

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

Forschungsbericht 298 28 245
UBA-FB 000180

Texte
31
01
ISSN
0723-186X

**Untersuchungen zu
Phthalaten in
Abwassereinleitungen
und Gewässern**

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.: 030/8905-0

Telex: 183 756

Telefax: 030/8905 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)		Abschlussdatum 30.06.2000
Dr. Braun, Gregor, DI Brill, Ute; Dr. Alberti, Jörg; Dr. Furtmann, Klaus		Veröffentlichungsdatum
Durchführende Institution (Name, Anschrift)		UFOPLAN-Nr.
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Wallmeyer Str. 6 45133 Essen		298 28 245
Fördernde Institution (Name, Anschrift)		Seitenzahl 92
Umweltbundesamt, Bismarkplatz 1, 14193 Berlin		Literaturangaben 89
Zusätzliche Angaben		Tabellen und Diagramme 48
		Abbildungen 15
Kurzfassung		
<p>Phthalate sind auf Grund hoher Produktionszahlen und ökotoxischem 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 Phthalatenitenten 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 Umwelproben durch langkettige Phthalate (Isomergemische).</p> <p>Die Untersuchungen haben folgende Ergebnisse erbracht:</p> <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 Abwasserbläufe 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. Langkettige 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 Phthalatmissionen der Einleiter nicht wesentlich zur Gesamtbelastung 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 Occurence of Phthalates in surface and waste water		
Author(s), Family Name(s), First Name(s)	Report Date 30.06.2000	
Dr. Braun, Gregor, DI Brüll, Ute; Dr. Alberti, Jörg; Dr. Furtmann, Klaus	Publication Date	
Performing Organisation (Name, Address) Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen Walneyer Str. 6 45133 Essen	UFOPLAN-Ref. No. 298 28 245	
	No. of Pages 92	
Sponsoring Agency (Name, Address)	No. of References 89	
Umweltbundesamt, Bismarkplatz 1, 14193 Berlin	No. of Tables, Diagrams 48	
Supplementary Notes	No. of Figures 15	
<p>Abstract</p> <p>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.</p> <p>The following findings resulted from this work.</p> <p>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.</p> <p>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.</p>		
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 Isomerenmische	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 COMPS-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 Isomergemische	
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 Isomergemische 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-Isomerenmischproduktion 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 Isomerenmisches (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	Diisooheptylphthalat
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DINP	Diisononylphthalat
DMP	Dimethylphthalat
DMPP	Dimethylpropylphthalat
DNP	Dinonylphthalat
DOP	Dioctylphthalat
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
PEC	Predicted environmental concentration
PNEC	Predicted non effect concentration
PSE	Phthalsäureester
PVC	Polyvinylchlorid
RIC	Research Institute for Chromatography (Kortrijk, Belgium)
RPC	Reversed Phase Chromatography
SPE	Solid Phase Extraktion
TLC	Thin Layer Chromatography
UV	ultraviolett

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 Freisetzungsrate 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 eingebracht worden.

Ein Vergleich der 1993 ermittelten Ergebnisse mit den aktuellen Analyseergebnissen 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-Messtellen-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 kurzkettige Phthalate immer mehr an Bedeutung. Zur Untersuchung dieser langkettigen Phthalate, die ausschließlich als Isomerenmische vorliegen, ist ein modifiziertes analytisches Verfahren erforderlich. Dazu werden die Extrakte eingeeengt 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 Listing 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 [g/mol]	Retentionszeit [min]*	Bemerkung
1 Dimethylphthalat	DMP	00131-11-3	194,2	10,67	
2 Diethylphthalat	DEP	00084-66-2	222,2	12,01	
3 Diallylphthalat	DAP	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: Textilerstellung; Anh. 43 AbwV: Chemiefasern; Anh. 51

AbwV: Oberirdische Ablagerung von Abfällen

* Beispiel für gewählte Systembedingungen; bei Isomerenmischen größte Peaks

Fortsetzung Tabelle 1

Verbindung	Abk.	CAS-Nr.	Molmasse	Retentionszeit	Bemerkung
			[g/mol]	[min]*	
8 Dicyclohexylphthalat	DCHP	00084-61-7	330,4	18,86	
9 Diethylhexylphthalat	DEHP	00117-81-7	390,6	18,95	
10 Dioctylphthalat	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 Disodecylphthalat	DIDP	26761-40-0	446,7	22,11	Isomerenmisch
14 Disoheptylphthalat	DIHP	41451-28-9	362,5	18,67	Isomerenmisch
15 Dirionylphthalat	DNP	00084-76-4	418,6	20,86/21,07	Isomerenmisch
16 Disisononylphthalat	DINP	28553-12-0	418,6		Isomerenmisch
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 Isomerenmische erhältlich, und auch nur in dieser Form in der Umwelt nachzuweisen. Isomerenmische 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 Isomerenmisch 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/Weichmachermischung 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 (Isomergemische) 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
Chemical 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-Attochem	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*
Plasticantes de Lubbana	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.

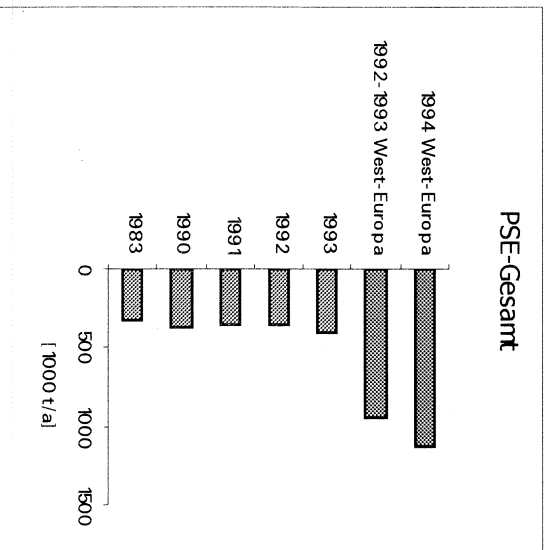


Abb. 1: Phthalat-Gesamtproduktion von 1983 - 1994

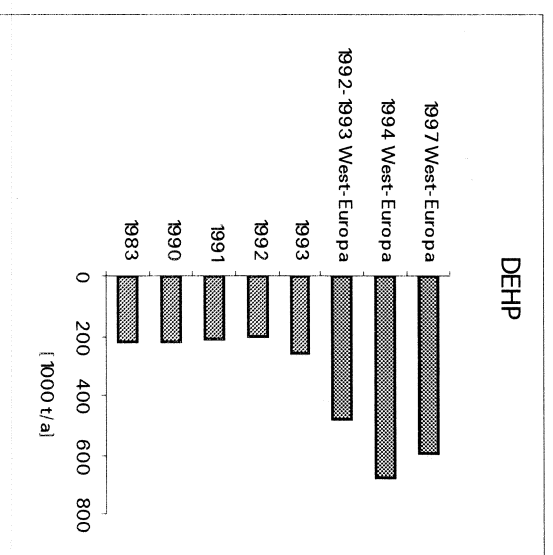


Abb. 2: DEHP-Produktion von 1983 – 1997

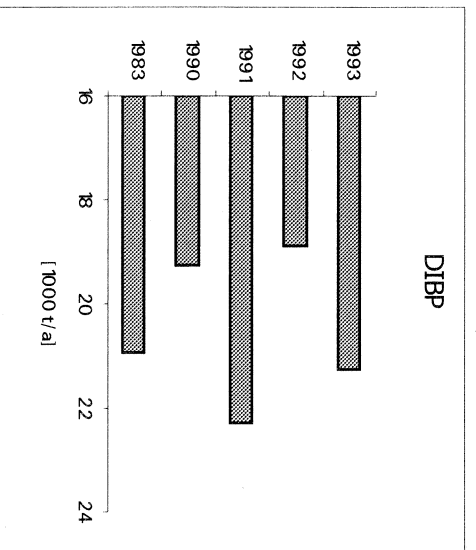


Abb. 3: DIBP-Produktion von 1983 – 1993

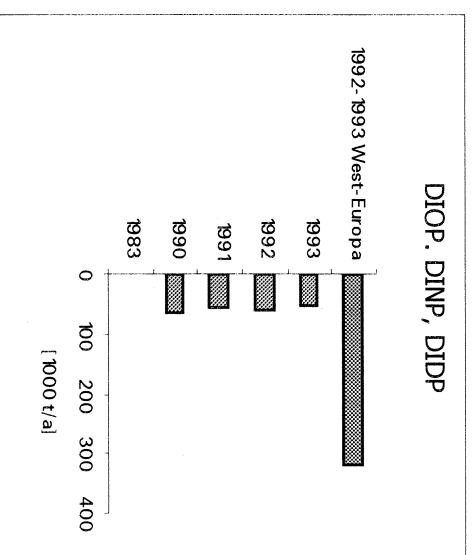


Abb. 4: PSE-Isomerenmischproduktion von 1990 - 1993

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 Trimellitaten 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 Zelstoff, 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 (Schnellgelierer)	DIBP, DINP
Möbel- und Holzverarbeitung	Weichmacher für Möbelfolien aus PVC	DINP

Fortsetzung Tabelle 3

Branche	Anwendung	Phthalat
Garten- und Landschaftsbau	Weichmacher für Gewächshaussfolien	DINP, langkettige PSE
Spielwarenherstellung	Weichmacher für PVC-Spritzgussartikel und PVC-Plastisole wie z.B. Puppen	DINP
Fahrzeug- und Automobilbau	geeignet zur Herstellung für PVC- und PVC-Mischpolymerisate, 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 Probenahme, 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 Dünnschichtchromatographie (TLC). Weiterhin werden Ergebnisse eines GC-Verfahrens, eines gravimetrischen Verfahrens und mit einer Titrationsmethode 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 Isomerenmisch vorliegender Phthalatverbindungen. Diese Verbindungen, die als Ersatzstoffe für die kürzerkettigen 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 Isomerenmische 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 Isomerenmische untereinander sind nicht immer eindeutig auszuschließen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass diese Verbindungen in den meisten Umweltproben nicht in bestimmbar 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 1 fugacity model“ nach Mackay. Für DEHP ist dieses Modell beispielhaft in Abbildung 5 wiedergegeben³⁸.

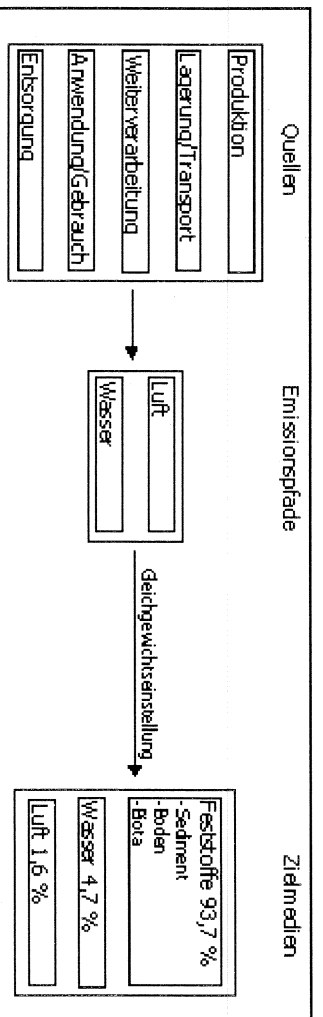


Abbildung 5: Mackey level I fugacity model (verändert nach 38)

In einer Literaturstudie, die im Auftrag des Umweltbundesamtes bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft durchgeführt wurde, sind Angaben über Phthalatmissionen 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-Verbrauches geschätzt worden. Diese Vereinfachung erscheint zulässig, obwohl leichtflüchtige Phthalate nicht berücksichtigt werden, da auf der anderen Seite die schwerflüchtigen Isomeren gemische im Verhalten dem DEHP gleichgesetzt werden⁶². Die folgende Tabelle stellt verschiedenen Verwendungsgebieten entsprechende Phthalatmissionen 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/Fußbodenbeläge	10	
Spritz-Beschichtungen	520	
andere Plastisol-Verarbeitungen	50	
Extrusion-Spritzguß	90	
Gesamt Verarbeitung	950	0,11
Endprodukte in Innenräumen		
Fußböden		
Ausdampfungen	20	
Auswaschungen	500	
Tapeten		
Sonstige Folien, Beschichtungen	20	
Drähte, Folien, Profile, Schläuche	40	
Gesamt Endprodukte in Innenräumen	60	
	640	0,07
Produkte außerhalb von Innenräumen		
	5600	0,64
Abfall		
	250	0,03
Gesamtemission	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	Eft	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	Eft	Ruhr	Emscher	Lippe
BzP							
Median [µg/l]	< 0,04	< 0,04	3,45	< 0,04	0,022	0,11	< 0,04
größter Wert [µg/l]	3,4	0,21	13,9	0,34	0,45	2,0	1,1
DEHP							
Median [µg/l]	0,52	0,43	0,64	0,29	0,45	1,7	0,55
größter Wert [µg/l]	10,3	1,0	6,5	1,1	1,1	9,6	1,8
DPP							
größter Wert [µg/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 [µg/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 [µg/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 [µg/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 [µg/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 kommunaler 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, 65
DEHP	13,4 – 297	48, 49, 54, 56, 65
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-natalen 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 antiandrogene 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 veröffentlicht⁸⁸. 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 endokriner wirksamer Industriechemikalien) wurde auf die oben angesprochenen Untersuchungen verwiesen. Weiterhin wurden die Ergebnisse der in vitro-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 embryonaler, 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
		LOEC	0,811	74	
Mysidopsis bahia	DEHP	LC50	> 0,37	75	96 h
Nitocra spinipes	DEHP	LC50	> 300	75	96 h
Daphnia magna	DEHP	NOEC	0,077 – 0,64	75	21 d
Pemaeus vannamei	DEHP	NOEC	> 50 g/kg food	75	14 d
Mysidopsis 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*
Mysidopsis 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
Palaeomonetes 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
Daphnia magna	DEP	NOEC	11,2	75	6 d
Daphnia magna	DEP	NOEC	13 – 25	75	21 d
Daphnia magna	DBP	LC50	3 – 17	75	24 h – 96 h
Dugesia japonica	DBP	LC50	6,9	75	7 d
Gammarus pseudolimnaeus	DBP	LC50	2,1	75	96 h
Orconectus nais	DBP	LC50	> 10	75	96 h
Palaemonetes pugio	DBP	LC50	> 1,0	75	96 h
Artemia salina	DBP	LC50	8	75	24 h
Mysiodopsis bahia	DBP	LC50	0,5	75	96 h
Nitocra spinipes	DBP	LC50	1,7	75	96 h
Daphnia magna	DBP	NOEC	0,11 – 1,05	75	21 d
Palaemonetes pugio	DBP	NOEC	6,5	75	30 d
Daphnia magna	DOP	NOEC	> 10	75	48 h
Daphnia magna	DOP	NOEC	0,32	75	16 d
Daphnia magna	DOP	NOEC	> 0,1	75	34 d
Mysiodopsis bahia	DINP	akute Toxizität	> 0,39	75	96 h
Daphnia magna	DINP	akute Toxizität	> 0,06 – > 1,0	75	48h – 96 h
Daphnia magna	DINP	chronische Toxizität	0,034 – 1,0	75	21 d
Mysiodopsis bahia	DIDP	NOEC	0,39	75	96 h
Daphnia magna	DIDP	NOEC	> 0,02 - > 0,32	75	48 h
Daphnia magna	DIDP	NOEC	0,03 – 0,1	75	21 d
Mysiodopsis bahia	DIOP	NOEC	> 0,55	75	96 h
Daphnia magna	DIOP	NOEC	> 0,16	75	48 h
Daphnia magna	BBzP	LC50	> 0,96 – 3,7	75	48 h
Mysiodopsis bahia	BBzP	LC50	> 0,9	75	96 h
Hexagenia limbata	BBzP	LC50	1,1	75	96 h
Cambarus sp.	BBzP	LC50	> 2,4	75	96 h
Mysiodopsis bahia	BBzP	LC50	0,9 – 9,63	75	96 h
Daphnia magna	BBzP	NOEC	0,26 – 0,35	75	21 d
Mysiodopsis bahia	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 Toxizität	< 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 Chemikalien 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_r DEHP verschärft worden⁵⁴. Der Grenzwert der EU-Klärschlammverordnung beträgt 100 mg/kg m_r 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 Isomergemische 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 Edelstahlseimer 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 Probenahmeapparat. Die genommenen Proben wurden unverzüglich in eine temperaturbehandelte und mit Isooctan konditionierte 2l Braunglasflasche (Englhal) 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.

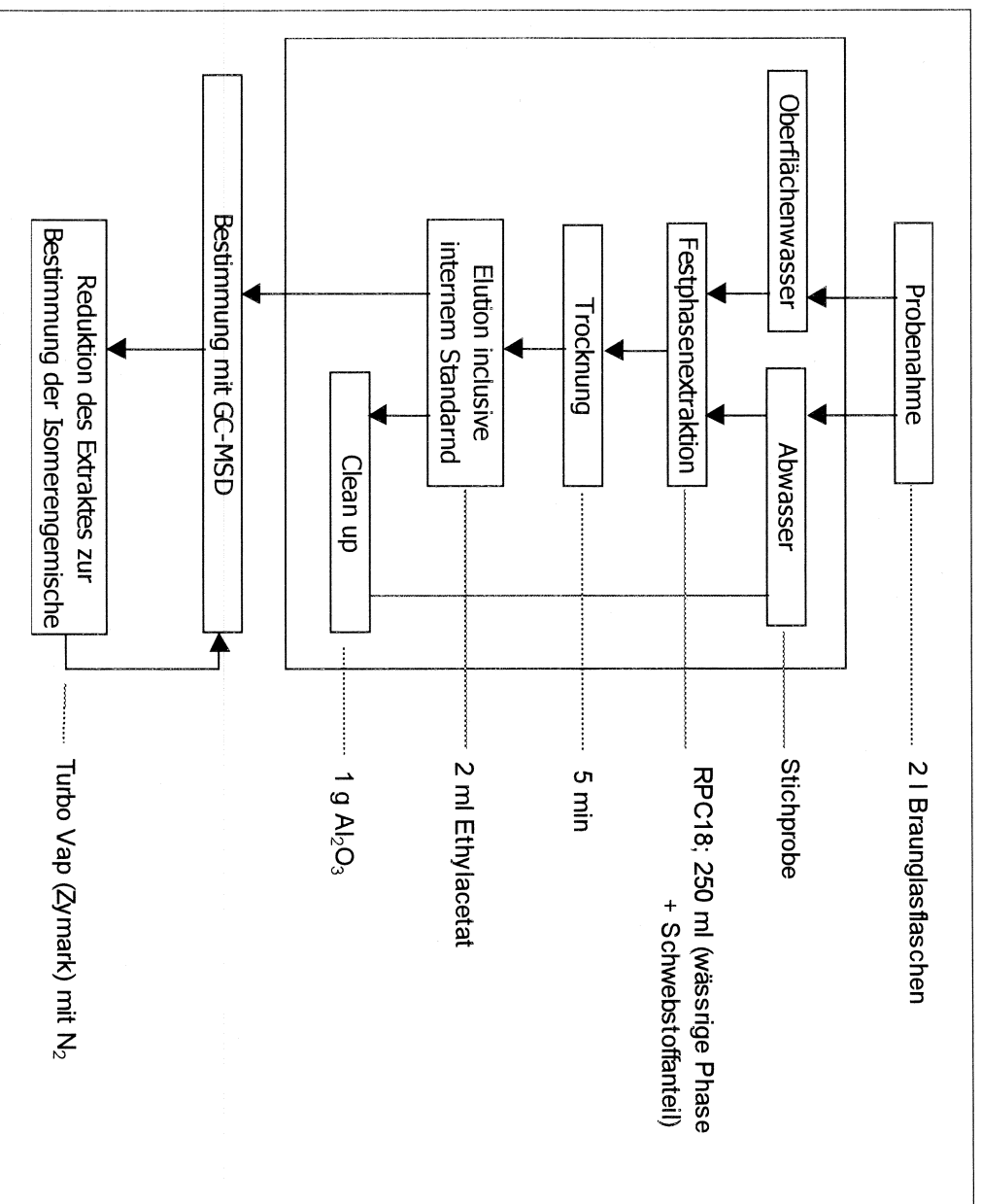


Abbildung 6: Analytische Methode zur Bestimmung der Phthalatkonzentration

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

notigenfalls 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 dekontaminierter (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 [$\mu\text{g/l}$]
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 unterscheidet 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.

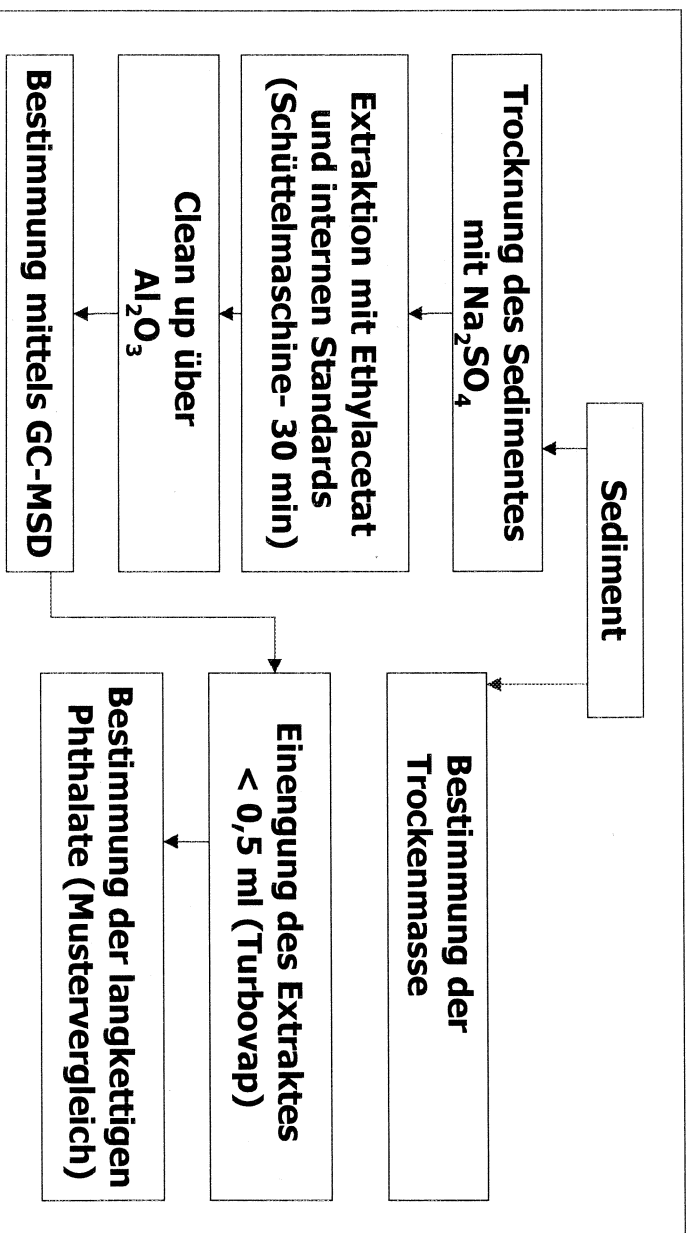


Abbildung 7: Phthalatanalytik in Feststoffproben⁷⁷

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_2SO_4 -Verreibung	Konzentration nach Gefrietrocknung
	[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 Isomerenmische

Wie unter Kapitel 2.3 bereits erläutert, geraten gerade langkettige Phthalatverbindungen immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses, da sie als Alternative zu den kurzkettingen 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 Isomerenmische 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 Isomerenmische übereinandergelagert sind. Die Abbildungen der Chromatogramme, die die reinen Isomerenmische 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 Ergebnisteil hinsichtlich eines „technischen Gemisches“ oder „technischen Produktes“ gemacht werden, beziehen sich auf ein Isomerenmisch, das große Übereinstimmung mit dem des Vestinol 9 aufweist.

Die analytische Methode zur Bestimmung der Isomerenmische 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 Vaporisator in einer Stickstoffatmosphäre auf ein bestimmtes Volumen eingeeengt.
- Ein Aliquot des eingeeengten Extraktes wird der GC-MSD-Analyse unterworfen.
- Die Isomerenmische werden quantifiziert indem nicht die einzelnen Signale des resultierenden Chromatogramms integriert werden, sondern die Basislinie wird manuell dem gesamten Signalbereich 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 Isomerenmisches und die manuell zugefügte Basislinie verdeutlichen das Verfahren der qualitativen (Mustervergleich) und der quantitativen (Integration) Bestimmung von Isomerenmischen.

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

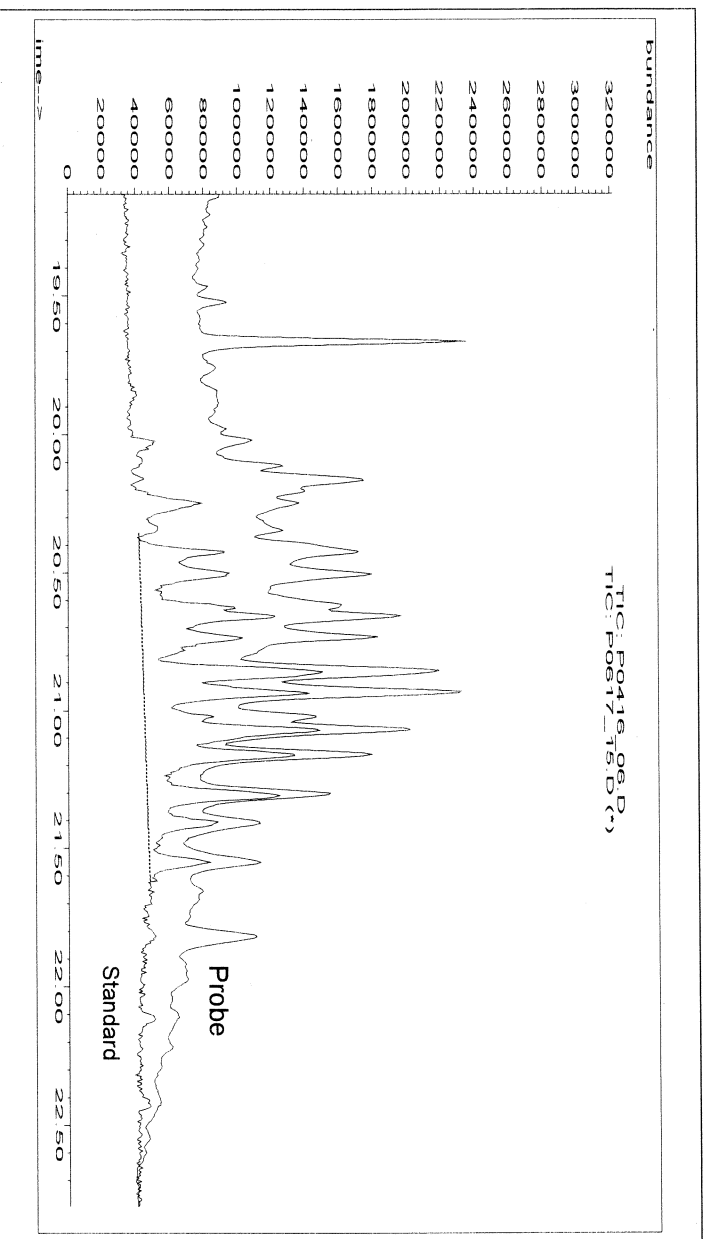


Abbildung 8: Chromatogramm eines Isomerenmischs (Sediment)

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 Probenahmeaktionen 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 diese 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
Düsseldorff-Flehe	Rhein, km 734 rechts	
Ertf-Mündung	Ertf, 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-Anrainerstaat überschreiten oder ins Meer abgegeben werden.

Tabelle 16: Probenahmestellen Messprogramm A

Ort	Gewässer	LAWA-Messstellennummer
Kleve Bimmen	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 (s. 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-Messstellenummer
Schmilka	Elbe	SN 04
Frankfurt	Oder	BB 08
Öhningen	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 Chargencyklen, verursacht wird. Im Rahmen dieses Vortrags soll durch eine intensivierte Überwachung des Längsprofils der Wupper diese Punktquelle auffindig 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 Probenahme-kampagne 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 Einzugsstellen 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/Wasserkoeffizienten 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 (gefasste 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/Wasserkoeffizient \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 Matrixeffekten nur halbquantitativ angegeben werden können sind kursiv dargestellt. Gleiches 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	$\pm 0,05$
BBzP	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 [µg/l]

	Rhein		Rhein		Eft	Ruhr	Emscher	Lippe
	Honnef	D'dorf	Bimmen	gesamt				
1.GÜS	0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	0,06	0,05	< 0,02	< 0,02
2.GÜS	0,09	< 0,02	< 0,02	0,09	< 0,02	< 0,02	0,04	< 0,02
3.GÜS	n.u.	< 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	< 0,03	< 0,02

Die mittlere Belastung (Hintergrundbelastung) der untersuchten Fließgewässer in NRW beträgt für DMP 0,03 µg/l. Der Hintergrundwert der Untersuchungen aus 1993 beträgt 0,04 µg/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 [µg/l]

	Rhein		Rhein		Eft	Ruhr	Emscher	Lippe
	Honnef	D'dorf	Bimmen	gesamt				
1.GÜS	0,04	0,03	< 0,02	0,04	0,08	0,13	0,05	0,07
2.GÜS	0,8	0,03	0,06	0,05	0,08	0,04	0,12	0,34
3.GÜS	n.u.	< 0,02	0,06	0,06	0,08	< 0,02	0,08	0,23
Mittelwert	0,04	< 0,03	< 0,05	0,05	0,08	< 0,06	< 0,08	0,12

Die mittlere Belastung (Hintergrundbelastung) der untersuchten Fließgewässer in NRW beträgt für DEP 0,09 µg/l. Der Hintergrundwert der Untersuchungen, die am Anfang der 90er Jahre durchgeführt wurde, beträgt 0,10 µg/l. Eine maximale Konzentration von 0,8 µg/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		Rhein		Wupper	Erft	Ruhr	Emscher	Lippe
	Honnef	D'dorf	Bimmen	gesamt	Opladen	Neuss	Duisburg	Dinslaken	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]

Tabelle 1: Ergebnisse der Untersuchungen									
	Rhein		Rhein	Wupper	Erft	Ruhr	Emscher	Lippe	
	Honnef	D'dorf	Bimmen	gesamt	Opladen	Neuss	Duisburg	Dinslaken	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 [µg/l]

	Rhein		Rhein		Wupper	Erft	Ruhr	Emscher	Lippe
	Honnef	D/dorf	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
	n.u.	< 0,10	0,68	0,68	*	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
3.GÜS									
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 µg/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 µg/l (Gerätebedingte Bestimmungsgrenze 3.GÜS: 0,1 µg/l, 1.+2.GÜS 0,05 µg/l, 1993: 0,04 µg/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 µg/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 µg/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 $< 0,03\mu\text{g/l}$ beobachtet worden.

DEHP Diethylhexylphthalat

Tabelle 26: Vorkommen von DEHP im Rhein und seinen Zuflüssen [$\mu\text{g/l}$]

	Rhein		Rhein		Wupper	Eft	Ruhr	Emscher	Lippe
	Honnef	Ddorf	Bimmen	gesamt	Opladen	Neuss	Duisburg	Dinslaken	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 $c(\text{DEHP}): 0,47 \mu\text{g/l}$. 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 $0,63 \mu\text{g/l}$ 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 $< \text{BG}$ bestimmt wurde, sind bei der Berechnung des Diagramms auf $0,0 \mu\text{g/l}$ Phthalat gesetzt worden.

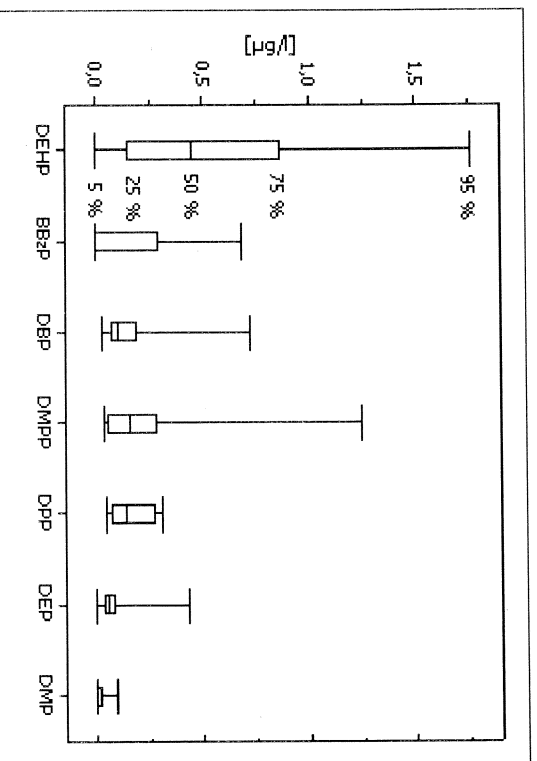


Abbildung 9: Verteilung der Phthalatkonzentrationen in nordrhein-westfälischen Fließgewässern 1999 - 2000

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 Probenahmestelle 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 [µg/l])

Fließ- gewässer	LAWA- Nr.	Probenahmestelle	DMP	DEP	DMPP	DBP	BBZP	DEHP
Rhein	NW 02	Kleve/Bimmen 1 Kleve/Bimmen 2			0,11	0,1	0,35	0,86
				0,06	0,19	0,14	0,41	1,6
Warrow	MV 03	Kessin 1 Kessin 2		0,03				0,07
				0,08	0,11	0,06		0,82
Peene	MV 05	Anklam 1 Anklam 2		0,05	0,02	0,15		0,19
				0,09	0,04	0,18		0,97
Ücker	MV 06	Ückermünde 1 Ückermünde 2	0,17	0,07	0,10	0,28		0,3
				0,1	0,04	0,18		1,0
Hunte	NI 14	Reithörne 2			0,06	0,16		0,09
Ems	NI 15	Herbrunn 1 Herbrum 2		0,04	0,04	0,12		0,46
					0,06	0,09		0,08
Vechte	NI 16	Laar 1 Laar 2			0,04	0,08		0,17
					0,04	0,07		0,08
Oder	BB 09	Hohenwutzen 1 Hohenwutzen 2		0,04	0,04	0,1		0,44
				0,06		0,08		0,73
Elbe	HH 03	Zollenspieker 1 Zollenspieker 2		0,05	0,07	0,25		0,88
				0,05	0,04	0,09		0,1
Elbe	HH 01	Seemannshöft 1 Seemannshöft 2		0,02	0,04	0,06		0,36
				0,04	0,1	0,16		0,27
Donau	BY 11	Jochenstein			0,05	0,04		0,07
Weser	HB 01	Hemelingen 1 Hemelingen 2		0,03	0,04	0,06		0,32
				0,04	0,04	0,21		0,15
Rur	NW 21	Karken-End 1		0,03	0,1	0,09	0,07	0,33
Niers	NW 19	Aspermühle uh. Goch 1		0,39	0,62	0,22	0,28	0,47
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.

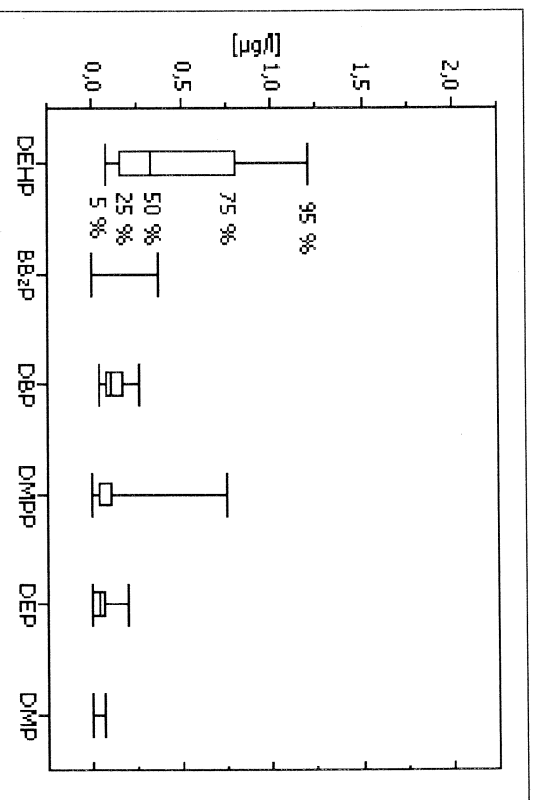


Abbildung 10: Verteilung der Phthalatkonzentrationen in bundesdeutschen Fließgewässern 1999 – 2000 – Messprogramm A

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 [$\mu\text{g/l}$])

Fließ- gewässer	LAWA-Nr.	Probenahmestelle	DMP	DEP	DMPP	DBP	BBzP	DCHP	DEHP
Elbe	SN 04	Schmika 1		0,09	0,04	0,11			0,36
		Schmika 2		0,08	0,14	0,44			2,3
Oder	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
Rhein	BW 04	Karlsruhe		0,14					0,08

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

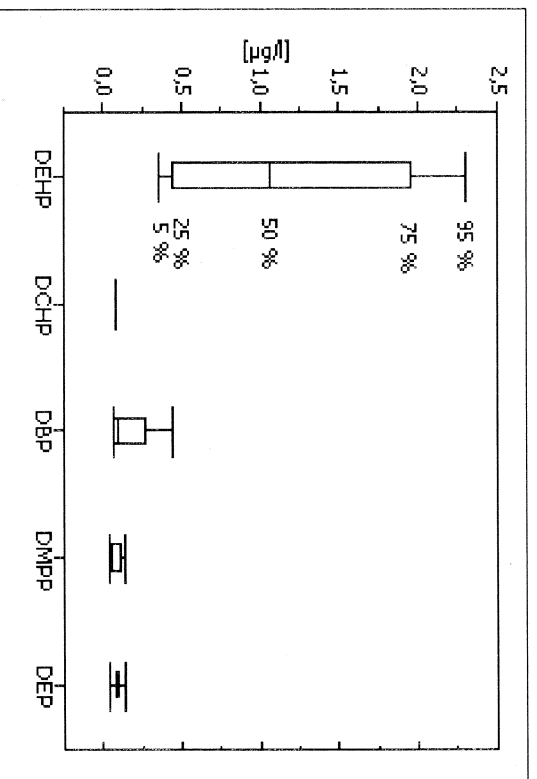


Abbildung 11: Verteilung der Phthalatkonzentrationen in bundesdeutschen Fließgewässern 1999 – 2000 – Messprogramm B

Dadurch, dass relativ wenig Daten zur Darstellung des Diagramms zur Verfügung stehen, wird die mittlere Phthalatkonzentration für DEHP durch die hohen Konzentrationen der Messstellen Schmika/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 Probenahmeaktionen. 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 Edelstahlreimer der Wupper entnommen wurde. Die Probenahme des orientierenden Wuppermessprogramms wurde am 07.06.1999 durchgeführt.

Tabelle 29: Ergebnisse Messprogramm C: orientierendes Wuppermessprogramm

	DEP	DMP	DBP	BBzP	DCHP	DEHP
Beyenburger Brücke		0,08	0,14			0,12
Blombacher 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 Auftrugung der Messstellen auf der Abszisse nicht maßstabgerecht ist.

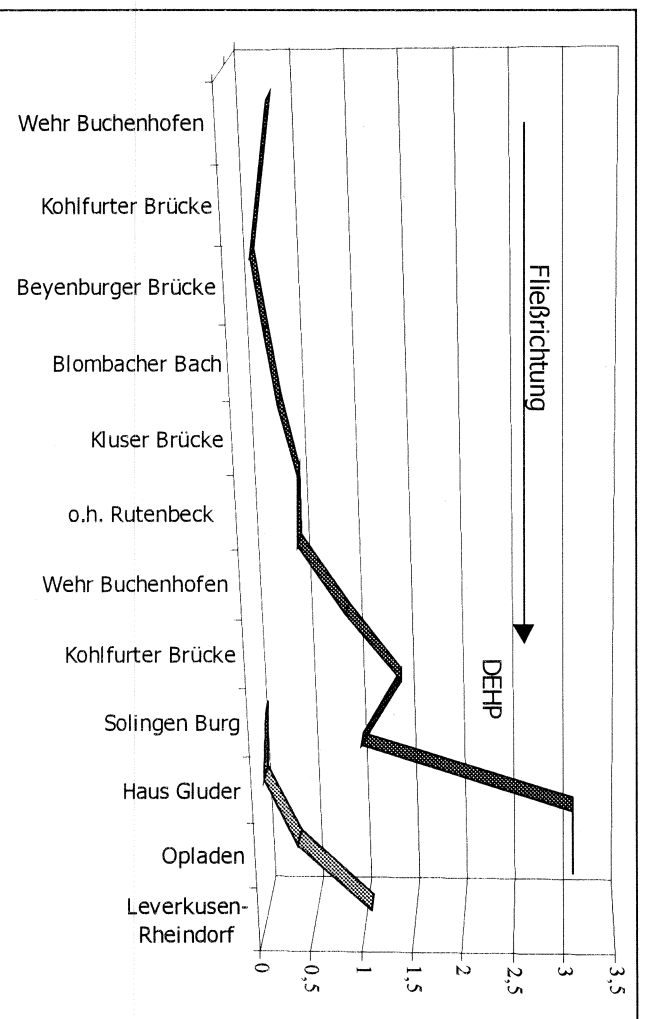


Abbildung 12: Konzentrationsprofil der Wupper für DEHP und BBZP

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	DMP	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	0,09	0,18	1,3	0,54	0,33		0,84
Lev. Opladen	0,20	0,67	4,0	0,69	0,46		1,1
Kunststoffverarbeitender Betrieb	0,17	0,61	3,4	0,56	0,27	0,05	0,81
Mündung Lev. Rheindorf	0,06	0,23	1,2	0,31	0,18		0,71

Alle Konzentrationsangaben in der Tabelle entsprechen [µg/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.

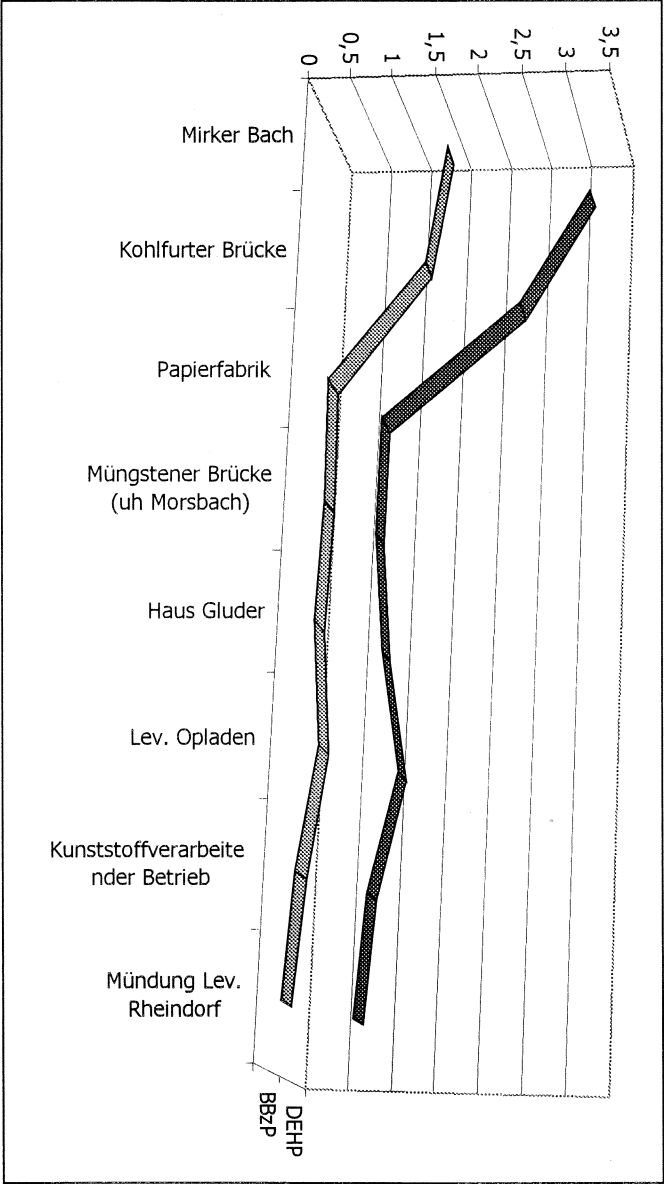


Abbildung 13: Konzentrationsprofil DEHP und BBZP (intensiviertes Wuppermessprogramm)

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. Einleiten können anhand dieser Ergebnisse nicht gemacht werden. Interessant ist die Darstellung des Konzentrationsverlaufes anderer Phthalate (Abbildung 14).

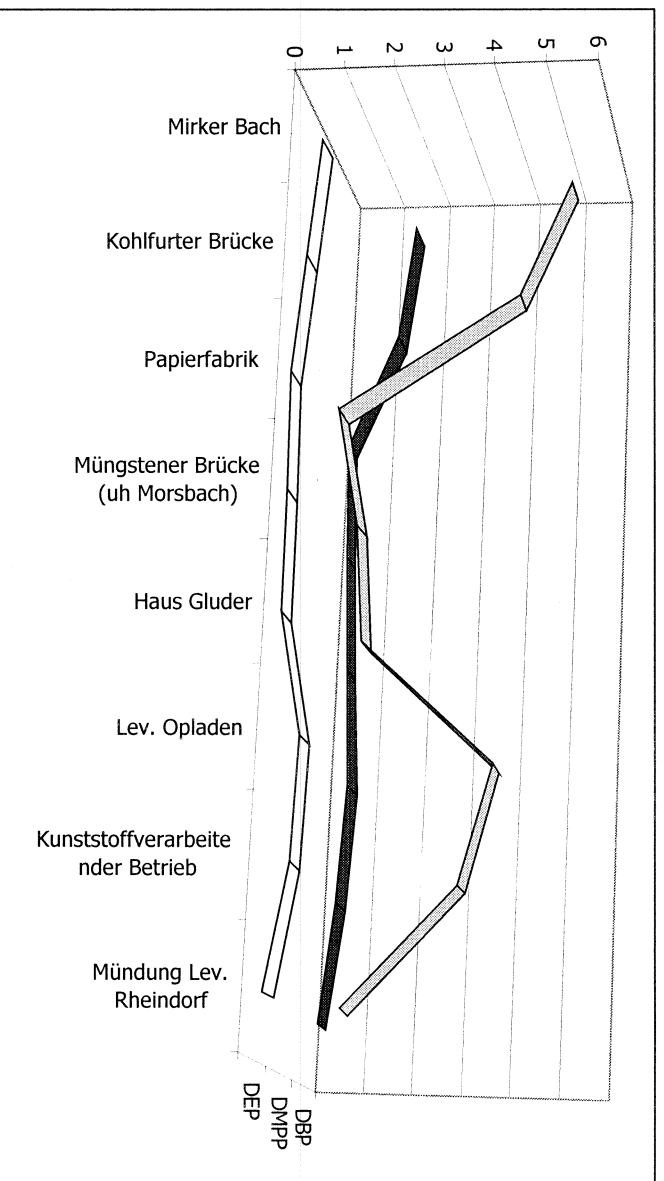


Abbildung 14: Konzentrationsprofil DBP, DEP und DMPP (intensiviertes Wuppermessprogramm)

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. Demgegenüber verläuft das Konzentrationsprofil für DMPP den bisherigen Beobachtungen völlig entgegengesetzt. Die in der Untersuchung von 1991 – 1993 höchste ermittelte Konzentration betrug $1,9 \mu\text{g/l}^6$ und wird bei dieser Untersuchung um fast das dreifache übertroffen. Im weiteren Verlauf steigt die Konzentration auf der Höhe der Messstelle Opladen wiederum auf $4,0 \mu\text{g/l}$ 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
	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 Probennehmer installiert, die u.a. zur Entnahme der Stichprobe aus dem Fließgewässer dient. Bei den zusätzlichen Messprogrammen wurde die Probenahme mit einem Edelstahlreimer 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-Flöhe) 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]				0,18	0,27
DBP [µg/l]	0,04			0,13	0,19
BBzP [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 Isomerenmischungen. Die isomerenreinen Verbindungen DOP, DDcP und DUP werden routinemäßig mit der „normalen“ SPE-GC-MSD-Methode analysiert. Die langkettigen Isomerenmische 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 Industriechemikalien 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 betrugen.

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 [$\mu\text{g/l}$]

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 Fließgewässersedimenten, 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	Zentrifugenschlämme			Sedimente		
	Bimmen	Pegel Köln (Wupper)	Bad Honnerf	Rheinpreussen	Eisenbahn- hafen Du Ruhrort	Südhafen Wanheimerort
Probenmenge	3,861 g	2,217 g	4,662 g	3,697 g	4,590 g	4,666 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
BBZP	< 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* technisches Produkt*	9,2	10	6,0	n.b.	n.b.	n.b.
	1,9	8,8	1,2	n.b.	n.b.	n.b.

Alle Angaben in [mg/kg] m_r

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 BBZP-Konzentrationen in der Wupper um Kontaminationen handelt, ist die Tatsache, dass

* Die Auswertung der Isomerenmische 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 Messsignalmuster, 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

	Primär- schlamm 1A	Primär- schlamm 1B	aktiver Schlamm 2A	aktiver Schlamm 2B	Schlammfilter- kuchen 3A	Schlammfilter- kuchen 3B	Referenz- schlamm
Probenmenge	1,171 g	0,484 g	0,667 g	1,892 g	0,710 g	1,798 g	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
	0,73	0,32	< 0,1	0,20	0,20	0,31	1,0
DBP	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

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 isomerenreinen Verbindungen mit der „normalen“ SPE-GC-MSD-Methode, kann aber nur bedingt mit der modifizierten Methode im Falle der Isomerenmische durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.3). Die hohen Bestimmungsgrenzen (bis maximal 230 mg/kg) führen dazu, dass eine Belastung der Klärschlämme mit langkettigen Isomerenmischen nicht erkannt werden kann.

* Die Extrakte zur Bestimmung der langkettigen Phthalate wurden nicht eingeeengt, 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 Isomergemische nachweisen, wenn sie in einer nicht unbeträchtlichen Konzentration in der Probe enthalten sind. Im Vergleich zu den „normalen“ Umweltproben 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 (Isomergemische und isomerenreinen Verbindungen) mehr Bedeutung. Die hohen Messergebnisse der Regenbeckensedimente sind wahrscheinlich auf einen synergetischen Effekt zurückzuführen. Die Phthalatexposition ist im Einzugsbereich der Regenrückhaltebecken viel größer als in unfrequenterer 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 Isomergemische 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 %
BBzP	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 [µg/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 1993⁵. Das weitere Abwassermessprogramm beschränkte sich auf die behandelten Abwässer (Abläufe) der industriellen und kommunalen Einleiter, im Vordergrund standen herkunftsspezifische Untersuchungen.

Tabelle 38: Messergebnisse Abwasseruntersuchungen

Betrieb	Anhang AbwV	DMP	DEP	DPP	DMPP	DBP	BBzP	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	< BG	0,05	< 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	< BG	< BG	< 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	< BG	0,08	< 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[µg/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)

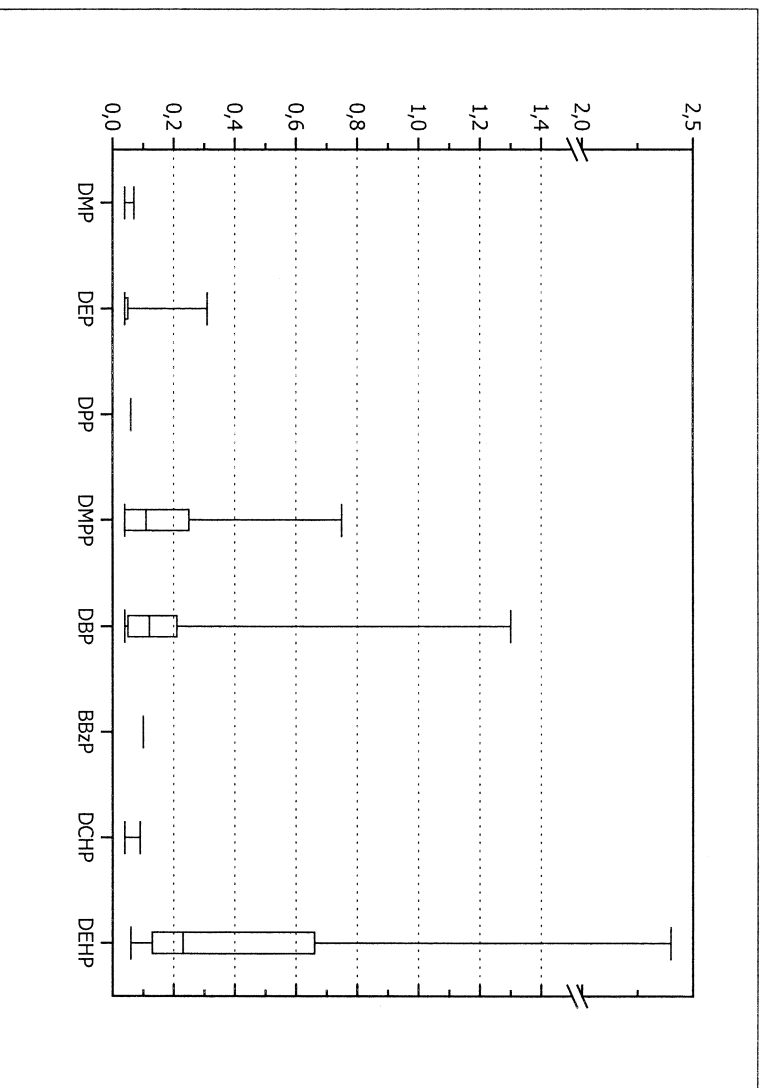


Abbildung 15: Konzentrationsspanne der verschiedenen Phthalate in Abwasserproben

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 dieses Betriebes durch den Vollzug der Einleiterüberwachung erscheint sinnvoll.

Die langkettigen isomerenreinen Phthalate konnten in keiner Abwasserprobe nachgewiesen werden. Die langkettigen Isomergemische 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 Isomerenmische 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 Isomerenmischen zu erkennen. Eine 100 %ige Übereinstimmung der Chromatogramme mit Mustern von im Handel erhältlichen Isomerenmischen 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
Hausbrunnen	Pegel 23*	< 0,69	1,6	15
	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 Kläranlagenzuluäufen. 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 Phthalatmissionen 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 Abwasserkonzentrationen

Phthalat	Hintergrundwert Fließgewässer		Mittlere PSE-Konzentration in den untersuchten Abwassereinleitungen
	(90-93 aus Tabelle 20) NRW	(99-00 aus Tabelle 40) BRD	
	[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 Analyseergebnisse 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 (Median(BBzP): 0,35 µg/l), was die Gesamtsituation verfälscht darstellt. Unter Berücksichtigung der Konzentration der BG (BG(BBzP): 0,05 µg/l) erhält man eine realistischere Darstellung der BBzP-Belastung aller Fließgewässer (Median(BBzP): 0,05 µg/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]	Gesamtzufluß 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.
BBzP	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; Geschätzt wurden die Abläufe der Warnow, der Ücker und der Peene mit insgesamt 1500 m³/s (Winter) und 1000 m³/s (Sommer).

7 Aktualisiertes COMPPS-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 [µg/l]		DZ90 [µg/l]		Rang		Expositions-index	
		alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
117-81-7	DEHP	0.935	0.636	1.332	1.25	16	8	7.32	7.28
131-11-3	DMP	0.077	0.082	0.182	0.191	46	27	6.08	6.11
131-16-8	DPP	0.091	0.091	0.155	0.155	49	30	5.98	5.98
84-61-7	DCHP	0.072	0.072	0.12	0.12	56	35	5.82	5.82
84-66-2	DEP	0.146	0.145	0.429	0.456	30	16	6.61	6.65
84-69-5	DMPP	0.617	0.617	2.025	2.025	9	5	7.58	7.58

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		Rang (von 83) neu	Prioritäts- index	
			alt			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 Effektivindex 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 Effektivindex 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 $\log P_{ow} > 6$ 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 manifolde 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 Qualitätsstufe 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 Isomergemische, 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 da, 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.

Isomere ngemische

Bei dem Verfahren zur Bestimmung der Isomere ngemische handelt es sich bisher lediglich um eine halbquantitative Methode. Ursächlich hierfür ist sicherlich die Tatsache, dass diese Verbindungen in „normalen“ Umweltnedien 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 Matrixeinfüsse gestört wird. Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme ist durch Überlagerung verschiedener Isomere ngemische 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 Isomergemischen 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 miterücksichtigt 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 Isomerenmischkonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze zu beobachten waren.

Tabelle 46: Belastungssituation der Fließgewässer

		Gewässer an dem			Bestimmungs- häufigkeit
		Median [µg/l]	Maximum [µg/l]	max. Konz. Gemessen wurde	
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 %
Dibutylphthalat	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	DMPP 0,18	61	25	79,5 %
Dibutylphthalat	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 [µg/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 Direkteinleitern 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 Grundwasserspfad 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 [µg/l]	0,14 [µg/l]
	Butylbenzylphthalat	BBzP	10 [µg/l]	0,35 [µg/l]
	Diethylhexylphthalat	DEHP	10 [µg/l]	0,45 [µg/l]
	Diisodecylphthalat	DIDP	32 [µg/l]	-
Sediment	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 Phthalatracht 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/Wasserkoeffizienten 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 Klärschlämme 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 $c(\text{DMP}): 0,06 \mu\text{g/l}$ bis $c(\text{DEHP}): 0,45 \mu\text{g/l}$ 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 $c(\text{DMP}): 0,09 \mu\text{g/l}$ bis $c(\text{DEHP}): 0,31 \mu\text{g/l}$ 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 Isomergemische, die immer häufiger als Ersatzstoffe für die kurzkettigen und damit flüchtigeren Phthalate herangezogen werden. Für wässrige Proben wurden keine nennenswerten Konzentrationen an Isomergemischen 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 Lokaltäten gebunden sind (Rheipreussenhafen: $c(\text{DEHP})$: 50 mg/kg, oder Regenbecken: $c(\text{Isomergemische})$: > 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 (Isomeregemische) 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 Rögner (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, Mimura 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. Coun. 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 Gelhill 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. 20, 149-154
- 24 Wilson WB, Giam CS, Goodwin TC, Aldrich A, Carpenter V e.a. (1978), The toxicity of phthalates to the marine dinoflagellate *Gymnodinium 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 Gefahrstoffschnellauskunft 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, Bjørseth S. 53-67, ISBN: 90-277-1726-5
- 35 Klöpfer W, Rippen G, Frische R (1982), Physicochemical properties as useful 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, Nationals Chemicals Inspectorate, Box 1384, 17127 Solna, Sweden
- 40 A Leisewitz, W Schwarz (1997) Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalate/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoxyethoxylate); 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-Benzenedicarboxylic acid, di-C9-1-1-branched alkyl esters, C10-rich and di-„isodecy“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 Diisononyl 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 Berglind (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 Preapration Based on Polymethylsiloxane Sorption, Eindhoven University of Technologie, 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), Occurence 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 of 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 Vanwalleghe, F David (1999), Investigation on the relationship between the concentration of phthalates and the presence of PVC, University of 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 (Brüssel)
- 64 C Fookien (1997) Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, Umweltplanung Arbeits- und Umweltschutz Heft 233, 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) Thermai 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 Werricke (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 Umweltanalytiktag NRW 2000, 19-21.06.2000, Mülheim/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 selection 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 zu 22. 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 Wasserpolitik (2000), Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Brüssel 18.02.2000, 2000/0035 (COD)
- 86 NAW 1 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 Diisononyl phthalate DINP – draft; Centre antipoison de Lille; Ministere de l'aménagement du territoire et de 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 ketozonazole) 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

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-methylnonyl
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	dicyclopentyl
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	dineptyl
DMBP	00605-50-5	di(3-methylbutyl)
DMCHP	27987-25-3	dimethylcyclohexyl
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-methylnonyl)
DMoEP	00117-82-8	di(2-methoxyethyl)

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	dioctyl
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-methylheptyl-8-methylnonyl
MMoOeP	53161-30-1	methylmethoxyoxoethyl
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 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	$C_{11}H_{10}O_4$	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	Dioctylphthalat	$C_{24}H_{38}O_4$	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 Probenahme

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 Wiederfindungsraten 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 kontaminieren. 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
- Woulsche Flasche, Nennvolumen 5 Liter
- Probenflaschen aus Glas mit inertem Verschuß, 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 gegläht
- 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 unpolarer 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 Geräteherstellers

- Stickstoff hochrein, Volumenanteil mindestens 99,999% zum Trocknen und gegebenenfalls zum Einengen der Extrakte
- Ethylacetat, supra solv.
- Methanol
- Isooctan (2,2,4-trimethylpentan)
- Quarzwohle, mindestens 4h bei 400°C geglüht
- RP- C18- Material oder geeignetes anderes Adsorbens
- Aluminiumoxid, neutral, Al₂O₃, mindestens 4 h bei 400°C geglüht
- Interne Standards, Dialylphthalat, 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 Schiffstopfen vorbehandeln. Die Standflaschen vollständig mit Probenwasser füllen.

Grundsätzlich soll die Probenahme mit Edelstahlleimern 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 Probenahmeprotokoll 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 verworfen.

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 desaktivierten 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 Glaseextraktionssäule 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 Grenzwabweichungen 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 untergrundbereinigten Massenspektren übereinstimmen

oder

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

Tabelle 2: Liste mit Massenfragmenten der Bezugssubstanzen

Bezugssubstanz	Abkürzung	Hauptmassenfragmente M		
		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 Kalibriefunktion 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 des Gaschromatographie- Bestimmungsschrittes (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 $y_{ie j}$ (Peakfläche, Peakhöhe oder Intergrationseinheiten) für jede Substanz i auf der Ordinate und die zugehörige Massenkonzentration $\rho_{ie j}$ auf der Abszisse eintragen.

Für die so erhaltenen Meßwertreihe aus den Wertepaaren $y_{ie j}$ und $\rho_{ie j}$ durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermitteln:

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

Dabei ist:

y_{ie} der Meßwert der Substanz i bei der Kalibration in Abhängigkeit von $\rho_{ie j}$, Einheit auswertungsabhängig, z.B. Flächenwert

m_i die Steigung der Bezugsgeraden der Substanz i (entspricht dem stoffspezifischen Responsefaktor), z.B. in Flächenwert * Liter je Nanogramm;

$\rho_{ie j}$ die Massenkonzentration der Substanz i (externer Standard in der Bezugslösung), in Mikrogramm je Liter;

b_{ig} der Achsenabschnitt der Bezugsgeraden 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 aufarbeiten 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:

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

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

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

$\rho_{i,n,soil}$ 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:

$$\rho_i = \frac{\frac{(Y_i - b_i)}{(m_i)} \cdot V_0 \cdot 1000}{A_{is} \cdot V_p} - Bl_i \quad (4)$$

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

B_i Blindwert der Substanz i

Ermittlung der Wiederfindungsrate des internen Standards

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

Dabei ist:

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

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

$Y_{IS,t}$ der theoretische Meßwert des internen Standards, z.B. Flächenwert

V_o 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:

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

lfd. 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	Eft	Neuss	0,05	0,13		0,10	0,06			0,24
104	Eft	Neuss				0,24	0,14			0,10
19	Eft	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-Bimmen		< 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-Bimmen		0,06		0,19	0,14	0,41		1,6
106	Rhein	Kleve-Bimmen		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 Probenabstation handelte.

Anhang C – Messprogramm A

lfd. Nr.	Fluß	LAWA-Nr.	Messtelle	DMP [µg/l]	DEP [µg/l]	DPP [µg/l]	DMP [µg/l]	DBP [µg/l]	BBzP [µg/l]	DCHP [µg/l]	DEHP [µg/l]
11	Rhein	NW 02	Kleve-Bimmen				0,11	0,1	0,35		0,86
23	Rhein	NW 02	Kleve-Bimmen		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	NI16	Laar		< 0,02		0,04	0,08			0,17
55	Oder	BB 09	Hohenwutzen		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	Hohenwutzen		< 0,06			0,08			0,73
155	Warnow	MV 03	Kessin		0,08		0,11	0,06			0,82

Anhang C – Messprogramm B

lfd. Nr.	Fluß	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	Müngstener 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	0,20	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

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]
175	Eder				0,27	0,19	< 0,13	< 0,04	0,23
123	Eder				0,18	0,13			0,19
122	Sieg				0,04				< 0,10
121	Ilm								< 0,07
120	Lahn								0,12

Anhang C – Messprogramm *Langkettige Phthalate*

lfd. 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	Eisenbahnhofen Du- Ruhrort	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*

lfd. Nr.	Messstelle	Matrix	Einheit	DMP	DEP	DPP	DMPP	DBP	EBzP	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	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< 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]	DPP [µg/l]	DMPP [µg/l]	DBP [µg/l]	BBzP [µg/l]	DCHP [µg/l]	DEHP [µg/l]	DOP [µg/l]
20	22 Zulauf	2a	0,18			1,8	2,2			45	
21	22 Ablauf	2a		< 0,02		0,08	0,17			0,08	
34	22 Ablauf	1b		< 0,05		0,06	0,09			0,52	
35	22 Zulauf	1a	0,22	2,0		0,7	0,68	0,72		17	0,15
36	22 Ablauf	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

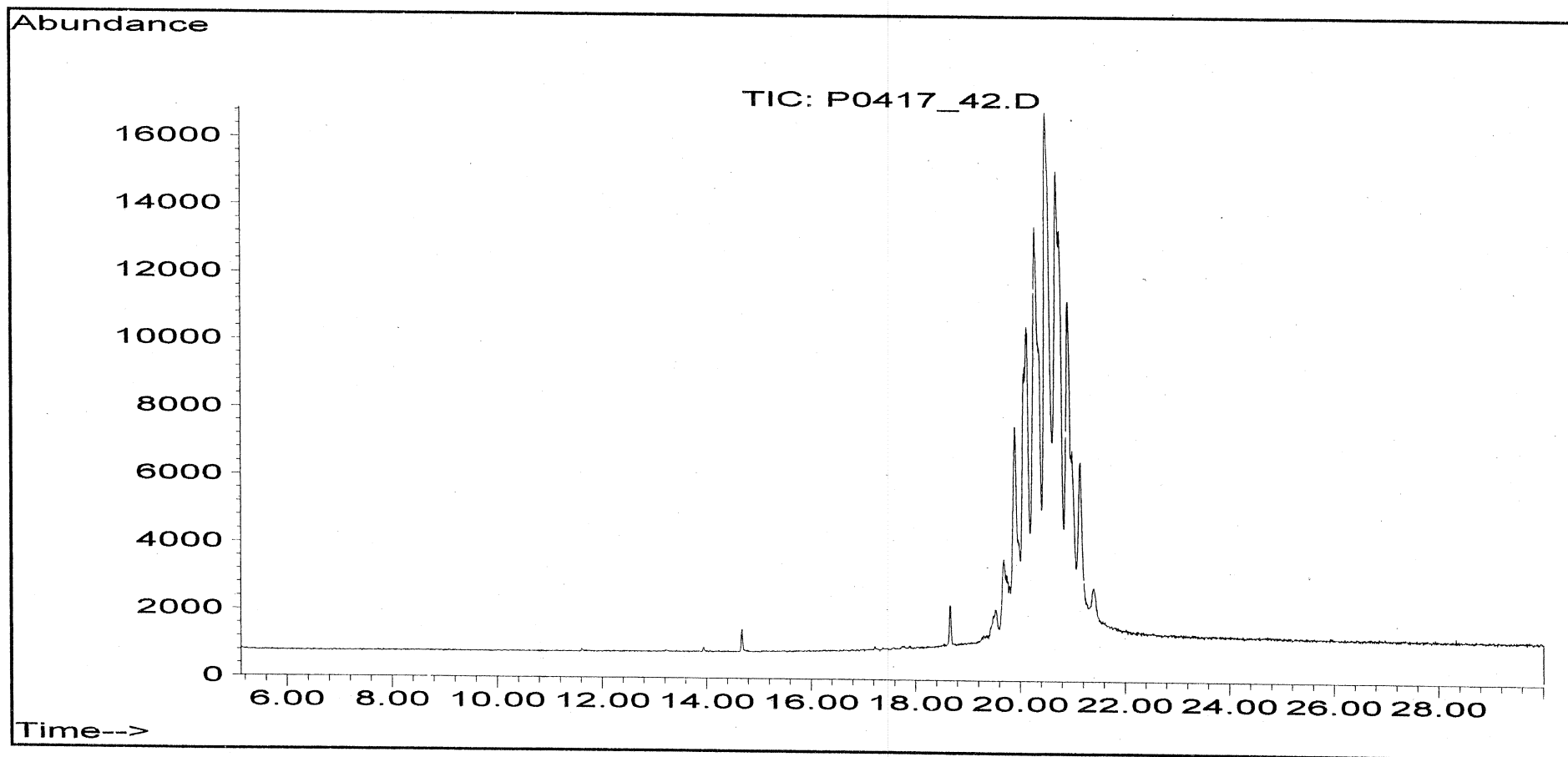
lfd. Nr.	Anhang AbwV	Betrieb	DMP [µg/l]	DEP [µg/l]	DPP [µg/l]	DMPP [µg/l]	DBP [µg/l]	BBzP [µg/l]	DCHP [µg/l]	DEHP [µg/l]	DOP [µg/l]
132	38	11				< 0,04	0,13			0,26	
133	22	10									
134	22	9-2									
135	22	9-1									
136	22	8		0,18		0,25	0,19			0,56	
137	51	7		0,16		0,22	0,19		0,1	0,09	
138	51	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

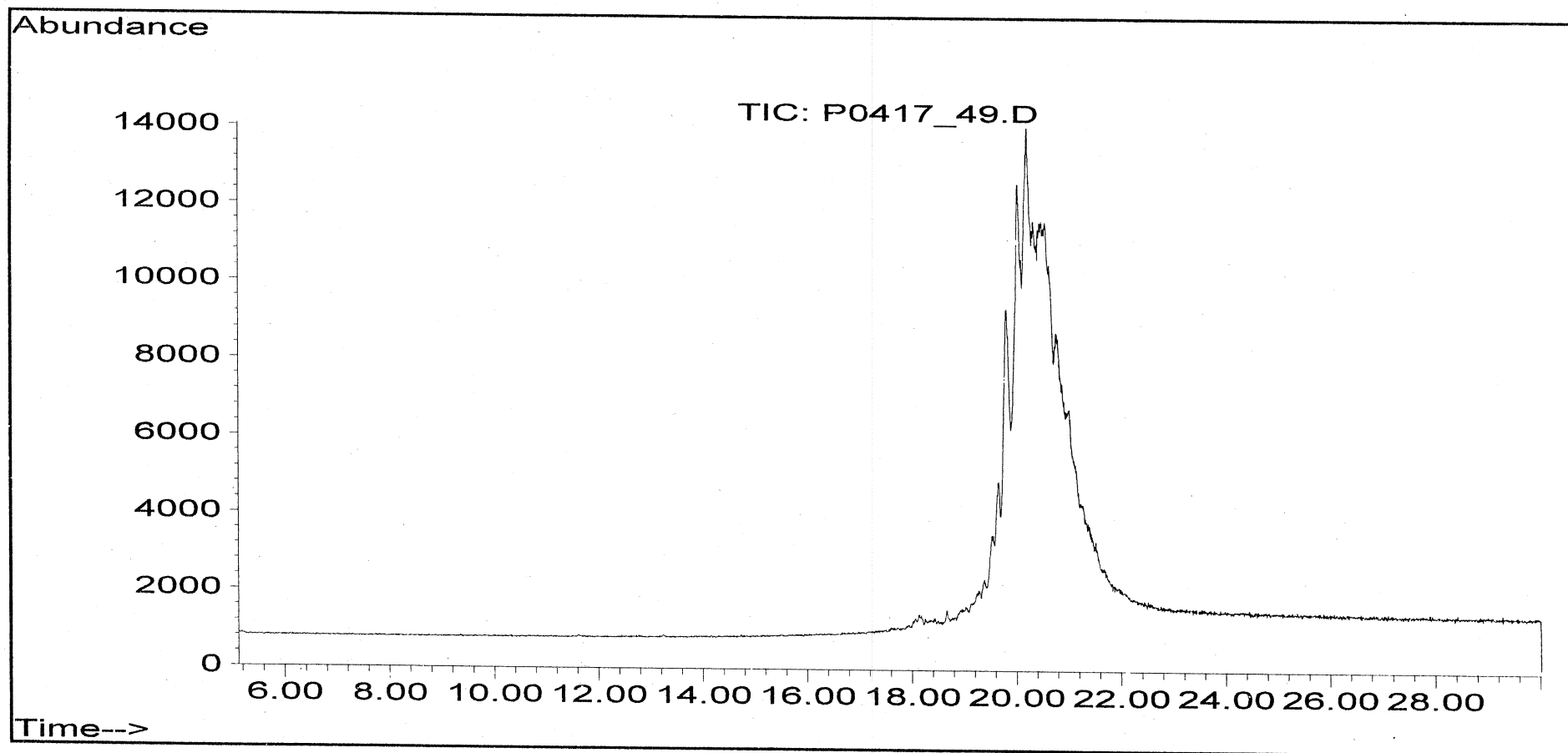
lfd. Nr.	Matrix	Mess-stelle	DMP [µg/l]	DEP [µg/l]	DPP [µg/l]	DMPP [µg/l]	DBP [µg/l]	BBzP [µg/l]	DCHP [µg/l]	DEHP [µg/l]
161	Deponiesickerwasser	B19				0,09	0,04			14
162	Deponiesickerwasser	B23				< 0,69	1,6			15
163	Deponiesickerwasser	B16					< 0,04			0,54
164	Hausbrunnen	Brunnen 37					< 0,05			< 0,15
165	Hausbrunnen	Brunnen 4					< 0,04			0,19
166	Hausbrunnen	Brunnen 39								0,29
167	Deponiesickerwasser	B14/2				0,05				0,29
168	Deponiesickerwasser	B15/2				0,13				0,79
169	Deponiesickerwasser	B22				0,06				0,78
170	Hausbrunnen	Brunnen 25								0,24
171	Hausbrunnen	Brunnen 29					?			0,22

Anhang D

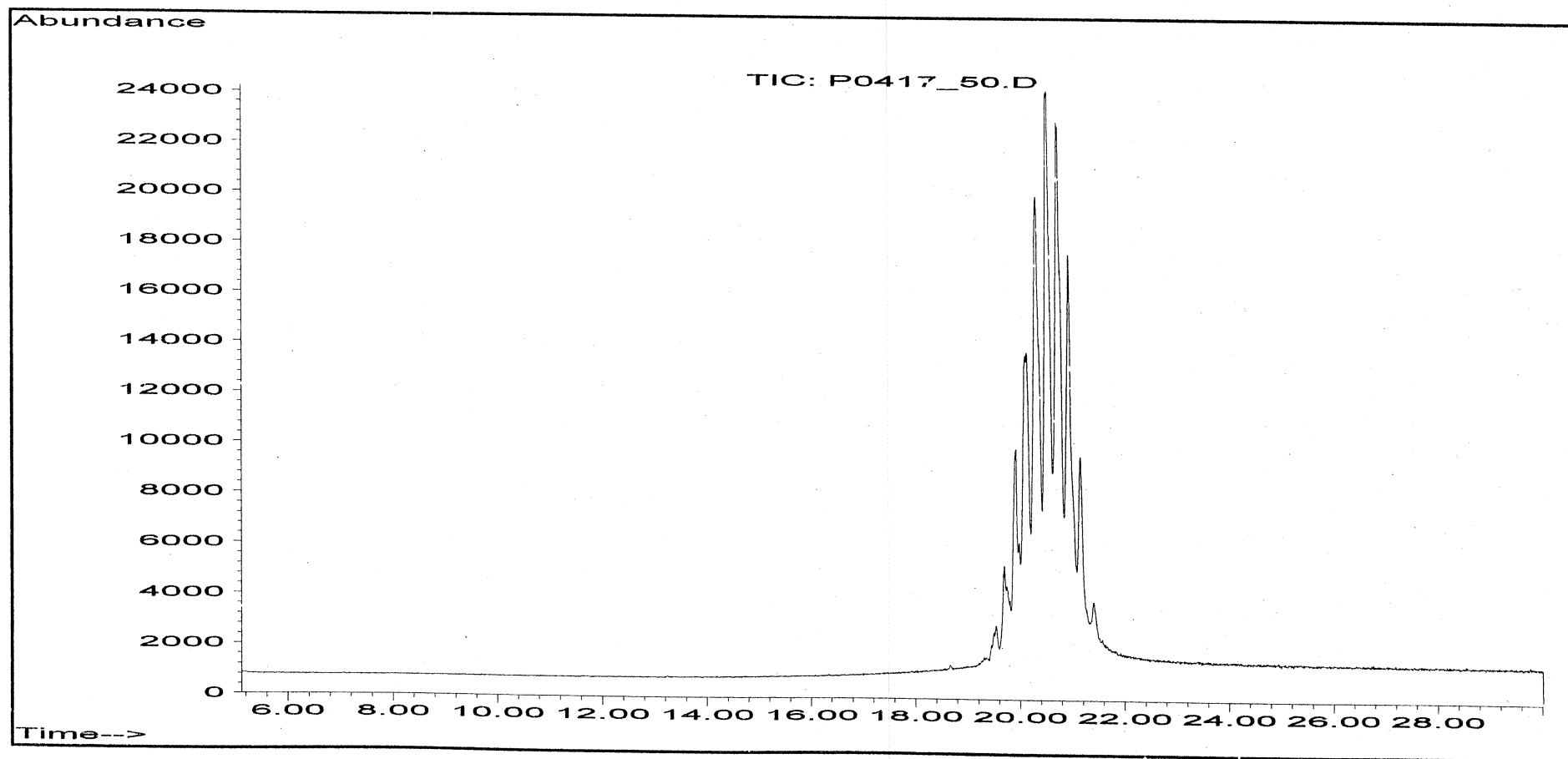
Chromatogramme im Handel
erhältlicher Isomergemische



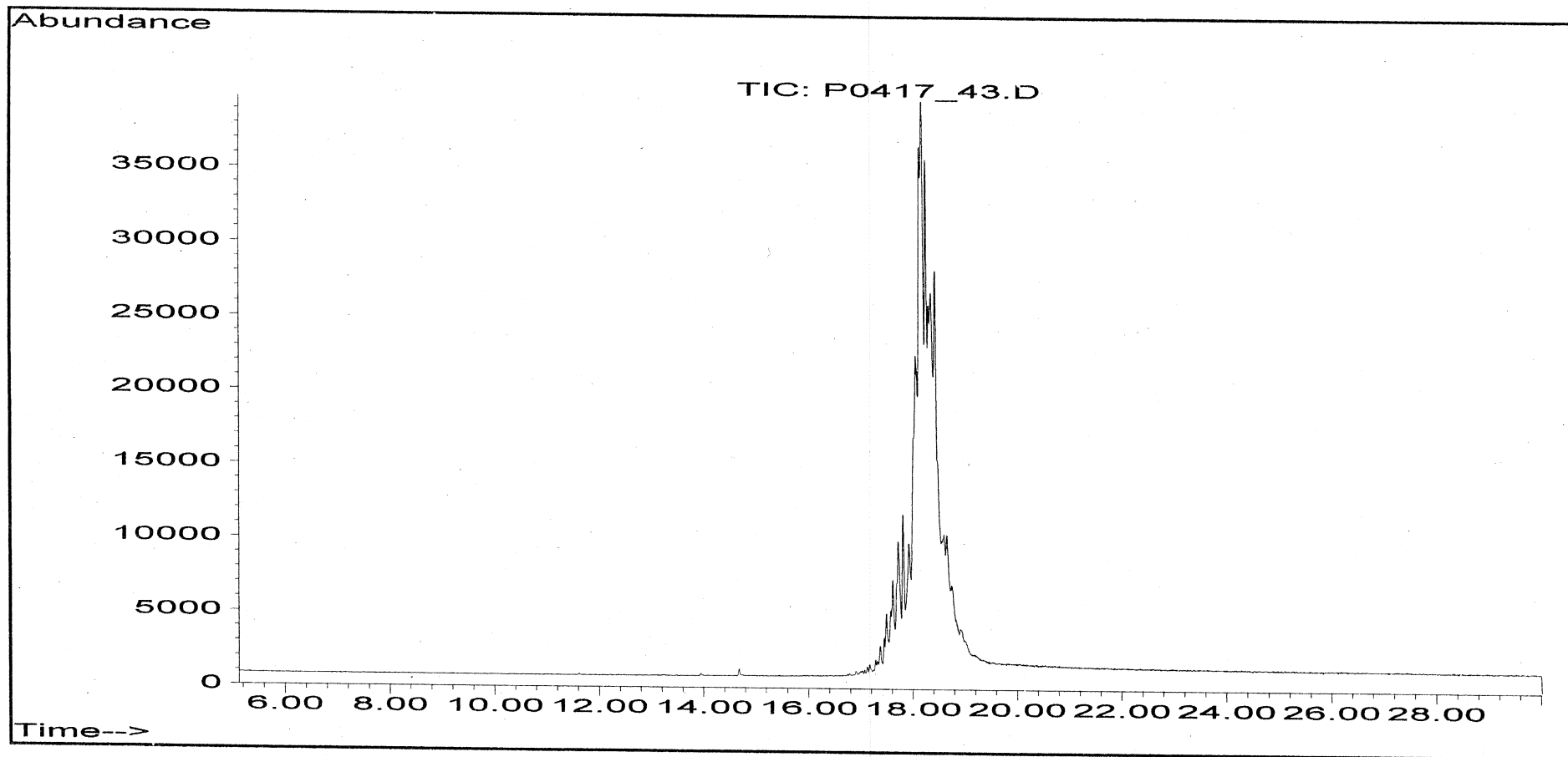
Vestinol 9



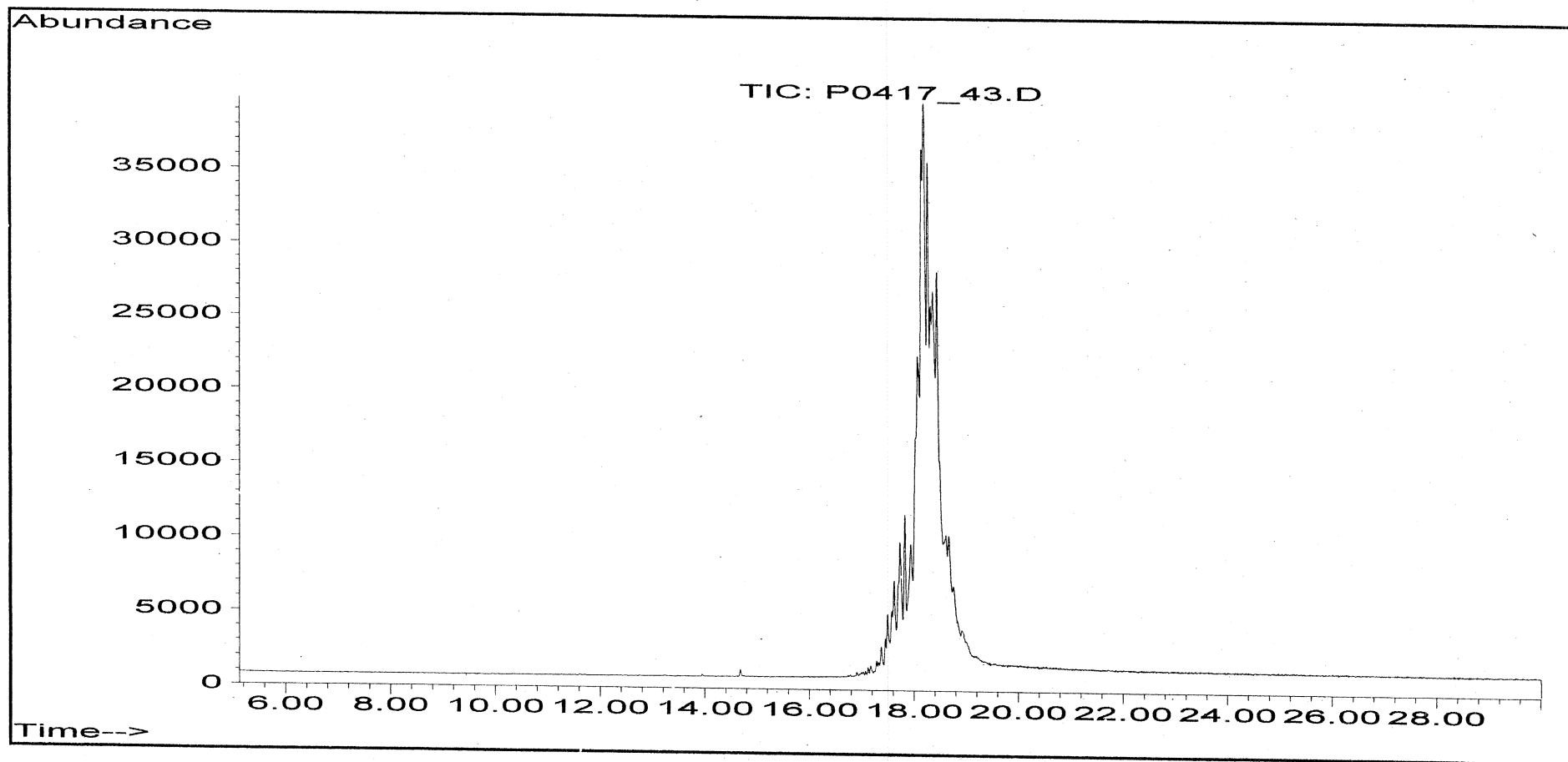
DINP (A)



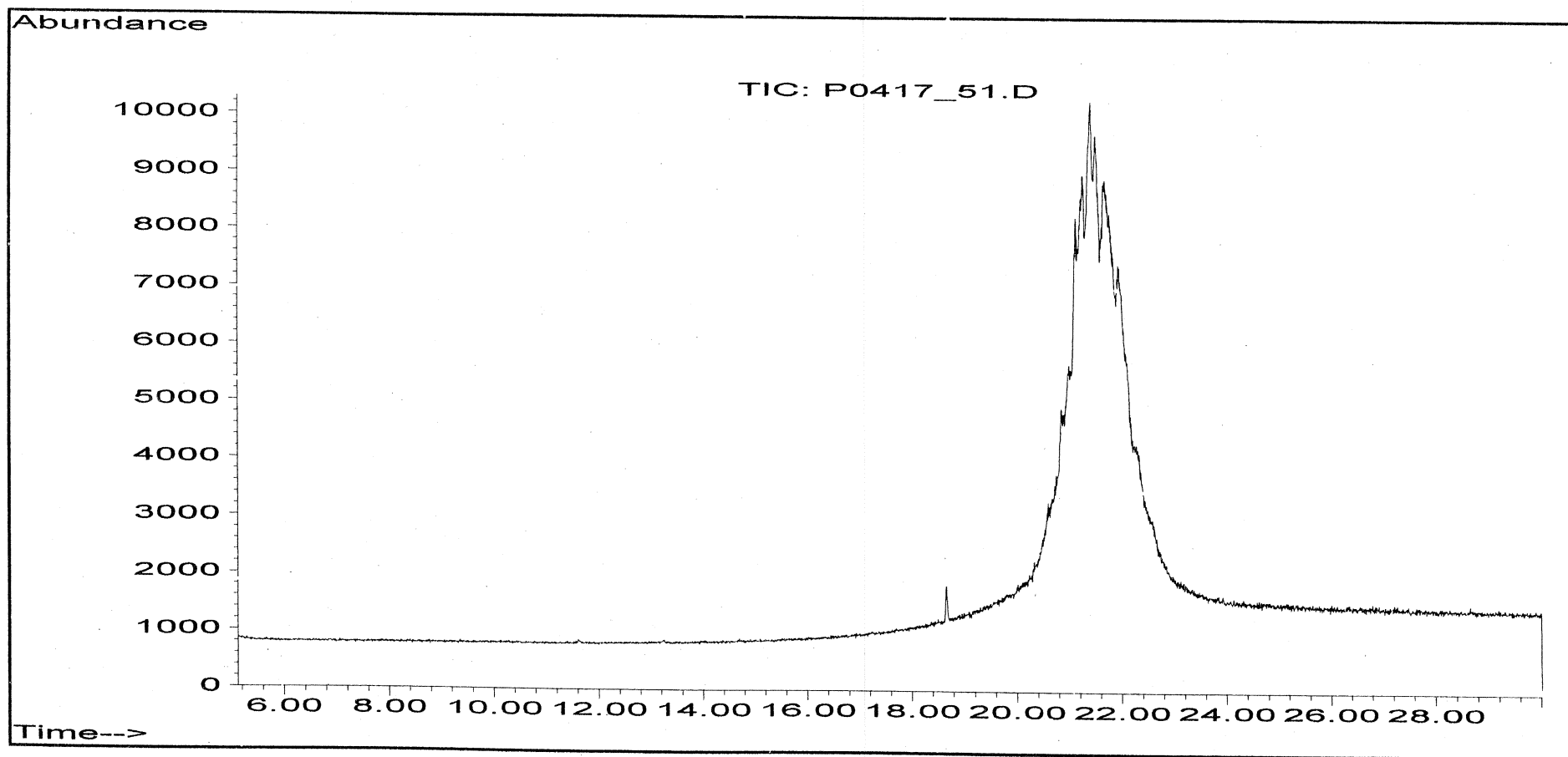
DINP (B)



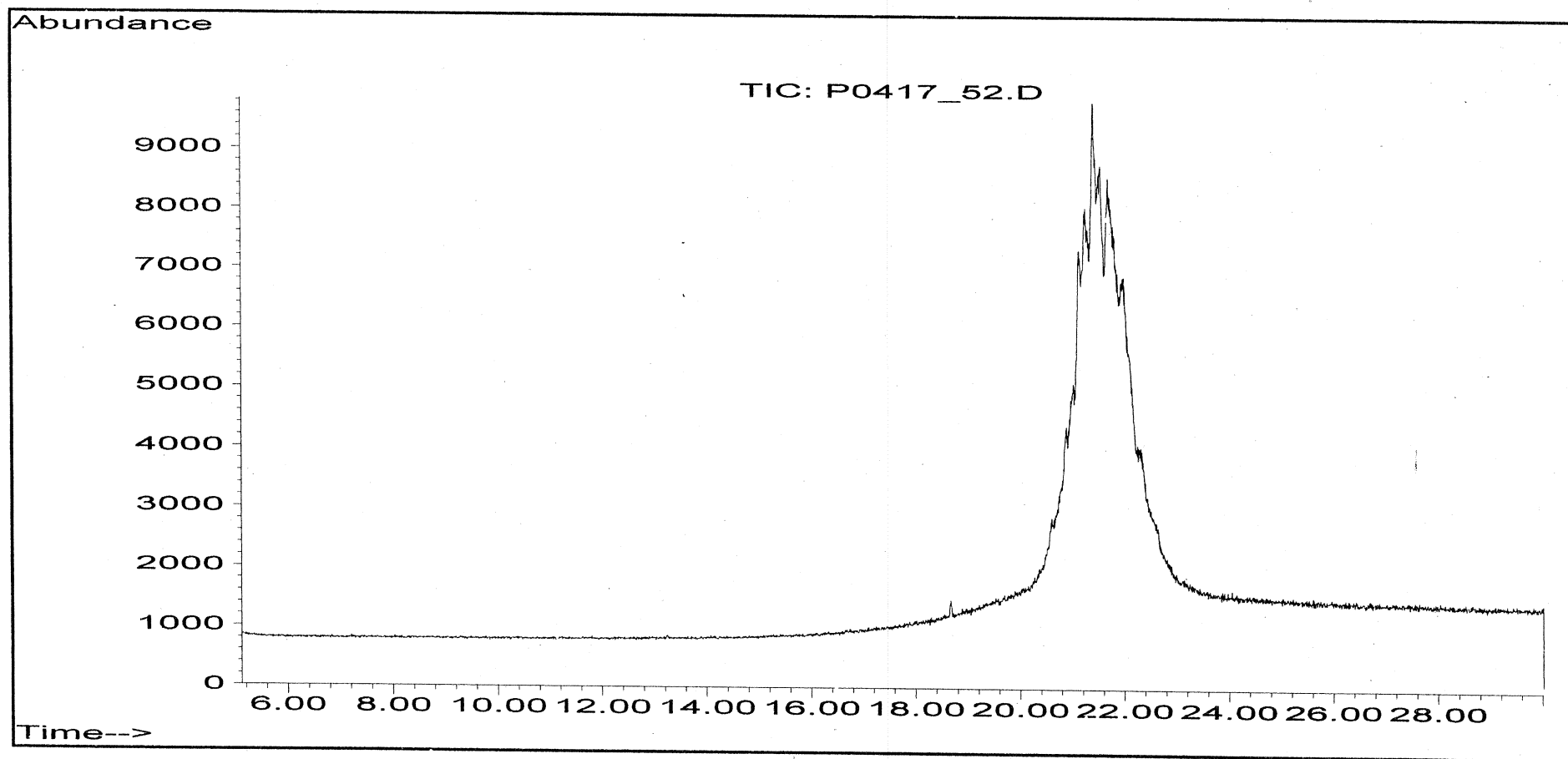
DMHP



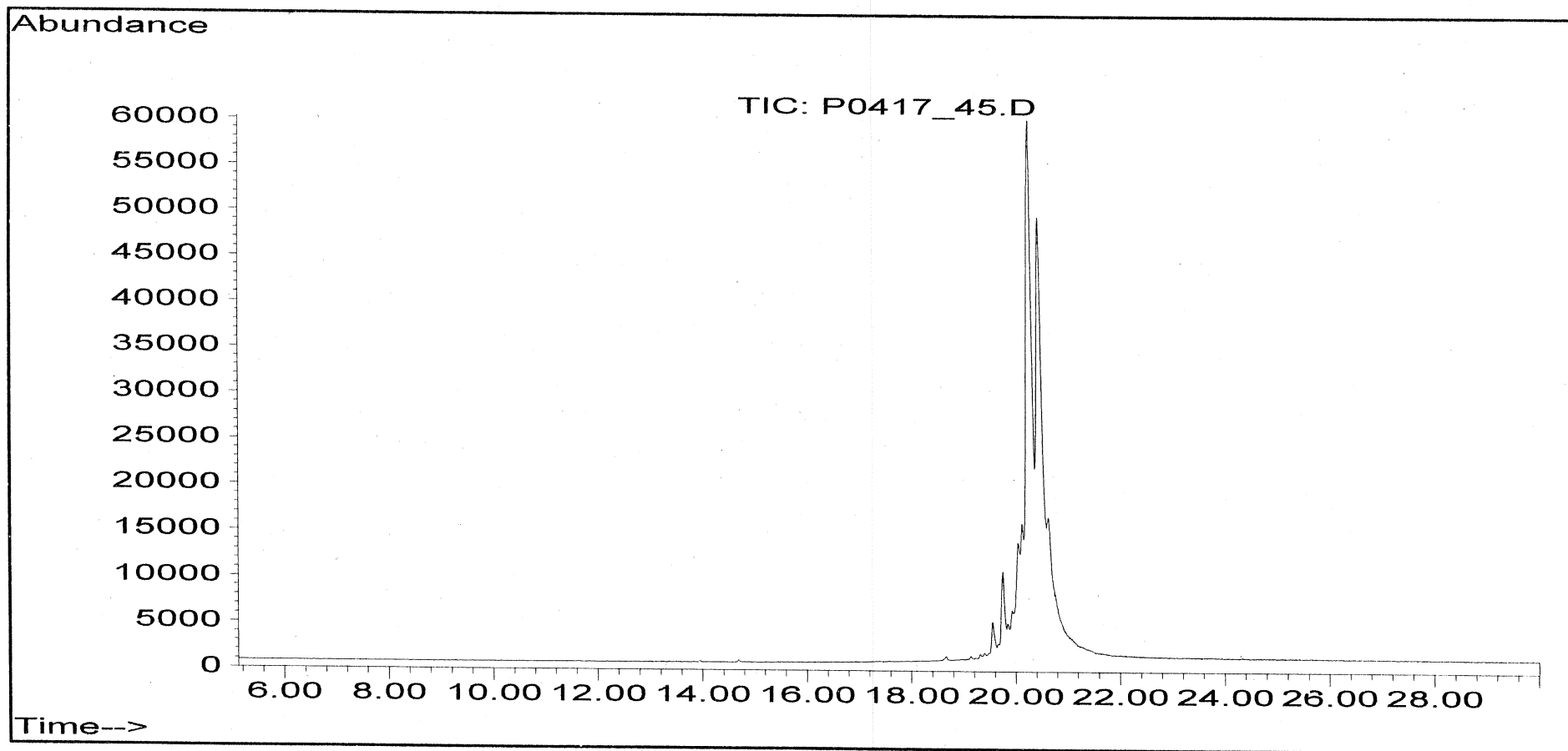
DMNP



DIDP (A)



DIDP (B)



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 (COMMPS 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

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)	Revised Proposal for a List of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure) Declaration ref.: 98/788/3040/DEB/E 1 (report prepared by Fraunhofer-Institut für
data from EU-member states	Umweltchemie und Ökotoxikologie)
INK data set (1993-1994)	Reihung gewässerrelevanter Stoffe für 1993/1994 aufgrund ihrer Exposition und Wirkung (report prepared by Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie)
data from Germany	
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.
3. 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 positively 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 than 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
- $$Threshold = Median\ of\ aM_DL + 2 * MAD$$

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

The application of this 10/20%-rule resulted in the exclusion of considerable numbers of data sets. However, non 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:

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

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 (COMMPS 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.

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:

Assessment factors used to calculate PNECs

Test duration	Number of taxonomic groups ^{*)} for which toxicity tests are available	Assessment factor
Acute test	1	1000
	2	1000
	3	1000
Chronic test (result must be the NOEC)	1 (fish or invertebrates)	100
	2 (fish and/or invertebrates and/or algae)	50
	3	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:

$$\text{EFS}_d (\text{substance } i) = \frac{\log (\text{PNEC}_i / (10 * \text{PNEC}_{\max}))}{\log (\text{PNEC}_{\min} / (10 * \text{PNEC}_{\max}))} * \text{WF}$$

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 logP_{ow} as a measure for the bioaccumulation potential. If BCF and logPow values were concomitantly available, the scoring (table 3) was preferably based on the BCF.

Table 3:

Scoring of indirect aquatic effects

logP _{ow}	Molecular Weight	Bioconcentration Factor (BCF)	Scores
< 3	or > 700	< 100	0
3 <= log Pow < 4	and < 700	100 - < 1000	1
4 <= log Pow < 5	and < 700	1000 - < 10000	2
>= 5	and < 700	> 10000	3
default (no logPow)	and < 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 logP_{ows}. 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.

Table 4:

R-phrases and assigned scores

Carcinogenicity	Mutagenicity	Effects on Reproduction	Chronic Effects (oral)	Scores
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.

$$I_EFF = EFS_d (5) + EFS_i (3) + EFS_h (2)$$

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	countries	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

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. $\mu\text{g/l}$	pos. findings	min. conc. $\mu\text{g/l}$	max. conc. $\mu\text{g/l}$	std. dev.	determination limit $\mu\text{g/l}$
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	BBzP	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. $\mu\text{g/l}$	pos. findings	min. conc. $\mu\text{g/l}$	max. conc. $\mu\text{g/l}$	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	BBzP	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 $\mu\text{g/l}$. 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:
Phthalates from INK-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	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
85-68-7	2	BBzP		0				0.05

Again we have much higher maximum and minimum concentrations for DEHP. The results for DEHP in this data set are: 14, 1.2, 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	95/97	95/97	93/94	95/97	95/97	93/94	95/97	95/97	93/94	95/97	95/97
		(7)	(4)	(5)	(7)	(4)	(5)	(7)	(4)	(5)	(7)	(4)	(5)
117-81-7	DEHP	0.935	8.84	0.636	1.352	28.58	1.25	47	125	44	68	179	65
131-11-3	DMP	0.078	0.082	0.082	0.182	0.191	0.191	15	12	12	16	13	13
131-16-8	DPP	0.091	0.091	0.091	0.155	0.155	0.155	2	2	2	3	3	3
84-61-7	DCHP	0.072	0.072	0.072	0.12	0.12	0.12	5	5	5	5	5	5
84-66-2	DEP	0.146	0.145	0.145	0.429	0.456	0.456	38	35	35	52	49	49
84-69-5	DMPP	0.617	0.617	0.617	2.025	2.025	2.025	40	40	40	60	60	60
84-74-2	DBP	0.270	1.20	0.265	0.598	3.188	0.636	45	122	41	65	176	62
85-68-7	BBzP	0.411	0.287	0.411	1.163	0.852	1.163	14	36	14	17	44	17

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)

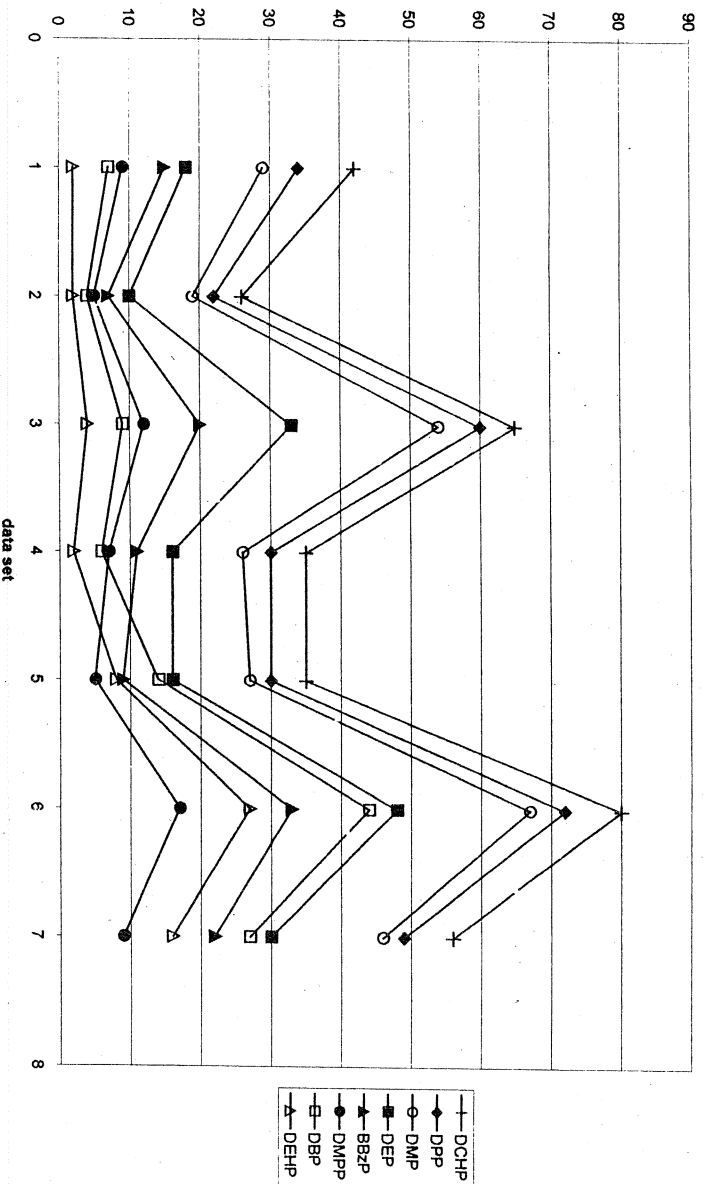
data set	1	2	3	4	5	6	7	
				(95/97)	(95/97)		(93/94)	
CAS	chemical	rank (of 93)	rank (of 70)	rank (of 126)	rank (of 83)	rank (of 83)	rank (cf 123)	rank (cf 86)
117-81-7	DEHP	2	2	4	2	8	27	16
84-74-2	DBP	7	4	9	6	14	44	27
84-69-5	DMPP	9	5	12	7	5	17	9
85-68-7	BBzP	15	7	20	11	9	33	22
84-66-2	DEP	18	10	33	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 on 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:

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



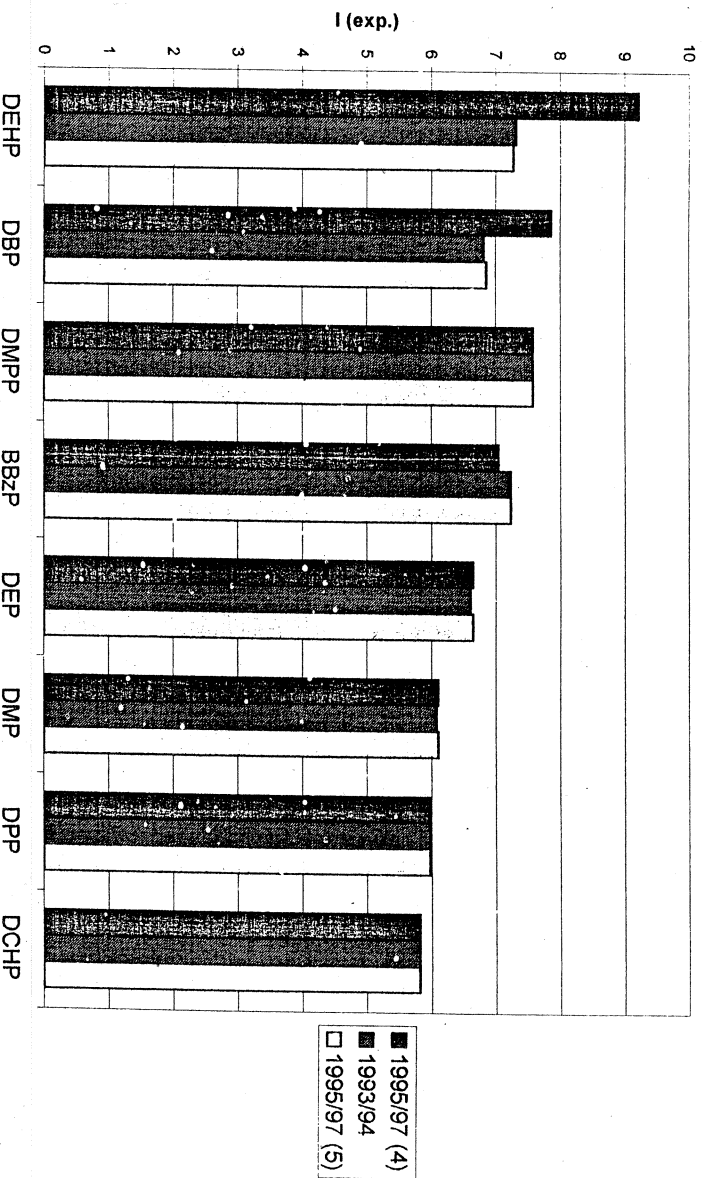
It can be seen that differences within one time period are lower than the differences between the time periods.

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	DMP	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-percentils 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.

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	DMP	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) 1993/94	priority index 1993/94	rank (of 83) 1995/97 (4)	priority index 1995/97 (4)	rank (of 83) 1995/97 (5)	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
85-68-7	BBzP	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)

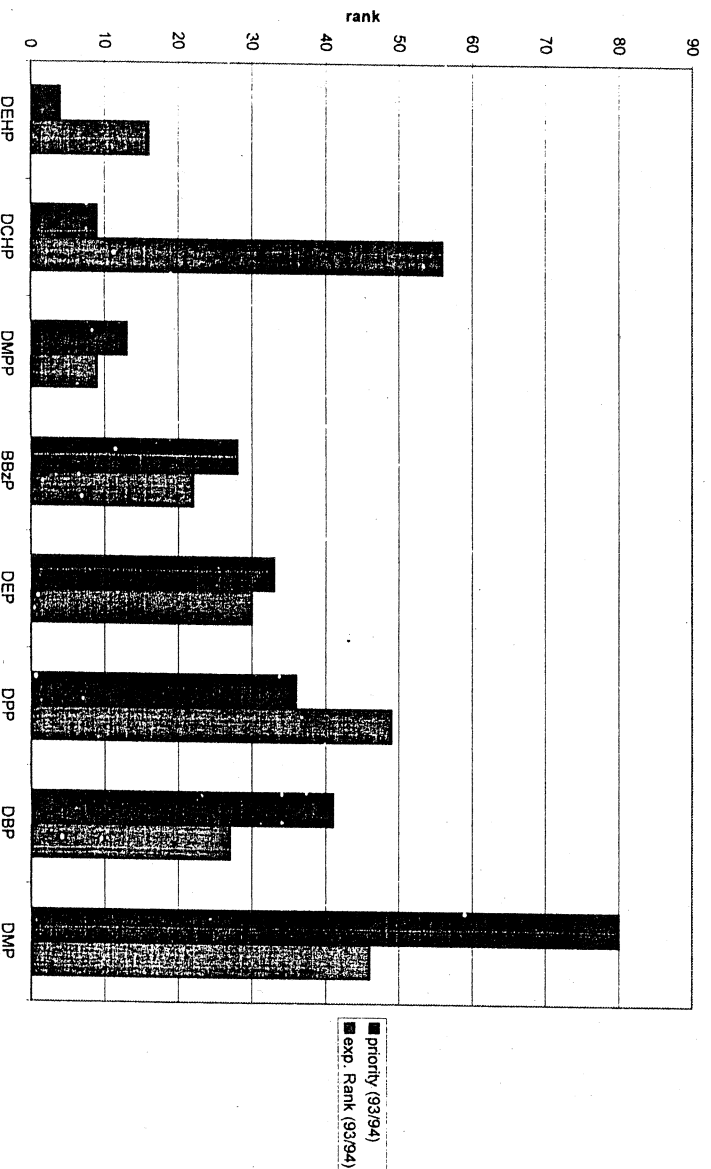


Figure 4:

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

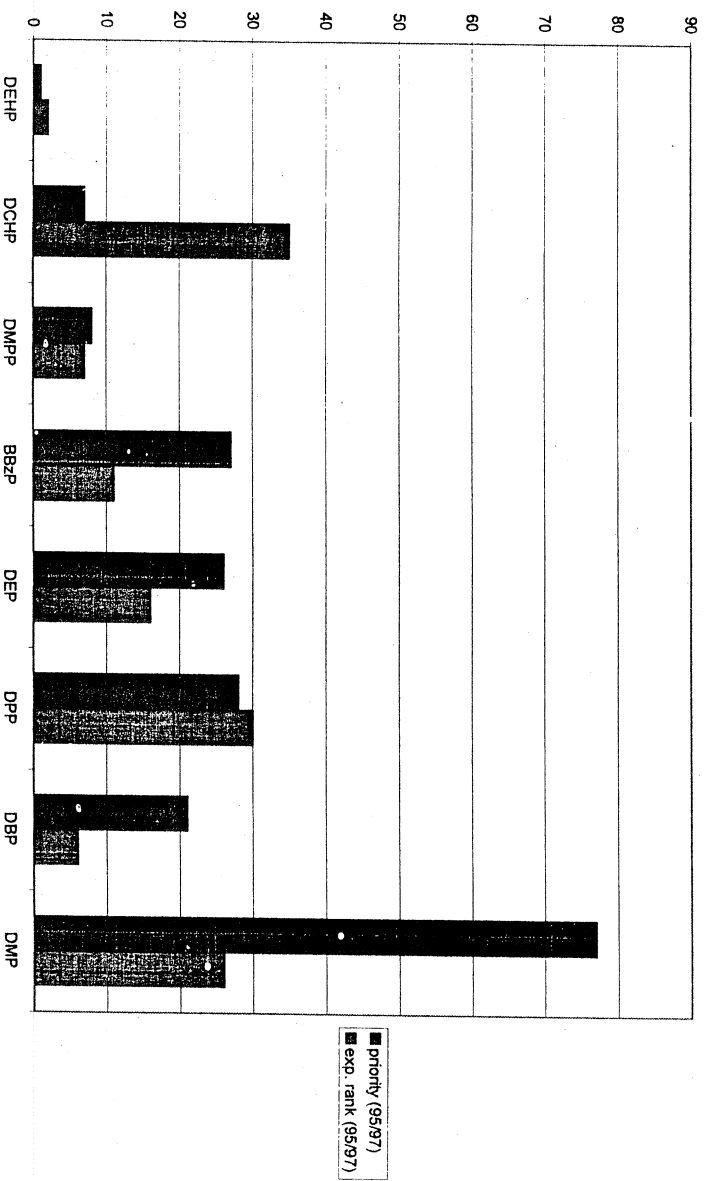


Figure 5:

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, DMP, 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. Therefore, 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 (DMP). For three compounds we have an indirect effect index of 0 (BBZP, DBP, DMP). In all three cases experimental data for the bioconcentration factor (BCF) were available. For the compounds without an experimental BCF the log P_{ow} 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, DMP) for all three data sets and for both periods. This is due to high exposition for DEHP and DMP 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 $P_{ow} > 6$.

8 References

- Uhlig, S. (1999) Assessment of options of the statistical treatment and evaluation of monitoring data within the COMMPS 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.

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

9 Annex

9.1 List of abbreviations

BBzP	butyl-benzyl-phthalate
BCF	bioconcentration factor
DBP	di-butyl-phthalate
DCHP	di-cyclohexy-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
EF _{Sd}	direct aquatic effect scores (derived from PNEC)
EF _{Sh}	scores for effects on humans (derived from R-phrases)
EF _{Si}	indirect aquatic effect scores (derived from BCF and log P _{ow})
I_Eff	Effect index = EF _{Sd} + EF _{Si} + EF _{Sh}
I_Exp	Exposition index
NOEC	no observed effect concentration
PNEC	predicted no effect concentrations
Pow	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	DMP	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 (COMMPS 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	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	166	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	1362	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	trichloroethene	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	85-68-7	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	0.0908	0.155	0.0642	5.98	2	3	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 (COMMPS 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	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	tetrachloroethene	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	0.0908	0.155	0.0642	5.98	2	3	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 COMMPS restrictions)

rank	Cas-No.	Chemical	median conc.	mean conc.	90. Perc.	std.dev.	I (Exp.)	no. of locations	pos. findings	entries
1	5064-31-3	nitriotriscetic acid, trisodium salt	14.8	23.6	83	14.3	9.88	29	49	57
2	83-46-5	beta-sitosterol (5-sigmastene-3beta-ole)	3.77	14.6	52	11.4	9.59	82	109	109
3	60-00-4	ethylenediamine-tetracetic 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-methylbenzene sulfonate	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	0.0908	0.155	0.0642	5.98	2	3	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-tetracetic 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	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

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 con.	90. Perc.	std. dev.	I (Exp.)	no. of locations	pos. findings	entries
1	60-00-4	ethylenediamine-tetracetic 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

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	DMPP	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	85-68-7	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-tetraacetic 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	DMPP	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 ¹⁾
117-81-7	DEHP	Scenedesmus pannonicus	algae	EC50	growth	>	0.32	4 d	ECDIN (CD-ROM)
117-81-7	DEHP	Daphnia magna	crustacea	EC50	mortality		68	24 h	Le Blanc, G.A. (1980)
117-81-7	DEHP	Daphnia magna	crustacea	LC50	mortality		25.5	48 h	HSDB
117-81-7	DEHP	Daphnia magna	crustacea	LC50			5	48 h	HSDB
117-81-7	DEHP	Pimephales promelas	fish	LC50	mortality	>	0.327	96 h	ECDIN (CD-ROM)
117-81-7	DEHP	Lepomis macrochirus	fish	LC50			11		HSDB
117-81-7	DEHP	Salmo gairdneri	fish	LC50		>	100	96 h	HSDB
117-81-7	DEHP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC			550		Heitmüller, P.T. et al. (1981)
131-11-3	DMP	Skeletonema costatum	algae	EC50	chlorophyll a		26,1	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50	chlorophyll a		42,7	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50	cell number		39,8	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Skeletonema costatum	algae	EC50	cell number		29,8	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Selenastrum	algae	EC50			40	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Skeletonema costatum	algae	LC50			65	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Daphnia magna	crustacea	EC50	mortality		150	24 h	Le Blanc, G.A. (1980)
131-11-3	DMP	Daphnia magna	crustacea	EC50			150		Bericht F+E-Vorhaben Nr. 102 04 109
131-11-3	DMP	Daphnia magna	crustacea	LC50			33	48 h	HSDB
131-11-3	DMP	Palaemonetes pugio	crustacea	LC50		>	100	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Mysidopsis bahia	crustacea	LC50			74	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Daphnia magna	crustacea	NOEC	mortality		9,6	21 d	Aquire
131-11-3	DMP	Mysidopsis bahia	crustacea	NOEC	mortality		22,2	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Selenastrum capricornutum	fish	EC50	population		142	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Pimephales promelas	fish	LC50	mortality		39	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Oncorhynchus mykiss	fish	LC50	mortality		56	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Lepomis macrochirus	fish	LC50			50	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Cyprinodon variegatus	fish	LC50			58	96 h	HSDB
131-11-3	DMP	Selenastrum capricornutum	fish	NOEC	population		64,7	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Lepomis macrochirus	fish	NOEC	mortality		15,3	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Oncorhynchus mykiss	fish	NOEC	mortality		11	102 d	Aquire
131-11-3	DMP	Pimephales promelas	fish	NOEC	mortality		16	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC	mortality		3,2	4 d	Aquire
131-11-3	DMP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC			21		Heitmüller, P.T. et al. (1981)
84-66-2	DEP	Skeletonema costatum	algae	EC50	growth		85	96 h	ECDIN (CD-ROM)
84-66-2	DEP	Scenedesmus subspicatus	algae	EC50			21	96 h	VCI-Altstoffe
84-66-2	DEP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50			90,3	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Skeletonema costatum	algae	EC50			65,5	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Skeletonema costatum	algae	EC50			85,0	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50			85,6	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Scenedesmus quadricauda	algae	NOEC	cell division, inhibition		10		Bringmann, G. und R. Kühn (1980)
84-66-2	DEP	Entosiphon sulcatum	algae	NOEC	cell division, inhibition		19		Bringmann, G. und R. Kühn (1980)

84-66-2	DEP	Skeletonema costatum	algae	NOEC		>	39.4	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Pseudomonas putida	bacteria	NOEC	cell division, inhibition		400		Bringmann, G. und R. Kühn (1980)
84-66-2	DEP	Daphnia magna	crustacea	EC50	mortality		52	24 h	Le Blanc, G.A. (1980)
84-66-2	DEP	Daphnia magna	crustacea	EC50	immobilisation		41	24 h	Bringmann, G. und R. Kühn (1982)
84-66-2	DEP	Daphnia magna	crustacea	EC50			52	48h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Nysidopsis bahia	crustacea	LC50	mortality		7.59	96 h	ECDIN (CD-ROM)
84-66-2	DEP	Mysidopsis bahia	crustacea	LC50	mortality		18.3	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Daphnia magna	crustacea	NOEC	reproduction		13	21 d	Kühn, R. et al. (1989)
84-66-2	DEP	Mysidopsis bahia	crustacea	NOEC			5.3	24 h	VCI-Altstoffe
84-66-2	DEP	Mysidopsis bahia	crustacea	NOEC			3.94		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Cyprinodon variegatus	fish	LC50	mortality		30	96 h	ECDIN (CD-ROM)
84-66-2	DEP	Leuciscus idus	fish	LC50	mortality		53	48 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Lepomis macrochirus	fish	LC50	mortality		120	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Lepomis macrochirus	fish	LC50	mortality		98.2	96 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Pimephales promelas	fish	LC50	mortality		31.8	96 h	Manual of Acute Toxicity
84-66-2	DEP	Leuciscus idus	fish	LC50	mortality		61	48 h	BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Pimephales promelas	fish	NOEC		<	3.0		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Pimephales promelas	fish	NOEC			3		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC			22		Heitmüller, P.T. et al. (1981)
84-66-2	DEP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC			22		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Cyprinodon variegatus	fish	NOEC			10		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Lepomis macrochirus	fish	NOEC		<	3.3	96 h	VCI-Altstoffe
84-66-2	DEP	Lepomis macrochirus	fish	NOEC		<	3.3		BUA-Berichte
84-66-2	DEP	Oncorhynchus mykiss	fish	NOEC			1.9		BUA-Berichte
84-69-5	DMPP	Skeletonema costatum	algae	EC50	chlorophyll content		65.5	96 h	HSDB
84-69-5	DMPP	Nitocra spinipes	crustacea	LC50	mortality		3	96 h	ECDIN (CD-ROM)
84-69-5	DMPP	Nitocra spinipes	crustacea	LC50	mortality		0.3	4 d	Aquire
84-69-5	DMPP	Pimephales promelas	fish	LC50	mortality		0.9	4 d	Aquire
84-69-5	DMPP	Sheepshead minnow	fish	LC50	mortality		30	96 h	HSDB
84-74-2	DBP	Scenedesmus subspicatus	algae	EC10	cell division		1.4	48 h	ECDIN (CD-ROM)
84-74-2	DBP	Gymnodinium breve	algae	EC50	growth inhibition		0.1017	96 h	HSDB
84-74-2	DBP	Gymnodinium breve	algae	EC50	chlorophyll content		0.0034	96 h	HSDB
84-74-2	DBP	Nitocra spinipes	crustacea	LC50	mortality		1.7	96 h	ECDIN (CD-ROM)
84-74-2	DBP	Daphnia magna	crustacea	NOEC	reproduction		1	21 d	Kühn, R. et al. (1989)
84-74-2	DBP	Pimephales promelas	fish	LC50	mortality		0.85	96 h	Manual of Acute Toxicity
84-74-2	DBP	Chironomus plumosus	insecta	LC50	acute toxicity		0.76	48 h	HSDB
84-74-2	DBP	Tetrahymena sp.	protozoa	EC50	mortality		2.2	24 h	Yoshioka, Y. et al. (1985)
85-68-7	BBzP	Skeletonema costatum	algae	EC50	population size		0.4	96 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50	growth inhibition		0.12	96 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Selenastrum capricornutum	algae	EC50	chlorophyll content		0.1	96 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Selenastrum capricornutum	algae	NOEC	chlorophyll content	<	0.06	96 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Daphnia magna	crustacea	LC50	mortality		1.8	48 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Mysidopsis bahia	crustacea	LC50	mortality		9.63	96 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Cyprinodon variegatus	fish	LC50	mortality		3.3	48 h	Aquire
85-68-7	BBzP	Lepomis macrochirus	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	131-16-8	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-fluoranthene	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	BBP	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-fluoranthene	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