

6.11 Phosphorsäureester

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1992-1996), S. 110-115; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 58-63; HLUG 2003a (für 1999-2000), S. 119-132
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 71-73

I. Allgemeine Angaben

Zwischen 1992 und 2002 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen folgende Phosphorsäureester in wechselnder Häufigkeit untersucht:

• Parathionmethyl	• Parathionethyl	
• Trimethylphosphat	• Triethylphosphat	• Tributylphosphat
• Triphenylphosphat	• Tris(2-chlorethyl)phosphat	• Tris(2-chlorpropyl)phosphat

Es handelt sich bei Parathionmethyl und -ethyl um zwei Pestizide, die bestimmungsgemäß in die Umwelt frei gesetzt werden. Die Zulassungen wurden 2002 und 2003 zurückgenommen.

Bei den anderen Verbindungen handelt es sich um z.T. mengenmäßig bedeutende Hilfsstoffe, die hauptsächlich als Flammenschutzmittel und Weichmacher Verwendung finden. Phosphorsäureester werden additiv eingesetzt, d.h. nicht reaktiv in die Kunststoff-Matrix eingebunden, so dass je nach Kunststofftyp und Verwendungsart Emissionen aus den Produkten möglich sind, die umweltrelevant werden können. Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) sind dabei mengenmäßig die mit Abstand bedeutendsten Produkte. Sie sind schwer abbaubar. Bei den auch in Hausstaubproben nachweisbaren Stoffen dürften häusliche Abwässer (Wischwässer, Waschlaugen) eine wichtige Eintragsquelle darstellen (Prösch et al. 2000; Prösch/Puchert 2002), die zu einer ubiquitären Verbreitung der Phosphororganika in Fließgewässern führt. Die aquatische Toxizität der Phosphorsäureester ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Für einige Verbindungen (Parathion-Derivate, Tributyl- und Triphenylphosphat) liegen Zielwerte vor.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.11.1: Phosphorsäureester – Messdaten 1992-2000			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/ Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- gewässer Wasser	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	8 Gewässer, 12 Messstellen
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994	22 Gewässer, 29 Messstellen
		1995	11 Gewässer, 12 Messstellen
		1996	12 Gewässer, 13 Messstellen
Triphenylphosphat ¹ , Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997/1998	13 Gewässer, 15 Messstellen	
	1999/2000	18 Gewässer, 19 Messstellen	

Wasser	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2001/2002	13 Gewässer, 14 Messstellen
2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser)	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	12 KKA
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994 1995 1996-2000	11 KKA 8 KKA 9 KKA
	Triphenylphosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997-2000	9 KKA
	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2002	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen Ablauf (Wasser)	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	6 IKA
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994/1995 1996-1998 1999/2000	4 IKA 6 IKA 3 IKA
	Triphenylphosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997/1998 1999/2000	6 IKA 3 IKA
	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2002	6 IKA

¹ Triphenylphosphat: 1999 in 17 Gewässern an 18 Messstellen analysiert (ohne Gersprenz).

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

III.1 Parathionmethyl, Parathionethyl

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Parathionethyl (Handelsname „E 605“) hat Cholinesterase-hemmende Wirkung. Es wird als Insektizid, Akarizid und Nemazid eingesetzt. Ein Metabolit ist der starke Cholinesterase-Hemmer Paraxon.

Parathionmethyl (Bezeichnung „ME 605“) ist ebenfalls ein insektizider und akarizider Wirkstoff mit Cholinesterase-Hemmung.

Der Absatz von Parationethyl und Parathionmethyl (Mitte der 90er Jahre über 50 t/a lt. IVA-Verkaufsmengenklasse) war in der zweiten Hälfte der 90er Jahre deutlich rückläufig (Rögner 2002). Beide Parathion-Derivate wurden mit Entscheidung der EU-Kommission vom 9.7.2001 (Parathionethyl) bzw. 10.3.2003 (Parathionmethyl) nicht in Annex I von 91/414/EWG aufgenommen und durften dementsprechend ab 8.1.2002 bzw. 10.9.2003 nicht mehr in Verkehr gebracht oder angewandt werden (BVL 2003, 2005).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Parathionethyl: Der log K_{OW} wird mit 3,83 angegeben, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist (Perkow/Ploss 1993; Kussatz et al. 1999). Die UBA-Untersuchung von Bruhn et al. (1999) stuft Parathionethyl wegen Beeinträchtigung der reproduktiven Funktionen (Verminderung von Eiproduktion und Hemmung der Follikelentwicklung) durch Wirkung auf Hypothalamus/Hypophyse als endokrin wirksam ein. Der Stoff führt nach Gefahrstoff-Verordnung die Kennzeichnung als R27/28 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken) (IVA 2000). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,005 µg/L (Schutzziel Aquatische Lebensgemeinschaften) stützt sich auf einen 21d-NOEC-Wert für *Daphnia magna* von 0,05 µg/L (Endpunkt Mortalität) (Kussatz et al. 1999, mit ausführlicher Übersicht zur aquatischen Toxizität).

Parathionmethyl: Der log K_{OW} beträgt 3,0 (Bioakkumulation nicht ausgeschlossen). Der Stoff wird nach Gefahrstoff-Verordnung gleichfalls als R27/28 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken) gekennzeichnet (IVA 2000). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,02 µg/L stützt sich auf einen 21d-NOEC-Wert für *Daphnia magna* von 0,18 µg/L (Endpunkt Reproduktion) (Kussatz et al. 1999, mit ausführlicher Übersicht zur aquatischen Toxizität).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für beide Parathion-Derivate liegen Qualitätsnormen entsprechend der VO-WRRL vor. Sie betragen für Parathionmethyl 0,02 µg/L, für Parathionethyl 0,005 µg/L (5 ng/L). Die Zielvorgaben von IKSE und IKSR (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für Parathionmethyl sind mit 0,01 µg/L etwas niedriger. Für Parathionethyl beträgt die IKSR-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) 0,0002 µg/L oder 0,2 ng/L (vgl. Übers. 6.11.2).

III.2 Trimethylphosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Trimethylphosphat (Phosphorsäuretrimethylester, TMP) kann als industrielles Lösungs- und Methylierungsmittel, als Kunststoffhärter und Flammschutzmittel sowie als Vorprodukt für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln angewendet werden. Die Verwendungsmengen sind im Vergleich zu den anderen Phosphorsäureestern gering (EWG 1987: 500 t/a). (Römpp 1992, OECD 1996, Ash 1997).

2. Stoffeigenschaften

Trimethylphosphat ist mit 1.000 g/L gut wasserlöslich. Der berechnete log K_{OW} wird mit -0,46 angegeben, Bioakkumulation ist also nicht zu erwarten. Dem entsprechen BCF-Werte für Fisch von 1,5-2,4. TMP ist nicht leicht biologisch abbaubar (OECD 1996). Als niedrigster Wert für chronische aquatische Toxizität wird eine 21d-NOEC (Reproduktion) von 320 mg/L bei Daphnien angegeben. Der daraus abgeleitete PNEC-Wert beträgt 3,2 mg/L. Akute Toxizitäts-Werte liegen bei 1 mg/L (LC_{50} , Fisch; EC_{50} Daphnien und Algen). Die Ökotoxizität der Verbindung ist also nicht sehr ausgeprägt (OECD 1996). Bei Säugern werden reproduktionstoxische Effekte beobachtet und es besteht ein begründeter Verdacht auf ein kanzerogenes Potential (MAK-Liste, Kat. 3B; DFG 2004).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TMP nicht vor.

III.3 Triethylphosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Triethylphosphat (Phosphorsäuretriethylester, TEP) findet u.a. Verwendung als additives, in der Matrix chemisch nicht fest gebundenes Flammschutzmittel und als Weichmacher in Kunststoffen, ferner als Lösemittel und Vorprodukt bei verschiedenen organischen Synthesen sowie der Keten-Synthese (BUA 1989; Ash 1997).

Halogenfreie Phosphorsäureester wie Triethylphosphat (TEP) und Triphenylphosphat (TPP) werden im Vergleich zu TCPP in bedeutend kleineren Mengen als Flammschutzmittel eingesetzt, vornehmlich in Polyurethan-Schäumen einschl. Montageschaum. Für 1997/98 wurde der inländische Gesamtverbrauch als Gruppe auf 500 t/a geschätzt, was max. 10 Prozent vom TCPP-Volumen ausmacht (die Produktionsmenge ist wegen Export deutlich größer; Leisewitz et. al. 2001). TEP kommt als TCPP-Substitut in Frage und dürfte insofern etwas an Bedeutung gewinnen.

TEP kann über Produktionsabwässer und hauptsächlich durch Leaching aus Kunststoff in die Hydrosphäre gelangen. Es wird auch in Hausstaubproben gefunden (Wischwasser als Eintragsquelle in die Kanalisation).

2. Stoffeigenschaften

TEP ist mit Wasser völlig mischbar. Der log K_{OW} für TEP wird mit 0,8-1,1 angegeben, Bioakkumulation ist mithin nicht zu erwarten. Die Substanz ist im Zahn-Wellens-Test biologisch potentiell abbaubar. Hydrolytische Spaltung ist möglich. Als NOEC für Daphnien nennt der BUA-Report 10 mg/L. Akute Ökotoxizitäts-Werte (24-h- EC_{50}) für Daphnien liegen bei 0,9-2,7 mg/L (BUA 1989; Streit 1991; IUCLID 1995a).

TEP wird nach Gefahrstoff-Verordnung günstiger eingestuft als TCPP (Xn, R22, WGK 1, schwach wassergefährdend).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TEP nicht vor.

III.4 Tributylphosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Tributylphosphat (Phosphorsäuretributylester, TBP) ist ein starkes polares Lösungsmittel, das zu Herstellung von Kunststoffen, als flammhemmende Komponente in Hydraulikölen für die Flugzeugindustrie, als Extraktionsmittel, als entschäumender Zusatz für Betonverflüssiger, als Netzmittel beim Textilfärben, als Flammschutzmittel und Weichmacher angewendet wird (Angaben hier und im folgenden nach BUA 1993; Ash 1997; Lanxess 2004). Einträge in die Hydrosphäre können bei der Herstellung und aus diffusen Quellen erfolgen. Anfang der 90er Jahre wurde der inländische Verbrauch auf weniger als 500 t/a geschätzt. Einziger Hersteller war die Bayer AG.

2. Stoffeigenschaften

TBP ist nur schwer löslich in Wasser (0,4 g/L). Der log K_{OW} beträgt 4 (gemessen), so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Die gemessenen Biokonzentrationsfaktoren sind jedoch gering (6-49). Für Sediment ist mit einem Anreicherungsfaktor bis zu 500 zu rechnen. TBP ist leicht biologisch abbaubar. Ein Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen bei zwei KKA in NRW ergab Eliminationsraten von 69 und 77 Pro-

zent (MUNLV 2004). Die LC_{50} -Werte für Fisch liegen bei 4,2-18 mg/L. Als niedrigste aquatische Wirkkonzentration wurden 0,37 mg/L gemessen (EC_{10} , Grünalgen; BgVV/UBA 1995). Für Daphnien wurde eine 21d-NOEC von 1,3 mg/L bestimmt. TBP ist in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Tributylphosphat liegt eine Qualitätsnorm der VO-WRRL von 10 $\mu\text{g/L}$ vor (vgl. Übers. 6.11.2). Damit ist das bisher gültige Qualitätsziel für Tributylphosphat nach 76/464/EWG von 0,1 $\mu\text{g/L}$ um den Faktor 100 abgeschwächt. Der niedrige Wert nach 76/464/EWG ergab sich aus der Annahme, TBP würde als Pflanzenschutzmittel verwendet, was aber nicht der Fall ist.

III.5 Triphenylphosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Triphenylphosphat (Phosphorsäuretriphenylester, TPP) dient hauptsächlich als Flamm- schutzmittel und als flammhemmender Weichmacher in Kunststoffen (Ash 1997). Es wird in Polyurethan-Schäumen (bes. Montageschäumen) verwendet und kommt häufiger in thermoplastischen Kunststoffen für halogenfrei flammgeschützte Außengehäuse von Geräten der Informationstechnologie vor, außerdem als Weichmacher bei Zellulose-Kunststoffen. TPP gehört zu den im Vergleich zu TCPP kleinvolumigen halogenfreien Organophosphor-Flammschutzmitteln. Die Einsatzmenge für die Gruppe machte 1997/98 insgesamt max. 500 t/a aus (Leisewitz et. al. 2001). TPP wird in Hausstaubproben nachgewiesen; Hansen et al. (2000) fanden bis zu 200 mg/kg Hausstaub. TPP und wurde auch bei Prüfkammerversuchen mit TV-Geräten, Monitoren und Videorecordern gefunden.

2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von TPP ist mit 0,025-1,9 mg/L gering (IUCLID 1995b). Der $\log K_{OW}$ beträgt 4,6; insofern ist Bioakkumulation zu erwarten; für Fische wurden Biokonzentrationsfaktoren bis 500 gemessen (Rippen 1995). TPP ist leicht biologisch abbaubar; in Kläranlagen erfolgt eine weitgehende Elimination, im Oberflächenwasser ein rascher Abbau. Beim Vergleich von Zu- und Ablaufwerten bei zwei KKA in NRW wurden Eliminationsraten für TPP von 63 bzw. 96 Prozent gefunden (MUNLV 2004).

Der niedrigste akute Toxizitätswert für aquatische Organismen wird bei Fischen mit einem 96h- LC_{50} -Wert von 0,31 mg/L angegeben, bei Invertebraten mit einem 96h- EC_{50} -Wert von 0,25 mg/L. Die niedrigste 90d-NOEC (Fisch) mit 1,4 $\mu\text{g/L}$ (IUCLID 1995b). TPP wird bei Montageschaum als TCPP-Substitut in Betracht gezogen, ist jedoch nach GefStoffVO mit N (Umweltgefährlich), R20/21/22 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut) sowie R50/53 (Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) sowie Wassergefährdungsklasse 2 deutlich schlechter eingestuft (Leisewitz/Schwarz 2001).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Triphenylphosphat liegt ein Zielvorgabe der IKSr (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) von 0,3 $\mu\text{g/L}$ vor (vgl. Übers. 6.11.2).

III.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Tris(2-chlorethyl)phosphat ist Flammschutzmittel und Weichmacher (BUA 1988, 2000; Ash 1997, IPCS 1998). Hersteller waren in der Bundesrepublik die Bayer AG (bis 1994/95) und bis 1996 die Hoechst AG.

TCEP wurde in der Vergangenheit zu über 80 Prozent in Polyurethan-Schaum verarbeitet, in kleinerem Maße in Farben und Lacken. Im PUR-Dämmschaum war in der Bundesrepublik bis Mitte der 90er Jahre eine Flammschutz-Mischung aus TCEP und TCPP im Verhältnis 1:1 üblich. TCEP hat den höheren Chlor- und Phosphorgehalt und ist insofern etwas effektiver. Es wurde jedoch aus Arbeitsschutzgründen (Einstufung nach GefStoffVO als R40, „irreversibler Schaden möglich“) durch TCPP ersetzt. Die beiden deutschen Hersteller stellten die Produktion ein. Für 1997 wurde der Absatz in der Bundesrepublik bei abnehmender Tendenz noch auf 500-1.000 t/a geschätzt (Leisewitz et al. 2001).

Umwelteinträge erfolgen produktionsbedingt (im BUA-Bericht auf 20 t/a geschätzt) und aus diffusen Quellen. TCEP wird in Hausstaubproben nachgewiesen (Sagunski et al. 1997). In öffentlichen Gebäuden mit entsprechenden Brandschutzvorschriften ließen sich zwischen 300 und 2.200 mg TCEP/kg Hausstaub nachweisen (Hansen et al. 2000).

TCEP unterliegt nach 793/93/EWG einem Risk Assessment (2. Prioritätenliste).

2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von TCEP wird im Risk Assessment (RA TCEP 2002) mit 7,8 g/L angegeben, der $\log K_{OW}$ mit 1,78. Mit einer Bio- und Geoakkumulation ist kaum zu rechnen. BCF-Werte für Fisch werden im RA mit 0,6-5,7 angegeben. TCEP ist aerob und anaerob biologisch nicht abbaubar (vgl. BUA 2000). In Kläranlagen verbleibt es fast vollständig in der Wasserphase.¹ Die niedrigsten aquatischen Toxizitätswerte wurden für Algen gemessen (72h-EC₁₀: 0,55 mg/L; 72h-NOEC: 100 mg/L). Der niedrigste 48h-LC₅₀-Wert für Fisch beträgt 66 mg/L. Im (vorläufigen) Risk Assessment Draft vom November 2002 wird aus der Algen-Toxizität eine aquatische PNEC von 148 µg/L abgeleitet (RA TCEP 2002).

TCEP ist 1998 als krebserzeugend (TRGS 905: K2, „begründete Annahme, dass krebserzeugend“; nach GefStVO K3, „Anlass zur Besorgnis“) und reproduktionstoxisch eingestuft worden (HLfU 1999). Der BUA-Ergänzungsbericht von 1999 (BUA 2000) empfiehlt, die Beurteilung des karzinogenen Potenzials von TCEP bis zum Vorliegen weitere Ergebnisse zurückzustellen. TCEP gehört zur WGK 2 (wassergefährdend).

Fooker/Stachel (2000) weisen darauf hin, dass das relativ stark polare TCEP im wässrigen Milieu nur zu wenigen Prozent feststoffgebunden vorliegt und wasserwerksgängig ist, allerdings mit Aktivkohlefiltration weitgehend eliminiert werden kann. TCEP wird insofern als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant betrachtet (Lindner et al. 2000).

¹ Beim Vergleich von Zu- und Ablaufwerten in zwei KKA aus NRW ergab sich für TCEP, bezogen auf die Medianwerte, sogar eine Zunahme der Konzentration im Ablauf gegenüber dem Zulauf. Dies galt nicht für die Maximalwerte. (MUNLV 2004)

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TCEP nicht vor.

III.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) wird als Weichmacher und Flammhemmer in Kunststoffen eingesetzt (Ash 1997, IPCS 1998, Leisewitz et al. 2001). TCPP macht in Europa rd. 80 Prozent der chlorierten phosphororganischen Flammschutzmittel aus. Hersteller in der Bundesrepublik sind BASF AG und Bayer AG als Rheinanlieger sowie AKZO Nobel (seit 2004: Supresta), Bitterfeld.

Bei technischem TCPP handelt es sich um ein Gemisch von vier chlorierten Phosphorsäureestern. Hauptbestandteile sind mit bis zu 75 Prozent Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat und zu 15-30 Prozent Bis(1-chlor-2-propyl)-2-chlorpropylphosphat. TCPP ist der mit Abstand wichtigste und durch den TCEP-Ersatz noch relevanter gewordene organische Phosphorsäureester im Flammschutz- und Weichmacherebereich. Hauptsächliche Anwendung bei Polyurethan-Hart- und -Weichschaum für Dämmstoffe, Montageschäume, Möbel, Autositze, Polster usw., ferner bei verschiedenen Duro- und Thermoplasten sowie auch bei Textilien (Rückenbeschichtungen). 1997/98 wurde der flammschutzbedingte Verbrauch in der Bundesrepublik auf ca. 5.000 t für Dämm- und Montageschäume sowie weniger als 1.000 t für den Weichschaum-Sektor geschätzt.

Umwelteinträge erfolgen produktionsbedingt und aus diffusen Quellen. TCPP wird im Hausstaub mit Konzentrationen bis 14 mg/kg nachgewiesen.

TCPP unterliegt nach 793/93/EWG einem Risk Assessment (4. Prioritätenliste). Ein Bericht liegt noch nicht vor.

2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von TCPP ist mit 1,2-1,6 g/L recht gut (Stoffdaten nach IUCLID 2000). Der $\log K_{OW}$ wird mit 2,6 bzw. 3,33 angegeben; insofern ist Bioakkumulation nicht auszuschließen. In Süßwasserfisch wurden BCF-Werte bis zu 4,6 gemessen. TCPP ist nicht leicht biologisch abbaubar. Dies bestätigt auch ein Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen bei zwei KKA in NRW, der Eliminationsraten von 9 und 0 Prozent ergab (MUNLV 2004).

Als niedrigste ökotoxikologisch relevante Konzentrationen werden folgende Werte im IUCLID-Datensatz genannt: eine 96h-NOEC für Fisch von 9,8 mg/L; ein EC_{50} für Algen von 4 mg/L. Die akute Algen-Toxizität ist demnach recht hoch.

Für TCPP liegen trotz Hinweisen auf Mutagenität bislang keine belastbaren Untersuchungen zur Kanzerogenität vor, was die Toxizitätsbewertung erschwert. Da TCPP schwer abbaubar ist und eine Anreicherung in den Nahrungsnetzen nicht auszuschließen ist, wird in einer UBA-Studie empfohlen, den Einsatz zu mindern und eine Substitution anzustreben (Leisewitz et al. 2001). Fooker/Stachel (2000) weisen darauf hin, dass TCPP im wässrigen Milieu nur zu wenigen Prozent feststoffgebunden vorliegt. TCPP wird als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant betrachtet (Lindner et al. 2000).

TCPD wird herstellerseitig in WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft und mit R52/R53 gekennzeichnet (Schädlich für Wasserorganismen; kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TCPD nicht vor.

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

Die einzelnen Parameter werden in den folgenden Abschnitten getrennt abgehandelt; die Ergebnisse werden im Abschnitt V (Bewertung) tabellarisch zusammengeführt und für die Stoffgruppe insgesamt dargestellt.

IV.1 Aromatische Kohlenwasserstoffe im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1992-2000

IV.1.1 Parathionmethyl, Parathionethyl

Beide Parathion-Derivate konnten 1992 bis 2002 in den hessischen Oberflächengewässern bei einer BG von 0,1 bzw. 0,05 (1999/2002) nicht nachgewiesen werden. Einzige Ausnahme: 1999 trat Parathionethyl mit 0,01 µg/L in der Modau-Mündung auf.

Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte: Die Qualitätsnormen nach VO-WRRL liegen mit 0,02 µg/L (Parathionmethyl) bis 1998 bzw. mit 0,005 µg/L (Parathionethyl) im gesamten Messzeitraum deutlich unter der BG für beide Stoffe. Die Einhaltung der Zielvorgaben ist für Parathionethyl daher nicht zu überprüfen; 1999 lag die in der Modau festgestellte Konzentration von Parathionethyl jedoch weit über dem Zielwert. Bei Parathionmethyl wurde die QN 1999/2000 eingehalten; für die vorhergehenden und nachfolgenden Jahre ist eine Aussage wegen der zu hohen BG nicht möglich.

Die in HLFU 1997 und 1999 sowie in HLUG 2003a zusammengestellten Vergleichsdaten zeigen, dass beide Parathion-Verbindungen an allen LAWA-Fließgewässermessstellen und bei sonstigen Messungen fast nie nachweisbar waren, wobei die Bestimmungsgrenzen meist über den Zielvorgaben lagen. Nur in einigen Fällen trat Parathionmethyl mit Werten um 0,05 µg/L auf.

IV.1.2 Trimethylphosphat

Trimethylphosphat war 1994-2000 in keinem Oberflächengewässer nachweisbar (BG: 0,1 µg/L).

Vergleichswerte: Trimethylphosphat konnte 1992/1994 und 1999-2001 in Nordrhein-Westfalen im Rhein und seinen Nebenflüssen meist nicht nachgewiesen werden (nach HLFU 1997, HLUG 2003a). Ältere Maximalwerte wurden in Emscher (1,2 µg/L, 1993) und Wupper (2,7 µg/L, 1990) registriert. In einigen Fällen traten 1999 höhere Werte bis zu 0,63 µg/L (Rhein), 0,49 µg/L (Ruhr) und 0,27 µg/L (Lippe) auf. 2000/2001 wurde TMP nur einmal in der Ruhr festgestellt (0,48 µg/L).

IV.1.3 Triethylphosphat

Die Konzentration von Triethylphosphat lag in den hessischen Oberflächengewässern meist unter 0,1 µg/L. Bei einer BG von 0,05 µg/L wurden 1999 bei 19 Messstellen nur zwei Werte oberhalb der BG 0,09 und 0,19 µg/L gefunden. 2000 war TEP bei einer nochmals abgesenkten BG von 0,01 µg/L in keinem Gewässer nachweisbar. Insgesamt lagen zwischen 1992 und 2000 16 von 134 Messwerten (12 Prozent)

oberhalb der Nachweisgrenze. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,1 und 0,43 µg/L. Die Hälfte der positiven Befunde wurden in Schwarzbach und Rodau registriert, also kleineren abwasserreichen Gewässern.

Vergleichswerte: Bei Messungen im Rhein und seinen Nebenflüssen ergaben sich i.d.R. TEP-Konzentrationen unterhalb der BG von 0,1 µg/L (1994; 1999-2001, nach HLFU 1997 und HLUg 2003a). Im Rhein bei Bad Honnef und Kleve-Bimmen wurden 1999-2000 bei 90 Messwerten 8 Werte (9 Prozent) oberhalb der BG mit einem Maximum von 0,21 µg/L gemessen. Höchstwerte traten auf in der Ruhr-Mündung mit 1,08 µg/L (2001) und in der Emscher mit 1,63 µg/L (2000).

IV.1.4 Tributylphosphat

Die Bestimmungsgrenze für den Nachweis von TBP betrug 1992-1998 0,1 µg/L, 1999 0,03, 2000 0,05 µg/L, 2001 bei 0,1 µg/l und 2002 bei 0,05 µg/l. In den Jahren 1992-1998 waren 30 Prozent der Messwerte größer als die BG, sie lagen zwischen 0,1 und 0,7 µg/L, im Maximum bei 2,7 µg/L (Fulda-Gläserzell 1994). Dieses Maximum war wahrscheinlich bedingt durch eine hohe TBP-Konzentration im Kläranlagenablauf von 3 µg/L, die 1996 erneut registriert wurde. Da diese Messstelle in den folgenden Jahren wegfiel, konnte die Auswirkung auf die Fulda im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht weiter verfolgt werden. 1999-2000 wurde TBP bei abgesenkter BG häufiger, in rd. 70 Prozent der Fälle nachgewiesen (1999 an allen Messstellen). Die Werte lagen 1999 zwischen 0,03 und 0,37 µg/L mit einem Maximum bei 1,56 µg/L, der Median betrug 0,19 µg/L. Für 2000 wurden Werte zwischen <BG und 0,11 µg/L gemessen. Von den 22 in 2001 erhobenen Messwerten waren 19 <BG. Mit 0,24 µg/l wurde im Schwarzbach der Maximalwert gemessen. In 2002 lagen 60% der Messwerte (n=52) unterhalb der BG, die übrigen Werte bewegten sich zwischen 0,05 und 0,47 µg/l. Insgesamt hat sich die TBP-Belastung im Verlauf der Jahre nicht wesentlich verändert.

Zielwertüberschreitung und Vergleichswerte: Der Zielwert von 10 µg/L (LAWA-Musterverordnung zur Umsetzung der WRRL) wurde nicht erreicht. Dagegen wurde die frühere Zielvorgabe nach 76/464/EWG von 0,1 µg/L recht häufig überschritten.

Die Vergleichswerte aus NRW entsprechen etwa den hessischen Werten (Angaben nach HLFU 1997, HLUg 2003a). 1994 ergaben sich Maxima von 0,1-0,5 µg/L, in der Emscher von 3 µg/L. Im Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) lagen die TBP-Werte 1999-2001 mit Ausnahme von rd. fünf Prozent der Analysedaten (Maximum: 0,15 µg/L, in 2000) immer unter der BG von 0,1 µg/L. Etwa 20 Prozent der Messwerte in der Ruhr und in der Lippe waren im gleichen Zeitraum positiv (BG 0,1 µg/L); als Höchstwerte wurden 0,64 µg/L (Ruhr) und 0,48 µg/L (Lippe) gemessen. In Unstrut, Weißer Elster, Saale und Werra in Thüringen (2001) waren 75 Prozent der Messwerte kleiner 0,1 µg/L; als Maximalbelastung wurden 0,32 µg/L registriert. Werte >0,1 µg/L wurden im Jahr 2000 auch in Erft (0,2 µg/L), Sieg (0,22 µg/L), Emscher (2 µg/L) und Wupper (0,19 µg/L) gemessen (jeweils Maxima). 2001 lag der Mittelwert für TBP in der Emscher-Mündung bei 0,83 µg/L. Bei einer BG von 0,1 µg/L konnte in Baden-Württemberg 2001 in 11 Oberflächengewässern TBP nicht nachgewiesen werden (Metzger/Möhle 2001).

IV.1.5 Triphenylphosphat

1997/1998 konnte TPP mit einer BG von 0,1 µg/L bei 30 Messwerten nur einmal nachgewiesen werden (Rodau, 0,13 µg/l). 1999/2000 war die BG auf 0,02 bzw. 0,05

µg/L abgesenkt, jedoch lagen nur 5 von 38 Messwerten oberhalb dieser BG (Maximum: 0,13 µg/L, Werra/Witzenhausen).

Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte: Der IKSZ-Zielwert von 0,3 µg/L wurde nicht erreicht. In NRW wurden 1994 als TPP-Höchstwerte gemessen: 0,18 µg/L im Rhein (Bad Honnef), 0,30 bzw. 0,54 µg/L in Wupper bzw. Emscher. 1999-2001 konnte TPP in Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) sowie in der Mündung der Ruhr und in der Lippe bei Wesel nicht nachgewiesen werden (alle Werte <BG 0,1 µg/L). Für 2000 wird aus der Emscher eine Maximalkonzentration von 0,18 µg/L angegeben (alle Angaben nach HLFU 1997, HLU 2003a). Bei einer BG von 0,1 µg/L konnte in Baden-Württemberg 2001 in 11 Oberflächengewässern TPP nicht nachgewiesen werden (Metzger/Möhle 2001).

IV.1.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat

TCEP wurde zwischen 1992 und 2000 in drei Viertel der Proben nachgewiesen (BG bis 1998: 0,1 µg/L, 1999/2000 0,04 bzw. 0,05 µg/L). Die Medianwerte bewegten sich zwischen 0,07 (2000) und 0,2 (1992) µg/L, Höchstwerte lagen meist unter 1 µg/L und reichten bis zu 7,1 µg/L (Main/Bischofsheim 1995). Ein Trend ist nicht zu erkennen.

Vergleichswerte: Als Vergleichswerte (Angaben nach HLFU 1997, HLU 2003a) können für 1994/95 Konzentrationen aus dem Rhein (Köln) von 0,05-0,3 µg/L sowie Höchstwerte aus Nebenflüssen des Rhein in NRW von 0,3-1,4 µg/L (Emscher: 4,4 µg/L) angeführt werden. 1999/2000 gab es im Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) bei nahezu einem Viertel der Proben Werte über der BG von 0,1 µg/L mit Maxima bei 0,65 (1999), 0,31 (2000) und 0,14 µg/L (2001). In der Ruhrmündung lagen im gleichen Zeitraum rd. 20 Prozent der Proben über der BG mit einem Maximum bei 0,41 µg/L. In der Lippe bei Wesel waren rd. 40 Prozent der Messwerte positiv, Höchstwert 0,63 µg/L. Vergleichbare, z.T. noch höhere Werte werden aus Nordrhein-Westfalen für 2000 für die Erft (0,31 µg/L), die Sieg (0,35 µg/L), die Emscher (2,27 µg/L) und die Wupper (0,37 µg/L) angeführt. In der Elbe lagen die TCEP-Konzentrationen 1996 zwischen Schmilka und Hamburg bei <0,01-0,15 µg/L (MW: 0,05-0,07 µg/L), 1998 bei <0,025-0,1 µg/L; in Saale und Mulde wurden Konzentrationen bis zu 0,15/0,2 µg/L (1996) bzw. 0,06/0,1 µg/L (1998) erreicht. Ähnliche TCEP-Konzentration wurden in der Oder bei Frankfurt und Hohentwietzen 1998 mit 0,08-0,28 µg/L erreicht. In Baden-Württemberg wurde 2001 TCEP in 7 Proben aus vier kleineren Kanälen und Flüssen nachgewiesen (BG 0,1 µg/L; positive Befunde 0,1-0,27 µg/L; Metzger/Möhle 2001). Im Berliner Teltow-Kanal lag die TCEP-Konzentration 2000 in der gleichen Größenordnung (0,36 µg/L; Heber 2002).

IV.1.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat

TCCP (BG 1997/98: 0,1, 1999/2000: 0,05 µg/L) wurde ähnlich häufig nachgewiesen wie TCEP. Von 68 Messwerten waren 55 (81 Prozent) größer als die BG. Die Medianwerte betragen 0,29 (1997) bzw. 0,18 und 0,22 (1999/2000), die Maximalwerte 0,41-1,39 µg/L. Ein Trend ist nicht zu erkennen.

Vergleichswerte: 1994 lag der Medianwert für TCCP im Rhein bei Köln bei 0,08 µg/L (insgesamt 107 Messwerte, Maximum 0,24 µg/L). In Wasserproben von Elbe, Mulde und Saale wurden Werte zwischen 0,07-0,5 µg/L gemessen. 1996-1998 lagen die TCCP-Konzentrationen in der Elbe zwischen Schmilka und Hamburg zwischen 0,02 und 0,5 µg/L. In Mulde und Saale waren die Werte mit Maxima bei 0,45/0,79 (1996) und 0,08/0,14 (1998) etwas höher. Ähnliche Werte werden auch aus anderen Gewässern berichtet (vgl. HLFU 1997, HLU 2003a).

IV.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992-2000

IV.2.1 Parathionmethyl, Parathionethyl

In den Abläufen der von 1992 bis 2002 untersuchten 8-12 *kommunalen Kläranlagen* waren Parathionethyl und -methyl bei einer BG zwischen 0,2 und 0,01 µg/L in keinem Fall nachweisbar.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 3-6) lag die BG etwas höher (1-0,05 µg/L). Auch hier konnten beide Parathion-Derivate nicht nachgewiesen werden – mit einer Ausnahme bei Parathionmethyl von 0,23 µg/L (I41 1999). Dieser Wert liegt um den Faktor 10 über dem Zielwert von 0,02 µg/L für Oberflächengewässer entspr. VO-WRRRL (vgl. Übersicht 6.11.2).

IV.2.2 Trimethylphosphat

Trimethylphosphat wurde in *kommunalen Kläranlagenabläufen* relativ selten nachgewiesen: 5 von 64 Messwerten lagen über der BG von 0,1 µg/L (zwischen 0,14 und 0,57 µg/L in den Jahren 1995-1998). Bei den *industriellen Kläranlagen* wurde es nur einmal gefunden (1,3 µg/L, I41, 1998). Die BG war hier höher als bei den KKA (1-0,1 µg/L).

IV.2.3 Triethylphosphat

Triethylphosphat trat in den *kommunalen Kläranlagenabläufen* (n = 3-12) häufig auf. 42 von 70 Messwerten lagen oberhalb der BG (0,2-0,05 µg/L). Bei der niedrigen BG von 0,05 µg/L (1999/2000) war TEP faktisch in jedem kommunalen Kläranlagenablauf nachweisbar. Die bestimmbar Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,11 und 0,57 µg/L. Die Mittelwerte für 1999 und 2000 betragen 0,1 bzw. 0,07 µg/L.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 2-6) lag die BG für TEP zwischen 0,5 und 0,1 µg/L. Bei drei der sechs längerfristig beprobten IKA wurde TEP nicht gefunden, bei den drei anderen z.T. in hohen Konzentrationen:

- I11: <BG-5,6 µg/L (5 von 8 Werten >BG);
- I31: <BG-0,88 µg/L (2 von 5 Werten >BG);
- I41: <BG-381 µg/L (2 von 5 Werten >BG).

IV.2.4 Tributylphosphat

Bei Tributylphosphat lagen 1992-2000 rd. 70 Prozent der Messwerte (n = 76) im Ablauf der *kommunalen Kläranlagen* oberhalb der BG von 0,2-0,05 µg/L. Die Mittelwerte, die für alle Jahre gebildet werden können, reichten von 0,12-0,5 µg/L, die jährlichen Maxima von 0,47-4,4 µg/L, wobei drei Maxima oberhalb von 0,8 µg/L liegen. Eine Veränderung der TBP-Konzentrationen zwischen 1992 und 2000 ist nicht zu erkennen. Zwischen den KKA gibt es keine wesentlichen Unterschiede; bei der KKA Fulda-Gläserzell wurde in vier der acht Probenahmejahre der Höchstwert gemessen. 1994 und 1996 traten hier zwei ungewöhnlich hohe Werte auf (um 3 µg/L).

Vergleichswerte: Tributylphosphat erreichte 2002 in kommunalen Kläranlagenabläufen aus Sachsen Werte von <0,25 bzw. 0,34 µg/L (n = 4; n >BG = 2). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG: 0,1 µg/L) in neun Proben TBP-Gehalte zwischen 0,1 und 0,39 µg/L. (Nach HLUg 2003a) In zwei KKA in NRW lag der Median der

TBP-Konzentration im Ablauf bei 0,1 bzw. 0,2, die Maxima bei 0,24 bzw. 2,3 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen TBP-Werte sind insgesamt etwas höher.

Bei den *industriellen Kläranlagen* war TBP im Abwasser mehrheitlich nicht nachweisbar (positiv 9 von 38 Werten). Dies kann mit der höheren BG zusammenhängen, die in vier der acht Messjahre bei 0,5 µg/L lag, sonst bei 0,1 bzw. 0,2 µg/L. Bestimmbare TBP-Gehalte lagen i.d.R. unter 0,5 µg/L, nur in zwei Fällen darüber. Bei drei der maximal 6 untersuchten IKA (I11, I31 und I41) war TBP mehrfach nachweisbar, bei zwei weiteren jeweils nur 1992 (I12, I13).

IV.2.5 Triphenylphosphat

In *kommunalen Kläranlagen-Abflüssen* wurde TPP 1997-2000 bestimmt. Es war bei niedriger BG von 0,02 µg/L (1999) fast stets nachzuweisen, in den anderen Jahren bei höherer BG (0,1 bzw. 0,05 µg/L) gelegentlich. Bestimmbare Konzentrationen (16 von 36 Proben, d.h. 44 Prozent >BG) reichten von 0,03-1,1 µg/L.

Vergleichswerte: In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG: 0,1 µg/L) in neun Proben TPP-Gehalte zwischen 0,1 und 0,19 µg/L. Für zwei KKA aus NRW wird als Median der Ablaufkonzentration 0,01 bzw. 0,45 µg/L angegeben, als Maximum 0,03 und 0,45 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen Werte lagen z.T. etwas darüber.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (gleiche BG wie bei KKA; n = 3-6) war TPP in einem Drittel der Proben oberhalb der BG bestimmbar. Die nachgewiesenen Werte reichten von 0,06-0,62 µg/L und in einem Fall bis 3,3 µg/L.

IV.2.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat

TCEP konnte im Ablauf von *kommunalen Kläranlagen* 1992-2000 immer nachgewiesen werden (n = 8-12; BG: 0,2-0,05 µg/L). Die Werte lagen zwischen 0,12 und 4,7 µg/L, die Mittelwerte zwischen 0,29 und 1,6 µg/L. In sechs von acht Jahren wie die KA Hanau die höchsten Ablaufkonzentrationen auf. Ansonsten sind zwischen den KKA keine wesentlichen Differenzen zu beobachten. Zwar fallen auf 1992 die höchsten und auf 2000 die niedrigsten Werte, ein Trend ist jedoch nicht auszumachen, da die Werte seit 1994 weitgehend konstant sind.

Vergleichswerte: TCEP war 1998 in den Abläufen von 13 kommunalen Kläranlagen im ostdeutschen Ostsee-Einzugsgebiet immer nachzuweisen; die Ablaufkonzentrationen lagen – unabhängig von Jahresabwassermengen und Einwohnerwerten – zwischen 0,06 und 1,66 µg/L (Prösch et al. 2000). Die KA Leipzig wies 1999 einen Wert von 0,6 µg/L auf (Fooker/Stachel 2000). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG 0,1 µg/L) in 21 Proben TBP-Gehalte zwischen 0,16 und 1,88 µg/L. In den beiden 2002/2003 beprobten KKA aus NRW wurden für TCEP Medianwerte von 0,32 bzw. 0,36 µg/L registriert, die Maxima lagen bei 0,47 und 0,41 (MUNLV 2004). Demgegenüber sind die hessischen Werte etwas größer.

Bei den industriellen Kläranlagen (BG: 0,5-0,1 µg/L) war TCEP bei drei von sechs Betrieben häufig bis regelmäßig nachweisbar (I11, I31 und I41):

- Bei zwei der Betriebe (I31, I41) lagen die Werte zwischen <BG und 0,95 µg/L. Das entspricht etwa der „Normalbelastung“ kommunaler Kläranlagen.

- Bei I11 wurden 1992-1995 zwischen 20 und 150 µg/L gemessen, ab 1996 zwischen <BG (0,5 µg/L) und 5,45 µg/L. Zumindest die Werte für 1992-1995 verweisen auf produktionsspezifische Einträge.

Bei drei weiteren Betrieben war TCEP i.d.R. nicht nachweisbar. Trend: Bei Hoechst/Hauptwerk ist eine eindeutige Abnahme der TCEP-Einträge ab 1996 festzustellen; bei den anderen Betrieben bleiben die TCEP-Gehalte im Abwasser gleich.

IV.2.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat

TCPP wurde in kommunalen Kläranlagenabläufen 1997-2000 bestimmt (n = 9) und stets mit Werten von 0,19-1,5 µg/L nachgewiesen; zwei Ausreißer mit 88 und 90 µg/L (jeweils KKA Limburg, 1999 und 2000) fallen aus dem Rahmen. Die Belastung der einzelnen KKA ist im Zeitverlauf konstant und weitgehend identisch, wenn von der Ausnahme der KKA Limburg abgesehen wird, auf die 1998-2000 die Höchstwerte entfielen.

Vergleichswerte: TCPP war 1998 in den Abläufen von 13 kommunalen Kläranlagen im ostdeutschen Ostsee-Einzugsgebiet immer nachzuweisen; die Ablaufkonzentrationen lagen – unabhängig von Jahresabwassermengen und Einwohnerwerten – zwischen 0,18 und 1,99 µg/L und erreichten in zwei Fällen Maxima von 6,9 bzw. 26,7 µg/L (Prösch et al. 2000). Die KA Leipzig wies 1999 einen Wert von 1,3 µg/L auf (Fookon/Stachel 2000). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG 0,1 µg/L) in 23 Proben TCPP-Gehalte zwischen 0,17 und 2,29 µg/L. Die Medianwerte für TCPP im Ablauf zweier KKA aus NRW (2002/2003) betragen 0,92 bzw. 3,5 µg/L, die Maxima 1,74 und 9 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen Werte sind demgegenüber nicht erhöht, wenn von den „Ausreißern“ mit bis zu 90 µg/L abgesehen wird.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 3-6) trat TCPP 1997/1998 nicht auf (BG: 0,1-0,5 µg/L), war aber in den beiden folgenden Jahren bei den drei Betrieben, bei denen auch sonst Phosphorsäureester im Abwasser regelmäßig gefunden wurden, mit Konzentrationen von 0,1-1,76 µg/L nachweisbar (I11, I31 und I41). Bei TCPP wies I31 die höchsten Gehalte auf.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Übersicht 6.11.2 fasst die bestehenden Zielwerte für Phosphorsäureester in Oberflächengewässern zusammen.

Übersicht 6.11.2: Phosphorsäureester – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Tributylphosphat	10 µg/L	VO WRRL
	Triphenylphosphat	0,3 µg/L (A)	IKSR
	Parathionmethyl	0,02 µg/L	VO WRRL; LAWA (A)
		0,01 µg/L (A)	IKSE; IKSR
		0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA
	Parathionethyl	0,005 µg/L	VO WRRL; LAWA (A)
		0,0002 µg/L (A)	IKSR
0, 1 (T)		LAWA	

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Für *Parathion-Derivate* ist eine Aussage zur Zielwerteinhaltung wegen der zu hohen BG nicht möglich. Bei Parathionethyl trat mit 0,01 µg/L in einem Fall eine nachweisbare Konzentration oberhalb der Qualitätsnorm auf. Die Qualitätsnorm von 10 µg/L für *Tributylphosphat* wurde stets eingehalten, ebenso die IKSR-Zielvorgabe von 0,3 µg/L für *Triphenylphosphat*.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Tab. 6.11.1 kann die Häufigkeit des Auftretens von Phosphorsäureestern in den hessischen Oberflächengewässern entnommen werden. Drei P-Ester sind überhaupt nicht nachweisbar, zwei (Triethylphosphat und Triphenylphosphat) konnten nur in relativ wenigen Fällen oberhalb der BG bestimmt werden, während Tributylphosphat sowie TCEP und TCPP häufig nachgewiesen wurden. Normalerweise lagen die Werte weit unter 1 µg/L; die Höchstbelastung betrug 2,7 µg/L (TBP).

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima
Parathionmethyl	0,01-0,1	134	-	-
Parathionethyl	0,01-0,1	134	-	-
Trimethylphosphat	0,1	122	-	-
Triethylphosphat	0,05-0,1	134	16	0,1-0,43
Tributylphosphat	0,03-0,1	134	58	0,11-2,7
Triphenylphosphat	0,05-0,1	67	6	0,11-0,13
Tris(2-chlorethyl)phosphate	0,04-0,1	134	100	0,23-1,3
Tris(2-chlorpropyl)phosphate	0,05-0,1	68	55	0,41-1,39

Parathionmethyl und *-ethyl*: Die Parathionderivate waren fast nie nachweisbar, eine Trendaussage ist insofern nicht möglich. Die Befunde in hessischen Oberflächengewässern entsprechen den Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern.

Trimethylphosphat war in Hessen ebenfalls nie nachweisbar; oberhalb der hessischen BG von 0,1 µg/L trat es im Rhein und seinen Nebenflüssen in NRW in wenigen Fällen auf.

Für *Triethylphosphat* und *Triphenylphosphat*, die i.d.R. nicht und sonst nur in niedrigen Konzentrationen nachweisbar waren, ist ein Trend nicht feststellbar. Die Konzentrationen in den hessischen Oberflächengewässern lagen im gleichen Rahmen oder niedriger als in Gewässern aus Nordrhein-Westfalen.

Die gleichfalls relativ niedrige Belastung der hessischen Oberflächengewässer mit *Tributylphosphat* (i.d.R. deutlich unter 1 µg/L) entspricht den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern; ein Trend ist nicht nachweisbar.

Die beiden mengenmäßig mit Abstand bedeutsamsten Phosphorsäureester *Tris(2-chlorethyl)phosphat* (TCEP) und *Tris(2-chlorpropyl)phosphat* (TCPP) treten dagegen in den Oberflächengewässern häufig auf (in drei Viertel bis 80 Prozent der Proben nachweisbar). Die Konzentrationen liegen ebenfalls i.d.R. deutlich unter 1 µg/L, ein Trend ist bei beiden Stoffen nicht festzustellen.

Aus Tab. 6.11.2 geht das Vorkommen der P-Ester im Ablauf der kommunalen Kläranlagen hervor. Gegenüber den Oberflächengewässern ist die BG z.T. geringfügig erhöht. Die beiden *Parathionderivate* sind auch hier nicht nachweisbar. *Trimethylphosphat* tritt, wenn auch in niedriger Konzentration, im Kläranlagenabwasser auf. *Triethyl-* und *Triphenylphosphat*, die im Oberflächenwasser gelegentlich nachgewiesen wurden, sind in annähernd der Hälfte der Kläranlagenabläufe aufzufinden, *Tributylphosphat* häufig, *TCEP* und *TCPP* regelmäßig und in einzelnen Fällen in hohen Konzentrationen. Bis auf die Parathionderivate treten also alle PE-Ester mehr oder weniger häufig in kommunalen Kläranlagen auf, was auf die diffusen Eintragsquellen und ihre ubiquitäre Verbreitung verweist.

Tab. 6.11.2: Phosphorsäureester im Ablauf (Wasser) hessischer kommunaler Kläranlagen 1992-2002 (µg/L)

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima
Parathionmethyl	0,01-0,2	85	-	-
Parathionethyl	0,01-0,2	85	-	-
Trimethylphosphat	0,1-0,2	64	5	0,14-0,57
Triethylphosphat	0,05-0,2	70	42	0,11-0,57
Tributylphosphat	0,05-0,2	85	56	0,87-4,4
Triphenylphosphat	0,02-0,1	36	16	0,08-1,1
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,05-0,2	76	76	0,35-4,7
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,05-0,1	36	36	0,95-90

Eine Tendaussage ist für keinen der Parameter möglich. Die Größenordnung der in den hessischen Kläranlagenabläufen gefundenen Konzentrationen an P-Estern entspricht den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern; bei TBP und TPP sind die hessischen Werte etwas höher, was auch für die Spitzenwerte bei TCPP gilt.

Tab. 6.11.3: Phosphorsäureester im Ablauf (Wasser) hessischer industrieller Kläranlagen 1992-2002 (µg/L)

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima ¹
Parathionmethyl	0,1-1	44	1	0,23
Parathionethyl	0,1-1	44	-	-
Trimethylphosphat	0,1-1	30	1	1,3
Triethylphosphat	0,1-0,5	36	10	0,4-5,6; 17,7; 381
Tributylphosphat	0,1-0,5	44	11	1-1,7
Triphenylphosphat	0,02-0,5	18	6	0,12-3,3
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,1-0,5	38	18	0,78-1,9; 5,45-150
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,1-0,5	18	6	0,72-1,76

¹ Ungewöhnlich hohe Werte gesondert ausgewiesen.

Im Vergleich zu den kommunalen Kläranlagen, zwischen denen keine großen Unterschiede in der Belastung mit P-Estern zu beobachten waren, zeigt sich bei den industriellen Kläranlagen eine Differenzierung (Tab. 6.11.3; die BG ist hier etwas höher als bei den KKA und den Oberflächengewässern). Die relevanten Phosphorsäureester sind im wesentlichen in drei von sechs IKA-Abläufen nachzuweisen (I11, I31 und I41). Da allerdings nur diese drei IKA mit einer 1999/2000 gegenüber den Vorjahren erniedrigten BG untersucht wurden, muss offen bleiben, ob nicht auch bei den anderen IKA die sonst nicht gefundenen P-Ester zumindest in geringen Konzentrationen auftreten.

Die in den IKA-Abläufen gemessenen Konzentrationen entsprechen der Größenordnung nach i.d.R. jenen, die bei den KKA gefunden wurden. Abweichungen betreffen TEP, das bei zwei IKA in z.T. sehr hohen Konzentrationen auftrat (I11, Maxima 5,1 und 5,6 µg/L; I41, 17,7 und 381 µg/L) und TCEP, das in hohen Gehalten bei I11 gemessen wurde (5,45-150 µg/L).

3. Zusammenfassende Bewertung

Die untersuchten Phosphorsäureester treten in den hessischen Oberflächengewässern in unterschiedlichem Maße auf. Nimmt man die meist gegebene BG von 0,1 µg/L als Marke, so zeigt sich:

- Drei Stoffe – die beiden Parathion-Derivate und Trimethylphosphat – sind oberhalb 0,1 µg/L nicht nachweisbar;
- Triethyl- und Triphenylphosphat weisen zu etwa 90 Prozent Werte <0,1 µg/L auf und bleiben unter 0,2 (TPP) bzw. 0,5 µg/L (TEP).
- Häufig oberhalb 0,1 µg/L nachweisbar sind Tributylphosphat (über 40 Prozent der Messwerte) und die beiden chlorierten Phosphorsäureester TCEP und TCPP (75-80 Prozent der Messwerte). Maximalkonzentrationen liegen bei 1,3/1,4 (TCEP/TCPP) bzw. 2,7 µg/L (TBP).

Die Abläufe der kommunalen Kläranlagen weisen eine weitgehend übereinstimmende Grundbelastung mit den o.a. Phosphorsäureestern (in entsprechender quantitativer Abstufung) auf, die deutlich und in Einzelfällen um mehr als eine Größenordnung über der Gewässerkonzentration liegt. Bei den industriellen Kläranlagen ist eine ähnliche Grundbelastung anzunehmen, bei einer Reihe industrieller Kläranlagen treten dagegen hohe Belastungen mit P-Estern im Ablauf auf, die die Gewässerbelastungen um eine, in Einzelfällen auch um zwei Größenordnungen übersteigen können. Kommunale und industrielle Kläranlagen sind insofern Quellen der Belastung von Oberflächengewässern mit P-Estern.

Die Verwendungsmengen der Parathionderivate waren in den 90er Jahren vergleichsweise gering und deutlich rückläufig. Dass sie in den Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden konnten (Ausnahme: 0,01 µg/L Parathionethyl 1999, Modau), dürfte hiermit zusammenhängen. Dass sie noch umweltrelevant waren, zeigt auch das Auftreten von Parathionmethyl im Ablauf einer IKA 1999 (0,23 µg/L). Eine Bewertung der Gewässer-Befunde ist wegen der nach wie vor zu hohen BG nicht möglich.

Die nicht oder nur geringfügig nachweisbaren P-Ester Triphenylphosphat (TPP), Trimethyl (TMP)- und Triethylphosphat (TEP) haben mengenmäßig keine oder keine so große Bedeutung und sie werden z.T. leicht biologisch abgebaut (TPP) bzw. sind potentiell abbaubar (TEP).

Da TMP oberhalb 0,1 µg/L nicht nachgewiesen werden konnte, besteht ein Abstand von mindestens vier Größenordnungen zu den o.a. akuten bzw. chronischen ökotoxikologischen Wirkwerten und dem vorgeschlagenen PNEC-Wert von 3,2 mg/L. Bei TEP beträgt der höchste Messwert 0,43 µg/L; der Abstand zu den o.a. akuten Ökotox-Werten für Daphnien (0,9 mg) bzw. NOEC (10 mg/L) beträgt mehr als vier Größenordnungen. Eine Beeinträchtigung aquatischer Lebensgemeinschaften durch TMP und TEP ist insofern nicht wahrscheinlich.

Anders sind die TPP-Konzentrationen zu bewerten. Die Höchstwerte von 0,11-0,13 µg/L (gut 10 Prozent der Gewässerproben) liegen in der gleichen Größenordnung wie die IKSR-Zielvorgabe von 0,3 µg/L. Dieser Wert wurde zudem bei kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen in Einzelfällen (Maxima bis 1,1 bzw. 3,3 µg/L) deutlich überschritten. Insofern kann hier eine Beeinträchtigung aquatischer Lebensgemeinschaften in Einzelfällen nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden.

TCEP und TCPP sind die beiden mengenmäßig mit Abstand bedeutendsten Trialkylphosphate, beide sind schwer abbaubar und werden in Kläranlagen kaum reduziert. Dass sie am häufigsten gefunden werden, ist insofern nicht überraschend. TBP ist dagegen leicht biologisch abbaubar und wird in Kläranlagen deutlich reduziert. Das häufige Auftreten von TBP deutet auf beachtliche Einträge in Kläranlagen und durch sie in die Vorfluter hin.

Für TBP ist die Qualitätsnorm von 10 µg/L zugrunde zu legen. Die Höchstwerte in den Oberflächengewässern mit 0,11-2,7 µg/L lagen darunter. In den kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen wurde dieser Wert ebenfalls nicht erreicht. Der Abstand der Maximalwerte zum Zielwert ist allerdings nicht groß; 60 Prozent der Messwerte lagen unter 0,1 µg/L, also zwei Größenordnungen unter der Zielvorgabe.

Bei TCEP, für das keine offiziellen Zielvorgaben existieren, liegen drei Viertel der Messwerte bei 0,23-1,3 µg/L. Zieht man den im TCEP-Risk-Assessment vorgeschlagenen $PNEC_{\text{aqua}}$ von 148 µg/L heran, so besteht hier ein deutlicher Abstand von zwei bis vier Größenordnungen. 1992 und 1995 wurde diese Größenordnung im Ablauf einer IKA allerdings erreicht. Das Umweltbundesamt ging 1998 in einer „vorläufigen Einschätzung zur Aquatoxizität von Alkylphenolen“ von einem Grenzwert von 1 µg/L aus (zit. in Fooker/Stachel 2000). In den hessischen Oberflächengewässern wurde dieser Wert insgesamt dreimal 1992 und 1995 überschritten (1,1-7,1 µg/L), ebenso regelmäßig bis 1999 im Ablauf einer IKA und gelegentlich im Ablauf kommunaler Kläranlagen (1992 bei 7 von 12 KKA, danach nur sporadisch). Insgesamt muss unter Berücksichtigung der Wasserwerksgängigkeit und der Einstufung von TCEP als krebserregend und reproduktionstoxisch die TCEP-Belastung von Kläranlagen und Oberflächengewässern als unbefriedigend bewertet werden. Der unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung übliche Grenzwert von 0,1 µg/L wird in 75 Prozent der Gewässerproben überschritten.

Für TCPP liegen gleichfalls keine offiziellen Zielvorgaben zur Bewertung vor. Das Umweltbundesamt ging wie bei TCEP 1998 in seiner „vorläufigen Einschätzung zur Aquatoxizität von Alkylphenolen“ von einem Grenzwert von 1 µg/L aus. Angesichts der Stoffeigenschaften von TCPP und des Umstands, dass trotz Hinweisen auf Mutagenität für TCPP keine belastbaren Untersuchungen zur Kanzerogenität vorliegen, wird in einer weiteren Studie des UBA empfohlen, dass die duldbare Konzentration im Wasser unter 0,1 µg/L liegen solle (Leisewitz et al. 2001). Hierbei ist auch die Wasserwerksgängigkeit von TCPP zu berücksichtigen. Die in den hessischen Gewässern vorgefundenen Konzentrationen von 0,41-1,4 µg/L in 80 Prozent der Gewässerproben liegen in der Größenordnung der früheren UBA-Empfehlung und über dem 0,1 µg/L-Wert. In kommunalen Kläranlagenabläufen lagen die TCPP-Werte i.d.R. unter 1 µg/L, erreichten bei einer KKA jedoch 1999 und 2000 rd. 90 µg/L. Insofern muss auch bei TCPP die Belastung von Kläranlagen und Oberflächengewässern als unbefriedigend bewertet werden.

VI. Lit.

- M. & I. Ash, The index of Flame Retardants, Aldershot [Gower] 1997
- BgVV/UBA (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz/Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, UBA Texte 38/95, Berlin 1995
- T. Bruhn et al., Einstufungen von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen. Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tris(2-chlorethyl)-phosphat, BUA-Stoffbericht 20, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Triethylphosphat (Phosphorsäure-triethyl-ester), BUA-Stoffbericht 37, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylphosphat/Dibutylphosphat, BUA-Stoffbericht 108, Stuttgart [Hirzel] 1993
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ergänzungsbericht VII, BUA-Stoffbericht 223, Stuttgart [Hirzel] 2000
- BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig), schriftl. Mitt. Dr. G. Joermann v. 11.3.2003, Mitt. R. Waldmann v. 8.3.2005
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2004, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- D. Hansen et al., Ausgewählte phosphororganische Verbindungen (Organophosphate, POV) in den Innenraummedien Hausstaub und Raumluft am Beispiel der Verbindungen Tris(2-chlorethyl)-phosphat [TCEP], Tris(2-butoxyethyl)-phosphat [TBEP] und Triphenylphosphat [TPEP], Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart, 2000
- Th. Heber et al., Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units, in: Acta hydrochim. hydrobiol. 30, 2002, S. 24-33
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließ-

- gewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), Flame Retardants: Tris(chloropropyl)phosphate and Tris(2-chloroethyl)phosphate, Environmental Health Criteria Vol. 209, Geneva [IPCS/WHO] 1998
- IUCLID 1995a: IUCLID Data Sheet triethyl phosphate, CAS No. 78-40-0, 23-OCT-95
- IUCLID 1995b: IUCLID Data Sheet triphenyl phosphate, CAS No. 115-86-6, 23-OCT-95
- IUCLID 2000: IUCLID Data Sheet tris (2-chloro-1-methylethyl) phosphate, CAS No. 13674-84-5, 18-FEB-2000
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, München [BLV] 2000
- C. Kussatz et al., Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Umweltbundesamt, Texte 76/99, Berlin 1999
- LANXESS 2004: Produktdatenblatt Tributylphosphat (TBP), Ausgabe 2 v. 12.10.2004
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Entwurf Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Stand: 02.07.2003
- A. Leisewitz et al., Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Umweltbundesamt, Texte 25/01, Berlin 2001
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Umweltbundesamt, Texte 26/01, Berlin 2001
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o.O. [Karlsruhe], 2000
- J. W. Metzger/E. Möhle, Flammschutzmittel in Oberflächengewässern, Grundwässern und Abwässern – Eintragspfade und Gehalte. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie, Stuttgart 2001
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OECD SIDS Initial Assessment Report For SIAM 4, Trimethyl phosphate, CAS No. 512-56-1, Tokyo 1996 (Draft)
- W. Perkow/H. Ploss, Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. A., Berlin/Hamburg [Paul Parey] 1993

- J. Prösch et al., Vorkommen von Chloralkylphosphaten in den Abläufen kommunaler Kläranlagen des deutschen Ostsee-Einzugsgebietes, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 87-96
- J. Prösch/W. Puchert, Sekundärkontaminierte Textilien – eine Ursache für TCPP-belastung kommunaler Abwässer, in: Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der GdCH, Jahrestagung 2002, Kurzreferate, Karlsruhe 2002, S. 492-496
- RA TCEP, Risk Assessment Tris(2-chlorethyl)phosphate, TCEP, Draft of 21.11.2002
- G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien, Triphenylphosphat, Landsberg [Ecomed] 1990, 28. Erg. Lieferung 3/1995
- W. Rögener, Das Ende einer Killer-Generation. Einer der letzten Oldies aus der Insektizid-Küche – E605 ist nun auch in Deutschland verboten, in: Süddeutsche Zeitung Nr. 36 v. 12. 2. 2002
- Römpp 1992: J. Falbe/M. Regitz (Hrg.), Römpp Chemie Lexikon, 9. erw. u. neubearb. A., Stuttgart/New York [Thieme] 1992
- H. Sagunski et al., Tris(2-chlorethyl)phosphat: Exposition und umweltmedizinische Bewertung, in: Umweltmed. Forsch. Prax. 2, 1997, S. 185-192
- D. Steffen, Pflanzenschutzmittel und Nitromoschusverbindungen in ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer H. 1/96, 2. A. 1997
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim [VCH] 1991
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]
http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm