | | 0,25 | 0,19 | | | 0,56 | |
| 137 | 51 | 7 | | 0,16 | | 0,22 | 0,19 | | 0,1 | 0,09 | |
| 138 | 51 | 6 | | 0,31 | | 0,3 | < 0,41 | | | 0,22 | |
| 139 | 25 | 5 | | 160 | | 61 | 62 | | | 340 | |
| 140 | 38 | 4 | | | | 0,18 | < 0,05 | | | 0,07 | |
| 141 | 51 | 3 | | | | 0,66 | 0,06 | | 0,13 | | |
| 142 | 51 | 2 | 0,04 | | | 0,45 | 0,07 | | | 0,21 | |
| 143 | 22 | 1 | 0,26 | 1,8 | | 0,48 | 0,56 | | | 0,65 | |
| 157 | 51 | 27 | | | | | | | 0,25 | | |
| 158 | 51 | 19 | | | | < 0,04 | < 0,04 | | | 0,22 | |
| 159 | 51 | 26 | | | | | 0,06 | 0,07 | | < 0,22 | |
| 160 | 51 | 25 | | | | < 0,04 | 0,07 | | | 0,31 | |

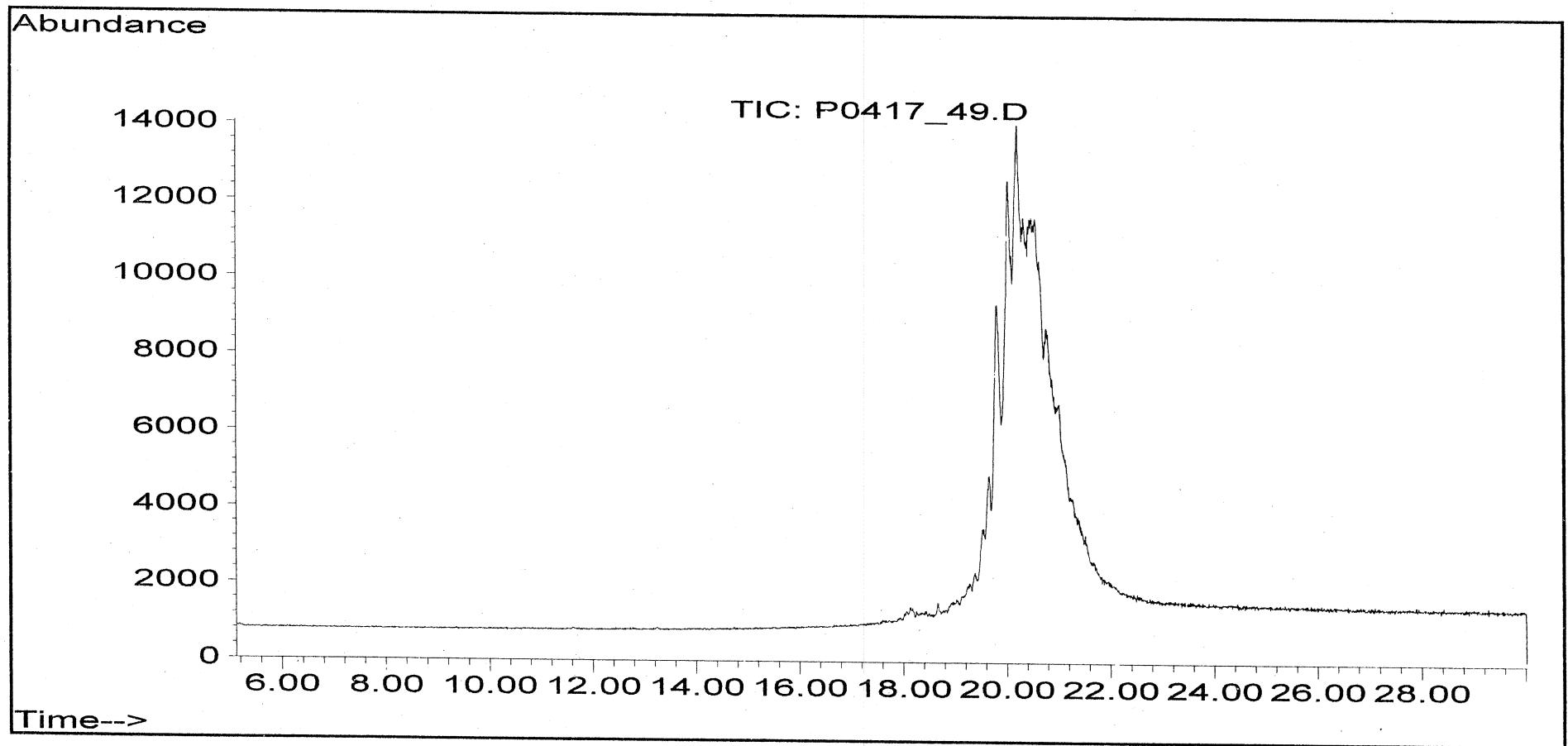
Anhang C – Messdaten aus Haus- und Sickerwasserbrunnen

Anhang D

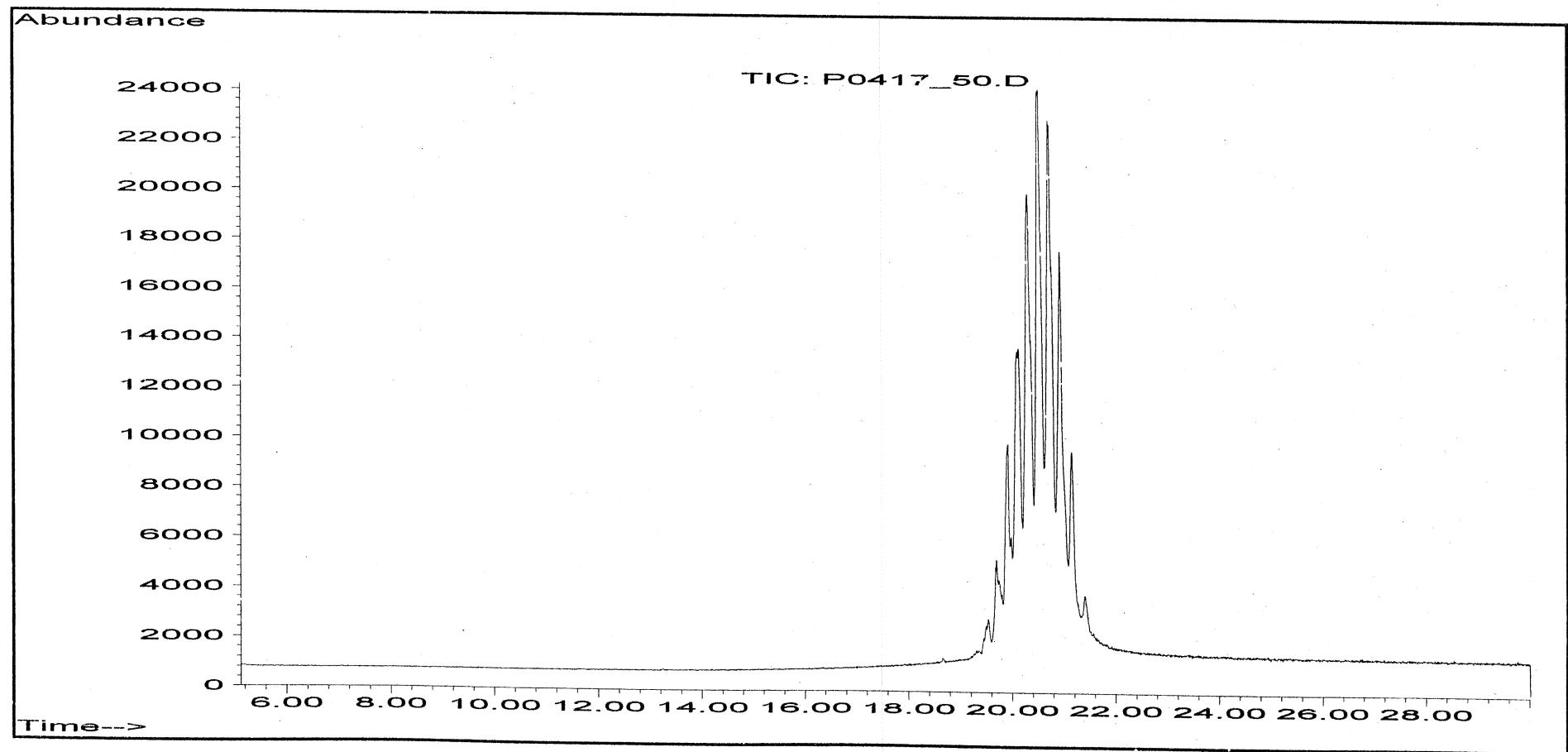
Chromatogramme im Handel
erhältlicher Isomerengemische



Vestinol 9



DINP (A)



DINP (B)

Abundance

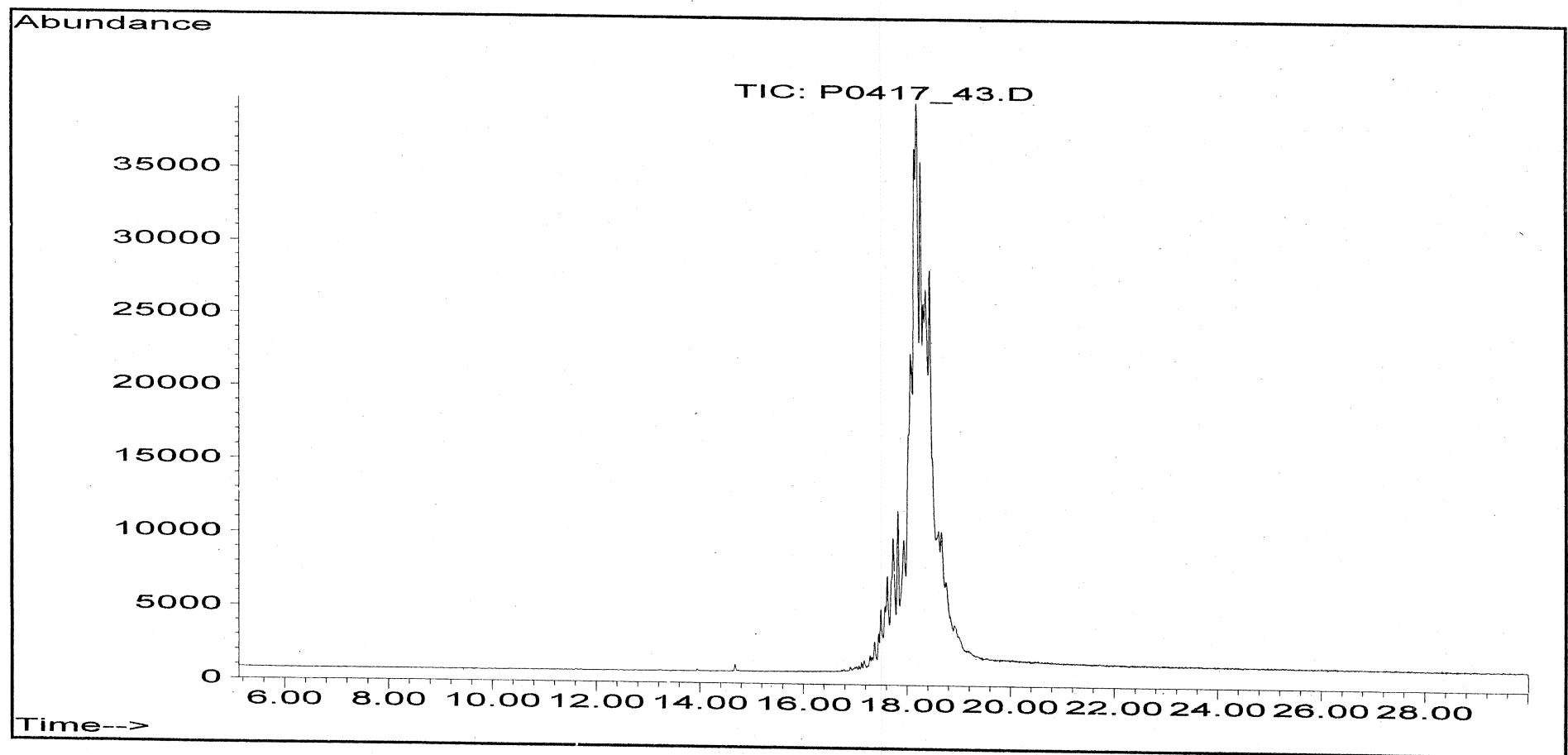
TIC: P0417_43.D

35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0

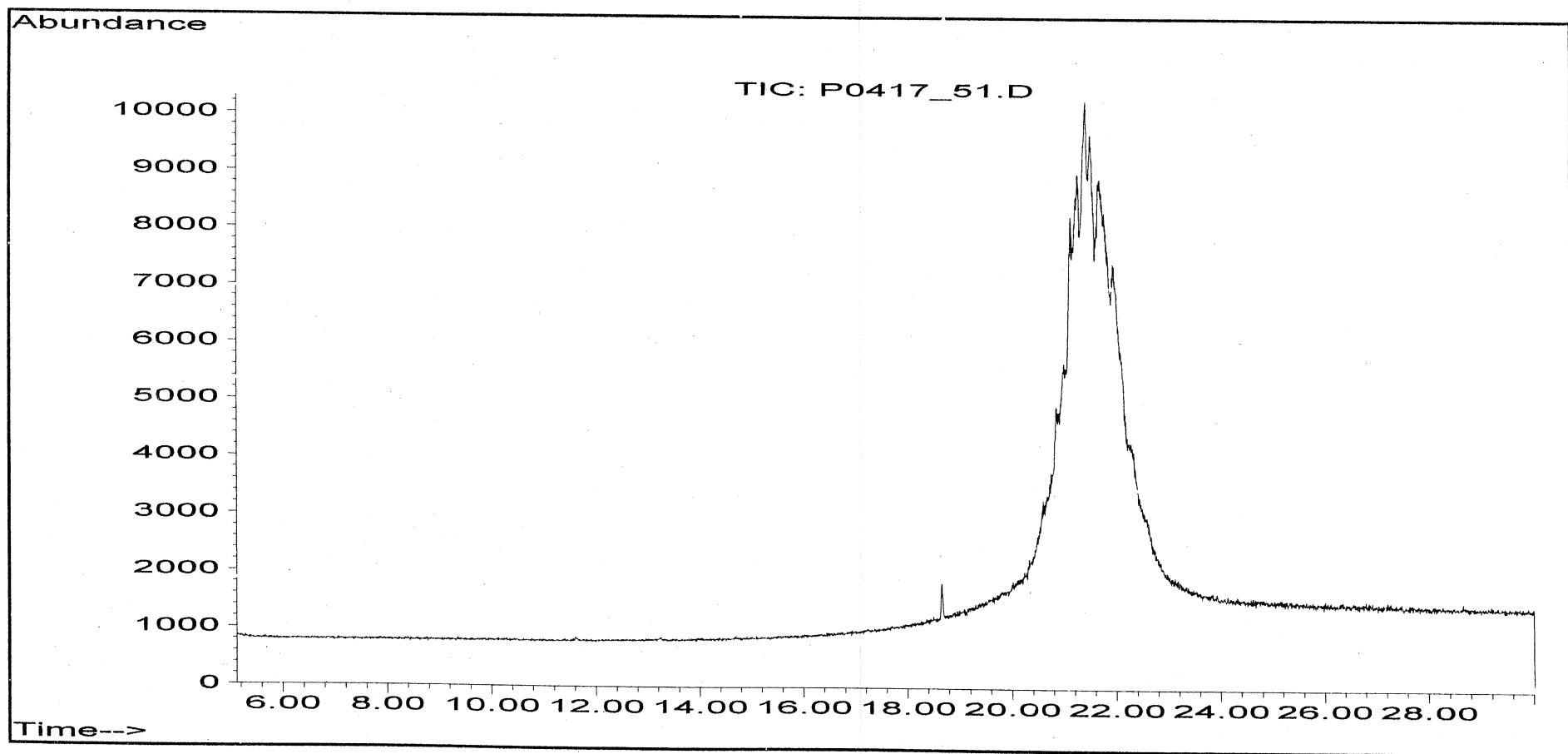
6.00 8.00 10.00 12.00 14.00 16.00 18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00

Time-->

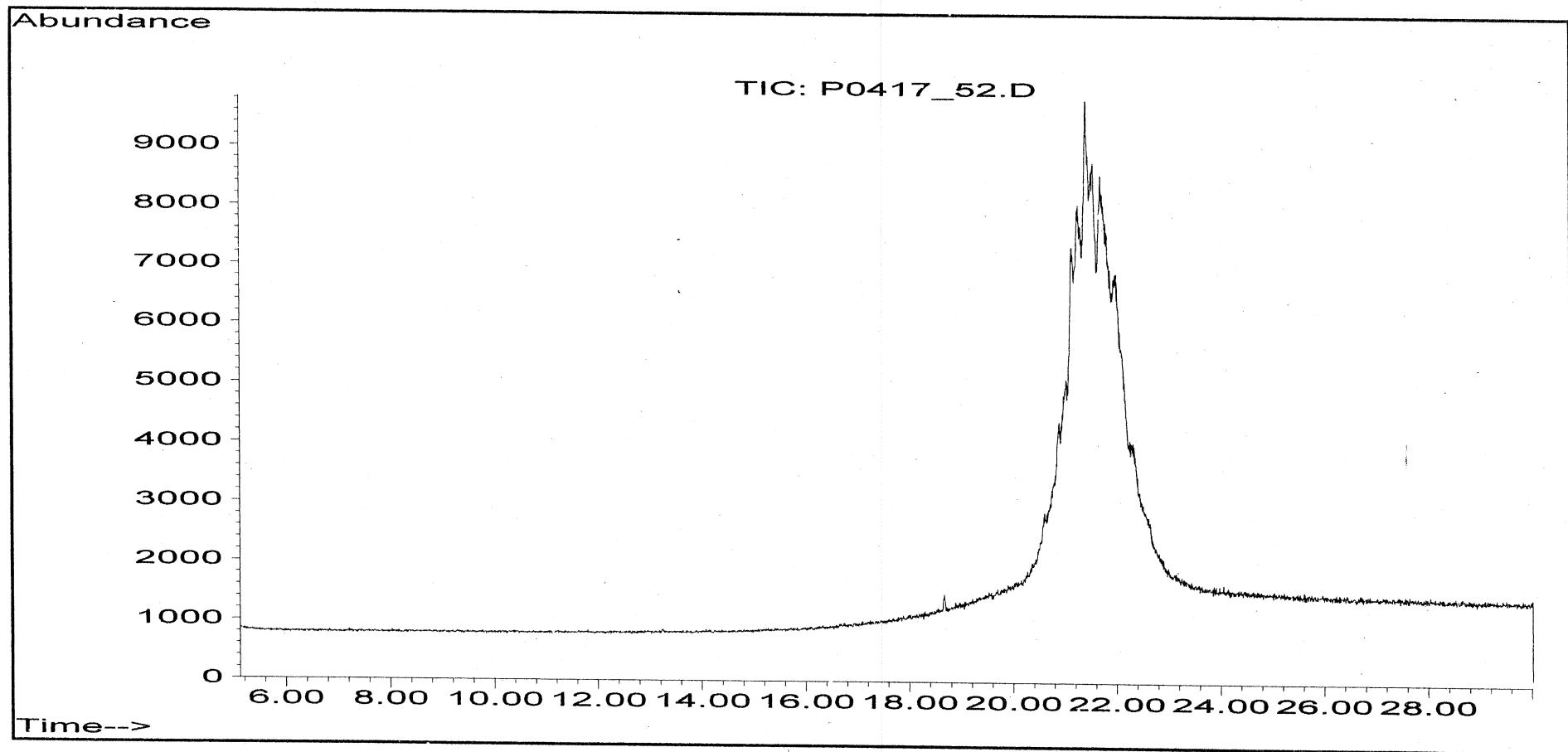
DMHP



DMNP



DIDP (A)



DIDP (B)

Abundance

TIC: P0417_45.D

60000
55000
50000
45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0

6.00 8.00 10.00 12.00 14.00 16.00 18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00

Time-->

DNP

Anhang E

Bewertung der Phthalatkonzentrationen in
Fließgewässern durch das
Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie

Final Report

**Updating of the ranking of substances relevant for water including
novel monitoring results on phthalates**

Sponsor: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Fraunhofer-Institut
Umweltchemie und Ökotoxikologie
57377 Schmallenberg
Germany

October 2000

| | | |
|----------|-----------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUCTION | 3 |
| 2 | AGGREGATION OF MONITORING DATA | 3 |
| 2.1 | Description of the data sets | 3 |
| 2.2 | Preprocessing of data (COMMIPS data set only) | 4 |
| 3 | EXPOSURE SCORING | 5 |
| 4 | EFFECTS ASSESSMENT | 7 |
| 5 | MODIFICATIONS OF AGGREGATION PROCEDURE | 10 |
| 6 | RESULTS | 11 |
| 6.1 | Statistical analysis of the data sets | 11 |
| 6.2 | Results of ranking | 12 |
| 6.2.1 | Exposure scoring | 12 |
| 6.2.2 | Effects scoring | 15 |
| 6.2.3 | Priority index | 16 |
| 7 | DISCUSSION | 18 |
| 7.1 | Exposition | 18 |
| 7.2 | Effects | 18 |
| 7.3 | Priority ranking | 18 |
| 8 | REFERENCES | 19 |
| 9 | ANNEX | 20 |
| 9.1 | List of abbreviations | 20 |
| 9.2 | Tables | 20 |

results on phthalates

1 Introduction

For the assessment of the environmental risk of chemical contaminants in surface waters a comparison with other contaminants may be useful. This report describes a ranking procedure for chemical contaminants with a special focus on phthalates. The ranking is based on a list of about 85 contaminants and two time periods of monitoring are covered: 1993/94 and 1995/97. The current phthalate data were monitored in the time period 1998 – 2000.

Ranks and priority indices are derived from environmental concentrations (exposure indices) and from ecotoxicological and toxicological data (effect indices). Exposure indices are derived from monitoring data and effect indices are derived from PNECs (direct ecotoxicological effects), data in bioconcentration (indirect ecotoxicological effects) and on R-phrases (effects on humans). Both exposure and effect indices are “normalized” to a maximum value of 10. The priority index is calculated as the product of exposure and effect index.

2 Aggregation of monitoring data

2.1 Description of the data sets

The monitoring data were taken from

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| COMMPS data set (1995-1997) data from EU- member states | Revised Proposal for a List of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure) Declaration ref.: 98/788/3040/DEB/E1 (report prepared by Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie) |
| INK data set (1993-1994) data from Germany | Reihung gewässerrelevanter Stoffe für 1993/1994 aufgrund ihrer Exposition und Wirkung (report prepared by Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie) |
| Phthalate data set LUA NRW 1998- 2000 | data from the project “Untersuchungen zu Phthalaten in Abwasser-einleitungen und Gewässern” provided by the Landesumweltamt NRW |

The phthalate data set was combined with both the COMMPS and the INK-data sets for the subsequent analysis. The COMMPS data set comprises of 751363 entries from 333 chemicals. Data were provided from all EU member states and the national distribution of the data is as follows:

4- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

Table 1:

National distribution of database entries in COMMPS

| Country | AU | B | D | DK | E | F | FIN | GB | GR | I | IRL | LUX | NL | Pt | S |
|---------|-------|-------|--------|-----|------|-------|------|--------|------|------|------|-----|-------|----|-------|
| entries | 14870 | 24671 | 100828 | 282 | 1854 | 15951 | 9361 | 521207 | 5967 | 7694 | 2054 | 626 | 13863 | 8 | 32127 |

The INK data set comprises of 28933 entries from 141 chemicals. Only data from Germany were used.

2.2 Preprocessing of data (COMMPS data set only)

1. In a first step some very similar chemicals were grouped together (e.g: Nonylphenol and i-Octylphenol).
 2. A plausibility check was used to exclude locations with unreliable high concentrations: In order to avoid the exclusion of valid data sets it was therefore decided to use a very simple, straightforward check based on the sampling station level arithmetic means of positive findings (measurements > determination limit). All respective sampling station means exceeding a level of 100 µg/l for substances monitored in water were selected and checked with the available supplementary information on location and EU-level mean and EU-level 90-percentile concentration of the respective substance. Based on this check 41 sampling station means of 9 different substances were excluded from the monitoring database.
 - No phthalate data were excluded in this step.
 3. The remaining substances were subjected to a check of their Community-wide relevance and representativeness as agreed for COMMPS and outlined hereafter.
- To meet the relevance and representativeness criteria positive findings (i.e. findings above the determination limit) must be reported by at least three Member States or by two Member States if positive findings are detected in each Member State within at least one transboundary river basin and these are not the same river basins. Furthermore, any substance must be positively monitored in at least 5 instances. These criteria were the same as those used in COMMPS_1 which had been introduced following intense discussions with experts during 1998.
- To comply with the selection criteria for the Community-wide representativeness, all substances with findings above the determination limit in 3 or more Member States were selected ($n = 84$). For all cases in which a substance was found in only 2 Member States, it was checked whether the substance was found in each of the Member States in at least one transboundary river basin (11 compounds). Thus, 95 substances passed these two selection criteria. No further substance had to be excluded on the basis of the criterion "less than 5 positive findings EU-wide".
- This preprocessing procedure was not performed for all data sets. See chapter 6 for details.

3 Exposure scoring

The exposure scoring was performed according to the COMMPS-procedure

- calculation of monitoring station arithmetic means with an assumed relative level for measurements below the corresponding determination limits (DL) in a 1st step (it was recommend by Uhlig (1999)) to use the convention:

set measurements < DL to 0.5 * DL

- calculation of 90-percentiles from the monitoring station arithmetic means in a 2nd step If 90-percentiles could not be calculated (less then 10 values), the maximum value was taken instead of the 90-percentile.

The treatment of measurements below their corresponding determination limit (DL) was changed during the development of the COMMPS ranking method. In previous runs of COMMPS half of the level of the corresponding DL was used as value for a measurement at sampling station level if this measurement resulted in a figure below the DL. In case the corresponding determination limit was more than 10 times higher than the lowest DL of that substance in the selected data set, all measurements at that station below the corresponding DL were excluded and not used for the calculation of the sampling station arithmetic mean of the respective substance. Positive findings (levels above the corresponding determination limit) were in any case used for the calculation of sampling station means, irrespective of the level of the corresponding determination limit.

This procedure may result in considerably biased arithmetic mean values since a part of the available data is discarded. In order to reduce the bias it was recommended to introduce as a general requirement that a certain percentage of the measurements at a sampling station must be higher than the determination limit. If this is not the case, the data set should be entirely excluded.

Given the heterogeneous data and the varying data quality, while no sound statistical theory for the required minimum percentage of positive findings is applicable, an exclusion of data sets with more than 90% negative findings seems to be a practical approach (Uhlig 1999). Since the bias would be even more enhanced if data with very high determination limits were aggregated, it was also recommended (Uhlig 1999) to exclude data sets with very high determination limits if more than 80% of the measurements fall below DL.

The trigger for switching from 10% to 20% positive findings was defined as follows:

- If arithmetic Mean of DL_MS_i < Threshold \Rightarrow at least 10% positive findings
- If arithmetic Mean of DL_MS_i > Threshold \Rightarrow at least 20% positive findings

$$\text{Threshold} = \text{Median of aM_DL} + 2 * \text{MAD}$$

with:

DL_MS_i - determination limits of a certain substance at monitoring station (i)

aM_DL - all sampling station arithmetic means of DL for a certain substance

MAD - median of absolute deviations

$$= \text{Median of } (\text{Median}(aM_DL) - | \text{arith. Mean}(DL_MS_{i:n}) |$$

The application of this 10/20%-rule resulted in the exclusion of considerable numbers of data sets. However, none of the phthalate data sets were excluded due to application of the rule.

-6- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

With respect to the assumed relative level of measurements below the determination limit it was recommended that the convention (i) "set measurements < DL to 0.5*DL" is the most appropriate (other tested options: (ii) "measurement < DL = 0"; (iii) "measurement < DL = DL"). It was therefore decided to use convention (i) for the aggregation of monitoring data.

In summary, monitoring data were aggregated as follows:

1. The aggregation was applied to those data-sets which passed the check for representativeness of substances at EU-level
2. All measurements for a specific substance at a monitoring station were excluded from further aggregation if less than 10% (or 20%, depending on the level of the determination limit) of the measurements of that substance, resulted in positive findings.
3. The arithmetic means at sampling station level were calculated.
4. The EU-level 90-percentile for each substance was derived from its sampling station arithmetic mean levels¹. Thus, the EU-level 90 percentile of concentration for a substance is the exposure level on which the exposure scoring is based.

The exposure scores were calculated on the basis of the arithmetic means obtained at each sampling station. The aggregated levels were scored with a maximum score of 10. For this purpose, a logarithmically scaled exposure index was calculated for each substance as follows:

$$I_{\text{EXP}}(\text{substance } i) = \frac{\log(C_i / (C_{\min} * 10^{-1}))}{\log(C_{\max} / (C_{\min} * 10^{-1}))} * 10$$

The exposure index was scaled by defining an upper and a lower limit (minimum = 0.0001 µg/l and maximum concentration = 100 µg/l). Both the figures for the lower and upper limits were set close to the lowest and highest 90-percentile of substance concentrations in all data sets (COMMPMS and INK) in order to allow for the use of the full range of the scale and thus for an optimal differentiation of the chemicals with respect to their quantitative occurrence in the aquatic environment. The multiplication of the lower limit (C_{\min}) by a factor of 0.1 is introduced in order to avoid zero as a value of the exposure index for the substance with the highest concentration ($C_i = C_{\max}$) because this would result in a priority index of zero (\Rightarrow the priority index is obtained by multiplication of the exposure index with the effect index).

¹ In case less than 10 sampling station arithmetic means were available for the derivation of the EU-level 90-percentile the highest arithmetic mean was instead used for the exposure scoring.

results on phthalates

4 Effects assessment

The effects assessment in COMMPS essentially follows the EURAM (former IPS) method. It was modified insofar as the indirect effects to man via the aquatic environment are included in the effects scoring as described below. For the effect scoring, direct and indirect effects on aquatic organisms are considered (toxicity and bioaccumulation potential, respectively) as well as some selected endpoints for effects on humans in order to account for indirect effects on humans via ingestion of contaminated water or food (carcinogenicity, mutagenicity and adverse effects on reproduction as well as chronic effects resulting from oral uptake). Effects data were taken from the COMMPS report, further, data for the phthalates were retrieved from public databases (e.g. AQUIRE, HSDB, RTECS) and literature by the consultant. The effect data for phthalates are listed in table A10 in the annex. The basis for the **direct aquatic effects** scoring are concentrations which are considered not to have any effects on aquatic organisms (herein after called Predicted No Effect Concentrations - PNECs). Under consideration of the above mentioned hierarchy of data sources, these PNECs were extrapolated from chronic or acute data according to the method laid down in the TGDs. Since the approach is a conservative one, the lowest acute or chronic toxicity data on the highest hierarchical level was selected from the available ensemble of effect data. The selected concentration was then divided by an assessment factor to result in the PNEC. The assessment factor itself depends on the size of the data ensemble, the test duration and the tested trophic levels (for factors see table 2). In case no effect data was available, 10 ng/l was used as default PNEC. If both acute and chronic data were available, the chronic data was normally preferred for the calculation of PNECs.

Table 2:

| Test duration | Assessment factors used to calculate PNECs | Number of taxonomic groups*) for which toxicity tests are available | Assessment factor |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Acute test | | 1 2 3 | 1000 1000 1000 |
| Chronic test (result must be the NOEC) | 1 (fish or invertebrates) 2 (fish and/or invertebrates and/or algae) 3 | 100 50 10 | |

*) representatives of the following taxonomic groups are usually tested to assess aquatic toxicity: fish; invertebrates (mostly crustaceans); plants (mostly algae)

In analogy to the exposure assessment the **direct aquatic effect scores** (EFS_d) were scaled by defining an upper and a lower limit. Both figures for the lower and upper limits were set close to the lowest and highest PNECs in the data set in order to allow for the use of the full range of the scale and thus for an optimal differentiation of the chemicals with respect to their

-8- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

aquatic toxicity. The multiplication of the upper limit ($PNEC_{max}$) by a factor of ten is introduced in order to avoid zero as value for the EFS_d for the substance with the highest $PNEC$ because this could result in a priority index of zero, too.

Minimum and maximum $PNECs$ used for the calculation of effect scores are: 0.06 ng/l and 4.38 mg/l resp.

EFS_d (direct effects score) calculation:

$$EFS_d \text{ (substance i)} = \frac{\log (PNEC_i / (10 * PNEC_{max}))}{\log (PNEC_{min} / (10 * PNEC_{max}))} * WF$$

with:

WF Weighting factor for direct effects = 5

Thus, the range of EFS_d is between > 0 and 5.

The **indirect aquatic effect scores** (EFS_i) were calculated from measured bioconcentration factors (BCF) or the $\log P_{ow}$ as a measure for the bioaccumulation potential. If BCF and $\log Pow$ values were concomitantly available, the scoring (table 3) was preferably based on the BCF.

Table 3:

Scoring of indirect aquatic effects

| $\log P_{ow}$ | Molecular Weight | Bioconcentration Factor (BCF) | Scores | |
|------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|------------------|
| < 3 | or 3 <= log Pow < 4 | > 700 < 700 | < 100 100 - < 1000 1000 - < 10000 > 10000 | 0 1 2 3 |
| 4 <= log Pow < 5 | and and default (no $\log Pow$) | < 700 < 700 < 700 | no BCF | 3 |

Data selection was performed by applying the same hierarchical order as described above. As much as possible, data gaps and defaults which could not be updated with experimental data by the consultant were replaced by calculated $\log P_{ow}$ s. For this purpose two different programmes based on QSAR were used (KowWin (1995), Version 1.50, Syracuse Research Corp., Syracuse; ClogP for Windows (1995), Version 1.0, Biobyte Corp., Claremont). For the consideration and scoring of **effects on humans** (EFS_h) the CMR properties (carcinogenicity, mutagenicity, effects on reproduction) as well as chronic effects (oral uptake but not ingestion by inhalation) were taken into account. Predominantly R-phrases were used as a measure of these properties. The R-phrases selected for scoring as well as the assigned scores are listed in table 4.

Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

Table 4:

| R-phrases and assigned scores | | Effects on Reproduction | Chronic Effects (oral) | Scores |
|-------------------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------------|--------|
| Carcinogenicity | Mutagenicity | | | |
| R45 | R46 | R47, R60 or R61 | - | 2 |
| R40 | R40 | R62, R63 or R64 | - | 1.8 |
| - | no test | no test | R48 in any combination with R23 - R28 | 1.4 |
| - | - | no test | R48 in any combination with R20 - R22 | 1.2 |
| - | - | - | R33 | 1 |
| - | - | - | - | 0 |

The overall effect index for organic compounds is calculated as a combined score (sum of the scores for each of the three effect parameters). The relative weights of these 3 effect parameters are given by the ratio of their maximum values. Following the expert consultation in 1998 and based on the findings of the sensitivity analysis carried out for the previous COMMPS report (Proposal for a List of Priority Substances), the relative weighting 5 : 3 : 2 for EFS_d : EFS_i : EFS_h was used.

$$\text{LEFF} = \text{EFS}_d(5) + \text{EFS}_i(3) + \text{EFS}_h(2)$$

The effect indices obtained for phthalates are listed in table A10 and the ecotoxicological data to derive the PNEC are listed in table A9 (only compounds where PNECs were not available yet.)

5 Modifications of aggregation procedure

The aggregation procedure was modified for the phthalate study due to some special requirements.

- 1) The phthalate data are not representative for Europe, since they are available only for one or two countries.
- 2) For a comparison of two different periods it is important, to keep the number of chemicals and the sampling area constant. Otherwise the ranks are not comparable.

For viewpoint (1) the representativity of the phthalates was checked (see Table 5) and the ranking procedure was changed in that way, that the representativity criteria were not applied to the phthalates.

Table: 5
Test for representativity for the phthalates

| CAS-No. | Chemical | pos. findings | counties | representative |
|----------|----------|---------------|----------|----------------|
| 117-81-7 | DEHP | 181 | D, DK | yes |
| 131-11-3 | DMP | 13 | D | no |
| 131-16-8 | DPP | 3 | D | no |
| 84-61-7 | DCHP | 5 | D | no |
| 84-66-2 | DEP | 49 | D | no |
| 84-69-5 | DMPP | 60 | D | no |
| 84-74-2 | DBP | 176 | D, DK | yes |
| 85-68-7 | BBzP | 44 | D, DK | yes |

For viewpoint (2) it would be sufficient, to delete all chemicals which are not included in both data sets (COMMPS and INK) and to delete all data sampled outside of Germany.

Additionally, the representativity checks should not be applied to the COMMPS data set, since this is not possible to the INK data set as well. However, to obtain information on the sensitivity of the ranking, several variants of data sets were used:

1. the complete COMMPS data set (1995-1997)
2. the German data from COMMPS data set (1995-1997)
3. the German data from 1995-1997 (without representativity check)
4. the German data from 1995-1997 (without representativity check), restricted to compounds included in the 1993/1994-data set as well
5. Additionally, a second analysis was performed leaving out all entries from a specific source of data (see below for reasons).
6. the German data from 1993-1994 (without representativity check)
7. the German data from 1995-1994, restricted to compounds included in the 1995/1997-data set as well

results on phthalates

For all variants, the phthalate data were used without representativity checks. Only data sets 4 (resp. 5) and 7 should be used for the time dependent assessment. These data sets are comparable according to the compounds under consideration.

6 Results

6.1 Statistical analysis of the data sets

Table 6:

Phthalates data from LUA

| CAS | no. of entries | chemical | mean conc. µg/l | pos. findings | min. conc. µg/l | max. conc. µg/l | std. dev. | determination limit µg/l |
|----------|----------------|----------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------|--------------------------|
| 117-81-7 | 75 | DEHP | 0.63 | 65 | 0.07 | 3.1 | 0.62 | 0.03 |
| 131-11-3 | 75 | DMP | 8.77E-02 | 13 | 0.02 | 0.2 | 5.69E-02 | 0.02 |
| 131-16-8 | 75 | DPP | 0.17 | 3 | 0.05 | 0.31 | 0.13 | 0.03 |
| 84-61-7 | 75 | DCHP | 0.08 | 5 | 0.05 | 0.12 | 2.74 | 0.02 |
| 84-66-2 | 75 | DEP | 0.14 | 49 | 0.02 | 0.8 | 0.17 | 0.02 |
| 84-69-5 | 75 | DMPP | 0.53 | 60 | 0.02 | 5.2 | 1.07 | 0.02 |
| 84-74-2 | 75 | DBP | 0.25 | 62 | 0.04 | 1.9 | 0.34 | 0.02 |
| 85-68-7 | 72 | BzP | 0.46 | 17 | 0.09 | 1.6 | 0.42 | 0.1 |

The maximum concentrations and the mean concentrations of all phthalates are more or less within one order of magnitude for this data set.

Table 7:
Phthalates data from COMMPS-report

| CAS | no. of entries | chemical | mean conc. µg/l | pos. findings | min. conc. µg/l | max. conc. µg/l | std. dev. | mean of det. limit |
|----------|----------------|----------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------|--------------------|
| 117-81-7 | 121 | DEHP | 10.0 | 116 | 0.33 | 97.8 | 16.0 | 6.34E-02 |
| 84-74-2 | 121 | DBP | 1.32 | 114 | 0.02 | 8.8 | 1.62 | 3.16E-02 |
| 85-68-7 | 121 | BzP | 0.184 | 27 | 0.02 | 2.95 | 0.593 | 6.03E-02 |

The mean and the maximum concentration of DEHP is much higher than for the other phthalates. A more detailed analysis showed that there are 32 samples with a concentration > 10 µg/l. These samples are from 31 different sampling points and from source of data. We concluded therefore that there was no site specific error in the determination of DEHP. However, since these concentrations are comparatively high, the analysis was performed with and without all entries from the corresponding source.

-12- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

Table 8:

| CAS no. of entries | chemical | mean conc. µg/l | pos. findings | min. conc. µg/l | max. conc. µg/l | std. dev. | mean of det. limit |
|--------------------|----------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------|--------------------|
| 117-81-7 | 3 DEHP | 5.33 | 3 | 0.78 | 14 | 7.51 | 0.06 |
| 131-11-3 | 3 DMP | 0.06 | 3 | 0.04 | 0.08 | 0.02 | 0.02 |
| 84-66-2 | 3 DEP | 0.15 | 3 | 0.1 | 0.19 | 4.58E-02 | 0.02 |
| 84-74-2 | 3 DBP | 0.39 | 3 | 0.3 | 0.54 | 0.129 | 0.04 |
| 85-08-7 | 2 BBzP | 0 | 0 | | | | 0.05 |

Again we have much higher maximum and minimum concentrations for DEHP. The results for DEHP in this data set are: 14, 12, 0.78 (all in µg/l). Since we have no indication, that the relative high value of 14 µg/l is questionable, this value was not omitted.

No phthalate data were excluded due to the 10%/20%-criterion. 263 combinations of compound/sampling station were excluded since no positive findings were available (Table A1 in the annex).

6.2 Results of ranking

6.2.1.1 Exposure scoring

The exposure ranking was performed for all six data sets as defined in chapter 5. The complete results are shown in tables A2-A6 in the annex. A summary for the phthalates is shown in table 9.

Table 9:
Results of exposure scoring for phthalates

| CAS chemical | mean conc. [µg/l] | DZ90 [µg/l] | no. of locations | pos. findings |
|---------------|-------------------|--------------|------------------|---------------|
| | 93/94 (7) | 95/97 (4) | 95/97 (5) | 93/94 (7) |
| 117-81-7 DEHP | 0.935 | 8.84 | 0.636 | 1.332 |
| 131-11-3 DMP | 0.078 | 0.082 | 0.082 | 0.182 |
| 131-16-8 DPP | 0.091 | 0.091 | 0.091 | 0.155 |
| 84-61-7 DCHP | 0.072 | 0.072 | 0.072 | 0.12 |
| 84-66-2 DEP | 0.146 | 0.145 | 0.145 | 0.429 |
| 84-69-5 DMPP | 0.617 | 0.617 | 0.617 | 2.025 |
| 84-74-2 DBP | 0.270 | 1.20 | 0.265 | 0.598 |
| 85-68-7 BBzP | 0.411 | 0.287 | 0.411 | 1.163 |

The resulting ranks are shown in table 10. It should be mentioned, that **low** ranks identify chemicals with **high** environmental concentrations. For DEHP we find a rather high 90-percentile for 95/97 as could be expected from the large number of findings with concentration > 10 µg/l. On the other hand one concentration > 10 µg/l in 93/94 had no influence on the result since this value is not considered by the 90th-percentile.

Table 10:

Results of exposure scoring for the phthalates (ranks)

| data set | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------|----------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| CAS | chemical | rank (of 93) | rank (of 70) | rank (of 126) | rank (of 83) | rank (of 83) | rank (cf 123) | rank (cf 86) |
| 117-81-7 | DEHP | 2 | 2 | 4 | 2 | 8 | 27 | 16 |
| 84-74-2 | DBP | 7 | 4 | 9 | 6 | 14 | 44 | 27 |
| 84-69-5 | DMPP | 9 | 5 | 12 | 7 | 5 | 17 | 9 |
| 85-68-7 | BBzP | 15 | 7 | 20 | 11 | 9 | 33 | 22 |
| 84-66-2 | DEP | 18 | 10 | 33 | 16 | 16 | 48 | 30 |
| 131-11-3 | DMP | 29 | 19 | 54 | 26 | 27 | 67 | 46 |
| 131-16-8 | DPP | 34 | 22 | 60 | 30 | 30 | 72 | 49 |
| 84-61-7 | DCHP | 42 | 26 | 65 | 35 | 35 | 80 | 56 |

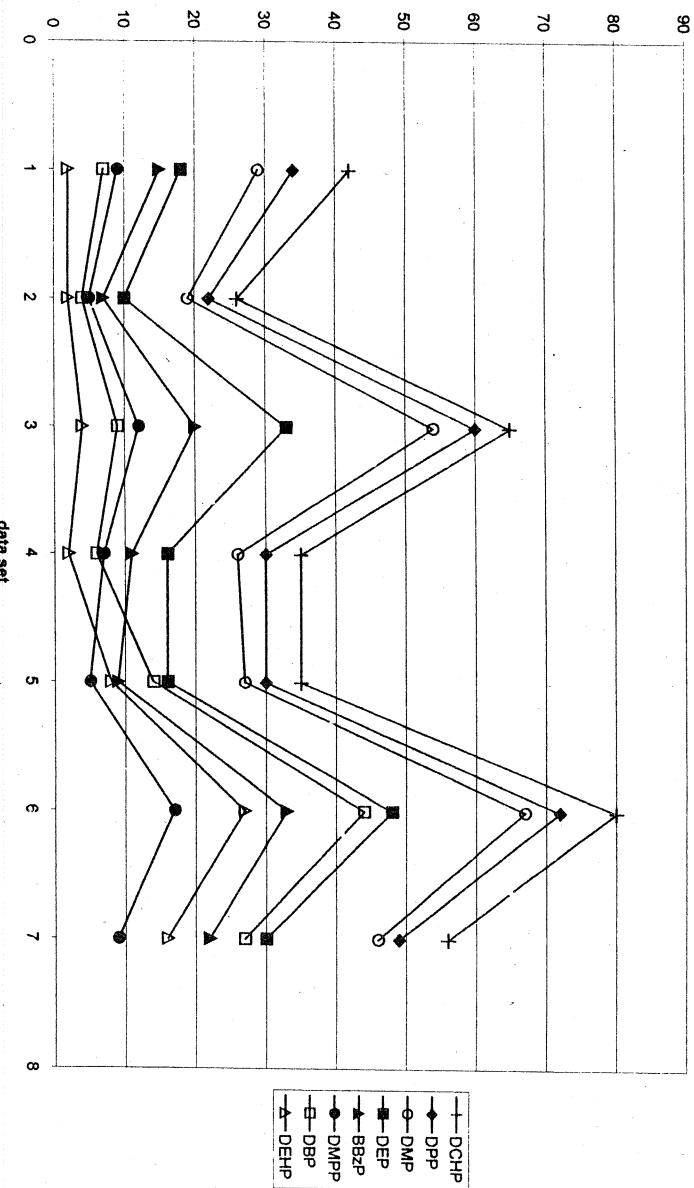
Within one time period (1995/97: data sets 1-5, 1993/94: data sets 6-7) the order of the phthalates as well the exposition indices (table 11) remains constant. There are only changes in the absolute ranks. However, there are changes in the order for the four phthalates with low ranks (i.e. high exposition indices): DEHP, DBP, DMPP, and BBzP. Due to different total numbers of compounds in the data set additionally a relative rank was calculated:

$$\text{rank (relative)} = \text{rank (absolute)} * 100 / \text{number of compounds}$$

These relative ranks are shown in figure 1:

results on phthalates

Figure 1:
Relative ranks for the phthalates in 6 data sets:



It can be seen that differences within one time period are lower than the differences between the time periods.

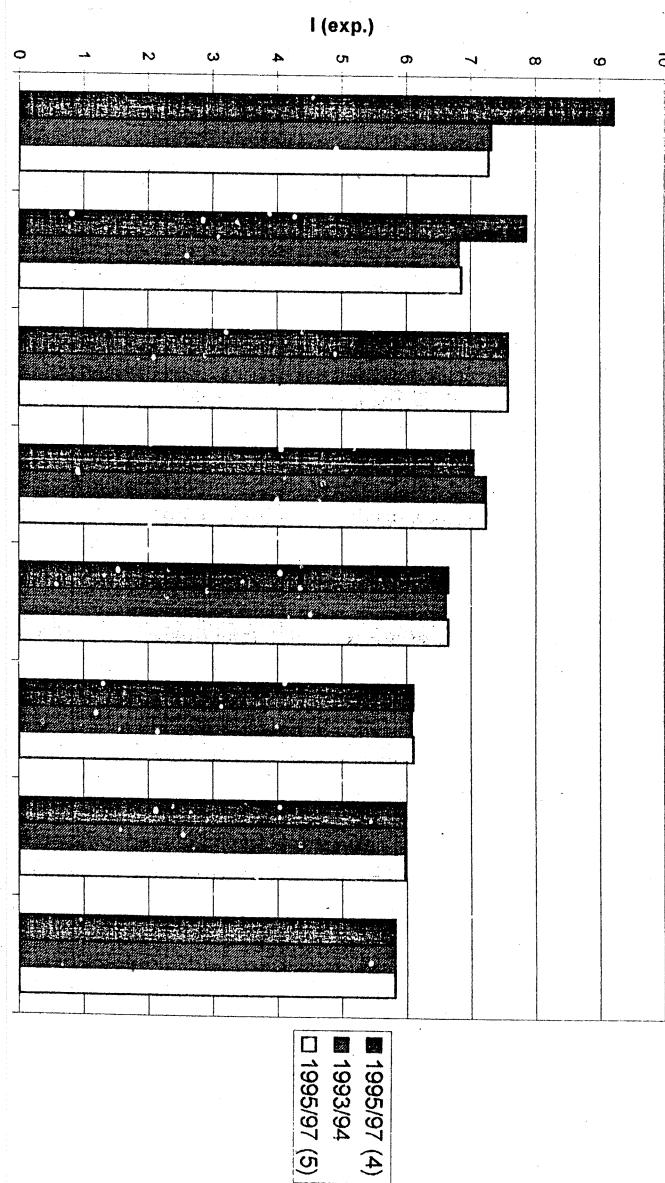
Table 11:
Results of exposure scoring for the phthalates (Exposition indices)

| CAS | chemical | Exposition index | | |
|----------|----------|------------------|-----------|-----------|
| | | 93/94 (7) | 95/97 (4) | 95/97 (5) |
| 117-81-7 | DEHP | 7.32 | 9.22 | 7.28 |
| 84-74-2 | DBP | 6.82 | 7.86 | 6.86 |
| 84-69-5 | DMPP | 7.58 | 7.58 | 7.58 |
| 85-68-7 | BBzP | 7.23 | 7.04 | 7.23 |
| 84-66-2 | DEP | 6.61 | 6.65 | 6.65 |
| 131-11-3 | DMP | 6.08 | 6.11 | 6.11 |
| 131-16-8 | DPP | 5.98 | 5.98 | 5.98 |
| 84-61-7 | DCHP | 5.82 | 5.82 | 5.82 |

Except of DEHP and DBP there are only small changes in the exposition indices between the two periods. DCHP, DPP and DMP have identical exposition indices within the two periods. These three compounds were found only in the data set from LUA-NRW, which means, that identical mean concentrations and 90-percentiles are calculated for both periods. The results from data set 5 (1995/97) are closer to the results from data set 7 (1993/94) than to the results from data set 4.

results on phthalates

Figure 2:
Results of exposure scoring for the phthalates (Exposition indices)



6.2.1.2 Effects scoring

The data used for effect scoring are listed in table A10 and the results can be found in table 12:

Table 12:

Effect scoring: results for phthalates

| CAS | chemical rank (of 100) | I (eff.) | % direct | % indirect | % human |
|----------|---------------------------|----------|----------|------------|---------|
| 84-61-7 | DCHP | 18 | 6.75 | 55.5 | 44.5 |
| 117-81-7 | DEHP | 22 | 6.05 | 33.9 | 33 |
| 84-69-5 | DMPP | 33 | 4.91 | 59.3 | 40.7 |
| 131-16-8 | DPP | 36 | 4.75 | 78.9 | 21.1 |
| 84-66-2 | DEP | 47 | 4.33 | 30.8 | 23.1 |
| 85-68-7 | BBzP | 50 | 4.05 | 50.7 | 0 |
| 84-74-2 | DBP | 57 | 3.85 | 53.3 | 0 |
| 131-11-3 | DMP | 92 | 1.77 | 100 | 0 |

(% direct: % influence of direct effects on the resulting effect index, %indirect and %human analogous)

6.2.1.3 Priority index

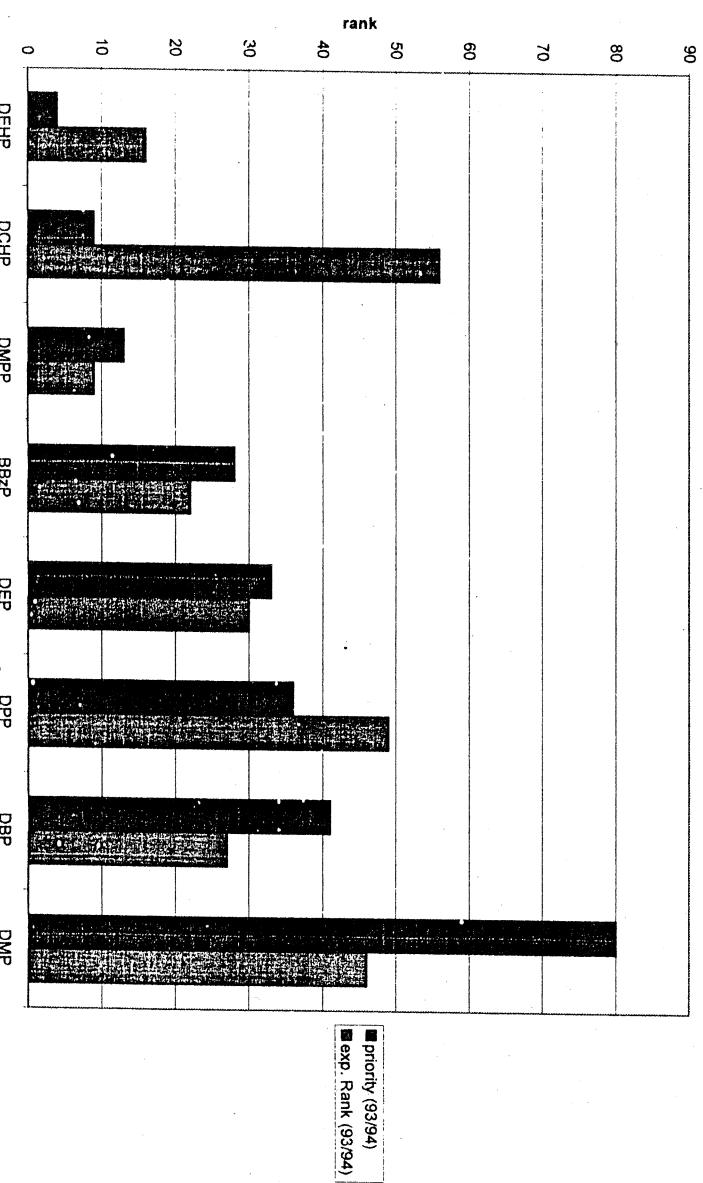
The priority indices were calculated for the data sets 4, 5 and 7 only. The results are given in tables A11 to A13 in the annex. A summary for the phthalates is given in table 13.

Table 13: Results of ranking: summary for phthalates.

| CasNr | chemical | rank (of 86) | priority index 1993/94 | rank (of 83) | priority index 1993/94 | rank (of 83) | priority index 1995/97 (4) | rank (of 83) | priority index 1995/97 (4) | rank (of 83) | priority index 1995/97 (5) |
|----------|----------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| 117-81-7 | DEHP | 4 | 44.3 | 1 | 55.8 | 1 | 44.07 | | | | |
| 84-61-7 | DCHP | 9 | 39.3 | 7 | 39.3 | 7 | 39.27 | | | | |
| 84-69-5 | DMPP | 13 | 37.2 | 8 | 37.2 | 8 | 37.24 | | | | |
| 85-58-7 | BzP | 28 | 29.3 | 27 | 28.5 | 24 | 29.31 | | | | |
| 84-66-2 | DEP | 33 | 28.6 | 26 | 28.8 | 26 | 28.81 | | | | |
| 131-16-8 | DPP | 36 | 28.4 | 28 | 28.4 | 27 | 28.38 | | | | |
| 84-74-2 | DBP | 41 | 26.3 | 21 | 30.3 | 31 | 26.44 | | | | |
| 131-11-3 | DMP | 80 | 10.8 | 77 | 10.8 | 77 | 10.81 | | | | |

The phthalates DEHP, DCHP, and DMPP show high priority indices in both periods. In figures 3, 4 and 5 the priority rank is compared to the exposition rank, and it is obvious that for at least two compounds (DCHP and DMP) the differences in priority and exposition ranking are due to the effect index. This means that a compound with a large exposition index (low rank!) can be less important in total (priority index is small) since the (eco)toxicity of the compound is low (and vice versa).

Figure 3: Comparison of priority and exposition rank for phthalates (1993/1994)



Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results on phthalates

Figure 4:
Comparison of priority and exposition rank for phthalates (1995/1997) (4)

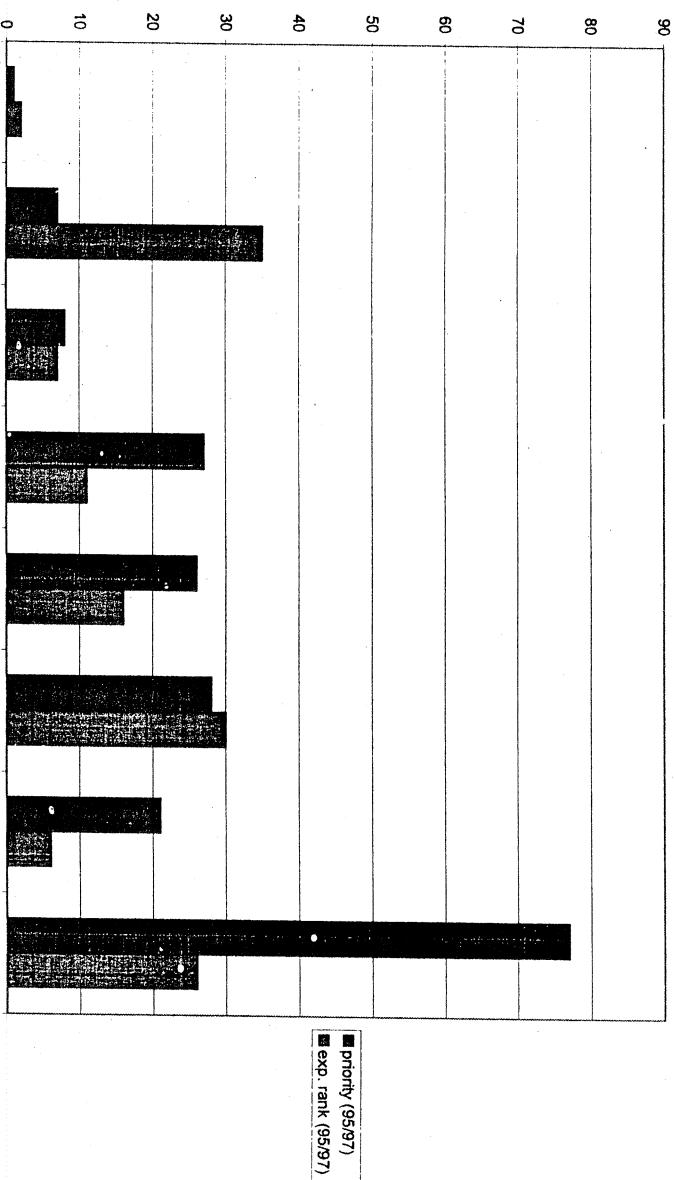
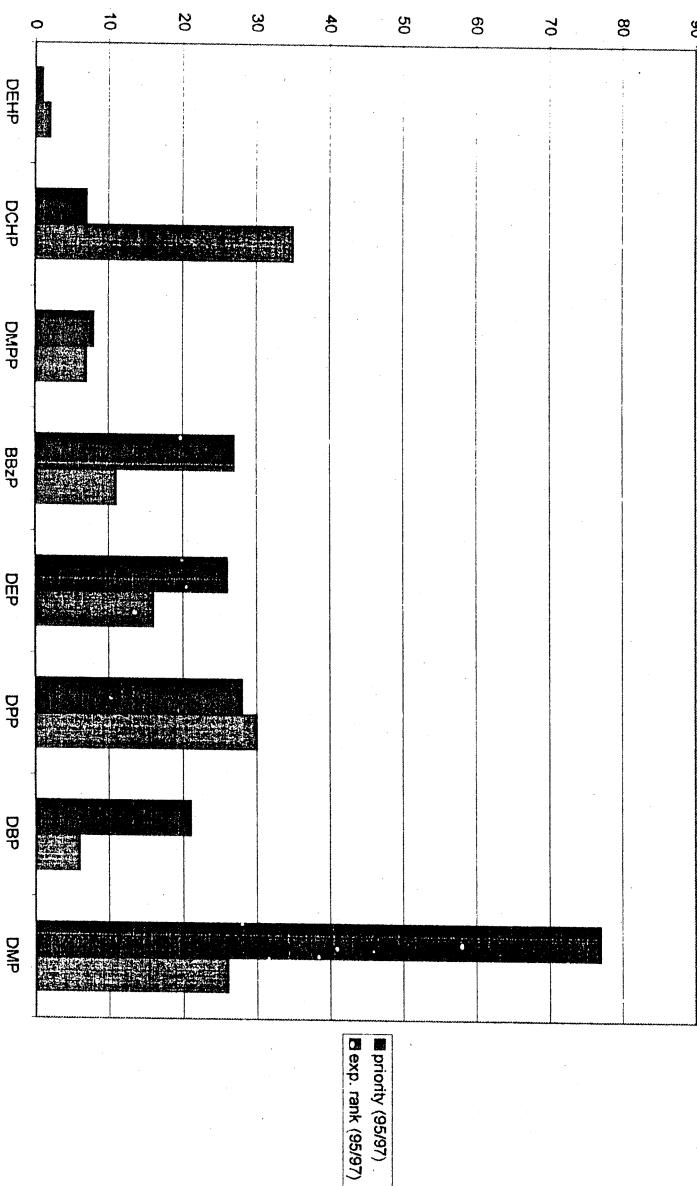


Figure 5:
Comparison of priority and exposition rank for phthalates (1995/1997) (5)



7 Discussion

7.1 Exposition

We find an increasing relative **exposition** for the phthalates for the period 95/97 compared to 93/94 (figure 1). Two groups of compounds can be distinguished: on group of 5 phthalates with relatively high environmental concentrations (low ranks): DEHP, DBP, DMPP, BBzP, DEP and three phthalates with relatively environmental concentrations (high ranks): DMP, DPP and DCHP. While the **relative** exposition increases the **absolute** mean concentrations (as well as the DZ90) remain relatively constant between the two periods (except DEHP in data set 4, see below), this means that the concentrations of the other monitored chemicals is lower in 95/97 compared to 93/94.

The 95/97-data set contains one source of data with phthalate results (esp. DEHP, DBP) more than one order of magnitude higher than values typically found during this study and reported by many other working groups throughout the world. These high concentrations where found at different sampling stations, however, the analysis was performed by one laboratory. The data are therefore somehow questionable but a final decision on the validity is impossible. This special data set would heavily influence the rankings. Therefor, the COMMPS-ranking was performed with (data set 4) and without (data set 5) the data from this laboratory. The resulting exposition indices for DEHP and DBP from data set 5 are between the results for data sets 4 and 7 (as could be expected).

7.2 Effects

For the effect ranking (table 12) we find ranks between 18 (DCHP) and 92 (DMPP). For three compounds we have an indirect effect index of 0 (BBzP, DBP, DMPP). In all three cases experimental data for the bioconcentration factor (BCF) were available. For the compounds without an experimental BCF the log Pow is used instead. This may lead to higher indirect effect indices as could be expected from the other compounds, however, due to precautionary reasons this approach was implemented in the COMMPS procedure. On the other hand no R-phrases were available for three phthalates. In this case no default was used and effects on humans were neglected.

7.3 Priority ranking

Three phthalates are to be found as high priority compounds (DEHP, DCHP, DMPP) for all three data sets and for both periods. This is due to high exposition for DEHP and DMPP and due to a high effect index for DCHP (see figures 3, 4, and 5). DCHP is the phthalate with the lowest environmental concentration and a low priority would be expected from this finding. On the other hand DCHP has, together with DPP, the lowest PNEC of the phthalates, and, due to a missing BCF, the indirect effect is derived from a log Pow > 6.

8 References

- Uhlig, S. (1999) Assessment of options of the statistical treatment and evaluation of monitoring data within the COMIMPS procedure. Final Report - Draft, 9 March 1999. Study contract B4-3040/98/000784/MAR/E
- B.G. Hansen, A.G. van Haelst, K. van Leeuwen, P. van der Zandt, 1999: Priority Setting for Existing Chemicals: The European Union Risk Ranking Method. Environ. Toxicol. Chem. Vol 18, No 4 (scheduled for March 1999)
- Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances
- Proposal for a List of Priority Substances in the Context of the Draft Water Framework Directive. Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg, Germany, 13th August 1998. The project was funded by the European Commission and by the German Umweltbundesamt.

9 Annex

9.1 List of abbreviations

| | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BBzP | butyl-benzyl-phthalate |
| BCF | bioconcentration factor |
| DBP | di-butyl-phthalate |
| DCHP | di-cyclohexyl-phthalate |
| DEHP | di-2-ethylhexyl-phthalate |
| DEP | di-ethyl-phthalate |
| DL | determination limit |
| DMP | di-methyl-phthalate |
| DMPP | di-2-methylpropyl-phthalate |
| DPP | di-propyl-phthalate |
| DZ90 | 90 th percentile |
| EFS _d | direct aquatic effect scores (derived from PNEC) |
| EFS _h | scores for effects on humans (derived from R-phrases) |
| EFS _i | indirect aquatic effect scores (derived from BCF and log P _{ow}) |
| I_Eff | Effect index = EFS _d + EFS _i + EFS _h |
| I_Exp | Exposition index |
| NOEC | no observed effect concentration |
| PNEC | predicted no effect concentrations |
| P _{ow} | partitioning coefficient octanol/water |
| TGD | Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances |

9.2 Tables

Table A1:
Monitoring locations without positive findings for phthalates

| CAS | Chemical | no.of locations without positive findings |
|----------|----------|----------------------------------------------|
| 117-81-7 | DEHP | 8 |
| 131-11-3 | DMPP | 35 |
| 131-16-8 | DPP | 45 |
| 84-61-7 | DCHP | 42 |
| 84-66-2 | DEP | 15 |
| 84-69-5 | DMPP | 10 |
| 84-74-2 | DBP | 13 |
| 85-68-7 | BBzP | 95 |

Table A2:

Exposition ranking: data set 1: european data 1995-1997 (COMMPMS data set)

| rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I(Exp.) locations | no. of pos. findings | pos. entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|--------------------|----------------------|--------------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 9.82 | 17.6 | 45.6 | 8.71 | 9.51 | 84 | 1838 1877 |
| 2 | 117-81-7 | DEHP | 1.63 | 8.78 | 28.6 | 7.96 | 9.22 | 126 | 181 186 |
| 3 | 108-88-3 | toluene | 0.418 | 2.55 | 10.8 | 2.5 | 8.61 | 24 | 156 506 |
| 4 | 75-09-2 | dichloromethane | 0.933 | 2.13 | 10.3 | 2.88 | 8.58 | 14 | 184 284 |
| 5 | 107-06-2 | 1,2-dichloroethane | 0.847 | 3.02 | 8.24 | 6.13 | 8.45 | 64 | 1352 1557 |
| 6 | 541-73-1 | 1,3-dichlorobenzene | 0.0116 | 1.19 | 7.1 | 2.64 | 8.35 | 6 | 53 159 |
| 7 | 84-74-2 | DBP | 0.44 | 1.2 | 3.18 | 0.688 | 7.86 | 123 | 176 179 |
| 8 | 79-01-6 | trichloroethylene | 0.238 | 1.55 | 2.5 | 3 | 7.71 | 238 | 4716 7588 |
| 9 | 84-69-5 | DMPP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 63 |
| 10 | 91-20-3 | naphthalene | 0.065 | 0.267 | 1.68 | 0.5 | 7.46 | 9 | 32 95 |
| 15 | 85-58-7 | BBP | 0.0375 | 0.287 | 0.852 | 0.45 | 7.04 | 36 | 44 64 |
| 18 | 84-66-2 | DEP | 0.08 | 0.145 | 0.456 | 0.09 | 6.65 | 35 | 49 57 |
| 29 | 131-11-3 | DMP | 0.0575 | 0.0821 | 0.191 | 0.0356 | 6.11 | 12 | 13 20 |
| 34 | 131-16-8 | DPP | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 6 |
| 42 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 6 |

Table A3:**Exposition ranking: data set 2: German data 1995-1997 (COMMPMS data set)**

| rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I(Exp.) locations | no. of pos. findings | entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|--------------------|----------------------|-----------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 9.92 | 17.9 | 48.2 | 8.79 | 9.54 | 82 | 1809 1846 |
| 2 | 117-81-7 | DEHP | 1.68 | 8.91 | 28.6 | 8.01 | 9.22 | 124 | 179 182 |
| 3 | 75-09-2 | dichloromethane | 0.0673 | 4.21 | 12.5 | 5.86 | 8.7 | 3 | 58 77 |
| 4 | 84-74-2 | DBP | 0.445 | 1.2 | 3.19 | 0.691 | 7.86 | 122 | 176 179 |
| 5 | 84-69-5 | DMPP | 0.107 | 0.603 | 1.94 | 0.727 | 7.55 | 41 | 60 63 |
| 6 | 108-88-3 | toluene | 0.332 | 0.659 | 1.64 | 0.401 | 7.44 | 7 | 77 159 |
| 7 | 85-68-7 | BBP | 0.0375 | 0.287 | 0.852 | 0.45 | 7.04 | 36 | 44 64 |
| 8 | 67-66-3 | trichloromethane | 0.12 | 0.258 | 0.684 | 0.13 | 6.9 | 38 | 1057 1500 |
| 9 | 127-18-4 | tetrachloroethylene | 0.076 | 0.163 | 0.572 | 0.154 | 6.79 | 39 | 1252 1470 |
| 10 | 84-66-2 | DEP | 0.08 | 0.145 | 0.456 | 0.09 | 6.65 | 35 | 49 57 |
| 29 | 131-11-3 | DMP | 0.0575 | 0.0821 | 0.191 | 0.0356 | 6.11 | 12 | 13 20 |
| 22 | 131-16-8 | DPP | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 6 |
| 26 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 6 |

Table A4: Exposition ranking: data set 3: German data 1995-1997 (without COMMPMS restrictions)

| rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I(Exp.) locations | no. of pos. findings | entries |
|------|----------------|--------------------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|--------------------|----------------------|-----------|
| 1 | 5064-31-3 | nitrotrifluoroacetic acid, trisodium salt | 14.8 | 23.6 | 83 | 14.3 | 9.88 | 29 | 49 57 |
| 2 | 83-46-5 | beta-sitosterole (5-stigmastene-3beta-ole) | 3.77 | 14.6 | 52 | 11.4 | 9.59 | 82 | 109 109 |
| 3 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 9.92 | 17.9 | 48.2 | 8.79 | 9.54 | 82 | 1809 1846 |
| 4 | 117-81-7 | DEHP | 1.66 | 8.84 | 28.6 | 7.99 | 9.22 | 125 | 179 182 |
| 5 | 75-09-2 | dichloromethane | 0.0673 | 4.21 | 12.5 | 5.86 | 8.7 | 3 | 58 77 |
| 6 | 108-90-7 | chlorobenzene | 6.43 | 6.43 | 12 | 5.57 | 8.68 | 2 | 10 40 |
| 7 | 67-43-6 | DTPA | 3.83 | 4.77 | 10 | 2.34 | 8.57 | 6 | 77 108 |
| 8 | unknown HLFU16 | 2-amino-5-chloro-4-methylbenzenesulfonate | 3.15 | 4.43 | 8.95 | 3.19 | 8.5 | 3 | 5 10 |
| 9 | 84-74-2 | DBP | 0.445 | 1.2 | 3.19 | 0.691 | 7.86 | 122 | 176 179 |
| 10 | unknown HLFU7 | naphthalene-1,7-disulfonate | 0.54 | 0.861 | 2.32 | 0.821 | 7.66 | 24 | 62 62 |
| 12 | 84-69-5 | DMPP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 63 |
| 20 | 85-68-7 | BBP | 0.0375 | 0.287 | 0.852 | 0.45 | 7.04 | 36 | 44 64 |
| 33 | 84-66-2 | DEP | 0.08 | 0.145 | 0.456 | 0.09 | 6.65 | 35 | 49 57 |
| 54 | 131-11-3 | DMP | 0.0575 | 0.0821 | 0.191 | 0.0356 | 6.11 | 12 | 13 20 |
| 60 | 131-16-8 | DPP | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 6 |
| 65 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 6 |

Table A5:
Exposition ranking: data set 4: German data 1995-1997 (without COMMPS restrictions),
restricted to chemicals in the 93/94 data set

| rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I (Exp.) | no. of locations | pos. findings | entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|----------|------------------|---------------|---------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 9.92 | 17.9 | 48.2 | 8.79 | 9.54 | 82 | 1809 | 1846 |
| 2 | 117-81-7 | DEHP | 1.66 | 8.84 | 28.6 | 7.99 | 9.22 | 125 | 179 | 182 |
| 3 | 75-09-2 | dichloromethane | 0.0673 | 4.21 | 12.5 | 5.86 | 8.7 | 3 | 58 | 77 |
| 4 | 108-90-7 | chlorobenzene | 6.43 | 6.43 | 12 | 5.57 | 8.68 | 2 | 10 | 40 |
| 5 | 67-43-6 | DTPA | 3.83 | 4.77 | 10 | 2.34 | 8.57 | 6 | 77 | 108 |
| 6 | 84-74-2 | DBP | 0.445 | 1.2 | 3.19 | 0.691 | 7.86 | 122 | 176 | 179 |
| 7 | 84-69-5 | DMPP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 | 63 |
| 8 | 108-88-3 | toluene | 0.332 | 0.659 | 1.64 | 0.401 | 7.44 | 7 | 77 | 159 |
| 9 | 126-73-8 | phosphoric acid tri-n-butylester | 0.138 | 0.333 | 1.3 | 0.611 | 7.3 | 16 | 19 | 32 |
| 10 | 79-00-5 | 1,1,2-trichloroethane | 0.154 | 0.433 | 1.07 | 0.452 | 7.18 | 3 | 110 | 116 |
| 11 | 85-68-7 | BBP | 0.0375 | 0.287 | 0.852 | 0.45 | 7.04 | 36 | 44 | 64 |
| 16 | 84-66-2 | DEP | 0.08 | 0.145 | 0.456 | 0.09 | 6.65 | 35 | 49 | 57 |
| 26 | 131-11-3 | DMF | 0.0575 | 0.0821 | 0.191 | 0.0356 | 6.11 | 12 | 13 | 20 |
| 30 | 131-16-8 | DPP | 0.0906 | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 |
| 35 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 | 6 |

Table A6:
Exposition ranking: data set 4a: data set 4 (Table A5) without phthalate data from selected locations (see text)

| rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I (Exp.) | no. of locations | pos. findings | entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|----------|------------------|---------------|---------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 9.92 | 17.9 | 48.2 | 8.79 | 9.54 | 82 | 1809 | 1846 |
| 2 | 75-09-2 | dichloromethane | 0.0673 | 4.21 | 12.5 | 5.86 | 8.7 | 3 | 58 | 77 |
| 3 | 108-90-7 | chlorobenzene | 6.43 | 6.43 | 12 | 5.57 | 8.68 | 2 | 10 | 40 |
| 4 | 67-43-6 | DTPA | 3.83 | 4.77 | 10 | 2.34 | 8.57 | 6 | 77 | 108 |
| 5 | 84-69-5 | DMPP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 | 63 |
| 6 | 108-88-3 | toluene | 0.332 | 0.659 | 1.64 | 0.401 | 7.44 | 7 | 77 | 159 |
| 7 | 126-73-8 | phosphoric acid tri-n-butylester | 0.138 | 0.333 | 1.3 | 0.611 | 7.3 | 16 | 19 | 32 |
| 8 | 117-81-7 | DEHP | 0.465 | 0.636 | 1.25 | 0.376 | 7.28 | 44 | 65 | 67 |
| 9 | 85-68-7 | BBP | 0.34 | 0.411 | 1.16 | 0.33 | 7.23 | 14 | 17 | 19 |
| 10 | 79-00-5 | 1,1,2-trichloroethane | 0.154 | 0.433 | 1.07 | 0.452 | 7.18 | 3 | 110 | 116 |
| 14 | 84-74-2 | DBP | 0.14 | 0.265 | 0.636 | 0.211 | 6.86 | 41 | 62 | 64 |
| 16 | 84-66-2 | DEP | 0.08 | 0.145 | 0.456 | 0.09 | 6.65 | 35 | 49 | 57 |
| 27 | 131-11-3 | DMP | 0.0575 | 0.0821 | 0.191 | 0.0356 | 6.11 | 12 | 13 | 20 |
| 30 | 131-16-8 | DPP | 0.0908 | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 |
| 35 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 | 6 |

results on phthalates

Table A7:

Exposition ranking: data set 5: German data 1993-1994 (without COMMPS restrictions)

| Rank | Cas-No.. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I (Exp.) | no. of locations | pos. findings | entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|----------|------------------|---------------|---------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetraacetic acid | 11.2 | 25.6 | 63.5 | 29.6 | 9.71 | 26 | 547 | 555 |
| 2 | 139-13-9 | Nitritotriessigsäure (NTA) | 3.95 | 5.77 | 10.6 | 4.63 | 8.6 | 23 | 473 | 513 |
| 3 | 90-04-0 | o-anisidin | 3.47 | 3.47 | 6.45 | 2.98 | 8.29 | 2 | 3 | 4 |
| 4 | 78-40-0 | triethylphosphate | 0.16 | 1.34 | 6.35 | 2.05 | 8.28 | 7 | 10 | 14 |
| 5 | 108-90-7 | chlorobenzene | 2.81 | 2.81 | 5.5 | 2.69 | 8.2 | 2 | 5 | 13 |
| 6 | 554-00-7 | 2,4-Dichloranilin | 0.8 | 1.71 | 4.8 | 1.09 | 8.11 | 9 | 9 | 9 |
| 7 | 95-79-4 | 5-Chlor-o-toluidin | 2.88 | 2.88 | 4.8 | 1.93 | 8.11 | 2 | 3 | 4 |
| 8 | 100-00-5 | 4-chloronitrobenzene | 0.085 | 1.37 | 3.98 | 1.84 | 7.99 | 3 | 49 | 55 |
| 9 | 126-73-8 | phosphoric acid tri-n-butylester | 0.185 | 0.565 | 3.63 | 1.15 | 7.94 | 10 | 15 | 20 |
| 10 | 115-96-8 | tris(2-chloroethyl)phosphat e | 0.57 | 0.802 | 2.7 | 0.683 | 7.75 | 10 | 20 | 20 |
| 17 | 84-69-5 | DMP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 | 63 |
| 27 | 117-81-7 | DEHP | 0.47 | 0.935 | 1.33 | 1.93 | 7.32 | 47 | 68 | 70 |
| 33 | 85-65-7 | BBP | 0.34 | 0.411 | 1.16 | 0.33 | 7.23 | 14 | 17 | 19 |
| 44 | 84-74-2 | DBP | 0.16 | 0.27 | 0.598 | 0.201 | 6.82 | 45 | 65 | 67 |
| 67 | 131-11-3 | DMP | 0.06 | 0.0777 | 0.182 | 0.0327 | 6.08 | 15 | 16 | 23 |
| 80 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 | 6 |

Table A8:

Exposition ranking: data set 6: German data 1993-1994 (without COMMPS restrictions),

restricted to chemicals in the 95/97 data set.

| Rank | Cas-No. | Chemical | median conc. | mean conc. | 90. Perc. | std.dev. | I (Exp.) | no. of locations | pos. findings | entries |
|------|----------|----------------------------------|--------------|------------|-----------|----------|----------|------------------|---------------|---------|
| 1 | 60-00-4 | ethylenediamine-tetracetic acid | 11.2 | 25.6 | 63.5 | 29.6 | 9.71 | 26 | 547 | 555 |
| 2 | 78-40-0 | triethylphosphate | 0.16 | 1.34 | 6.35 | 2.05 | 8.28 | 7 | 10 | 14 |
| 3 | 108-90-7 | chlorobenzene | 2.81 | 2.81 | 5.5 | 2.69 | 8.2 | 2 | 5 | 13 |
| 4 | 100-00-5 | 4-chloronitrobenzene | 0.085 | 1.37 | 3.98 | 1.84 | 7.99 | 3 | 49 | 55 |
| 5 | 126-73-8 | phosphoric acid tri-n-butylester | 0.185 | 0.565 | 3.63 | 1.15 | 7.94 | 10 | 15 | 20 |
| 6 | 115-96-8 | tris(2-chloroethyl)phosphat e | 0.57 | 0.802 | 2.7 | 0.683 | 7.75 | 10 | 20 | 20 |
| 7 | 67-43-6 | DTPA | 2.4 | 2.3 | 2.5 | 0.139 | 7.71 | 3 | 42 | 80 |
| 8 | 79-34-5 | 1,1,2,2-tetrachloroethane | 0.0844 | 0.454 | 2.41 | 0.691 | 7.68 | 9 | 126 | 164 |
| 9 | 84-69-5 | DMP | 0.123 | 0.617 | 2.02 | 0.734 | 7.58 | 40 | 60 | 63 |
| 10 | 79-00-5 | 1,1,2-trichloroethane | 0.0288 | 0.363 | 2.01 | 0.672 | 7.57 | 7 | 69 | 150 |
| 16 | 117-81-7 | DEHP | 0.47 | 0.935 | 1.33 | 1.93 | 7.32 | 47 | 68 | 70 |
| 22 | 85-68-7 | BBP | 0.34 | 0.411 | 1.16 | 0.33 | 7.23 | 14 | 17 | 19 |
| 27 | 84-74-2 | DBP | 0.16 | 0.27 | 0.598 | 0.201 | 6.82 | 45 | 65 | 67 |
| 30 | 84-66-2 | DEP | 0.0817 | 0.146 | 0.429 | 0.0861 | 6.61 | 38 | 52 | 59 |
| 46 | 131-11-3 | DMP | 0.06 | 0.0777 | 0.182 | 0.0327 | 6.08 | 15 | 16 | 23 |
| 49 | 131-16-8 | DPP | 0.0908 | 0.0908 | 0.155 | 0.0642 | 5.98 | 2 | 3 | 6 |
| 56 | 84-61-7 | DCHP | 0.06 | 0.072 | 0.12 | 0.024 | 5.82 | 5 | 5 | 6 |

-24- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring
results on phthalates

Table A9:

Ecotoxicological data for selected phthalates

| CAS-No | Chemical | species | tax-group | test | effect | | eff conc. [mg/l] | duration | literature ^a |
|----------|----------|----------------------------------|-----------|------|---------------------------|---|---------------------|----------|-------------------------------------|
| 117-81-7 | DEHP | <i>Scenedesmus pannonicus</i> | algae | EC50 | growth | > | 0.32 | 4 d | ECDIN (CD-ROM) |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | mortality | | 68 | 24 h | Le Blanc,G.A. (1980) |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | LC50 | mortality | | 25.5 | 48 h | HSDB |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | LC50 | | | 5 | 48 h | HSDB |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | LC50 | mortality | > | 0.327 | 96 h | ECDIN (CD-ROM) |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | LC50 | | | 11 | | HSDB |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Salmo gairdneri</i> | fish | LC50 | | > | 100 | 96 h | HSDB |
| 117-81-7 | DEHP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | | | 550 | | Heitmuller,P.T. et al. (1981) |
| 131-11-3 | DMP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | chlorophyll a | | 26,1 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | chlorophyll a | | 42,7 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | cell number | | 39,8 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | cell number | | 29,8 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Selenastrum</i> | algae | EC50 | | | 40 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | LC50 | | | 65 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | mortality | | 150 | 24 h | Le Blanc,G.A. (1980) |
| 131-11-3 | DMP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | | | 150 | | Bericht F+E-Vorhaben Nr. 102 04 109 |
| 131-11-3 | DMP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | LC50 | | | 33 | 48 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Palaeomonetes pugio</i> | crustacea | LC50 | | > | 100 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Mysidopsis bahia</i> | crustacea | LC50 | | | 74 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | NOEC | mortality | | 9,6 | 21 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Mysidopsis bahia</i> | crustacea | NOEC | mortality | | 22,2 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | fish | EC50 | population | | 142 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | LC50 | mortality | | 39 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | fish | LC50 | mortality | | 56 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | LC50 | | | 50 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | LC50 | | | 58 | 96 h | HSDB |
| 131-11-3 | DMP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | fish | NOEC | population | | 64,7 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | NOEC | mortality | | 15,3 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | fish | NOEC | mortality | | 11 | 102 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | NOEC | mortality | | 16 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | mortality | | 3,2 | 4 d | Aquire |
| 131-11-3 | DMP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | | | 21 | | Heitmuller,P.T. et al. (1981) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | growth | | 85 | 96 h | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Scenedesmus subspicatus</i> | algae | EC50 | | | 21 | 96 h | VCI-Altstoffe |
| 84-66-2 | DEP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | | | 90,3 | 96 h | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | | | 65,5 | 96 h | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | | | 85,0 | 96 h | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | | | 85,6 | 96 h | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | algae | NOEC | cell division, inhibition | | 10 | | Bringmann,G. und R.Kühn (1980) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Entosiphon sulcatum</i> | algae | NOEC | cell division, inhibition | | 19 | | Bringmann,G. und R.Kühn (1980) |

Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring
results on phthalates

-25-

| | | | | | | | | | |
|---------|------|----------------------------------|-----------|------|---------------------------|--------|------|------|----------------------------------|
| 84-66-2 | DEP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | NOEC | | > | 39.4 | 96 h | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Pseudomonas putida</i> | bacteria | NOEC | cell division, inhibition | 400 | | | Bringmann, G. und R. Kühn (1980) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | mortality | 52 | 24 h | | Le Blanc, G.A. (1980) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | immobilisation | 41 | 24 h | | Bringmann, G. und R. Kühn (1982) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | EC50 | | 52 | 48 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Nysidopsis bahia</i> | crustacea | LC50 | mortality | 7.59 | 96 h | | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Mysidopsis bahia</i> | crustacea | LC50 | mortality | 18.3 | 96 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | NOEC | reproduction | 13 | 21 d | | Kühn, R. et al. (1989) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Mysidopsis bahia</i> | crustacea | NOEC | | 5.3 | 24 h | | VCI-Altstoffe |
| 84-66-2 | DEP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | LC50 | mortality | 30 | 96 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Leuciscus idus</i> | fish | LC50 | mortality | 53 | 48 h | | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | LC50 | mortality | 120 | 96 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | LC50 | mortality | 98.2 | 96 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | LC50 | mortality | 31.8 | 96 h | | Manual of Acute Toxicity |
| 84-66-2 | DEP | <i>Leuciscus idus</i> | fish | LC50 | mortality | 61 | 48 h | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | NOEC | | < 3.0 | | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | NOEC | | 3 | | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | | 22 | | | Heitmuller, P.T. et al. (1981) |
| 84-66-2 | DEP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | | 22 | | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | NOEC | | 10 | | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | NOEC | | < 3.3 | 96 h | | VCI-Altstoffe |
| 84-66-2 | DEP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | NOEC | | < 3.3 | | | BUA-Berichte |
| 84-66-2 | DEP | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | fish | NOEC | | 1.9 | | | BUA-Berichte |
| 84-69-5 | DMPP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | chlorophyll content | 65.5 | 96 h | | HSDB |
| 84-69-5 | DMPP | <i>Nitocra spinipes</i> | crustacea | LC50 | mortality | 3 | 96 h | | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-69-5 | DMPP | <i>Nitocra spinipes</i> | crustacea | LC50 | mortality | 0.3 | 4 d | | Aquire |
| 84-69-5 | DMPP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | LC50 | mortality | 0.9 | 4 d | | Aquire |
| 84-69-5 | DMPP | <i>Sheepshead minnow</i> | fish | LC50 | mortality | 30 | 96 h | | HSDB |
| 84-74-2 | DBP | <i>Scenedesmus subspicatus</i> | algae | EC10 | cell division | 1.4 | 48 h | | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-74-2 | DBP | <i>Gymnodinium breve</i> | algae | EC50 | growth inhibition | 0.1017 | 96 h | | HSDB |
| 84-74-2 | DBP | <i>Gymnodinium breve</i> | algae | EC50 | chlorophyll content | 0.0034 | 96 h | | HSDB |
| 84-74-2 | DBP | <i>Nitocra spinipes</i> | crustacea | LC50 | mortality | 1.7 | 96 h | | ECDIN (CD-ROM) |
| 84-74-2 | DBP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | NOEC | reproduction | 1 | 21 d | | Kühn, R. et al. (1989) |
| 84-74-2 | DBP | <i>Pimephales promelas</i> | fish | LC50 | mortality | 0.85 | 96 h | | Manual of Acute Toxicity |
| 84-74-2 | DBP | <i>Chironomus plumosus</i> | insecta | LC50 | acute toxicity | 0.76 | 48 h | | HSDB |
| 84-74-2 | DBP | <i>Tetrahymena sp.</i> | protozoa | EC50 | mortality | 2.2 | 24 h | | Yoshioka, Y. et al. (1985) |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Skeletonema costatum</i> | algae | EC50 | population size | 0.4 | 96 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | growth inhibition | 0.12 | 96 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | EC50 | chlorophyll content | 0.1 | 96 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Selenastrum capricornutum</i> | algae | NOEC | chlorophyll content | < 0.06 | 96 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Daphnia magna</i> | crustacea | LC50 | mortality | 1.8 | 48 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Mysidopsis bahia</i> | crustacea | LC50 | mortality | 9.63 | 96 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Cyprinodon variegatus</i> | fish | LC50 | mortality | 3.3 | 48 h | | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | <i>Lepomis macrochirus</i> | fish | LC50 | mortality | 1.7 | 48 h | | Aquire |

-26- Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring
results on phthalates

| | | | | | | | | |
|---------|------|-----------------------|------|------|-----------|-----|------|-------------------------------|
| 85-68-7 | BBzP | Pimephales promelas | fish | LC50 | mortality | 2.1 | 48 h | Aquire |
| 85-68-7 | BBzP | Cyprinodon variegatus | fish | NOEC | | 360 | | Heitmuller,P.T. et al. (1981) |

*) References

- Aquire Aquatic Information Retrieval, Chemical Information Systems, Inc. 7215 York Road, Baltimore.
 Bericht F+E-Vorhaben Nr. 102 04 109 des Umweltbundesamtes: Anwendung eines Auswahlschemas zur Identifizierung gewässerrelevanter gefährlicher Stoffe
 Bringmann,G. und R.Kühn (1980): "Comparison of the Toxicity Thresholds of Water Pollutants to Bacteria, Algae, and Protozoa in the Cell Multiplication Inhibition Test", Water Res. 14, 231-241.
 Bringmann,G. und R.Kühn (1982): "Ergebnisse der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Daphnia magna in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren", Z. Wasser Abwasser Forsch. 15, 1-6.
 BUA-Berichte: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Hirzel Verlag, Stuttgart
 ECDIN (CD-ROM): Environmental Chemicals Data and Information Network (1992): Commission of the European Communities Environment Institute ISPRA, Italy
 Hazardous Substances Data Bank (HSDB) CD-ROM
 Heitmuller,P.T., T.A.Hollister und P.R.Parrish (1981): "Acute Toxicity of Industrial Chemicals to Sheepshead Minnows (Cyprinodon variegatus)", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 27, 596-604.
 Kühn,R. et al. (1989): Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to Daphnia magna in the 21 Day Reproduction Test, Water Res. 4, 501-510.
 Le Blanc,G.A. (1980): "Acute Toxicity of Priority Pollutants to Water Flea (Daphnia magna)", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24, 684-691.
 Manual of Acute Toxicity Interpretation and Data Base for 410 Chemicals and 66 Species of Freshwater Animals;United States Departement of the Interior, Fish and Wildlife Service/Resource Publication 160,1986 by Foster,L.;Mayer,Mrk R. Eller-Slick
 VCI-Altstoffe: Daten zur Beurteilung der Wirkung auf Mensch und Umwelt
 Yoshioka,Y., Y.Ose und T.Sato (1985): "Testing for the Toxicity of Chemicals with Tetrahymena pyriformis", Sci. Tot. Environ. 43, 149-157.

Table A10:
Direct and indirect aquatic effect data, human effect data

| CAS | chemical | EFSd | end point | conc. (mg/l) | assess. factor | PNEC (mg/l) | Ref. | EFSi | PARAM used | VALUE_PARAM | REF_EFSi | EFSh | R_Phrases | REF_EFSh |
|----------|----------|------|-----------|--------------|----------------|-------------|--------|------|------------|-------------|----------|------|----------------|----------|
| 117-81-7 | DEHP | 2.05 | NOECf | 0.1 | 10 | 0.01 | RA(ES) | 2 | BCF | 1380 | RA(ES) | 2 | 40, 60, 61, 64 | RA(ES) |
| 131-11-3 | DMP | 1.77 | NOECf | 3.2 | 100 | 0.032 | IUCT | 0 | BCF | 57 | IUCT | 0 | 52 | IUCT |
| 131-16-8 | DPP | 3.75 | notest | | | 0.00001 | IUCT | 1 | logPow | 3.27 | IUCT | 0 | 36, 37, 38 | IUCT |
| 84-61-7 | DCHP | 3.75 | notest | | | 0.00001 | IUCT | 3 | logPow | 6.2 | IUCT | 0 | 36, 37, 38 | IUCT |
| 84-66-2 | DEP | 1.33 | NOECf | 1.9 | 10 | 0.19 | IUCT | 1 | logPow | 2.35 | ECB | 2 | | IUCT |
| 84-69-5 | DMPP | 2.91 | EC50c | 0.3 | 1000 | 0.0003 | IUCT | 2 | logPow | 4.11 | IUCT | 0 | | IUCT |
| 84-74-2 | DBP | 2.05 | NOECf | 0.1 | 10 | 0.01 | RA(ES) | 0 | BCF | 1.8 | RA(ES) | 1.8 | 50, 54, 62, 63 | RA(ES) |
| 85-68-7 | BBzP | 2.05 | NOECa | 0.1 | 10 | 0.01 | IUCT | 0 | BCF | 12 | ECB | 2 | | IUCT |

Updating of the ranking of substances relevant for waters including novel monitoring results
on phthalates 27

Table A11:
Priority ranking 1993/94

| rank (of 86) | CasNr | chemical | exp. Index | eff. Index | priority index |
|-----------------|----------|------------------------|------------|------------|----------------|
| 1 | 72-55-9 | DDE, 4,4'- isomer | 5.6 | 9.24 | 51.7 |
| 2 | 50-29-3 | DDT, 4,4'- isomer | 5.62 | 8.53 | 47.9 |
| 3 | 789-02-6 | DDT, 2,4'- isomer | 5.7 | 8.28 | 47.2 |
| 4 | 117-81-7 | DEHP | 7.32 | 6.05 | 44.3 |
| 5 | 319-86-8 | HCH, delta- isomer | 6.59 | 6.25 | 41.2 |
| 6 | 87-68-3 | hexachlorobutadiene | 5.41 | 7.59 | 41.1 |
| 7 | 120-82-1 | 1,2,4-trichlorobenzene | 6.6 | 6.08 | 40.1 |
| 8 | 72-54-8 | DDD, 4,4'- isomer | 5.38 | 7.42 | 39.9 |
| 9 | 84-61-7 | DCHP | 5.82 | 6.75 | 39.3 |
| 10 | 298-04-4 | disulfoton | 7.26 | 5.34 | 38.8 |
| 13 | 84-69-5 | DMPP | 7.58 | 4.91 | 37.2 |
| 28 | 85-68-7 | BBzP | 7.23 | 4.05 | 29.3 |
| 33 | 84-66-2 | DEP | 6.61 | 4.33 | 28.6 |
| 36 | — | DPP | 5.98 | 4.75 | 28.4 |
| 41 | 84-74-2 | DBP | 6.82 | 3.85 | 26.3 |
| 80 | 131-11-3 | DMP | 6.08 | 1.77 | 10.8 |

Table A12:

Priority ranking 1995/97 (data set 4)

| rank (of 83) | CasNr | chemical | exp. Index | eff. Index | priority index |
|-----------------|----------|-----------------------|------------|------------|----------------|
| 1 | 117-81-7 | DEHP | 9.22 | 6.05 | 55.8 |
| 2 | 191-24-2 | benzo-g,h,i-perylene | 4.6 | 9.51 | 43.7 |
| 3 | 88-06-2 | 2,4,6-trichlorophenol | 5.11 | 7.98 | 40.8 |
| 4 | 205-99-2 | benzo-b-fluoranthene | 4.64 | 8.75 | 40.6 |
| 5 | 50-32-8 | benzo-a-pyrene | 4.43 | 8.92 | 39.5 |
| 6 | 118-74-1 | hexachlorobenzene | 4.49 | 8.75 | 39.3 |
| 7 | 84-61-7 | DCHP | 5.82 | 6.75 | 39.3 |
| 8 | 84-69-5 | DMPP | 7.58 | 4.91 | 37.2 |
| 9 | 207-08-9 | benzo-k-fluoroanthene | 4.03 | 9.23 | 37.2 |
| 10 | 50-29-3 | DDT, 4,4'- isomer | 4.02 | 8.53 | 34.3 |
| 21 | 84-74-2 | DBP | 7.86 | 3.85 | 30.3 |
| 26 | 84-66-2 | DEP | 6.65 | 4.33 | 28.8 |
| 27 | 85-68-7 | BPP | 7.04 | 4.05 | 28.5 |
| 28 | 131-16-8 | DPP | 5.98 | 4.75 | 28.4 |
| 77 | 131-11-3 | DMP | 6.11 | 1.77 | 10.8 |

Table A13:
Priority ranking 1995/97 (data set 5)

| rank (of 83) | CasNr | Chemical | exp. index | eff. index | priority index |
|-----------------|----------|-----------------------|------------|------------|----------------|
| 1 | 117-81-7 | DEHP | 7.28 | 6.05 | 44.07 |
| 2 | 191-24-2 | benzo-g,h,i-perylene | 4.60 | 9.51 | 43.72 |
| 3 | 88-06-2 | 2,4,6-trichlorophenol | 5.11 | 7.98 | 40.79 |
| 4 | 205-99-2 | benzo-b-fluoranthene | 4.64 | 8.75 | 40.58 |
| 5 | 50-32-8 | benzo-a-pyrene | 4.43 | 8.92 | 39.50 |
| 6 | 118-74-1 | hexachlorobenzene | 4.49 | 8.75 | 39.27 |
| 7 | 84-61-7 | DCHP | 5.82 | 6.75 | 39.27 |
| 8 | 84-69-5 | DMPP | 7.58 | 4.91 | 37.24 |
| 9 | 207-08-9 | benzo-k-fluoroanthene | 4.03 | 9.23 | 37.19 |
| 13 | 72-55-9 | DDE, 4,4'- isomer | 3.59 | 9.24 | 33.16 |
| 24 | 85-68-7 | BBP | 7.23 | 4.05 | 29.31 |
| 26 | 84-66-2 | DEP | 6.65 | 4.33 | 28.81 |
| 27 | 131-16-8 | DPP | 5.98 | 4.75 | 28.38 |
| 31 | 84-74-2 | DBP | 6.86 | 3.85 | 26.44 |
| 77 | 131-11-3 | DMP | 6.11 | 1.77 | 10.81 |