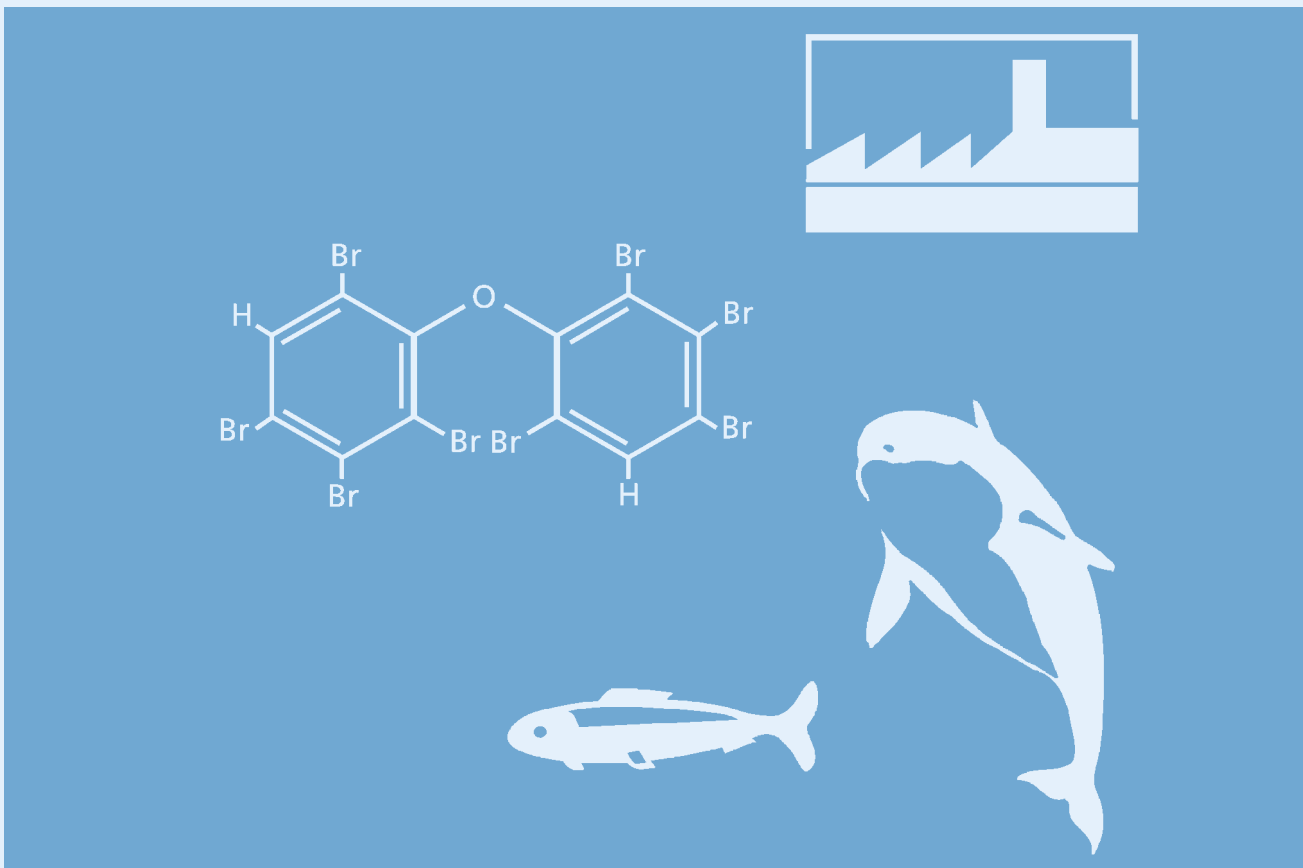

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*Für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer
Produkte*

TEIL EINS
Fünf Schritte zur
Bewertung von Umweltrisiken



Februar 2003

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**
*persistent, bioakkumulierbar, toxisch

**Leitfaden zur Anwendung
umweltverträglicher Stoffe**

*Für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL EINS
Fünf Schritte zur Bewertung von Umweltrisiken

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0) 30 89 03-0
Telefax: +49 (0) 30 89 03-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren:

Ahrens, Andreas
Böhm, Eberhard
Heitmann, Kerstin
Hillenbrand, Thomas

Redaktionelle Bearbeitung:

Reihlen, Antonia
Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut für Systemtechnik
und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
D – 76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de>

An der Entwicklung des Leitfadens, insbesondere an der Erarbeitung der branchen- und produktspezifischen Elemente, waren die relevanten Branchenverbände und eine Vielzahl von Einzelunternehmen beteiligt (siehe unter: www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm). Für diese Beiträge möchten sich die Autoren des Leitfadens herzlich bedanken.

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Gestaltung:

[grafyx] visuelle kommunikation gmbh, hamburg
<http://www.grafyx.de>

Berlin 2003

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	7
1. Neue Herausforderungen	9
1.1 Technische Leistungen und Marktentwicklung	9
1.2 Veränderte Rollen und Verantwortlichkeiten	9
1.3 Prüf- und Dokumentationspflichten	11
1.4 Substitution gefährlicher Stoffe	11
1.5 Maßnahmen für einige Dutzend vorrangige Stoffe	13
1.6 Entscheiden trotz Informationsmangel	14
1.7 Die Kunden müssen informiert werden	14
1.8 Marktchancen und Innovation	14
2. Wie der Leitfaden funktioniert	15
2.1 Bestehende rechtliche Anforderungen	15
2.2 Risikofaktoren und Bewertungskonzept	15
2.3 Fünf Schritte zur Bewertung von Umweltrisiken	18
3. Methode zur Abschätzung des Risikos	19
4. Informationsbereitstellung	20
4.1 Inventarisierung der eingesetzten Chemikalien	20
4.2 Schrittweise Erstellung von Risikoprofilen	20
4.3 Abschätzung der Freisetzungspotenziale	21
4.4 Ergänzung der stoffbezogenen Daten	22
4.5 „Gelistete“ Stoffe und weitere Informationsquellen	24
5. Wahl der richtigen Management-Strategie	26
Anhang 1 – Liste prioritärer Stoffe	29
Literatur und Gesetze	31

Module des Leitfadens

Die weiteren Module des Leitfadens sind spezieller Natur und können, je nach Bedarf, aus dem Internet heruntergeladen werden:

www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm

- Teil 1: Fünf Schritte zur Bewertung von Umweltrisiken
- Teil 2: Hinweise zur Inventarisierung und vergleichenden Stoffbewertung
- Teil 3: Produktspezifische Strategie – Additive in Kunststoffen
- Teil 4: Produktspezifische Strategie – Kühlschmierstoffe
- Teil 5: Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe
 - 5.1 Funktion: Weichmacher
 - 5.2 Funktion: Flammschutzmittel
 - 5.3 Funktion: Pigmente und Stabilisatoren
 - 5.4 Funktion: Tenside und Emulgatoren
 - 5.5 Funktion: Hochdruckzusätze in Kühlschmierstoffen
- Teil 6: Umsetzungsbeispiel

Vorwort

Chemische Stoffe erfüllen üblicherweise einen definierten technischen Zweck in Produkten oder Produktionsprozessen. Der technische Nutzen des Stoffes kann aber gleichzeitig mit Risiken für Umwelt und Gesundheit verbunden sein. Ein wesentliches Risiko entsteht dadurch, dass langlebige (persistente) und schädliche Chemikalien freigesetzt werden und sich langfristig in Lebewesen oder Gewässern anreichern können. Derartige Chemikalien spielen in der gegenwärtigen europäischen Chemiepolitik und im europäischen Gewässerschutz eine vordringliche Rolle.

Der vor Ihnen liegende Leitfaden wendet sich an die Unternehmen und Unternehmensverbände solcher Branchen, deren Produkte oder Produktionsprozesse zur Belastung der Oberflächengewässer mit langlebigen chemischen Stoffen beitragen können. Dabei geht es hauptsächlich um die vielen kleinen Emissionsquellen, die erst in ihrer Gesamtheit zu einem Risiko für Umwelt- und Gesundheit werden. Beispiele dafür sind Textil-Veredelungsprozesse und die Metallverarbeitung, aber auch Kunststoffherzeugnisse, Textilerzeugnisse, Elektrobauteile oder Bauprodukte (Materialien und Chemikalien).

Der Leitfaden soll eine Unterstützung sein, umweltgefährliche Stoffe in Produkten und Prozessen durch risikoärmere, technisch leistungsfähige Lösungen zu ersetzen (Substitution). Er kann als Ergänzung zu den bereits bestehenden Instrumenten des betrieblichen Umwelt- und Gesundheitsschutzes sowie bei der Überprüfung der Produktsicherheit eingesetzt werden. Der Leitfaden kann auch als Instrument bei der Auditierung des betrieblichen Umweltmanagementsystems verwendet werden. Allerdings ist der Leitfaden kein „Kochbuch“, das für alle Unternehmen in gleicher Weise ohne externe Unterstützung anwendbar ist. Die Arbeit mit dem Leitfaden setzt eine gewisse Sachkunde im Gefahrstoff- und Umweltrecht voraus.

Der Leitfaden bezieht sich schwerpunktmäßig auf organische Industriechemikalien, die gewollt in Produkten oder Prozessen eingesetzt werden und, von wenigen Ausnahmen abgesehen, keinem Zulassungsverfahren unterliegen. Weder Arzneimittel, Kosmetika, Pflanzenschutzmittel und Biozide, noch unfallbedingte Gewässerunreinigungen und Emissionen aus Verbrennungsprozessen werden behandelt.

Der erste Teil des Leitfadens erläutert, welche neuen Herausforderungen auf die Hersteller und Verwender chemischer Produkte zukommen und welche betrieblichen oder zwischenbetrieblichen Maßnahmen helfen können, diese systematisch zu bewältigen. Zudem enthält er eine Liste prioritärer Stoffe, deren Verwendung in Produkten und Prozessen nach Möglichkeit vermieden werden sollte. Die weiteren Module des Leitfadens sind spezieller Natur und können, je nach Bedarf, aus dem Internet heruntergeladen werden: www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm

Die verfügbaren Informationen sind naturgemäß nicht vollständig und Hinweise für notwendige Korrekturen oder Ergänzungen werden im Rahmen der Möglichkeiten bei der Aktualisierung berücksichtigt.

Der Leitfaden konzentriert sich bewusst auf die umweltbezogenen Risiken der angewendeten Chemikalien. Eine Verknüpfung mit den Risikobewertungen im Rahmen des Arbeitnehmerschutzes ist wünschenswert und sollte auf betrieblicher Ebene geleistet werden.

1. Neue Herausforderungen

1.1 Technische Leistungen und Marktentwicklung

Fast alle Produktionsprozesse, Dienstleistungen und Gebrauchsprodukte sind mit der Verwendung von Chemikalien verbunden. Die technische Leistungsfähigkeit von Produkten und Prozessen ist sehr häufig von der Zusammensetzung der verwendeten Chemikalien abhängig. Meist macht erst das Zusammenwirken vieler chemischer Komponenten die technischen Eigenschaften eines Produktes aus, wie es der Kunde erwartet.

In dem Bemühen, hohe technische Qualitäten kostengünstig zu erzeugen, ist in den vergangenen Jahrzehnten manchmal übersehen worden, dass bestimmte chemische Stoffe die menschliche Gesundheit, oder den Zustand der Oberflächengewässer, ernsthaft und langfristig, beeinträchtigen können. Die umweltbezogene Qualität von Produkten und Dienstleistungen sollte daher systematischer als bisher in der betrieblichen Praxis berücksichtigt werden. Dadurch lassen sich auch ernste Konflikte mit Kunden oder die negativen Wirkungen plötzlicher, öffentlicher Skandale vermeiden.

Zudem lassen sich mit der Positionierung von umweltverträglicheren, technisch leistungsfähigen Produkten am Markt Wettbewerbsvorteile erzielen. Wenn bei der Produktion ökologische Aspekte berücksichtigt werden, kann dies zu einer verbesserten Transparenz dem gewerblichen Kunden gegenüber und damit zur Vertrauensbildung beitragen. Außerdem kann sich ein direkter, zusätzlicher Nutzen für den Endverbraucher ergeben (z.B. Gesundheitsverträglichkeit des Produktes).

Die Marktchancen von umweltverträglicheren Produkten hängen davon ab, ob attraktive Kundengruppen gewonnen werden und ob die Kunden erkennen können, warum eine Technologie oder ein Produkt unter Umweltgesichtspunkten besonders günstig ist. Die Nachfrager ordnen den Vergleichsangeboten im Markt bestimmte Eigenschaften zu, an denen sie ihre Kaufentscheidung ausrichten. Sie empfinden Chemikalien aus „nachwachsenden Rohstoffen“ zum Beispiel als besonders „ökologisch“ oder eine Produktinformation mit kompletter Rezeptur als „besonders glaubwürdig“.

1.2 Veränderte Rollen und Verantwortlichkeiten

Im Frühjahr 2001 hat die EU Kommission ihr Weißbuch für eine Neuordnung der EU Chemiepolitik veröffentlicht. Das Weißbuch sieht vor, die industriellen Anwender chemischer Stoffe in viel stärkerem Maße als bisher in die Pflicht zu nehmen, aktiv nach der risikoärmsten Lösung für den jeweiligen technischen Bedarf zu suchen (Substitution). Das heißt, die Ermittlung von Risiken durch chemische Stoffe im eigenen Betrieb, bei den Kunden (Verarbeitung und Nutzung) und auch bei der Entsorgung des jeweiligen Produktes wird künftig zu den Grundpflichten jedes Unternehmens gehören (Sorgfaltspflicht). Diese Verantwortung wird nur in enger Kommunikation mit den Stoffherstellern und Kunden zu tragen sein, weil die Risiken sowohl von den Eigenschaften des jeweiligen Stoffes (Klassifizierung und Kennzeichnung) als auch von den jeweiligen Anwendungsbedingungen abhängig sind.

Mit Inkrafttreten des neuen EU Chemikalienrechtes ab 2004/5 wird voraussichtlich ein System eingeführt, das die Stoffhersteller und Importeure verpflichtet, die gefährlichen Eigenschaften und „vorgesehenen Anwendungen“ des jeweiligen Stoffes eindeutig zu definieren, eine Risikobewertung für den gesamten Lebensweg durchzuführen und die erforderlichen Rahmenbedingungen für die „sichere Anwendung“

detailliert anzugeben. Bei Abweichungen von den Vorgaben der „sicheren Anwendung“ übernimmt zunächst der jeweilige Anwender das volle Risiko und die Verantwortung für alle Folgen im weiteren Verlauf der Wertschöpfungskette. Der Anwender hat zu prüfen, ob auch die abweichenden Bedingungen einen ausreichend sicheren Umgang mit dem jeweiligen Stoff erlauben. Diese Prüfung kann auch in Kooperation mit dem Hersteller der Chemikalie vorgenommen werden.

Ziel der neuen Regelung wird es sein, keine Informations- und Verantwortungslücken im Lebenszyklus eines Stoffes entstehen zu lassen.

Stoff- und Informations-Flüsse

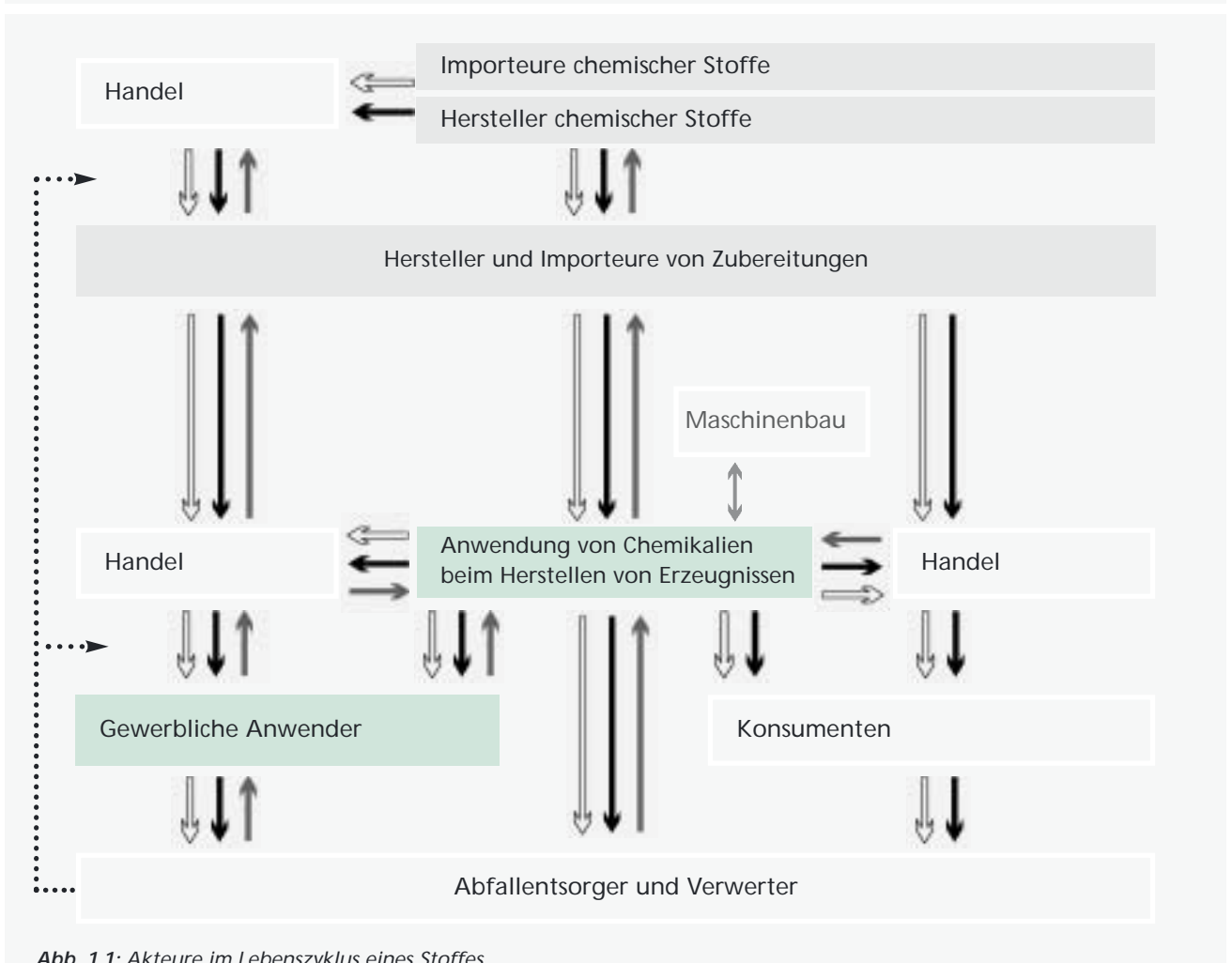
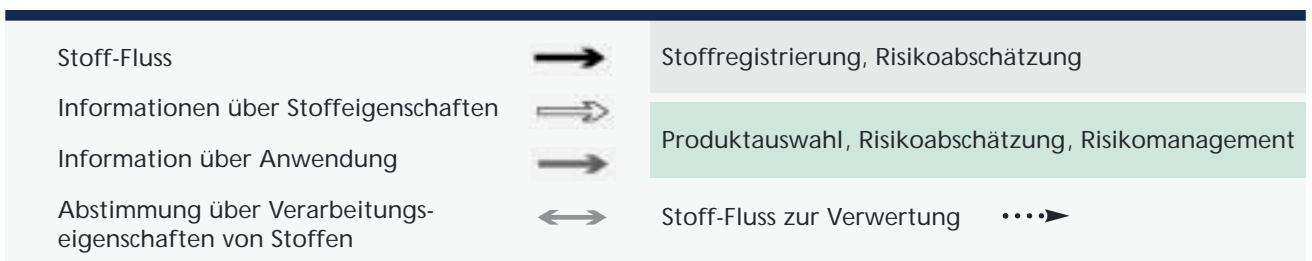


Abb. 1.1: Akteure im Lebenszyklus eines Stoffes

1.3 Prüf- und Dokumentationspflichten

Für die Herstellung und Verwendung der meisten Chemikalien galt bislang der Grundsatz „Erlaubt ist, was nicht verboten ist“ und für ein Verbot lag die Beweislast bei den Behörden. Dieser Grundsatz wird sich durch das künftige Chemikalienrecht verändern. Hersteller und Verwender von Chemikalien müssen belegen können, dass schädliche Effekte höchstwahrscheinlich nicht auftreten werden. Dafür benötigt jeder Betrieb auf der Wertschöpfungskette eine gute Dokumentation darüber, welche Wirkungen das jeweilige Produkt haben kann, wie es verwendet und entsorgt werden soll, welche Freisetzungen dabei auftreten können und wie Risiken praktisch zu vermeiden sind. Andernfalls werden Unternehmen eine eventuelle Besorgnis ihrer Kunden, ihrer Kreditgeber oder Versicherungen sowie der lokalen Behörden nicht ausräumen können.

1.4 Substitution gefährlicher Stoffe

Laut Konzeption der EU Kommission soll die Substitution gefährlicher Stoffe durch ungefährlichere Alternativen in Produkten und Prozessen als hochrangiges Ziel und kontinuierliche Aufgabe der Unternehmen verankert werden. Ein besonderes Gewicht wird dabei künftig auf der Vermeidung von Stoffen liegen, die besonders langlebig (persistent = P) in der Umwelt, biologisch anreicherbar (bioakkumulierbar = B) und giftig (toxisch = T) sind. Werden solche Stoffe aus Produkten und Prozessen in die Umwelt freigesetzt,

- kann es durch Anreicherung aus dem Wasser (Bioakkumulation) zur Schädigung von Organismen oder zu einer indirekten Verunreinigung menschlicher Nahrungsmittel kommen (insbesondere bei Fischen, Muscheln),
- kann es darüber hinaus zu einem mehrstufigen Anreicherungsprozess in der Nahrungskette (Biomagnifikation) kommen, von dem insbesondere Tiere und Menschen am Ende der Nahrungskette betroffen sind,
- sind die langfristig schädlichen Effekte auf Mensch und Umwelt kaum vorhersagbar und
- sollten solche Effekte sichtbar werden, kann auch ein sofortiger Verwendungsstopp die Schäden nicht mindern oder rückgängig machen.

Aus diesen Gründen sollte jegliche Freisetzung vorsorglich vermieden werden.

Was PBT-Stoffe sind, lässt sich aus der Gefahrstoffklassifizierung (Gefahrenkennzeichnung N und entsprechende R-Sätze wie beispielsweise R 50/53) oder dem Sicherheitsdatenblatt meist nicht direkt erkennen, häufig sind zusätzliche Informationen erforderlich. In der folgenden Abbildung (Abb. 1.2) sind die Merkmale angegeben, die darauf hindeuten, dass es sich um Stoffe mit PBT-Eigenschaften handelt oder handeln *könnte*. Wenn alle drei kritischen Eigenschaften (P+B+T) zusammentreffen, sind Maßnahmen zur Risikovermeidung erforderlich. Auch für Stoffe, die nur zwei der drei Eigenschaften aufweisen (P+B oder P+T) sollte die Notwendigkeit von Maßnahmen geprüft werden.

Zubereitungen, die nicht als Gefahrstoff klassifiziert und gekennzeichnet sind, können dennoch persistente und bioakkumulierbare Stoffe in relevanten Mengen¹ enthalten. Entsprechende, zusätzliche Informationen sollten daher routinemäßig vom jeweiligen Zulieferer erfragt werden.

¹ Sind solche Stoffe nicht gleichzeitig als gewässertoxisch ($LC_{50} \leq 10 \text{ mg/l}$) eingestuft, sind sie erst ab 25% Anteil in einer Zubereitung kennzeichnungspflichtig.

Was sind PBT Stoffe?

Kriterium	Definition
<i>Persistenz Langlebigkeit</i>	Chemische Stoffe, die unter relevanten Umweltbedingungen mehr als 1 bis 2 Monate (Wasser) oder 4 bis 6 Monate (Sedimente) brauchen, um zu 50% abgebaut zu sein. ²
<i>Bioakkumulation Biologische Anreicherung</i>	Stoffe, die in Körperfetten deutlich besser löslich sind als in Wasser und sich daher in Gewebe oder Körperflüssigkeiten anreichern können. Der kritische Schwellenwert für Anreicherung im Gewebe von Wassertieren (Fischen) im Vergleich zur Konzentration im umgebenden Wasser liegt bei einem Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 2000. ³
<i>Persistenz und sehr große Neigung zur Bioakkumulation</i>	Stoffe, die sehr persistent sind und sehr stark bioakkumulieren (BCF > 5000), gelten als sehr gefährlich unabhängig davon, ob eine Giftigkeit nachgewiesen ist.
<i>Hohe aquatische Toxizität Gewässergiftigkeit</i>	Stoffe, die bei einer Konzentration von $\leq 0,1$ mg/l in Laborversuchen akut toxisch auf Algen, Wasserflöhe oder Fische wirken (so dass 50% der getesteten Organismen sterben => LC ₅₀) ³
<i>Säugetiertoxizität</i>	Stoffe, die in Laborversuchen oder beim Menschen krebserzeugend, erbgutschädigend, fortpflanzungsgefährdend oder auf andere Weise chronisch toxisch wirken (Klasse 1 oder 2) Stoffe, die im Verdacht stehen krebserzeugend, erbgutschädigend, fortpflanzungsgefährdend oder auf andere Weise chronisch toxisch zu wirken (Klasse 3)
<i>Gemessene Konzentrationen in der Umwelt</i>	Der signifikante analytische Nachweis synthetischer Stoffe an Messstellen, die weit entfernt vom Eintragsort in die Gewässer liegen, oder der Nachweis in tierischem oder menschlichem Gewebe kann auf Persistenz und/oder Bioakkumulierbarkeit hindeuten.

Abb. 1.2: Kriterien zu Identifizierung besonders umweltgefährlicher Stoffe (PBT Stoffe)

Meist wird es erforderlich sein, den gefährlichen Stoff selbst durch eine umweltverträglichere Alternative zu ersetzen. Das kann ein anderer chemischer Stoff oder ein anderes Material oder eine nicht-chemische Problem-Lösung sein (Substitution). In manchen Fällen kann die Lösung auch darin bestehen, dass die Freisetzung des gefährlichen Stoffes durch geschlossene Produktionsanlagen, geschlossene Produktkreisläufe, veränderte Prozessführung oder besondere Sperrschichten am Produkt verhindert wird.

Welche dieser Strategien die jeweils günstigste ist, hängt von vielen Faktoren ab, die jedes einzelne Unternehmen für sich bewerten muss. Der Leitfaden skizziert ein systematisches Vorgehen bei der Identifizierung von relevanten Fragen und von Ansprechpartnern, die ggf. zu Rate gezogen werden können. Der Leitfaden kann auch als Gesprächsgrundlage zwischen verschiedenen Akteuren auf der Wertschöpfungskette genutzt werden.

² Für den Meeresschutz und die Stoffbewertung auf EU-Ebene werden vorläufig Werte von 40 bis 60 Tagen im Wasser und 120 Tage bis 180 Tage im Sediment (je nach Testbedingungen) angewendet. Wenn derartige Daten nicht zur Verfügung stehen, können auch die Ergebnisse von OECD Screeningstests verwendet werden (siehe Abbildung 1.9).

³ Vorläufig festgelegter Wert im überarbeiteten Technical Guidance Document der EU zur Risikobewertung chemischer Stoffe. Der kritische Wert für eine mögliche Besorgnis wird im Rahmen der Meeresschutz-Konventionen (OSPAR) strenger angesetzt: BCF ≥ 500 und LC₅₀ ≤ 1 mg/l.

1.5 Maßnahmen für einige Dutzend vorrangige Stoffe

Im Herbst 2001 hat die EU Kommission eine Liste von 33 gewässerschädlichen Stoffen veröffentlicht, für die Einträge aus Prozessen und Produkten vorrangig vermindert werden sollen. Für etwa die Hälfte dieser Stoffe ist auch im Rahmen der Europäischen Altstoffbewertung die Notwendigkeit zur Risikominderung festgestellt worden. Zu diesen Stoffen gehören eine ganze Reihe von Additiven oder Wirkstoffen, die Kunststoffen, bauchemischen Produkten (einschließlich Farben), Textilchemikalien, Kühlschmierstoffen für die Metallbearbeitung und Industriereinigern ihre technischen Gebrauchseigenschaften und ihre Haltbarkeit verleihen. Eine Liste der gegenwärtig auf europäischer Ebene als für den Gewässerschutz vordringlich eingestuften Stoffe findet sich in Anhang 1. Die Liste enthält:

- prioritäre Stoffe nach EU-Wasserrahmenrichtlinie
- prioritäre Stoffe aus der EU-Altstoffbewertung und aus der Bewertung von Chemikalien im Hinblick auf den Meeresschutz im Rahmen der Oslo und Paris Konvention (OSPAR) und
- Stoffe, für die nach EU-Altstoff-Verordnung Risiken im Umweltbereich festgestellt wurden und für die somit Risikominderungsbedarf besteht.⁴

Es ist damit zu rechnen, dass diese Stoffe künftig im Rahmen von behördlichen Einleitgenehmigungen, europäischen Abfallverordnungen, Lieferverträgen mit Kunden oder auch als Thema in der umweltbezogenen Berichterstattung von erheblicher Bedeutung sein werden.

Darüber hinaus ist es sehr wahrscheinlich, dass auch für weitere Chemikalien in den nächsten Jahren behördlicherseits Handlungsbedarf festgestellt wird. Das wird insbesondere solche Stoffe betreffen, die

- in der Umwelt nur langsam abgebaut werden,
- in sehr großen Mengen auf den Markt gebracht und bei ihrer Nutzung in relevanten Mengen in die Umwelt eingetragen werden,
- eine Tendenz zur Bioakkumulation haben oder,
- so gut wasserlöslich sind, dass sie einen erhöhten Aufwand bei der Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat verursachen,
- (öko)toxische Effekte bewirken können,
- hormonähnliche Wirkungen zeigen.

Es ist daher klug, sich rechtzeitig mit der Frage zu beschäftigen, für welche Stoffe oder Anwendungsformen möglicherweise Ersatzlösungen gefunden werden müssen (Marktabsicherung!). Dabei kommen sowohl Maßnahmen in Betracht, die die Freisetzung dieser Stoffe in die Umwelt verhindern, als auch der Einsatz weniger gefährlicher Stoffe. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass auch die Alternativen ausreichend bewertet werden können, damit bei der Substitution Risiken nicht einfach verschoben werden. Entscheidend ist, dass die Risiken insgesamt verringert werden.

⁴ Weitere Stoffe folgen kontinuierlich in Abhängigkeit vom Stand der Arbeiten an der Risikobewertung.

1.6 Entscheiden trotz Informationsmangel

Für viele technisch in Frage kommende Ersatzstoffe können die Hersteller nur begrenzt Angaben über deren chemisch-physikalische und (öko)toxische Eigenschaften machen. Jedes Unternehmen, das sich ernsthaft mit der Substitution gefährlicher Stoffe beschäftigt, wird feststellen, dass die verfügbaren Informationen über die jeweiligen Ersatzlösungen und ihre Risiken lückenhaft sind. Das heißt, beim Einsatz von Ersatzstoffen muss mit dem Lieferanten genau geklärt werden, welche Daten verfügbar und geprüft sind und wo Unsicherheiten bestehen. Um danach Entscheidungen treffen zu können, sollten einfache Managementregeln angewendet werden. Ein System derartiger Regeln wird in diesem Leitfaden vorgeschlagen.

1.7 Die Kunden müssen informiert werden

Ab Sommer 2002 müssen chemische Produkte (Zubereitungen), die umweltschädliche Stoffe enthalten, mit den entsprechenden Gefahrensymbolen und R-Sätzen gekennzeichnet werden. Und auch die novellierte EU-Richtlinie 2001/58/EG über Sicherheitsdatenblätter stellt umfangreiche Anforderungen an die umweltbezogene Charakterisierung chemischer Produkte. Kunden und Behörden werden künftig von den Anwendern chemischer Produkte erwarten, dass diese Informationen im Betrieb verfügbar sind und im Hinblick auf erforderliche Maßnahmen zur Risikominderung ausgewertet werden. Das gilt zum Beispiel für die Zusammensetzung von Abfällen und Abwasser genauso wie für möglicherweise gefährliche Stoffe in Textilien, Baustoffen oder Möbeln.

1.8 Marktchancen und Innovation

Die Umsetzung der neuen Anforderungen auf betrieblicher Ebene erfordert einen vermehrten Einsatz von Arbeitszeit, die Deckung der Kosten für die Informationsbeschaffung, die Veränderung der Kommunikation mit Lieferanten und gewerblichen Kunden und ggf. Investitionen in die Veränderung von Prozesstechnik und Produktdesign. Dem gegenüber steht der Wettbewerb zu Herstellern im In- und Ausland, die weniger Aufwand bei Auswahl und Einsatz gesundheits- und umweltverträglicher Stoffe betreiben.

Substitution braucht Zeit. Mögliche Alternativen sollten so gründlich geprüft und an die praktischen Erfordernisse angepasst werden, dass sie weder zu einer Risikoverlagerung noch zu Einbußen an technischer Qualität führen. Und auch die Frage, wie dem jeweiligen Kunden der Zusatznutzen durch die Substitution gefährlicher Stoffe zu vermitteln ist, spielt eine wichtige Rolle. Wo also liegen die Vorteile, die systematische Vermeidung gefährlicher Stoffe in Produkten und Prozessen aktiv und möglicherweise früher als die Mitbewerber voranzutreiben?

- Hersteller konsumentennaher und/oder besonders abfallrelevanter Erzeugnisse, wie zum Beispiel Automobile, Elektrogeräte, Elektronikgeräte, Textilien oder Möbel, werden verstärkt schadstoffarme Produkte bei ihren Zulieferern nachfragen. Ähnliches gilt für konsumentennahe Handwerke und Dienstleistungen.
- Die Öffentlichkeit und die Finanzmärkte reagieren empfindlich auf Skandalmeldungen. Das gilt auch für „Schadstoffskandale“. Chemische Stoffe, die beispielsweise in der Muttermilch, in der Nahrung, im Trinkwasser oder in Delfinen gefunden werden, lassen sich zu den Herstellern und industriell-gewerblichen Verwendern zurückverfolgen. Öffentlicher Druck, Imageverlust und Umsatzeinbrüche können die Folge sein.

- Die Globalisierung führt zu einer Intensivierung des Wettbewerbs. In Deutschland produzierende Firmen haben insbesondere dort einen Wettbewerbsvorteil, wo sie mit ihrem technischen Know-how spezifische Kundenwünsche erfüllen können und Qualitätsmaßstäbe setzen. Dazu kann auch die Beratung im Hinblick auf den Einsatz weniger gefährlicher chemischer Produkt- und Prozesshilfsstoffe gehören.

2. Wie der Leitfaden funktioniert

2.1 Bestehende rechtliche Anforderungen

Nach Paragraph 16 der Gefahrstoffverordnung sind die Arbeitgeber schon heute zur Gefahrenermittlung und Ersatzstoffsuche im Hinblick auf die Gesundheit der Arbeitnehmer verpflichtet. Bei der Ersatzstoffsuche sind auch Umweltgefahren zu berücksichtigen. Die Anforderungen zur Ersatzstoffsuche werden in der TRGS 440 erläutert. Das dort vorgeschlagene „Spaltenmodell“ enthält auch eine Spalte zu Umweltgefahren. Damit das betriebliche System zum Arbeitnehmerschutz unkompliziert mit einer umweltbezogenen Systemkomponente erweitert werden kann, orientiert sich der Leitfaden eng am Vorgehen in der TRGS 440.

Eine vergleichbare, dynamische Pflicht zur umweltbezogenen Ersatzstoffsuche gibt es bislang für die Verwender chemischer Produkte nicht. Allerdings wird sowohl im Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (§ 22 ff), als auch im Wasserhaushaltsgesetz (§ 21 b) und im Bundesimmissionsschutzgesetz (§ 54) auf die Verantwortung der ProduktHersteller und Anlagenbetreiber für die umweltverträgliche Produktgestaltung sowie für den Einsatz „umweltfreundlicher“ Verfahren hingewiesen. Auch in der EU Richtlinie über die Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung (96/61/EG) wird die Prüfung, ob ein Einsatz weniger gefährlicher Stoffe möglich ist, indirekt als Grundpflicht der Anlagenbetreiber festgeschrieben (Artikel 3 a, in Verbindung mit Anhang III und Anhang IV). Es ist deshalb notwendig, die verwendeten chemischen Produkte nicht nur systematisch im Hinblick auf den Arbeitnehmerschutz zu bewerten, sondern auch umweltbezogene Risiken und mögliche gesundheitliche Risiken für die Kunden mit einzubeziehen. Chemische Stoffe und Zubereitungen (Mischung verschiedener Stoffe), die im produzierenden Betrieb eingesetzt werden, müssen den Anforderungen des Chemikalienrechtes, des Arbeitnehmerschutzes und des Umweltschutzes entsprechen. Gehen sie in produzierte Erzeugnisse ein, kann, neben den Anforderungen der allgemeinen Produktsicherheit, auch die Zulassung bestimmter Inhaltsstoffe für bestimmte Produkte (Lebensmittel-Verpackungen, Spielzeug) eine Rolle spielen.

2.2 Risikofaktoren und Bewertungskonzept

Ob ein chemischer Stoff in seiner praktischen Verwendung in Prozessen oder Produkten schädliche Wirkungen auf die Umwelt hat, hängt von vier Größen ab:

Gefährlichkeit des Stoffes:

- (1) Art der toxischen Effekte, die durch Einwirken einer bestimmten Dosis (Menge und Zeit) des Stoffes (im Laborversuch) hervorgerufen werden können (z.B. Schädigung von Leberfunktionen, Entwicklungsstörungen von Säugetier-Embryonen, Verminderung der Schwimmfähigkeit von Fischen).

- (2) Umweltverhalten des Stoffes im Hinblick auf die Verteilung zwischen den Umweltmedien (Luft, Boden, Wasser), seine Abbaubarkeit und seine biologische Anreicherbarkeit (Bioakkumulation).

Exposition:

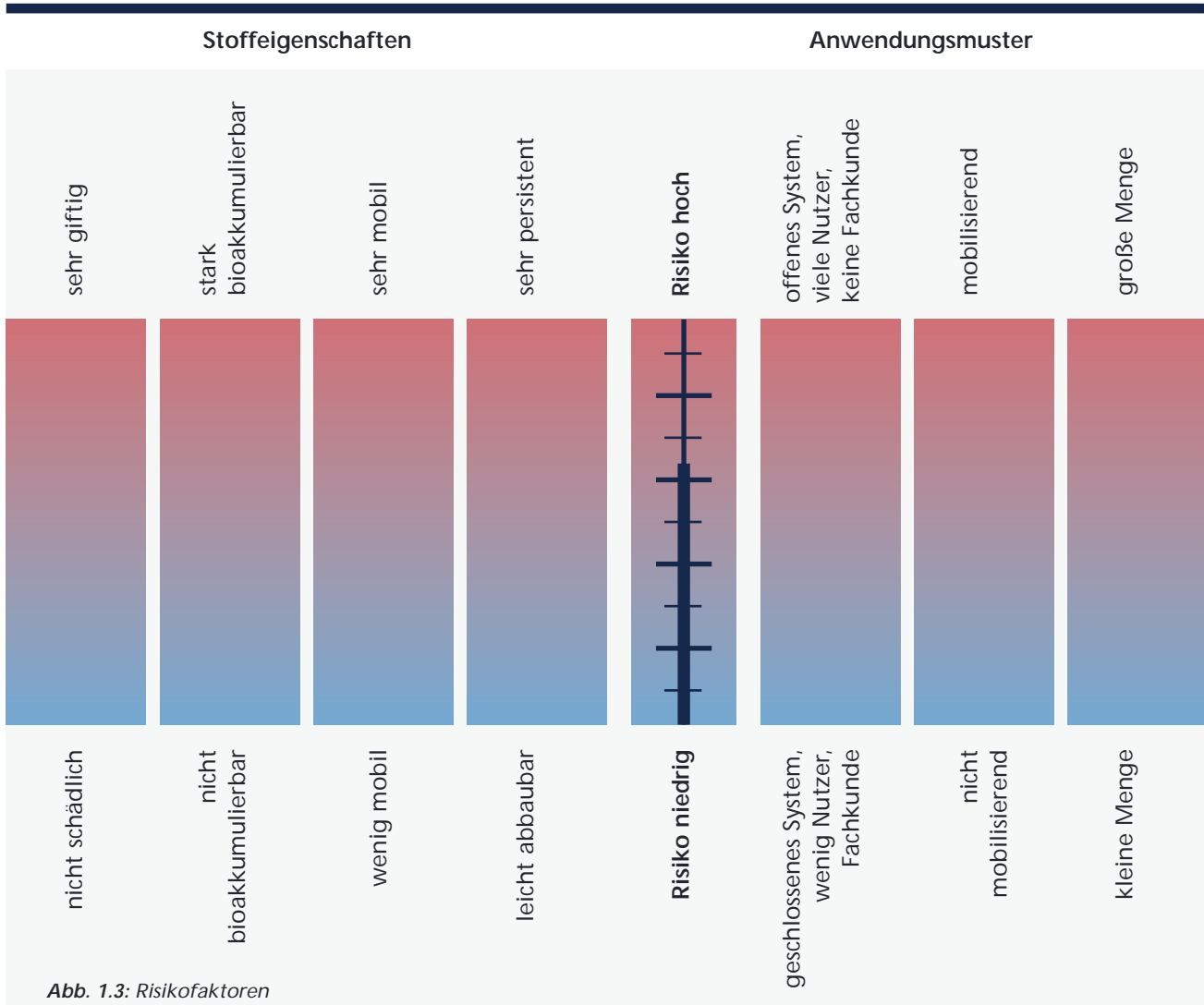
- (3) Menge des Stoffes, die bei seiner Verwendung in Wasser, Luft oder Boden freigesetzt wird. Dies hängt wiederum von der verwendeten Menge, den Verwendungsbedingungen (z.B. Verarbeitungstemperatur, Abrieb, offenes oder geschlossenes System) und der Mobilität des Stoffes (Flüchtigkeit, Korngröße, Wasserlöslichkeit) ab. Häufig lässt sich aus der Kenntnis dieser drei Faktoren bereits qualitativ abschätzen, wo es zu relevanten Risiken kommen könnte.
- (4) Einwirkende Konzentration, bestimmt durch Transport und Verdünnung sowie das Umweltverhalten des Stoffes. Die freigesetzte Menge verdünnt sich, lagert sich an Schlick- oder Staubpartikel an oder wird (teilweise) abgebaut, bevor sie auf Menschen, Tiere oder Pflanzen einwirken kann. Anhand von Messungen oder Modellen lassen sich Konzentrationen voraussagen, allerdings bedarf es dazu üblicherweise eines hohen Mess-Aufwandes oder großer Sicherheitsspannen.

Abbildung 1.3 illustriert die oben genannte Abhängigkeit des Risikos (Wahrscheinlichkeit schädlicher Umwelt-Wirkungen) von diesen beiden Faktoren. Eine Verminderung oder Vermeidung des Risikos ist grundsätzlich auf beiden Seiten möglich. Je nach Fall können aber bestimmte Risikominderungsstrategien effizienter als andere sein.

Sind die Stoffeigenschaften besonders gefährlich (**roter Bereich**), sollte angestrebt werden, dass der Stoff durch ungefährlichere Alternativen ersetzt wird. In Ausnahmefällen kann der Stoff genutzt werden, wenn durch die Art der Anwendung sicher gestellt ist, dass bei normalem Gebrauch oder normalem Betrieb keine nennenswerte Freisetzung möglich ist (blauer Bereich bei Anwendungsmustern). Bei der Freisetzung spielen mehrere Faktoren eine Rolle:

- Technisch-organisatorische Vermeidung von Stoffverlusten aus Produkten und Prozessen, zum Beispiel geschlossene Betriebsmittelkreisläufe in der Metallverarbeitung, emissionsmindernde Prozesstechnik in der Kunststoffverarbeitung, minimierte Migrationsraten von Additiven aus Kunststoffserzeugnissen oder Rückholquoten verbrauchter, cadmiumhaltiger Akkumulatoren.
- Die Ausbildung (Fachkunde) der Anwender sowie ihre Zahl bestimmen, mit welcher Rate von Freisetzungen durch fehlerhafte Anwendung zu rechnen ist. Die Anzahl der Anwender bestimmt auch darüber, welcher Aufwand erforderlich ist, um Altprodukte mit gefährlichen Inhaltsstoffen zwecks Entsorgung wieder einzusammeln.
- Mobilisierende Bedingungen in der Produktion, wie Verarbeitungstemperatur, Wasserkontakt oder mechanischer Materialabtrag, können zur Freisetzung von Stoffen führen.
- Auch in der Nutzungsphase von Erzeugnissen können die darin enthaltenen Stoffe durch Erwärmung, Witterungseinflüsse (zum Beispiel Wind und Regen), mechanischen Abrieb (z.B. Autoreifen) oder intensiven Wasserkontakt (zum Beispiel Textilwäsche) mobilisiert werden.
- Grundsätzlich gilt darüber hinaus, je größer die Oberfläche eines schadstoffhaltigen Erzeugnisses im Vergleich zu seinem Volumen ist, desto höher sind die diffusen Verluste. Die diffusen Verluste aus Farbanstrichen und Weichfolien sind daher deutlich größer als die Verluste aus massiven Kunststoffserzeugnissen.

Risiko = Gefährlichkeit des Stoffes x Exposition

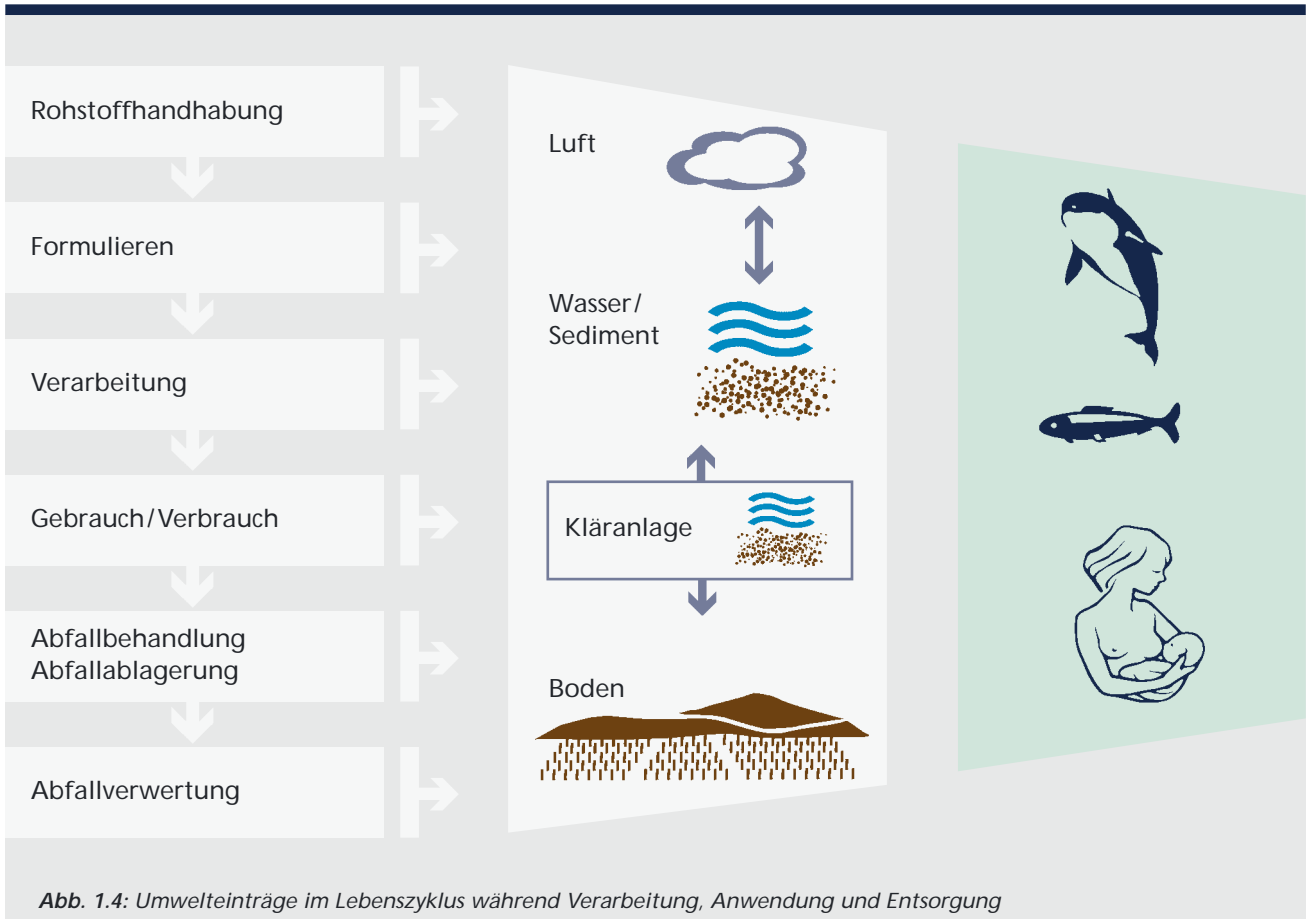


- Der prozentuale Anteil diffuser Verluste steigt mit der Lebensdauer der Erzeugnisse. Langlebige Erzeugnisse (Bauprodukte, Fahrzeuge) spielen daher eine besondere Rolle.
- Und letztendlich bestimmt auch das Marktvolumen, wie hoch das mögliche Risiko von Schadwirkungen ist. Stoffe in Massenprodukten, mit einem Marktvolumen von beispielsweise über 100.000 Tonnen des jeweiligen Stoffes pro Jahr, können, schon aufgrund ihrer Menge, selbst bei kleinen Verlustraten zu nennenswerten Umweltkonzentrationen führen.

Sind die Stoffeigenschaften dagegen im **blauen Bereich**, eignet sich der Stoff für eine breite Anwendung durch viele Nutzer. Sind die Stoffeigenschaften im **violetten Bereich**, sollte nach ungefährlicheren Ersatzlösungen gesucht werden oder die Anwendungsform so verändert werden, dass die freigesetzten Mengen vernachlässigbar klein sind.

Abbildung 1.4 zeigt in schematischer Weise die Umwelteinträge aus den verschiedenen Stufen im Lebenszyklus eines chemischen Stoffes.

Umwelteinträge im Lebenszyklus eines chemischen Stoffes



2.3 Fünf Schritte zur (vergleichenden) Bewertung von Umweltrisiken

Die Bewertung von Einsatzstoffen und möglichen Alternativen erfordert einen schrittweisen Prozess der Informationssuche. Das schrittweise Vorgehen hilft sowohl dabei, den erforderlichen Informationsbedarf klar zu erkennen, als auch nur die Informationen zu suchen, die wirklich gebraucht werden. Als Hilfestellung für eine transparente, qualitative Abschätzung und Abwägung von Risiken wird die Nutzung einer Bewertungsmatrix vorgeschlagen, wie sie auch im Arbeitnehmerschutz verwendet wird (TRGS 440). Der Bewertungsprozess enthält fünf wesentliche Schritte bis zur Entscheidung über die geeignete Risikomanagement-Strategie (vergleiche Kap. 4 und 5, www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm):

1. Inventarisierung der eingesetzten Chemikalien nach Verwendungsmuster und Stoffeigenschaften auf der Basis vorliegender Informationen (z. B. Klassifizierung, Kennzeichnung, Sicherheitsdatenblatt).
2. Schrittweise Erstellung von Risikoprofilen, Informationsverdichtung, wo erforderlich.
3. Systematische Abschätzung der Freisetzungspotenziale mit Hilfe weitergehender Informationen.
4. Systematische Ergänzung der gefährlichen Stoffeigenschaften mit Hilfe weitergehender Informationen.
5. Wahl der angemessenen Management-Strategie und Ausarbeitung von Maßnahmen.

3. Methode zur Abschätzung des Risikos

Die Risiko-Faktoren in Abbildung 1.3 können dazu benutzt werden, um verschiedene Stoffalternativen systematisch miteinander zu vergleichen und die risikoärmste Alternative zu ermitteln. Abbildung 1.5 zeigt eine Tabelle, in der die umweltrelevanten Risikofaktoren auf einer fünfstufigen Skala eingestuft werden können. Diese Bewertungsmatrix orientiert sich am sogenannten „Spalten-Modell“, das in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe 440 (TRGS 440) für die Ersatzstoffprüfung nach § 16 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, Gesundheitsgefahren am Arbeitsplatz) vorgeschlagen wird.

Bewertungsmatrix

Art des Risikobeitrags	Stoffeigenschaften					Anwendungsmuster			Risiko-Index ³
	Persistenz	Bioakkumulation	Aquatische Giftigkeit	Chronische Giftigkeit Wirbeltiere	Eigen-Mobilität ¹	Einsatzmenge	Mobilisierende Einsatzbedingungen ²	Indirekte Freisetzungen	
Höhe des Risikobeitrags									
sehr hoch									
hoch									
mittel									
gering									
sehr gering									
Gewichtung									

¹ Eigen-Mobilität wird durch Stoffeigenschaften wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit oder Wechselwirkungen mit der Produkt-Matrix geprägt.

² Die mobilisierenden Einsatzbedingungen beziehen sich beispielsweise auf Verarbeitungstemperatur, Wasserkontakt, Abrieb oder Witterungseinflüsse

³ Den verschiedenen Risikobeiträgen könnte jeweils eine Gewichtung zugeordnet werden (z.B.: Persistent = sehr wichtig = 0,3 = 30% des Gesamtrisikos) und der Risikohöhe eine Zahl von 1 bis 5. Durch Aufsummierung der gewichteten Zahlen ergibt sich der Risikoindex eines bestimmten Stoffes in einer bestimmten Verwendung.

Abb. 1.5: Bewertungsmatrix zur Erstellung von Risikoprofilen

Der Leitfaden Teil 2 (www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm) enthält ein System von Indikatoren, mit Hilfe derer Stoffe in der Bewertungsmatrix eingestuft werden können. Darüber hinaus werden Beispiele gegeben, wie eine Gewichtung der verschiedenen Risikofaktoren vorgenommen werden kann, um im Ergebnis verschiedene Stoffe miteinander vergleichen zu können (siehe Leitfaden Teil 2, zweites Kapitel).

4. Informationsbereitstellung

4.1 Inventarisierung der eingesetzten Chemikalien

Ausgangspunkt jeder Stoffbewertung ist ein guter Überblick über die chemischen Stoffe und Zubereitungen, die zum Einsatz kommen und die technischen Anforderungen, die sie erfüllen müssen. Hier sollten Einkauf, Verfahrenstechnik und Produktion gut zusammenarbeiten. Abbildung 1.6 gibt einen Überblick über die erforderlichen Basisinformationen. Eine systematische Identifizierung aller Gefahrstoffe ist nach § 16.1 GefStoffV obligatorisch.⁵

Inventarisierung der eingesetzten Chemikalien (Mindestinformation)

- Stoffidentität oder Handelsname der Zubereitung; Identität gefährlicher Komponenten
- Name des Herstellers und Verkäufers
- Konkreter technischer Verwendungszweck und Verwendungsort im Betrieb
- Bestimmung der betrieblichen Output-Pfade für die jeweiligen Chemikalien
- Verbleib in betrieblichen Abwässern, Abluft oder Abfällen
- Konkreter technischer Verwendungszweck bei den Kunden, falls Chemikalie in ein hergestelltes Produkt eingeht
- Verbleib in der Abfallentsorgung oder nach Abfallverwertung (Produktabfall)
- Verbrauchte Menge pro Jahr
- Klassifizierung und Kennzeichnung
- EU Sicherheitsdatenblatt
- Technisches Merkblatt

Abb. 1.6: Erforderliche Mindestinformation zur Durchführung einer Risiko-Bewertung

4.2 Schrittweise Erstellung von Risikoprofilen

Die Informationssammlung für die Auswahl einer guten Management-Strategie sollte stufenweise erfolgen und sich auf relativ leicht verfügbare Informationen stützen. Dabei spielen Informationen über die Stoffeigenschaften und über die Anwendungsbedingungen eine gleichrangige Rolle. Eine Verdichtung der Information sollte jeweils dort erfolgen, wo mit dem kleinsten Aufwand eine Verbesserung der Entscheidungsfähigkeit erzielt wird.

Es kann zum Beispiel sinnvoll sein, sich zunächst ein klares Bild von den Anwendungsbedingungen zu verschaffen und erst dann zu entscheiden, welche zusätzlichen Informationen über die Stoffeigenschaften gebraucht werden. Es kann aber auch umgekehrt sinnvoll sein, für Vielzweck-Stoffe, die unter sehr unterschiedlichen Bedingungen eingesetzt werden, zunächst die Dokumentation der Stoffeigenschaften zu verdichten.

⁵ Nach § 19 des deutschen ChemG werden als „Gefahrstoffe“ bezeichnet: Gefährliche Stoffe und Zubereitungen im Sinne der EU Richtlinie 67/548; Stoffe und Zubereitungen mit sonstigen chronisch schädigenden Eigenschaften; Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse aus denen bei der Herstellung und Verwendung gefährliche Stoffe und Zubereitungen entstehen oder freigesetzt werden können. Das heißt beispielsweise, dass weichmacherhaltige Kunststoffherzeugnisse, bei Freisetzung gesundheitsgefährlicher Weichmacher zum Gefahrstoff werden können.

Schritte zur Erstellung von Risikoprofilen

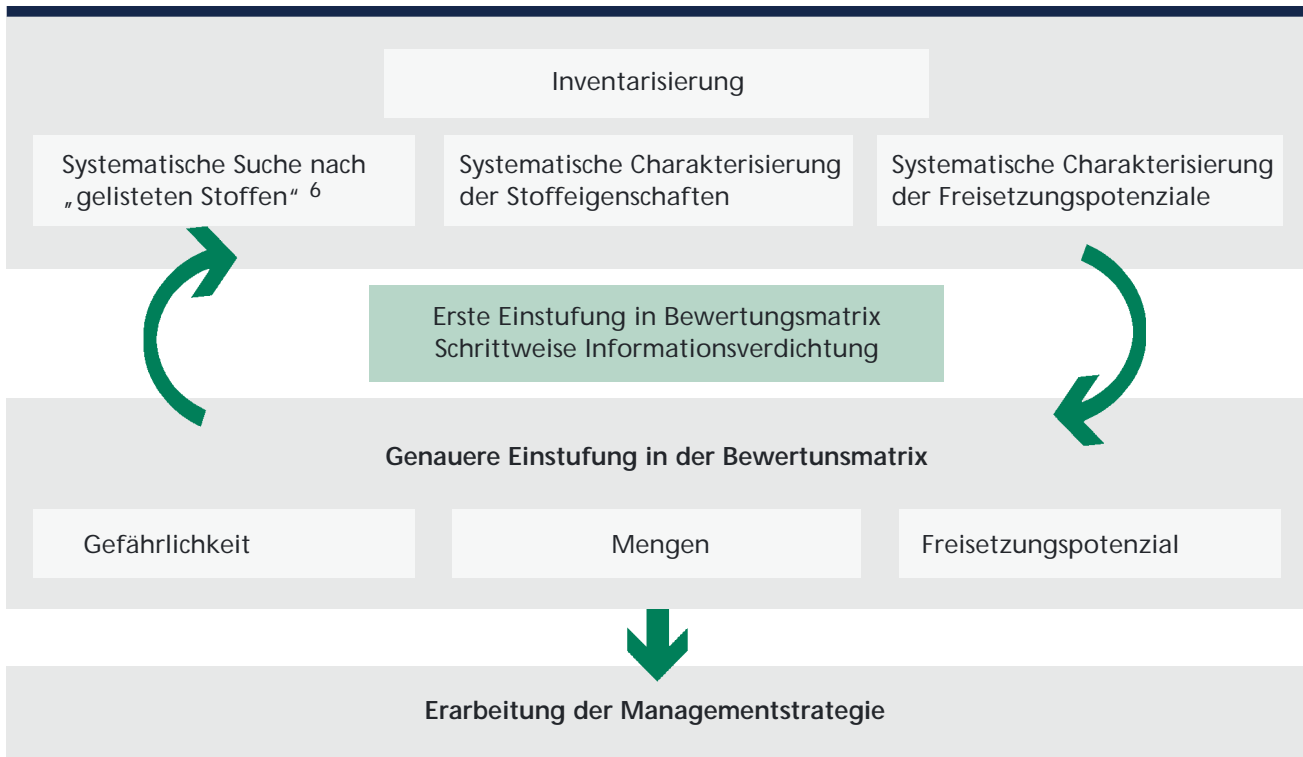


Abb. 1.7: Bewertungsschritte

Es kann dabei hilfreich sein, zunächst mit den vorhandenen Informationen die Bewertungstabelle (Abbildung 1.5) auszufüllen und dann zu entscheiden, an welchen Stellen weitere Daten benötigt werden und wo darauf verzichtet werden kann, weil der Risikobeitrag relativ gering ist.

4.3 Abschätzung der Freisetzungspotenziale

Um die verfügbaren Ressourcen zunächst auf die Stoffe, Prozesse und Produkte zu konzentrieren, die tatsächlich in relevanten Mengen in die Umwelt freigesetzt werden können, sollten die Freisetzungspotenziale systematisch abgeschätzt werden. Dafür ist ebenfalls ein Mindestbestand an Informationen erforderlich, aus dem grob erkennbar ist, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Anwendung des Stoffes zu kritischen Freisetzungen führen kann (Kriterien in Abbildung 1.8).

⁶ Stofflisten siehe Abbildung 1.10 in Kapitel 4.5

Einflussfaktoren auf die Exposition

1. Anwendungsbereich im eigenen Betrieb oder bei Kunden (soweit es sich um Prozesshilfsstoffe handelt, die nicht im Erzeugnis verbleiben; siehe Punkt 6)
2. Wasserrelevanz der Anwendung
3. Grad der Anlagen-Geschlossenheit
4. Verarbeitungstemperatur
5. Stand von Abwasser- und Abluftreinigung
6. Endanwendung des Stoffes als Bestandteil von Erzeugnissen
7. Verbleib entsorgungskritischer Elemente wie z. B. Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Chlor und Brom
8. Jahresverbrauch betrieblich

Beispiele im Teil 3 und 4 des Leitfadens

(www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm)

Abb. 1.8: Mindest-Informationsbedarf für eine Schätzung des Expositionspotenzials

4.4 Ergänzung der stoffbezogenen Daten

Eine Beurteilung der eingesetzten Stoffe nach Umweltgesichtspunkten setzt die Bewertung der Angaben im Sicherheitsdatenblatt (insbesondere Abschnitt 9 und 12) sowie weiterer, vom Lieferanten zu erfragender Daten voraus. Abbildung 1.9 zeigt den empfohlenen Mindestumfang der erforderlichen Informationen aus Sicht des Gewässerschutzes.

Die Beurteilung nach den Kriterien der Gefahrstoffverordnung führt zur Einstufung (mit entsprechenden R-Sätzen) und Kennzeichnung als „umweltgefährlich N“, wenn bestimmte Schwellenwerte unterschritten oder überschritten werden:

- Ein sehr giftiger Stoff ($\leq 1 \text{ mg/l}$) wird als „umweltgefährlich N“ mit R50 eingestuft.
- Ein nicht leicht abbaubarer oder bioakkumulierbarer Stoff mit einer akuten Giftigkeit von $\leq 1 \text{ mg/l}$ wird als „umweltgefährlich N“ mit R50/53 eingestuft. Liegt die akute Giftigkeit zwischen 1 mg/l und 10 mg/l ist er als „umweltgefährlich N“ mit R51/53 einzustufen. Bei einer akuten Wirkung zwischen 10 mg/l und 100 mg/l erfolgt eine Einstufung mit R52/53, eine Kennzeichnungspflicht als „umweltgefährlich N“ besteht nicht mehr.
- Schwer wasserlösliche Stoffe, für die weder ein leichter Abbau noch das Ausbleiben chronischer Effekte im Langzeittest im Bereich der Wasserlöslichkeit nachgewiesen wird, werden mit R53 eingestuft.

Dort, wo beispielsweise im Sicherheitsdatenblatt (Abschnitt 12) Informationen fehlen, widersprüchlich sind oder für eine Beurteilung des Einstufungsbedarfes nicht ausreichen, sollten weitere Informationen vom Zulieferer erfragt werden.

Ob ein PBT-Risiko besteht, lässt sich aus den Standardangaben der Sicherheitsdatenblätter häufig nicht erkennen. In Abbildung 1.9 sind die entsprechenden Schwellenwerte und Testverfahren aufgeführt, anhand derer sich die PBT-Eigenschaften eines Stoffes überprüfen lassen, wenn die vorliegenden Informationen Hinweise auf ein mögliches PBT-Profil geben, wie beispielsweise:

- Wenn die Abbaubarkeit im Screeningtest nicht nachgewiesen und der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient hoch ist, sind weitergehende Tests zur Abbaubarkeit und/oder zum Biokonzentrationsverhalten erforderlich.

Informationsbedarf für die Stoffbewertung (Gewässer)

	Eigenschaft	Klassifizierungskriterium Gefahrstoffverordnung	Kritische Schwellenwerte für PBT Eigenschaften
P	1. biologische Abbaubarkeit	nicht leicht abbaubar ⁷ : OECD Screening 301 A-F	Halbwertszeit > 60 Tage (Meer) oder > 40 Tage (Fluss), OECD Simulationstest 308 oder ISO/DIN 14592-1/2; nicht potenziell abbaubar ⁷ , OECD Screening 302 B-C
	2. mögliche Persistenz	kein Kriterium	
B	3. Verteilungskoeffizient Oktanol – Wasser ⁸	log K _{OW} ≥ 3 OECD 107, 117	log K _{OW} > 4,5
	4. Bioakkumulationstest ⁹	BCF ≥ 100 OECD 305 A-E	BCF > 2000
T	5.1 akute aquatische Giftigkeit	LC ₅₀ ≤ 100 mg/l LC ₅₀ ≤ 10 mg/l LC ₅₀ ≤ 1 mg/l OECD 201-203	LC ₅₀ < 0,1 mg/l nicht relevant bei BCF > 5000
	5.2 chronische Giftigkeit	Wenn die Wasserlöslichkeit < 1 mg/l kann ein NOEC erforderlich sein.	NOEC ¹⁰ < 0,01 mg/l
	6. Wasserlöslichkeit ¹¹	siehe 5.2	
	7. Dampfdruck	kein Kriterium	Besonders im Dampfdruckbereich zwischen 10 ⁻⁶ Pa und 10 ⁴ Pa kann es zur Freisetzung und Ausbreitung von PBTs kommen.

Abb. 1.9: Informationsbedarf zur weitergehenden Bewertung der Umweltrisiken

⁷ Im Test werden weniger als 70% des gelösten Kohlenstoffs (DOC) zu Kohlendioxid abgebaut (gleichbedeutend weniger als 60% des theoretisch möglichen Kohlendioxids (CO₂) werden erzeugt).

⁸ log K_{OW} ist das Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und Oktanol auf einer logarithmischen Skala.

⁹ BCF = Biokonzentrationsfaktor = Konzentration eines Stoffes im Körpergewebe verglichen mit der Konzentration im umgebenden Wasser.

¹⁰ NOEC = No Observed Effect Concentration = höchste im Langzeitversuch getestete Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde.

¹¹ Wenn der angegebene Konzentrationswert für beobachtete Effekte in Tests auf akute Fisch- oder Daphniengiftigkeit (LC₅₀) oberhalb der Wasserlöslichkeit liegt, sind die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen selten brauchbar. Sie geben nicht die wirkliche (im Wasser gelöste und gemessene) Konzentration des Stoffes an, die auf den Testorganismus einwirkt, sondern nur die rechnerische Konzentration. Die eigentliche Effektschwelle kann viel niedriger liegen. Deshalb ist bei Stoffen mit geringer Wasserlöslichkeit, für die die leichte Abbaubarkeit nicht nachwiesen ist und der log K_{OW} ≥ 3 liegt, eine Gefahrstoffklassifizierung gefordert (R53). Dies kann vermieden werden, wenn in einem Langzeittest nachgewiesen wird, dass im Bereich der Wasserlöslichkeit keine schädlichen Effekte an Wasserorganismen auftreten (z.B. OECD 202 oder 203 Test).

4.5 „Gelistete“ Stoffe und weitere Informationsquellen

Unter „negativ gelisteten“ Stoffen sind solche Stoffe zu verstehen, die auf EU-Ebene, auf nationaler Ebene oder in bestimmten Branchen als vermeidungsbedürftig angesehen werden. Die Stoffliste in Anhang 1 des Leitfadens stellt eine Auswahl der Stoffe dar, die für europäische Gewässer als besonders problematisch angesehen werden. Weitere Stofflisten von Bedeutung sind in Abbildung 1.10 aufgeführt.

Abbildung 1.10 enthält auch Hinweise auf weitere empfehlenswerte Datenbanken, mit deren Hilfe allgemein erste Informationen zu möglicherweise kritischen Eigenschaften eines bestimmten Stoffes gefunden werden können. Zudem enthält die Tabelle einen Verweis auf sogenannte Emissionsszenarien-Dokumente, die für bestimmte Branchen und Prozesse Hinweise auf realistische Emissionsfaktoren enthalten und für eine vertiefende Expositionsanalyse genutzt werden können.

Wenn keine Einzelstoffe, sondern chemische Zubereitungen verwendet werden, ist aus den Produktinformationen nicht ohne weiteres ersichtlich, ob darin „gelistete“ Stoffe enthalten sind. Der Hersteller muss von sich aus nur die gefährlichen Inhaltsstoffe angeben, die zu einer Gesamt-Einstufung der Zubereitung als „umweltgefährlich N“ führen. Deshalb ist es notwendig, sich an den Verkäufer oder Hersteller der jeweiligen Zubereitung zu wenden und Angaben über die umweltgefährlichen Stoffe > 1% Anteil ¹² in der Zubereitung zu erfragen. Diese Verfahrensweise ist auch bei gesundheitsgefährdenden Stoffen (z.B. bei sensibilisierenden Stoffen) üblich.

¹² Schwellenwert nach Zubereitungsrichtlinie 99/45/EC (1999) für die verpflichtende Angabe gefährlicher Inhaltsstoffe in nicht als gefährlich eingestuften Zubereitungen. In Kraft seit Sommer 2002.

„Gelistede“ Stoffe und andere Informationsquellen

Inhalt	Informationsstatus	Institution	Zugang
OSPAR List of Substances of Possible Concern: Stoffe mit Verdacht auf PBT-Eigenschaften	Verdacht	OSPAR	www.ospar.org
Prioritäre Stoffe für die Meeresumwelt	Definitive Besorgnis	OSPAR	www.ospar.org
Prioritäre Stoffe in Europäischen Gewässern	Definitive Besorgnis	EU Kommission	http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-dangersub/index_en.html
Prioritätenlisten der EU Altstoffverordnung	Teilweise regulative Maßnahmen zu erwarten	EU	http://ecb.jrc.it
Liste Wassergefährdender Stoffe	Definitive Einstufung	UBA	www.umweltbundesamt.de/wgk.htm
SEARCH CLASSLAB: Datenbasis der in der EU als gefährlich eingestuften Stoffe (67/548, Anh. 1) und Vorschläge für Neueinstufungen	Definitive Einstufung	ECB	http://ecb.jrc.it/classification-labelling/
Observation List: Gefährliche Stoffe, deren Einsatz sorgfältig überprüft werden sollte	Definitive Besorgnis	KEMI	www.kemi.se
List of Undesirable Substances: Gefährliche Stoffe, deren Einsatz sorgfältig überprüft werden sollte	Definitive Besorgnis	Danish EPA	http://mst.dk/homepage/
Liste prioritärer Stoffe mit Verdacht auf hormonähnliche Eigenschaften	Verdacht	EU Kommission	http://europa.eu.int/comm/environment
PBT Profiler: Online-Instrument zur Prüfung von Substanzen auf ihre möglichen PBT-Eigenschaften (keine Stoffliste!)	Indizien auf Basis modellierter Stoffeigenschaften	US EPA	www.epa.gov/oppt/pbtprofiler
Syracuse EPIWIN: Software zur Prüfung von Substanzen auf ihre umweltbezogenen Eigenschaften auf der Basis ihrer Molekülstruktur (ca. 100.000 Stoffe)	Indizien auf Basis modellierter Stoffeigenschaften	Syracuse	http://esc.syrres.com/
N-Class Data Base des schwedischen Chemikalieninspektorates: Umweltbezogene Daten von etwa 7900 Stoffen	Indizien auf Basis gemessener Stoffeigenschaften	KEMI	http://www.kemi.se/aktuell/nclass_eng.htm
EnviChem: Datenbank des Finish Environmental Institutes mit umweltbezogenen Stoffdaten	Indizien auf Basis gemessener Stoffeigenschaften	FEI	www.environment.fi/syke (CD ROM)
Ecotox Database (einschließlich AQUIRE): Stoffdatenbank mit umweltbezogenen Stoffdaten	Indizien auf Basis gemessener Stoffeigenschaften	US EPA	http://www.epa.gov/ecotox/
Environmental Residue-Effects Database (ERED): Literaturdatenbank der Amerikanischen Umweltbehörde	Indizien auf Basis gemess. Rückstandskonzentrationen im Körpergewebe und biologischer Effekte	US EPA	http://www.wes.army.mil/el/ered/
Risk Line: Datenbank zu gesundheitlichen und umweltbezogenen Stoffeigenschaften	Monographische Inform. (peer reviewed)	Kemi	http://www.kemi.se/riskline/index.htm
SPIN: Datenbank der Nordischen Länder über die Verwendung von Stoffen in Zubereitungen	Hinweise auf Anwendungsbereiche von Stoffen	Nordic Chemicals Group	http://www.spin2000.net/spin.html HYPERLINK
TGD: Emissionsszenarien im EU Technical Guidance Document (chapter 4) zur Risikobewertung chemischer Stoffe	Hinweise auf anwendungsspezifische Freisetzungsfaktoren für die Abschätzung der Exposition.	ECB	http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/ HYPERLINK

Abb. 1.10: Stofflisten, Screening Instrumente und Datenbanken

5. Wahl der richtigen Management-Strategie

Der Leitfaden empfiehlt verschiedene Management-Strategien, die jeweils eine Gruppe von typischen Maßnahmen umfassen. Dabei werden prozessbezogene und produktbezogene Strategien voneinander unterschieden.

- (a) Bei den prozessbezogenen Maßnahmen geht es darum, den Eintrag der verwendeten gefährlichen Stoffe in die Arbeitsumwelt, in Abwasser, Abluft und Abfall so weit wie möglich zu reduzieren oder ganz zu vermeiden.
- (b) Im Hinblick auf die produktbezogenen Strategien ist jeweils der gesamte weitere Lebensweg der im Produkt enthaltenen Substanzen zu beachten. Das gilt sowohl für chemische Produkte (Zubereitungen) als auch für nicht-chemische Produkte (Erzeugnisse). Bei Farben ist zum Beispiel zu beachten, dass das Reinigungswasser von Pinseln und Behältern meist in die Kanalisation gelangt. Für Flammenschutzmittel in Bauprodukten spielt das Verhalten in der Abfallentsorgung eine wichtige Rolle.

Ziel ist es, den Eintrag gefährlicher Stoffe in die Umwelt bei der Herstellung des Produktes und seiner Weiterverarbeitung sowie aus der Nutzungsphase und aus der Abfallentsorgung zu vermindern. Dafür kommen vier Ansätze in Frage, je nachdem, wie gefährlich der jeweilige Stoff ist und wie die technischen und organisatorischen Möglichkeiten der Anwender sind, anspruchsvolles Risikomanagement zu betreiben. Jedem Ansatz sind verschiedene Management-Strategien zuzuordnen (vergleiche Abbildung 1.11).

Management-Strategien

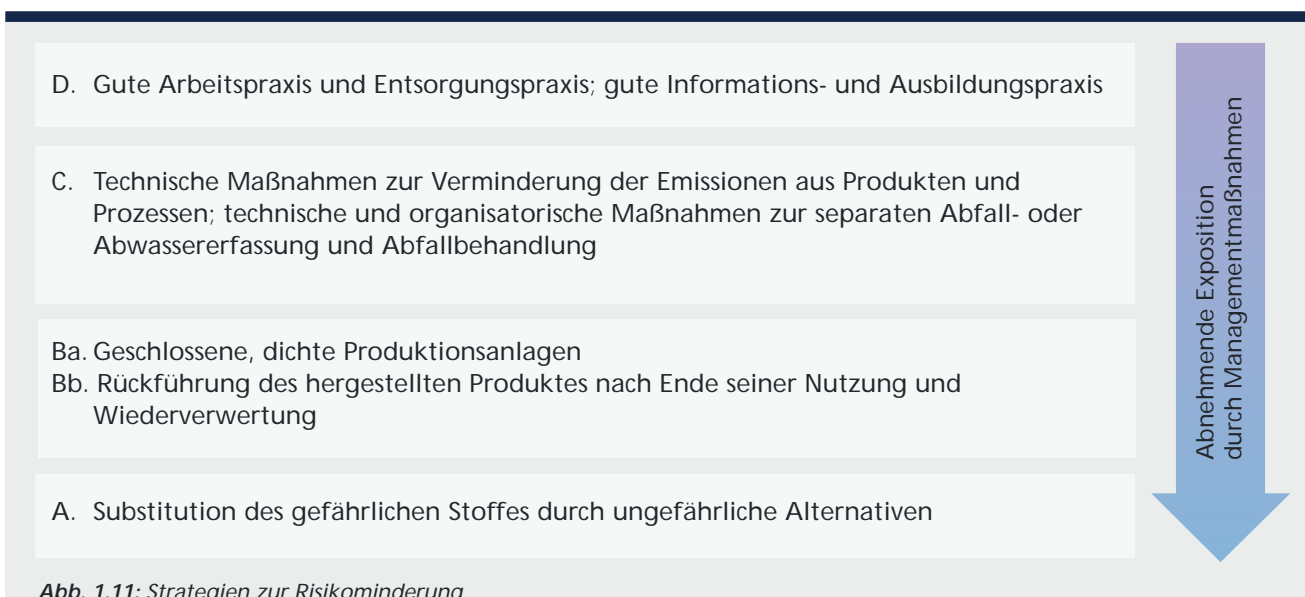


Abb. 1.11: Strategien zur Risikominderung

Abbildung 1.12 zeigt einen Überblick über die Standardmaßnahmen, die getroffen werden können, um die Risiken zu vermindern. Je nach Risikoprofil kann die sinnvollste Kombination von Maßnahmen ausgewählt werden.

Maßnahmen zur Risikominderung

Produktdesign (Zubereitungen und Erzeugnisse)	Prozessgestaltung und Prozesshandhabung	Abnehmendes Expositionspotential
D. Kennzeichnung gefährlicher Inhaltsstoffe, Information der Kunden	D. Gute Betriebsführung (Ordnung, Sauberkeit, Instandhaltung, Betriebsstoffpflege) ¹³	
D. Beratung und Training der Produktanwender	D. Information und Schulung der Mitarbeiter	
	C. Effizientere Rückhaltung oder Zerstörung von Stoffen auf dem Abluft- oder Abwasserpfad	
C. Senkung der Mobilität eines Stoffes durch Veränderung des Produktdesigns	C. Externe Abfall- und Abwasserentsorgung mit bester verfügbarer Technik	
C. Senkung der Einsatzmenge pro Nutzeinheit	C. Verringerung der Betriebsmittelmengen durch verändertes Anlagen- und Maschinendesign, Optimierung der Prozessführung	
B. Schließung des Stoffkreislaufes durch Rückholung der Produkte nach Ende ihrer technischen Lebenszeit	B. Nutzung in geschlossener Anlage ¹⁴ , ggf. mit externer Betriebsmittelaufbereitung (auch dort keine Freisetzung)	
A2. Substitution durch einen nachweislich weniger gefährlichen Ersatzstoff	A2. Substitution durch einen nachweislich weniger gefährlichen Ersatzstoff	
A1. Substitution durch nicht-chemische Lösung ¹⁵	A1. Substitution durch nicht-chemische Lösung	

Abb. 1.12: Maßnahmen zur Risikominderung

¹³ Betriebsstoffpflege ist für Kreislaufmedien, wie zum Beispiel wassermischbare Kühlschmierstoffe, Bestandteil des Arbeitsschutzes (Vermeidung der Bildung gefährlicher Substanzen und Keime: TRGS 611, BGR 143, BioStoffV). Eine gute Betriebsstoffpflege erhöht aber auch die Standzeiten der Kreislaufmedien und vermindert damit die Abfallmenge und den Eintrag in die Umwelt.

¹⁴ Auch aus „geschlossenen Anlagen“ können chemische Stoffe beim Öffnen und Schließen, beim Reinigen, mit dem Abfall (oder als regenerationsbedürftige Prozessmittel) oder als Anhaftung am Produkt freigesetzt werden. Eine Anlage sollte nur dann als geschlossen angesehen werden, wenn der Prozessmittelverlust im Vergleich zum Systemvolumen deutlich unter 0,001 bis 1% pro Jahr liegt. Die zu erreichende Zielgröße muss branchenspezifisch, stoffspezifisch und prozessspezifisch bestimmt werden.

¹⁵ Die Wahl einer mechanischen oder physikalischen Lösung oder die Wahl eines Grundmaterials mit kleinerem Anteil an Produkt-Hilfsstoffen stellt die effizienteste Form der Freisetzungsminderung dar. Eine mögliche Risikoverlagerung zu nicht-chemischen Effekten (z.B. erhöhter Energiebedarf) sollte allerdings immer geprüft werden.

Aus den Risikoprofilen lässt sich die Wahl der Management-Strategie ableiten. Sie können auch dazu genutzt werden, alternative Produkte (Substitute) miteinander zu vergleichen, die unter gleichen Einsatzbedingungen angewendet werden sollen. Mit Hilfe des Bewertungsrasters lässt sich ein grober Überblick herstellen. Die Indikatoren und eine Anleitung zur Durchführung der Bewertung (Leitfaden Teil 2) können von der folgenden Internet-Adresse heruntergeladen werden:
www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm

Bei der Entscheidung sollten einige Grundregeln beachtet werden:

- Überall dort, wo die Gefährlichkeit eines Stoffes hoch bis sehr hoch ist, kommen nur Management-Strategien des Typs A (Substitution) und B (geschlossenes System) in Betracht.
- „Geschlossene“ Systeme auf Produktebene setzen voraus, dass das Freisetzungsverhalten des Produktes und die Einsatzbedingungen zu sehr geringen Verlusten im Laufe der Gebrauchsdauer führen (z.B. Porzellangeschirr). Das ist beispielsweise bei Verschleißprodukten wie Autoreifen, Bremsen, Schuhsohlen oder Baustoffen in Außenanwendungen kaum möglich.
- „Geschlossene“ Systeme bis hin zur Abfallerfassung setzen voraus, dass es nicht zur flächenhaften Verbreitung von Artikeln in hoher Stückzahl gekommen ist. Eine Rückführung in spezifische Abfallsysteme mit hoher Erfassungsquote ist in solchen Märkten kaum realisierbar. Ein gutes Beispiel dafür sind Nickel-Cadmium-Batterien für den Privatgebrauch, bei denen nur Rücklaufquoten von deutlich unter 50% realisiert werden.
- Bei der Substitution kommen nur Lösungen in Betracht, deren Umwelt- und Gesundheitsgefährlichkeit deutlich geringer sind und die bei den anderen Vergleichskriterien mindestens ebenso gut abschneiden. Ein Vergleich von Stoffen untereinander setzt voraus, dass die Mindestinformationen zu den Stoffeigenschaften und den vorgesehenen Anwendungsbedingungen verfügbar sind.
- Für Stoffe mit geringer bis mittlerer Gefährlichkeit sind Managementstrategien des Typs C und D üblicherweise ausreichend.

Nach Auswahl der geeigneten Strategie zum Risikomanagement können, soweit vorhanden, die Empfehlungen in den spezifischen Hinweisen zum Risikomanagement angewendet werden. Diese Hinweise sind branchen-, produkt- oder prozessspezifisch und enthalten Informationen zur Verminderung und Vermeidung umweltrelevanter Risiken durch gefährliche Stoffe. **Ab April 2003 sind Hinweise zum Risikomanagement für Kunststoffadditive und für Kühlschmierstoffe (Leitfaden Teil 3 und 4) unter der Internetadresse des UBA (www.umweltbundesamt.de/umweltvertraegliche-stoffe/leitfaden.htm) verfügbar.**¹⁶

¹⁶ Je nach Bedarf kann der Leitfaden künftig um Hinweise für andere Produktgruppen erweitert werden.

Anhang 1 – Liste prioritärer Stoffe (ohne Pflanzenschutz- und Pharmawirkstoffe)

Stoffgruppe	Beispiele	CAS-Nr.	Quelle
Metallverbindungen (org. und anorg.)	As und Verbindungen	7440-38-2	[5]
	Cd und Verbindungen *	7440-43-9	[1],[2],[4],[5]
	Hg und Verbindungen *	7439-97-6	[1],[2],[4],[5]
	Pb und Verbindungen °	7439-92-1	[1],[2],[5]
	Ni und Verbindungen		[1]
Chlorierte Paraffine	Kurzketten Chlorparaffine (C10-C13) *	85535-84-8	[1],[2]
	Mittelkettige Chlorparaffine (C14-C17)	85535-85-9	[3]
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	Trichlorethen (TRI)	79-01-6	[4]
	Tetrachlorethen (PER)	127-18-4	[4]
	1,2-Dichlorethan	107-06-2	[1], [4]
	Dichlormethan	75-09-2	[1]
	Trichlormethan (Chloroform)	67-66-3	[1], [4]
	Tetrachlormethan	56-23-5	[4]
	Trichlorbenzole *	12002-48-1	[4]
	1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1	[1]
	1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3	[1]
	1,2,3-Trichlorbenzol	87-61-6	[1]
	Pentachlorbenzol *	608-93-5	[1]
	Hexachlorbenzol (HCB) *	118-74-1	[1],[4]
	Hexachlorbutadien (HCBd) *	87-68-3	[1],[4]
Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4	[2]	
Organische Zinnverbindungen	Tributylzinn (Kation) *	36643-28-4	[1],[2],[5]
	Tetrabutylzinn	1461-25-2	[5]
	Triphenylzinn (Kation)	668-34-8	[2], [5]
Alkylphenoethoxylate und Abbauprodukte	Nonylphenole *	25154-52-3	[1],[2]
	4-Nonylphenol *	104-40-5	[1]
	Octylphenole	1806-26-4	[1],[2]
	(Para-tert-octylphenol)	140-66-9	[1]
	2,4,6-tri-tert-butylphenol	732-26-3	[2]
Moschus-Verbindungen	Moschus Xylol	81-15-2	[2]
Phthalsäureester	Di(ethylhexyl)phthalat (DEHP) °	117-81-7	[1],[2]
	Dibutylphthalat (DBP)	84-74-2	[2]
Bromierte Flammenschutzmittel	Polybromierte Biphenyle	36355-01-8	[2]
	Polybromierte Diphenylether *		[1],[2]
	Tetrabrombisphenol A	79-94-7	[2]
	Hexabromcyclododecan	25637-94-4	[2]
Schwer abbaubare Komplexbildner	Ethylendiamintetraacetat (EDTA)	60-00-4	[3],[5]
	Diethylentriaminpentaacetat (DTPA)	67-43-6	[5]
Sonstige Organische Stoffe	Naphthalin	91-20-3	[1]
	Benzol	71-43-2	[1]
	4-tert-butyltoluol	98-51-1	[2]
	Neodecansäure, Ethenylester	51000-52-3	[2]
	4-(dimethylbutylamino)diphenylamin (6 PPD)	793-24-8	[2]
	Hexamethyldisiloxane (HMDS)	107-46-0	[2]

Stoffgruppe	Beispiele	CAS-Nr.	Quelle
Biozide	Hexachlorcyclohexan (HCH, alle Isom.) *	608-73-1	[1],[2],[4]
	Pentachlorphenol (PCP)	87-86-5	[1],[2],[4]
	Diuron	330-54-1	[1],[3]
Sonstige organische Schadstoffe	Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)	1746-01-6	[2],[5]
	Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)	1746-01-6	[2]
	Polychlorierte Naphthaline (PCN)		[2]
	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	1336-36-3	[2]
	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe *		[1],[2],[5]
	Benzo-a-pyren	50-32-8	
	Benzo-b-fluoranthen	205-99-2	
	Benzo-g,h,i-perylen	191-24-2	
	Benzo-k-fluoranthen	207-08-9	
	Indeno(1,2,3-cd)pyren	193-39-5	
	Fluoranthen	206-44-0	
Naphthalin			
Anthracen *	120-12-7		

Art der Stoffliste	Formelle Legitimation
<p>[1] <i>Prioritäre Stoffe nach EU Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EC</i></p> <p>* <i>Prioritär – gefährliche Stoffe nach EU Wasserrahmenrichtlinie (Prioritäre Stoffe mit PBT oder ähnlich gefährlichen Eigenschaften)</i></p> <p>° <i>Grenzfall für die Einstufung als „Prioritär gefährlicher“ Stoff</i></p>	<p><i>Entscheidung 24/2001/EC von Rat und Parlament</i></p> <p><i>Bewertung durch Expert Advisory Forum (EAF) [im Rahmen 24/2001/EC] und Bewertungen durch EU Technical Meeting on Existing Substances [im Rahmen der Verordnung 793/93/EC] bis Ende 2002</i></p>
[2] <i>OSPAR-Liste von Stoffen für vorrangige Maßnahmen</i>	<i>OSPAR List of Chemicals for Priority Action (Update 2002) [OSPAR 02/21/1-E, Annex 5]</i>
[3] <i>Stoff mit Risikominderungserfordernis nach EU Altstoffbewertung (Stand 2002, weitere Stoffe folgen kontinuierlich abhängig vom Stand der Risikobewertungen)</i>	<i>Abgestimmte Bewertungen durch EU Technical Meeting on Existing Substances [im Rahmen der Verordnung 793/93/EC]</i>
[4] <i>Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe) der Abwasserverordnung (AbwV) in der Fassung vom 20.9.2001 (BGBl. I S.2440)</i>	<i>Deutsche Abwasserverordnung</i>
[5] <i>Anlage zur Fußnote 1 zur „Selbstverpflichtung zur Klassifizierung von Textilhilfsmittel (THM) nach ihrer Gewässerrelevanz“ des Verbandes der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA)</i>	<i>Selbstverpflichtung Wirtschaftsverband in Deutschland</i>

Literatur und Gesetze

Abwasserverordnung

Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Bekanntmachung der Neufassung vom 15. Oktober 2002. Im Internet: <http://217.160.60.235/BGBl/bgbl1f/bgbl102s4047.pdf>

Bundesimmissionsschutzgesetz

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge. Neu gefasst durch Bekanntmachung am 26.09.2002. Im Internet: <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/bimschg/gesamt.pdf>

Chemikaliengesetz

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen. Zuletzt geändert am 06.08.2002. Im Internet: <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/chemg/gesamt.pdf>

EU Kommission: Prioritäre Substanzen in Europäischen Gewässern

Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Im Internet: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l_331/l_33120011215de00010005.pdf

EU Kommission: Richtlinie über Sicherheitsdatenblätter

Richtlinie 2001/58/EG der Kommission vom 27. Juli 2001 zur zweiten Änderung der Richtlinie 91/155/EWG zur Festlegung der Einzelheiten eines besonderen Informationssystems für gefährliche Zubereitungen gemäß Artikel 14 der Richtlinie 1999/45/EG des Europäischen Parlaments und des Rates und für gefährliche Stoffe gemäß Artikel 27 der Richtlinie 67/548/EWG des Rates (Sicherheitsdatenblätter). Im Internet: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l_212/l_21220010807de00240033.pdf

Europäische Standard Emissions Szenarios

sind enthalten in Teil 4 (Kapitel 7) des "Technical Guidance document in support of the 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". Im Internet http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/TECHNICAL_GUIDANCE_DOCUMENT/tgdpart4.pdf

GefStoffV

Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV). Stand 01.01.2003. Im Internet unter <http://www.baua.de/prax/ags/gefahrstoffvo.pdf>

Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. Zuletzt geändert am 21. August 2002. Im Internet: http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/krw-_abfg/gesamt.pdf

OSPAR List of substances of possible concern (Reference Number 2002-17).

Im Internet: <http://www.ospar.org/eng/html/substances/content.htm>

TRGS 200

Technische Regeln für Gefahrstoffe: Einstufung und Kennzeichnung von Substanzen, Zubereitungen und Erzeugnissen. Veröffentlichte Fassung vom Januar 2003. Im Internet http://www.baua.de/prax/ags/trgs_200.pdf

TRGS 220

Technische Regeln für Gefahrstoffe: Sicherheitsdatenblatt. Veröffentlichte Fassung von Januar 2003. Im Internet: http://www.baua.de/prax/ags/trgs_220.pdf

TRGS 440

Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen durch Gefahrstoffe am Arbeitsplatz: Ermitteln von Gefahrstoffen und Methoden zur Gefahrstoffprüfung. Zuletzt geändert 3/2002. Im Internet unter <http://www.baua.de/prax/ags/trgs440.pdf>

Wassergefährungsklassen

Informationen zur Einstufung in Wassergefährungsklassen sowie Downloads von Formularen finden sich auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.umweltbundesamt.de/wgs/wgs-index.htm>)

Wasserhaushaltsgesetz

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts letzte Fassung vom 19. August 2002. Im Internet: <http://217.160.60.235/BGBl/bgbl1f/bgbl102s3245.pdf>

Weißbuch Chemikalienpolitik

Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Weißbuch – Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. Komm(2001) 88 endgültig. Im Internet unter http://europa.eu.int/comm/environment/chemicals/0188_de.pdf

Zubereitungsrichtlinie

Richtlinie 98/45/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. Mai 1999 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen. Im Internet: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/1999/l_200/l_20019990730de00010068.pdf

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* persistent, bioakkumulierbar, toxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL ZWEI

Hinweise zur Inventarisierung und vergleichenden Stoffbewertung

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Ahrens, Andreas; Böhm, Eberhard; Heitmann, Kerstin; Hillenbrand, Thomas

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

2.	Hinweise zur Inventarisierung und vergleichenden Stoffbewertung	4
2.1	Bewertungsfragen	5
2.2	Bewertungsmodell	5
2.3	Systematische Suche nach substitutionsbedürftigen Stoffen	6
2.4	Qualitative Risikoabschätzung	8
2.4.1	Systematische Suche nach kritischen Freisetzungen	8
2.4.2	Stoffeigenschaften als Risikofaktor	10
2.4.3	Mengen als Risikofaktor	14
2.4.4	Risikofaktor „Mobilität unter Einsatzbedingungen“	15
2.4.5	Risikofaktor indirekte Freisetzung	16
2.5	Bewertungsbeispiel	17
	Anhang 1 – Überblick über die prioritären Stoffe der WRRL	20
	Anhang 2 – R-Sätze	25
	Anhang 3 – Datenbanken	27
	Anhang 4 – Glossar	29
	Anhang 5 – Abkürzungsverzeichnis	35
	Anhang 6 – Literatur und Gesetze	36

2. Hinweise zur Inventarisierung und vergleichenden Stoffbewertung

Chemische Stoffe erfüllen üblicherweise einen definierten technischen Zweck in Produkten oder Produktionsprozessen. Der technische Nutzen des Stoffes kann aber gleichzeitig mit Risiken für Umwelt und Gesundheit verbunden sein. Ein wesentliches Risiko entsteht dadurch, dass langlebige (persistente) und schädliche Chemikalien freigesetzt werden und sich langfristig in Lebewesen oder Gewässern anreichern können. Derartige Chemikalien spielen in der europäischen Chemikalienpolitik (oder Stoffpolitik) und im europäischen Gewässerschutz eine vordringliche Rolle.

Dieser Leitfaden wendet sich an die Unternehmen und Unternehmensverbände solcher Branchen, deren Produkte oder Produktionsprozesse zur Belastung der Oberflächengewässer mit langlebigen, chemischen Stoffen beitragen. Dabei geht es hauptsächlich um die vielen kleinen Emissionsquellen, die erst in ihrer Gesamtheit zu einem Risiko für Umwelt- und Gesundheit werden. Beispiele dafür sind Textil-Veredelungsprozesse und die Metallverarbeitung aber auch Kunststoffherzeugnisse, Textilerzeugnisse, Elektrobauteile sowie Bauprodukte (Materialien und Chemikalien).

Der Leitfaden soll eine Unterstützung sein, umweltgefährliche Stoffe in Produkten und Prozessen durch risikoärmere, technisch leistungsfähige Lösungen zu ersetzen (Substitution). Er kann als Ergänzung zu den bereits bestehenden Instrumenten des betrieblichen Umwelt- und Gesundheitsschutzes sowie bei der Überprüfung der Produktsicherheit eingesetzt werden. Der Leitfaden kann auch als Instrument bei der Auditierung des betrieblichen Umweltmanagementsystems verwendet werden.

Der erste Teil des Leitfadens erläutert, welche neuen Herausforderungen auf die Verwender chemischer Produkte zukommen und welche betrieblichen oder zwischenbetrieblichen Maßnahmen helfen können, diese systematisch zu bewältigen. Zudem enthält er eine Liste prioritärer Stoffe, deren Verwendung in Produkten und Prozessen nach Möglichkeit vermieden werden sollte.

Der **zweite Teil des Leitfadens** enthält Hinweise zur Inventarisierung der in einem Betrieb verwendeten Stoffe sowie zur vergleichenden Bewertung dieser Stoffe. Zudem wird ein tabellarischer Überblick über die wichtigsten Verwendungsbereiche und Emissionspfade einer exemplarischen Auswahl von Stoffen gegeben, die gegenwärtig als prioritär für den Schutz der europäischen Gewässer angesehen werden. Der Anhang enthält auch ein umfangreiches Glossar mit Begriffserklärungen, die im Zusammenhang mit der Bewertung von Stoffen von Bedeutung sind und eine Liste von Datenbanken, die ggf. für die Informationssuche verwendet werden können.

2.1 Bewertungsfragen

Sollen die Einträge gefährlicher Stoffe in die Umwelt gemindert werden, kann auf betriebli-

cher Ebene oder auch auf Verbandsebene zwischen verschiedenen Strategien gewählt werden.

Welche dieser Strategien die jeweils günstigste ist, hängt von vielen Faktoren ab, die jedes einzelne Unternehmen für sich bewerten muss. Teil 2 des Leitfadens skizziert ein systematisches Vorgehen bei der Bestimmung der wesentlichen Aspekte der gewässerbezogenen Risikominderung. Der Leitfaden kann auch als Gesprächsgrundlage zwischen verschiedenen Akteuren in der Wertschöpfungskette genutzt werden.

2.2 Bewertungsmodell

Das vorgeschlagene Bewertungsmodell orientiert sich am sogenannten „Spalten-Modell“ der *Technischen Regeln Gefahrstoffe* 440 (TRGS 440), in der die wesentlichen Grundsätze und Verfahrensweisen bei der gesundheitsbezogenen Ersatzstoffsuche gemäß §16 (2) Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) festgelegt sind. In der Tabelle 2.1 können die umweltrelevanten Risikofaktoren (wie Persistenz, Bioakkumulierbarkeit, Menge, Einsatzbedingungen) auf einer fünfstufigen Skala eingestuft werden. Die Abschätzung des jeweiligen Risikobeitrags der einzelnen Risikofaktoren wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Die Bewertungstabelle 2.1 kann für zwei Bewertungsfragen genutzt werden:

- Ermittlung dominierender Risikobeiträge für einen Stoff durch Vergleich der einzelnen Risikofaktoren untereinander, um mögliche Informationslücken oder Optimierungspotenziale zu erkennen.
- Vergleich gefährlicher Stoffe mit den in Betracht kommenden stofflich-chemischen Alternativen im Hinblick auf umweltbezogene Risiken. Eine parallele Bewertung nach gesundheitlichen Kriterien ist auf jeden Fall zusätzlich erforderlich. Je nach Unternehmenspolitik und Produktart kann den einzelnen Risikobeiträgen ein unterschiedliches Gewicht gegeben werden und daraus ein Gesamt-Risiko-Index gebildet werden. Dieser Index kann jeweils für verschiedene technische Lösungen gebildet und verglichen werden.

Die Gewichtung der Faktoren gegeneinander kann ganz wesentlich von der Frage abhängen, ob der technische Einsatzzweck oder der Gesundheitsschutz die Biostabilität von chemischen Produktkomponenten erfordert. Beispielsweise ist es aus Gründen der Ressourceneffizienz, der Abfallvermeidung und des Arbeitnehmerschutzes sinnvoll, dass Kühlschmierstoffe biologisch nicht leicht abbaubar sind. Daraus folgt, dass die Maßnahmen zur Risikominderung sich schwerpunktmäßig auf die Vermeidung von Freisetzungen im Betrieb und bei der Entsorgung konzentrieren müssen. Entsprechend hoch sollte der Beitrag dieses Faktors in der Gesamtbewertung gewichtet werden. In anderen Fällen (z.B. Wasch- und Reinigungsmittel) ist eine gute Abbaubarkeit gefordert, weil die Entsorgung regelmäßig über biologische Kläranlagen erfolgt. Hier ist dann entsprechend eine besondere Gewichtung des Risikofaktors *Persistenz* bei Produktvergleichen erforderlich.

Art des Risikobeitrag	Stoffeigenschaften					Anwendungsmuster			
	Persistenz	Bioakkumulation	Aquatische Giftigkeit	Chronische Giftigkeit Wirbeltiere	Eigen-Mobilität ¹	Einsatz-Menge	Mobilisierende Einsatz-Bedingungen ²	Indirekte Freisetzung	Risiko-Index ³
Höhe des Risikobetrages									
Sehr hoch									
Hoch									
Mittel									
Gering									
Sehr gering									
Gewichtung									

1. Eigen-Mobilität wird durch Stoffeigenschaften wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Korngröße oder Wechselwirkungen mit der Produkt-Matrix geprägt.

2. Die mobilisierenden Einsatzbedingungen beziehen sich beispielsweise auf Verarbeitungstemperatur, Wasserkontakt, Abrieb oder Witterungseinflüsse.

3. Die Risikobeiträge könnten jeweils gewichtet werden (z.B.: persistent = sehr wichtig = 0,3 = 30% des Gesamtrisikos) und der Risikohöhe eine Zahl von 1-5. Die Summe der gewichteten Zahlenwerte ist der Risikoindex eines bestimmten Stoffes in einer bestimmten Verwendung.

Tabelle 2.1: Bewertungsmatrix zur Erstellung von Risikoprofilen

2.3. Systematische Suche nach substitutionsbedürftigen Stoffen

Die systematische Suche nach substitutionsbedürftigen Stoffen in Produkten und Prozessen setzt ein Inventar aller gehandhabten Stoffe voraus. Ein derartiges Inventar, aus dem zumindest alle Stoffe und Zubereitungen hervorgehen, die gefährliche Eigenschaften nach Gefahrstoffverordnung haben, sollte in jedem Betrieb verfügbar sein (vgl. §16.1 GefStoffV). Die folgenden Informationen sind für die Stoffbewertung unabdingbar und sollten durch die Inventarisierung verfügbar gemacht werden.

- Welche Stoffe oder Produkte tragen die gesundheitsbezogenen R-Sätze R45, R46, R48, R60, R61 (karzinogene, mutagene oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe der Kategorie I und II; andere schwere Gesundheitsschäden bei längerer Exposition)?
- Welche Stoffe oder Produkte tragen umweltbezogene R-Sätze R50, R50/53, R51/53, R52/53, R53?
- Welche Stoffe oder Produkte tragen den R-Satz für Risiken durch Belastung der Muttermilch (R64)?

- Welche Stoffe oder Produkte tragen die gesundheitsbezogenen R-Sätze R40, R62, R63, R68 (Verdacht auf karzinogene, mutagene oder fortpflanzungsgefährdende Eigenschaften im Tierversuch)?
- Liegt für alle diese Produkte ein Sicherheitsdatenblatt mit ausreichenden¹ Angaben zur *Ökologie* des betreffenden Stoffes vor? Unter Überschrift 12 des Sicherheitsdatenblattes sollten die entsprechenden Informationen gegeben sein. Andernfalls ist der Hersteller aufzufordern, zusätzliche Angaben zu den ökotoxikologischen Eigenschaften des Produktes zu machen.
- Liegen für die Gefahrstoffe klare und eindeutige Hinweise des Herstellers vor, für welche technischen Zwecke das Produkt geeignet ist und wie Risiken für die Umwelt vermieden werden können?
- Hat der Hersteller für Produkte, die keine umweltbezogene Klassifizierung tragen, mitgeteilt, ob die Nichteinstufung auf der Basis verfügbarer Testergebnisse erfolgte oder aufgrund von Datenmangel? Der Hersteller ist verpflichtet, die entsprechende Information zu geben.

Die Informationen des Lieferanten sollten auf Plausibilität überprüft werden. Wenn Zweifel bestehen oder verschiedene Hersteller unterschiedliche Informationen geliefert haben, kann Rat beim Verband, bei den lokalen Behörden, oder einem der Lieferanten gesucht werden, der vertrauenswürdig und kompetent ist. Auch Datenbanken im Internet können weitere Hinweise liefern (siehe Anhang 3).

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über den erforderlichen Informationsbedarf zur Durchführung einer umweltbezogenen Stoffbewertung. Herangezogen werden sollten in erster Linie die im Sicherheitsdatenblatt aufgeführten Testergebnisse. Nur wenn dies nicht praktikabel ist, sollte auf der Basis von R-Sätzen oder Wassergefährdungsklassen bewertet werden.

¹ Der erforderliche Umfang der Angaben ergibt sich aus Abschnitt 6.12 der TRGS 220 (April 2002).

Informationsbedarf für die PBT-Bewertung			
Testergebnisse Eigenschaft	Screening Information => Hinweise auf mögliche PBT Eigenschaften	Kritischer Schwellenwert für PBT Eigenschaften in weitergehenden Tests	
P	Biologische Abbaubarkeit	Erreichte Abbauraten im OECD Test auf leichte Abbaubarkeit (OECD 301 A-F oder gleichwertig); kritisch: $\leq 60\%$ der theoretischen CO_2 -Menge in 28 Tagen ²	Erreichte Halbwertszeit (DT_{50}) ³ im OECD Simulationstest 308 oder ISO/DIN 14592-1/2; kritisch: > 40 (60) Tagen ⁴
		Erreichte Abbauraten im OECD Screening Test auf potenzielle Abbaubarkeit (202 B-C); kritisch: $\leq 60\% \text{CO}_2$ ⁵	
B	Verteilung Oktanol-Wasser	Oktanol-Wasser-Verteilung ($\log K_{\text{OW}}$) ⁶ OECD 107/117 kritisch: $\log K_{\text{OW}} > 4,5$	
	Biokonzentration		Biokonzentration im Fischttest (OECD 305 A-E oder gleichwertig); kritisch: $\text{BCF} > 2000$ [500] ⁷
T	Akute aquatische Toxizität ⁸		kritisch: LC_{50} ⁹ $< 0,1$ [1] ¹⁰ mg/l Wenn $\text{BCF} > 5000$ und die Halbwertszeit des Abbaus über 60 Tage beträgt, ist die gemessene Toxizität nicht mehr relevant
	Chronische aquatische Toxizität		kritisch: NOEC ¹¹ $< 0,01$ [0,1] ¹² mg/l Wenn $\text{BCF} > 5000$ und die Halbwertszeit des Abbaus über 60 Tage beträgt, ist die gemessene Toxizität nicht mehr relevant

Tabelle 2.2: Informationsbedarf zur Identifizierung von Stoffen mit PBT-Eigenschaften

2.4 Qualitative Risikoabschätzung

2.4.1 Systematische Suche nach kritischen Freisetzungen

Um sicherzustellen, dass die verfügbaren Ressourcen zunächst auf die Stoffe, Prozesse und Produkte konzentriert werden, aus denen tatsächlich relevante Mengen in die Umwelt freigesetzt werden können, ist ein Mindestbestand emissionsbezogener Information erforderlich.

² oder gleichwertiger Test, z.B. Abnahme gelöster Kohlenstoff (DOC) $\leq 70\%$ in 28 Tagen; die Abbauraten muss, außer bei oberflächenaktiven Substanzen (Tenside, Emulgatoren), innerhalb von 10 Tagen nach Beginn des Abbauprozesses erreicht sein (10 Tage Fenster).

³ DT_{50} ist die erforderliche Zeit, bis 50% der Substanz abgebaut ist (Halbwertszeit).

⁴ 60 Tage bezieht sich auf Abbaubedingungen in der Meeresumwelt, 40 Tage auf Süßwasser-Bedingungen.

⁵ oder gleichwertiger Test; wird eine Abbauraten von 20% in 28 Tagen überschritten, 60% aber nicht erreicht, gilt der Stoff zwar als primär abbaubar, es können jedoch langlebige Abbauprodukte entstehen.

⁶ $\log K_{\text{OW}}$ ist das Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und Oktanol auf einer logarithmischen Skala.

⁷ Im Rahmen der Meeresschutz-Strategien liegt der kritische Schwellenwert bei $\text{BCF} \geq 500$ (vgl. www.ospar.org)

⁸ Bei der Bewertung von Testergebnissen sollte darauf geachtet werden, dass nur Effektkonzentrationen im Bereich der Wasserlöslichkeit aussagekräftig sind.

⁹ LC_{50} ist die Konzentration im Test, bei der 50% der Testorganismen sterben. Andere Schädigungen werden als Effektkonzentration (EC_{50}) oder Inhibition (IC_{50}) angegeben.

¹⁰ Im Rahmen der Meeresschutz-Strategien wird die kritische Schwelle bei $\text{LC}_{50} \leq 1$ mg/l angesetzt.

¹¹ NOEC = No Observed Effect Concentration = höchste getestete Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde.

¹² Im Rahmen der Meeresschutz-Strategien wird die kritische Schwelle bei $\text{LC}_{50} \leq 1$ mg/l angesetzt

Empfehlenswerter Mindestumfang zur Abschätzung des umweltrelevanten Expositionspotenzials		
Einflussfaktor auf die Exposition	Weniger kritische Anwendungen	Kritische Anwendungen
1. Anwendungsbereich im eigenen Betrieb oder bei Kunden (soweit nicht Bestandteil in Erzeugnissen)	Chemische Synthese Anwendung in Industrie-Anlagen	Anwendung direkt in der Umwelt Anwendung in Privathaushalten Anwendung im Handwerk Anwendung in Kleinindustrie
2. Wasserrelevanz der Anwendung	Stoff oder Zubereitung kommt nicht mit Wasser in Kontakt.	Stoff oder Zubereitung wird in wässrigen Systemen oder in direktem Kontakt zu Umweltmedien eingesetzt.
3. Grad der Anlagen-Geschlossenheit	Stoff oder Zubereitung wird in geschlossener Anlage genutzt ¹³ . Abfallentsorgung durch Zerstören oder Rückführen.	Offene oder halboffene Anlage, nicht abluft- und abwasserfrei.
4. Verarbeitungstemperatur	Abhängig vom Einzelfall	
5. Stand von Abwasser- und Abluftreinigung	Abluft und Abwasser werden üblicherweise über biologische Kläranlage oder andere leistungsfähige Rückhalte-Systeme entsorgt.	Emissionserfassung nach bestem Stand der Technik nicht sichergestellt.
6. Endanwendung des Stoffes als Bestandteil von Erzeugnissen	kompakte Produkte Innenanwendungen kein Abrieb Anwendungstemperatur normal	flächige Produkte, Beschichtungen Außenanwendungen Abrieb zu erwarten erhöhte Anwendungstemperatur langlebiges Erzeugnis ¹⁴
7. Verbleib entsorgungskritischer Elemente wie Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Chlor und Brom	enger Nutzerkreis Rückholung sicher gestellt	Weitverbreitete Endnutzung keine spezielle Rückholung oder Entsorgung
8. Jahresverbrauch betrieblich	Kritische Menge hängt von den Stoffeigenschaften und dem Freisetzungspotenzial ab. Die Angabe einer kritischen Grenze ist im ersten Schritt nicht möglich.	
9. Chemisch-physikalische Eigenschaften: log Kow, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Korngröße	Aus den chemisch-physikalischen Eigenschaften lässt sich das Freisetzungsverhalten und das Verteilungsverhalten in der Umwelt abschätzen.	

Tabelle 2.3: Mindest-Informationsbedarf für eine Schätzung des Expositionspotenzials

Das Expositionspotenzial ist auch eine wichtige Information, um dem Vorlieferanten plausibel zu machen, warum ggf. weitere Informationen zu den Stoffeigenschaften benötigt werden. Wenn der Lieferant eines Stoffes oder einer Zubereitung nachvollziehen kann, warum ein Anwender mehr Informationen braucht, ist die Bereitschaft zur Informationsübermittlung i.d.R. deutlich höher. Zuweilen stellen Hersteller ökotoxikologische Informationen nicht zur Verfügung, mit der Begründung, ein Umwelteintrag könne bei bestimmungsgemäßer Nutzung nicht stattfinden. Hier kann es helfen, dem Hersteller oder Vertreiber deutlich zu machen, wo das Risiko einer Freisetzung gesehen wird. Für bestimmte Industriebranchen und Prozesse sind auf europäischer Ebene Standard-Emissionsszenarien entwickelt worden, die als Instrument für die Expositionsabschätzung herangezogen werden können (Informationsquelle siehe Anhang 3).

¹³ Als vorläufiger Orientierungswert kann ein jährlicher Betriebsmittelverlust von deutlich unter 0,001 bis 1% im Vergleich zum Einsatzvolumen im System angesetzt werden. Die zu erreichende Zielgröße muss branchen-, stoff- oder prozessspezifisch definiert werden.

¹⁴ Bei langlebigen Erzeugnissen ist es wesentlich schwieriger, Maßnahmen zum Risikomanagement zu ergreifen, wenn Probleme nachträglich erkannt werden, denn die Produkte befinden sich ggf. noch für Jahrzehnte in der Nutzung.

2.4.2 Stoffeigenschaften als Risikofaktor

Die deutsche TRGS 440 enthält das sogenannte „Spalten-Modell“ zur umweltbezogenen Gefahrenbewertung bei der Ersatzstoffprüfung nach §16 GefStoffV. Dieses Modell stützt sich auf die Klassifizierung nach EU Gefahrstoffrecht (R-Sätze) und auf die WGK-Einstufung¹⁵. Die chronischen Gesundheitsgefahren für Säugetiere (und Vögel) sind unter Umweltaspekten insbesondere dann von Bedeutung, wenn der jeweilige Stoff persistent und/oder bioakkumulierbar ist. In diesem Fall können Stoffe in der Nahrungskette angereichert werden und entsprechende Schäden verursachen.

Die erste Einstufung erfolgt in diesem Leitfaden auf der Basis der gesundheitsbezogenen R Sätze, wie sie in den Abschnitten 2 und 15 des Sicherheitsdatenblattes zu finden sind und der ökotoxikologischen Informationen in den Abschnitten 9 und 12 des Sicherheitsdatenblattes:

- Gesundheitsbezogene R-Sätze können direkt in der rechten Spalte der Tabelle 2.4 markiert werden.
- In den Spalten Bioakkumulation oder Persistenz ist dann eine mittlere bis sehr hohe Gefährlichkeit zu markieren, wenn einer der folgenden Sachverhalte zutrifft:
 - Der Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten eines Stoffes ($\log K_{OW}$) ist größer als 4 (Abschnitt 9) und der Biokonzentrationsfaktor (BCF) ermittelt in einem Fischtest liegt oberhalb von 500 oder es liegen keine Angaben vor (Abschnitt 12).
 - Der Stoff ist biologisch nicht (leicht) oder nicht potenziell abbaubar (OECD 301 oder 302 B-C) (Abschnitt 12).
 - Es fehlen insgesamt nachvollziehbare Angaben zur biologischen Abbaubarkeit des Stoffes und/oder zum Verteilungsverhalten zwischen Oktanol und Wasser. Die Angabe „90% Elimination in biologischen Kläranlagen“ ist z.B. nicht ausreichend, da nicht eindeutig erkennbar ist, ob die Elimination auf echten biologischen Abbau oder auf Klärschlammbindung zurückgeht. Auch die Angabe „biologisch abbaubar“ alleine (ohne Verweis auf den Test) reicht nicht aus, da unklar bleibt, unter welchen Abbaubedingungen getestet und wie der Abbau gemessen wurde.
- In der Spalte *aquatische Toxizität* können die Ergebnisse eines Fisch-, Daphnien- oder Algentestes markiert werden.
- Falls im Sicherheitsdatenblatt die Wassergefährdungsklasse angegeben ist, können auch diese notiert werden.

¹⁵ Bei der WGK-Einstufung ist zu beachten, dass sie stark von den Kriterien der akuten Toxizität bestimmt ist und weniger vom Umweltverhalten. Das führt zu einer möglichen Gefahrenüberschätzung bei toxischen aber nicht langlebigen Stoffen und zu einer möglichen Gefahrenunterschätzung bei schwer abbaubaren aber akut nicht sehr toxischen Stoffen.

Gefährlichkeit	WGK	Persistenz und Bioakkumulation		Gewässergiftigkeit [mg/l]	Chronische Giftigkeit für Mensch oder Tier
		Persistenz OECD Abbau Test 301 oder 302	Bioakkumulation log K _{OW} oder BCF		
E sehr hoch	3	Nicht leicht oder nicht inhärent abbaubar im OECD Screeningtest	Log K _{OW} > 4 wenn BCF nicht < 500	LC ₅₀ ≤ 1mg/l	R45, R46, R60, R61
D hoch	3				LC ₅₀ ≤ 10 mg/l
C mittel	2				
B gering	1			LC ₅₀ ≤ 100 mg/l	
A sehr gering					

Tabelle 2.4: Bewertungsschema zur ersten Einstufung nach Gewässergefährlichkeit

Aus den Ergebnissen des OECD Tests auf leichte Abbaubarkeit und dem log K_{OW} lässt sich üblicherweise nicht erkennen, ob der Stoff tatsächlich persistent ist, ob er sich in Organismen anreichern oder ob er sich in der Nahrungskette aufkonzentrieren wird. Deshalb ist auch eine Gefahrstoffklassifizierung mit Sätzen R50/53, R51/53, R52/53 oder R53 nur ein Hinweis auf mögliche Persistenz oder Bioakkumulierbarkeit.

Wenn die Angaben im Sicherheitsdatenblatt unzureichend sind oder auf verzögerten Abbau bzw. Akkumulationstendenz hindeuten, sollten in einem zweiten Schritt die Informationen je nach Lage des Falles verdichtet werden. Dabei sind die Stoffe vorrangig zu prüfen, die tatsächlich in die Umwelt eingetragen werden (siehe Ergebnisse gemäß Tabelle 2.3).

Mit Hilfe des Einstufungsschema in Tabelle 2.5 lässt sich der Grad der Gefährlichkeit präziser bestimmen:

- Anhand der akut toxischen Wirkung auf Wasserorganismen (vergleiche Kapitel 12 des Sicherheitsdatenblattes) lassen sich die Stoffe identifizieren, die für Wasserorganismen extrem giftig (LC₅₀ < 0,1 mg/l) sind.
- Anhand der gemessenen Biokonzentration in Fischtests lässt sich die Wahrscheinlichkeit abschätzen, ob sich ein Stoff in der Nahrungskette anreichern wird.
- Anhand der OECD-Tests auf potenzielle Abbaubarkeit (OECD 202 B-C) lässt sich abschätzen, ob mit einem Abbau in biologischen Kläranlagen zu rechnen ist. Wenn auch Zweifel an der Abbaubarkeit des Stoffes bestehen, kann in einem Simulationstests abgeschätzt werden, wie lange der Abbau unter Umweltbedingungen benötigt und welche gefährlichen Abbauprodukte dabei möglicherweise entstehen. Das Ergebnis wird in Halbwertszeiten (DT₅₀) ausgedrückt und bezeichnet die Anzahl von Tagen, die für einen 50%igen Abbau erforderlich sind.

Eigenschaft Gefährlichkeitsstufe	Persistenz und Bioakkumulation		Toxizität	
	Persistenz ¹⁶	Bioakkumulation	Aquatische Toxizität [mg/l]	Chronische Giftigkeit für Mensch oder Tier
E sehr hoch	und		und	
	nicht leicht oder potenziell abbaubar, es sei denn DT ₅₀ < 60 Tage	log K _{OW} > 4,5 wenn BCF ¹⁷ nicht < 5000	nicht relevant bei sehr persistenten und sehr bioakkumulierbaren Stoffen	
D hoch	und/oder		und/oder	
	nicht leicht oder potenziell abbaubar, es sei denn DT ₅₀ < 40 [60] Tage	log K _{OW} > 4 wenn BCF nicht < 2000	LC ₅₀ ≤ 0,1 (R50)	R45, R46, R60, R61
C mittel	und/oder		oder	
	nicht leicht oder potenziell abbaubar, es sei denn DT ₅₀ < 40 [60] Tage	log K _{OW} > 4 wenn BCF nicht < 500	LC ₅₀ ≤ 1 (R50)	R40, R68, R62, R63, R64, R48
B gering	nicht leicht aber potenziell abbaubar	log K _{OW} ≥ 3 wenn BCF nicht < 100	LC ₅₀ ≤ 10	
A sehr gering	leicht abbaubar	log K _{OW} < 3	LC ₅₀ ≤ 100	
			LC ₅₀ > 100	

Tabelle 2.5: Bewertungsschema zur vertiefenden Bewertung der Gefährlichkeit für Gewässer

Die Einstufung in der Tabelle wird für jedes Einzelkriterium vorgenommen. Dabei kann es vorkommen, dass die Eigenschaften nicht für alle Risikofaktoren auf dem gleichen Gefährlichkeitsniveau liegen, weil in der Tabelle nicht alle denkbaren Fälle abgebildet sind. Die höchste Gefahrenstufe wird nur vergeben, wenn die Risikofaktoren Persistenz und Bioakkumulierbarkeit gemeinsam auftreten. Die anderen Gefahrenniveaus ergeben sich aus der Gesamtbewertung der unabhängig voneinander eingestuften Risikofaktoren.

Wenn ökotoxikologische Daten fehlen (z.B. log K_{OW} oder aquatische Toxizität) ist solange die höchste Gefährlichkeitsstufe zu unterstellen, bis der Vertreiber oder Hersteller die Information nachgeliefert hat.

Testverfahren zur Bio-Abbaubarkeit

Die OECD Testverfahren **auf leichte biologische Abbaubarkeit** (OECD 301) geben Auskunft darüber, ob ein Stoff unter ungünstigen Abbaubedingungen im Labor (wenig Nährstoffe, geringe Bakterienkonzentration) in 4 Wochen weitgehend zu CO₂ und Wasser abgebaut werden kann.

Im OECD Test **auf potenzielle biologische Abbaubarkeit** (OECD 302) wird getestet, ob ein Stoff unter optimalen Abbaubedingungen (z.B. biologisches Klärwerk) im Labor in 4 Wochen weitgehend abgebaut werden kann.

Im **Simulationstest** werden bestimmte Umweltbedingungen nachgestellt (Wassertemperatur, Sedimentanteile, Bakterien aus dem möglicherweise betroffenen Gewässertyp) und der Konzentrationsverlauf der Ausgangsstoffe wird über mehrere Wochen gemessen. Zusätzlich zur Halbwertszeit des Abbaus (Anzahl der Tage nach der die Ausgangskonzentration auf 50% gesunken ist) werden die Abbauprodukte chemisch analysiert.

¹⁶ Erweist sich ein Stoff als nicht leicht abbaubar im OECD Standardtest, muss sein Abbauverhalten genauer untersucht werden. Dazu kann die Halbwertszeit im Simulationstest (z.B. OECD 308) oder ersatzweise der Test auf potenzielle Abbaubarkeit (OECD 202, B-C) verwendet werden.

¹⁷ BCF-Studie an Muscheln oder Fischen

¹⁸ Abbau unter marinen Bedingungen

Wenn auf der Basis von OECD Screeningtests festgestellt ist, dass der Stoff weder leicht noch potenziell abbaubar ist und er auch im Hinblick auf die Bioakkumulation und Toxizität als problematisch anzusehen ist, gibt es drei Alternativen:

- Vorsorgliche Substitution, wenn eine leicht abbaubare Alternative verfügbar und technisch sinnvoll ist und keine anderen Gefahren hervorruft.
- Durchführung eines Simulationstests zur Abklärung der Persistenz
- Strikte Vermeidung jeglicher Freisetzung im gesamten Lebenszyklus des Stoffes (nur durchführbar bei eng begrenztem Einsatz und hohem technisch-organisatorischen Aufwand).

Viele Sicherheitsdatenblätter enthalten Angaben zur Wassergefährdungsklasse (WGK). Über ein relativ kompliziertes Punktesystem lassen sich die Wassergefährdungsklassen den Ergebnissen ökotoxikologischer Tests und den R-Sätzen nach Gefahrstoffrecht zuordnen (vergleiche www.umweltbundesamt.de/wgs/). Allerdings bildet die Wassergefährdungsklasse im Wesentlichen die unfallbezogenen Stoffeigenschaften trennscharf ab, nicht aber die Eigenschaften im Hinblick auf die täglichen Einträge unter Normalbedingungen. Darüber hinaus sind die gesundheitsbezogenen R-Sätze sehr stark gewichtet, weil die Gefährlichkeit des Stoffes auch im Hinblick auf den Umgang mit ausgelaufenen Stoffen bei Transport- und Lagerunfällen abgebildet werden soll. So führt beispielsweise eine hohe akute Toxizität mit den R-Sätzen R26 bis R28 zusammen mit einer hohen aquatischen Toxizität (R50) bereits zu einer Einstufung in WGK 3 und damit zu einer deutlichen Überschätzung der Gefährlichkeit im Hinblick auf langfristige Anreicherungsrisiken.

Die WGK 2 kann je nach Lage des Falles das langfristige umweltbezogene Risiko überschätzen oder unterschätzen. In Tabelle 2.6 wird beispielhaft gezeigt,

- wie die langfristige Gefährlichkeiten durch die starke Gewichtung akuter Wirkungen möglicherweise überschätzt werden oder
- wie die Klassifizierung als „umweltgefährlich N“ mit R50/53 bei gleichzeitiger nachgewiesener Fortpflanzungsschädlichkeit des Stoffes im WGK-System zu einer Unterschätzung des möglichen PBT-Risikos führt.

Eine ausschließliche Orientierung an der WGK kann daher zu einer falschen betrieblichen Prioritätensetzung führen. Stoffe oder Zubereitungen der WGK 2 und 3 sollten daher genauso wie Produkte, die den R-Satz 53 (allein oder in Kombination mit anderen R-Sätzen) tragen, zunächst als PBT-**Kandidaten** angesehen werden, wenn die Abschnitte 9 und 12 des Sicherheitsdatenblattes keine nähere Information liefern. In gleicher Weise sollte verfahren werden, wenn gar keine umweltbezogenen Informationen für einen Stoff vorliegen.

R-Sätze	Resultierende WGK	Abbildung von PBT-Risiken
Gesundheitsbezogene R-Sätze: R23 bis 28 oder R39 oder R48 Plus R50 ($LC_{50} \leq 1 \text{ mg/l}$) ohne R53 (leicht abbaubar und nicht bioakkumulierbar)	WGK 2	Überschätzung
Gesundheitsbezogene R-Sätze: R60 oder 61 Plus R50 ($LC_{50} \leq 1 \text{ mg/l}$) mit R53 (nicht leicht abbaubar und/oder bioakkumulierbar)	WGK 2	Unterschätzung

Tabelle 2.6: Unschärfen in der Abbildung langfristiger Stoffrisiken im WGK System

Wenn Unsicherheiten bestehen, welche Eigenschaften zu einer WGK-Einstufung auf der Basis der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe VwVwS geführt haben, kann über die Kontaktstelle beim Umweltbundesamt der relevante Datensatz abgefragt werden (FG IV 2.6, Dokumentations- und Auskunftsstelle für wassergefährdende Stoffe, Tel: 030-8903-4169).

2.4.3 Mengen als Risikofaktor

Bei der Bewertung umweltbezogener Risiken spielen die kontinuierlich freigesetzten¹⁹ Stoffmengen eine zentrale Rolle. Da die exakte, im Lebenszyklus einer Chemikalie freigesetzte Stoffmenge nur schwer bestimmbar ist, geht man solange von worst-case Annahmen aus bis bessere Zahlen vorliegen. Die potenziell betrieblich freigesetzte Stoffmenge ergibt sich aus der verwendeten Menge des Stoffes pro Betrieb und einem groben Freisetzungsfaktor: z.B. 20% bei Verwendung in industriellen Prozessen und 100% bei Verwendung in Zubereitungen zur allgemeinen gewerblichen oder privaten Verwendung.

Potenzielle Exposition	Menge ²⁰ pro Jahr bei Verwendung in Zubereitungen, die zur allgemeinen gewerblichen Anwendung außerhalb von Anlagen oder in Privathaushalten bestimmt sind	Menge ²¹ pro Jahr bei Verwendung in kontrollierten industriellen Prozessen oder Anlagen
E sehr hoch	> 10 t	> 50 t
D hoch	> 1,0 t	> 5 t
C mittel	> 0,1 t	> 0,5 t
B gering	> 0,01 t	> 0,05 t
A sehr gering	< 0,01 t	< 0,05 t

Tabelle 2.7: Bewertungsschema zur Einstufung der betrieblich gehandhabten Menge

Die Skalierung orientiert sich daran, dass Stoffe ab einer jährlichen Produktions- oder Importmenge von > 0,01 t/a pro Betrieb als chemikalienrechtlich relevant gelten.

¹⁹ Von kontinuierlicher Freisetzung ist zu sprechen, wenn es nicht um Unfälle oder Funktionsstörungen von Prozessen geht, sondern um andauernde Emissionen oder Verluste aus dem normalen Betrieb von Anlagen oder bestimmungsgemäßem Gebrauch von Produkten.

²⁰ Betrieblich eingesetzte Menge (Betriebsstoffe oder Produktkomponenten), wenn der Stoff zur allgemeinen gewerblichen Verwendung oder für Privathaushalte vorgesehen ist.

²¹ Betrieblich eingesetzte Menge (Betriebsstoffe oder Produktkomponenten), wenn der Stoff ausschließlich zur Verwendung in industriellen Anlagen vorgesehen ist. Es wird unterstellt, dass das mengenmäßige Freisetzungspotenzial hier um den Faktor 5 kleiner ist als bei breiter Anwendung in Haushalt und Gewerbe.

2.4.4 Risikofaktor „Mobilität unter Einsatzbedingungen“

Das Freisetzungspotenzial von chemischen Stoffen aus Produktionsprozessen und Endprodukten hängt sowohl von den Stoffeigenschaften als auch von den Einsatzbedingungen ab. Analog dem Spaltenmodell der TRGS weisen die folgenden Tabellen Gefährlichkeitsstufen nach Freisetzungspotenzial zu. Die Stoffeigenschaften werden dabei durch die Wasserlöslichkeit und den Dampfdruck sowie für Feststoffe durch die Korngröße gekennzeichnet. Für Stoffe, die als Additive in Materialien wie Polymeren, Leder, Glas, Papier, Holz, Metallkörpern und Legierungen eingesetzt werden, spielt darüber hinaus die Bindungsstärke in der Matrix eine Rolle. Flammschutzmittel beispielsweise, die chemisch in den Kunststoffketten gebunden sind, zeigen eine geringere Mobilität als additive Flammschutzmittel, die sich in der Kunststoffmatrix bewegen können. Für die Abschätzung der Migrations- und Diffusionsneigung liegen bislang nur wenige, standardisierte Methoden vor. Entsprechende Verweise finden sich im Leitfaden Teil 3.

Potenzielle Exposition	Freisetzungsverhalten Wasserlöslichkeit ²²	Freisetzungsverhalten Dampfdruck ²³ oder Staub	Matrixbindung, Migration im Standardtest ²⁴
E sehr hoch	> 100 mg/l	Staubende Stoffe oder Aerosole $10^0 - 10^4$ Pa	nicht in Matrix gebunden
D hoch	10 – 100 mg/l	$10^{-3} - 10^0$ Pa	sehr leicht beweglich in der Matrix
C mittel	0,1 – 10 mg/l	$10^{-3} - 10^{-6}$ Pa	mittlere Beweglichkeit in der Matrix
B gering	1 – 100 µg/l	$< 10^{-6}$ Pa	schwer beweglich in der Matrix
A sehr gering	< 1 µg/l	nicht staubend, kein Aerosol $< 10^{-8}$ Pa	echte chemische Bindung in der Matrix

Tabelle 2.8: Bewertungsschema zur Mobilität der Stoffe

Die in der Tabelle aufgeführten Dampfdruckbereiche beziehen sich auf mögliche Risiken für das Schutzgut „Gewässer“ über den Freisetzungspfad „Luft“. Das heißt, es geht um Stoffe, die nach Freisetzung in die Luft dazu neigen, sich mit Regen oder Staub niederzuschlagen. Der besonders kritische Dampfdruckbereich für die Gewässer liegt daher eher niedrig: Gerade so hoch, dass die Stoffe in nennenswerten Mengen verdampfen, gleichzeitig aber so niedrig, dass sie nicht als Gas in der Luft verbleiben, sondern auf den Boden zurückkehren.

Das tatsächliche Freisetzungspotenzial hängt von den Einsatzbedingungen ab, die generell nach dem folgenden Schema bestimmten Anwendungsklassen zugeordnet werden können.

²² Wasserlöslichkeit bei 20°C. Die Skalierung der Wasserlöslichkeiten wurde anhand der EU Risikobewertung für verschiedene Kunststoffadditive entwickelt. Im Vergleich zu Wasch- und Reinigungsmitteln sind die Wasserlöslichkeiten alle relativ niedrig. Dennoch treten bei entsprechenden Anwendungsbedingungen und bei hohen Anwendungsmengen relevante Freisetzungen in die Umwelt auf.

²³ Dampfdruck (gemessen in Pascal [Pa] bei 20/25°C); bei höheren Verarbeitungstemperaturen steigt der Dampfdruck um mehrere Größenordnungen. Die Skalierung der Dampfdrücke wurde anhand der EU Risikobewertung für verschiedene Kunststoffadditive entwickelt. Im Vergleich zu Lösemitteln sind diese Dampfdrücke alle relativ niedrig. Dennoch treten bei entsprechenden Anwendungsbedingungen und bei hohen Anwendungsmengen relevante Freisetzungen in die Umwelt auf.

²⁴ Z.B.: Tests für Lebensmittelverpackungen, Speicheltest, Migrationstest für Wasserrohre.

Poten- zielle Freiset- zung	Einsatzbedingungen von Stoffen und Zubereitun- gen in Anlagen	Einsatzbedingungen von Zuberei- tungen außerhalb von Anlagen	Einsatzbedingungen von Erzeugnissen
E sehr hoch	Anwendung von Zuberei- tungen in wasserbasierten Prozessen, Entsorgung ohne Kläranlage	Bestimmungsgemäße, offene Anwen- dung der Zubereitung in der Umwelt (z.B. Sägekettenöl)	Flächige, umweltoffene Anwendung in Gebrauchsartikeln mit Außenanwendungen; hohe Nutzungsdauer der Produkte (z.B. Dachde- ckungen)
D hoch	Anwendung von Zuberei- tungen in wasserbasierten Prozessen, Entsorgung über biologische Kläranlagen	Bestimmungsgemäße, offene Anwen- dung der Zubereitung in der Umwelt; Stoffe sind in Matrix mehr oder minder fest eingebunden (z.B. Wandfarbe); Zubereitung kommt im Außenbereich zum Einsatz; Einsatz in wasserbasierenden Pro- zessen und Entsorgung über biologi- sche Kläranlage	Artikel, die regelmäßig mit Wasser gereinigt werden (z.B. Textilien)
C mittel	Anwendung von Zuberei- tungen in wasserfreien Pro- zessen unter erhöhter Tem- peratur; offene oder halb- offene Prozeßtechnik; Anwendung von Zuberei- tungen in wasserbasierten Prozessen; Entsorgung über spezielle Vorbehandlung nach bestem Stand der Technik	Bestimmungsgemäße, offene Anwen- dung der Zubereitung in der Umwelt; Stoffe sind in Matrix mehr oder minder fest eingebunden (z.B. Wandfarbe); Zubereitung kommt im Innenbereich zum Einsatz; Mobile, geschlossene Anlage; kontrol- lierte Entsorgung von Abfällen nach Stand der Technik	Kompakte, umweltoffene Anwendung in Gebrauchsartikeln mit Außenanwendungen (z.B. Fensterrahmen); Flächige, umweltoffene Anwendung in Gebrauchsartikeln mit Innenanwendung (z.B. Tapeten)
B gering	Anwendung von Zuberei- tungen in wasserfreien Pro- zessen bei Normaltempera- tur	Mobiles, geschlossenes Gerät, keine Entsorgung von Restmengen über öffentliche Abwasseranlagen oder die allgemeine Abfallentsorgung	Nicht umweltoffene Ver- wendung in Gegenstän- den mit hoher Verbreitung (z.B. Batterien)
A sehr gering	Geschlossene dichte Anla- ge, keine Entsorgung von Restmengen über öffentli- che Abwasseranlagen oder die allgemeine Abfallentsor- gung ²⁵		Nicht umweltoffene Ver- wendung in Gegenstän- den mit geringer Verbrei- tung (z.B. Industrieakku- mulatoren)

Tabelle 2.9: Bewertungsschema zum Freisetzungspotenzial nach Anwendungsklassen

2.4.5 Risikofaktor indirekte Freisetzung

Für die Wahl einer guten Management-Strategie ist es erforderlich, alle möglichen Freisetzungspfade zu kennen, um gezielt Maßnahmen zur Emissionsvermeidung ergreifen zu können. Diese sollten möglicherweise über die eigenen Betriebsgrenzen oder den unmittelbaren Gebrauch des hergestellten Produktes hinaus reichen. Das gilt insbesondere für die folgenden Eintragspfade:

²⁵ Derartig geschlossene Anlagen werden üblicherweise im Rahmen einer Chemie-Dienstleistung betrieben, bei der der Lieferant die Aufbereitung der verbrauchten Prozessmittel übernimmt. Zu welchen Freisetzungen es dabei kommen kann, wird unter Abschnitt 2.4.5 erläutert.

- Entsorgungsweg für wasserhaltige Produktionsrückstände (z.B. Spülwasser- und Waschwässer, Emulsionen aus der Metallbearbeitung, Metallkonzentrate aus der Galvanik, Lösemittel) und mögliche Einträge in die Umwelt durch unzureichende Abfallbehandlung oder landwirtschaftliche Verwertung biologischer Klärschlämme.
- Ungewollt im oder auf dem Produkt verbleibende Produktionshilfsstoffe (z.B. Biozidreste in Papier, Reste von Netzmitteln auf Textilien, Trennmittel auf Bauprodukten, Katalysatorreste in Kunststoffen), die bei der Produktnutzung freigesetzt werden können.
- Verwertungswege für die hergestellten Produkte nach Ende ihrer Lebensdauer, auf denen Freisetzungen in die Umwelt stattfinden können (z.B. Additive in Papier bei der Altpapierverwertung, Metalle in Bioziden bei der Altholzverwertung, Flammschutzmittel bei der Elektronik-Schrott-Verwertung, umweltoffene Verwertung von Abfallverbrennungsschlacken).

Beispiele für indirekte Freisetzung		
Entsorgung von Produktionsrückständen	Verschleppung von Produktionshilfsstoffen	Verwertung von Altprodukten
Emulsionstrennung und Entsorgung des Abwassers über die Kanalisation Abtrennung von Wasser aus Lackschlämmen Leckverluste aus Lagerung, Transport und Verwertung emulsionshaltiger Metallspäne	Produktionshilfsstoffe in der Textilveredelung und Papierherstellung Katalysatoren in Kunststoffartikeln	Arsen und halogenorganische Biozide bei der thermischen Nutzung imprägnierter Hölzer Kunststoffadditive bei der mechanischen Zerkleinerung, beim Umschmelzen oder bei der thermischen Verwertung von Produkten Druckfarben und Papierzusatzstoffe bei der Altpapierverwertung Metallhaltige Produktkomponenten durch Nutzung von Abfallverbrennungsschlacken

Tabelle 2.10: Beispiele für indirekte Freisetzungen

Indikatoren für die Höhe des Risikobeitrages können nicht angegeben werden, weil dieser entscheidend von der technischen Gestaltung des jeweiligen Verfahrens abhängig ist. Solange keine spezifischen Informationen über die Emissionspotenziale vorliegen, sollte in der Bewertungsmatrix ein hoher Risikobeitrag angenommen werden. Bei Vorliegen ausreichender Information, kann der Risikobeitrag ggf. auf „gering“ zurückgestuft werden.

2.5 Bewertungsbeispiel

Die Bewertungstabelle 2.11 und 2.12 sind beispielhaft für zwei bromierte Flammschutzmittel ausgefüllt worden: Decabromdiphenylether (DeBDPE) bei Einsatz in Textilien (additiver Flammschutz) und Tetrabrombisphenol A (TBBA) zum Einsatz im Platinenmaterial gedruckter Schaltungen (kettenintegrierter Flammschutz). In beiden Fällen beträgt die betriebliche Verarbeitungsmenge 10 t pro Jahr.

Fünfstufige Bewertungsmatrix

Risikobeitrag	Persistenz	Bioakkumulation	Aquatische Toxizität	Chronische Giftigkeit Wirbeltiere	Inhärente Mobilität	Menge	Mobilisierende Ein-satz-Bedingungen	Indirekte Freisetzen	Risiko-Index
sehr hoch									
hoch									
mittel									
gering									
sehr gering									
Gewichtung									

Tabelle 2.11: Risikoprofil DeBDPE in Textilien

Fünfstufige Bewertungsmatrix

Risikobeitrag	Persistenz	Bioakkumulation	Aquatische Toxizität	Chronische Giftigkeit Wirbeltiere	Inhärente Mobilität	Menge	Mobilisierende Ein-satz-Bedingungen	Indirekte Freisetzen	Risiko-Index
sehr hoch									
hoch									
mittel									
gering									
sehr gering									
Gewichtung									

Tabelle 2.12: Risikoprofil TBBA in Platinen

Die wesentlichen Risikobeiträge gehen bei beiden Stoffen von der Persistenz und den möglichen Freisetzungen gefährlicher Stoffe in der Verwertung und Entsorgung aus. Bei TBBA spielt darüber hinaus die hohe aquatische Toxizität und Neigung zur Bioakkumulation eine wichtige Rolle. Für DEBDPE ist nach wie vor ungeklärt, ob sich in der Umwelt langsam niedriger bromierte Abbauprodukte bilden, die dann ein hohes Bioakkumulationspotenzial hätten.

Bei beiden Stoffen ist die Eigen-Mobilität aufgrund des niedrigen Dampfdruckes oder der Matrixbindung relativ gering. Bei DEBDPE allerdings tragen die Einsatzbedingungen (Textilien mit möglichem Wasserkontakt bei der Wäsche) mehr zum Freisetzungsrisiko bei als bei TBBA (flächenhafte Anwendung in Kunststoffartikeln, teilweise bei erhöhter Betriebstemperatur).

Aufgrund des Vergleiches der Risikoprofile ergibt sich kein deutlicher Vorteil für einen der beiden Stoffe, der eine Substitution gegeneinander rechtfertigen würde. Es wird allerdings erkennbar, wo jeweils die entscheidenden Risikobeiträge liegen und mit welchen Strategien eine Risikominderung möglich ist.

Anhang 1

Die folgende Tabelle kann als Hilfsmittel dienen, um die Produkte und Produktionsprozesse zu identifizieren, die zur Emission prioritärer Stoffe der Wasserrahmen-Richtlinie in die europäischen Gewässer beitragen. Gleichzeitig sind die Stoffe markiert, für die im Rahmen des Leitfadens Substitutionsalternativen zusammengestellt und eine produktbezogene Strategie zur Minderung der Stoffrisiken vorgeschlagen wird. Eine Reihe von Stoffgruppen ist im Leitfaden nicht berücksichtigt, weil sie keine Relevanz für die Ersatzstoffprüfung bei industriellen und gewerblichen Anwendern haben:

- Quecksilber: Nur noch geringe Bedeutung in der Anwendung chemischer Stoffe.
- Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK): Wesentliche Quelle sind Lufteinträge aus Verbrennungsprozessen; durch Substitution chemischer Produkte kann keine Emissionsminderung erreicht werden.
- Pflanzenschutzmittel: Separate Substitutionsstrategie mit eigenen Kriterien und einem anwenderspezifischen Konzept erforderlich.
- Chlorierte Benzole: Chlorierte Benzole spielen in Deutschland in chemischen Produkten keine Rolle mehr. Einträge können aus Altlasten oder durch Nebenproduktbildung in Syntheseprozessen freigesetzt werden. Beide Quellen sind durch Substitutionsmaßnahmen nicht zu beeinflussen.
- Biozide: Die Biozide TBT und PCP spielen abgesehen von Antifoulingfarben (TBT) in chemischen Produkten in Europa keine Rolle mehr. Freisetzungen erfolgen ggf. aus Erzeugnissen mit langer Lebenszeit oder aus importierten Erzeugnissen. Beide Quellen sind durch Substitutionsmaßnahmen nicht zu beeinflussen.

Auch kurzkettige, chlorierte Lösemittel werden im Leitfaden nicht behandelt. Von den drei Stoffen auf der Liste wird nur noch Dichlormethan weit verbreitet eingesetzt. Insbesondere in Abbeizern sollte Dichlormethan durch ungefährlichere Alternativen ersetzt werden. Dabei geht es aber im wesentlichen um Gesundheitsgefährdungen und nicht so sehr um Gewässerbelastungen.

Überblick über die prioritären Stoffe der WRRL - Verwendung, wichtige Emissionspfade und Relevanz im Rahmen des Leitfadens (abgeändert nach Böhm et al., 2002)

Stoffname	Verwendung	Emissionen in Deutschland - Emissionspfade	Relevant für Leitfaden
Blei	Wichtigste Verwendung: Akkumulatoren Außerdem: Halbzeug, Legierungen (Baubereich, Apparatebau, Strahlenschutz, Schallschutz, Lagermetalle, Gewichte, Jagdschrot), Kabelmäntel, Stabilisatoren, Pigmente, Kristallglas, Bildröhren, Keramik	<ul style="list-style-type: none"> - aus Produktion und Verarbeitung nur noch relativ geringe Emissionen - Abträge von bleihaltigen Werkstoffen (Baubereich, Apparate, Wasserrohre, Auswuchtgewichte) - Luftemissionen (Begleitelement) aus Feuerungen, NE-Metalle, Eisen + Stahl, Müllverbrennung, Gießereien, Steine + Erden (große Abluftmengen). - Häufig lange Lebensdauer bleihaltiger Produkte (z.B. stabilisierte und pigmentierte Kunststoffe). 	+ (Stabilisatoren, Pigmente)
Cadmium	Batterien heute bei weitem wichtigste Verwendung; Pigmente nur noch in geringem Umfang in technischen Kunststoffen, Glasuren, Emaille; Stabilisatoren, Galvanotechnik, Legierungen nur noch sehr geringe Verwendung	<ul style="list-style-type: none"> - aus Produktion und Verarbeitung nur noch relativ geringe Emissionen; - Abtrag mit Zink, Zinklegierungen, Verzinkungen im Baubereich (rückläufig) - Einträge in die Landwirtschaft durch Cadmiumgehalte in Phosphatdüngern, auch mit Klärschlamm und Wirtschaftsdüngern - Luftemissionen (Cadmium als Begleitelement) aus Eisen + Stahl-Produktion, Nicht-Eisen-Metalle, Feuerungen, Müllverbrennung, Steine + Erden (große Abluftmengen) - Speicherung in langlebigen Produkten aus früherer Herstellung (insbesondere Bauprodukte aus PVC) 	(+) (Stabilisatoren, Pigmente)
Nickel	Wichtigste Verwendungen: korrosionsbeständige und hochfeste Stähle und Nickel-Legierungen; danach Batterien, Nickel-Beschichtungen, Katalysatoren und Pigmente	<ul style="list-style-type: none"> - aus Verarbeitung relativ geringe Emissionen in Wasser und Luft (Regelungen). - Abtrag von nickelhaltigen Werkstoffen in Kontakt mit großen Wassermengen (Energietechnik, Chemische Industrie, Nahrungsmittelindustrie, Baubereich, Küchentechnik) - Luftemissionen aus Stahlerzeugung und Feuerungen (Begleitelement in Erdöl und Kohle) 	+ (Pigmente)
Quecksilber	Wichtigste Verwendungen: Chloralkalielektrolyse (Amalgam-Verfahren), Zahnmedizin, Knopfzellen (nur noch < 2% Hg), Leuchtstofflampen; nur noch geringe Bedeutung: Messtechnik, Gerätebau, Chemikalien, Reagenzien	<ul style="list-style-type: none"> - Luft- und Wasseremissionen aus Amalgam-Anlagen zur Chlorproduktion (rückläufig); aus Verarbeitung relativ geringe Emissionen - Emissionen aus ungeordneter Entsorgung von Produkten - Luftemissionen (Begleitelement) aus Feuerungen, Eisen + Stahl, Müllverbrennung, Steine + Erden (große Abluftmengen) - große gespeicherte Menge in Produkten aus früherer Herstellung (Messtechnik, Geräte, Amalgam-Anlagen) 	-

22

Stoffname	Verwendung	Emissionen in Deutschland - Emissionspfade	Relevant für Leitfaden
PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)	Verwendung von Kreosot (enthält bis zu 85% PAK) als Holzschutzmittel (Verbot des Inverkehrbringens für Teeröle seit 1991, aber Ausnahmegenehmigung z.B. für Eisenbahnschwellen, Telefonmasten)	- Eintrag in Gewässer überwiegend indirekt durch Luftemissionen (Verbrennungsprozessen wie Feuerungen und Verkehr; Aluminiumerzeugung, Kokereien, Eisen- und Stahlproduktion); - zum Teil auch über Kreosot in umweltoffenen Anwendungen als Holzschutzmittel	-
Anthracen	Holzbehandlung (Kreosot), außerdem Farbstoffe, Spezialitäten wie z.B. Membranen	- s. PAK - Wasseremissionen aus Anthracenproduktion sehr gering (ca. 75 g/a)	-
Fluoranthren	Forschungszwecke, Fluoreszenzfarbstoffe	- s. PAK (Luftemissionen entstehen im Gleichgewicht mit anderen PAK)	-
Naphthalin	Azofarbstoffe, Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte Alkylderivate und Lösemittelbestandteile	- s. PAK - Wasseremissionen aus Naphthalinproduktion gering, ca. 3,75 kg/a; nach „worst case“ 297 kg als Zwischenprodukt 15 kg bei Holzimprägnierung	-
1,2-Dichlorethan	Mehr als 95% Zwischenprodukt für Vinylchlorid; weitere Verwendung als Additiv in Treibstoffen und Ölen, Zwischenprodukt, technischer Hilfsstoff, Lösemittel	- Emissionen bei Herstellung (68,3 t - Luft, 3,33 t - Wasser) - Emissionen bei Anwendung: gering im Vergleich zur Herstellung	-
Dichlormethan	Einsatz als Treibmittel (Spraydosen) in den letzten Jahren stark zurückgegangen; vielfältig eingesetzt als bedeutendes industrielles Lösemittel; Zwischenprodukt; Weitere Verwendung: Kleber/Lacke, Entlackungsmittel, Metallreinigung, Antidröhnmasse, technische Aerosole	- Emissionen bei Herstellung (77,4 t – Luft; 4,55 t Wasser) - Gesamtemissionen bei der Anwendung: von 1994 bis 1996 von 3.340 t auf 3.650 t leicht gestiegen	-
Trichlormethan (Chloroform)	Zwischenprodukt, Laborchemikalien, Pharmazeutika, Lösemittel, Sonstiges (Extraktionsmittel, Abbeizmittel, Lackverdünner)	- Emissionen bei der Herstellung: 1,95 t - Luft; 0,433 t - Wasser	-
Hexachlorbenzol	Keine Produktion (seit 1993); kein Verbrauch; (früher weites Einsatzgebiet in der Landwirtschaft als Fungizid)	- Emissionen als Nebenprodukt in der Chlorchemie: in 1995 (< 10 kg – Luft; < 48 kg Wasser) - Außerdem Emissionen als Nebenprodukt bei der Aluminiumraffination sowie durch Altlasten, Verbrennungsprozesse etc.	-
Hexachlorbutadien	Keine Produktion, kein Einsatz (früher Biozid, Zwischenprodukt, etc.)	- Emissionen als Nebenprodukt in der Chlorchemie (in 1995 < 10 kg Luft; < 14 kg Wasser)	-

Stoffname	Verwendung	Emissionen in Deutschland - Emissionspfade	Relevant für Leitfaden
Pentachlorbenzol	Ausgangsprodukt für die Herstellung des Fungizids Pentachlornitrobenzol (Quintozen)	- Emissionen können bei der Quintozen-Herstellung entstehen; historisch bedingte Einträge durch frühere Anwendung von HCB und Quintozen, die Pentachlorbenzol als Verunreinigung enthielten	-
1,2,4 Trichlorbenzol	80% Zwischenprodukt, 14% Prozesslösungsmittel; außerdem: Farben/Lacke, techn. Hilfsstoffe, Lösemittel, Treibstoffe/Öle, Pflanzenschutz/ Desinfektionsmittel	- EU-weite Einträge in die Umwelt: 15 t (geschätzt nach TGD für die Summe der Szenarien „Zwischenprodukt“, „Prozeßlösungsmittel“, „andere“ und „Farbstoffträger“)	-
1,2,3 Trichlorbenzol	Zwischenprodukt für die Synthese von Pestiziden über 2,3,4-Trichlornitrobenzol; außerdem wie das 1,2,4-Isomere als Lösemittel (Farben, Lacke)		-
Alachlor	PSM (selektives Vorlaufherbizid) In Deutschland keine Produktion, kein Verbrauch	- Gering	-
Atrazin	PSM (Boden- und Blattherbizid) Keine Produktion, kein Verbrauch;	- Emissionen durch Rückstände in Böden durch historische Anwendungen sowie durch illegalen Einsatz	-
Chlorfenvinphos	PSM (Insektizid und Akarizid)	- Immissionen in Oberflächengewässern können zur Zeit nicht nachgewiesen werden	-
Chlorpyrifos	PSM (Insektizid)	- Immissionen in Oberflächengewässern können zur Zeit nicht nachgewiesen werden	-
Diuron	PSM (Herbizid) Geringerer Einsatz als Biozid in Farben/Lacken	- hohe Immissionen in Oberflächengewässern nachweisbar; Einträge wahrscheinlich hauptsächlich über Punktquellen	-
Endosulfan	PSM (Insektizid, Akarizid), in Deutschland nicht zugelassen	- keine Immissionen in Oberflächengewässern nachweisbar	-
Isoproturon	PSM (Herbizid)	- hohe Belastungen in Oberflächengewässern nachweisbar	-
Hexachlorcyclohexan (γ-HCH, Lindan)	PSM (Insektizid), Arzneimittel gegen Kopfläuse; In D nicht zugelassen	- industrielle Direkteinträge (Rhein 2000: < 1 kg; Elbe 2000: ca. 10 kg); Schätzungen über diffuse Einträge: ca. 500 kg	-
Simazin	PSM (Herbizid); in Deutschland nicht zugelassen	- relativ hohe Einträge in Oberflächengewässer (mit abnehmender Tendenz) nachweisbar; Ursache historische und/ oder illegale Anwendungen	-
Trifluralin	PSM (Herbizid)	- keine diffusen Einträge zu erwarten; keine industriellen Direkteinträge bekannt	-
Benzol	Zwischenprodukt für die Aromatenchemie, Bestandteil von Vergaserkraftstoff (~1%)	- Gewässeremissionen in D nach „realistic worst case“ Schätzung: 4.540 t; Luftemissionen: 30.000 t	-

Stoffname	Verwendung	Emissionen in Deutschland - Emissionspfade	Relevant für Leitfaden
Bromierte Diphenylether (PentaBDE)	Additives Flammschutzmittel in weichen Polyurethanschäumen (z.B. Nackenstützen in Autos, Polstermöbel, Verpackungen); in D nur noch geringe Mengen	- „Worst case“ Abschätzung für die EU ergibt Gewässeremissionen von 5,26 t; - Produkte haben lange Lebensdauer (Depot)	+ (Flammschutzmittel)
Kurzkettige Chlorparaffine (SCCP)	Kühlschmierstoff (Metallbearbeitung), Farben, Flammschutzmittel (Gummi, Textilien), Dichtungsmittel, Leder; in D nur noch geringe Mengen	- Gering (in emissionsrelevanten Anwendungsbereichen nur noch sehr geringe Verwendung)	+ (Flammschutzmittel, Kühlschmierstoffe)
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	Ganz überwiegend als Weichmacher für PVC (z.B. Bodenbeläge, Kabel, Schläuche, Folien, Unterbodenschutz, Schuhsohlen); außerdem in Farben, Lacke, Dispersionen etc.	- Überwiegend über Verbleib DEHP-haltiger Produkte/Partikel in der Umwelt (ca. 574 t/a) und Außenraumanwendungen (177 t/a); bei Herstellung/Verarbeitung nur geringe Emissionen - Produkte haben lange Lebensdauer (Depotwirkung)	++ (Weichmacher)
Nonylphenole (NP)	Nonylphenol: NPEO-Herstellung, Klebstoffe, Lacke; NPEO: Tenside, Emulgatoren	- Produktion/Verarbeitung: nur geringe Emissionen; - Kommunale Kläranlagen ca. 21 t/a (z.T. über Indirekteinleiter) - Agrarchemie: ca. 10 t	++ (Emulgatoren)
Octylphenole (OP)	In D nur noch geringe Verwendung (früher ähnlich NP)	- Emissionen überwiegend über OPEO-Verunreinigungen in NPEO-Produkten (s. Nonylphenol)	(+) (Emulgatoren)
Pentachlorphenol (PCP)	Holzschutzmittel, Textilien, Leder, Konservierungsmittel; in D Anwendungsverbot	- Behandelte Stoffe haben lange Lebensdauer (Depotwirkung) - Einträge nur noch durch Depots oder Import (z.B. in Textilien)	-
Tributylzinnverbindungen (TBT)	Antifouling-Farben für Schiffe; nicht biozide Anwendungen: organische Synthesehilfsmittel (< 200 t/a TBTCI); Frühere Anwendungen: Holzschutz, Leder, Papier, Textilien, Polyisobutylen-Dachbahnen, Silikondichtmassen, Topfkonservierungen	- Überwiegend über Antifouling-Farben - Produkte haben z.T. lange Lebensdauer (Depot); aus alten Verwendungen, Verunreinigung in Mono-/Dibutylzinnverbindungen etc. über kommunale Kläranlagen: ca. 20 – 40 kg/a	-

Anhang 2 - R-Sätze

R-Satz	Kriterium	
Einstufung aufgrund bestimmter Auswirkungen auf Gewässer		
Sehr giftig für Wasserorganismen/ Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben	Der Stoff ist sehr giftig für Fisch, Kleinkrebs oder Alge <u>sowie</u> nicht leicht abbaubar oder bioakkumulierbar.	R50/53
Sehr giftig für Wasserorganismen	Der Stoff ist sehr giftig für Fisch, Kleinkrebs oder Alge.	R50
Giftig für Wasserorganismen/ kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben	Der Stoff ist giftig für Fisch, Kleinkrebs und Alge sowie nicht leicht abbaubar oder bioakkumulierbar	R51/53
Schädlich für Wasserorganismen/ kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben	Der Stoff ist schädlich für Fisch, Kleinkrebs oder Alge sowie nicht leicht abbaubar. <u>Und</u> es liegen keine zu- sätzlichen, wissenschaftlichen Nachweise vor, anhand derer sicher festgestellt werden kann, dass weder der Stoff noch seine Abbauprodukte eine potenzielle oder spät einsetzende Gefahr für die Gewässer darstellen.*	R52/53
Schädlich für Wasserorganismen	Stoffe, die nicht unter die vorgenannten R-Sätze fallen, die aber nachweislich eine Gefahr für die Struktur/ das Funktionieren aquatischer Ökosysteme darstellen.	R52
Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben	Stoffe, die nicht unter die vorgenannten R-Sätze fallen, aber nachweislich aufgrund ihrer Persistenz und Ak- kumulierbarkeit sowie vorhergesagtem oder beobach- tetem Verhalten eine längerfristige Gefahr für die Struktur/ das Funktionieren aquatischer Ökosysteme darstellen. <u>Und</u> es liegen keine zusätzlichen, wissen- schaftlichen Nachweise vor, anhand derer sicher fest- gestellt werden kann, dass weder der Stoff noch seine Abbauprodukte eine potenzielle oder spät einsetzende Gefahr für die Gewässer darstellen.*	R53

* Der Nachweis kann darin bestehen, dass ein schneller Abbau in Gewässern belegt oder dass eine chronische Toxizität > 1 mg/l (NOEC) in verlängerten Toxizitätsprüfungen an Daphnien oder Fischen gezeigt wird.

R-Satz	Kriterium	
Gefahren für die menschliche Gesundheit		
Verdacht auf krebserzeugende Wirkung	Stoffe, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch ungenügende Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die aber nicht ausreichen, um eine Einstufung als R45 vorzunehmen.	R40
Kann Krebs erzeugen	Stoffe, die bekanntermaßen krebserzeugend sind oder aufgrund von Tierversuchen als krebserzeugend angesehen werden oder Anlass zur Besorgnis geben.	R45
Kann vererbare Schäden verursachen	Stoffe, die bekanntermaßen erbgutverändernd wirken oder aufgrund von Tierversuchen als erbgutverändernd angesehen werden oder Anlass zur Besorgnis geben.	R46
Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition	Bei wiederholter oder längerer Exposition kann ein schwerer Gesundheitsschaden (funktionelle oder morphologische Veränderung) verursacht werden.	R48
Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen	Stoffe, die die Fruchtbarkeit beim Menschen beeinträchtigen.	R60
Kann das Kind im Mutterleib schädigen	Stoffe, die beim Menschenentwicklungsschädigend wirken.	R61
Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen	Stoffe, die Anlass zur Besorgnis geben, die Fruchtbarkeit beim Menschen zu beeinträchtigen.	R62
Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen	Stoffe, die Anlass zur Besorgnis geben, beim Menschenentwicklungsschädigend zu wirken.	R63
Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen	Stoffe, die die Gesundheit eines gestillten Säuglings beeinträchtigen können.	R64
Irreversibler Schaden möglich	Stoffe, die wegen möglicher erbgutverändernder Wirkung auf den Menschen zur Besorgnis Anlass geben. Es liegen einige Hinweise aus geeigneten Mutationsversuchen vor, die jedoch nicht ausreichen um eine Einstufung als R46 vorzunehmen.	R68

Anhang 3 – Datenbanken

Die Stoffliste in Teil 1 des Leitfadens stellt eine Auswahl der Stoffe dar, die für Europäische Gewässer als besonders problematisch angesehen werden. Weitere Stofflisten von Bedeutung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Tabelle enthält außerdem auch Hinweise auf weitere empfehlenswerte Datenbanken, mit deren Hilfe allgemein erste Informationen zu möglicherweise kritischen Eigenschaften eines bestimmten Stoffes gefunden werden können. Zudem enthält die Tabelle einen Verweis auf sogenannte Emissionsszenarien-Dokumente, die für bestimmte Branchen und Prozesse Hinweise auf realistische Emissionsfaktoren enthalten und für eine vertiefende Expositionsanalyse genutzt werden können.

Inhalt	Informationsstatus	Institution	Zugang
OSPAR List of <i>Substances of Possible Concern</i> : Stoffe mit Verdacht auf PBT-Eigenschaften	Verdacht	OSPAR	www.ospar.org
Prioritäre Stoffe für die Meeresumwelt	Definitive Besorgnis	OSPAR	www.ospar.org
Prioritäre Stoffe in Europäischen Gewässern	Definitive Besorgnis	EU Kommission	http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-dangersub/index_en.html
Prioritätenlisten der EU Altstoffverordnung	Teilweise regulative Maßnahmen zu erwarten	EU	http://ecb.jrc.it
Liste Wassergefährdender Stoffe	Definitive Einstufung	UBA	www.umweltbundesamt.de/wgk.htm
Observation List: Gefährliche Stoffe, deren Einsatz sorgfältig überprüft werden sollte	Definitive Besorgnis	KEMI	www.kemi.se
List of Undesirable Substances: Gefährliche Stoffe, deren Einsatz sorgfältig überprüft werden sollte	Definitive Besorgnis	Danish EPA	http://mst.dk/homepage/
Liste prioritärer Stoffe mit Verdacht auf hormonähnliche Eigenschaften	Verdacht	EU Kommission	http://europa.eu.int/comm/environment
PBT Profiler: Online-Instrument zur Prüfung von Substanzen auf ihre möglichen PBT-Eigenschaften (keine Stoffliste!)	Indizien auf Basis modellierter Stoffeigenschaften	US EPA	www.epa.gov/oppt/pbtprofiler
Syracuse EPIWIN: Software zur Prüfung von Substanzen auf ihre umweltbezogenen Eigenschaften auf der Basis ihrer Molekülstruktur (etwa 100.000 Stoffe)	Indizien auf Basis modellierter Stoffeigenschaften	Syracuse	http://esc.syrres.com/
N-Class Data Base des schwedischen Chemikalieninspektorates: Umweltbezogene Daten von etwa 7900 Stoffen	Indizien auf Basis gemessener Stoffeigenschaften	KEMI	www.kemi.se/aktuellt/nclass_eng.htm
EnviChem: Datenbank des Finish Environmental Institutes mit umweltbezogenen Stoffdaten	Indizien auf Basis gemessener Stoffeigenschaften	FEI	www.environment.fi/syke.htm (CD ROM)

Inhalt	Informationsstatus	Institution	Zugang
Ecotox Database (einschließlich AQUIRE): Stoffdatenbank mit umweltbezogenen Stoffdaten	Indizien auf der Basis von gemessenen Stoffeigenschaften	US EPA	www.epa.gov/ecotox/
Environmental Residue-Effects Database (ERED): Literaturdatenbank der Amerikanischen Umweltbehörde	Indizien auf der Basis gemessener Rückstandskonzentrationen im Körpergewebe und biologischer Effekte	US EPA	www.wes.army.mil/el/ered/
Risk Line: Datenbank zu gesundheitlichen und umweltbezogenen Stoffeigenschaften	Monographische Informationen (peer reviewed)	Kemi	www.kemi.se/riskline/index.htm
SEARCH CLASSLAB: Datenbasis der in der EU als gefährlich eingestuft Stoffe (67/548, Anhang 1) sowie Vorschläge für Neueinstufungen	Definitive Einstufung	ECB	Http://ecb.jrc.it/classification-labelling/
SPIN: Datenbank der Nordischen Länder über die Verwendung von Stoffen in Zubereitungen	Hinweise auf Anwendungsbereiche von Stoffen	Nordic Chemicals Group	www.spin2000.net/spin.html
TGD: Emissionsszenarien im <i>EU Technical Guidance Document</i> (chapter 4) zur Risikobewertung chemischer Stoffe	Hinweise auf anwendungsspezifische Freisetzungsfaktoren für die Abschätzung der Exposition	ECB	http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/

Anhang 4 - Glossar

Akute Toxizität: Schädigung (tödlich oder nicht tödlich), die aus einer einmaligen Einwirkung (andauernd oder unterbrochen) von Stoffen resultiert. Die Beobachtungszeit ist kürzer als der Generationswechsel der betroffenen Organismen (zwischen Minuten und mehreren Tagen). Üblicherweise überschreitet die Test-Dauer bei umweltbezogenen, akuten Testsystemen 96 Stunden nicht.

Altstoffe: Stoffe, die bereits vor September 1981 in der EU produziert und/oder gehandelt wurden.

Anaerobe Abbaubarkeit: Abbaubarkeit einer Substanz unter Sauerstoffmangel. Die anaerobe Abbaubarkeit lässt Rückschlüsse auf das Verhalten von Stoffen in Kläranlagen (Faulschlamm) oder Sedimenten zu.

BAT (Best Available Technique = Beste Verfügbare Technik): BAT beschreibt den umweltbezogenen „Stand der Technik“ auf europäischer Ebene. Dabei geht es um Techniken, die industriell realisiert sind.

BCF (Bionkonzentrationsfaktor): Experimentell (OECD-Richtlinie 305 A-E) ermitteltes Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffes im Organismus und dem ihn umgebenden Wasser.

BEP (Best Environmental Practice = Beste Umweltpraxis): Beste, geeignete Kombination von Maßnahmen, die einen umweltgerechten Umgang mit gefährlichen Stoffen sicherstellt. Der Schwerpunkt liegt auf Maßnahmen zur Information der Stoffanwender, auf Standards zur Organisation von Arbeitsabläufen, Wartungs- und Überwachungsmaßnahmen sowie der sparsamen Verwendung von Stoffen.

Biozide: Stoffe und Zubereitungen, die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Weg Schadorganismen zu bekämpfen jedoch nicht im Agrarbereich eingesetzt werden (Pflanzenschutzmittel).

BSB (Biochemischer Sauerstoffbedarf): Menge des Sauerstoffes, der während des biologischen Abbauprozesses von den Mikroorganismen verbraucht wird.

Bioakkumulation: Anreicherung einer Substanz in einem Organismus über die Konzentration im umgebenden Medium hinaus. Bioakkumulation umfasst die Aufnahme der Substanz aus dem umgebenden Medium (Bionkonzentration) und über die Nahrung (Biomagnifikation).

Chronische Toxizität: Nicht tödliche Schädigung, die aus einer andauernden Exposition gegenüber einer Substanz oder einer Mischung verschiedener Substanzen über einen Zeitraum, der nicht kürzer als ein Generationszyklus der betroffenen Organismen ist, resultiert.

Compounds: Additiviertes Polymergranulat zum Einsatz in der Kunststoffverarbeitung. Der Gehalt an Additiven entspricht der Anwendungskonzentration.

Dampfdruck: Druck mit dem ein Stoff aus der flüssigen oder festen Phase in die Gasphase übergeht (verdampft). Der Dampfdruck nimmt mit steigender Temperatur zu und charakterisiert die Flüchtigkeit eines Stoffes.

Diffuse Verluste: Freisetzen mobiler Stoffe aus Erzeugnissen und Zubereitungen außerhalb von Anlagen und anderen geschlossenen Nutzungs- und Entsorgungssystemen. Der Eintrag eines Stoffes in die Umwelt wird nicht durch Punktquellen, das heißt durch den Herstellungsprozess oder die Verarbeitung in wenigen, großen Anlagen bestimmt.

EC₅₀ (Effektive Konzentration): Konzentration einer Substanz, bei der 50% der Testorganismen den betrachteten Effekt zeigen.

Einstufung: Beurteilung eines Stoffes nach gefahrenbezogenen Merkmalen auf der Basis EU weit harmonisierter Kriterien und standardisierter Testverfahren. Je nach Gefahrenmerkmalen werden dem Stoff ein oder mehrere Risikosätze (R-Sätze) zugeordnet. Die Klassifizierung muss nicht automatisch zu einer entsprechenden Kennzeichnung als „gefährlicher Stoff“ führen.

EINECS (European Inventory of Existing Chemical Substances): Liste der Stoffe, die vor dem 18. September 1981 auf den europäischen Markt gebracht worden sind („Altstoffe“, etwa 100.000 Einträge).

ELINCS (European List of Notified Chemical Substances): Verzeichnis der EU über Stoffe, die nach dem 18. September 1981 angemeldet wurden („Neustoffe“, etwa 3.000 Einträge).

Endokrin wirksame Substanzen: Körperfremde Substanzen, die Veränderungen im System der körpereigenen Botenstoffe (Hormone) hervorrufen und dadurch nachteilige Effekte für Organismen oder ihre Nachkommen haben. Für das marine System gilt eine allgemeiner gehaltene Definition: Substanzen, die direkt oder indirekt in das hormonelle System von Organismen eingreifen, indem sie hormonähnliche Wirkung zeigen oder Enzymsysteme, die das Hormongleichgewicht steuern, beeinflussen.

Erzeugnis: Aus einem oder verschiedenen Materialien (Fasern, Polymermatrix, Metallgitter, Glas) hergestelltes Produkt, dessen funktionelle Eigenschaften überwiegend vom Materialgefüge, Oberflächenstruktur, Form oder Gestalt bestimmt werden. Chemische Stoffe und Zubereitungen können als Zusatzstoff oder Verunreinigung enthalten sein.

EU-Umweltzeichen (Eco-Label): Umweltzeichen der EU (Verordnung (EWG) Nr. 880/92), das an Produkte verliehen wird, die während ihrer gesamten Lebensdauer geringere Umweltauswirkungen als vergleichbare herkömmliche Produkte haben (beispielsweise: Farben und Lacke, Spülmittel, Waschmittel).

Exposition: Einwirkung von Stoffen auf einen Organismus oder auf die chemische Zusammensetzung von Umweltmedien.

Formulierer: Industrielle oder gewerbliche Unternehmen, die Zubereitungen aus einzelnen Stoffen herstellen.

Gefahrstoffe: Nach §19 des deutschen Chemikaliengesetzes werden als „Gefahrstoffe“ bezeichnet: Gefährliche Stoffe und Zubereitungen im Sinne der EU Richtlinie 67/548; Stoffe und Zubereitungen mit sonstigen chronisch schädigenden Eigenschaften; Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse aus denen bei der Herstellung und Verwendung gefährliche Stoffe und Zubereitungen entstehen oder freigesetzt werden können.

Grunddatensatz: Für die Anmeldung eines Stoffes nach dem Chemikaliengesetz vorzulegende Stoffinformationen wie Produktionshöhe, chemisch-physikalische Eigenschaften sowie toxikologische und ökotoxikologische Prüfdaten.

Halbwertszeit: Zeitraum, nach dem die Hälfte einer Stoffmenge abgebaut oder zerfallen ist.

HELCOM: Helsinki-Kommission, die im Rahmen der Helsinki-Konvention zum Schutz der Meeresumwelt des Ostseegebietes die Zusammenarbeit der neun Ostseeanrainerstaaten koordiniert.

IC₅₀ (Inhibierende Konzentration): Konzentration einer Substanz, die eine Hemmung des betrachteten Parameters bei 50% der Testorganismen bewirkt.

ISO 14.001: Internationale Norm, die die Einführung, Inhalte und Umsetzung eines Umweltmanagementsystems regelt.

IUCLID (International Uniform Chemical Information Database): Datenbank des European Chemicals Bureau (ECB) mit Angaben u. a. zur Produktionshöhe, chemisch-physikalischen Eigenschaften, Toxikologie und Ökotoxikologie der Stoffe, die in der EU in Tonnagen über 1000 t pro Jahr produziert werden.

Kalandrieren: Kontinuierliches Verfahren, bei dem der Kunststoff zunächst im Spalt zweier gegenläufig rotierender und beheizter Metallwalzen aufgeschmolzen wird. Weitere, nachgeschaltete Walzen sorgen für die zusätzliche Homogenisierung und Dickeneinstellung des flächigen Endproduktes. Auf diese Weise werden vor allem Platten und Folien, aber auch Bodenbeläge und Kunstleder gefertigt.

Karzinogenität: Krebserzeugende Wirkung von Stoffen und Zubereitungen beim Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut sowie die Erhöhung der Krebshäufigkeit.

Kennzeichnung von Stoffen: Ausweisung eines Stoffes oder einer Zubereitung als gefährlich durch entsprechende Symbole (z.B.: Xn = gesundheitsschädlich; N = umweltgefährlich). Nicht alle gefährlichen Eigenschaften eines Stoffes führen automatisch zur Kennzeichnung.

Kombinationswirkungen: Zusammenwirken von Stoffen im Organismus: additive (Summation von Einzelwirkungen), synergistische (Verstärkung von Einzelwirkungen) und antagonistische Wirkungen (Einzelwirkungen heben sich gegenseitig auf oder schwächen sich ab).

Leaching: Langsame Freisetzung chemischer Stoffe aus einer Matrix bei Wasserkontakt.

LC₅₀ (Letale Konzentration): Konzentration einer Substanz, die für 50% der Testorganismen tödlich ist.

Lebensdauer/-zeit eines Produktes: Umfasst die Rohstoffherzeugung, Entwicklung, die Herstellung, den Vertrieb, die Verwendung und die Entsorgung eines Produktes.

Leichte Abbaubarkeit (readily biodegradable): Klassifizierung von Substanzen, die in festgelegten Abbautests (OECD 301 A-D, OECD 306) ein positives Ergebnis (70% Abbau organischer Kohlenstoff DOC, 60% Entwicklung CO_2/O_2 im Vergleich zur theoretisch möglichen Menge) erzielen. Von derartigen Substanzen wird angenommen, dass sie in der aquatischen Umwelt unter ausreichender Sauerstoffversorgung schnell einem Totalabbau (Mineralisierung) unterliegen.

$\log P_{\text{OW}}$ (= $\log K_{\text{OW}}$): Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten; Stoffe, deren $\log K_{\text{OW}} > 3$ ist, sind geeignet sich in Organismen anzureichern.

Masterbatch: Farbmittel und/oder Additivkonzentrate in fester Kunststoff- oder kunststoffähnlicher Matrix mit Gehalten an Farbmitteln und/oder Additiven, die höher sind als in der Endanwendung.

Mineralisierung: Totalabbau einer organischen Substanz zu Kohlendioxid, Wasser und anorganischen Salzen.

Mutagenität: Erbgutverändernde Wirkung von Stoffen sowie die Erhöhung der Häufigkeit vererbbarer genetischer Schäden.

Nasse Deposition: Deposition von in Nebel oder Regen gelösten Substanzen.

Natürliche Hintergrundwerte: Natürlicherweise in der Umwelt auftretenden Konzentrationen von nicht synthetischen Stoffen.

Neu-Stoffe: Stoffe, die nach September 1981 auf den Europäischen Markt gebracht wurden. Diese Stoffe müssen nach dem Chemikaliengesetz angemeldet werden.

NOEC (No observed effect concentration): Höchste Konzentration einer Substanz, die im Langzeit-Test keinen beobachtbaren Effekt hervorruft.

OSPARCOM (OSPAR): Oslo- und Paris-Kommission, die die Zusammenarbeit der Vertragsstaaten im Rahmen der OSPAR-Konvention zum Schutz des Nord-Ost-Atlantiks vor Verschmutzung (durch Schiff- und Luftfahrzeuge sowie von Land aus) koordiniert. Vorläufer waren bis 1996 die Paris-Kommission (PARCOM) und die Oslo-Kommission (OSCOM).

PEC (Predicted Environmental Concentration): Auf der Basis von Produktions- und Marktvolumen, Anwendungsmustern und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Stoffen werden mit Hilfe von mathematischen Modellen, die den Transport und Eintrag simulieren, Umweltkonzentrationen für bestimmte Bereiche der Umwelt berechnet.

Persistenz: Beständigkeit einer Substanz in der Umwelt. Für ein spezielles Umweltmedium ist Persistenz die Eigenschaft einer Substanz, die die Dauer ihres Verbleibs in diesem Medium bestimmt, bevor sie physikalisch entfernt, chemisch verändert oder biologisch abgebaut wird.

PNEC (Predicted No Effect Concentration): Auf der Grundlage von in Labortests ermittelten akuten oder chronischen Wirkkonzentrationen werden unter Anwendung von Sicherheitsfaktoren Konzentrationen berechnet, bei denen keine Effekte in der Umwelt mehr erwartet werden.

Primärabbau: Auf biologischen Abbau zurückzuführende Änderungen in der chemischen Struktur der Substanz. Zuweilen führt der Primärabbau lediglich zum Entstehen biologisch stabiler Abbauprodukte. Entsprechend klein wäre der erreichte Prozentsatz im Totalabbau.

Produkt: Stoffe, Zubereitungen, Halbzeuge, Erzeugnisse, komplex zusammengesetzte Gebrauchsgegenstände oder andere Güter, die mit dem Zweck der Vermarktung industriell hergestellt werden.

POP (Persistent Organic Pollutant): Organische Stoffe, die in der Umwelt persistent sind, sich anreichern können, toxische Eigenschaften besitzen und über weite Strecken transportiert werden können.

Potenzielle Abbaubarkeit (= mögliche Abbaubarkeit = inhärente Abbaubarkeit = inherent biodegradability): Klassifizierung von Substanzen, die in festgelegten Abbautests (OECD 302 A-C) ein positives Ergebnis erzielen. Von derartigen Substanzen wird angenommen, dass sie in der aquatischen Umwelt unter aeroben Bedingungen einem Primär- oder Totalabbau unterliegen können.

PBT`s: Stoffe, die gleichzeitig persistent, toxisch und bioakkumulierbar sind.

Reproduktionstoxizität: Fortpflanzungsgefährdende Wirkung von Stoffen und Zubereitungen beim Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut, die nicht vererbbar ist, sowie die Erhöhung derartiger Schäden oder die Beeinträchtigung der männlichen und weiblichen Fortpflanzungsfunktionen oder -fähigkeit.

R-Satz (Risiko-Satz): Hinweise auf gefährliche Eigenschaften (z.B. „giftig gegenüber Wasserorganismen“ = R51) von Stoffen nach der EU-Richtlinie 67/548 EWG oder GefStoffV.

Simulationstest zur Abbaubarkeit: Testverfahren, bei dem die realen Umweltbedingungen des Abbaus nachgestellt werden (Wasser-Sediment-System, Temperatur, standorttypische Bakteriengemeinschaft und -konzentration).

Stoff: Chemische Elemente und ihre Verbindungen in natürlicher Form oder hergestellt durch ein Produktionsverfahren, einschließlich der zur Wahrung der Produktstabilität notwendigen Zusatzstoffe und der bei der Herstellung unvermeidbaren Verunreinigungen, mit Ausnahme von Lösungsmitteln, die von dem Stoff ohne Beeinträchtigung seiner Stabilität und ohne Änderung seiner Zusammensetzung abgetrennt werden können.

Subakute Toxizität: Eine nicht unmittelbar tödliche Schädigung, die aus einer andauernden oder unterbrochenen Exposition gegenüber einer Substanz oder einer Mischung verschiedener Substanzen über einen Zeitraum, der kürzer als die Generationszeit der betroffenen Organismen ist, resultiert.

Teratogenität: Fruchtschädigende Eigenschaft, s. Reproduktionstoxizität.

TGD (Technical Guidance Document): Technische Leitlinien zur Umsetzung der EU-Richtlinie 93/67/EEC über die Risikobewertung für Neustoffe (nach September 1981 angemeldet) und der Verordnung 1488/94/EWG über die Risikobewertung von Altstoffen.

TEGEWA: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie.

Totalabbau: Eliminationsrate einer Substanz, die aus einer Mineralisierung in Kohlendioxid, Sauerstoff und anorganische Salze sowie aus dem Aufbau neuer Biomasse der abbauenden Mikroorganismen resultiert.

Toxizität: Das Potenzial einer Substanz, schädigende Effekte gegenüber Organismen und ihren Nachkommen auszuüben. Toxische Effekte sind z.B.: Verminderung der Überlebensrate, des Wachstums und der Reproduktion, Karzinogenität, Mutagenität oder Teratogenität sowie andere schädliche Effekte, die über Veränderungen im hormonellen System ausgelöst werden.

Trockene Deposition: Deposition von gasförmigen Substanzen oder Partikeln, die angelagerte Stoffe mit sich tragen. Umgekehrter Vorgang zur Volatilität.

Umweltgefährlichkeit: Stoffe und Zubereitungen, die im Fall eines Eintritts in die Umwelt eine sofortige oder später einsetzende Gefahr für ein oder mehrere Umweltkompartimente zur Folge haben, sind umweltgefährlich.

VCI: Verband der Chemischen Industrie

Volatilität: Übergang einer Substanz aus fester Phase oder Wasser in die Atmosphäre durch Diffusion.

vPvBs: Sehr persistente und sehr bioakkumulierbare Stoffe (engl. very persistent and very bioaccumulative).

WGK: Wassergefährdungsklasse

Zehn-Tage-Fenster: Der Zeitraum von zehn Tagen, der beim biologischen Abbau einer Substanz unmittelbar mit Ende der lag-Phase (Verzögerung, bis die Bakterienkultur ihre volle Abbauleistung erbringt) beginnt.

Zubereitung: Gemenge, Gemische und Lösungen, die aus zwei oder mehreren Stoffen bestehen. Dazu gehören auch polymerhaltige Zubereitungen wie „masterbatches“ oder „compounds“.

Anhang 5 – Abkürzungsverzeichnis

BCF	Faktor für die Bioakkumulation von Stoffen in Organismen
DeBDPE	Decabromdiphenylether
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
DT ₅₀	erforderliche Zeit, bis 50% der Substanz abgebaut ist (Halbwertszeit).
EC ₅₀	Konzentration im Test, bei der 50% der Testorganismen schädigende Effekte zeigen
ECB	European Chemicals Bureau
GefStoff V	Gefahrstoffverordnung
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorocyclohexan
IC ₅₀	Konzentration im Test, bei der 50% der Testorganismen in ihrem Wachstum inhibiert werden
LC ₅₀	Konzentration im Test, bei der 50% der Testorganismen sterben
log K _{OW}	Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten eines Stoffes
NE-Metalle	Nicht-Eisenmetalle
NOEC	No Observed Effect Concentration = höchste getestete Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde
NP	Nonylphenole
NPEO	Nonylphenoethoxylat
OP	Oktylphenole
OPEO	Oktylphenoethoxylat
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT-Stoffe	Stoffe, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch sind
PCP	Pentachlorphenol
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
PSM	Pflanzenschutzmittel
PVC	Polyvinylchlorid
SCCP	short chain chlorinated paraffins= kurzkettige Chlorparaffine
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TBT	Tributylzinn
TGD	Technical Guidance Document: Technische Anleitung zur Erstellung einer EU-Riskobewertung
TRGS	Technische Regeln Gefahrstoffe
VwVwS	Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe
WGK	Wassergefährdungsklasse

Anhang 6 - Literatur und Gesetze

- Böhm et al: Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Forschungsvorhaben des Umweltbundesamt (UBA-Texte 68/02), September 2002.
- Chemikaliengesetz: Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen. Zuletzt geändert am 06.08.2002. Im Internet: <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/chemg/gesamt.pdf>
- EU Kommission: Prioritäre Substanzen in Europäischen Gewässern: Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Im Internet: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l_331/l_33120011215de00010005.pdf
- Europäische Standard Emissionsszenarios: sind enthalten im Kapitel 7 des "Technical Guidance document in support of the 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". Im Internet: <http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/>
- GefStoffV: Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV). Stand 01.01.2003. Im Internet unter <http://www.baua.de/prax/ags/gefahrstoffvo.pdf>
- OECD Testmethoden: CO₂ Evolution test (OECD 301B), MITI Biodegradation Test (OECD 301C), Closed Bottle TEST (OECD 301D), Modified OECD Screening Test (OECD 301E), Manometric Respirometry Test (OECD 301F), Tests on inherent biodegradability OECD 302 – die Testmethoden sind im Anhang V der Richtlinie 67/548/EWG beschrieben. Im Internet: <http://ecb.jrc.it/testing-methods>
- OSPAR List of substances of possible concern (Reference Number 2002-17). Im Internet: <http://www.ospar.org/eng/html/substances/content.htm>
- TRGS 440: Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen durch Gefahrstoffe am Arbeitsplatz: Ermitteln von Gefahrstoffen und Methoden zur Gefahrstoffprüfung. Zuletzt geändert 3/2002. Im Internet unter <http://www.baua.de/prax/ags/trgs440.pdf>
- VwVwS: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS) Vom 17. Mai 1999. Im Internet: <http://www.umweltdaten.de/down-d/vwvws.pdf>

Wassergefährdungsklassen: Informationen zur Einstufung in Wassergefährdungsklassen sowie Downloads von Formularen finden sich auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.umweltbundesamt.de/wgs/wgs-index.htm>)

Weißbuch Chemikalienpolitik: Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Weißbuch – Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. Komm(2001) endgültig. Im Internet unter http://europa.eu.int/comm/environment/chemicals/0188_de.pdf

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL DREI

Produktspezifische Strategie – Additive in Kunststoffen

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Ahrens, Andreas; Heitmann, Kerstin

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

3.	Produktspezifische Strategie - Additive in Kunststoffen	4
3.1	Kunststoffadditive und die Struktur der Wertschöpfungskette	4
3.2	Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe	6
3.3	Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale	7
3.4	Migrationsverhalten und Produktqualität	12
3.5	Kunststoffadditive in besonderen Anwendungsbereichen	14
3.6	Abfallrelevante Fragen mit Bezug zum Gewässerschutz	15
3.7	Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette	16
3.8	Vergleichsdaten über die Stoffeigenschaften wichtiger Additive	18
3.9	Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette	22
	Anhang 1 – Vergleichende Stoffbewertung	24
	Anhang 2 - Abkürzungsverzeichnis	28
	Anhang 3 – Literatur	30

3. Produktspezifische Strategie - Additive in Kunststoffen

Die Substitution von Kunststoffadditiven erfordert einige besondere Bewertungsschritte. Das folgende Kapitel enthält Hinweise zur:

- Identifikation potentiell gewässergefährdender Eigenschaften und Verwendungen von Kunststoffadditiven
- Kriterien und Maßstäbe für die vergleichende, qualitative Risikobewertung
- Beispiele für den Vergleich von Stoffeigenschaften und Anwendungsszenarien

Anhand dieser Hinweise können die Stoffe, Verarbeitungsprozesse und Anwendungen eingrenzt werden, bei denen vorrangig Umweltrisiken auftreten können und die daher besonderer Beachtung bedürfen. Eine umfassende, quantitative Risikobewertung ist auf der Basis dieses Leitfadens nicht möglich. Für quantitative Expositionsabschätzungen kann ggf. der Entwurf des Emissionsszenario-Dokuments für die Kunststoffverarbeitung herangezogen werden (ESD 98 und ESD 00).

3.1 Kunststoffadditive und die Struktur der Wertschöpfungskette

Kunststoffe enthalten neben den Kunststoffketten oder Netzen (der Matrix) Füllstoffe und Zusatzstoffe (Additive), die die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften so modifizieren, dass sie den spezifischen Anwendungszweck des Kunststoffherzeugnisses erfüllen. Die Zusatzstoffe sind in für sie jeweils typischen Prozentbereichen enthalten:

Typ	Funktion	Max %	Produkte mit hohen Gehalten	Polymere mit hohen Gehalten
Produkt Hilfsstoffe	Füller	70	keine spezifischen Schwerpunkte	
	Weichmacher	40-50	Bodenbeläge, Planen	Weich-PVC
	Flammschutzmittel	20 50	Transport, Bau, Elektro, Elektronik	PP, PE, PS, ABS, PA, PET, PU
	Organisch			
	Mineralisch			
	Farbstoffe	5	keine spezifischen Schwerpunkte	
	UV-Stabilisatoren		Transport, Elektronik, Diverses	PP, PA
Antioxidantien	1	kein Schwerpunkt	PP	
Antistatika		Elektronik, Transport, Haushaltsgeräte	Acetale	
Produktionshilfsstoffe	Wärmestabilisatoren	5	Diverse	Weich-PVC
	Härter	3	Elektronik, Bau	Epoxyharze
	Treibmittel	10	Bau, Verpackung	LDPE, PS, PU
	Schmierstoffe	2	kein Schwerpunkt	Hart-PVC, Harze

Tabelle 3.1: Typische Prozentgehalte der wichtigsten Kunststoffadditive (nach ESD, 1998)

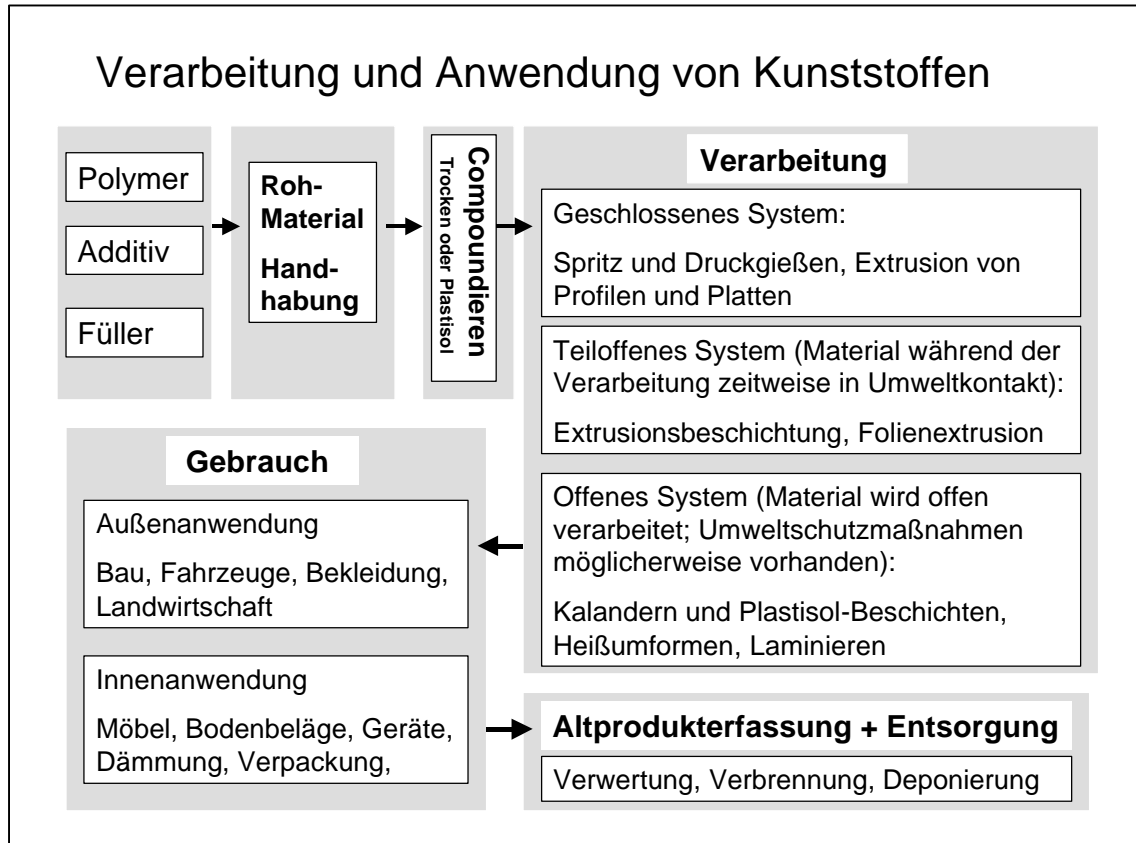


Abbildung 3.3: Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen

3.2 Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe

Unter den für den Gewässerschutz vorrangigen Stoffen (siehe Anhang 1 zu Teil 1) befinden sich einige Substanzen, für die Kunststoffe (Verarbeitung und Nutzung der Erzeugnisse) eine relevante Emissionsquelle darstellen (vergleiche Tab. 3.4). Die Prozentsätze geben den geschätzten Beitrag zu den europäischen Gesamtemissionen der jeweiligen Stoffe an, die aus der Verarbeitung und Nutzung von Kunststoffprodukten resultieren. Die Daten sind den Emissionsschätzungen der Risikobewertungen des EU Altstoffprogramms entnommen.

Metallhaltige Stabilisatoren und Pigmente sind in Tabelle 3.4 nicht mit aufgeführt, weil ihr direkter Beitrag zur aktuellen Gewässerbelastung mit gefährlichen Metallen deutlich unter 5 % liegen dürfte. Das heißt allerdings nicht, dass langfristige Gewässerbelastungen aus der Behandlung, Verwertung und Ablagerung von Kunststoffabfällen zu vernachlässigen wären. Auch Nonylphenoethoxylate, die ebenfalls vorrangig gewässergefährdende Stoffe sind, spielen in der Verwendung von Kunststoffen nur eine untergeordnete Rolle.

Stoff	Funktion	Emissionsbeitrag Kunststoffe ¹	Besorgnisgrund
Mittelkettige Chlorparaffine (MCCP)	Weichmacher Flammschutzmittel	15%	PBT Eigenschaften Nachweis in Gewässern im Bereich der toxischen Wirkschwelle Nachweis in Muttermilch
Polybromierte Diphenylether ^A (PBDPE) PentaBDPE OctaBDPE DecaBDPE	Flammschutzmittel	20%	PBT Eigenschaften der niedrig bromierten Diphenylether; Abbau der hochbromierten Diphenylether zu niedriger bromierten Molekülen in der Umwelt nicht ausgeschlossen Nachweis hochbromierter Diphenylether in Vogeleiern Nachweis von vier- bis siebenfachbromierten Diphenylethern in der Muttermilch.
Tetrabrombisphenol A, Additiv ^B (TBBA)	Flammschutzmittel	100%	Erfüllt die Klassifizierungskriterien für R 50-53, aber kein PBT (Überprüfung im EU Altstoffprogramm läuft)
Hexabromcyclododecan ^B (HBCD)	Flammschutzmittel	10%	Mögliche PBT Eigenschaften werden derzeit im EU Altstoffprogramm geprüft
Diethylhexylphthalat DEHP ^A	Weichmacher	90%	PBT-Grenzfall: Langsamer Bioabbau und ubiquitärer Nachweis in der Umwelt; Bioakkumulation aber keine Biomagnifikation auf der Nahrungskette Reproduktionstoxisch für Säugetiere Nachweis in Muttermilch
^{A)} Prioritärer Stoff sowohl nach Europäischer Wasserrahmenrichtlinie als auch nach OSPAR-Liste von Stoffen für vorrangige Maßnahmen; ^{B)} Prioritärer Stoff nur nach OSPAR-Liste			

Tabelle 3.4: Besonders gewässerrelevante Additive

3.3 Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale

Additive in Kunststoffen können unter bestimmten Umständen eine relevante Quelle der Gewässerbelastung sein. Anhand der folgenden Kriterien können die gewässerrelevanten Additivgruppen, Verarbeitungsbedingungen und Anwendungen eingrenzt werden:

- Additive, die in Massenkunststoffen mit einem hohen Prozentanteil eingesetzt werden: Weichmacher (PVC, PET), Flammschutzmittel (PE, PP, PS, PET, ABS, PU, Weich-PVC)
- Verarbeitung in halboffenen oder offenen Prozessanlagen (z.B. Kalandern oder Spritzbeschichten)
- Verarbeitung unter erhöhter Temperatur (z.B. > 180°C)
- Verarbeitung ohne oder mit unvollständiger Ablufferfassung und -reinigung
- Verarbeitung unter Einsatz von Wasser (Abscheider für Absaugluft oder Materialkühlung)

¹ Beitrag der Kunststoffanwendungen zur europäischen Gesamtemission Mitte/Ende der 90er Jahre. Berechnung auf Basis der Modell-Kalkulationen in den EU Risikobewertungen (Entwurf) für MCCP, DeBDPE, HBCD, TBBA und DEHP; Emissionen aus Materialverlusten während der Lebensdauer und aus Recyclingprozessen („waste remaining in the environment“) im Hinblick auf Einträge in Luft und Gewässer sind berücksichtigt. Für DeBDPE und HBCD dominier(t)en die Emissionen aus Textilanwendungen, für MCCP die Anwendungen in der Metallverarbeitung, der relative Beitrag der Kunststoffe ist im Vergleich dazu relativ klein.

- Anwendung im Außenbereich unter Witterungseinfluss oder bei starkem Abrieb;
- Additive, die speziell in Außenanwendungen eingesetzt werden: UV-Stabilisatoren und Witterungsschutz (in PP, PA, PVC-Plastisolen) sowie Additive in Wasserleitungen (z.B. Wärmestabilisatoren in PP)
- Anwendung im Innenbereich unter erhöhter Temperatur (z.B. > 50°C)
- Additive in Materialien mit großer Oberfläche (z.B. Schäume, Planen, Weichfolien, Bodenbeläge, Tapeten)
- Anwendung in waschbaren Textilien
- Additive mit einem Dampfdruck > 10⁻⁵ Pa bei 20°C.

Kommen mehrere der genannten Faktoren in einem Anwendungsfall zusammen, besteht Besorgnis über erhöhte Freisetzungspotenziale. Aus diesen Modellüberlegungen ergibt sich eine Bewertungsmatrix für das Freisetzungspotenzial von Kunststoffadditiven.

Potenzielle Freisetzung	Einsatzbedingungen von Stoffen und Zubereitungen in Anlagen	Einsatzbedingungen von Erzeugnissen
E sehr hoch	Offene Verarbeitung (Kalandern, Streichbeschichten, Spritzbeschichten, Warmumformen, Laminieren), Verarbeitungstemperatur über 180°C, keine Umweltschutzanlagen nach Stand der Technik	Flächige, umweltoffene Anwendung als Additiv in Gebrauchsartikeln mit Außenanwendungen; Artikel, die regelmäßig mit Wasser gereinigt werden (z.B. Textlinien)
D hoch	Offene Anlage (Kalandern, Beschichten, Warmumformen, Laminieren) mit Abluffterfassung und –reinigung mit Verlagerung auf den Abwasserpfad; andere Abwasserquellen	
C mittel	Halboffene Prozesse (Blasgießen, Filmextrusion, Extrusionsbeschichtung) mit Abluffterfassung und –reinigung nach Stand der Technik.	Kompakte, umweltoffene Anwendung als Additiv in Gebrauchsartikeln mit Außenanwendungen Flächige, umweltoffene Anwendung in Gebrauchsartikeln mit Innenanwendung, keine spezielle Versiegelung der Oberfläche
B gering		Flächige Anwendung in Gebrauchsartikeln mit Innenanwendung mit versiegelter Oberfläche
A Sehr gering	Geschlossene dichte Anlage (Spritz- und Druckgießen, Extrusion von Profilen und Rohren)	Kompakte Innenanwendung bei Raumtemperatur.

Tabelle 3.5: Bewertungsschema zu Verarbeitungs- und Anwendungsbedingungen

Soweit keine detaillierte Information zur Verfügung steht, können für eine erste quantitative Abschätzung des Freisetzungspotenzials Standardemissionsfaktoren angenommen werden, die jeweils nach den Bedingungen des Einzelfalls zu modifizieren sind. In Abbildung 3.6 wird am Beispiel des flammhemmenden sekundären Weichmachers Chlorparaffin der maximale Umwelteintrag auf den einzelnen Stufen der Wertschöpfungskette in Prozent des jährlichen Marktvolumens angegeben (RA MCCP 03). Die Schwankungsbreiten ergeben sich aus den folgenden Faktoren:

- Die Freisetzungsraten von Chlorparaffinen bei der Rohstoffhandhabung dürften norma-

erweise deutlich niedriger als 0,01% liegen, weil Transport und Abfüllung üblicherweise in geschlossenen Anlagen erfolgen.

- In der Verarbeitung ergeben sich die Emissionsspannen aus dem verfahrenstechnischen Prozesstyp und dem technischen Stand von Umwelt- und Arbeitnehmerschutz.
- Für die Gebrauchsphase der additivhaltigen Erzeugnisse in Außenanwendungen wird angenommen, dass das jährliche Freisetzungspotenzial siebenfach höher ist als bei Innenanwendungen. Diese Rate ist für die Emissionsabschätzung mit der Nutzungsdauer des entsprechenden Erzeugnisses zu multiplizieren.
- Die Freisetzung von bis zu 1% pro Jahr aus der Abfall-Lebensphase ist eine sehr grobe Annahme, die im wesentlichen auf Freisetzungen aus Produkten zurückgeht, die nach Ende der Lebensdauer in der Umwelt verbleiben und keiner Abfallbehandlung nach Stand der Technik zugeführt werden (z.B. Erdkabel, Anstriche).

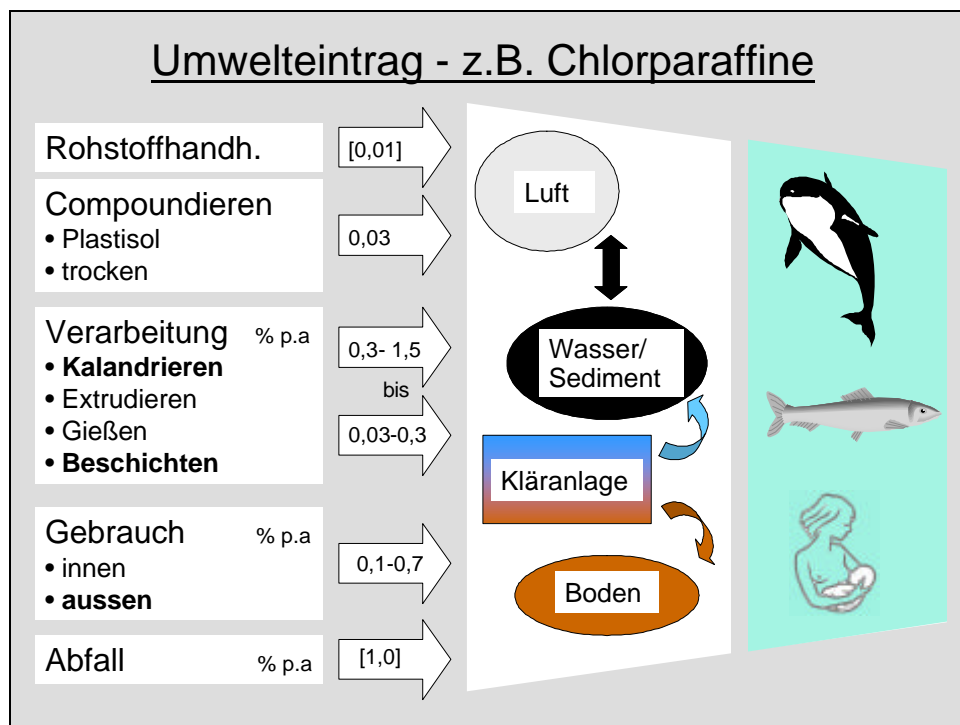


Abbildung 3.6: Umwelteintragspfade am Beispiel von Chlorparaffinen (RA MCCP 03)

In Abbildung 3.7 und 3.8 sind für zwei verschiedene Typen von Additiven die mittleren Freisetzungspotenziale und die entsprechenden Einflussfaktoren in allgemeinerer Form grob quantifiziert. Bei Typ 1 (Weichmachertyp DEHP) lassen sich beispielhaft zwei Szenarien skizzieren:

Die aufgeführten Emissionsfaktoren für den Additiv-Typ 1 bilden das Umwelteintragspotenzial flüssiger Weichmacher in Abhängigkeit von der Verarbeitung ab: DEHP ist ein Weichmacher mit mittlerer Flüchtigkeit. Die Emissionsfaktoren der anderen Weichmacher in Abbildung 3.7 beziehen sich auf diese Flüchtigkeit und stellen Worst-Case-Szenarien dar. Erfolgt die

Zubereitung beispielsweise als Plastisol bei Normaltemperatur und werden die Rohstoffe im geschlossenen System gehandhabt, sind Emissionen aus dem Normalbetrieb nicht zu erwarten. Aus der Verarbeitung in einem halb-offenen Industrieprozess (z.B. Filmextrusion oder Extrusionsbeschichtung) mit Umwelt- und Arbeitnehmerschutz nach Stand der Technik sowie der späteren Anwendung des Produktes im Innenbereich ergibt sich eine maximale Freisetzung von etwa 0,1% des DEHP-Einsatzvolumens im ersten Jahr der technischen Lebenszeit. Bei einer Gesamtlebenszeit des Produktes von 10 Jahren und einer vollständigen Abfallentsorgung durch Verbrennung wird insgesamt etwa 1% des verwendeten Weichmachers in die Umwelt eingetragen, überwiegend durch diffuse Freisetzung in der Produktnutzung. Können massenrelevante Produkte in der Abfallentsorgung nicht erfasst werden oder werden sie überwiegend deponiert, kann der Umwelteintrag deutlich höher als 1% liegen.

Umwelteintragspotential* (Typ 1)

	Sehr hoch	Hoch	Mittel	Niedrig	Sehr niedrig
	←			→	
Beispiel Stoffeigenschaft	DBP	MCCP DEHA	DEHP	DINP	DIDP
Flüchtigkeit [Pa] bei 20°C	x 5		2×10^{-5}	: 5	
Rohmaterialhandh.			0,01%	<< 0,01%	
Compounding			0,01%		
Verarbeitungstyp	x 3			: 5	
Hohe Temperatur	x 10		0,03%		
Kleinanlagen	x 10				
Anwendung	x 7		0,1% p.a.		
Lebenszeit [a]	10 - 30		5 –10	1 - 5	

* Weichmacher

Abbildung 3.7: Umwelteintragspotenziale (% des in der jeweiligen Anwendung eingesetzten Marktvolumens pro Jahr) für DEHP-ähnliche Additive² (nach ESD, 1998)

² DEHA = Diethylhexyladipat; DBP= Dibutylphthalat; MCCP = Medium Chain Chlorinated Paraffins; DEHP = Diethylhexylphthalat; DIDP = Diisodecylphthalat;

Dieses Bezugsszenario kann für andere Weichmachertypen und Anwendungsformen modifiziert werden: Z.B. ist MCCP ein Weichmacher mit höherer Flüchtigkeit. Für MCCP müssen daher die Emissionsfaktoren des Bezugsszenarios erhöht werden (bis Faktor 5). Erfolgt die Compoundierung zu einer Pulvermischung (so genannter „Dryblend“) kann eine Emission von 0,01% angenommen werden. Bei einer Verarbeitung in einem offenen Industrieprozess (z.B. auf dem Kalander) kann die Emission bis auf 0,09% (Faktor 3) steigen. Bei einer Verarbeitung unter erhöhten Temperaturen (z.B. > 180°C) und ohne Abgas erfassung kann die Emission zehn bis hundertfach höher liegen. Das heißt, die Emission aus der Verarbeitung kann 10% der eingesetzten Menge überschreiten. Wird das hergestellte Erzeugnis im Außenbereich eingesetzt, können sich maximale Freisetzungen von 0,7% pro Jahr ergeben. Handelt es sich um ein Produkt mit einer langen Lebensdauer, kann die Gesamt-Freisetzung aus Herstellung und Verwendung auf über 20% des ursprünglich eingesetzten Weichmachers steigen.

Umwelteintragspotential* (Typ 2)

	Sehr hoch	Hoch	Mittel	Niedrig	Sehr niedrig
	←			→	
Beispiel Stoffeigenschaften	TBBA	HBCD		DBDPE	ATH
Flüchtigkeit [Pa] bei 20 ⁰	x 5		2 x 10 ⁻⁵	: 5	
Rohmaterialhandh	x 8		0,2%		
Compounding	x 5		0,01%		
Verarbeitung	x 3		0,006%	: 3	
Temperatur	x 10				
Kleinanlagen	x 10				
Anwendung	x 7		0,1% p.a	: 10	
Lebenszeit [a]	10 - 30		5 –10	1 - 5	

* Flammschutzmittel, Pigmente

Abbildung 3.8: Umwelteintragspotenziale (% des in der jeweiligen Anwendung eingesetzten Marktvolumens pro Jahr) für Flammschutzmittel³

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für den Additiv-Typ 2 (Flammhemmender Feststoff wie Decabromdiphenylether (DeBDPE)) anstellen. Bezogen auf ein Flammschutzmittel mit relativ niedrigem Dampfdruck ergeben sich folgende Unterschiede zum DEHP-Typ:

³ HBCD = Hexabromcyclododecan; DBDPE = Decabromdiphenylether; DIDP = Diisodecylphthalat; TBBA = Tetrabrombisphenol A; ATH = Aluminiumtrihydroxid

- Alle Emissionsfaktoren, die von der Flüchtigkeit abhängen, können im Bezugsszenario vermindert werden. Es ergeben sich geringere Emissionen aus Verarbeitung und Anwendung, insbesondere bei anorganischen Flammschutzmitteln.
- Die Freisetzungen als Staub aus der Handhabung der Rohstoffe können höher sein, insbesondere bei Partikelgrößen der Flammschutzmittel $< 40 \mu\text{m}$. Im schlechtesten Fall kann der Emissionsfaktor höher als 1% der Einsatzmenge liegen. Allerdings sind Staub-Freisetzungen durch staubfreie Einsatzformen (dust-free-blends) leicht vermeidbar.
- HBCD, DBDPE und TBBA werden üblicherweise nicht im Außenbereich eingesetzt, die entsprechenden höheren Umwelteinträge entfallen also. Die Emissionsfaktoren dürften bei Elektronikgeräten üblicherweise deutlich unter 0,1% liegen.

Neben den Einsatz- und Verarbeitungsbedingungen sowie der Mobilität der Additive selbst können Wechselwirkungen der Additive untereinander und der Einfluß der Matrix von Bedeutung für die Freisetzung sein. Das heißt, zusätzlich zu mehr oder minder wirklichkeitsnahen Modellkalkulationen (worst-case) sind Migrations- oder Diffusionstests am fertigen, additivierten Material erforderlich, wenn ein mögliches Freisetzungsrisko genauer quantifiziert werden soll.

Die Frage, in wieweit die enthaltenen Additive während der Nutzungsphase im Kunststoff verbleiben oder aber aus der Matrix herausgelöst werden, ist zudem ein wichtiger, technischer Qualitätsaspekt. Technisch hochwertige Kunststoffe sind in der Regel auch gleichzeitig emissionsarm. Die Zulieferer sollten daher nach Informationen zum Migrations- und Diffusionsverhalten der verschiedenen Additive fragen.

3.4 Migration und Produktqualität

Um Aussagen über die Qualität von Kunststoffprodukten zu machen oder bestimmte Haltbarkeiten garantieren zu können, wird eine Vielzahl mehr oder minder standardisierter Simulationstests angewendet. Einige dieser Tests können auch Aussagen über gewässerrelevante Freisetzungspotenziale liefern:

- Freibewitterungstests oder Laborsimulationen für Produkte in Außenanwendungen. Die Produkte werden den typischen Beanspruchungen durch UV-Strahlung, Regen und Temperaturwechsel entweder direkt im Freien oder in einer beschleunigten Simulation im Labor ausgesetzt. Anschließend werden die Oberflächenbeschaffenheit, die mechanische Festigkeit und Gewichtsverluste überprüft. Dabei bleibt allerdings zuweilen unklar, ob die festgestellten Additiv-Verluste auf ein Herauslösen des intakten Additivs oder die Zerstörung der Substanz zurückzuführen sind (Vers 02, Bayer 01).
- Alterungstest durch Wärmelagerung bei 70°C . Neben der optisch sichtbaren Materialermüdung kann der Weichmacherverlust gravimetrisch bestimmt werden (Vers 02).
- Der sogenannte Fogging-Test (DIN 75201, PV 3015) untersucht Materialien für Fahrzeug-Inneneinrichtungen auf die Freisetzung flüchtiger Substanzen (z.B. Weichmacher),

die auf Flächen abgeschieden werden können. Die durch starke Sonneneinstrahlung erreichten Temperaturen werden in einer Prüfkammer simuliert und die flüchtigen Substanzen werden auf einer gekühlten Glasplatte (photometrische Bestimmung) oder Aluminiumfolie (gravimetrische Bestimmung) abgeschieden. Weitere Emissionstests aus diesem Bereich messen die Gesamtemission mit Hilfe von GC-FID⁴ (statische Headspace: VDA 277; PV 3341) oder Emissionen von Einzelstoffen durch GC-MS⁵ (dynamische Headspace: VDA 278 Entwurf).

- Neben dem Brandverhalten wird auch das Emissionsverhalten von Bodenbelägen zukünftig ein Kriterium für die CE-Kennzeichnung dieser Produkte sein. Im Rahmen der Vorbereitung einer entsprechenden internationalen Prüfnorm werden festzulegende Grenzwerte und geeignete Messmethoden diskutiert.
- Speichel- und Schweißechtheit für bunte Spielwaren, Farben, Kleidung: Unter Verwendung von Prüflösungen, die die Zusammensetzung von Speichel und Schweiß imitieren, wird untersucht, wie beständig ein bunter Gegenstand gegen Abfärben ist. Die Lösungen wirken dabei zwei Stunden lang bei 40°C ein (Glas 00).
- Simulationstests für Lebensmittel-Kontaktmaterial. Migration aus Materialien und Gegenständen aus Kunststoffen, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Die zu erwartenden Bedingungen des Lebensmittelkontaktes werden simuliert und die Migration der Inhaltsstoffe in die Simulanzlösung gemessen (EU Richtlinien 90/128/, 82/711, 85/572). Bisher beschränken sich die Untersuchungen in der Regel auf die als TOC⁶-Wert ermittelte Gesamtmigration. Für spezifische Analysen bestimmter Additive werden noch geeignete Testverfahren gesucht. Für eine erste Abschätzung möglicher Migrationsraten steht inzwischen auch ein mathematisches Modell zur Verfügung, in dem auch matrixspezifische Aspekte berücksichtigt werden (SANCO 02).
- Migration aus Kunststofftrinkwasserrohren (Organo-leptischer -Test): Analog zu den Lebensmittelverpackungen, wird auch die Migration aus Trinkwasserrohren unter den zu erwartenden Gebrauchsbedingungen nach den sogenannten KTW-Empfehlungen anhand des Geruchs, Geschmacks und TOC-Gehalts des Analysenwassers untersucht (BGVV 01). Eine entsprechende KTW-Zulassung kann durch akkreditierte Laboratorien erteilt werden.
- Migration von Phthalaten aus Kauspielzeugen: Im Rahmen der Diskussion um die Migration gesundheitsschädlicher Phthalate aus Kauspielzeugen wurden eine Vielzahl von Migrationstests mit sehr unterschiedlichen Reproduzierbarkeiten durchgeführt. Gegenwärtig wird die Eignung der sogenannten "Head over heels - Methode" als Prüfmethode für festzulegende Grenzwerte diskutiert. Dabei werden Kunststoffproben in einer

⁴ Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor

⁵ Gaschromatographie mit Massenspektrometrie

⁶ TOC = Total Organic Carbon

Speichelsimulanzlösung rotiert und anschließend der Additiv-Gehalt der Lösung bestimmt (ENT 02, JRC 01).

- Auch die Hersteller von Farbstoffen und Pigmenten prüfen das Migrationsverhalten in der Matrix des Compounds oder Masterbatches. Bei einer Temperatur von 80°C wird das farbige Probenmaterial für 24 Stunden gegen ein weißes PVC-Plättchen gepreßt und anschließend die Abfärbung bestimmt (Ciba 02, Ciba 97).

Die genannten Testmethoden können wichtige Hinweise beim Vergleich verschiedener Additive im Hinblick auf ihr Freisetzungspotenzial aus der Produkthanwendung geben.

3.5 Kunststoffadditive in besonderen Anwendungsbereichen

In bestimmten Anwendungen müssen Additive besondere Anforderungen erfüllen, die z.B. in Zulassungs- oder Zertifizierungsverfahren festgelegt sind oder stoffbezogenen Positiv- oder Negativlisten zugrunde liegen.

Für Kunststoffe im Kontakt mit Lebensmitteln sind die auf EU-Ebene zugelassenen Additive im Anhang III der Richtlinie 2002/72/EG aufgelistet⁷. Die dort angegebenen spezifischen Migrationsgrenzwerte (SML) beruhen auf ADI- bzw. TDI⁸-Werten. Diese Liste ist derzeit allerdings noch unvollständig, da sie nicht sämtliche Stoffe enthält, die in den EU-Mitgliedstaaten zugelassen sind. Weitere Stoffe werden vom Scientific Committee on Food (SCF) der EU bewertet, der gegenwärtige Stand ist im „Synoptic Document“ auf der Internet Website des Joint Research Centers (JRC, <http://cpf.jrc.it/webpack/>) veröffentlicht. Bis zur Entscheidung über die Aufnahme dieser Stoffe in den Anhang der Richtlinie unterliegt ihre Verwendung weiterhin dem nationalen Recht.

In Deutschland fallen Kunststoffe unter das Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG). Der Übergang von Stoffen auf Lebensmittel wird in §31 geregelt und die entsprechende Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO) enthält die Listen der zugelassenen Stoffe mit den jeweiligen Reinheitsanforderungen. Für weitere Produkte (Spielzeuge, Schmuck, bestimmte Textilien) sind Beschränkungen für die Verwendung von Stoffen oder Herstellungsverfahren angegeben. Der derzeitige Stand von Wissenschaft und Technik für die Bedingungen, unter denen ein Bedarfsgegenstand aus hochpolymeren Stoffen den Anforderungen des LMBG entspricht, ist in den Kunststoffempfehlungen der Kunststoff-Kommission im Auftrag des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) dargelegt. Diese Empfehlungen enthalten für jeden Kunststofftyp und seine spezifischen Anwendungen separate Positivlisten⁹. Sie sind über die Website des BgVV (www.bgvv.de, BgVV-Datenbank-Tools bei DIMDI) zugänglich.

⁷ ersetzt die Richtlinie 90/128/EWG

⁸ ADI: Acceptable Daily Intake, TDI: Tolerable Daily Intake

⁹ Die dort für Einzelstoffe angegebenen Einsatzmengen beziehen sich auf das technisch mindestens erforderliche Maß, wobei der resultierende Übergang auf Lebensmittel gesundheitlich unbedenklich sein muss.

Medizinprodukte werden innerhalb der EU durch die Medical Device Directive (93/42/EWG¹⁰) geregelt.

Nur Medizinprodukte mit CE-Kennzeichnung dürfen eingesetzt werden. Neben dem gesetzlichen Rahmen existieren weitere Vorschriften und Normen, in denen Aufbau und Materialien für Medizinprodukte genau beschrieben werden. Beispiele sind die European Pharmacopeia, das Deutsche Arzneibuch (DAB) und die DIN ISO 3826:1996-09 (Kunststoffbeutel für menschliches Blut und Blutbestandteile).

Weitere Beispiele für die Beschränkung der Verwendung von Kunststoffadditiven auf EU-Ebene sind die Spielzeugrichtlinie (88/378/EWG) und die Entscheidung der EU-Kommission zu Weichmachern in Kauspielzeugen (1999/815/EG¹¹).

Einzelne Kunststoffadditive und Farbstoffe wurden auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln bewertet. Die Kosmetikrichtlinie 76/768/EWG enthält sowohl Positiv- als auch Negativlisten.

Produkte oder Additive, die für den nordamerikanischen Markt bestimmt sind, müssen bei der US Food and Drug Administration (FDA) angemeldet werden. Substanzen, die in Materialien mit Lebensmittelkontakt verwendet werden, gelten als „indirect additives“. Über die Internetseite <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-tech.html> sind Listen dieser Stoffe, Positivlisten für Farbstoffe in Lebensmitteln, Kosmetika und Medizinprodukten sowie Informationen zum Anmeldeverfahren zugänglich.

Stoffe, die in einer der beschriebenen Anwendungen erlaubt sind, wurden unter den Aspekten Humantoxikologie und der durch die Anwendung bedingten Verbrauchereexposition unabhängig bewertet. Bezüglich kanzerogener, mutagener, reproduktionstoxischer und sensitivierender Effekte können die positiv gelisteten Substanzen damit als hinreichend abgesichert gelten. Umweltbezogene Eigenschaften der Substanzen, die bei der Nutzung und Entsorgung der jeweiligen Produkte relevant sein können, werden dagegen in den genannten Regelwerken üblicherweise nicht berücksichtigt.

3.6 Abfallrelevante Fragen mit Bezug zum Gewässerschutz

Kunststoffe gelangen getrennt oder als Bestandteil komplexer Altprodukte in die Abfallentsorgung. Dabei ist zu beachten, dass ein gewisser Prozentsatz des Polymers nicht mehr erfasst werden kann oder soll und endgültig in der Umwelt verbleibt (Verbleib in der Infrastruktur (z.B. Erdkabel), Abrieb bei Außenanwendungen). Additive können in verschiedener Hinsicht zu Risiken in den Entsorgungsprozessen am Ende der technischen Produktlebenszeit führen:

- (a) Metalle, wie beispielsweise Cadmium und Blei in Pigmenten und Stabilisatoren sowie Antimon in Flammschutzmitteln: Bei der Abfallverbrennung können Metalle nicht zerstört werden. Ihre sichere Entsorgung erfordert einen hohen technischen Aufwand bei:

¹⁰ deutsche Umsetzung durch das Medizinproduktegesetz

- der Abluftreinigung zur Erfassung der Feinstäube und der kontrollierten Deponierung nach Stand der Technik
 - der Erzeugung einer guten, emissionsarmen Schlackequalität für eine mögliche Verwertung in wasserfernen Anwendungen
- (b) Halogenierte Komponenten können bei thermischer Belastung während des Recyclingvorganges zur Bildung hochtoxischer, aromatischer Verbindungen beitragen (Dioxine und Furane)¹²
- (c) Humantoxische Additive können bei Demontage-, Sortier- und Zerkleinerungsprozessen in die Arbeitsumwelt gelangen (z.B. in Shredderanlagen für Automobile und Haushaltsgeräte)
- (d) Wasserlösliche Additive oder Additive mit einem Dampfdruck über 10^{-5} Pa (bei 20°C) können aus AbfalldPONen in relevanten Mengen emittieren, wenn diese nicht nach Stand der Technik betrieben werden (Gaserfassung, Abdeckung, Basisdichtung, Abwasserbehandlung). Sind die emittierenden Additive gleichzeitig persistent, können Umwelt Risiken nicht ausgeschlossen werden.
- (e) Additive mit gefährlichen Eigenschaften können aus sicheren Anwendungen durch Recyclingprozesse in risikoreiche Anwendungen verschleppt werden.

Soll ein Additiv trotz entsorgungskritischer Eigenschaften als Produktkomponente eingesetzt werden, sind sowohl die betrieblichen Entsorgungswege für den Produktionsabfall zu optimieren als auch die späteren Entsorgungswege für das jeweilige Erzeugnis zu prüfen. Gewerblich-industrielle Kunden sollten im Rahmen des Sicherheitsdatenblattes auf die möglichen Entsorgungsrisiken und/oder die Notwendigkeit der getrennten Erfassung hingewiesen werden (vergleiche Abschnitte 9, 12 und 13 des Sicherheitsdatenblattes).

3.7 Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette

Die möglichen Umwelt- und Gesundheitsrisiken aus der Anwendung von Kunststoffadditiven hängen nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Stoffe ab, sondern auch von den jeweiligen Anwendungsbedingungen sowie ihren Wechselwirkungen untereinander. Um hier zu einer Risikobeurteilung und dem erforderlichen Risikomanagement zu kommen, ist es erforderlich, die an verschiedenen Orten der Wertschöpfungskette vorhandene Information zusammenzuführen.

¹¹ deutsche Umsetzung in der 6. Verordnung zur Änderung des BGVO vom 7. März 2000

¹² In modernen Abfallverbrennungsanlagen lassen sich halogenierte Materialien zwar sicher handhaben. Bei Recyclingprozessen kann es jedoch zu Risiken kommen.

Rolle	Erzeugte Produkte	Stoffinformation	Art der verfügbaren Information
Stoffhersteller	Chemische Stoffe		Stoffeigenschaften
Masterbatcher	Farbmittel- oder Additivkonzentrate in einer festen Kunststoffmatrix; die Additivkonzentration ist höher als in der Endanwendung		Stoffeigenschaften und Zusammensetzung des Masterbatches; Wechselwirkungen von Additiven untereinander im Hinblick auf die Mobilität der Additive; Wechselwirkungen zwischen Additiv und Kunststoffmatrix.
Compounder	Additivierte Polymer-Rohware (z.B. Pellets) zum Einsatz in der Endverarbeitung		Art der Verarbeitungsmaschinen, Verarbeitungsbedingungen, Art und Zustand der Umweltschutzanlagen; Arbeitnehmerschutz
Kunststoffverarbeiter	Fertige Kunststoffteile zur direkten Endanwendung oder zum Einbau in komplexe Erzeugnisse		Art der Endanwendung, technische Anforderungen, Lebenszeit
Industrieller oder gewerblicher Anwender	Komplexe Erzeugnisse (Autos, Geräte, Möbel), Bauwerke, Verpackungen		Art der Entsorgungs- und Verwertungstechnik; Qualität der Recyclingkunststoffe
Abfallentsorger oder Verwerter	Sammlung, Behandlung und Recycling von Altkunststoffen		Art der verfügbaren Information
Rolle	Erzeugte Produkte		Anwendungsinformation

Tabelle 3.9: Verfügbare Informationen auf den Ebenen der Veredelungskette

Die Einzelstoffhersteller kennen die im Labor ermittelten Eigenschaften ihrer Produkte und informieren ihre Kunden durch Sicherheitsdatenblätter, technische Merkblätter und andere produktbezogene Informationen.

Die Erzeuger von Masterbatches und Compounds kombinieren verschiedene Additive und die Polymermatrix nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeiter. Diese wiederum legen ihren Verarbeitungsprozess so aus, dass die erzeugten Kunststoffartikel die geforderten technischen Spezifikationen erfüllen. Abfall- und gewässerschutzspezifische Anforderungen haben bislang selten dazu gehört, werden aber künftig eine größere Bedeutung gewinnen.

Compounds und Masterbatches sind polymerhaltige Zubereitungen im Sinne des Chemikaliengesetzes, weil die chemische Zusammensetzung das wesentliche Funktionsmerkmal ist. Die anwendungsspezifischen Eigenschaften (Gestalt, Oberfläche, Form) werden erst in der Verarbeitung erzeugt. Die Hersteller solcher polymerhaltigen Zubereitungen sind dazu verpflichtet, ihre Kunden über das Vorhandensein gefährlicher Stoffe in den Masterbatches oder Compounds zu informieren (Klassifizierung und Sicherheitsdatenblatt), auf mögliche (auch langfristige) Risiken hinzuweisen und Empfehlungen zum Risikomanagement zu geben. Sowohl die Kunststoffverarbeiter als auch (unter gewissen Umständen) die industriellen und gewerblichen Anwender der Kunststoffartikel unterliegen den Ermittlungspflichten des §16 der Gefahrstoffverordnung. Das heißt, mögliche Risiken am Arbeitsplatz aus der Verarbeitung polymerhaltiger Zubereitungen oder additivhaltiger Erzeugnisse (z.B. Kunststoffschweißen) müssen ermittelt und ggf. gemindert werden.

3.8 Vergleichsdaten über die Stoffeigenschaften wichtiger Additive

In den Abbildungen und Tabellen 3.10 bis 3.16 werden gängige Weichmacher und gängige Flammschutzmittel einander gegenüber gestellt sowie nach Umwelteigenschaften und verfügbarer Datenlage verglichen. Die für diesen Vergleich verwendeten Datenquellen sind in den Abbildungen jeweils angegeben.

- In Tabelle 3.10 sind die gängigen Weichmacher und Flammschutzmittel verschiedenen Flüchtigkeitsklassen zugeordnet. Diese geben einen ersten Anhaltspunkt für das relative Freisetzungspotenzial. Bei steigender Temperatur steigen der Dampfdruck und damit auch die Flüchtigkeit exponentiell an (Abbildung 3.11). In Tabelle 3.12 und Abbildung 3.13 sind die Additive verschiedenen Wasserlöslichkeiten zugeordnet. Die Wasserlöslichkeit liefert einen Anhaltspunkt für das Freisetzungspotenzial im Kontakt mit Wasser (Leaching). Zudem erlaubt ein Vergleich der Wasserlöslichkeit mit der gemessenen aquatischen Toxizität eine Einschätzung des ökotoxischen Wirkungspotenzials für Wasserorganismen auf den unteren Stufen der Nahrungskette. Lassen sich bei Konzentrationen an der Schwelle zur Wasserunlöslichkeit (falls verlässlich bestimmt) keine chronisch-toxischen Effekte beobachten (NOEC¹³), ist ein geringes Wirkungspotenzial anzunehmen (Stoffe rechts von der kritischen Grenze in Abbildung 3.13). Das gilt allerdings bei bioakkumulierbaren Stoffen nicht automatisch auch für Organismen in Sedimenten oder auf höheren Stufen der Nahrungskette (fischfressende Fische, Vögel, marine Säugetiere).

Potenzielle Freisetzung	Dampfdruck bei 20°C in Pa	Beispiele	Kürzel
sehr hoch	> 1 x 10 ⁻³ ?* ?* ?* ?*	Dibutylphthalat Alkylsulfonsäurephenylester Tetrabrombisphenol A Tris(chlorpropyl)phosphat Resorcinol-bis-diphenylphosphat Roter Phosphor (mikroverkapselt) Ammoniumpolyphosphat Triethylhexyltrimellitat	DBP ASPE TBBA TCPP RDP RP APP TETM
hoch	> 1 x 10 ⁻⁴	Mittelkettige Chlorparaffine Diethylhexyladipat Acetyltributylcitrat Diisononyl-cyclohexan-dicarboxylat Tris(2-ethylhexyl)phosphat	MCCP DEHA ATBC DINCH TEHP
mittel	> 1 x 10 ⁻⁵	Diethylhexylphthalat Hexabromcyclododecan Benzylbutylphthalat Diisononylphthalat Diisodecylphthalat	DEHP HBCD BBP DINP DIDP
gering	> 1 x 10 ⁻⁶	Decabromdiphenylether	DeBDPE
sehr gering	< 1 x 10 ⁻⁶	Aluminiumtrihydroxid Antimontrioxid	ATH ATO

* Im Sicherheitsdatenblatt fehlen präzisere Angaben

Tabelle 3.10: Freisetzungspotenzial von Weichmachern und Flammschutzmitteln gemessen am Dampfdruck

¹³ NOEC = no observed effect concentration im Langzeitest

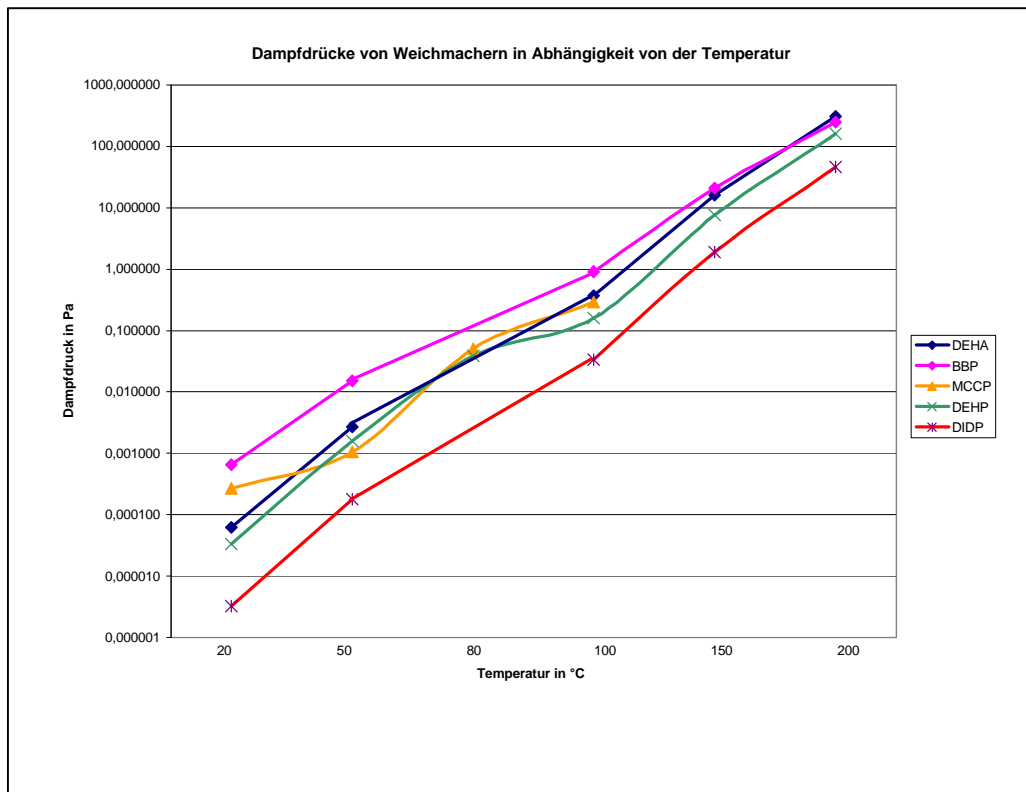
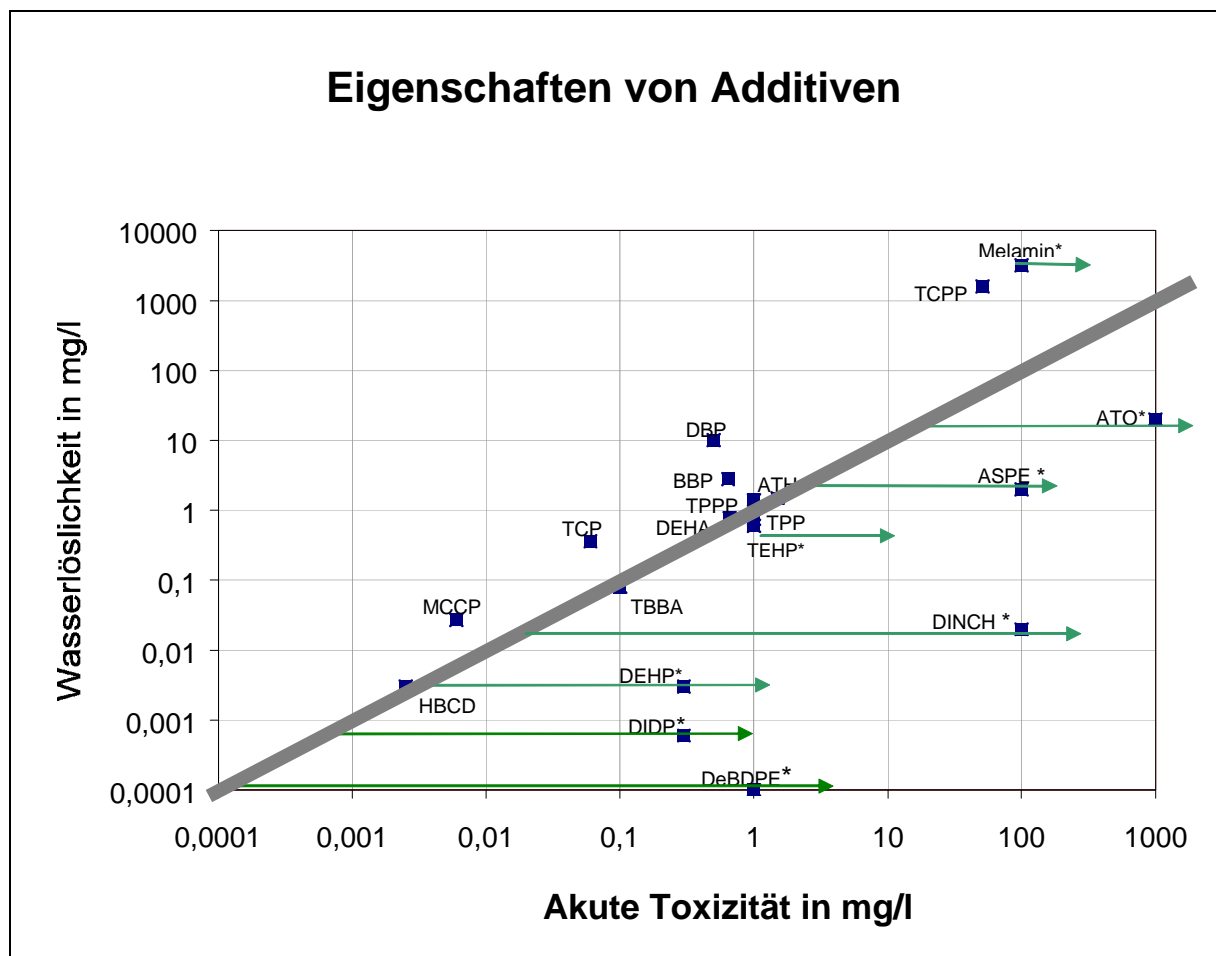


Abbildung 3.11: Veränderungen des Dampfdruckes einiger Weichmacher mit der Temperatur

Potenzielle Freisetzung	Wasserlöslichkeit	Beispiele	Kürzel
sehr hoch	> 1 mg/l	Dibutylphthalat Benzylbutylphthalat Acetyltributylcitrat Alkylsulfonsäurephenylester Triethylhexyltrimellitat Melamincyanurat Aluminiumtrihydroxid Antimontrioxid Triisopropylphenylphosphat Tris(chlorpropyl)phosphat Ammoniumpolyphosphat	DBP BBP ATBC ASPE TETM MC ATH ATO TPPP TCPP APP
hoch	> 0.1 mg/l	Diethylhexyladipat Tricresylphosphat Triethylhexylphosphat	DEHA TCP TEHP
mittel	> 0,01 mg/l	Diisononyl-cyclohexan-dicarboxylat Mittelkettige Chlorparaffine Tetrabrombisphenol A	DINCH MCCP TBBA
gering	> 0,001 mg/l	Diethylhexylphthalat Hexabromcyclododecan	DEHP HBCD
sehr gering	< 0,001 mg/l	Decabromdiphenylether Diisononylphthalat Diisodecylphthalat Roter Phosphor (mikroverkapselt)	DeBDPE DINP DIDP RP

Tabelle 3.12: Freisetzungspotenzial von Weichmachern und Flammschutzmitteln gemessen an der Wasserlöslichkeit (relevant für Anwendungen mit Wasser als Kontaktmedium)



*offensichtlich keine akuten Effekte bei Konzentrationen im Bereich der Wasserlöslichkeit oder darüber; allerdings sollte geprüft werden, inwieweit Effekte im Langzeittest auftreten

Abbildung 3.13: Gemessene Toxizität und Wasserlöslichkeit von Additiven

- Die vorliegenden Daten für akute oder chronische Toxizität können anhand des Vergleiches zwischen Wasserlöslichkeit und gemessener Effekt- oder Nicht-Effekt-Konzentration grob auf Plausibilität geprüft werden: Ergebnisse von Wirkungstests bei nominellen¹⁴ Konzentrationen weit oberhalb der Wasserlöslichkeit sind häufig wenig aussagekräftig, weil sie zu einer gravierenden Überschätzung der wirklichen Effektkonzentration und damit zu einer Unterschätzung des Risikos führen können.
- Aus der Angabe $LC_{50} > 100 \text{ mg/l}$ lässt sich für einen Stoff mit einer Wasserlöslichkeit von $0,1 \text{ mg/l}$ beispielsweise nur schließen, dass oberhalb von $0,1 \text{ mg/l}$ keine akuten Effekte zu beobachten sind. Langzeiteffekte im Bereich der Wasserlöslichkeit, beispielsweise ein $LOEC$ ¹⁵ von $0,02 \text{ mg/l}$, sind damit noch nicht sicher auszuschließen.

¹⁴ Konzentration, die sich rechnerisch aus Wassermenge und eingesetzter Stoffmenge ergibt. Bei geringer Wasserlöslichkeit kann die echt gelöste und damit wirksame Konzentration viel kleiner sein.

¹⁵ LOEC = Lowest observed effect concentration = Niedrigste gemessene Effektkonzentration im Langzeittest.

- Aus der Angabe $LC_{50} = 20 \text{ mg/l}$ lässt sich für einen Stoff mit einer Wasserlöslichkeit von $0,1 \text{ mg/l}$ beispielsweise nur schließen, dass offensichtlich im Bereich der Wasserlöslichkeit akute Effekte auftreten. Damit wäre beispielsweise das T-Kriterium für einen möglichen PBT-Stoff erfüllt. Die entsprechende Wirkungsschwelle im Langzeittest kann aber deutlich unter $0,1 \text{ mg/l}$ liegen.
- Falls Angaben zur Bioakkumulation im Fischtest herangezogen werden sollen, ist ebenfalls zu überprüfen, ob der entsprechende Test in einem Konzentrationsbereich durchgeführt wurde, der der Wasserlöslichkeit des Stoffes entspricht.

Im Anhang werden beispielhaft die (öko)toxischen Eigenschaftsprofile einiger ausgewählter Flammschutzmittel und Weichmacher miteinander verglichen. Dafür werden die Einstufungskriterien der Gefahrstoffverordnung verwendet. Stoffe, die ein entsprechendes Gefährlichkeitsmerkmal erfüllen, werden rot markiert. Stoffe, bei denen die vorliegenden Daten nahelegen, dass der Stoff nicht als gefährlich einzustufen ist, werden blau markiert. Aus dem Vergleich wird deutlich, welches die jeweils kritischen oder unzureichend untersuchten Eigenschaften sind. Die für diesen Vergleich verwendeten Datenquellen sind unter den Abbildungen jeweils angegeben. Es ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der großen Vielfalt der chemischen Verbindungen, die als Additive in Kunststoffen verwendet werden, die Bewertung aufgrund des Datenblatts eines Herstellers nicht für die gesamte Gruppe der jeweils hier zuzuordnenden Verbindungen gelten muss (sei es aufgrund abweichender Eigenschaften, sei es wegen der unterschiedlichen Verfügbarkeit von Testdaten). Der Anwender sollte daher im konkreten Bewertungsfall nicht die Bewertungen des Anhangs einfach übernehmen, sondern von seinem Lieferanten die hierfür erforderlichen Informationen einholen.

Auf der Basis der verfügbaren Datenlage ergeben sich einige wesentliche Schlussfolgerungen für die Anwendung von Kunststoffadditiven:

- Der Auswahl geeigneter Einsatz- und Verarbeitungsbedingungen für additivierte Kunststoffe hat eine genauso große Bedeutung wie die Eigenschaften der Additive selbst: Die Unterschiede in der Flüchtigkeit verschiedener Weichmacher bei Normaltemperatur sind deutlich kleiner, als die Zunahme des Freisetzungspotenzials durch erhöhte Temperaturen und durch große Oberflächen. Ähnliches dürfte für Flammschutzmittel gelten. Der additive Einsatz von Weichmachern und organischen Flammschutzmitteln unter erhöhter Temperatur, in Außenanwendungen oder in Erzeugnissen mit großen, unversiegelten Oberflächen für den Innenbereich sollte daher grundsätzlich reduziert werden.
- Für die meisten Weichmacher bestehen Unsicherheiten über das Bioakkumulationspotenzial. Insbesondere im Hinblick auf die großen Marktvolumina dieser Stoffe und die kaum zu verhindernden Freisetzungen besteht weiterer Untersuchungsbedarf.
- Viele organische Phosphorverbindungen sind im Vergleich zu den langkettigen Phthalaten und den hochbromierten Diphenylethern deutlich mobiler, das heißt, es ist mit vergleichsweise höheren Umwelteinträgen zu rechnen. Bei der Additivauswahl bestehen Zielkonflikte zwischen geringer Mobilität, Verminderung der abfallbezogenen Risiken und geringer Toxizität.

- Zwei (TBBA und HBCD) der drei mengenrelevanten additiv eingesetzten bromierten Flammschutzmittel haben Eigenschaftsprofile, die Risiken für die aquatische Umwelt nicht ausschließen. Zudem sind sie aufgrund ihres Dampfdrucks ausreichend mobil, um in Gewässer eingetragen zu werden. Auch Decabromdiphenylether ist als substitutionsbedürftig anzusehen, solange sich der Verdacht nicht ausräumen lässt, dass i) ein Abbau zu biologisch verfügbaren toxischen Verbindungen in der Umwelt stattfinden kann und ii) Deca trotz seiner relativen Molekülgröße in die Nahrungskette eindringen kann. Aus Sicht des Gewässerschutzes ist anorganischen Flammschutzmitteln (z.B. Ammoniumpolyphosphat) oder polymervernetzten organischen Stoffen der Vorzug zu geben.
- Eine vergleichende Risikobewertung zwischen den Alternativen erfordert das Schließen von gravierenden Datenlücken durch die Stoffhersteller. Besonders deutlich ist das bei den möglichen Nicht-Phthalat-Alternativen zu DEHP und bei den nicht-halogenierten organischen Flammschutzmitteln (z.B. Organophosphate).
- Die (öko)toxikologischen Risikoprofile geben keine Auskunft darüber, in welchen Mengen ein Additiv benötigt wird, um die geforderte technische Leistung zu erbringen. Dieser Aspekt sollte bei jeder Bewertung berücksichtigt werden, weil er neben den Kosten auch die umweltbezogene Effizienz einer Lösung bestimmt.

3.9 Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette

Angesichts der spezifischen Verhältnisse auf der Kunststoff-Wertschöpfungskette ist Kooperation und Kommunikation entlang der Kette essentiell. Eine kooperative Risikominderungsstrategie für Kunststoffadditive sollte die folgenden Elemente umfassen:

- Aufgrund ihres hohen Marktolumens sind aus Gewässerschutzsicht vorrangig Maßnahmen bei Weichmachern und Flammschutzmitteln erforderlich.
- Den Herstellern von Compounds und Masterbatches kommt eine Schlüsselrolle bei der umweltbezogenen Stoffbewertung und in der Beratung der Kunststoffverarbeiter bei der Suche nach risikoärmeren Alternativen zu.
- Im Rahmen der Verbände kann eine gemeinsam nutzbare Datenbank über die umwelt- und gesundheitsbezogenen Eigenschaften der auf dem Markt verfügbaren Additive bei der Suche nach Ersatzstoffen und bei der Durchführung von Stoffvergleichen (auf standardisiertem Informationsniveau) helfen.
- Angesichts der lückenhaften Datenlage im Hinblick auf die (öko)toxischen Stoffeigenschaften und das Abbauverhalten in der Umwelt sollte die systematische Minderung von Freisetzungspotenzialen mit gleicher Intensität wie die Substitution bekanntermaßen gefährlicher Stoffe betrieben werden.
- Als Vorbereitung für die Durchführung quantitativer Risikobewertungen im Rahmen des kommenden Europäischen Chemikalienrechtes sollte auf Verbandsebene ein Satz von Standard-Emissionsszenarien und Migrationstests vereinbart werden, anhand derer ver-

gleichende Risikobewertungen möglich sind. Dabei sollten auch quantitative Abschneidekriterien ermittelt werden, anhand derer die Stoffanwender erkennen können, ob ihre Verarbeitungstechnik, der Einsatzbereich ihrer Erzeugnisse und die eingesetzten Stoffmengen auf der „sicheren Seite“ liegen oder ob eine tiefergehende Risikobewertung unter Gewässerschutzaspekten erforderlich ist.

- CMR und PBT Stoffe sollten als monomere Additive grundsätzlich nicht mehr eingesetzt werden, es sei denn, das Freisetzungspotenzial ist nachweislich unbedeutend.

Anhang 1 – Vergleichende Stoffbewertung

Kriterien für den Stoffvergleich (auf Basis Richtlinie 67/548/EWG) für Stoffe in breiten Anwendungen (professionell und privat)

Kategorie	Minimale Information für toxikologisch begründete Nicht-Einstufung	Vorliegende Informationen liefern einige Hinweise auf ein stufungsbedürftig/nicht-einstufungsbedürftig weitere Informationen sind notwendig	Einschränkung der vorgenommenen Einstufung/Nicht-Einstufung aufgrund zusätzlicher Informationen
M, C Mutagenität, genotoxische Kanzerogenität	keine Effekte in <i>in vitro</i> -Mutagenitätstests mit Bakterien und Säugerzellen oder <i>in vivo</i> -Mutagenitätstests (a).	keine Effekte nachgewiesen, aber nur Bakterientest (z. B. Ames-Test) verfügbar. <i>In vitro</i> -Mutagenitätstests zeigen mutagene Effekte, <i>in vivo</i> -Tests legen nicht vor	
R, C Reproduktions-toxizität, Kanzerogenität	Stoff ist auf Basis der Ergebnisse von geeigneten Kanzerogenitätstests und Reproduktionstoxizitätstests (Untersuchung der Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit und von Entwicklungsstörungen beim Embryo) (b) nicht einstuftungsbedürftig (nicht gefährlich).	Prüfung auf subakute Toxizität (28d oder 90d) oder Struktur-Aktivitätsmodell-Methode geben Hinweise auf mögliche schädliche Wirkung, aber keine ausreichende Grundlage für Einstufung; Vorliegende Testergebnisse weisen auf Nicht-Einstufung hin, sind jedoch nicht hinreichend (z. B. umstrittene Validität der Testergebnisse oder veraltete Methode)	
S Sensibilisierung	keine Effekte bei der Prüfung auf hautsensibilisierende Wirkung (c). (die Wirkung „reizend“ ist hier nicht relevant)		
P Persistenz	leicht biologisch abbaubar (d)	Verhältnis BSB ₇ /CSB ≥ 0,5 und keine weiteren Tests verfügbar	P : leicht abbaubar im OECD-Screeningtest, aber langsamer Abbau in der Umwelt P,T : Nicht abbaubar bzw. toxisch, aber natürlicher Stoffhintergrund wird nicht verändert (Metallionen)
B Bioakkumulation	LogP _{ow} < 3; wenn LogP _{ow} > 3, dann BCF < 100 (e)	LogP _{ow} > 3 und kein BCF verfügbar	P,B : Aufgrund Molekülgröße und sehr geringer Wasserlöslichkeit wenig bioverfügbar, aber möglicherweise Entstehung gefährlicher Abbauprodukte in der Umwelt
T aquatische Toxizität	LC ₅₀ > 100 mg/l für Fisch, Daphnie oder Alge (f)	LC ₅₀ > 100mg/l und Wasserlöslichkeit < 1 mg/l; kein chronischer Test verfügbar;	T,B : Klassifizierung erfüllt, aber keine PBT-Besorgnis (FS2 bzw. BCF < 1000, basierend auf Fischtest oder Berechnungen nach EPIWIN(g))

Klassifizierungsbedingungen nach Richtlinie 67/548/EWG Anhang VI erfüllt: ● Verfügbare Daten lassen keine Aussage über Einstufungsbedürftigkeit (Gefährlichkeit) ?

Tabelle 3.14: Kriterien für den Stoffvergleich

Erläuterungen:

- z.B. *in vitro*: OECD 471 und 473: reverse mutation test und mammalian chromosomal aberration test, *in vivo*: OECD 474: Mikrokerntest oder 475: Chromosomenaberrationstest
- z.B. OECD 414: Teratogenitätsstudie oder OECD 416: 2-Generationenstudie
- z.B. OECD 406: Guinea pig Maximisation Test (GPMT) oder OECD 429: Local Lymph Node Assay (LLNA)
- nach OECD 301 A-F (Frischwasser) oder OECD 306 (Meerwasser)
- Biokonzentration im Fischtest, OECD 305
- OECD 203, 202 und 201
- EPIWIN: Estimation Program Interface for Windows: Programm zur Abschätzung von Stoffeigenschaften (Syracuse Research Corporation)

Flammschutzmittel im Vergleich									
	DeBDPE	TBBA	HBCD	TCPPP	ATO	ATH	APP	RDP	Borax
Quelle	1	additiv 2,3	2,3,4	2,3	3,5	3	3,5	3	3
MC	●	○	●	●	●	●	● [°]	●	?
RC	●	?	○*	?	● R,C	●	● [°]	?	● R
Sens.	●	●	●**	●	?	●	● [°]	?	●
P	●	●	●	●	[●]	[●]	●	●	●
B	[●]	●	●	●	● ^{°°}	● ^{°°}	● ^{°°}	?	●
T_{aqu}	[●]	●	●	●	○	[●]	●	●	[●]

* Test zur Cancerogenität entspricht nicht modernen Vorschriften
 ** widersprüchliche Testergebnisse. Substanz wird nach EU Riskassessment als sensibilisierend angesehen
 ° aufgrund der Molekülstruktur von Ammoniumpolyphosphat sind keine CMR- oder sensitivierenden Effekte zu erwarten
 °° Fischttest zur Bioakkumulation liegt nicht vor, Bioakkumulation ist jedoch aufgrund Molekülstruktur nicht zu erwarten

Abbildung 3.15: Stoffvergleich Flammschutzmittel auf Basis der Kriterien in Tab. 3.14

Quellen:

- 1: RA DECA 02
- 2: UK Env
- 3: UBA 01
- 4: KEMI 02
- 5: Sicherheitsdatenblätter verschiedener Hersteller (liegen bei Ökopol vor)

Abkürzungen

- DeBDPE Decabromdiphenylether
- TBBA Tetrabrombisphenol A
- HBCD Hexabromcyclododecan
- TCPPP Tris(chlorpropyl)phosphat
- ATO Antimontrioxid
- ATH Aluminiumtrihydroxid
- RDP Resorcinol-bis-diphenylphosphat
- APP Ammoniumpolyphosphat

Weichmacher im Vergleich										
	DEHP	DINP	DIDP	DEHA	ATBC	DINCH	ASPE	TETM	TXIB	ESBO
Quelle	2	3	4	Adipate 1,5,6	Citrate 1,6	6	6	Trimellitate 1	1	1
M,C	●	●	●	●	●	●	●	●	?	●
R,C	● R	●	●	○*	○**	○***	?	?	?	●
S	●	●	●	●	●	●	● C fehlt	● R fehlt	●	●
P	[●]	[●]	[●]	●	●	●	●	●	?	●
B	●	● ^o	● ^o	●	●	●	●	●	●	?
T_{aqu}	●	●	●	●	●	●	●	?	?	●

° angenähert auf Basis der Daten für DEHP
 * Reprotoxstudie liegt vor, Gültigkeit ist umstritten
 ** Cancerstudie entspricht nicht modernen Testvorschriften Teratogenitätsstudie liegt nicht vor
 *** Studien in Arbeit bisher keine Hinweise auf C,R-Effekte

Abbildung 3.16: Stoffvergleich Weichmacher auf Basis der Kriterien in Tab. 3.14

Quellen:

- 1: COWI 01
- 2: RA DEHP 01
- 3: RA DINP 01
- 4: RA DIDP 01
- 5: BUA DEHA
- 6: Sicherheitsdatenblätter verschiedener Hersteller (liegen bei Ökopol vor), teilweise ergänzt durch persönliche Mitteilungen

Abkürzungen:

- DEHP Dieethylhexylphthalat
- DINP Diisononylphthalat
- DIDP Diisodecylphthalat
- DEHA Diethylhexyladipat
- ATBC O-Acetyltributylcitrat
- DINCH Diisononylcyclohexandicarbonsäureester
- ASPE Alkylsulfonsäurephenylester
- TETM Triethylhexyltrimellitat
- TXIB 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediole diisobutytrat
- ESBO epoxidiertes Sojabohnenöl

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Kunststoffadditiven zur Verfügung gestellt haben:

- BASF AG
- Bayer AG
- Ciba Spezialitätenchemie GmbH
- Clariant GmbH
- Great Lakes Chemical Corporation
- Jungbunzlauer Ladenburg GmbH

Anhang 2 - Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril/Butadien/Styrol
ADI	Acceptable Daily Intake
APP	Ammoniumpolyphosphat
ASPE	Alkylsulfonsäurephenylester
ATBC	Acetyltributylcitrat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
ATO	Antimontrioxid
BBP	Benzylbutylphthalat
CMR	kanzerogene, mutagene oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe
DBP	Dibutylphthalat
DeBDPE	Decabromdiphenylether
DEHA	Diethylhexyladipat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DIDP	Diisodecylphthalat
DINCH	Diisononyl-cyclohexan-dicarboxylat
DINP	Diisononylphthalat
ESD	Emission Scenario Document
FDA	US Food and Drug Administration
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
HBCD	Hexabromcyclododecan
LC ₅₀	Letale Konzentration: Konzentration einer Substanz, die für 50% der Testorganismen tödlich ist. Konzentration im Test, bei der 50% der Testorganismen sterben
LDPE	Low-Density-Polyethylen
LOEC	Lowest observed effect concentration = Niedrigste gemessene Effektkonzentration im Langzeittest
log K _{OW}	Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten eines Stoffes
MCCP	Mittelkettige Chlorparaffine
NOEC	No Observed Effect Concentration = höchste getestete Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde
OctaBDPE	Octabromdiphenylether
PA	Polyamid
PBDPE	Polybromierte Diphenylether
PBT-Stoffe	Stoffe, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch sind
PE	Polyethylen
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
PentaBDPE	Pentabromdiphenylether
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RDP	Resorcinol-bis-diphenylphosphat
RP	Roter Phosphor (mikroverkapselt)
SML	Migrationsgrenzwerte beruhen auf ADI- bzw. TDI-Werten
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TCPP	Tris(chlorpropyl)phosphat
TDI	Tolerable Daily Intake
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
TETM	Triethylhexyltrimellitat

TGD	Technical Guidance Document: Technische Anleitung zur Erstellung einer EU-Risikobewertung
TOC	Total Organic Carbon
VDA	Verband Deutscher Automobilhersteller

Anhang 3 - Literatur

AGPU: <http://www.agpu.de/medi.htm>

BASF 02: Persönliche Mitteilung Fa. BASF, Abt. Produktsicherheit

Bayer 01: http://www.experts4additives.com/downloads/Weichmacher_d.pdf

Bayer 02 persönliche Mitteilung der Fa. Bayer

BgVV 01: Bericht über die 109. Sitzung der Kommission/Expertengruppe für die gesundheitliche Beurteilung von Kunststoffen und anderen Materialien im Rahmen des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin am 25./26. April 2001, (<http://www.bgvv.de/institut/kommissionen/kunststoff-komm/files/protokoll109.pdf>)

BUA DEHA: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA), Di-(2-ethylhexyl)adipat, BUA Stoffbericht 196, S. Hirzel 1997

Ciba 02: Persönliche Mitteilungen, Fa. Ciba, Juni 2002,

Ciba 97: Test procedures PVC Laboratory, Ciba, 1997

COWI 01: COWI Consulting Engineers and Planners AS: Environment and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to flexible PVC, EPA Environmental Project No. 590 2001, 2001

CSTEE 99: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment: Opinion on toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticisers in certain soft pvc-products, September 1999.

Debo 02: Persönliche Mitteilungen, Fa. Debolon, Juni 2002

ECPI 01: www.ecpi.org/plasticisers/index.htm, Last update Sep. 01

Ent 02: Persönliche Mitteilung, Europäische Generaldirektion Unternehmen, April 02

ESD 98 + 00: Emission Scenario Document – Additives Used in The Plastic Industry, 10/00, (Tgd-e-ex-dr-Uk2); Use Category Document Plastic Additives (revised draft for discussion, 06/98; by: Building Research Establishment Limited, Garston, Watford; on behalf of UK Environment Agency)

Glas 00: http://www.glasuritholzlacke.de/www/html_normen.html#DIN 53 160

GP 97: Greenpeace Hintergrundinformationen: Kinderspielzeug aus Weich-PVC, Daten und Fakten zu Phthalat-Weichmachern, Greenpeace e.V., Hamburg November 1997

JRC 01: Validation of methodologies for the release of di-isononylphthalate (DINP) in saliva simulants from toys, European Commission, General Directorate Joint Research Centre, EU report EUR198826 EN 2001

KEMI 02: Swedish National Chemicals Inspectorate: Consultation of the Technical Meeting regarding a potential PBT-assessment of HBCD; 7/02;

RA BBP 01: Draft EU Risk Assessment BBP, 5/01 (Berichterstatter Norwegen)

- RA DEHP 01: Draft EU Risk Assessment DEHP, 9/01 (Berichterstatter Schweden)
- RA DECA 02: Draft EU Risk Assessment Decabromdiphenylether 7/02 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)
- RA DIDP 01: EU Risk Assessment DIDP, 5/01 (Berichterstatter Frankreich)
- RA DINP 01: EU Risk Assessment DINP, 5/01 (Berichterstatter Frankreich)
- RA MCCP 03: Draft EU Risk Assessment OF ALKANES, C14-17, CHLORO, February 2003 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)
- RPA 00: Risk & Policy Analysts Limited (Norfolk) and RiTox (Utrecht): The Availability of Substitutes for Soft PVC Containing Phthalates in Certain Toys and Childcare Articles, 2000
- RPA MCCP 02: Risk & Policy Analysts Limited (Norfolk): Information on Substitutes for Medium Chain Chlorinated Paraffins, Task 2 Final Report, March 2002
- SANCO 02: Food Contact Materials, Practical Guide for users of European Directives, SANCO D3/LR D (2002)
(<http://cpf.jrc.it/webpack/downloads/PRACTICAL%20GUIDE-010302.pdf>)
- TGD 02: Technical Guidance Document on Risk Assessment, European Chemicals Bureau, May 2002
- TNO 01: TNO-report, STB-01-55, Alternatives for phthalates, TNO 2001
- UBA 01: UBA Texte 25/01 bis 27/01: Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel
- UK ENV: UK Environment Agency: Review of Environmental Hazards of Flame Retardants, 7/01;
- Vers 02: Persönliche Mitteilungen, Fa. Verseidag-Indutex, Mai/Juni 2002

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL VIER

4. Produktspezifische Strategie Kühlschmierstoffe

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Böhm, Eberhard; Hillenbrand, Thomas

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

4.	Produktspezifische Strategie – Kühlschmierstoffe	4
4.1	K Kühlschmierstoff-Typen und Struktur der Wertschöpfungskette	4
4.2	Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe	6
4.3	Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale	7
4.4	Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette	9
4.5	Stoffeigenschaften	11
4.6	Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette	13
	Anhang 1 – Stoffvergleich für Hochdruckzusätze	15
	Anhang 2 – Literatur	17

4. Produktspezifische Strategie - Kühlschmierstoffe

Die Substitution von gewässergefährdenden Komponenten in Kühlschmierstoffen erfordert einige besondere Bewertungsschritte. Das folgende Kapitel enthält:

- Hinweise zur Identifikation potenziell gewässergefährdender Eigenschaften und Verwendungsformen von Kühlschmierstoffen
- Kriterien und Maßstäbe für die vergleichende, qualitative Risikobewertung
- Beispiele für den Vergleich von Stoffeigenschaften und Anwendungsszenarien.

Anhand dieser Hinweise können Stoffe, Verarbeitungsprozesse und Anwendungen eingegrenzt werden, in denen vorrangige Umweltrisiken auftreten können und die daher besonderer Beachtung bedürfen. Eine quantitative Risikobewertung ist auf der Basis dieses Leitfadens nicht möglich. Für quantitative Expositionsabschätzungen kann das Emissionsszenario-Dokument für die Metallbearbeitung (IC 8: ESD IC8 02) im Kapitel 7 des überarbeiteten EU Technical Guidance Document (TGD 02) zur Risikobewertung chemischer Stoffe herangezogen werden (<http://ecb.jrc.it>).

4.1 Kühlschmierstoff-Typen und Struktur der Wertschöpfungskette

Kühlschmierstoffe erfüllen drei Funktionen bei der spanenden oder umformenden Bearbeitung von Metallen: Kühlen, Schmieren sowie Abtransport der Späne und ggf. der chemischen Umsetzungsprodukte. Je nach den technischen Anforderungen sind Kühlschmierstoffe mehr oder minder komplex zusammengesetzt: Einfache Grundözübereitungen mit sechs Komponenten bis hin zu komplexen, emulgierbaren Produkten mit 20 und mehr Komponenten. Grob lassen sich vier Typen von Kühlschmierstoffen, die durch ihre jeweilige Zusammensetzung charakterisiert sind, unterscheiden:

Typ	Komponenten	Gehalte in %
Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe 100% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Grundöl)	85 bis 90
	Synthetische/natürliche Esteröle	5 bis 8
	Hochdruckzusätze (org. Schwefelverbindungen, org. Phosphorverbindungen, chlorierte Paraffine)	5 bis 15 (teilweise höher)
	Anionische Tenside, Antioxidantien, Önebelverhinderer	< 4
Klassische, emulgierbare Kühlschmierstoffe (Mineralölgehalt > 40 %) 4 – 10% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Grundöl)	ca. 60
	Emulgatoren	10 – 20
	Korrosionsinhibitoren	ca. 5
	Friction modifier ¹	0 – 6
	Lösungsvermittler	ca. 5
	Hochdruckzusätze	0 – 10
	Biozide	ca. 5
	Neutralisationsmittel	0 – 3
Wasser	1 – 2	

¹ Friction modifier: reibungsmindernde Komponente

Typ	Komponenten	Gehalte in %
Emulgierbare Kühlschmierstoffe mit niedrigem Grundölgehalt (Mineralölgehalt < 40 %) 3 - 10% Anwendungskonzentration	Mineralöl oder synthetische Ester (Grundöl)	etwa 30
	Emulgatoren (nichtionisch)	10 – 15
	Friction modifier	5 – 10
	Korrosionsinhibitoren, bakteriostatisch	20 – 25
	Lösungsvermittler	etwa 5
	Andere Emulgatoren und Korrosionsinhibitoren	5 – 25
	Hochdruckzusätze	0 – 10
	Biozide	2 – 5
	Wasser	0 – 10
Wasserlösliche Kühlschmierstoffe (mineralölfrei) 3 - 5% Anwendungskonzentration	Schmierstoff und Korrosionsschutz (Aminborate)	20 – 40
	Neutralisationsmittel	15 - 25
	Friction modifier	5 – 10
	Lösungsvermittler	10 – 20
	Hochdruckzusätze	0 – 5
	Biozide	3 – 4
	Wasser	5 – 30

Abbildung 4.1: Typische Prozentgehalte der wichtigsten Inhaltsstoffe in Kühlschmierstoffen (ESD IC8 02, modifiziert)

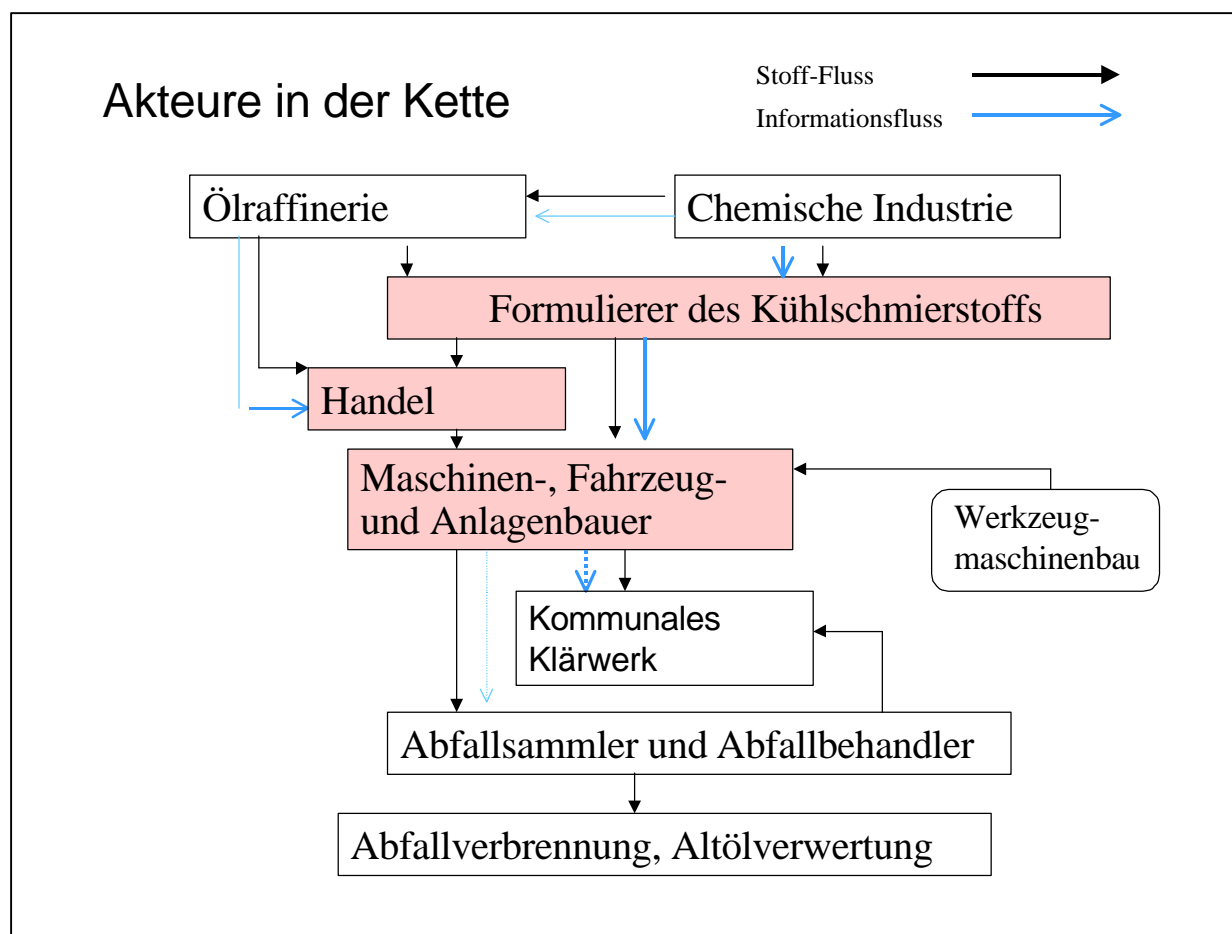


Abbildung 4.2: Akteure und Struktur der Kühlschmierstoffkette

Die wichtigsten Lebenszyklusschritte und die wesentlichen Akteure in der Wertschöpfungskette sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

4.2 Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe

Unter den für den Gewässerschutz vorrangigen Stoffen befinden sich einige Substanzen, für die Kühlschmierstoffe (Nutzung der Zubereitung als Prozesshilfsstoff) eine relevante Emissionsquelle darstellen (vergleiche Abbildung 4.3).

Stoff	Funktion	Emissionsbeitrag Kühlschmierstoffe (Abwasserpfad)	Besorgnisgrund
Kurzkettige Chlorparaffine ¹ (SCCP)	Hochdruck-zusatz	80% ³	PBT Eigenschaften Nachweis in Gewässern im Bereich der toxischen Wirkschwelle Nachweis in Muttermilch
Mittelkettige Chlorparaffine (MCCP) ²			
Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat ¹ (NPEOs)	Emulgator	10%	PBT Eigenschaften, endokrine Wirksamkeit Nachweis in Gewässern im Bereich der toxischen Wirkschwelle
Octylphenol und Octylphenoethoxylate ¹	Emulgator	Entsprechend NPEO (Verunreinigung in NP/NPEO)	regelmäßiger Nachweis in Gewässern und endokrine Wirksamkeit
EDTA ²	Komplexbildner	Gering	schwer abbaubar, sehr hohe Konzentrationen in Oberflächengewässern Komplexierung von Schwermetallen im Abwasser in hohen Konzentrationen Remobilisierung von Schwermetallen in Gewässern
¹⁾ Prioritärer Stoff nach Europäischer Wasserrahmenrichtlinie und im Rahmen von OSPAR. ²⁾ Nach (Draft) EU Risk Assessment besteht ein Risiko für die aquatische Umwelt. ³⁾ In Deutschland weitgehend substituiert, daher ist der Emissionsbeitrag geringer.			

Abbildung 4.3: Besonders gewässerrelevante Komponenten in Kühlschmierstoffen

Kühlschmierstoffe werden in der Regel im Kreislauf gefahren, entweder in der Bearbeitungsmaschine selbst oder über eine Zentralanlage, die dann mehrere Maschinen versorgt. Insbesondere emulgierbare Kühlschmierstoffe sind jedoch empfindliche Systeme, die aufgrund der (nur begrenzt vermeidbaren) Einträge von Verunreinigungen durch mikrobielle Reaktionen schnell instabil werden und dann bei zu hohen Keimbelastungen ausgetauscht und entsorgt werden müssen. Unter Gesundheits- wie Umweltaspekten kommt der Vermeidung biologischer und chemischer Reaktionen in den Kühlschmierstoff-Kreisläufen eine besondere Bedeutung zu: Durch mikrobielle und chemische Reaktionen können krebserzeugende Stoffe (Nitrosamine) und andere gesundheitsschädliche Umsetzungsprodukte gebildet werden. Zudem sind Rohstoffverbrauch und Abfallmenge direkt von der Standzeit des Kühlschmierstoffes abhängig. Das bedeutet, Kühlschmierstoffe sollten mikrobiell stabil sein und zudem im Gebrauch gut gepflegt werden. Eine gute biologische Abbaubarkeit ist technisch unerwünscht. Insbesondere für Kühlschmierstoff-Emulsionen werden daher entweder mikrobiell stabile Komponenten und/oder Biozid-Zusätze benötigt. Die bioziden Wirkstoffe werden den Kühlschmierstoffen oft vor der Anwendung zugesetzt (Vorkonservierung), um eine häufige Zugabe von Bioziden in größeren Mengen zu den Emulsionen oder Lösungen während

der Anwendung (Nachkonservierung) zu vermeiden (wirksame Pflege und Kontrolle vorausgesetzt). Während biozidstabilisierte Emulsionen zumindest teilweise in biologischen Kläranlagen und nach entsprechender Verdünnung abbaubar sind, ist bei den biostabilen Kühlschmierstoffen nicht mit einem ausreichenden Abbau vor der Einleitung in Gewässer zu rechnen. Dieser Sachverhalt ist bei der Entsorgung verbrauchter Kühlschmierstoffe und bei der Behandlung entsprechend belasteter Abwässer (Ausschleppungen mit Werkstücken, Leckverluste mit Spänen) zu berücksichtigen.

4.3 Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale

Der Fluss von Kühlschmierstoffen durch den Metallverarbeitungsprozess und mögliche Freisetzungspfade lassen sich anhand von Abbildung 4.4 und 4.5 nachvollziehen.

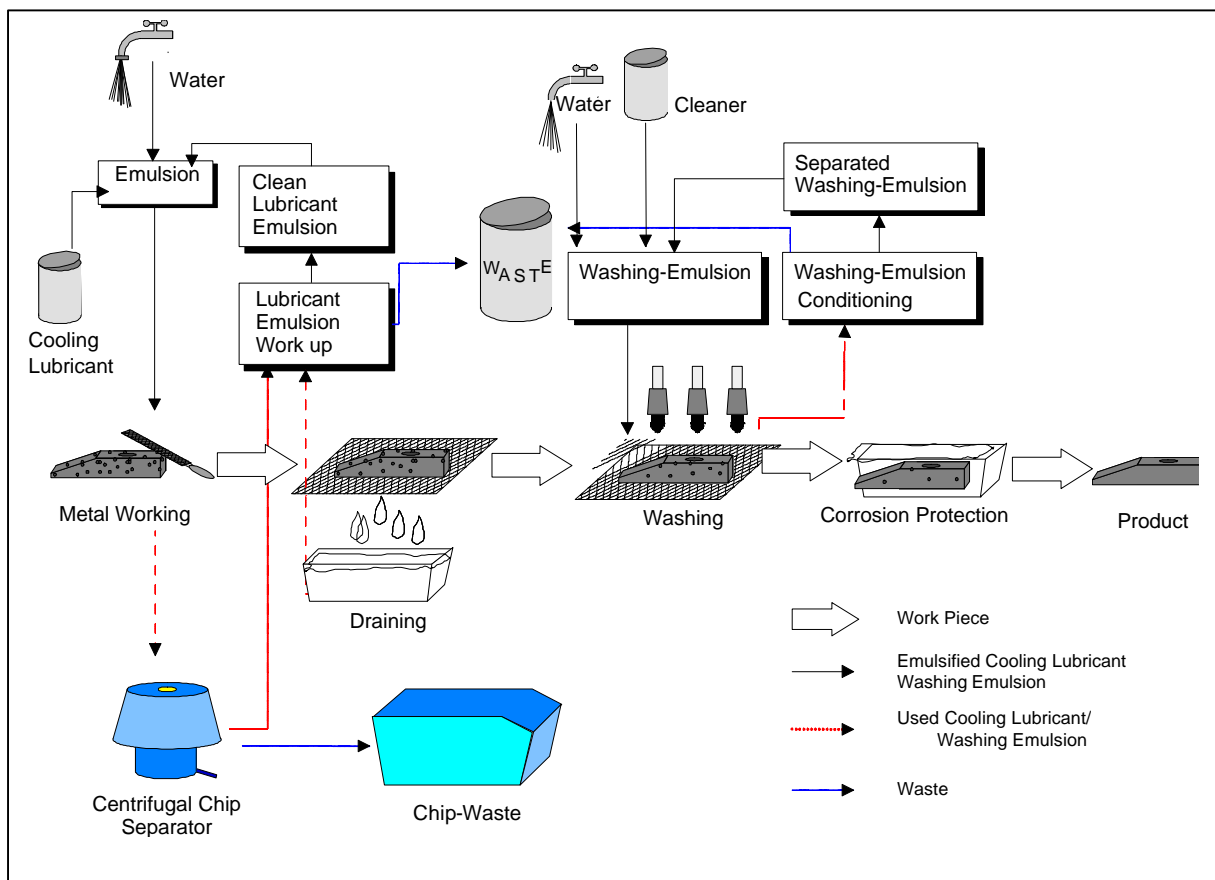


Abbildung 4.4: Stoff-Fluss eines emulgierbaren Kühlschmierstoffes (ESD IC 8 02)

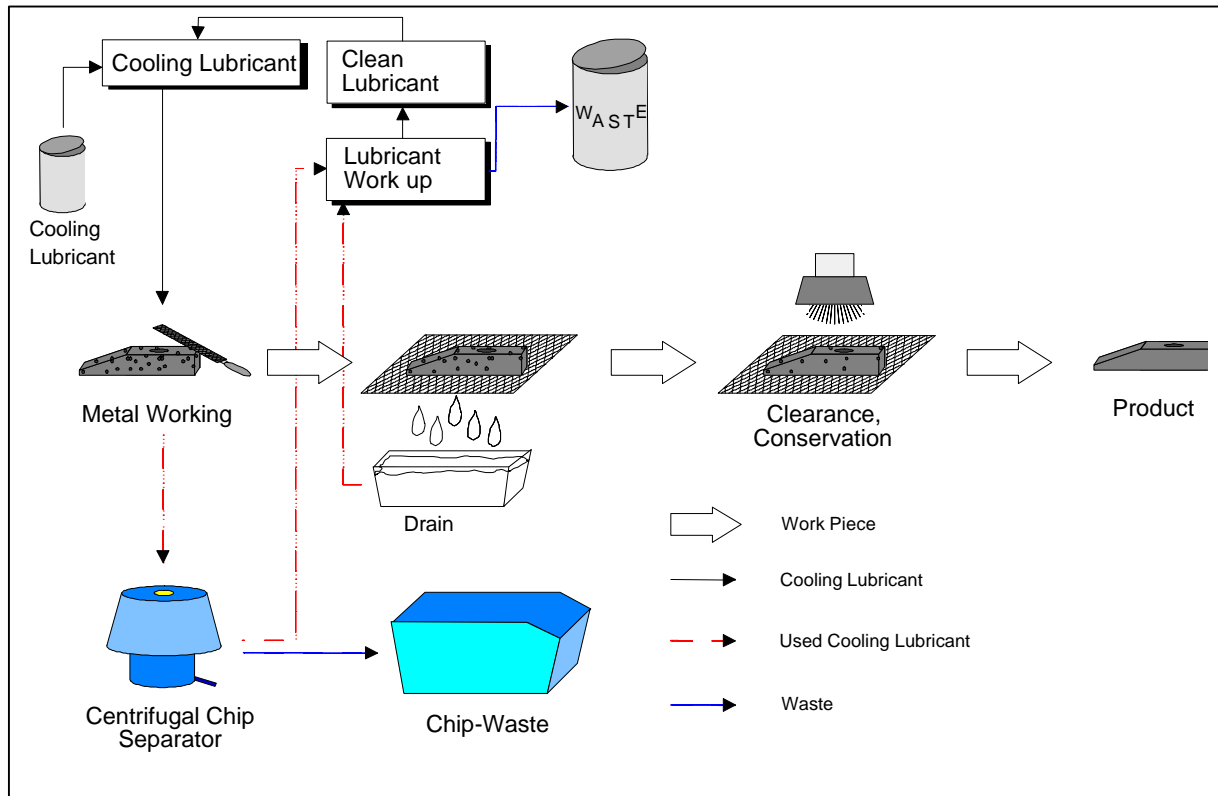


Abbildung 4.5: Stoff-Fluss eines nicht wassermischbaren Kühlschmierstoffes (ESD IC 8 02)

Die Komponenten von Kühlschmierstoffen können auf sieben Pfaden freigesetzt werden:

- (1) Verlust als Sprüh- und Verdampfungsnebel aus den laufenden Maschinen; Eintrag in die Kanalisation mit Abwässern aus der Hallenreinigung
- (2) Leckverluste aus Maschinen und Leitungen
- (3) Wäsche von Textilien (Arbeitskleidung, Putzlappen)
- (4) Verlust als Anhaftung an den ausgetragenen Spänen; Entsorgung der Tropfmengen über Kanalisation oder Abfall; diffuse Emissionen nicht auszuschließen
- (5) Verlust als Anhaftung an den Werkstücken; ggf. Entsorgung der Tropfmengen über Kanalisation oder als Abfall; Einschleppung in Bäder zur abschließenden wässrigen Reinigung der Werkstücke (vor der Oberflächenbehandlung)
- (6) Betriebliche Aufbereitung oder Abtrennung der Ölphase und Beseitigung der Wasserphasen (einschließlich nicht abgetrennter Komponenten) über die Kanalisation
- (7) Entsorgung verbrauchter Öle, Emulsionen oder Emulsionsschlämme als Abfall; externe Entwässerung und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation

Das gewässerrelevante Freisetzungspotenzial hängt im Wesentlichen vom Grad der Maschinenkapselung, den Ausschleppungen von Ölen an Werkstücken in nachgeschaltete wässrige Behandlungsbäder, den Umweltschutzmaßnahmen bei der Lagerung und Entsor-

gung der Späne, der Standzeit der Betriebsmittel sowie der Entsorgungstechnik für die verbrauchten Schmierstoffe ab. Die Verluste liegen überwiegend bei 50% bis 100% der Systemfüllmenge pro Jahr, wobei etwa 10% bis 20% der Jahreseinsatzmenge auf gewässerrelevanten Pfaden emittiert wird (RA MCCP 03). In großen, ölbefüllten Zentralanlagen können aber auch Standzeiten von mehreren Jahren erreicht werden.

Potenzielle Freisetzung	Einsatzbedingungen von Stoffen und Zubereitungen in Anlagen
E sehr hoch	Einsatz von Emulsionen in überwiegend nicht gekapselten Einzel-Maschinen ohne Absaugung; offene Lagerung der nicht entölten Späne und Entsorgung der Leckverluste über die Hofentwässerung; keine oder unzureichende mechanische Entölung (Trocknung) der bearbeiteten Werkstücke vor dem folgenden Reinigungsschritt; mechanisch-chemische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger) und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation
D hoch	Einsatz von Emulsionen in teilgekapselten Maschinen ohne Absaugung; Emulsionsversorgung über Zentralanlage mit hoher Standzeit der Emulsionen; Lagerung und Entölung der Späne nach Stand der Technik; mechanisch-chemische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger) und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation
C mittel	Einsatz von nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen in nicht oder nur teilweise gekapselten Anlagen mit Ölnebel erfassung; nur Teilentölung der Werkstücke; offene Lagerung der nicht entölten Späne und Entsorgung der Leckverluste über die Hofentwässerung
B gering	Einsatz von Emulsionen in gekapselten Anlagen; Emulsionsversorgung über Zentralanlage mit hoher Standzeit der Emulsionen; Lagerung und Entölung der Späne nach Stand der Technik; chemisch-physikalische und thermische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger); Entsorgung der Konzentrate durch Verbrennen
A sehr gering	Einsatz von nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen in modernen, gekapselten Anlagen; weitgehende mechanische Entölung der bearbeiteten Werkstücke vor dem nächsten Reinigungsschritt; Entsorgung der verbrauchten Kühlschmierstoffe durch Verbrennung; Spänelagerung und -entölung nach Stand der Technik

Abbildung 4.6: Bewertungsschema zu Verarbeitungs- und Anwendungsbedingungen von Kühlschmierstoffen

4.4 Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette

Die möglichen Umwelt- und Gesundheitsrisiken aus der Anwendung von Kühlschmierstoffen hängen nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten und den betrieblichen Anwendungsbedingungen ab, sondern insbesondere auch von den Entsorgungsbedingungen. Um insgesamt zu einer Risikobeurteilung und dem erforderlichen Risikomanagement zu kommen, ist es erforderlich, die an verschiedenen Orten der Wertschöpfungskette vorhandene Information zusammenzuführen.

Akteure	Erzeugte Produkte oder Dienstleistungen	Stoffinformati-on	Art der verfügbaren Information
Stoffhersteller	Chemisch-synthetische Stoffe Mineralölschnitte		Stoffeigenschaften
Formulierer	Kühlschmierstoffe (nichtwasser-mischbare oder emulgierbare Konzentrate)		Rezeptur, Eigenschaften der Kom-ponenten und evtl. Testergebnisse über die (öko-)toxikologischen Eigenschaften der Zubereitung
Handel	Distribution der Produkte und Beratung von Kleinanwendern		Art und Prozentanteil gefährlicher Stoffe in der Zubereitung, sonstige Angaben im Sicherheitsdatenblatt
Hersteller von Werkzeugma-schinen	Entwicklung und Bau von Werk-zeugmaschinen, die bestimmte Hilfsmittel zum Kühlen, Schmie-ren und zum Spänetransport benötigen		
Metallverarbeiter	Fertige Metallteile zur direkten Endanwendung oder zum Einbau in komplexe Erzeugnisse		Art der Verarbeitungsmaschinen, Verarbeitungsbedingungen, Art und Zustand der Umweltschutzan-lagen; Arbeitnehmerschutz
Entsorger	Sammlung und Behandlung ver-brauchter Kühlschmierstoffe		Art der Entsorgungstechnik
Akteure	Erzeugte Produkte oder Dienstleistungen	Anwendungs-information	Art der verfügbaren Information

Abbildung 4.7: Verfügbare Informationen auf den Ebenen der Veredelungskette

Die Hersteller der Einzelstoffe kennen die im Labor ermittelten Eigenschaften ihrer Produkte und informieren ihre Kunden durch Sicherheitsdatenblätter, technische Merkblätter und andere produktbezogene Informationen.

Die Erzeuger von Kühlschmierstoffen kombinieren verschiedene Einzelkomponenten zu einem Sortiment von Standard-Zubereitungen für die Metallbearbeitung. Die komplexen Rezepturen stellen meist schützenswertes Know-how dar. Gleichzeitig unterliegen sowohl die Formulierer als auch die Metallverarbeiter den Ermittlungspflichten des §16 der Gefahrstoffverordnung im Hinblick auf mögliche Risiken am Arbeitsplatz aus dem Umgang mit Kühlschmierstoffen. Das heißt, die Anwender brauchen ausreichende Informationen über die gesundheitsgefährlichen Stoffe in der Zubereitung. Zudem müssen die Metallverarbeiter die Vorgaben des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung einhalten, insbesondere die Grenzwerte für AOX und verschiedene Metalle, die nach dem Bearbeitungsvorgang möglicherweise in komplexierter Form vorliegen. Dort wo ein Zwischenhandel existiert, sollte der Handel sicherstellen, dass die Metallverarbeiter alle erforderlichen Informationen für den Arbeitnehmer- und Umweltschutz erhalten. Das betrifft insbesondere auch Produktkomponenten mit umweltgefährlichen Eigenschaften, selbst wenn die Zubereitung als Ganzes nicht als umweltgefährlich einzustufen ist.

Die Ermittlungspflichten des §16 der Gefahrstoffverordnung beziehen sich auch auf Substanzen, die sich erst während des Gebrauches bilden. Aufgrund der prinzipiellen Schwierigkeiten komplexe Gemische toxikologisch zu bewerten, sind die Stabilität der Formulierung und die Begrenzung der Anzahl verschiedener Komponenten eine wichtige Qualitätsanforderung.

Letztlich benötigt der Abfallentsorger ausreichende Informationen, um die richtige Entsorgungstechnik einzusetzen.

4.5 Stoffeigenschaften

Im Anhang werden exemplarisch typische Hochdruckzusätze einander gegenüber gestellt und nach Umwelteigenschaften verglichen. Die Charakterisierung erfolgt nach den Klassifizierungskriterien der Gefahrstoffverordnung. Blau markierte Eigenschaften sind auf der Basis verfügbarer Information als „nicht klassifizierungsbedürftig“ bewertet. Rot markierte Eigenschaften führen zur Klassifizierung. Alle anderen Markierungen kennzeichnen eine unzureichende Datenlage. Die für diesen Vergleich verwendeten Datenquellen sind bei der Abbildung jeweils angegeben. Es ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der großen Vielfalt der chemischen Verbindungen, die als Additive in Kühlschmierstoffen Verwendung finden, die Bewertung aufgrund des Datenblatts eines Herstellers nicht für die gesamte Gruppe der jeweils hier zuzuordnenden Verbindungen / Produkte gelten muss (sei es aufgrund abweichender Eigenschaften, sei es wegen der unterschiedlichen Verfügbarkeit von Testdaten). Der Anwender sollte daher im konkreten Bewertungsfall nicht die Bewertungen des Anhanges einfach übernehmen, sondern von seinem Lieferanten die hierfür erforderlichen Informationen einholen.

Ein systematischer Vergleich von Produkten kann auch anhand der VKIS-VSI-IGM Stoffliste erfolgen, auf der Substanzen gelistet sind, die besonderer Beachtung bedürfen oder ganz vermieden werden sollen. Gegenwärtig enthält diese Liste überwiegend Stoffe, die nach gesundheitlichen oder technischen Gesichtspunkten, nicht aber unter Umweltaspekten ausgewählt wurden. Die Liste kann in ihrer jeweilig aktuellen Form aus dem Internet heruntergeladen werden². In Tabelle 4.9 ist die VKIS-VSI-IGM Stoffliste für Kühlschmierstoffe aufgelistet.

² Verfügbar unter folgenden Adressen: <http://www.vkis.org/> oder www.smbg.de oder www.igmetall.de

Liste 3.1 Verbotene Stoffe	Liste 3.2 Stoffe mit Grenzwerten/ Konzentrationsgrenzen	Liste 3.3 Zu deklarierende Stoffe (arbeitsmedizinisch oder ökologisch rele- vant)	Liste 3.4 Zu deklarierende Stoffe (aus prozesstechni- schen Gründen)
Amine, sekundäre Amide, die sekundäre Amine abspalten Bariumsalze (Ausnahme Bariumsulfat) Benzo-(a)-pyren (BaP) (Leitsubstanz für PAK) Diethanolamin (2,2'- Iminodiethanol) Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP) EDTA und Salze Morpholin und – freisetzende Verbindungen NTA und Salze Nitrit und –freisetzende Verbindungen Polychlorierte Biphenyle Polychlorierte Terphenyle	2-Aminoethanol 1,2-Benzisothiazol-3(2H)- on Butylglykol Butyldiglykol Chlorparaffine 5-Chlor-2-methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on und 2-Methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on Diethylenglykol Glutardialdehyd Hexylenglykol Kupfer und –verbindungen Natriumpyrithion 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on Phenylglykol Polyethylenglykole Triethanolamin 1,3,5-Tris-(2- hydroxyethyl)-hexahydro- 1,3,5-triazin (HHT)	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) Amine, primäre und tertiä- re, freie und verkappte, kennzeichnungspflichtige 3-Iod-2-propinyl-n- butylcarbammat 2-Methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on N-Formale (Formaldehyd- Depots) Nonylphenoethoxylate, Octylphenoethoxylate O-Formale (Formaldehyd- Depots) Phenole 1-Phenoxy-2-propanol Schwermetalle und – verbindungen (außer Cu, Ba) Tierische Rohstoffe	Amine, primäre und tertiä- re, freie und verkappte, nicht kennzeichnungs- pflichtige Benzotriazol Benzotriazole, substituierte Borsäure und Natrium- tetraborate Borverbindungen, organi- sche Dipropylenglykol Komplexbildner, abwas- sertechnisch relevante (außer EDTA, NTA) Silikonöle
Anhang: Stoffe ohne abschließende arbeitsmedizinisch-toxikologische Beurteilung: Borsäure (Erweiterung des Anhangs in Bearbeitung)			

Abbildung 4.9: VKIS-VSI-IGM Stoffliste für Kühlschmierstoffe

Auf Basis der verfügbaren Datenlage ergeben sich einige Schlussfolgerungen im Hinblick auf den umweltverträglichen Umgang mit Kühlschmierstoffen:

- Kühlschmierstoffe sind komplexe, toxikologisch schwer bewertbare Stoffgemische. Zudem trägt ihre Entsorgung in erheblichem Umfang zum Aufkommen von öl- und wasserhaltigen Industrieabfällen bei. Trockenbearbeitung und Minimalmengenschmierung sind daher unter Umweltgesichtspunkten eine günstige Alternative.
- Durch regelmäßige Badpflege und hohe mikrobielle Stabilität der Kühlschmierstoffe sind lange Standzeiten erreichbar, wodurch die Abfallmengen (verbrauchte KSS) stark reduziert werden können. Biologisch leicht abbaubare Produkte sind daher für Kühlschmierstoff-Kreisläufe nicht geeignet. Das Gleiche gilt unter dem Blickwinkel des Arbeitnehmerschutzes. Unter Umwelt- und Gesundheitsgesichtspunkten ist wasserfreien Kühlschmierstoffsystemen der Vorzug zu geben.

- Kühlschmierstoffe sollten aufgrund ihrer erwünschten mikrobiellen Stabilität grundsätzlich nicht über den Abwasserpfad entsorgt werden, weder im erzeugenden Betrieb noch beim Entsorger.
- Konsequenterweise sind für Kühlschmierstoffe möglichst geschlossene Systeme einzusetzen, damit sowohl bei der Anwendung als auch bei der Entsorgung die Gefahr der Gewässerbelastungen minimiert werden kann.
- Nichtwassermischbare und emulgierbare / wasserlösliche Kühlschmierstoffe sind bei der Anwendung und der Entsorgung strikt zu trennen.
- Mit nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen behandelte Werkstücke sind vor der wässrigen Endreinigung weitgehend mechanisch von anhaftenden KSS zu reinigen (abstreifen, abblasen etc.)
- Bei der Behandlung KSS-haltiger Abwässer (Abwässer aus der Emulsionsspaltung, Verschleppungen in nachgeschaltete wässrige Behandlungsbäder) ist davon auszugehen, dass diese Abwässer, je nach Behandlungstechnik, mehr oder minder große Anteile biologisch schwer abbaubarer Stoffe enthalten.
- Die Substitution der besonders umweltgefährdenden *Chlorparaffine* und *Nonylphenolethoxylate* (NPEO) in Kühlschmierstoffen ist in Deutschland bereits relativ weit fortgeschritten.

4.6 Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette

Angesichts der spezifischen Verhältnisse auf der Wertschöpfungskette ist die Kooperation und Kommunikation entlang der Kette essentiell. Eine kooperative Risikominderungsstrategie für Kühlschmierstoffe sollte die folgenden Elemente umfassen:

- Den Herstellern und Händlern von Kühlschmierstoffen kommt eine Schlüsselrolle bei der umweltbezogenen Stoffbewertung und in der Beratung der Metallverarbeiter bei der Suche nach risikoärmeren Alternativen zu. Die entsprechende Beratungsqualität (einschließlich umweltbezogener Information) muss sichergestellt sein.
- Um gleichzeitig den erforderlichen Rezepturschutz sicherzustellen, kann es sinnvoll sein, ein branchenspezifisches Klassifizierungssystem einzuführen, wie es beispielsweise die TEGEWA und TVI für Textilveredlungskemikalien getan haben.
- Mit der VKIS-VSI-IGM Stoffliste besteht schon heute ein System, mit dem prioritär gesundheitsschädliche Substanzen in Kühlschmierstoff-Formulierungen vermieden werden können. Es wäre sinnvoll, diese Liste zu erweitern, um auch die relevanten umweltbezogenen Aspekte für KSS-Komponenten möglichst vollständig zu erfassen (beispielsweise im Hinblick auf PBT Stoffe).

- Im Rahmen der Verbände kann eine gemeinsam nutzbare Datenbank über die umwelt- und gesundheitsbezogenen Eigenschaften der auf dem Markt verfügbaren Produktkomponenten bei der Suche nach Ersatzstoffen und bei der Durchführung von Stoffvergleichen (auf standardisiertem Informationsniveau) helfen.
- Angesichts der lückenhaften Datenlage bezüglich der (öko-) toxischen Stoffeigenschaften sowie der technisch erwünschten mikrobiellen Stabilität von Kühlschmierstoffen sollte die systematische Minderung von Freisetzungspotenzialen mit gleicher Intensität wie die Substitution bekanntermaßen gefährlicher Stoffe betrieben werden. Das gilt insbesondere für die Lagerung und Entsorgung der Späne, die Verschleppung von Kühlschmierstoffen in nachgeschaltete Bäder sowie für die Entsorgung von Altemulsionen.
- Bei der Entsorgung von Kühlschmierstoffen, insbesondere bei Emulsionen, sollte durch ausreichende Kommunikation entlang der Entsorgungskette sichergestellt sein, dass keine Stoffe mit PBT-Eigenschaften über die Kanalisation entsorgt werden. Das ist ggf. durch biologische Abbautests am organischen Restgehalt der Wasserphasen aus Emulsionsspaltanlagen sicherzustellen.

Anhang 1 – Stoffvergleich für Hochdruckzusätze

Kriterien für den Stoffvergleich (auf Basis Richtlinie 67/548/EWG) für Stoffe in breiten Anwendungen (professionell und privat)			
Kategorie	Minimalinformation für toxikologisch begründete Nicht-Einstufung	Vorliegende Informationen liefern einige Hinweise auf ein-stufungsbedürftig/nicht-einstufungsbedürftig weitere Informationen sind notwendig	Einschränkung der vorgenommenen Einstufung/Nicht-Einstufung aufgrund zusätzlicher Informationen
M, C Mutagenität, genotoxische Kanzerogenität	keine Effekte in <i>in vitro</i> -Mutagenitätstests mit Bakterien und Säugerzellen oder <i>in vivo</i> -Mutagenitätstests (a).	keine Effekte nachgewiesen, aber nur Bakterientest (z. B. Ames-Test) verfügbar. <i>In vitro</i> -Mutagenitätstests zeigen mutagene Effekte, <i>in vivo</i> -Tests liegen nicht vor	
R, C Reproduktions-toxizität, Kanzerogenität	Stoff ist auf Basis der Ergebnisse von geeigneten Kanzerogenitätsstudien und Reproduktionstoxizitätsstudien (Untersuchung der Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit und von Entwicklungsstörungen beim Embryo) (b) nicht ein-stufungsbedürftig (nicht gefährlich).	Prüfung auf subakute Toxizität (28d oder 90d) oder Struktur-Aktivitätsmodell-Methode geben Hinweise auf mögliche schädliche Wirkung, aber keine ausreichende Grundlage für Einstufung; Vorliegende Testergebnisse weisen auf Nicht-Einstufung hin, sind jedoch nicht hinreichend (z. B. umstrittene Validität der Testergebnisse oder veraltete Methode)	
S Sensibilisierung	keine Effekte bei der Prüfung auf hautsensibilisierende Wirkung (c). (die Wirkung „reizend“ ist hier nicht relevant)		
P Persistenz	leicht biologisch abbaubar (d)	Verhältnis BSB ₇ /CSB ≥ 0,5 und keine weiteren Tests verfügbar	P : leicht abbaubar im OECD-Screeningtest, aber langsamer Abbau in der Umwelt P, T : Nicht abbaubar bzw. toxisch, aber natürlicher Stoffhintergrund wird nicht verändert (Metallionen)
B Bioakkumulation	LogP _{OC1} < 3; wenn LogP _{OC1} > 3, dann BCF < 100 (e)	LogP _{OC1} > 3 und kein BCF verfügbar	P, B : Aufgrund Molekülgröße und sehr geringer Wasserlöslichkeit wenig bioverfügbar, aber möglicherweise Entstehung gefährlicher Abbauprodukte in der Umwelt
T aquatische Toxizität	LC ₅₀ > 100 mg/l für Fisch, Daphnie oder Alge (f)	LC ₅₀ > 100mg/l und Wasserlöslichkeit < 1 mg/l; kein chronischer Test verfügbar;	T, B : Klassifizierung erfüllt, aber keine PBT-Besorgnis (FS2 bzw. BCF << 1000, basierend auf Fischtest oder Berechnungen nach EPIWIN(g))

Klassifizierungsbedingungen nach Richtlinie 67:548/EWG Anhang VI erfüllt: ● Verfügbare Daten lassen keine Aussage über Einstufungsbedürftigkeit (Gefährlichkeit) ?

Tabelle 3.14: Kriterien für den Stoffvergleich

Erläuterungen:

- z.B. *in vitro*: OECD 471 und 473: reverse mutation test und mammalian chromosomal aberration test, *in vivo*: OECD 474: Mikrokerntest oder 475: Chromosomenaberrationstest
- z.B. OECD 414: Teratogenitätsstudie oder OECD 416: 2-Generationenstudie
- z.B. OECD 406: Guinea pig Maximisation Test (GPMT) oder OECD 429: Local Lymph Node Assay (LLNA)
- nach OECD 301 A-F (Frischwasser) oder OECD 306 (Meerwasser)
- Biokonzentration im Fischtest, OECD 305
- OECD 203, 202 und 201
- EPIWIN: Estimation Program Interface for Windows: Programm zur Abschätzung von Stoffeigenschaften (Syracuse Research Corporation)

Hochdruckzusätze im Vergleich						
	SCCP Chlorparaffine		Polysulfide	Calcium- sulfonate	Phosphor- säureester	Polymere Ester
Quelle	1	2	3	3	3	3
M,C	●	●	○	?	○	○
R,C	●**	●	?	?	?	?
S	●	●	●	?	?	?
P	●	●	●	●	●	?
B	●	●	●*	?	?	?
T_{aqu}	●	●	●	○ ^o	○***	○ ^o

* berechneter LogPow sehr hoch (14), was auf eine eher geringe Bioakkumulation hindeutet, bei sehr guter Abbaubarkeit der Substanz ist die Entstehung akkumulierender Bruchstücke nicht zu erwarten
 ** carcinogene Effekte, die an Nagern beobachtet wurden, sind nach Einschätzung im Risk Assessment nicht relevant für Menschen
 *** Löslichkeit in Wasser wurde nicht bestimmt
^o Angabe zur Wasserlöslichkeit im Sicherheitsdatenblatt: unlöslich in Wasser

Abbildung 4.10: Stoffvergleich Hochdruckzusätze auf Basis der Kriterien in Tab. 3.14

Quellen

- 1: RA SCCP 01
- 2: RA MCCP 03
- 3: Sicherheitsdatenblätter unterschiedlicher Hersteller (liegen bei Ökopool vor)

Abkürzungen

MCCP: Medium chain chlorinated paraffins = mittelkettige Chlorparaffine
 SCCP: Short chain chlorinated paraffins = kurzkettige Chlorparaffine

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Kühlschmierstoffadditiven zur Verfügung gestellt haben:

- Akzo Nobel Chemicals GmbH
- Carl Becker Chemie, Niederlassung der Lubrizol Coating Additives GmbH
- Clariant GmbH
- DOG Deutsche Ölfabrik Gesellschaft für chemische Erzeugnisse mbH Co KG
- Lubrizol Deutschland GmbH
- Rhein Chemie Rheinau GmbH

Anhang 2 - Literatur

- ESD IC8 02: IC-8 Metal extraction industry, refining and processing industry - Assessment of environmental release of chemicals used in metal cutting and - forming fluids; in: Draft Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD), Chapter 7, Emission Scenario Documents
- RA MCCP 03: Draft EU Risk Assessment of alkanes, C₁₄₋₁₇, chloro, Feb. 2003 (Berichtersteller: Vereinigtes Königreich)
- RA SCCP 01: EU Risk Assessment Report of alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro, Oktober 1999 (Berichtersteller: Vereinigtes Königreich)
- TGD 02: (Draft) Technical Guidance Document on Risk Assessment for New Notified Substances, Existing Substances and Biocides; European Chemicals Bureau, May 2002
- VKIS-VSI-IGM: Stoffliste für Kühlschmierstoffe nach DIN 51385 für die Metallbearbeitung, Stand 26.03.2002. <http://www.vkis.org/> bzw. www.smbg.de bzw. www.igmetall.de

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* persistent, bioakkumulierbar, toxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL FÜNF

Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe

5.1 Funktion: Weichmacher

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Heitmann, Kerstin

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

5.1	Weichmacher	4
5.1.1	Stoffcharakterisierung DEHP	4
5.1.1.1	Funktionalität	4
5.1.1.2	Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen von DEHP	4
5.1.1.3	Marktvolumen in der EU und Freisetzungspotenziale im Lebenszyklus	5
5.1.1.4	Produkte mit gewässerrelevantem Emissionsbeitrag	5
5.1.2	Stoffcharakterisierung Chlorparaffine	6
5.1.2.1	Funktionalität	6
5.1.2.2	Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen	6
5.1.2.3	Marktvolumen und Freisetzungspotentiale im Lebenszyklus	7
5.1.3	Verfügbare Alternativen	9
5.1.3.1	Langkettige Phthalate (DINP und DIDP)	9
5.1.3.2	Adipate	11
5.1.3.3	Zitrate	11
5.1.3.4	Cyclohexandicarbonsäureester	13
5.1.3.5	Alkylsulfonsäureester	13
5.1.3.6	Trimellitate	14
5.1.3.7	Weitere Weichmacher	14
5.1.3.8	Weichmacher mit flammhemmender Wirkung	15
5.1.3.9	Freisetzungssperre	16
5.1.3.10	Verwendung von Erzeugnissen ohne additive Weichmacher	17
5.1.3.11	Verzicht auf technische Funktionen (Verwendung unflexibler Materialien)	18
5.1.4	Zusammenfassende Empfehlungen zur Substitutionsstrategie	19
5.1.5	Tabellarische Übersicht – Weichmacher - Alternativen zu DEHP	20
	Anhang - Literatur	22

5.1 Weichmacher

5.1.1 Stoffcharakterisierung DEHP

5.1.1.1 Funktionalität

Die Flexibilität von Kunststoffen auf PVC-Basis wird durch additive Weichmacher hergestellt. Üblicherweise sind dies Phthalate mit einer Kettenlänge von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, die in einem Gewichtsanteil von bis zu 60% im Kunststoff enthalten sind. Vereinzelt werden Phthalate auch als Weichmacher in anderen Kunststoffen sowie in Farben und Dichtungen eingesetzt. Aufgrund ihrer Molekülstruktur tendieren additive Weichmacher dazu, je nach Einsatzbereich der Erzeugnisse, im Laufe der Zeit in die Umwelt freigesetzt zu werden. Der bislang wichtigste Phthalat-Weichmacher DEHP ist aufgrund dieser Freisetzungen in allen Umweltmedien präsent.

5.1.1.2 Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen von DEHP

Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung

- Humantoxizität: reproduktionstoxisch Kat. II (nach Richtlinie 67/548/EWG)
- R-Sätze R60-61: kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen - kann das Kind im Mutterleib schädigen
- Abbauverhalten: leicht abbaubar im OECD Screening Test, schwer abbaubar in Gewässerökosystemen
- Bioakkumulation: ja, aber keine Nahrungskettenanreicherung
- Nachweis in der Muttermilch
- Direkte aquatische Toxizität: nicht nachweisbar

Stoffbezogene Regelungen

- Europäische Wasserrahmenrichtlinie: DEHP ist einer von 33 priorisierten Stoffen für Maßnahmen auf europäischer Ebene.
- Verbot des Inverkehrbringens phthalathaltiger Spielzeuge für Kleinkinder und Babys: Nach einer vorläufigen Entscheidung der EU-Kommission darf DEHP ebenso wie fünf weitere Phthalate¹ in Spielzeugen, die bestimmungsgemäß von Kindern bis zu 3 Jahren in den Mund genommen werden (1999/815/EG), nicht enthalten sein. Die Umsetzung erfolgte in Deutschland durch eine Ergänzung der Bedarfsgegenständeverordnung (6. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 7. März 2000), die auch Spielzeuge, die vorhersehbar von Kleinkindern in den Mund genommen werden können, mit einbezieht.

¹ DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Diisodecylphthalat), DBP (Dibutylphthalat), DNOP (Di-n-octylphthalat) und BBP (Benzylbutylphthalat)

- Risikobewertung nach EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG): Für DEHP wurde eine Risikobewertung durchgeführt. Im vorliegenden Entwurf (RA DEHP 01) wird ein Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen für die direkte und indirekte Exposition von Verbrauchern (insbesondere Kinder) über Erzeugnisse (Spielzeuge), Kinder- und Säuglingsnahrung sowie die Innenraumluft festgestellt.

5.1.1.3 Marktvolumen in der EU und Freisetzungspotenziale im Lebenszyklus

Ca. 97% des auf dem europäischen Markt befindlichen DEHP wird als Weichmacher in Kunststoffen überwiegend in PVC eingesetzt. 78% dieser Kunststoffe werden zu Produkten in Innenräumen (Fußbodenbeläge, Vinyltapeten) und 22% zu Produkten in Außenanwendungen (Schuhsohlen, Planen, Kabelisolierungen) weiterverarbeitet. 3% des Marktvolumens werden in Farben und Dichtungen eingesetzt. Je nach Einsatzbereich wird DEHP aus diesen Produkten während des Gebrauchs im Laufe der Zeit freigesetzt. Die mittlere jährliche Verlustrate wird mit maximal 6% des Marktvolumens angegeben (Tabelle 5.1.1).

Marktvolumen DEHP etwa 480.000 t/a in der EU		
Lebenszyklus	Kalkulierte Freisetzung pro Jahr ²	% im Vergleich zum Marktvolumen
Synthese	700 t	0,15%
Verarbeitung zu Kunststoffprodukten	400 t	0,17%
Verarbeitung zu Farben, Dichtungen	300 t	
Gebrauch von Kunststoffprodukten innen	1.500 t	1,90%
Gebrauch von Kunststoffprodukten außen	7.100 t	
Gebrauch Farben, Dichtungen	300 t	
Nicht einsammelbare Altprodukte ³	17.800 t	3,75%
Abfallbehandlung und Deponierung	< 100 t	
	28.700 t	Etwa 6%

Tabelle 5.1.1: Marktvolumen und Freisetzung von DEHP in der EU (RA DEHP 01)

In Deutschland wurden im Jahre 2001 etwa 62.000 t DEHP verbraucht. Die Verwendungsbereiche und Freisetzungen in Relation zum Marktvolumen sind vergleichbar mit denen des EU-Marktes (UBA 02).

5.1.1.4 Produkte mit gewässerrelevantem Emissionsbeitrag

Auf drei Pfaden entstehen relevante Emissionsbeiträge zur Gewässerbelastung: Haushalts- und Industrieabwässer über kommunale Kläranlagen, Luftemissionen bei bestimmten Verarbeitungstechniken und diffuse Freisetzungen bei Außenanwendungen von Kunststoffartikeln.

Die Verarbeitungsprozesse und Produktgruppen in der Tabelle 5.1.2 dürften die wesentlichen Beiträge zur direkten und indirekten Gewässerbelastung mit DEHP liefern (Tonnagen geschätzt nach RA DEHP 01).

² Worst-case-Abschätzung; die Freisetzung ist nicht gleichbedeutend mit dem Eintrag in die Umwelt, da ein Teil der freigesetzten Menge beispielsweise in Kläranlagen zurückgehalten wird.

³ Etwa die Hälfte dieser Menge entfällt auf Erdkabel. Insgesamt ist diese Schätzung mit sehr großen Unsicherheiten behaftet.

Anwendung	t/a in der EU, kalkuliert ⁴	Eintragspfad und Quelltyp
Verarbeitung zu Kunststoff-Erzeugnissen (Kalandern und Beschichten)	270	Abluft und Abwasser aus Anlagen
Verarbeitung zu Farben, Dichtungsmassen	300	
Beschichtete Metallbleche, außen	260	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Textilplanen in Außenanwendungen	200	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Dichtungen, Kleber, Farben, Lacke in Außenanwendung	470	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten und Abwasser aus Produkten
Fußböden innen	1.200	Abwasser aus Produkten
T-Shirts	100	Abwasser aus Produkten
Unterbodenschutz Automobil	70	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten und Abwasser aus Produkten
Kabel und Drähte über dem Boden	60	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Schuhsohlen	40	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Dachdeckungen	20	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten

Tabelle 5.1.2: Eintragspfade von DEHP in die Umwelt (RA DEHP 01)

5.1.2 Stoffcharakterisierung Chlorparaffine

5.1.2.1 Funktionalität

Mittelkettige Chlorparaffine (MCCP) sind chlorierte Alkane mit einer Kettenlänge zwischen 14 und 17 Kohlenstoff-Atomen und einem Chlorierungsgrad von 40-60%. Sie werden überwiegend als sekundäre Weichmacher in PVC eingesetzt. Als alleiniges Additiv haben sie keinen Effekt, in Kombination mit einem Primärweichmacher (i.d.R. Phthalate) erhöhen sie jedoch die Flexibilität des Kunststoffes. Chlorparaffine wirken außerdem als Flammschutzadditiv. Die Kompatibilität der Chlorparaffine mit PVC und dem Primärweichmacher ist jedoch nicht in jedem Mischungsverhältnis und Temperaturbereich gegeben, so dass es in einigen Fällen zur Entmischung kommen kann (RPA MCCP 02).

5.1.2.2 Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen

Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von MCCP (RA MCCP 03)

- Abbauverhalten: schwer abbaubar im OECD Screening Test, persistent in der Umwelt
- Bioakkumulation: MCCP sind stark bioakkumulierend im Fischtest (BCF > 1000)
- MCCPs werden in der menschlichen Muttermilch in Konzentrationen > 10µg/kg Fett nachgewiesen.

⁴ Die modellhaft (worst-case) geschätzten Mengen beziehen sich nur auf die Lebenszeit der Produkte und enthalten keine Quantifizierung der langfristigen Freisetzungen aus Erzeugnissen, die nicht der Abfallentsorgung zugeführt werden können (z.B. Erosion von Farben, Beschichtungen, Schuhsohlen oder Unterbodenschutz).

- Aquatische Toxizität: MCCPs wirken sehr giftig auf aquatische Organismen (R50)
- Vorschlag zur Klassifizierung und Kennzeichnung im Entwurf der EU Risikobewertung:
Mensch:
R64: kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
R66: wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen
Umwelt:
N: gefährlich für die Umwelt
R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben

Stoffbezogene Regelungen

- EU Wasserrahmenrichtlinie: Priorisiert nach Wasserrahmenrichtlinie sind nur die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP), die aber ein sehr ähnliches toxikologisches Profil wie die mittelkettigen Chlorparaffine aufweisen. Daher ist zu erwarten, dass für die mittelkettigen und die kurzkettigen Chlorparaffine vergleichbare Maßnahmen zu Minderung der Einträge in Gewässer ergriffen werden.
- Risikobewertung nach EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG): Auch für MCCP liegt der Entwurf einer Risikobewertung (RA MCCP 03) vor, in dem für folgende Emissionsquellen ein Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen bezüglich der Oberflächengewässer identifiziert wurde:
 - Herstellung von PVC-Mischungen (Compoundieren) in offenen oder teiloffenen Anlagen
 - Formulierung von Kühlschmierstoffen und Verwendung emulgierbarer Kühlschmierstoffe, wenn die verbrauchten Schmierstoffe über das Abwasser entsorgt werden
 - Verwendung zur Fettlaugung bei der Lederherstellung.

5.1.2.3 Marktvolumen und Freisetzungspotenziale im Lebenszyklus

In Deutschland wurden mittelkettige Chlorparaffine in vielen Bereichen substituiert. Importe nach Deutschland (in Zubereitungen oder in Erzeugnissen) finden jedoch weiterhin statt (Leuna 02). Daten zum Gesamtverbrauch in Deutschland sind nicht verfügbar. Die Verwendung als Hochdruckadditiv in Metallumformungsprozessen (nicht wassermischbare Kühlschmierstoffe) und als flammhemmender Weichmacher in Gummi wurde bestätigt. Es ist bislang unklar, in welchem Umfang sie als flammhemmende Weichmacher in PVC eingesetzt werden.

Markvolumen MCCP ca. 65 000t/a ⁵ Verwendung mittelkettiger Chlorparaffine 1997	Anteil am EU-Marktvolumen
<ul style="list-style-type: none"> Weichmacher und Flammschutzmittel in PVC-Produkten (Konzentration 6 bis 10%), z.B. in Fußbodenbelägen, Kabelummantelungen und –isolierungen (Konzentration bis zu 15%) 	80%
<ul style="list-style-type: none"> Flammschutzmittel in Gummi und anderen Polymeren, z.B. in Förderbändern und im Automobilbereich 	3%
<ul style="list-style-type: none"> als Weichmacher in Farben auf der Basis von Chlorkautschuk oder Vinylcopolymeren (Schutz von Mauerwerk in aggressiver Umgebung) sowie als Additiv in Dichtungen für Mehrfachverglasungen 	5%
Sowie	
<ul style="list-style-type: none"> als Hochdruck-Additive in Kühlschmierstoffen 	9%
<ul style="list-style-type: none"> zur Fettlauge in der Lederbearbeitung 	2%
<ul style="list-style-type: none"> zur Herstellung von Durchschreibepapier 	1%

Tabelle 5.1.3: Verwendung mittelkettiger Chlorparaffine in der EU (RA MCCP 03)

Der Umwelteintrag mittelkettiger Chlorparaffine ist nicht direkt proportional zum Marktanteil in den verschiedenen Verwendungsbereichen, weil die Emissionsfaktoren bei Anwendung in wässrigen Zubereitungen höher liegen dürften als bei der Einbringung in eine Kunststoffmatrix.

Marktvolumen MCCP etwa 65.000 t/a in der EU (1997)			
Lebenszyklus	Freisetzung in Tonnen pro Jahr	Eintragspfad und Quelltyp	% im Vergleich zum Marktvolumen
Synthese		Abwasser aus Anlagen	[0,01]
Formulierung von Zubereitungen	30	Abluft und Abwasser aus Anlagen	0,05
Verarbeitung PVC/Gummi/Polymere	200	Abluft und Abwasser aus Anlagen	0,3
Emissionen aus Metall- und Lederverarbeitung (> 98% Metallverarbeitung)	1.250	Abwasser aus Anlagen	1,9
Gebrauch von PVC-Produkten	200	Abluft und Abwasser aus Erzeugnissen	0,3
Recycling von Durchschreibepapier	33	Abwasser aus Anlagen	0,05
Nicht einsammelbare Altprodukte ⁶ , Abfallbehandlung und Deponierung	1.200	Abluft, Abwasser, diffuser Eintrag in Oberflächenwässer und Boden	1,8
			ca. 4,5%

Tabelle 5.1.4.: Freisetzungspotenziale⁷ im Vergleich zum Marktvolumen (RA MCCP 03)

⁵ EU-Marktvolumen MCCP in 2001 ca. 56.000t (EuroChlor 02)

⁶ Der Beitrag der nicht einsammelbaren Altprodukte (z.B. Erosionsverluste aus Farben, Beschichtungen, Bodenbelägen) beträgt mehr als 90% dieser Menge. Die Schätzung weist einen großen Unsicherheitsbereich auf.

⁷ Worst-Case-Abschätzung; die Freisetzung ist nicht gleichbedeutend mit dem Umwelteintrag, da ein Teil der freigesetzten Menge beispielsweise in Kläranlagen zurückgehalten wird.

5.1.3 Verfügbare Alternativen

Die am Markt verfügbaren Alternativen werden in ihren wesentlichen Merkmalen beschrieben (technische Eignung, Preis, (öko)toxikologische Eigenschaften). Dabei sind vier Typen von Substituten zu unterscheiden:

- Additive Weichmacher mit einem, je nach Produkttyp, mehr oder minder hohen Migrationspotenzial (mit und ohne flammhemmende Eigenschaften)
- Andere petrochemische oder naturstoffbasierte Kunststoffsysteme (einschließlich ggf. migrationsfähiger Additive)
- Verwendung chemischer Migrationssperren für Weichmacher (z.B. PU-Beschichtungen)
- Andere Werkstoffe, von denen anzunehmen ist, dass sie für DEHP-Anwender keine Rohstoffalternative sind (z.B. Holzfußboden).

Alternative Weichmacher

Es gibt mehr als 300 unterschiedliche Typen von Weichmachern; 50-100 davon werden auch kommerziell genutzt. Phthalate sind mit fast 1 Million Tonnen Jahresproduktion die bei weitem gängigsten Weichmacher (ECPI 01). Bei der Bewertung von Alternativen sind neben der technischen Eignung weitere Eigenschaften wie die Gelierfähigkeit (Auswirkung auf die Verarbeitungstemperatur), die Stabilität und die Effizienz als Weichmacher zu berücksichtigen. Hohe Temperaturen begünstigen die Freisetzung während der Verarbeitung, genauso wie hohe Weichmacherkonzentrationen in der Matrix die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass diese Weichmacher auch in die Umwelt gelangen.

5.1.3.1 Langkettige Phthalate (DINP und DIDP)

Die Phthalate DINP (Diisononylphthalate) und DIDP (Diisodecylphthalat) stellen mit den um ein bzw. zwei Kohlenstoffatome verlängerten Alkoholen die naheliegendsten Alternativen zum DEHP als Hauptweichmacher dar. In geringen Mengen kommen einige langkettige n-Alkylphthalate zum Einsatz.

Technische Eignung und Kosten

DINP ist hinsichtlich der Molekülstruktur und der Kettenlänge der Alkohole dem DEHP am ähnlichsten. Die Anpassung von Rezepturen sollte somit voraussichtlich geringer ausfallen als bei längerkettigen Phthalaten oder anderen Weichmachern. Die technische Eignung ist damit in den meisten Fällen gegeben. In vielen Produkten erweisen sich DINP und DIDP sogar als vorteilhaft im Vergleich zu DEHP, da sie offensichtlich in der Polymermatrix weniger mobil sind und damit eine bessere Qualität und Haltbarkeit der Produkte ermöglichen. Auch in einigen Herstellungsverfahren wird DINP aufgrund besserer technischer Eigenschaften bevorzugt (z.B. im Rotationsgussverfahren zur Herstellung von Puppenköpfen, (toys 01)).

Aufgrund der zu erwartenden Steigerung der eingesetzten Mengen sollten sich die Preise von DINP und DEHP zukünftig angleichen. Ähnliches ist auch für DIDP zu erwarten. Andere Phthalate haben deutlich geringere Produktionsvolumina und sind entsprechend teuer.

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Phthalate werden in vielen Außenanwendungen wie Dachbahnen, Autounterbodenschutz und Planen als Weichmacher verwendet. Dabei wurde DEHP in einigen Anwendungen ersetzt. So werden Plastisole für den Einsatz als Unterbodenschutz mit DINP und DIDP weichgemacht (Dow 02)⁸, während sich DIDP bei Flachdachbahnen hinsichtlich der Produktfunktionalität bewährt hat (FDT 02). Planen für LKW und Veranstaltungszelte werden in Deutschland mit DINP und langkettigen Phthalaten weichgemacht, da DEHP aufgrund seiner höheren Flüchtigkeit die Anforderungen an Haltbarkeit und Witterungsbeständigkeit nicht erfüllt. Produkte minderwertigerer Qualitäten aus Osteuropa können jedoch noch DEHP enthalten (Vers 02).

Eine Verschiebung der Anwendung von DEHP zu DINP ist auch bei Bodenbelägen zu erwarten. Aber auch andere Weichmacher befinden sich hier in der Erprobung. Bei einigen großen Herstellern wird DEHP schon seit Jahren nicht mehr eingesetzt (Tarkett 02). Auch in Vinyltappen wird DEHP zunehmend durch DINP ersetzt (Druck 02).

Im Bereich der Kleinkinder-Spielzeuge wurde DEHP zum großen Teil bereits in den 80er Jahren weltweit durch DINP substituiert, nachdem das US-amerikanische CPSC (Consumer Product Safety Commission) Bedenken wegen einer möglichen Gesundheitsgefährdung durch Kauen dieser Spielzeuge äußerte (GP 97).

Langkettige n-Alkyl-Phthalate werden vereinzelt als Weichmacher in Fahrzeuginnenreinrichtungen zur Vermeidung von Fogging eingesetzt (ECPI 01). BBP wird in aufgeschäumten PVC-Fußbodenbelägen als zusätzlicher Weichmacher verwendet.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Sowohl DINP und DIDP wurden einer Risikobewertung nach der Altstoffverordnung unterzogen. Im Gegensatz zu DEHP wurde unter den gegenwärtigen Bedingungen kein Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen für DINP und DIDP identifiziert. Allerdings wird aus Hochrechnungen deutlich, dass bei einem vollständigen Ersatz von DEHP durch DIDP die Schwelle zum minderungsbedürftigen Risiko für einige Produkte schnell wieder erreicht sein kann (RA DIDP 01). Beide Phthalate können wie DEHP aus der Kunststoffmatrix migrieren⁹, in die Umwelt gelangen und sich wie dieses dort anreichern.

⁸ DEHP ist in der „VDA-Liste für deklarationspflichtige Stoffe“ (Verband der Automobilindustrie) gelistet. Produkte, die DEHP enthalten, müssen von den Zulieferern entsprechend deklariert werden (VDA 02).

⁹ Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit von DEHP sind 5 bis 10 Mal höher als von DIDP und DINP (RA DEHP 01, RA DIDP 01 und RA DINP 01).

5.1.3.2 Adipate

Von den Estern der Adipinsäure wird insbesondere Bis(2-ethylhexyl)adipat (DEHA oder DOA) als Weichmacher in PVC eingesetzt. Des Weiteren wird Di-iso-nonyladipat (DNA) verwendet.

Technische Eignung und Kosten

Im Vergleich zu Phthalaten führen Adipate zu besseren Tieftemperatureigenschaften und geringerer Plastisoleigenschaft (ECPI 01) des Weich-PVCs. DEHA ist allerdings flüchtiger und Untersuchungen der Migrationsraten aus PVC-Folien in Lebensmittel zeigen, dass je nach Fettgehalt DEHA bis zu dreimal schneller in Lebensmittel übergeht als DEHP. Auch die Extrahierbarkeit in wässriger Phase scheint bei DEHA höher zu liegen (RPA 00).

Der Preis für Adipate liegt etwa 30% über dem von DINP (RPA 00). Auch muss bei einer Umstellung mit einem höheren Anpassungsaufwand gerechnet werden als bei Phthalaten.

Adipate werden teilweise auch in Kombination mit Phthalaten verwendet (ECPI 01).

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Adipate dienen vor allem im Bereich der Lebensmittelverpackungen als Alternative zu Phthalaten. Bereits seit Mitte der 80er Jahre werden Adipate in sogenannten „Cling-Folien“ für Lebensmittel verwendet. Außerdem werden sie in Fußbodenbelägen und Vinyltapeten eingesetzt (COWI 01).

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Die toxikologischen Eigenschaften der Adipate sind im Vergleich zu den Phthalaten weniger gut untersucht. Trotz eines hohen $\log K_{OW}$ weist DEHA einen geringen BCF-Wert und damit kein Bioakkumulationspotenzial auf. Allerdings gibt es Hinweise auf eine aquatische Giftigkeit von DEHA (COWI 01).

5.1.3.3 Zitrone

Von den Estern der Zitronensäure wird insbesondere Acetyltributylcitrat (ATBC) als Weichmacher in PVC-Produkten verwendet.

Technische Eignung und Kosten

ATBC weist im Vergleich zu DEHP eine höhere UV-Beständigkeit, Hitzestabilität und Farbbeständigkeit auf (Jungb. 02). Während die Migrationsraten von ATBC aus PVC in fetthaltige Medien vergleichbar mit denen des DEHP sind, migriert Zitrat schneller in wässrige Medien hinein als DEHP. Im Vergleich zu DINP wies ATBC in einem Speichelsimulationstest geringere Migrationsraten auf (CSTEE 99). ATBC ist etwa vier- bis fünfmal teurer als DINP (RPA 00).

Für Außenanwendungen sind Zitronensäureester nicht geeignet. Um in feuchter Umgebung den Abbau der Ester durch Mikroorganismen zu verhindern, ist der Einsatz von Bioziden notwendig, die wiederum zu einer Umweltbelastung führen. Insbesondere im Baubereich ist die Einhaltung von Garantiezeiten (z.B. 20 bis 30 Jahre für Dachbahnen) bei Verwendung von Zitraten als Weichmacher schwierig.

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Zitrate, die teilweise auch als Lebensmittelzusatz verwendet werden, treten im Bereich der Lebensmittelverpackungen mit Adipaten in den Wettbewerb. Vor allem in Südeuropa werden Zitrate aufgrund ihrer im Vergleich zu Adipaten geringeren Migrationsraten bevorzugt. ATBC wird als Alternative zu den verbotenen Phthalaten in Kleinkinderspielzeugen aus PVC, die zum Kauen und Nuckeln gedacht sind, verwendet. Für die Anwendung in Kleinkinderspielzeugen wird es überwiegend nach Asien exportiert. Auch in anderen Spielzeugen, z.B. in aufblasbaren Bällen und Schwimmflügeln, werden Phthalate durch Zitrate ersetzt (Jungb. 02).

In Großbritannien werden Zitrate in Medizinprodukten als Weichmacher verwendet (TNO 01).

ATBC wurde auch als Weichmacher in PVC-Fußbodenbelägen getestet. Die Produkte riechen und vergilben weniger stark, sind aber teurer und dadurch nicht mehr absetzbar (Jungb. 02). Die Vorteile von mit Zitraten weichgemachten PVC-Bodenbelägen sind den Kunden schwer zu vermitteln. Von ökologisch orientierten Kunden werden PVC-freie Alternativen (PE, Linoleum, Holz...) bevorzugt, da nicht nur die Weichmacher, sondern auch das chlorhaltige Polymer als problematisch angesehen werden.

Insgesamt finden Zitrate nur geringe Anwendung als Weichmacher.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Zitrate sind biologisch abbaubar und nicht toxisch. Da sie schon sehr lange angewendet werden, sind vorliegende Tests teilweise sehr alt und die Datenlage wird als unzureichend eingestuft. Insbesondere wird in Frage gestellt, ob ATBC ein sensibilisierendes Potenzial besitzen könnte. Bei anderen Zitraten wurde eine sensibilisierende Wirkung nachgewiesen, bei ATBC jedoch bislang nicht beobachtet. Die Bewertung bleibt aber fraglich, da der Wirkungsmechanismus nicht bekannt ist (CSTEE 99). Dennoch erscheint ATBC, auch wenn es weit weniger gut untersucht ist als DINP, als geeignete Alternative für die Verwendung als Weichmacher in Kinderspielzeugen, die dazu gedacht sind in den Mund genommen zu werden (RPA 00).

Ein weiterer Vorteil von Zitraten ist, dass sie aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können (Jungb. 02).

5.1.3.4 Cyclohexandicarbonsäureester

Die Ester der Cyclohexandicarbonsäure mit einem Isomerengemisch von Isononyl-Alkoholen (DINCH) wurden als alternativer Weichmacher zu DEHP entwickelt. Sie entsprechen im Grunde einem Derivat des DINP, in dem der aromatische Ring der Phthalsäure vollständig hydriert wurde¹⁰.

Technische Eignung und Kosten

Die technischen Eigenschaften sind denen des DEHP vergleichbar, die Umstellung auf diesen Weichmacher sollte daher mit geringem Aufwand für die Rezepturanpassung verbunden sein. Der Preis dieser Neuentwicklung ist jedoch höher (BASF 02).

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Die möglichen Anwendungen der Ester der Cyclohexandicarbonsäure als Weichmacher werden zurzeit noch erprobt. Beispielsweise wird eine Tapetenkollektion entworfen. Die Zulassung für Kunststoffe mit Lebensmittelkontakt und für Medizinprodukte ist beantragt.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

DINCH wurde als Neustoff angemeldet. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Risiken bezüglich der beabsichtigten Anwendungen hinreichend untersucht werden. Bisherige Versuchsergebnisse sprechen dafür, dass DINCH als Reinstoff zwar reizend, aber weder giftig noch ökotoxisch oder persistent ist. Der sehr hohe $\log K_{ow}$ lässt rechnerisch auf ein geringes Bioakkumulationspotenzial schließen. Ein Sicherheitsdatenblatt liegt vor. Die Prüfung der Stoffeigenschaften ist allerdings noch nicht vollständig abgeschlossen (BASF 02).

5.1.3.5 Alkylsulfonsäureester

Alkylsulfonsäureester des Phenols (ASPE)

Technische Eignung und Kosten

Alkylsulfonsäureester sind insbesondere durch ihre höhere Verseifungsbeständigkeit für Anwendungen, in denen PVC starker Witterung oder scharfen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln ausgesetzt ist, geeignet. Durch die gute Gelierfähigkeit können die Verarbeitungstemperaturen gesenkt und die Verfahren beschleunigt werden. Zum Beispiel hat PVC, das mit ASPE weichgemacht ist, eine gute Hochfrequenzverschweißbarkeit (tib ASPE 02).

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Für Puppenköpfe, die als Bestandteil von Kleinkinderspielzeugen in den Mund genommen werden können, wird ASPE als Alternative für die verbotenen Phthalate eingesetzt (toys 02).

¹⁰ Bezeichnung auch als Diisononylhexahydrophthalat

Weitere Anwendungsbeispiele sind Wasserbettfolien und Folien für Swimmingpools. In Japan wird ASPE teilweise im Plastisol-Unterbodenschutz verwendet, da dieser dann besser überlackierbar ist (Bayer 02).

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

ASPE weist keine akute Giftigkeit auf. Allerdings ist es nicht leicht abbaubar und bei einem $\log K_{OW}$ von über sechs (Sicherheitsdatenblatt) lässt sich ein hohes Bioakkumulationspotential nicht ausschließen.

5.1.3.6 Trimellitate

Trimellitate weisen gegenüber den Phthalaten eine dritte Estergruppe am Benzolring auf, woraus ein höheres Molekulargewicht und ein größeres Molekylvolumen resultieren. Gängige Trimellitate sind Tri-2-ethylhexyl-trimellit (TETM) und Tri-isononyl-trimellit (TINTM)

Technische Eignung und Kosten

Trimellitate sind weniger flüchtig als DEHP. Untersuchungen des Migrationsverhaltens von TETM aus PVC zeigen für wässrige Lösungen ein geringes und für Ölphasen ein mit DEHP vergleichbares Migrationspotential (COWI 01). Die höhere Viskosität der Trimellitate und der daraus resultierende höhere Gelpunkt des Kunststoffgemisches machen Trimellitate jedoch für einige Verarbeitungsverfahren ungeeignet (RPA 00). Da sie als Weichmacher weniger effizient sind, muss die benötigte Konzentration im Kunststoff im Vergleich zu Phthalaten etwa 20% höher sein (TNO 01). Trimellitate sind zwei- bis dreimal teurer als DINP (VW 02).

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Zur Reduzierung des „Fogging-Problems“ werden Trimellitate in Autoinneneinrichtungen verwendet. Außerdem kommen sie in speziellen elektrischen Kabelisolierungen (PPA 00) und Medizinprodukten zum Einsatz (AGPU 02).

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Nur wenige Daten über toxische und ökotoxische Wirkungen von TETM sind verfügbar. TETM-Dämpfe oder –Nebel erwiesen sich im Rattenversuch als toxisch. Des Weiteren wird eine Einstufung als reizend empfohlen. Eine geringe Bioabbaubarkeit und ein Potenzial zur Bioakkumulation werden vermutet (COWI 01).

5.1.3.7 Weitere Weichmacher

Zum Beispiel: Dipropylenglykoldibenzoat (DGD), Trimethylpentandioldiisobutyrat (TXIB), Sebacetate, Acellate, epoxidiertes Sojabohnenöl, Polymerweichmacher (z.B. Adipinsäurepolyester).

Die aufgezählten Weichmacher stehen als Beispiele für die Vielzahl möglicher Alternativen, die jeweiligen Einsatzgebiete dieser Stoffe werden jedoch immer spezieller. Die Eigenschaften und Eignungen der aufgezählten Weichmacher, sowie die mit einem Wechsel verbundenen Kosten sind dabei sehr unterschiedlich.

Viele der aufgezählten Weichmacher werden im Baubereich in Kabeln, Profilen, Fußböden und Vinyltapeten aber auch in Farben und Dichtungen eingesetzt (COWI 01). Benzoate werden hauptsächlich als Substitut für BBP in Fußböden eingesetzt (TNO 01).

Die wenigsten dieser Substanzen sind bisher hinreichend charakterisiert.

5.1.3.8 Weichmacher mit flammhemmender Wirkung

a) Trennung der Funktionen Weichmacher und Flammschutzmittel

Für die Substitution von Chlorparaffinen kommen zunächst die überwiegend als Primärweichmacher verwendeten Phthalate DINP und DIDP bzw. andere Weichmacher in Frage. Diese weisen jedoch keine flammhemmenden Eigenschaften auf. Wenn auf einen zusätzlichen Flammschutz (Weich-PVC selbst erfüllt in der Regel bereits die Brandschutzklasse B1) für diese Produkte nicht verzichtet werden kann, müssen additive Flammschutzmittel zugesetzt werden (siehe Substitutionshinweise für Flammschutzmittel).

Technische Eignung und Kosten

Chlorparaffine können bei gleichbleibender Flexibilität des Kunststoffes durch Phthalate ersetzt werden. Für die Produktion ist außerdem von Vorteil, dass die Gefahr der spontanen Trennung der Chlorparaffine von der Matrix bzw. das Ausschwitzen der Additive bei Phthalaten nicht besteht (RPA 01). Phthalate sind zwar etwa um 40% teurer als Chlorparaffine, weisen aber eine geringere Dichte auf und werden in geringeren Mengen benötigt (Phthalate sind als Weichmacher effizienter). Da außerdem auf stabilisierende Copolymere verzichtet werden kann, ist der Anstieg der Materialkosten weitaus geringer als die Preisdifferenz (Dow 02). Zusätzliche Kosten entstehen allerdings, wenn darüber hinaus weitere Additive zur Einhaltung des Flammschutzes zugegeben werden müssen.

So werden in Kabelisolierungen beispielsweise Gemische aus Aluminiumtrihydroxid (8-10%) und Antimontrioxid (3-5%, als Synergist) als Flammschutzmittel zugesetzt. In der Summe führt die Umformulierung für Kabelhersteller zu etwa 10-15% höheren Produktionskosten (RPA 01).

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Für PVC-Fußbodenbeläge werden Chlorparaffine durch Phthalatgemische ersetzt, wenn auf die flammhemmende Eigenschaft verzichtet werden kann. Kabelhersteller verwenden Phthalate in Kombination mit den oben genannten anorganischen Flammschutzmitteln.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Siehe entsprechende Weichmacher und Flammschutzmittel

b) Phosphate

Phosphate weisen sowohl weichmachende als auch flammhemmende Eigenschaften auf.

Technische Eignung und Kosten

Während für die Herstellung von Bodenbelägen der Ersatz von Chlorparaffinen durch Phosphate relativ unproblematisch ist, müssen in anderen Anwendungen neben dem Sekundärweichmacher oftmals auch die Primärweichmacher durch Phosphate ersetzt werden. Da Phosphate als Weichmacher weniger effizient als Phthalate sind, müssen sie zudem in insgesamt höheren Mengen eingesetzt werden. Da Phosphate deutlich teurer sind, wirkt sich die Umformulierung sehr stark auf den Gesamtpreis aus.

Realisierung in Produkten und durch Firmen

Auf dem Markt werden verschiedene Phosphate angeboten. Die Verwendung einzelner Phosphate als Alternative zu Chlorparaffinen hängt jeweils sehr stark von den individuellen Anforderungen an die Produkte ab (Haltbarkeit, Rutschfestigkeit, Brennbarkeit). Letztlich kommen sie aufgrund ihres höheren Preises nur dann in Frage, wenn Flammschutz eine vorrangige Anforderung ist. Insbesondere für Fußbodenbeläge gilt, dass für industrielle Anwender in der Regel höhere Preise und damit auch bessere Qualitäten realisiert werden, was auch die Auswahl der Additive beeinflusst.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Viele Phosphorsäureester sind als umweltgefährlich (N) mit R50/53 sowie in die WGK 2 eingestuft. Einige weisen möglicherweise problematische humantoxische Eigenschaften auf (vergleiche Teil 3 des Leitfadens).

5.1.3.9 Freisetzungssperre

PVC-Fußböden werden zu 90% werksseitig durch eine Schicht aus Polyurethan (Tarkett 02) oder UV-härtende, lösemittelfreie Acrylat-Lacke (Debo 02) versiegelt. Insbesondere bei höheren Qualitäten bleibt die Versiegelung über die Lebensdauer des Produktes intakt. Der Nutzen dieser Schicht besteht in einer verbesserten Haltbarkeit und einem geringeren Abrieb. Das Verdampfen und Auswaschen von Phthalaten wird dadurch ebenfalls vermindert.

Auch Planen werden standardmäßig mit einer Sperrlackschicht ausgerüstet, die sie vor allem glatt und hart macht und die Reinigungsfähigkeit verbessert. Bewitterungstests zeigen, dass auch die enthaltenen Weichmacher besser in der Matrix zurückgehalten werden.

Als Material werden meistens Acrylatlacke oder PVDF-Mischungen verwendet. Besonders hochwertige Planen z.B. für Sportstadien werden durch Mehrschichtsysteme versiegelt (Vers. 02).

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Die Freisetzung von Phthalaten in die Innenraumlufte und in die Umwelt ist während der Nutzungsphase reduziert. Je nach Art der Entsorgung kann DEHP jedoch am Ende der Nutzungsphase freigesetzt werden.

5.1.3.10 Verwendung von Erzeugnissen ohne additive Weichmacher

Unterschiedliche Kunststoffarten und andere flexible Materialien werden als Alternativen zu Weich-PVC verwendet. Dabei können nicht immer die ursprünglichen Verarbeitungsverfahren beibehalten werden. Als alternative Kunststoffe werden überwiegend Polyolefine (Polyethylen = PE, Polypropylen = PP) und Ethylvinylacetat (EVA) eingesetzt. In einigen Bereichen kommen auch Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Linoleum, Latex) in Betracht.

a) Polyolefine und EVA: Technische Eignung und Kosten

Die Flexibilität dieser Kunststoffe wird über die Kettenlänge der Polymermoleküle eingestellt. Allerdings sind diese Produkte in der Regel nicht so flexibel wie Weich-PVC. In vielen Fällen ist das fertige Produkt teurer.

Problematisch ist der Ersatz von PVC-Schläuchen, wenn wie z.B. im Medizinbereich, definierte Flüssigkeitsvolumina transportiert werden sollen. Die unterschiedliche Dehnbarkeit der PE-Schläuche macht in diesem Fall eine neue Kalibrierung der üblichen Rollenpumpen notwendig (BASF 02).

Für einige Verarbeitungsverfahren wie z.B. das Rotationsgussverfahren zur Herstellung von Puppenköpfen konnten bisher noch keine geeigneten Alternativen zu PVC gefunden werden (toys 01).

Wenn der Flammenschutz der Produkte eine Rolle spielt, ist zu bedenken, dass Polyolefine und EVA im Vergleich zu Weich-PVC brennbarer sind, so dass gegebenenfalls ein zusätzlicher Flammenschutz notwendig werden kann.

Realisierung in Produkten und durch Firmen

PE wird als Fußbodenbelag verwendet und weist dabei eine vergleichbare Funktionalität auf wie PVC. Allerdings wird aufgrund des sehr guten Preis-Leistungsverhältnisses von PVC bei weitem keine vollständige Substitution erreicht (Tarkett 02).

Kabelummantelungen werden vielfach aus PE hergestellt.

Als Alternative zu PVC in Beißringen und Spielzeugen kommen sowohl PE als auch EVA in Frage. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber Kauen und Lutschen ist jedoch geringer (RPA 00).

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile:

PVC-freie Kunststoff-Produkte enthalten i.d.R. weniger Additive als PVC. Zudem entfällt die Bewältigung der Chlorfracht in der Abfallverbrennung und bei Recyclingprozessen. Allerdings können PVC-freie Kunststoffsysteme kritische Zusätze wie Pigmente oder Stabilisatoren und Flammschutzadditive enthalten, die bei entsprechender Mobilität in die Umwelt gelangen können.

b) Flexible Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen

Beispiele für die Anwendungen dieser Materialien sind Linoleum in den Bereichen Fußbodenbeläge und Möbelbeschichtungen sowie Latex für Einmal-Handschuhe oder Kinderspielzeuge. Linoleumböden stellen eine praktisch erprobte Alternative zu Bodenbelägen aus PVC und Polyolefinen dar.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Bei Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen stellt der Aspekt der Ressourcenschonung oder der Minderung fossiler Treibhausgase einen ökologischen Vorteil dar. Allerdings muss dies ggf. gegen die Wirkungen einer intensiven Landwirtschaft abgewogen werden. Die Erzeugung der Rohstoffe für Linoleum, Leinöl, Kork, Jute und Baumharze, erfordert jeweils die Anwendung der regional besten verfügbaren Praxis.

Auch Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen benötigen Zusätze für die Produktion (z.B. Trockenstoffe), um die Materialeigenschaften oder die Haltbarkeit zu verbessern bzw. um sie optisch gestalten zu können (Pigmente). Linoleumböden können allerdings ohne Verwendung kobalthaltiger Trockenstoffe und schwermetallhaltiger Pigmente hergestellt werden.

Naturstoffe können allergisierend sein, so dass ein Vergleich mit Produkten auf synthetischer Basis durchaus zu dem Ergebnis führen kann, dass diese für bestimmte Anwendungen die sinnvollere Lösung sind.

5.1.3.11 Verzicht auf technische Funktionen (Verwendung unflexibler Materialien)

Wenn auf die Flexibilität des Materials verzichtet werden kann, kommen für die beschriebenen Weich-PVC-Anwendungen die unterschiedlichsten Materialien in Frage, die mit anderen Verarbeitungsverfahren und Anforderungen verbunden sind. Die gewünschte Funktion (z.B. Wärme-Isolierung, Wasserdichtigkeit, Korrosionsschutz) wird über andere Wege erreicht. Für den DEHP-Anwender stellen sie in der Regel keine Alternative dar, da es sich dabei um grundsätzlich andere Materialien und Märkte sowie anderes Know-how handelt.

Beispielsweise müssen Fußbodenbeläge aus Holz oder Stein sehr viel aufwändiger verlegt und anders gepflegt werden. Hartschalen aus Polyurethan oder Polypropylen für den Fahrzeugunterbodenschutz müssen vorgefertigt und dann montiert werden im Gegensatz zum PVC-Plastisol, das während des Lackiervorganges aufgetragen wird.

Entscheidungen für diese Art der Substitution werden von den Anwendern der Produkte getroffen und beruhen meist auf zusätzlichen Vorteilen. So wird im Falle des Unterbodenschutzes von Automobilherstellern die Verringerung des Windwiderstandes angegeben. Außerdem sind in der Lackiererei kürzere Taktzeiten realisierbar, da der Plastisolauftrag durch einen Montageschritt ersetzt wird.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Neben den bereits erwähnten Vor- und Nachteilen der Materialherkunft aus nachwachsenden Rohstoffen kommt für diese Art der Alternativen eine Vielzahl weiterer Aspekte zum Tragen. Eine vergleichende Bewertung des Ressourcenverbrauchs oder der Freisetzung enthal-

tener Schadstoffe während Herstellung, Nutzung und Entsorgung der Produkte ist notwendig.

5.1.4 Zusammenfassende Empfehlungen zur Substitutionsstrategie

Weichmachende Additive haben funktionsbedingt eine Molekülgröße, bei der sich Migrationsprozesse und bakterielle Abbauprozesse nicht ausschließen lassen. Zudem liegt ihre Konzentration in der Kunststoffmatrix häufig deutlich über 10%. In Produktanwendungen mit langen Lebenszeiten muss das Weichmachersystem daher biostabil sein, und diffuse Freisetzungen können nur bis zu einem bestimmten Grad reduziert, aber nicht verhindert werden.

In der Konsequenz bedeutet dies, dass auch alternative additive Weichmacher-Systeme in langlebigen Massenprodukten einige Jahre nach der Markteinführung in Gewässern nachweisbar sein werden. Es ist daher nicht ratsam, auf alternative Weichmacher als langfristige Lösung zu setzen, ohne die möglichen chronischen Ökosystem-Wirkungen gründlich abgeschätzt zu haben. Für kurz- bis mittelfristige Lösungen ohne große Anpassungsinvestitionen kann es aber durchaus Sinn machen, Weichmacher mit einem günstigeren Migrationsverhalten und toxikologischem Profil (DINP) einzusetzen. Auch leistungsfähige, migrationshemmende Beschichtungen können günstig wirken, wenn sichergestellt ist, dass sie einem möglichen Recycling nicht entgegenstehen. Demgegenüber ist der Einsatz von Bioziden zur Stabilisierung abbaubarer Weichmacher keine ökologisch sinnvolle Lösung.

Bei Umstellung auf andere Kunststoffsysteme (z.B. Polyolefine, Linoleum, Polyurethan-Hartmaterial) sollte geprüft werden, welche Additive freigesetzt werden können. Das gilt besonders für stark erodierende Einsatzbedingungen.

In jedem Fall sollte auch berücksichtigt werden, dass die verschiedenen weichmachenden Additive sich in ihrer technischen Leistung pro Einsatzmenge deutlich unterscheiden können. Das heißt, beim Vergleich der ökotoxischen Profile und des Freisetzungspotenzials sollten auch die Stoffmengen verglichen werden, die zum Erbringen der technischen Leistung erforderlich sind.

5.1.5 Tabellarische Übersicht – Weichmacher- Alternativen zu DEHP

Alternative	Eignung, Einsatzbereiche	Anwendungsbeispiele	vorliegende Informationen
DINP	Alternative für alle DEHP-Anwendungen (außer Kleinkinderspielzeuge). Teilweise bessere technische Eignung (z.B. Rotationsgussverfahren)	Fußböden (Tarkett) Puppenköpfe (Toys 02) Unterbodenschutz (Dow)	RA DINP 01
DIDP	Alternative für viele DEHP-Anwendungen, teilweise bessere technische Eignung	Flachdachfolien (Flachdachtechnologie) Unterbodenschutz (Dow)	RA DIDP 01
Adipate (DEHA)	Lebensmittelbereich	Cling-Folien*, Förderbänder Lebensmittel*	Sicherheitsdatenblatt, CSTEE 99, RPA 00, COWI 01, TNO 01
Zitrate (ATBC)	Lebensmittelbereich Innenraumanwendungen Alternative zu Phthalaten in Spielzeug	Cling-Folien* Förderbänder Lebensmittel* (Aufblasbares) Spielzeug* Kleinkinderspielzeug**	Sicherheitsdatenblatt, CSTEE 99, RPA 00, COWI 01, TNO 01
Diisononyl-Cyclohexan-dicarbon säureester (DINCH)	Alternative zu DEHP in allen Bereichen	Vinyltapeten* Kunststoffe mit Lebensmittelkontakt und Medizinprodukte in Planung*	Sicherheitsdatenblatt, Herstellerinformationen
Alkylsulfonsäureester (ASPE)	Weichmacher in Anwendungen mit starker Bewitterung oder bei starker Beanspruchung durch Reinigungsmitteln bzw. Laugen/Säuren Alternative zu Phthalaten in Spielzeug	Swimmingpool-Folien*, Wasserbettfolien* Laugen/Säurebeständige Schuhsohlen*, Einmal-Handschuhe* UBS (Japan)* Kleinkinderspielzeug	Sicherheitsdatenblatt, technisches Datenblatt, Herstellerinformationen, RPA 00
Trimellitate	Weichmacher in Produkten, die hohen Temperaturen ausgesetzt sein können	PVC in Fahrzeuginnenräumen Kabelisolierungen Medical-Produkte	COWI 01, TNO 01,

* Information vom Stoffhersteller, kein Anwender namentlich bekannt

Anhang - Literatur

AGPU 02: <http://www.agpu.de/medi.htm>

BASF 02: persönliche Mitteilung Fa. BASF, Abt. Produktsicherheit

Bayer 01: http://www.experts4additives.com/downloads/Weichmacher_d.pdf

COWI 01: COWI Consulting Engineers and Planners AS: Environment and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to flexible PVC, EPA Environmental Project No. 590 2001, 2001

CSTEE 99: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment: Opinion on toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticisers in certain soft pvc-products, September 1999.

Debo 02: persönliche Mitteilungen, Fa. Debolon, Juni 2002

Druck 02: persönliche Mitteilungen, Fa. Rasch-Tapeten, 2002

Dow 02: persönliche Mitteilung Fa. Dow Automotive, 2002

ECPI 01: www.ecpi.org/plasticisers/index.htm, Last update Sep. 01

EuroChlor 02: persönliche Mitteilungen EuroChlor, Oktober 2002

FDT 02: persönliche Mitteilungen der Fa. Flachdachtechnologie, ehemals Braas

GP 97: Greenpeace Hintergrundinformationen: Kinderspielzeug aus Weich-PVC, Daten und Fakten zu Phthalat-Weichmachern, Greenpeace e.V., Hamburg November 1997

Jungb. 02: persönliche Mitteilungen Fa. Jungbunzlauer

Leuna 02: persönliche Mitteilungen Fa. Leuna-Tenside

RA DEHP 01: Draft EU Risk Assessment DEHP, 9/01 (Berichterstatter Schweden)

RA DIDP 01: EU Risk Assessment DIDP, 5/01 (Berichterstatter Frankreich)

RA DINP 01: EU Risk Assessment DINP, 5/01 (Berichterstatter Frankreich)

RA MCCP 03: Draft EU Risk Assessment OF ALKANES, C14-17, CHLORO, February 2003 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)

RPA 00: Risk & Policy Analysts Limited (Norfolk) and RiTox (Utrecht): The Availability of Substitutes for Soft PVC Containing Phthalates in Certain Toys and Childcare Articles, 2000

RPA MCCP 02: Risk & Policy Analysts Limited (Norfolk): Information on Substitutes for Medium Chain Chlorinated Paraffins, Task 2 Final Report, March 2002

Tarkett 02: persönliche Mitteilungen der Fa. Tarkett

tib ASPE 02: Technisches Informationsblatt, Bayer AG, 03/11.01

TNO 01: TNO-report, STB-01-55, Alternatives for phthalates, TNO 2001

toys 01: Persönliche Mitteilungen eines deutschen Spielzeugherstellers, 2001

UBA 02: UBA-Texte 68/02 - Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer Deutschlands; UBA-Fachbericht, Förderkennzeichen 200 28 234

VDA 02: VDA-Liste deklarationspflichtiger Stoffe: www.mdsystem.com.

Vers 02: persönliche Mitteilungen, Fa. Verseidag-Indutex, Mai/Juni 2002

VW 02: persönliche Mitteilung, Fa. VW April 2002

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Weichmachern zur Verfügung gestellt haben:

BASF AG

Bayer AG

Jungbunzlauer Ladenburg GmbH

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL FÜNF

Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe

5.2 Funktion: Flammschutzmittel

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Ahrens, Andreas; Weiß, Matthias

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

5.2	Flammschutzmittel	4
5.2.1	Stoffcharakterisierung halogen-organischer Flammschutzmittel	4
5.2.1.1	Funktionalität von Flammschutzmitteln	4
5.2.1.2	Eigenschaften polybromierter Diphenylether und Stoffregulierung	6
5.2.1.3	Marktvolumen	8
5.2.1.4	Produkte mit gewässerrelevantem Emissionsbeitrag	9
5.2.2	Verfügbare Alternativen zu polybromierten Diphenylethern	10
5.2.2.1	Organisch-chemische Alternativen im additiven Flammschutz	10
5.2.2.2	Additiver anorganischer Flammschutz	12
5.2.2.3	Schwerer entflammbare Thermoplaste, Fasern und Polsterschäume	14
5.2.2.4	Konstruktiver Brandschutz und Produktdesign	15
5.2.3	Zusammenfassende Empfehlungen zur Substitutionsstrategie	16
	Anhang - Literatur	18

5.2 Flammschutzmittel

5.2.1 Stoffcharakterisierung halogen-organischer Flammschutzmittel

Die Aufgabe von Flammschutzmitteln (FSM) besteht darin, die Entzündung eines Werkstoffes zu erschweren und die Flammausbreitung zu verlangsamen. Diese Form des Brandschutzes erhielt in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts besondere Bedeutung: Mit der Zunahme von Kunststoffanwendungen wurden mehr und mehr brennbare Werkstoffe auf den Markt gebracht. Durch die Verbreitung elektrischer und elektrotechnischer Geräte wurde zudem die Zahl der möglichen Zündquellen dramatisch erhöht. Gleichzeitig konnte die chemische Industrie durch die Entwicklung der Halogenchemie ein breites Spektrum an chemischen Flammschutzmitteln anbieten.

5.2.1.1 Funktionalität von Flammschutzmitteln

Flammschutzmittel wirken in der Entstehungsphase eines Brandes, in der sie die Prozesse abbremsen oder unterbinden sollen, die zum Ausbrechen eines vollentwickelten Brandes führen können: Aufheizung des brennbaren Materials, dessen thermische Zersetzung, die Zündung brennbarer Zersetzungsprodukte und die Flammausbreitung.

FSM wirken auf verschiedene chemische und/oder physikalische Weise. Ihre Wirkung wird i.d.R. durch die thermische Aufheizung des Werkstoffs, in den sie eingearbeitet sind, ausgelöst. Sie zersetzen sich dabei unter Energieaufnahme, setzen brandhemmende Produkte frei und/oder reagieren in brandhemmender Weise mit dem Polymer. FSM und Werkstoff müssen hinsichtlich ihrer Zersetzungstemperaturen aufeinander abgestimmt sein.

Die physikalische FSM-Wirkung äußert sich in verschiedenen Effekten:

- Verdünnung des brennbaren Materials durch nicht brennbare Mineralien (z.B. Glas)
- Kühlung vor Überschreitung der Entzündungstemperatur durch endotherme Zersetzung des Additivs (Metallhydroxide, Stickstoffverbindungen)
- Unterbindung des „Nachschubs“ von brennbaren Zersetzungsgasen und Sauerstoff durch Abschirmungsschichten mit hohem Schmelzpunkt
- Verdünnung der brennbaren Gase durch nicht brennbare Zersetzungsgase (z.B. Wasser aus Metallhydroxiden)

Die chemische FSM-Wirkung basiert auf folgenden Mechanismen:

- Einfangen der beim Verbrennungsprozess entstehenden freien Radikale mit Hilfe der Halogene Chlor und Brom, wodurch die exotherme Kettenreaktion unterbrochen wird
- Förderung der Zersetzungsprozesse und dadurch ausgelöstes „Wegfließen“ des brennbaren Materials von der Flamme

- Reaktion zu verkohlenden Deckschichten (Carbonisierung) mit hohem Schmelzpunkt, die dann physikalisch den Nachschub brennbarer Zersetzungsgase unterbinden (insbesondere Phosphate und Hochleistungs-Thermoplaste)

Als FSM mit Gasphasenmechanismus kommen Brom- und Chlorverbindungen in Frage, wobei die Flammschutzeffektivität nur von der Anzahl der Halogenatome abhängt. Allerdings unterscheiden sich die entsprechenden FSM in wesentlichen Verarbeitungseigenschaften: Chlorwasserstoff (HCl) wird bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt als Bromwasserstoff (HBr). Die Neigung zur Bildung korrosiver Gase bei der Verarbeitung ist bei Chlorverbindungen (z.B. CP) größer als bei Bromverbindungen. In der Reihe von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen nimmt zudem die Stärke der Bindung des Halogens an das Grundgerüst des Moleküls und damit die Temperaturstabilität zu. Polybromierte Diphenylether (PBDPE), wie z.B. Decabromdiphenylether (DeBDPE) sind als Aromaten temperaturstabiler als cycloaliphatische Bromverbindungen, wie z.B. Hexabromcyclododecan (HBCD).

Ein wesentlicher Nachteil der in der Gasphase wirkenden Halogenverbindungen besteht darin, dass sie im Brandfall korrosive Gase freisetzen und die Rauchgasdichte fördern. Einige halogenierte FSM (z.B. PBDPE) tragen zur Bildung von Dioxinen und Furanen bei.

Reaktive und additive FSM

Um in der geschilderten Weise flammhemmend wirken zu können, müssen die FSM in die Matrix (Polymer) eingearbeitet bzw. dem Substrat (z.B. Textilfasern) aufgelegt werden. Das FSM kann in das Polymer selbst eingebaut (einreagiert) werden, oder FSM und Polymer werden lediglich gemischt. Im ersten Fall spricht man von reaktiven, im zweiten von additiven FSM. In beiden Fällen müssen Matrix und FSM aufeinander abgestimmt bzw. miteinander kompatibel sein.

Der Hauptvorteil der reaktiven FSM, wie z.B. TBBA oder bestimmte Phosphorsäureester, besteht darin, dass sie fest in die Matrix eingebunden sind und im Prinzip nicht aus dieser migrieren oder diffundieren können. Sie werden hauptsächlich in Duroplasten (Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane) eingesetzt, für die es aber auch additive FSM gibt.

In Thermoplasten finden demgegenüber hauptsächlich additive FSM Verwendung, die nachträglich in das Rohpolymer eingebracht werden können. Für Thermoplasten sind bei der FSM-Auswahl die Verarbeitungstemperaturen zu berücksichtigen. Da additive FSM nicht chemisch gebunden vorliegen, können sie in der Gebrauchs- und Nachgebrauchsphase leichter als reaktiv gebundene FSM aus der Matrix freigesetzt werden. Hierin liegt unter Umweltsichtspunkten ein systematischer Nachteil der additiven FSM. Bei entsprechenden Marktvolumina können umwelt- und gesundheitsrelevante Mengen in die Umwelt freigesetzt werden.

Synergisten

Im Zusammenspiel mit halogenierten Flammschutzmitteln wird Antimontrioxid (ATO) als Synergist eingesetzt. ATO sorgt dafür, dass die „radikalfangenden“ Halogenide stufenweise über

ein breites Temperaturspektrum freigesetzt werden. Die dichten Antimonbromid-Dämpfe schirmen den Brandherd gegen Zutritt von weiterem Sauerstoff ab und sorgen zudem für eine hohe Bromkonzentration in Nähe der Flamme.

Brandschutznormen

Der Einsatz und das Verhalten von Flammschutzmitteln sind in hohem Maße von dem jeweiligen Werk- oder Kunststoff sowie dessen Verarbeitungseigenschaften abhängig. Zudem gelten für die unterschiedlichen Erzeugnisse, je nach technischem Einsatzbereich, unterschiedliche Brandschutznormen. Auch unterscheiden sich die Brandschutznormen international teilweise erheblich voneinander. Entsprechend spezifisch sind auch die stofflichen, werkstofflichen und konstruktiven Alternativen zur flammhemmenden Ausrüstung von Erzeugnissen.

Verarbeiter flammhemmend auszurüstender Werkstoffe versuchen üblicherweise die geforderte Brandschutzklasse mit geringstmöglichen Kosten bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit des FSM zu erreichen. Das heißt, der FSM-Gehalt in den Kunststoffcompounds wird, je nach Bedarf und häufig nach Beratung durch den Compounder, optimiert. Andererseits besteht bei manchen Verarbeitern flammhemmend ausgerüsteter Werkstoffe die Tendenz, die jeweils höchste Brandschutznorm zu erfüllen, die auf den relevanten Märkten existiert, um die organisatorischen und logistischen Kosten eines differenzierteren Flammschutzes einzusparen. Dabei erhalten beispielsweise auch Produktkomponenten einen hohen Flammschutz, die nicht in besonderer Nähe zu einer Zündquelle liegen (z.B. Computertastatur).

5.2.1.2 Eigenschaften bromierter Diphenylether und Stoffregulierung

Bromierte Diphenylether werden als Gruppe auf der Liste prioritärer Stoffe der EU Wasserrahmenrichtlinie geführt. Der pentabromierte Diphenylether ist als persistent, bioakkumulierend und toxisch eingestuft (prioritär gefährlicher Stoff), allerdings spielt er in Europa kommerziell keine Rolle mehr.

DeBDPE ist mengenmäßig der mit Abstand wichtigste Vertreter der polybromierten Diphenylether (94% der in Europa eingesetzten Diphenylether¹). Der Einsatz erfolgt i.d.R. in Kombination mit ATO als Synergist. Bromierte Diphenylether sind additive Breitband-FSM, die in fast allen Polymeren eingesetzt werden können. Sie besitzen hohe thermische Stabilität. Verwendet wurde DeBDPE in den 90er Jahren vor allem in High Impact Polystyrol (HIPS) und Polycarbonat für Gehäuse von elektrischen und elektronischen Geräten, in thermoplastischen Polyestern (PET, PBT) und Polyamid für elektronische Bauteile sowie in Styrol-Butadien-Kautschuk für Latex und Textilrückenbeschichtungen (UBA 2001).

Der einzige relevante Einsatzbereich von Octabromdiphenylether (OctaBDPE) war Ende der 90er Jahre seine Verwendung in ABS-Kunststoffen.

¹ RA DECA 02

Toxikologie und Ökotoxikologie

Für die drei bromierten Diphenylether liegen die Risikobewertungen im Rahmen des EU Altstoffprogrammes vor. Basierend auf den Ergebnissen dieser Bewertung lässt sich der Decabromdiphenylether (DeBDPE) wie folgt charakterisieren (RA DECA 02):

- DeBDPE ist persistent in der Umwelt und wird weit verbreitet in Sedimenten sowie im Hausstaub und in der Außenluft gefunden. Es gibt Hinweise, dass die Konzentration in der Umwelt bis in die neunziger Jahre hinein gestiegen ist.
- DeBDPE scheint aufgrund seiner Molekülgröße ein relativ geringes Potential zur Bioakkumulation zu haben. Allerdings gibt es Funde im Blutfett von Arbeitern in Recyclingbetrieben, in den Eiern von Greifvögeln sowie im Körperfett von Fischen, die belegen, dass eine Aufnahme in den Organismus zumindest möglich ist.
- Ob unter Umweltbedingungen ein langsamer Abbau zu bioverfügbaren, möglicherweise toxischen Verbindungen erfolgen kann, ist nach wie vor anhand der verfügbaren Informationen nicht auszuschließen.
- Deshalb kommt der gegenwärtige Entwurf der EU-Risikobewertung zu dem Schluss, dass zwar weitere Tests und Monitoringdaten erforderlich sind, dennoch aber gleichzeitig bereits Maßnahmen zur Minderung von Emissionen oder diffusen Freisetzungen ergriffen werden sollten.
- Zudem kann DeBDPE bei unkontrollierter Erhitzung oder Verbrennung zur Bildung hochtoxischer Verbrennungsprodukte (z.B. bromierte Dioxine und Furane) führen.

Der Synergist Antimontrioxid (ATO) ist ein natürlich vorkommender Stoff, eine Anreicherung in der Umwelt durch die Anwendung in Flammschutzsystemen ist unwahrscheinlich.

Bei normaler Anwendung ergeben sich keine toxikologisch und ökotoxikologisch relevanten Belastungen. Inhalativ aufgenommenes Antimontrioxid steht allerdings im Verdacht kanzerogen zu wirken (Kategorie III, R40). Bei der Rohstoffhandhabung, unter stark erodierenden Einsatzbedingungen, im Brandfall und bei der thermischen Entsorgung kann es zur Freisetzung gefährlicher Antimonstäube kommen.

Stoffregulierungen

DeBDPE ist einer der prioritären Stoffe im EU-Altstoffprogramm, der Entwurf einer Risikobewertung liegt vor (siehe oben). DeBDPE ist ebenfalls ein prioritärer Stoff nach der EU Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EC und wird in der OSPAR-Liste für vorrangige Maßnahmen im Hinblick auf den Meeresschutz geführt. Zudem sind in der EU-Richtlinie über die Begrenzung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektronischen und elektrischen Geräten (ROHS) Regelungen zur Verwendung von bromierten Diphenylethern enthalten².

² ROHS-Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

In Deutschland haben die TEGEWA und der Verband der Kunststoffherstellenden Industrie (VKE) bereits 1986 einen freiwilligen Verzicht auf den Einsatz von polybromierten Diphenylethern, darunter Decabromdiphenylether, mitgeteilt. Im Rahmen der OECD wurde 1995 eine freiwillige Vereinbarung zur Risikominderung bei bromierten FSM abgeschlossen (Erhöhung der Produktreinheit, Emissionsminderung bei Herstellern).

Antimontrioxid wird nach der GefStoffV mit Xn, R40 gekennzeichnet. ATO ist in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft. Neben den bromierten Diphenylethern befinden sich auch eine Reihe der in Frage kommenden Alternativen gegenwärtig im Bewertungsprozess des EU Altstoffprogramms.

Substance	CAS RN	Rapporteur	Status Bewertung in 2002
Antimony trioxide	1309-64-4	Sweden	Under way
Short-chain chlorinated Paraffins	85535-84-8	UK	Published
Medium-chain chlorinated Paraffins	85535-85-9	UK	Draft circulated
Pentabromodiphenyl ether	32534-81-9	UK	Published
Octabromodiphenyl ether	32536-52-0	UK/France	Draft circulated
Decabromodiphenyl ether	1163-19-5	UK/France	Draft circulated
Hexabromocyclododecane	25637-99-4	Sweden	Draft circulated
Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	Germany	Under way
Tetrabromobisphenol A	79-94-7	UK	Draft circulated
Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	13674-84-5	IRE/UK	Under way
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	13674-87-8	IRE/UK	Under way
2,2-bis(chloromethyl)trimethylene bis(bis(2-chloroethyl)phosphate)	38051-10-4	IRE/UK	Under way

Tabelle 5.2.1: FSM im EU-Altstoffprogramm (UK Env 2001)

5.2.1.3 Marktvolumina

Bromierte Diphenylether machen in Deutschland in Folge der genannten Selbstverpflichtung (5.2.2) nur noch einen geringen Anteil im FSM-Markt aus (1-2% im Jahr 1997, UBA 2001) und mit weiter abnehmendem Trend. Dieser Trend ist allerdings in Europa und insbesondere auf dem asiatischen und dem amerikanischen Markt deutlich weniger ausgeprägt. Hier lagen die Marktanteile Ende der 90er Jahre noch bei gut 10%. Bei Produkten mit hohem Importanteil wie Elektronikgeräten dürfte sich das auch in Europa und Deutschland auswirken. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die wesentlichen Typen und Einsatzbereiche von Flammschutzmitteln in Deutschland im Jahr 1997.

FSM	Menge [10 ³ t]	Typische Anwendung
Halogenbasierte FSM insgesamt	14,5 – 18,5	
DeBDPE (Decabromdiphenylether)	1	Gehäuse (HIPS), E+E-Bauteile, Textilrückenbeschichtungen
1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan	< 1	HIPS u.a. Styrol-Polymere; ABS; PA thermoplastische Polyolefine u.a.
TBBA (Tetrabrombisphenol A)	3,5 - 4,5	Leiterplatten, Gehäusewerkstoffe, E+E-Bauteile
HBCD (Hexabromcyclododecan)	2 - 2,5	Dämmstoffe (EPS, XPS); Textilrückenbeschichtung; Gehäuse
Sonstige	8 – 10	
Organisch phosphorbasierte FSM insgesamt	13,5 – 16	
TCCP Tris(chlorpropyl)phosphat	5 – 6	PUR-Dämmschaum, Montageschaum, Weichschaum (Sitze, Matrasen), Textilrückenbeschichtung
Halogenfreie Organophosphate	8-9	Gehäusewerkstoffe für IT und TV-Geräte
Anorg. Phosphorverbindungen	2 – 3	
Ammoniumpolyphosphat Roter Phosphor		
Sonstige FSM insgesamt	57,5 – 63,5	
ATH Aluminiumtrihydroxid	45 – 47	Duroplaste (Polyester-, Epoxid-, Acryl-, Melamin-, Phenolharze; Polyurethane); Thermoplaste (Polypropylen, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetate, PVC); Latices; wässrige Dispersionen
ATO Antimontrioxid	7 – 8	Thermoplaste und einige Duroplaste (ausgenommen Polystyrol, PUR-Schaum); Weich-PVC; Natur- und Synthesekautschuk; Textilrückenbeschichtungen
Gesamt	87,5 – 101	

Tabelle 5.2.2: FSM-Einsatz, Produktgruppen in Deutschland 1997, Schätzung (UBA 2001)

Insgesamt werden in Europa rund 255.000 t FSM eingesetzt, etwa 50% davon mineralisch und jeweils 25% halogenierte Systeme und 25% Phosphorsäureester. In Deutschland ist der Anteil halogener Verbindungen etwas niedriger (20%) und der Anteil mineralischer Verbindungen etwas höher (60%).

Aufgrund der hohen Füllmenge bei mineralischen FSM liegt allerdings der Anteil mineralisch flammgeschützter Kunststoffe in Deutschland noch deutlich unter 20%. Rund 50% entfallen auf Antimon-Halogensysteme und 30% auf phosphororganische Verbindungen.

5.2.1.4 Produkte mit gewässerrelevantem Emissionsbeitrag

Bei der Verarbeitung von Flammschutzmitteln und beim Gebrauch flammgeschützter Erzeugnisse kann es, je nach Stoffeigenschaften, Matriceigenschaften, Wechselwirkung mit anderen Additiven und Einsatzbedingungen, zu Freisetzungen über den Wasser- und Luftpfad kommen. Dabei liegen die Emissionsfaktoren von DeBDPE höher als die Freisetzungsraten reaktiver Flammschutzmittel wie beispielsweise TBBA. Andererseits ist DeBDPE weniger mobil als additiv verwendete Phosphorsäureester oder mittelkettige Chlorparaffine (vergleiche Kapitel 4, Tabellen 4.10 und 4.12).

	Geschätzte Maximale Freisetzung pro Jahr [t/a]	Gewässerrelevanter Anteil Freisetzung pro Jahr [t/a]
Verbrauch in Europa 1999	8200	
Verarbeitung zu Polymerprodukten	110	3 Abwasser 3 Luftpfad
Verarbeitung zu Textilprodukten	3	nicht relevant
Gebrauch von Polymerprodukten	26	26 Luftpfad
Gebrauch von Textilien einschließlich Waschen	450	450 Abwasser
Altprodukte in der Umwelt nach Ende der Lebensdauer	160	40 Gewässer
Deponierung oder Verbrennung nach Lebensdauer	6800 – 7570	nicht abschätzbar

Tabelle 5.2.3: Kalkulierte Maximale Freisetzungen von DeBDPE in Europa (RA DECA 02)

Aus der Modellkalkulation wird erkennbar, dass die wesentlichen potenziellen Freisetzungen in der Nutzungsphase stattfinden. Das betrifft insbesondere die Verwendung von DeBDPE in Textilprodukten. Auch Produkte, die aufgrund ihrer Einsatzbereiche nicht einer geordneten Abfallentsorgung zugeführt werden (können), sondern diffus in der Umwelt verbleiben (z.B. Polymerprodukte in Außenanwendungen), können zur Freisetzung von DeBDPE beitragen.

Ein derartiges Freisetzungsmuster ist auch für andere, nicht reaktiv gebundene Flammschutzmittel mit geringer Wasserlöslichkeit und sehr geringem Dampfdruck zu erwarten. Für Flammschutzmittel mit höherem Dampfdruck, wie z.B. chlorierte Paraffine oder Hexabromocyclododecan, ist mit höheren Freisetzungen über den Luftpfad zu rechnen.

5.2.2 Verfügbare Alternativen zu polybromierten Diphenylethern

Die Beschreibung und Bewertung von Alternativen kann nur anhand ausgewählter Beispiele vorgenommen werden, weil die Anforderungen an die Substitute jeweils vom spezifischen Material in einem bestimmten Einsatzbereich abhängen.

5.2.2.1 Organisch-Chemische Alternativen im additiven Flammschutz

Abgesehen von chlorierten Phosphorsäureestern stagniert der Verbrauch halogener Flammschutzmittel in Europa oder ist deutlich rückläufig. Mineralische Flammschutzmittel wie ATH oder Magnesiumhydroxid oder auch Stickstoffverbindungen (z.B. Melaminderivate) dagegen hatten überdurchschnittliche Zuwächse (UBA 2001, UK Env 2001). Einer der treibenden Faktoren dieser Marktverschiebung sind Umweltaspekte. Dabei spielt neben der toxikologischen Unbedenklichkeit des FSM selbst auch die Art der Zersetzungsprodukte im Brandfall, die Rauchverminderung und die Wiederverwendbarkeit von flammhemmend ausgerüsteten Gegenständen eine wichtige Rolle. Dies dürfte auch durch die stärkere Gewichtung von Brandfolgeprodukten bei der europäischen Harmonisierung von Brandschutznormen bzw. Tests noch an Bedeutung gewinnen (UBA 2001).

a) Halogenorganika

Obwohl DeBDPE in Deutschland kaum noch eingesetzt wird, geben die folgenden Abschnitte beispielhaft einen systematischen Überblick über die möglichen Alternativen zum Einsatz

von DeBDPE. Die dabei verwendeten Bewertungskriterien lassen sich auf andere, möglicherweise anstehende Substitutionen im Bereich der Flammschutzmittel übertragen, wie beispielsweise die Substitution von additivem TBBA, mittelkettigen Chlorparaffinen oder Hexabromcyclododecan. Die genannte Gruppe von potentiellen Substituten für DeBDPE ist unter Umwelt- und Gesundheitsgesichtspunkten als chemische Flammschutz-Alternative eher ungeeignet oder zumindest problematisch:

- Alle drei Substanzen werden additiv eingesetzt (TBBA allerdings nur zu einem Marktanteil < 10%) und können (wie DeBDPE) diffus aus Erzeugnissen im Laufe der Nutzung freigesetzt werden. Sie gelten als persistent und werden in der aquatischen Umwelt und auch im Hausstaub nachgewiesen.
- Die akute aquatische Toxizität von TBBA und HBCD liegt unter 0,1 mg/l und die verfügbaren Daten deuten auf ein hohes Bioakkumulationspotential hin (BCF > 1000) hin ³.

Andere organisch-chemische Alternativen, die additiv eingesetzt werden und ein ähnliches Eigenschaftsprofil aufweisen, sind ebenfalls als nicht empfehlenswert zu bewerten, unabhängig davon, ob sie chlor-, brom-, phosphor- oder stickstoffhaltig sind.

Allerdings spielt der Halogengehalt der chemischen Flammschutz-Alternativen im Hinblick auf die Entsorgung und die Verwertung von Altprodukten sowie das Entstehen problematischer Brandfolgeprodukte eine wesentliche Rolle. Reaktive Flammschutzmittel wie TBBA oder das halogenierte Organophosphat *Trichlorpropylphosphat* stellen unter Entsorgungsgesichtspunkten keinen Vorteil im Vergleich zu den oben genannten Stoffen dar.

b) Halogenfreie, additive Organophosphate

Bei elektrischen und elektronischen Geräten ist der Kunststoffanteil aufgrund der Isoliereigenschaften und des geringen Gewichtes hoch. Da die Geräte gleichzeitig stromführende Komponenten enthalten, ist ein Flammschutz erforderlich. Etwa 25% aller Kunststoffe im Elektro- und Elektroniksektor sind flammhemmend ausgerüstet. Dabei stellen thermoplastische Gehäusewerkstoffe den größten Materialanteil, gefolgt von duroplastischen Leiterplatten sowie elektronischen Kleinteilen und Baugruppen. Deca- und Octabromdiphenylether waren und sind teilweise immer noch die Standard-Flammschutzmittel für Gehäusewerkstoffe und insbesondere für thermoplastische Kleinteile (UBA 2001). Da es für Kleinteile kaum generelle Lösungen gibt, konzentriert sich der folgende Abschnitt auf Gehäusewerkstoffe.

Für großflächige Außengehäuse von IT-Geräten (PC, Scanner, Fax, Drucker, Kopierer) und Fernsehgeräten kommen hauptsächlich Blends oder Co-polymere von Styrol (ABS, HIPS oder SB, PC/ABS) zum Einsatz. Dabei ist der Import dreimal so hoch wie die Inlandproduktion (UBA 2001). Das heißt, in diesem Sektor spielt die Importware für die mögliche Freisetzung bromierter Diphenylether oder anderer Stoffe noch eine besondere Rolle.

³ Für TBBA möglicherweise niedriger, abhängig vom Charakter der Abbauprodukte im Biokonzentrationstest an Fischen.

In der Spritzguss-Herstellung von Gehäusen ist die Fließfähigkeit des Kunststoffes besonders wichtig. Deshalb haben sich mineralische FSM bislang nicht durchsetzen können. Wenn eine konstruktive Lösung nicht in Betracht kommt, können als Alternative zum additivem Brandschutz mit bromierten Diphenylethern, TBBA oder Bis(2,4,6 tribromphenoxyethan) u.a. folgende Wege beschritten werden:

- halogenfreie Systeme auf phosphororganischer Basis: Organische Triaryl- und Biphosphate wie z.B. Phenyl-Kresyl-Phosphate-Gemische (DPKP oder TKP), Triphenylphosphat (TPP), Resorcinol-Bis-Diphenylphosphat (RDP) oder Bisphenol-A-Diphenylphosphat (BADP) für PC/ABS und HIPS-Gehäuse.
- bromierte Systeme mit geringerem Bildungspotential für Dioxine/Furane, insbesondere im Hinblick auf Recyclingprozesse, wie z.B. 1,2 Bis(pentabromphenylethan) oder Ethylen-Bis-Tetrabromphthalimid.

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Bei den Alternativen auf phosphororganischer Basis ist zu beachten, dass sie teilweise eine deutlich höhere Flüchtigkeit als die jeweilige bromierte Alternative haben (z.B. TPP) und als umweltgefährlich eingestuft sind (TPP, TKP, DPKP). Zudem sind nicht alle toxikologischen Eigenschaften ausreichend untersucht (RDP). Dazu trägt auch bei, dass es sich bei den Phosphorsäureestern häufig um produktionsbedingte Gemische verschiedener Substanzen handelt, deren Einzelkomponenten verschiedene Eigenschaftsprofile haben können. Insgesamt sind die phosphororganischen Flammschutzmittel als Gruppe nicht die generell günstigere Alternative. Dort allerdings, wo i) toxikologisch ausreichend geprüfte Substanzen mit nachgewiesener, leichter Abbaubarkeit und geringer Flüchtigkeit additiv verwendet werden oder ii) toxikologisch ausreichend geprüfte Organophosphate reaktiv eingesetzt werden, überwiegen die ökologischen Vorteile im Vergleich zu DeBDPE oder additivem TBBA.

Praktikabilität

Ende der 90er Jahre war die Verwendung von DeBDPE in Außengehäusen auf unter 10% gesunken und in vielen TV-Gehäusen werden gar keine Flammschutzmittel mehr eingesetzt.

Für ABS stehen bislang keine geeigneten Alternativen zur Verfügung. Und auch im Bereich der thermoplastischen Kleinteile bestehen noch große Substitutionspotentiale.

5.2.2.2 Additiver anorganischer Flammschutz

Ersatz bromierter Flammschutzmittel in ungesättigten Polyesterharzen durch ATH

Ungesättigte Polyesterharze, die rd. 75% der GFK⁴-Werkstoffe in Schienenfahrzeugen ausmachen, werden heute mit Ausnahme eines Restbereichs von unter 10% der Anwendungsmenge mit mineralischem Flammschutz auf Basis von modifiziertem Aluminiumtrihydrat ausgerüstet.

⁴ GFK = Glasfaser verstärkte Kunststoffe

Der früher übliche Flammschutz mit halogenierten bzw. bromierten Flammschutzmitteln (reaktiv und additiv) in Kombination mit ATO ist durch ATH fast vollständig ersetzt worden.

Voraussetzung dieser Substitution war die grundsätzliche Möglichkeit, duroplastische Harze bei Aufrechterhaltung der geforderten Material- und Verarbeitungseigenschaften hochgradig zu füllen. Offen ist, ob ATH-flammgeschützte UP-Harze unter dem Gesichtspunkt weiterer Gewichtsreduzierung von Schienenfahrzeugen und des Einsatzes neuer Verstärkungsmaterialien (Kohlefasern) „zukunftsfähig“ sind oder nur eine Zwischenlösung darstellen.

Einsatz von Ammoniumpolyphosphat in PU-Schäumen und Thermoplasten

Ammoniumpolyphosphat kann durch seine Modifizierbarkeit ein relativ breites Spektrum von Produktanwendungen abdecken, z.B. PU-Hartschäume für die Bauindustrie. Auch für den Flammschutz in Polypropylen- und Polyethylen-Materialien werden ammoniumpolyphosphathaltige Systeme verwendet, in denen zusätzliche Synergisten zur Carbonisierung der Oberfläche im Brandfall beitragen.

Ersatz von Tetrabrombisphenol A (TBBA) in Leiterplatten

Bei epoxidischen FR4-Leiterplatten⁵ ist der auf TBBA beruhende bromierte Flammschutz nach wie vor dominierender Standard. Wegen der bei der Verbrennung von bromiert flammgeschützten Leiterplatten auftretenden Brandfolgeprodukte und der damit verbundenen Toxizitäts-, Korrosions- und Entsorgungsprobleme sind Alternativen zum bromierten Flammschutz entwickelt worden, die teilweise bereits routinemäßig eingesetzt werden. In diesen Fällen sind die technischen Herstellungs- und Anwendungsprobleme bezüglich der geforderten Material- und Verarbeitungseigenschaften offensichtlich überwindbar. Die folgenden Alternativen sind verfügbar: Phosphor in Verbindung mit Aluminium-Trihydroxid (ATH), einreagierte Phosphor- oder Stickstoffkomponenten, mikrogekapselter roter Phosphor.

Neben der stofflichen Substitution ist die Entwicklung von konstruktiven und werkstofflichen Alternativen bei der herkömmlichen duroplastischen FR2-Leiterplatte⁶ auf Phenolharzbasis (Thermoplasten- und Folienkonzept-Prototyp) von Bedeutung. Der Verzicht auf Flammschutz im Basismaterial und eine starke Minderung des FSM-Verbrauchs bei den Bauteilen kann den Verbrauch von phosphororganischen FSM um 90% und von halogenierten FSM um bis zu 50% reduzieren.

Technische Eignung

Für ein mineralisches Flammschutzmittel wirkt Ammoniumpolyphosphat relativ effizient, das heißt, der erforderliche Füllgrad ist verhältnismäßig klein. Daraus ergibt sich eine gute mechanische Verarbeitbarkeit in verschiedenen Anwendungsbereichen.

⁵ FR4: Papierlaminat auf Basis von glasfaserverstärktem Epoxidharz

⁶ FR2: Papierlaminat auf Phenolharzbasis

Harzlieferanten und Basismaterialhersteller für Leiterplatten arbeiten an der Entwicklung und Einführung halogenfreier FR4-Materialien mit V0-Qualität⁷. 1999/2000 waren wenigstens zwei der vier Harzhersteller in Deutschland in der Lage, halogenfrei flammgeschütztes Epoxidharz zu liefern (Ökopol 2003).

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Ammoniumpolyphosphat (APP) wird additiv eingesetzt und kann daher auch, z.B. aus Schäumen, während der Nutzung in die Umwelt freigesetzt werden. Da APP aber ungiftig ist und sich nicht in den Umweltmedien anreichert, geht von dieser Freisetzung keine relevante Belastung aus. Im Hinblick auf Recycling und Entsorgung gehen von APP keine Risiken aus. Ähnliches gilt für Aluminiumtrihydroxid.

Wenn es sich bei den alternativen Flammschutzsystemen um reaktiv gebundene, flammhemmend wirkende Phosphor- und Stickstoffkomponenten handelt, ist zu erwarten, dass sie bei bestimmungsgemäßen Gebrauch außerhalb des Brandfalles kein relevantes Ausgasungs- und Migrationsverhalten zeigen.

5.2.2.3 Schwerer entflammbare Thermoplaste, Fasern und Polyester-Schäume

Beispiele für Thermoplaste

Hochleistungsthermoplaste wie Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherimid (PEI), Polyethersulfon (PES) oder Polyphenylensulfid (PPS) sind bei sehr hohen Temperaturen (200°C und mehr) einsetzbar, bevor sie schmelzen. Wie bei den phosphathaltigen FSM bilden sich bei Zersetzung kohlenstoffreiche Schichten an der Kunststoffoberfläche (Carbonisierung), die die Brennstoffzufuhr unterbinden. Auf diese Weise können Brandschutznormen ohne die Zugabe flammhemmender Additive eingehalten werden (LuV 2002).

Darüber hinaus weisen diese Polymere eine außergewöhnlich hohe mechanische und chemische Stabilität sowie eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf.

Technische Eignung

Die Verarbeitung von PEEK-Polymer kann nach allen klassischen Thermoplast-Verfahren auf konventionellem Equipment unter Beachtung der höheren Verarbeitungstemperatur von 350 bis 400 °C erfolgen. Für die Ausrüstung der Plastifiziereinheiten und Werkzeuge sind hochtemperaturfeste Stähle erforderlich.

Bei den teilkristallinen Kunststoffen PEEK und PEI müssen thermische Schrumpfungseffekte berücksichtigt werden.

Anwendungsbeispiele

PPS wird eingesetzt für mechanisch, thermisch, elektrisch und chemisch sehr hoch beanspruchte Formteile mit hoher Formgenauigkeit im chemischen und allgemeinen Apparatebau sowie in der Elektrotechnik und Elektronik. Auch sehr kleinen Wandstärken von 0,25 mm

⁷ UL94-Klasse V0: Im Test der *Underwriters Laboratories* selbstverlöschend innerhalb von 10 Sekunden.

können mit diesen Werkstoffen realisiert werden. PPS ersetzt häufig Leichtmetalle, Duroplaste und Keramik z.B. in Platinen für elektrische Uhren, Kraftstoffeinspritzanlagen, Vergaserteilen und Griffleisten für Herde.

Polyimide werden für Formteile eingesetzt, bei denen gleitende Reibung ohne Schmierung auch bei höheren Temperaturen auftritt und bei denen gleichzeitig gute mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften verlangt sind (Einrichtungs- und Innenteile im Flugzeug, Bauteile im Motorraum von Kraftfahrzeugen, transparentes Mikrowellengeschirr).

Polyaryletherketone PAEK (PEK, PEEK) werden wegen ihrer außergewöhnlichen, mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften in der Luft- und Raumfahrt, Elektronik- und Automobilindustrie vielfach als Ersatz für Metallteile eingesetzt (Heißwasserzähler, Hitzeschutzschilde).

Beispiele für Textilfasern, Polster- und Dämmschäume

Für Schäume auf Polyurethanbasis (PUR) gibt es ebenfalls Modifikationen mit einem günstigeren Brandverhalten als traditionelle PUR-Schäume auf Polyether-Polyolbasis. PIR-Schäume (höherer Anteil von Isocyanat und der Polyesterkomponente) bilden in Folge der höheren Vernetzung und der größeren thermischen Stabilität der Ester-Bindung schneller verkohlte Oberflächen aus (Carbonisierung) und brauchen daher weniger Flammschutzmittel-Anteile (UBA 2001). Auf halogeniert-flammgeschützte Polyole kann zum Teil ganz verzichtet werden, der additive Einsatz halogenerter Phosphorsäureester kann relativ vermindert und durch halogenfreie Organophosphate ersetzt werden.

Im Textilfaserbereich sind ebenfalls nicht leicht-entflammbar und verkohlende Fasern (Naturseide, Wolle, Acryl/PVC Fasern), selbstverlöschende Fasern (Baumwolle FR, Viskose FR) oder inhärent flammhemmende Faserstoffe wie beispielsweise Trevira CS verfügbar.

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Die Verwendung inhärent flammwidriger Kunststoffe als Strategie zur Verminderung additiven Flammschutzschutzes ist aus ökologischer und gesundheitlicher Sicht vorteilhaft. Dabei ist aus Entsorgungssicht jeweils den halogenfreien Kunststoffen der Vorzug zu geben.

5.2.2.4 Konstruktiver Brandschutz und Produktdesign

Brennbare Materialien in direktem Kontakt mit Zünd- oder Hitzequellen werden mit Flammschutzmitteln ausgerüstet (**direkter Flammschutz**). Hier können konstruktive Lösungen zu einer Einsparung von Flammschutzmitteln führen. Ein gutes Beispiel dafür sind elektrische und elektronische Geräte: Bei TV-Geräten beispielsweise verzichtet man für Außengehäuse (Rückwand) ganz auf FSM, indem ein entsprechender Sicherheitsabstand zwischen Hochspannungsteilen des Gerätes und dem Außengehäuse eingehalten wird. Auch kann die innere elektromagnetische Abschirmung bei Monitoren zu einem inneren Brandschutzgehäuse umgebaut werden (UBA 2001). Teile von Elektronikgeräten für den Privatgebrauch, die nicht näher an Zündquellen liegen als andere Haushaltsgegenstände auch, bedürfen keiner Flammschutzausrüstung (z.B. Tastatur und Joysticks für PCs). Schwerer zugänglich sind die Potentiale für den konstruktiven Brandschutz bei thermoplastischen Kleinteilen und Bau-

gruppen, die als Quelle polybromierter Diphenylether in Elektro- und Elektronikgeräten nach wie vor von Bedeutung sind. Hier ist die Lage zu den Zündquellen im Gerät selbst entscheidend und allgemein anwendbare konstruktive Lösungen scheiden damit aus.

Die Brandschutzanforderungen an Leiterplatten für Geräte, an denen hohe Spannungen auftreten können, sind beispielsweise für Handys nicht sinnvoll. Der UL94-V0-Brandschutzstandard⁸ gilt bei vielen Produkten als überzogen; eine Rückführung auf V1⁹ würde die benötigten Mengen an TBBA deutlich vermindern (UBA 2001).

Auch brennbare Materialien, die sich nicht in unmittelbarer Nähe zu Zündquellen befinden, müssen unter bestimmten Umständen flammhemmend ausgerüstet sein (**vorbeugender Brandschutz**), wie beispielsweise bei Verwendung in öffentlichen Verkehrsmitteln oder Veranstaltungsräumen. Die Möglichkeit konstruktiver Lösungen im Produktdesign sind hier begrenzt.

Praktikabilität

Bei allen Produkten im Prinzip möglich. Das Potential für konstruktive Lösungen ist aber sehr produktspezifisch und kann nur vom Hersteller des jeweiligen Erzeugnisses beurteilt werden.

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Soweit das Redesign des Produktes nicht zu gravierenden Nachteilen bei der Rohstoffeffizienz oder bei der Gebrauchssicherheit führt, hat diese Strategie i.d.R. nur ökologische Vorteile.

5.2.3 Zusammenfassende Empfehlungen zur Substitutionsstrategie

Als Alternativen zum Einsatz von bromierten Diphenylethern im Flammschutz kommen folgende Strategien in Betracht. Dabei entspricht die Reihenfolge der Alternativen dem Grundsatz, zunächst die Möglichkeiten zur Risikominderung zu prüfen, die nah an der Quelle ansetzen:

- Brandrisiken können durch Konstruktionsänderungen vermieden werden, wie z.B. durch Erhöhung des Abstandes von Zündquellen.
- Die Brandschutznormen in Europa werden derzeit auf EU-Ebene harmonisiert, für den Baubereich ist dieser Prozess nahezu abgeschlossen. In welcher Weise sich die harmonisierten Normen auf Art und Menge der benötigten Flammschutzmittel auswirken, lässt sich gegenwärtig kaum abschätzen.
- Art und Menge der jeweils verwendeten Flammschutzmittel in Produkten sollten dem tatsächlichen Brandschutzbedarf angepaßt werden. Das gilt insbesondere für Unternehmen, die bislang aus organisatorisch-logistischen Gründen auf eine differenziertere

⁸ UL94-Klasse V0: Im Test der *Underwriters Laboratories* selbstverlöschend innerhalb von 10 Sekunden ohne brennend abzutropfen.

⁹ UL94-Klasse V1: Im Test der *Underwriters Laboratories* selbstverlöschend innerhalb von 30 Sekunden ohne brennend abzutropfen.

Flammschutzstrategie verzichtet haben.

- Der Einsatz nicht brennbarer Materialien (statt Kunststoffen) oder der Einsatz schwer entflammbarer Polymertypen kann den Gesamteinsatz von Flammschutzmitteln vermindern.
- Dem Einsatz anorganischer Flammschutzmittel (Aluminiumtrihydroxid, Ammoniumpolyphosphat, roter Phosphor und andere) ist im Hinblick auf die Freisetzung gefährlicher Stoffe unter Normalbedingungen, im Brandfall und bei der Entsorgung der Vorzug vor organischen Flammschutzmitteln zu geben. Allerdings sind auch bei mineralischen Flammschutzmitteln toxische Risiken zu beachten (z.B. Bildung Antimon- oder Borax-haltiger Stäube).
- Wo anorganischer Flammschutz technisch nicht sinnvoll ist, sollten halogenfreie, organische Flammschutzmittel eingesetzt werden, die im Zusammenspiel mit der Kunststoffmatrix oder Fasern eine geringe Mobilität unter Einsatzbedingungen haben.
- In Fällen, wo halogenorganischer Flammschutz noch nicht ersetzbar ist, sollten kettenintegrierte, reaktive Flammschutzmittel verwendet werden, um zumindest die Freisetzungsriskien während des Gebrauches zu vermindern.

Aufgrund der Stoffvielfalt im Flammschutzmittelmarkt bestehen für einige Stoffe erhebliche Lücken, was die Verfügbarkeit von Stoffdaten betrifft (siehe auch UBA 2001 und UK ENV 2001). Dabei geht es nicht nur um (öko)toxikologische Daten sondern auch gerade um Informationen über Verunreinigungen durch Nebenprodukte sowie chemisch-physikalische Größen (Dampfdruck, Wasserlöslichkeit), aus denen sich das Freisetzungs- und das Umweltverhalten abschätzen lässt.

Anhang - Literatur

- Ahlers 99: Ahlers et al.: Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Riskobewertung und beim Riskomanagement von Chemikalien, Teil I: Neue Strategien zur ökologischen Riskobewertung und zum Riskomanagement von Stoffen, 1999
- LuV 2002: persönliche Mitteilungen Fa. Lehmann&Voss, Oktober 2002
- ÖKOPOL 2003: Ökopol GmbH und Kooperationsstelle: Substitution of Hazardous Chemicals in Products and Processes (Contract No B3 4305/2000/293861/MAR/E1); Draft Final Report to DG Environment, February 2003
- RA DECA 02: Draft EU Risk Assessment Report Decabromdiphenylether 7/02 (Berichterstat-ter Vereinigtes Königreich)
- RA HBCD 02: Draft EU Risk Assessment Report Hexabromcyclododecan 10/02 (Berichter- statter Schweden)
- RA Octa 02: EU Risk Assessment Report Octabromdiphenylether 7/02 (Berichterstat-ter Frankreich und Vereinigtes Königreich)
- RA TBBA 02: Draft EU Risk Assessment Report Tetrabrombisphenol A 10/02 (Berichterstat-ter Vereinigtes Königreich)
- SRSA 02: Swedish Rescue Services Agency: Alternative ways to achieve fire safety, 8/02
- UBA 2001: Leisewitz, Kruse, Schramm: UBA Forschungsbericht „Erarbeitung von Bewer- tungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel (UBA Texte 25/01-27/01)
- UK ENV 01: UK Environment Agency: National Centre for Ecotoxicology and Hazardous Substances: Review of Environmental Hazards of Flame Retardants, July 2001

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Flammschutzmitteln zur Verfügung gestellt haben:

Bayer AG

Clariant GmbH

Great Lakes Chemical Corporation

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* persistent, bioakkumulierbar, toxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL FÜNF

Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe

5.3 Funktion: Pigmente und Stabilisatoren

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autor: Böhm, Eberhard

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

5.3.	Pigmente und Stabilisatoren	4
5.3.1	Stoffcharakterisierung cadmium- und bleihaltiger Pigmente	4
5.3.1.1	Funktionalität von cadmium- und bleihaltigen Pigmenten	4
5.3.1.2	Stoffeigenschaften sowie stoffbezogene Regelungen	5
5.3.1.3	Marktvolumen von Pigmenten und Freisetzungspotenziale	7
5.3.2	Alternativen zur Verwendung von Bleichromat-Pigmenten	10
5.3.3	Empfehlungen zur Substitutionsstrategie für Pigmente	12
5.3.4	Stoffcharakterisierung cadmium- und bleihaltiger Stabilisatoren	12
5.3.4.1	Funktionalität von Blei- und Cadmium-Stabilisatoren	12
5.3.4.2	Stoffeigenschaften sowie stoffbezogene Regelungen	13
5.3.4.3	Marktvolumen von Stabilisatoren und Freisetzungspotenziale	13
5.3.5	Alternativen zur Verwendung von Blei-Stabilisatoren	17
5.3.5.1	Zinkhaltige Stabilisatoren für PVC	17
5.3.5.2	Organische PVC-Stabilisierung	18
5.3.5.3	Verwendung alternativer Materialien	19
5.3.6	Empfehlungen zur Substitutionsstrategie für Stabilisatoren	20
	Anhang - Literatur	21

5.3 Pigmente und Stabilisatoren

5.3.1 Stoffcharakterisierung cadmium- und bleihaltiger Pigmente

5.3.1.1 Funktionalität von cadmium- und bleihaltigen Pigmenten

Farbmittel ist der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen: die Farbstoffe und die Pigmente. Farbstoffe sind organische Farbmittel, die im Anwendungsmedium löslich sind. Pigmente sind aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanzen. Sie haben bei den Kunststoffen und Lacken mengenmäßig eine weitaus größere Bedeutung als die Farbstoffe. Dabei dominieren die anorganischen Pigmente. Außer zur Kunststoffeinfärbung sowie in Farben und Lacken werden Pigmente zum Einfärben von Gläsern und in keramischen Glasuren verwendet. Anorganische Pigmente migrieren aufgrund ihrer Partikelgröße nicht, sie sind fest in die Kunststoffmatrix eingebettet. Ihre Gehalte in den Fertigprodukten liegen i.d.R. in der Größenordnung von 1%.

Pigmente ermöglichen eine gleichmäßige, gut deckende (in Sonderfällen auch transparente) Einfärbung des Grundwerkstoffs. Hierzu ist es erforderlich, dass die Pigmente fein zerteilt und homogen in dem einzufärbenden Material verteilt werden, sowie gleichmäßig benetzt werden können. Dieser als Dispergierung bezeichnete Vorgang wird für den Anwender dadurch erleichtert, dass die Pigmente in unterschiedlichen Zubereitungen angeboten werden (flüssige und feste Präparationen, Spezialmischpigmente), die auf den Grundwerkstoff und die Verarbeitungsbedingungen zugeschnitten sind. Neben der Dispergierbarkeit sind noch eine Vielzahl weiterer Gebrauchs- oder Verarbeitungseigenschaften für die Wahl eines Pigments zur Einfärbung von Kunststoffen oder Lacken entscheidend: Brillanz der Farbtöne, Deckvermögen, Farbstärke, Lichtechtheit, Witterungsbeständigkeit (auch zum Schutz des Grundwerkstoffs), thermische Beständigkeit, Resistenz gegen aggressive Medien (z.B. Lösemittel). Diese Eigenschaften müssen i.d.R. in Verbindung mit dem einzufärbenden Grundwerkstoff und den Verarbeitungs- und Gebrauchsbedingungen gesehen werden (Systemeigenschaft), weshalb Verarbeiter dazu neigen, bewährte Pigmente für bestimmte Anwendungen beizubehalten.

Alle **Cadmium-Pigmente** beruhen auf Cadmiumsulfid, in dessen Kristallgitter teilweise das Sulfid durch Selenid und das Cadmium durch Zink (oder auch Quecksilber) ersetzt sein kann. Durch Veränderung der Selen- und Zinkanteile lässt sich eine breite Palette leuchtender Gelb-, Orange- und Rottöne einstellen, vom grünstichigen Gelb bis zu Tiefrot. Die Cadmiumgehalte variieren zwischen 59 und 77% (Endriß, 1997). Cadmium-Pigmente haben neben hervorragenden koloristischen Eigenschaften (Brillanz, Deckvermögen, Farbstärke) auch sehr gute Verarbeitungseigenschaften (Dispergierbarkeit, thermische Stabilität, Resistenz gegen aggressive Medien). Für die Einfärbung langlebiger Gebrauchsgüter sind die hohe Lichtechtheit, die gute Witterungs- und Migrationsbeständigkeit sowie die Schutzfunktion für eingefärbte Polyolefine gegen UV-Strahlung von besonderer Bedeutung (Versprödungsschutz).

Bei den **Bleiverbindungen** spielen Bleiweiß und Bleimennige heute keine Rolle mehr, die Bleichromate sind jedoch mengenmäßig von großer Bedeutung. Bei den Bleichromaten handelt es sich um Mischkristalle aus Bleichromat und Bleisulfat (Chromgelb) oder Mischkristalle aus Bleichromat, Bleisulfat und Bleimolybdat (Molybdatrot). Im Durchschnitt liegt der Bleigehalt dieser Pigmente bei etwa 60% (Endriß, 1997). Ihr Farbtonbereich reicht vom hellen, grünstichigen Gelb über Orange bis zum bläustichigen Rot. Sie werden auch als Kombinationspigmente, d. h. in Mischungen mit anderen Pigmenten verwendet (z.B. Chromgrün-Pigmente als Mischung von Chromgelb und Eisenblau). Bleichromat-Pigmente haben sehr gute koloristische Eigenschaften (hochdeckend, farbstark, gutes Glanzverhalten), sie sind gut zu verarbeiten (gut dispergierbar, temperaturbeständig) und haben einen niedrigen Bindemittelbedarf (Lacke). Für die Einfärbung langlebiger Gebrauchsgüter aus Kunststoff sind die hohe Witterungsbeständigkeit und die gute Lichtechtheit von großem Vorteil. Diese Beständigkeiten werden durch Stabilisierung der Bleichromate mit Antimon- und Silikatverbindungen erreicht.

5.3.1.2 Stoffeigenschaften sowie stoffbezogene Regelungen

Analytik

Grundsätzlich werden im wässrigen Medium nicht einzelne Cadmium- oder Bleiverbindungen, sondern nur das Kation analytisch bestimmt. Es existieren daher vielfach Regelungen/Bewertungen für die Summe der Cadmium- und Bleiverbindungen.

Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von Cadmium(verbindungen)

- **Humantox:** Verschiedene Cadmiumverbindungen (Oxid, Chlorid, Fluorid, Sulfat, Sulfid) sind als toxisch oder sehr toxisch eingestuft. Bei Aufnahme von Cadmiumverbindungen treten durch Akkumulation in inneren Organen chronische Schädigungen auf. Cadmiumoxid und Cadmiumsulfat in Form atembare Stäube sind als krebserzeugend (R49) eingestuft. Cadmiumchlorid und Cadmiumfluorid sind als krebserzeugend, mutagen und fortpflanzungsgefährdend Kategorie 2 eingestuft (R45, R46, R60-61). Cadmiumsulfid ist als krebserzeugend Kategorie 3 (R40) eingestuft.
- **Ökotox:** Bis auf Cadmiumoxid und Cadmiumsulfid sind alle Cadmiumverbindungen mit umweltgefährlich N (R50-53) zu kennzeichnen, bzw. in die WGK 3 (auch Cadmiumsulfid) einzustufen.
- **Abbauverhalten:** Cadmium kann als chemisches Element grundsätzlich nicht abgebaut werden. Entscheidend für die Bioverfügbarkeit von Cadmium ist der pH-Wert des umgebenden Mediums. Mit zunehmender Versauerung geht schwer lösliches Oxid und Sulfid in wasserlösliche Cd-Ionen über. Pigmente sind chemisch sehr stabil, jedoch bei verdünnter Salzsäure (Magensäurekonzentration) sind geringe Anteile löslich.

- Bioakkumulation: Die Bioverfügbarkeit von Cadmium ist deutlich höher als bei anderen Schwermetallen (Ähnlichkeit zum essenziellen Ca-Ion und Zn-Ion). Akkumulation in inneren Organen, dadurch chronische Schädigungen von Niere, Leber, Knochenmark bei Wirbeltieren. Die Pflanzenverfügbarkeit kann zu relativ hohen Konzentrationen in Pilzen und verschiedenen Gemüsearten führen.

Stoffbezogene Regelungen für Cadmium

- Cadmium und Cadmiumverbindungen gehören zu den „prioritär gefährlichen“ Stoffen (das heißt, Stoffe mit PBT-Eigenschaften) auf der Liste nach EU-Wasserrahmenrichtlinie EU-WRRL.
- Es gibt eine Fülle stoffspezifischer Regelungen betreffend Cadmium und Cadmiumverbindungen sowohl national (z.B. Mindestanforderungen WHG, Abwasserabgabengesetz, TA Luft, 17. BImSchV, Klärschlammverordnung, Bioabfallverordnung, Pflanzenschutzanwendungsverordnung) als auch auf EU-Ebene (Richtlinien 2000/76/EG: Abfallverbrennung; 98/101/EG: Batterien; 2000/53/EG: Altfahrzeuge; 94/62/EG: Verpackungen; 91/338/EWG: Verwendungsbeschränkung in bestimmten Kunststoffen sowie in Anstrichstoffen und Lacken).

Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von Blei(verbindungen)

- Humantox: Blei ist ein systemisch wirkendes Zellgift, das je nach Dosis und Zeit verschiedene Schadwirkungen in vielen Organen und Organsystemen hervorruft. In aller Regel handelt es sich um chronische Schädigungen: Schädigungen des zentralen Nervensystems, Störungen im Vitamin-D-Stoffwechsel und bei der Bildung von Blutfarbstoff, Blutdruckerhöhungen, Fruchtschädigung, Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit, Beeinträchtigung der kindlichen Intelligenzentwicklung. Soweit nicht gesondert bewertet, sind alle Bleiverbindungen als fortpflanzungsgefährdend der Kategorie 1 (fruchtschädigend) und 3 (Fertilität) (R61 und R62) eingestuft.
- Ökotox: Alle Bleiverbindungen sind als umweltgefährlich N eingestuft (R50-53), die Wassergefährdungsklassen unterscheiden sich aber. Einstufung z.B. von Bleinitrat, -acetat, -chromat in Klasse 3, Bleimolybdat aber in Klasse 2.
- Abbauverhalten: Blei kann als chemisches Element grundsätzlich nicht abgebaut werden. In wässrigen Systemen überwiegt unter anaeroben Bedingungen die Bildung von unlöslichem Bleisulfid, unter aeroben Bedingungen die oxidative Bildung von Bleisulfat (höhere Löslichkeit). Bleiacetat und Bleinitrat sind wegen ihrer guten Löslichkeit besonders wassergefährdend. Bleichromat-Pigmente sind schwer löslich, in verdünnter Salzsäure (Magensäurekonzentration) kann Blei aus ihnen gelöst werden.
- Bioakkumulation: Blei verhält sich im Körper ähnlich dem Calcium (z.B. Einlagerung in Knochen). Über den Magen-Darm-Trakt gelangt Blei in den Blutkreislauf (Aufnahme: Erwachsene ca. 10%, kleine Kinder ca. 50%) . Durch Akkumulation in inneren Organen führt Blei zu chronischen Schädigungen. Anreicherung in Weichtieren (z.B. Muscheln)

Stoffbezogene Regelungen für Blei

- Blei und Bleiverbindungen gehören zu den elf Stoffen der Liste prioritärer Stoffe nach EU-WRRL, für die auf EU-Ebene noch geprüft wird, ob sie PBT-Eigenschaften haben.
- Es gibt eine Fülle stoffspezifischer Regelungen betreffend Blei und Bleiverbindungen sowohl national (z.B. Mindestanforderungen WHG, Abwasserabgabengesetz, TA Luft, 17. BImSchV, Klärschlammverordnung, Bioabfallverordnung, Pflanzenschutzanwendungsverordnung) und auf EU-Ebene (Richtlinien 2000/76/EG: Abfallverbrennung; 98/70/EG: verbleites Benzin; 98/101/EG: Batterien; 2000/53/EG: Altfahrzeuge; 94/62/EG: Verpackungen)
- Blei-Pigmente dürfen nicht zum Einfärben von Kunststoffen im Kontakt mit Lebensmitteln, für Innenlackierungen von Nahrungsmittelbehältern und für Kinderspielzeuge verwendet werden.

5.3.1.3 Marktvolumen von Pigmenten und Freisetzungspotenziale

Cadmium-Pigmente waren bis 1980 das wichtigste Einsatzgebiet von Cadmium, der Anteil lag Anfang der 70er Jahre bei teilweise über 40% des Gesamtverbrauchs. Der höchste Absolutwert für die Bundesrepublik wurde 1979 mit 750 t Cd erreicht. Wegen des relativ hohen Preises im Vergleich zu mengenmäßig immer wesentlich bedeutenderen anderen anorganischen Pigmenten, wurden Cadmium-Pigmente dann eingesetzt, wenn mehrere der oben genannten besonders vorteilhaften Eigenschaften gleichzeitig gefordert wurden. Mit zunehmenden Erkenntnissen über die toxikologischen Wirkungen von Cadmium Ende der 70er Jahre setzten die Bemühungen um die Substitution von Cadmium-Pigmenten ein. Sie wurden in Lacken zügig ersetzt, und es verblieben vorerst überwiegend Spezialanstriche für hohe Temperaturbelastungen bei der Applikation oder beim Gebrauch. Heute ist der Einsatz in Anstrichstoffen verboten.

Wesentlich langwieriger war die Substitution bei der Kunststoffeinfärbung, die über lange Zeit mehr als 90% der Verwendung von Cadmium-Pigmenten ausmachte. Polyolefine, Styrolcopolymere, Polyamide und verschiedene Spezialkunststoffe waren wegen der hohen Verarbeitungstemperaturen und der teilweise aggressiven Kunststoffschmelzen die wichtigen Anwendungsfelder für Cadmium-Pigmente. Durch intensive Suche nach geeigneten Alternativen und darauf folgende Anwendungsbeschränkungen wurde die Verwendung von Cadmium-Pigmenten kontinuierlich verringert (weltweit in 1995 mit 3.000 t Halbierung des Verbrauchs von 1975). In Deutschland lag 1985 der Verbrauch noch bei etwa 280 t Cd, 1994 bei etwa 100 t Cd, und im Jahre 2001 dürfte der Verbrauch bei unter 50 t Cd gelegen haben. (Zum Vergleich: Für die Herstellung von Batterien wurden in 2001 über 600 t Cd benötigt). Die Verwendung beschränkt sich heute auf wenige technische Kunststoffe, sowie auf das Einfärben von Gläsern, keramischen Glasuren und Emaille, wegen der hohen Verarbeitungstemperaturen. Während bei Gelbtönen eher Alternativen verfügbar sind, gibt es bei brillanten Rottönen in diesem Temperaturbereich bislang noch keine bewährten Alternativen. Als Ausweichmöglichkeit bleibt nur der Verzicht auf gewisse Farbtöne.

Bleichromat-Pigmente werden noch in erheblichem Umfang in Anstrichstoffen eingesetzt, obwohl bei der Verwendung schon große Substitutionserfolge erreicht wurden. 1986 lag die weltweite Produktion bei ca. 130.000 t, 1996 bei ca. 90.000 t, wovon etwa 65% für Anstrichstoffe, 30% für die Kunststoffeinfärbung und 5% für sonstige Anwendungen verwendet wurden (Endriß, 1997). Der Bleiverbrauch für Pigmente lag im Jahr 2000 in Deutschland bei unter 10% des Gesamtverbrauchs (Akkumulatoren ca. 60%, Halbzeug + Legierungen > 20%). Wie beim Cadmium waren auch beim Blei die Erkenntnisse über die gesundheitlichen Belastungen Auslöser für die Suche nach Ersatzpigmenten. Diese Aktivitäten begannen Anfang der 70er Jahre in Skandinavien und setzten sich in Deutschland, Österreich und der Schweiz fort. Ende der 80er Jahre waren alle Automobilerstlackierungen in Deutschland und Skandinavien bleifrei und Italien folgte bald danach. Heute ist auch der überwiegende Teil der Bautenlacke bleifrei, und in Druckfarben wurden Bleichromate ebenfalls weitgehend ersetzt (durch hochwertige organische Pigmente). Schwieriger ist der Verzicht bei Autoreparatur- und vor allem bei Industrielacken. Insbesondere bei höheren Temperaturbelastungen bei der Applikation (Pulver- und Einbrennlacke) oder beim Gebrauch bieten Bleichromat-Pigmente Vorteile. Aber auch bei diesen Anwendungen kommt die Umstellung Schritt für Schritt voran. Neben technischen sprechen auch wirtschaftliche Gründe für den Einsatz von Bleichromaten. Ihr günstiges Preis-Leistungs-Verhältnis wird von keinem Produkt mit vergleichbaren Eigenschaften erreicht.

Wegen des günstigen Preises werden Bleichromate gerne für Hart- und Weich-PVC-Produkte mit mengenmäßig großer Bedeutung eingesetzt: Kalenderfolien, Kunstleder, Bodenbeläge, Fenster- und andere Profile, Rohre, Platten und Kabel, d.h. überwiegend Produkte mit längerer Lebensdauer. Beim Einfärben von Polyolefinen und Polystyrol spielen Bleichromate keine sehr große Rolle, obwohl sich hochstabilisierte Typen bis zu Verarbeitungstemperaturen von 240 bis 260°C verwenden lassen. Besonders stabilisierte Typen eignen sich sogar für Verarbeitungstemperaturen bis 300°C, d.h. auch für das Einfärben von ABS und zum Teil auch für andere technische Kunststoffe. Deren mengenmäßige Bedeutung ist jedoch gering.

Freisetzungspotenziale bei der Herstellung und Verarbeitung

Zur Herstellung von **Cadmium-Pigmenten** wird das Metall in verdünnter Mineralsäure gelöst, je nach gewünschtem Farbton Zinksalz zugesetzt und das gelöste Material anschließend mit Natriumsulfid-Lösung gefällt. Um Rot- und Orangetöne zu erzeugen, wird vorher in der Natriumsulfid-Lösung die notwendige Menge Selen gelöst. Das gefällte Rohprodukt wird gewaschen, getrocknet und bei 600°C gegläht, um die erforderliche Kristallform und Teilchengröße des Pigments zu erhalten. Die Produktionsabwässer enthalten neben suspendierten Pigmentteilchen aus Reinigungsprozessen gelöste Cadmiumverbindungen aus der Säureextraktion. Sie werden daher einer Neutralisationsfällung mit Soda unterzogen, und das abfiltrierte Cadmiumcarbonat wird getrocknet und in Metallhütten wieder zu Metall aufgearbeitet. Der Ablauf der Neutralisation wird in einer Sedimentationsstufe mit Flockungshilfsmitteln nachbehandelt und filtriert, so dass sehr niedrige Abwassergrenzwerte eingehalten werden können. Die Abgase aus dem Glühprozess werden in mehrstufigen Abgaswäschern gereinigt, das Waschwasser mit dem übrigen Abwasser in der Endstufe behandelt.

Bei der Herstellung von **Blei-Pigmenten** wird zunächst das metallische Blei oxidiert und das Bleioxid in Salpetersäure gelöst. Der Bleinitratlösung wird – je nach dem gewünschten Endprodukt – Natriumdichromatlösung mit Sulfatanteilen oder zusätzlich Natriummolybdatlösung zugesetzt und die Mischkristalle werden ausgefällt. Der Farbton des Pigments hängt vom Verhältnis der Einsatzstoffe und den Fällungsbedingungen ab (Konzentration, pH-Wert, Zeitdauer). Das Produktionsabwasser enthält an Schadstoffen hauptsächlich Blei, Chromat und Nitrat. Es wird einer mehrstufigen Behandlung unterzogen (Nitratreduktion, Chromatreduktion, Neutralisationsfällung, Sedimentationsstufe), um die geforderten Abwassergrenzwerte einhalten zu können.

Die Pigmente werden an die Kunststoffverarbeiter als staubarme, hochkonzentrierte Kunststoffgranulate (master-batch pellets), als pastenförmige Konzentrate oder als flüssige Zubereitungen geliefert, vornehmlich in wiederverwendbaren Behältern. Mischung und Dosierung werden heute i.d.R. automatisiert in geschlossenen Transport- und Dosiersystemen durchgeführt, die Abluft mit Hochleistungsschwebstofffiltern gereinigt, so dass die Belastung des Personals und der Umgebung gering ist. Auch bei der Herstellung und Bearbeitung der Endprodukte hat sich der Einsatz von Absauge- und Filtersystemen bewährt. Der Anteil der Cadmium- und Blei-Pigmente an der Gesamtfreisetzung dieser Schwermetalle ist wegen der großen Zahl anderer Quellen gering.

Freisetzungspotenziale aus Produktanwendung und Entsorgung

Die Schwermetallgehalte dieser Pigmente liegen im Bereich von 60 bis 75%, die Pigmentgehalte der Produkte (eingefärbte Kunststoffartikel, Lacke) unter 3%, häufig unter 1%. Die Pigmente sind in aller Regel in den Endprodukten in eine stabile Kunststoffmatrix eingebettet und damit in der Nutzungsphase nur dann einer Freisetzung zugänglich, wenn diese Produkte einem starken Abrieb unterliegen. Auch in Deponien ist die Gefahr der Elution von Schwermetallen aus den entsorgten Produkten sehr gering. Ein merkliches Freisetzungspotenzial liegt nur in der unsachgemäßen Anwendung und Entsorgung von entsprechenden Lacken (beschränkt sich auf Bleichromat und nur auf Industrielacke).

Bei der Müllverbrennung gelangen über 80% der Cadmium- und 1/3 der Blei-gehalte des Mülls, überwiegend als Chlorid oder Oxid, in den Flugstaub. Die zulässigen Emissionen wurden durch die 17. BImSchV (Änderung 2001) bzw. durch die EU-Richtlinie 2000/76/EG erheblich gesenkt, die abwasserspezifischen Anforderungen werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV geregelt. Auch bei der steigenden Bedeutung der Müllverbrennung für die Hausmüllentsorgung ist daher davon auszugehen, dass die Freisetzung von Cadmium und Blei aus der Verwendung von Pigmenten auch künftig < 1% der Gesamteinträge in die Gewässer liegen wird. Aus anderen Verwendungen und dem Vorkommen dieser Schwermetalle in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, resultiert eine Vielzahl anderer Quellen mit größerer Bedeutung. Die pigmentbezogenen Schwermetallgehalte der entsorgten Produkte liegen in der Größenordnung von < 1%. Zudem beschränkt sich die Menge der Produkte, die potenziell über den Hausmüll entsorgt werden, heute auf wenige Produktgruppen. Bei den Cadmium-Pigmenten sind weitgehend nur Glasuren und Gläser

betroffen, deren Zustand sich in der Müllverbrennung kaum verändert. Die Einfärbung von Kunststoffen beschränkte sich schon seit vielen Jahren auf Spezialanwendungen (hauptsächlich Flaschenkästen), die separat gesammelt und verwertet werden. Bei den Bleichromaten sind Lacke von technischen Produkten betroffen (nur zum Teil Entsorgung über den Hausmüll), sowie eingefärbte PVC-Produkte mit vergleichsweise großen Verwendungsmengen (vorwiegend langlebige Bauprodukte). Diese PVC-Produkte können auch eine größere Bleimenge in Form von Stabilisatoren enthalten. Inwieweit hierfür eine separate Sammlung und Wiederverwendung mit hohen Erfassungsquoten realisierbar ist, die die Bleiverbindungen im Kreislauf hält und Freisetzungen über die Müllverbrennung reduziert (vgl. hierzu Stabilisatoren), ist gegenwärtig nicht absehbar.

5.3.2 Alternativen zur Verwendung von Bleichromat-Pigmenten

Die Substitution von Cadmium-Pigmenten ist bis auf wenige Sonderverwendungen in Westeuropa heute abgeschlossen. Daher beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen auf Alternativen zu Bleichromat-Pigmenten. Diese werden trotz ihres günstigen Preis-Leistungsverhältnisses in vielen Industrieländern mehr und mehr durch Kombinationen bleifreier Pigmente substituiert.

Technische Eignung und Kosten

Es gibt heute für die unterschiedlichen Einsatzbereiche technisch gleichwertige Alternativen, so dass bei fachgerechter Rezeptur keine Qualitätseinbußen zu befürchten sind (Endriß, 1997). Allerdings sind die Alternativen meist mit höheren, teilweise sogar mit wesentlich höheren Kosten verbunden. Andererseits können je nach Anwendungsfall und abhängig von der Verwendung anderer Additive auch technisch oder kostenmäßig günstige Alternativen zur Verfügung stehen. In jedem Fall empfiehlt es sich, in enger Abstimmung zwischen Lackhersteller bzw. Kunststoffverarbeiter und Pigmenthersteller die möglichen Alternativen zu Bleichromaten sorgfältig zu prüfen.

Die bleifreie Einfärbung von PVC ist ein Schwerpunkt der Anstrengungen zur Substitution von Bleichromat-Pigmenten. Dieses Anwendungsfeld hat mengenmäßig große Bedeutung (Massenprodukte wie Fenster- und andere technische Profile, Rohre, Bodenbeläge, Kunstleder, Kabel, Kunstrasen), zudem gibt es zeitlich parallel erhebliche Anstrengungen zum Ersatz bleihaltiger Stabilisatoren. Im Oktober 2001 haben die europäischen PVC-Hersteller einen vollständigen Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren bis 2015 erklärt ("Vinyl 2010"). Es ist nur nahe liegend, bis zu diesem Zeitpunkt auch auf bleihaltige Pigmente im PVC zu verzichten. Zudem sind bei der Substitution von bleihaltigen PVC-Stabilisatoren auch Wechselwirkungen mit den Pigmenten zu berücksichtigen. Beispielsweise zeigt ein mit Calcium/Zink stabilisiertes PVC bei gleichem Füllstoffgehalt wesentlich weniger Eigenfarbe als ein Pb-stabilisiertes Produkt. Daraus ergeben sich zwei wesentliche Vorteile bei der Einfärbung: Es können wesentlich brillantere Farbtöne erzeugt werden, und die Einfärbekosten sind bei Ca/Zn-stabilisierten Systemen geringer als bei Pb-stabilisiertem PVC (Dittes, 1999). Brillante Farbtöne lassen sich vor allem mit Hilfe farbstarker organischer Pigmente realisieren, die vorzugsweise mit gut deckenden anorganischen Pigmenten (z.B. Nickel- und Chromtitan-

gelb, Bismutvanadat-Pigmente) kombiniert werden (Endriß, 1997). Bevor man jedoch Bleichromat im Vollton durch solche Kombinationen von Pigmenten ersetzt, sollte man in jedem Falle Kompromisse im Farbton in die Entscheidung einbeziehen. Dadurch können sich vor allem kostengünstigere Lösungen ergeben.

Bereits realisierte Substitutionen

In Anstrichstoffen sind Nickel- und Chromtitan-Pigmente universell einsetzbar. Ihre hervorragende Wetterechtheit und Temperaturbeständigkeit machen diese Pigmente besonders geeignet für den Einsatz in lufttrocknenden Systemen und Einbrennlacken, sowie für Coil-, Coating- und Pulverlacke. Ein weiteres Einsatzgebiet sind wässrige und lösemittelhaltige Fassadenfarben (Endriß, 1997). In Kombination mit hochwertigen organischen Gelb- und Rotpigmenten kann mit Nickel- und Chromtitangelb eine breite Palette von Farbtönen realisiert werden. Die anorganischen Pigmente bewirken in diesen Kombinationen neben dem Deckvermögen eine ausgezeichnete Glanz- und Farbtonstabilität. Es lassen sich dabei hoch gesättigte Farbtöne realisieren, die besonders im Rotbereich koloristisch interessant und anwendungstechnisch stabil sind. Für kräftige Gelb-, Orange- und Rottöne, die traditionellen Einsatzgebiete von Bleichromaten (und auch Cadmium-Pigmenten), bieten neuerdings auch Bismutvanadat- und Cersulfid-Pigmente technisch hervorragende Alternativen, die jedoch ebenfalls mit höheren Kosten verbunden sind.

Für das Einfärben von PVC (Ca/Zn-stabilisiert im Vergleich mit Pb-stabilisiert) gibt Dittes (1999) für die Farbbereiche gelb und rot höhere Kosten für bleifreie Lösungen an, die beim 1,3- bis 4-fachen Wert liegen können. Andererseits zeigt er auch Beispiele dafür, dass das Einfärben bestimmter Produkte zu vergleichbaren Kosten möglich ist, ohne bei der technischen Eignung Abstriche machen zu müssen (insbesondere bei Ca/Zn-stabilisierten PVC-Produkten). Für das Einfärben von PVC-Massenprodukten (z.B. Rohre, Fensterprofile, Kabel) sollte sehr sorgfältig geprüft werden, ob nicht Abweichungen im Farbton möglich sind und so auf bewährte und kostengünstigere anorganische Pigmente wie Eisenoxid-Pigmente, Chromeisen- und Mangantitanbraun zurückgegriffen werden kann. Beim Einsatz von Eisenoxid-Pigmenten in Hart-PVC ist auf eine ausreichende Stabilisierung zu achten, um die Wetterbeständigkeit sicherzustellen; beim Kalandrieren von PVC-Folien auf die Verwendung von sphärolitischem Eisenoxidgelb, um ein störendes Ausrichten nadelförmiger Kristalle zu vermeiden. Stabilisierte Eisenoxid-Pigmente sind für Verarbeitungstemperaturen bis 260° C verwendbar, so dass damit auch Polyolefine und Polystyrol eingefärbt werden können.

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Die vergleichende Bewertung der Alternativen sollte sich an den (öko)toxischen Stoffeigenschaften selbst, der technisch benötigten Stoffmenge, der Mobilität der Stoffe in der Produktanwendung (Migrationsneigung) sowie am Verhalten in der Abfallentsorgung orientieren.

Insbesondere Eisen- und Mangan-Pigmente, aber auch Nickel- und Chromtitangelb, Chromeisenbraun sowie für Bismutvanadat- und Cersulfid-Pigmente sind aus (öko)toxikologischer Sicht vorteilhafter als Bleichromat-Pigmente (Endriß, 1997). Bei den Rutil- und Spinell-Pigmenten sind Nickel und Chrom sehr stabil in das Wirtsgitter eingebaut, so dass sie biolo-

gisch praktisch nicht verfügbar sind und sich auch in Müllverbrennungsanlagen chemisch nicht verändern. Im Gegensatz dazu entstehen aus Bleichromat in der Müllverbrennung Blei- und Chromoxid beziehungsweise -chlorid, bei alkalischen Bedingungen können sich Spuren von Chrom (VI) bilden.

Die in geringen Mengen in Pigmentkombinationen eingesetzten organischen Pigmente diffundieren während der Nutzung üblicherweise nicht aus den Produkten aus (Bedingung für den Einsatz, dass Pigmente nicht "ausbluten"), bei der Müllverbrennung werden diese Verbindungen zerstört.

5.3.3 Empfehlungen zur Substitutionsstrategie für Pigmente

Die Anstrengungen der Hersteller zur Substitution von Cadmium-Pigmenten haben dazu geführt, dass diese heute in Westeuropa in Anstrichstoffen nicht mehr eingesetzt werden und nur noch zum Einfärben von einzelnen technischen Kunststoffen und Gläsern sowie für keramische Glasuren und Email Verwendung finden. Da Cadmium-Pigmente relativ teuer und Alternativen für die meisten Anwendungen erprobt sind, ist davon auszugehen, dass Cadmium-Pigmente auch in importierter Ware keine große Bedeutung mehr haben.

Für Bleichromate gibt es heute in allen Einsatzgebieten technisch gleichwertige Alternativen, meist Kombinationen von deckenden anorganischen Pigmenten mit farbstarken organischen Pigmenten. Bei fachgerechter Rezeptur sind keine Qualitätseinbußen zu befürchten, jedoch können die Alternativen mit wesentlich höheren Kosten verbunden sein. Bei der mengenmäßig bedeutenden Einfärbung von PVC-Produkten ist zu berücksichtigen, dass die absehbare Umstellung von bleihaltigen Stabilisatoren auf Ca/Zn oder organische Stabilisatoren häufig auch Konsequenzen für die Pigmentierung hat. Das bedeutet, dass in einer vorausschauenden Strategie auch die Möglichkeiten einer bleifreien Einfärbung sorgfältig geprüft werden sollten. Dies schließt die Prüfung möglicher Abweichungen im Farbton ein, wodurch häufig kostengünstigere Lösungen erzielt werden können. Für den Lackhersteller beziehungsweise den Kunststoffverarbeiter ist in jedem Fall eine intensive Zusammenarbeit mit dem Pigmenthersteller angeraten, um technisch und wirtschaftlich optimale Lösungen zu finden.

5.3.4 Stoffcharakterisierung cadmium- und bleihaltiger Stabilisatoren

5.3.4.1 Funktionalität von Blei- und Cadmium-Stabilisatoren

Stabilisatoren werden Kunststoffen zugesetzt, um deren Zersetzung durch Temperatur (insbesondere bei der Verarbeitung), Sauerstoff und Licht zu vermeiden und damit eine lange Brauchbarkeit der Erzeugnisse zu gewährleisten. Blei- und cadmiumhaltige Stabilisatoren werden ausschließlich zur Stabilisierung von PVC eingesetzt. In aller Regel wird eine Kombination von Stabilisatoren (Basis- Stabilisator und Co- Stabilisator(en)) verwendet. Diese Stabilisatorsysteme gewährleisten aufgrund verschiedener chemischer Mechanismen, dass die Fehlstellen der Polymerisation des Vinylchlorids (z.B. ungesättigte Endgruppen, Doppelbindungen) nicht zum Ausgangspunkt der Abspaltung von Chlorwasserstoff und damit einer kettenartigen Zersetzung des Polymers werden. Große Bedeutung für die PVC-Stabilisierung hatten bzw. haben Kombinationen der Carboxylate des Barium und Calcium mit Carboxyla-

ten des Cadmium und Zink sowie unterschiedliche Bleiverbindungen (Sulfate, Phosphite, Phthalat, Stearate, Carbonat). Daneben spielen schwefelfreie und schwefelhaltige Zinn-Stabilisatoren sowie unterschiedliche organische Verbindungen als Stabilisatoren und Co-Stabilisatoren eine wichtige Rolle.

Stabilisatoren sind stabil in die PVC-Matrix eingebettet, d. h. sie unterliegen in Hart-PVC üblicherweise keiner Migration während der Nutzung der Produkte. Ihre Gehalte in den Fertigerzeugnissen liegen in der Regel bei 1 bis 4 Prozent. Das verwendete Stabilisatorsystem muss mit den anderen Additiven verträglich sein und mit diesen zusammen (nach Höhe der Dosierung und Formulierung) als Bestandteil eines Gesamtrezeptes bestimmte Materialeigenschaften der PVC-Produkte gewährleisten. Die Eignung eines Stabilisators in Verbindung mit geeigneten Co-Stabilisatoren als Substitut von Blei- und Cadmium-Stabilisatoren muss, abgestimmt auf andere Additive, für jedes Anwendungsfeld gesondert entschieden werden. Gegebenenfalls sind mit dem Stabilisatorwechsel auch größere Umstellungen an den Verarbeitungsmaschinen verbunden.

5.3.4.2 Stoffeigenschaften sowie stoffbezogene Regelungen

siehe hierzu die Ausführungen in Kapitel 5.3.1.2

5.3.4.3 Marktvolumen und Freisetzungspotenziale

Mit dem Anstieg des PVC-Verbrauchs wurden seit den 50er Jahren **Cadmium-Stabilisatoren** zunehmend für unterschiedlichste Verwendungen eingesetzt, so dass zu Zeiten des maximalen Verbrauchs um 1980 dieses Einsatzgebiet in der Bundesrepublik mit etwa 500 t Cadmium (fast 30% des Gesamtverbrauchs) knapp hinter den Cadmiumpigmenten der zweitwichtigste Verwendungsbereich war. Cadmiumhaltige Stabilisatoren sind mit einer Vielzahl von Additiven gut verträglich und verleihen den Produkten hohe Langzeitstabilität und gute Verarbeitungseigenschaften, so dass sie in einer großen Zahl von Rezepturen für die unterschiedlichsten Produkte eingesetzt wurden.

Mit zunehmenden Erkenntnissen über die toxikologischen Wirkungen von Cadmium Ende der 70er Jahre setzten die Bemühungen zur Substitution von Cadmium-Stabilisatoren ein, wobei sie in erster Linie bei Innenanwendungen und kurzlebigeren Produkten ersetzt wurden. Mitte der 80er Jahre hatte sich der Verbrauch von Cadmium-Stabilisatoren in Deutschland gegenüber dem Spitzenwert fast halbiert (bei weiter gestiegenem PVC-Verbrauch), 75% der verbliebenen Verwendungen dienten der Herstellung von Fensterprofilen, der Rest fast ausschließlich für andere langlebige Bauprodukte mit Außenanwendung (andere Profile, Dachfolien). Seit 1990 ersetzen auch die Hersteller von Fenster- und Bauprofilen mehr und mehr die Cadmium-Stabilisatoren. 1999 lag der Cadmiumverbrauch hierfür bei unter 50 t, für die Herstellung von Batterien wurden im Vergleich dazu in 2001 über 600 t Cadmium benötigt. Im Jahr 2001 wurden in Westeuropa praktisch keine Cadmium-Stabilisatoren mehr eingesetzt.

Primär wurden zur Substitution **Blei-Stabilisatoren** eingesetzt, die allerdings wesentlich höhere Bleimengen erfordern, um die gleichen Anforderungen an die Produkte zu erreichen

(etwa die zehnfache Menge bei 1,3-facher Dichte). Mit Blei-Stabilisatoren lagen ausreichende Erfahrungen hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften und der Langzeiteignung vor. Andere Stabilisierungssysteme wurden zeitlich parallel erprobt, jedoch fehlten noch die positiven Ergebnisse aus Langzeit-Bewitterungstests, um auf diese Systeme in größerem Umfang umzusteigen. Tabelle 5.3.1 zeigt für die wichtigsten PVC-Stabilisatoren und deren Anwendungen die Einsatzmengen (an Anwender verkaufte Mengen) in Europa von 1997 bis 2000. Darin wird der starke Rückgang der Verwendung von cadmiumhaltigen Stabilisatoren in den 90er Jahren und der Anstieg bei den meisten anderen Stabilisator-Systemen deutlich. Der Bleiverbrauch für Stabilisatoren lag in 2000 in Deutschland bei unter 10% des Gesamtverbrauchs (Akkumulatoren ca. 60%, Halbzeug+Legierungen > 20%).

Stabilisator-Systeme	1997	1998	1999	2000
Mit chem. Zusätzen versehene Blei-Stabilisatoren (Bauprofile und -rohre, Elektrokabel); darin Blei (eigener Schätzwert)	111.920 54.000	112.383 52.000	117.995 53.400	120.421 54.000
Mit chem. Zusätzen versehene cadmiumhaltige Festkörperstabilisatoren (nur Bauprofile); darin Cadmium	1.401 71	940 33	259 21	242 24
Cadmiumhaltige Flüssigstabilisatoren (Hart- und Weich-PVC-Anwendungen); darin Cadmium	368 33	230 17	148 10	146 9
Mit chem. Zusätzen versehene Mischmetall-Festkörperstabilisatoren (z.B. Ca/Zn, auch Lebensmittel- und Medizinalanwendungen)	Statistisch nicht erfasst	14.494	16.701	17.579
Flüssigstabilisatoren (Ba/Zn oder Ca/Zn; Weich-PVC-Anwendungen)	16.168	16.404	16.527	16.709
Zinn-Stabilisatoren (primär Hart-PVC, auch für Kontakt mit Lebensmitteln)	14.886	15.241	15.188	14.666

Tabelle 5.3.1: Verbrauch von Stabilisator-Systemen in Europa (EU-Länder zuzüglich Norwegen und Schweiz) in t (Angaben nach ESPA, 2002)

Bleihaltige Stabilisatoren zählen zu den ältesten eingesetzten Systemen und sie hatten in Deutschland und Europa auch mengenmäßig die mit Abstand größte Bedeutung sowohl für Hart- als auch für Weich-PVC-Produkte. Durch geschickte Kombination der unterschiedlichen Verbindungen kann das Eigenschaftsspektrum der Produkte für eine Reihe von Parametern gezielt ausgewählt werden. Wichtige Eigenschaften von bleihaltigen Stabilisatoren sind hohe Licht- und Wetterechtheit, gute Verarbeitungseigenschaften (Temperaturstabilität, Eigengleiteigenschaften bestimmter Produkte), gute Festigkeit, hervorragende und dauerhafte elektrische Eigenschaften sowie ein günstiges Preis-/Leistungsverhältnis. Sie werden überall dort eingesetzt, wo Transparenz und brillante Farben nicht von entscheidender Bedeutung sind. Die Einsatzmengen unterschiedlicher Stabilisierungssysteme für die drei europaweit wichtigsten Produktbereiche mit Blei-Stabilisierung zeigt Tabelle 5.3.2.

Stabilisator-System	Einsatzgebiete		
	Rohre	Kabel	Profile
Mit chem. Zusätzen versehene Blei-Stabilisatoren	37.630	20.235	58.721
Mit chem. Zusätzen versehene Cadmium-Festkörperstabilisatoren	0	0	202
Mit chem. Zusätzen versehene Mischmetall-Festkörperstabilisatoren (z.B. Ca/Zn)	1.426	6.276	8.470
Zinn-Stabilisatoren	302	0	247

Tabelle 5.3.2: Verbrauch von Stabilisator-Systemen im Jahr 1999 für die mengenmäßig wichtigsten Einsatzgebiete in Europa in t (Angaben nach ESPA)

Hinter den Zahlen in Tabelle 5.3.1 bzw. 5.3.2 stecken mehrere parallele Entwicklungen:

- Steigende Verwendung von Blei-Stabilisatoren bei PVC-Rohren und -Profilen
- zunehmender Verzicht auf Cadmium-Stabilisatoren
- wachsende Bedeutung anderer metallhaltiger Stabilisatoren bei Rohren und Profilen
- Verringerung der spezifischen Bleimengen in Blei- Stabilisatoren durch Veränderung der Rezepturen (Verdoppelung des Verbrauchs von Pb- Stabilisatoren zwischen 1990 und 1994 bei Erhöhung des Bleiverbrauchs hierfür um knapp ein Drittel).

Entsprechend der freiwilligen Verzichtserklärung für cadmiumhaltige Stabilisatoren bis März 2001 haben die europäischen PVC-Hersteller im Oktober 2001 einen vollständigen Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren bis 2015 erklärt ("Vinyl 2010"). In den skandinavischen Ländern und den Niederlanden sind (zumindest für bestimmte Produkte) wesentlich frühere Termine für den Verzicht auf Pb-Stabilisatoren geplant.

Diese freiwillige Vereinbarung enthält auch Zusagen zur Erhöhung des Recyclings verbrauchter PVC-Produkte und zur europaweiten Einhaltung von Emissionsstandards bei der Herstellung und Verarbeitung von bleihaltigen Stabilisatoren.

Freisetzungspotenziale bei der Herstellung und Verarbeitung

Die Herstellung von Blei-Stabilisatoren erfolgt in drei Schritten: Erzeugung von Bleioxid aus metallischem Blei, Reaktion des zweiwertigen Oxids zu Bleisalzen oder -seifen, Herstellung der auf das Einsatzgebiet angepassten Kunststoff-Compounds. Die festen Produkte werden als staubarme Granulate, Pellets o. ä. an die Verarbeiter geliefert, vornehmlich in geschlossenen Silosystemen, wiederverwendbaren Fässern oder eingeschweißt in sogenannten verlorenen Packungen. Mischung und Dosierung werden heute in der Regel automatisiert in geschlossenen Transport- und Dosiersystemen mit entsprechenden Filteranlagen durchgeführt, so dass die Freisetzung von Stabilisatoren in die Umgebungsluft gering ist. Umfassende Studien zeigen, dass durch diese Maßnahmen eine Gefährdung des Arbeitspersonals vermieden werden kann.

Alle deutschen Hersteller verfügen heute über eine separate Behandlung belasteter Produktionsabwässer, die größtenteils innerbetrieblich wiederverwendet werden (abwasserarme Produktion). Bei der Herstellung und Bearbeitung von fertigen PVC-Produkten (Bohren, Sägen etc.) hat sich der Einsatz von Absauge- und Filtersystemen bewährt. Mit diesen Maßnahmen konnten in den zurückliegenden Jahren die Freisetzungen von Cadmium- und Bleistabilisatoren bei der Herstellung und Verwendung erheblich reduziert werden, ihr Anteil an der Gesamtfreisetzung dieser Schwermetalle ist wegen der großen Zahl anderer Quellen gering.

Freisetzungspotenziale aus Produktanwendung und Entsorgung

Die Cadmiumgehalte in PVC-Stabilisatoren liegen unter 10%, die Bleigehalte unter 50% (vgl. Tabelle 5.3.1). In den PVC-Produkten beträgt der Stabilisatorgehalt i.d.R. zwischen 1 und 4%. Cadmium- und Blei-Stabilisatoren wurden bzw. werden wie erläutert praktisch nur noch für langlebige Produkte eingesetzt, die potenziell starken Bewitterungseinflüssen unterliegen können. Da die Stabilisatoren fest in die stabile Kunststoffmatrix eingebettet sind, werden während der Nutzungsphase praktisch keine Schwermetalle freigesetzt, abgesehen von Produkten, die durch die Nutzung einem starken Abrieb unterliegen. Auch in Deponien ist die Gefahr der Eluation von Schwermetallen aus PVC-Produkten sehr gering.

Bei der Müllverbrennung gelangen über 80% der Cadmium- und 1/3 der Bleigehalte des Mülls vorwiegend als Chlorid oder Oxid in den Flugstaub. Die zulässigen Emissionen wurden durch die 17. BImSchV (Änderung 2001) bzw. durch die EU-Richtlinie 2000/76/EG erheblich gesenkt, die abwasserspezifischen Anforderungen werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV geregelt. Auch bei der steigenden Bedeutung der Müllverbrennung für die Hausmüllentsorgung ist daher davon auszugehen, dass die Freisetzung von Cadmium und Blei aus der Verwendung von Stabilisatoren auch künftig < 1% der Gesamteinträgen in die Gewässer liegen wird. Aus anderen Verwendungen und dem Vorkommen dieser Schwermetalle in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, resultiert eine Vielzahl anderer Quellen mit größerer Bedeutung. Außerdem wurden in den letzten Jahren für verschiedene Produkte mit großen Verwendungsmengen (Außenprofile, Fenster, Rohre, Fußbodenmaterial) Sammelsysteme eingerichtet, die die Wiederverwendung verbrauchter PVC-Materialien in nahezu sortenreiner Zusammensetzung ermöglichen sollen. Der Erfassungsgrad dieser Systeme ist heute allerdings noch relativ niedrig. Sollten sich diese Sammelsysteme flächendeckend und mit hohen Erfassungsquoten aufbauen lassen, können die Stabilisatoren weitgehend im Kreislauf gehalten werden (keine Nachstabilisierung erforderlich). Damit würden sich die Freisetzungsmöglichkeiten aus der Müllverbrennung künftig auf die Blei- und Cadmiumgehalte einer Palette unterschiedlicher Produkte mit jeweils mengenmäßig geringerer Bedeutung beschränken, die weiterhin überwiegend mit dem Hausmüll entsorgt werden (z.B. Spritzgussteile, Schläuche, Folien). Dazu gehören allerdings auch sehr langlebige Produkte wie Fußbodenmaterialien und Kabelmäntel (Vermarktung vor mehr als 20-30 Jahren), die in den gegenwärtigen Recyclingsystemen nicht verarbeitet werden können.

5.3.5 Alternativen zur Verwendung von Blei-Stabilisatoren

Da die Substitution von cadmiumhaltigen Stabilisatoren heute zumindest in Westeuropa praktisch abgeschlossen ist, beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen auf die Alternativen zu Blei-Stabilisatoren. Von den verfügbaren Stabilisierungssystemen kämen für einige Einsatzgebiete prinzipiell auch Zinn-Stabilisatoren (Mono- und Dialkylzinnverbindungen) in Betracht. Wegen der höheren Kosten dieser Stabilisatoren verglichen mit anderen verfügbaren Alternativen, werden Zinn-Stabilisatoren hier nicht als Alternativen zu bleihaltigen Stabilisatoren behandelt.

5.3.5.1 Zinkhaltige Stabilisatoren für PVC

Technische Eignung und Kosten

Barium/Zink- und Calcium/Zink-Stabilisatoren sind in Aufbau und Funktion den Barium/Cadmium-Stabilisatoren ähnlich. Daher wurden sie in den 80er Jahren zunehmend als Substitute für Cadmium-Stabilisatoren eingesetzt und auch ihre Eignung für langlebige Produkte mit Außenanwendung intensiv untersucht. Dabei musste, je nach Einsatzgebiet, an der Optimierung dieser Systeme gearbeitet und unterschiedliche synergistisch wirkende, anorganische und organische Co-Stabilisatoren entwickelt werden. Die Erfahrungen aus diesen Entwicklungen konnten in den letzten Jahren für die Substitution von bleihaltigen Stabilisatoren genutzt werden. Calcium/Zink-Stabilisierungssysteme sind heute für alle wichtigen Einsatzgebiete von Blei-Stabilisatoren (Hart- und Weich-PVC) die bevorzugte Alternative, die die verlangten technischen Anforderungen erfüllen kann.

Bei der Betrachtung der Kosten für die Substitution von Blei-Stabilisatoren müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden, die je nach Anwendungsfall von sehr unterschiedlicher Bedeutung sein können: Benötigte Stabilisatormenge, Kilopreise der Co-Stabilisatoren (teilweise sehr teure Produkte), Kosten für zusätzlich erforderlich Additive (z.B. Gleitmittel), Kosten für die Umstellung der PVC-Verarbeitung auf die geänderten Verarbeitungsbedingungen, möglicherweise Veränderung des Maschinendurchsatzes, gegebenenfalls erhebliche Umstellungen an den Verarbeitungsmaschinen. Bei Fensterprofilen ist beispielsweise von einer Preiserhöhung des Produkts zwischen 5 und 10% auszugehen (keine Änderungen am Verarbeitungsprozess erforderlich). Bei Kabeln sind aufgrund des hohen Anteils der Materialkosten je nach Isolierungsanforderungen Mehrkosten von über 20% möglich (Kfz-Bereich). Die zusätzlichen Kosten sind im Einzelfall zu ermitteln. Hierbei ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen dem PVC-Verarbeiter und dem Stabilisatorhersteller erforderlich, um auch zu überprüfen, bei welchen Anforderungen an das Produkt gegebenenfalls Abstriche möglich sind (z.B. Farbton, konstruktive Veränderungen).

Bereits realisierte Substitution

In einem sehr bedeutenden Einsatzgebiet von Blei-Stabilisatoren, den Elektrokabeln, haben Ca/Zn-Stabilisatoren in mehreren europäischen Ländern bereits einen großen Marktanteil in Neuprodukten erreicht (vgl. Tabelle 5.3.3). Das bedeutet, dass durch entsprechende Modifikationen des Stabilisierungssystems auch die gewünschten elektrischen Eigenschaften mit

Calcium/Zink realisiert werden können, wobei je nach den Isolationsanforderungen vergleichbare oder höhere Kosten entstehen können. Vergleicht man die Situation bei den bleihaltigen PVC-Stabilisatoren mit den Erfahrungen der zurückliegenden Substitution von Cadmium-Stabilisatoren, ist zu erwarten, dass bereits bis Ende dieses Jahrzehnts der ganz überwiegende Teil der Blei-Stabilisatoren substituiert sein wird.

Italien	70 – 80 Ca/Zn
Skandinavien	80 Ca/Zn
Frankreich	50 – 60 Ca/Zn
Benelux	40 – 60 Ca/Zn
Deutschland	15 Ca/Zn
Portugal	20 – 30 Ca/Zn
Spanien	20 Ca/Zn
Großbritannien + Irland	10 Ca/Zn
Osteuropa	5 – 10 Ca/Zn

Tabelle 5.3.3: Bleisubstitution im Einsatzgebiet Kabel in Europa (ca.-Angaben in % nach Schiller/Fischer, 2002)

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Der Zinkgehalt der Ca/Zn-Stabilisatoren liegt in aller Regel im Bereich zwischen 0.5 und 3 Gew. %, in Ausnahmefällen (teilw. Automobilkabel) bei bis zu 10%. Damit liegt der Metallgehalt erheblich unter dem bleihaltiger Stabilisatoren, bei denen heute der Mittelwert bei 45% Bleianteil liegt (vgl. Tabelle 5.3.1), teilweise aber noch wesentlich höhere Bleigehalte erreicht werden. Außerdem zählt Zink zwar zu den Schwermetallen, es ist jedoch im Gegensatz zu Cadmium und Blei nicht in der Liste der prioritären Stoffe gemäß Art. 16 der Wasserrahmenrichtlinie enthalten, da es ökotoxisch wesentlich weniger kritisch einzustufen ist. Von den eingesetzten Co-Stabilisatoren ist Kalkhydrat als ätzend gekennzeichnet (Verarbeitungs-Kennzeichnung) im verarbeiteten Kunststoff ist es jedoch ausreagiert und damit unkritisch. Organische Bestandteile der Stabilisierungssysteme diffundieren aufgrund ihrer geringen Gehalte während der Nutzung nicht aus den Produkten aus (sie müssen in das Material eingebunden bleiben, um den Stabilisierungseffekt zu erhalten).

5.3.5.2 Organische PVC-Stabilisierung

Technische Eignung und Kosten

Die in den letzten 20 Jahren gewonnenen Kenntnisse über die Wirkungsmechanismen von unterschiedlichen Stabilisatoren und deren Wechselwirkungen mit anderen Additiven, sowie die Erfahrungen mit komplexen Stabilisierungssystemen, haben nicht nur zur Verbesserung und Weiterentwicklung von Calcium/Zink-Stabilisatoren geführt, sondern auch zu rein organischen Stabilisatoren. Diese Systeme basieren auf einem organischen Basisstabilisator (OBS-Stabilisatoren) wie z.B. Uracilen, Dihydropyridinen, Phenylindol oder Harnstoffen kombiniert mit Polyolen, Antioxidantien oder auch Mineralien als Co-Stabilisatoren. Den Systemen werden zudem noch unterschiedliche organische Gleitmittel und Füllstoffe zugesetzt. In den Kosten sind organische Stabilisatoren der Ca/Zn-Stabilisierung in etwa vergleichbar,

wobei die Aussagen wegen der unterschiedlichen zu berücksichtigenden Faktoren sehr unscharf sind (vgl. Abschnitt 5.3.5.1). Die mechanischen und optischen Eigenschaften von Blei- und Ca/Zn-Stabilisatoren können durch entsprechende Rezepturen erreicht, teilweise auch übertroffen werden. Derzeit noch offen sind Ergebnisse von Langzeittests, insbesondere unter Freibewitterungsbedingungen.

Bereits realisierte Substitution

Die großtechnische Anwendung der OBS-Stabilisierung begann im Jahr 2000 beispielsweise für Rohre und Profile, wenn auch erst mit einem vergleichsweise geringen Marktanteil. Da die Palette der einsetzbaren chemischen Verbindungen groß ist, steckt hinter der OBS-Stabilisierung ein erhebliches Entwicklungspotenzial. Wenn die Langzeituntersuchungen erfolgreich verlaufen, ist zu erwarten, dass ein deutlicher Anteil der Substitution von Blei-Stabilisatoren zu Gunsten der OBS-Stabilisierung erfolgen wird.

Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Die vergleichende Bewertung der Alternativen sollte sich an den (öko)toxischen Stoffeigenschaften selbst, der technisch benötigten Stoffmenge, der Mobilität der Stoffe in der Produktanwendung (Migrationsneigung) sowie am Verhalten in der Abfallentsorgung orientieren.

Über die (öko)toxischen Eigenschaften der OBS-Stabilisatoren liegen bislang nur lückenhaft Informationen vor. Eine vergleichende Bewertung ist daher nicht möglich.

Nach Angaben der Hersteller bleiben die OBS-Stabilisatoren während der Nutzung in die PVC-Matrix eingebunden, sie diffundieren und sublimieren nicht aus dem Material aus. Beobachtete Gewichtsverluste beispielsweise aus stark beanspruchten Materialien (Kabel im Motorraum) werden auf die Verluste an Weichmachern zurückgeführt.

Im Vergleich zur Bleistabilisierung werden erheblich geringere Stabilisatorgehalte (Größenordnung 1% Basisstabilisator im Stabilisatorsystem) benötigt.

Im Hinblick auf den Freisetzungspfad Müllverbrennung ist von einer vollständigen Zerstörung der schwermetallfreien, organischen Bestandteile der OBS-Stabilisierungssysteme auszugehen.

5.3.5.3 Verwendung alternativer Materialien

Für die meisten Einsatzbereiche von PVC-Produkten existieren traditionell Produkte aus alternativen Materialien, die in einem breiten Angebotsspektrum auf dem Markt konkurrieren. Beispiele sind: Holz- und Aluminiumfenster oder sonstige Bauprofile aus diesen Materialien; je nach Einsatzbereich, Rohre aus anderen Kunststoffen, verschiedenen Metallen und keramischen Werkstoffen; elastische Fußböden aus anderen Kunststoffen, Linoleum, Kork, Teppichböden etc.; Verpackungen aus unterschiedlichen Materialien für verschiedenste Anforderungen. Die breite Anwendung von PVC in Konkurrenz zu anderen Kunststoffen, Metallen und Holz bei vielen Kleinteilen z.B. in der Konsumgüterindustrie beruht auf dem günstigen Kosten-Nutzen-Verhältnis dieses Werkstoffs (niedrige Materialkosten, Anpassbarkeit der Werkstoffeigenschaften). In dem Kostenvergleich müssen jedoch die Kosten für die Installations-

tion (insbesondere im Baubereich) sowie die Kosten während der Nutzungsdauer (Wartungs- und Pflegeaufwand; Auswirkungen auf den Energieverbrauch z.B. eines Bauprodukts) berücksichtigt werden. Während die Entscheidung zur Wahl alternativer Materialien in der Regel vom Konsumenten oder vom Hersteller von Endprodukten getroffen wird, entscheidet über alternative Stabilisierungssysteme fast ausschließlich der Kunststoffverarbeiter in Zusammenarbeit mit dem Stabilisatorhersteller.

5.3.6 Empfehlungen zur Substitutionsstrategie für Stabilisatoren

Die intensiven Bemühungen der Hersteller zur Substitution von Cadmium-Stabilisatoren haben dazu geführt, dass sie heute in Westeuropa keine Verwendung mehr finden (auch nicht zur Nachstabilisierung von Recyclaten). Da es zu vergleichbaren Kosten technisch geeignete Substitute gibt, ist davon auszugehen, dass mittelfristig Cadmium-Stabilisatoren auch in importierter Ware keine Bedeutung mehr haben werden.

Auch bleihaltige Stabilisatoren sind heute in allen Anwendungsbereichen verzichtbar, wobei sich insbesondere Calcium/-Zink-Stabilisierungssysteme bewährt haben. Fallweise sind mit der Substitution höhere Kosten verbunden, teilweise müssen die Verarbeitungsbedingungen und die Maschinenteknik an die neuen Stabilisatoren angepasst werden. Aufgrund der freiwilligen Erklärung europäischer PVC-Hersteller, auf bleihaltige PVC-Stabilisatoren ab 2015 zu verzichten, ist europaweit mit einem erheblichen Rückgang der Verwendung in den nächsten Jahren zu rechnen. Dies betrifft auch die Importe der mengenmäßig bedeutendsten Anwendungen (Bauprodukte). Wegen laufender Anstrengungen in einigen EU-Ländern, in denen für bestimmte Anwendungen noch vor 2005 Verbote von Blei-Stabilisatoren zu erwarten sind, ist es für den PVC-Verarbeiter ratsam, sich schon frühzeitig auf einen Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren einzustellen (Verarbeitungsbedingungen, Maschinenteknik). Eine intensive Zusammenarbeit mit den Stabilisatorherstellern ist angezeigt, da diese über ausreichende Erfahrungen mit geeigneten Substituten verfügen. Gegebenenfalls lohnt es sich, die Anforderungen an einzelne Produkte zu überdenken und möglicherweise zu modifizieren.

Organische PVC-Stabilisatoren können je nach Produktspektrum des Verarbeiters interessante Alternativen zur Blei- bzw. Calcium/Zink-Stabilisierung bieten. Diese Stabilisierungssysteme stehen erst am Beginn ihres großtechnischen Einsatzes und bergen noch erhebliches Entwicklungspotenzial. Da sich mit diesen neuen Stabilisierungssystemen gegebenenfalls Kostenvorteile oder auch fertigungs- oder anwendungstechnische Vorteile ergeben können, sollte der Anwender in die Entwicklungs- und Erprobungsphase (insbesondere Langzeittests) auch organische Stabilisierungssysteme als mögliche Substitute einbeziehen.

Anhang - Literatur

- Dittes, M. (1999): Colouring Ca/Zn Stabilized PVC. Conference "PVC 99", Brighton
- Endriß, H. (1997): Aktuelle organische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover
- EU (2000): Risk Assessment: Targeted Report Cadmium (oxide). Draft August 2001. Rapporteur: Belgium (Ministry of Social Affairs, Public Health and Environment)
- ESPA (2002), European Stabiliser Producers Association: Freiwillige Selbstverpflichtung "Vinyl 2010", Fortschrittsbericht 2002, Brüssel
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- LAWA (1998), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin
- Merck (2001): Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1
- OECD (1994): Risk Reduction Monograph No. 5, Cadmium. Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris <http://www.1.oecd.org/ehs/rskrrprt.htm> abgerufen am 10.10.2001
- Schiller, M.; Fischer, W. (2002): New Highly Efficient Lead-Free Stabilisers for PVC Profiles. Conference "PVC 2002", 23.- 25. April, 2002, Brighton
- UBA (2001):Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990): 5th Edition, Vol. A15: Lead, Lead Alloys, Lead Compounds, S.193-257, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1999): 6th Edition, Vol. A4 Cadmium and Cadmium Compounds, S. 499 – 514, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Vinyl 2010: The Voluntary Commitment of the PVC Industry – Executive Summary. 25 October 2001

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL FÜNF

Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe

5.4 Tenside und Emulgatoren

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2

Autor: Hillenbrand, Thomas
Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

5.4	Tenside und Emulgatoren	4
5.4.1	Stoffcharakterisierung Alkylphenoethoxylate (APEO)	4
5.4.1.1	Funktionalität von APEO	4
5.4.1.2	Eigenschaften von APEO und stoffbezogene Regelungen	4
5.4.1.3	APEO-Produktion und Verwendung	5
5.4.1.4	APEO-Emissionen	6
5.4.2	Alternativen zu APEO-haltigen Emulgatoren und Tensiden	9
5.4.2.1	Alternativen zu APEO im Bereich Polymerdispersionen	9
5.4.2.2	Alternativen zu APEO im Bereich Bauchemie	9
5.4.2.3	Alternativen zu APEO in Farben und Lacken	10
5.4.2.4	Alternativen zu APEO in Kühlschmierstoffen	10
5.4.2.5	Alternativen zu APEO in Pflanzenschutzmitteln	11
5.4.3	Ökologisch-gesundheitliche Bewertung	11
5.4.4	Zusammenfassende Empfehlungen zur Substitutionsstrategie	12
	Anhang - Literatur	13

5.4 Tenside und Emulgatoren

5.4.1 Stoffcharakterisierung Alkylphenoethoxylate (APEO)

5.4.1.1 Funktionalität von APEO

Tenside sind chemische Verbindungen, die aufgrund ihres Aufbaus mit mindestens einer hydrophilen und einer hydrophoben funktionellen Gruppe in der Lage sind, die Grenzflächenspannung herabzusetzen. Tenside können nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils in vier Gruppen unterschieden werden: Anionische Tenside (z.B. Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen als funktionelle Gruppe), kationische Tenside (quartäre Ammonium-Gruppe), nichtionische Tenside (z.B. Polyethergruppen) und Amphotenside (enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen). Die im Folgenden besonders relevante Gruppe der Alkylphenoethoxylate (APEO) gehören zu den nichtionischen Tensiden. Von der Produktionsmenge wichtigster Vertreter der nichtionischen Tenside sind die Fettalkoholethoxylate. Wichtige Anwendungsbereiche der Tenside sind neben dem Bereich Wasch- und Reinigungsmittel u.a. die Verwendung als Zusatzstoff in den Bereichen Lacke/Farben, Metallbehandlung, Bauchemie, Papierherstellung und -verarbeitung, Kunststoffe (Emulsionspolymerisation) und Pflanzenschutzmittel.

Eine wichtige Funktion von Tensiden in verschiedenen Anwendungsbereichen ist die Herstellung und insbesondere Stabilisierung von Emulsionen, d.h. von dispersen Systemen mit zwei oder mehreren nicht mischbaren Flüssigkeiten. In diesen Fällen werden die Tenside als Emulgatoren bezeichnet.

Ein besonderes Anwendungsfeld für Tenside im Bereich der Bauchemie ist der Einsatz als Luftporenbildner in Beton. Mit ihrer Hilfe werden kleine, gleichmäßig verteilte Luftporen im Beton erzeugt, um so den Frost- und Taumittelwiderstand des Betons zu erhöhen. Die Dosierungen von Luftporenbildnern liegen zwischen 0,05 bis 1% bezogen auf das Zementgewicht, die Wirkstoffgehalte in den Produkten liegen zwischen 2 und 20% (Deutsche Bauchemie, 1999).

5.4.1.2 Eigenschaften von APEO sowie stoffbezogene Regelungen

Die Umweltrelevanz der APEO wird bestimmt durch die sich bspw. bei der Abwasserbehandlung als Abbauprodukte bildenden Alkylphenole, die gleichzeitig auch Ausgangsprodukt für die APEO-Herstellung sind. Bezogen auf die Produktionsmenge sind die Nonylphenoethoxylate (NPEO) die mit Abstand wichtigste Gruppe der Alkylphenoethoxylate. Das Abbauprodukt Nonylphenol (NP) besitzt eine hohe aquatische Toxizität (R50/53). Die östrogene Wirkung von NP wurde nachgewiesen, ebenso die hohe Bioakkumulationsfähigkeit (Biomagnifikationsfaktoren > 1000). Es ist biologisch nicht leicht abbaubar. Insbesondere unter anaeroben Bedingungen wird NP kaum abgebaut, so dass es beispielsweise in Sedimenten von Gewässern angereichert wird.

Aufgrund dieser Eigenschaften gibt es bereits seit langen Jahren intensive Bemühungen, die APEO- bzw. Alkylphenol-Emissionen zu reduzieren. Dazu wurden in Deutschland wie auch in anderen europäischen Staaten freiwillige Selbstverpflichtungen genutzt:

- Selbstverpflichtungserklärung 1986 verschiedener Verbände zur stufenweisen Substitution von APEO in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG) unterliegen: bis 1986 für den Bereich der häuslichen Produkte, für Desinfektionsmittel bis 1988 und für industrielle Produkte bis 1992.
- Freiwillige Vereinbarung in 1997 zum Verzicht auf den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten (APEO) in Polyacrylamid als Emulsionspolymere zum Zweck der Abwasser- und Klärschlammbehandlung bis Ende 2001.

In einer Anhörung des Umweltbundesamtes in 1998 wurden die Anwendungen, die Exposition und die Substitutionsmöglichkeiten für APEO diskutiert (UBA, 1999). Auf EU-Ebene wurde inzwischen die Risikobewertung für 4-Nonylphenol im Rahmen der EU-Altstoffbewertung abgeschlossen. Die Ergebnisse zeigen, dass erhebliche Umweltrisiken in verschiedenen Verwendungsbereichen bestehen (EU, 2001a) und Risikominderungsmaßnahmen durchzuführen sind (EU, 2001b).

5.4.1.3 APEO-Produktion und Verwendung

Alkylphenoethoxylate (APEO) sind grenzflächenaktive, nichtionische Tenside, die emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben und somit für äußerst vielfältige Anwendungen geeignet sind. Ungefähr ein Drittel der in Deutschland verarbeiteten APEO-Menge werden als Emulgatoren für Emulsionspolymerisate auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat, reinen Acrylat- oder PVC-Systemen eingesetzt. Die anderen zwei Drittel der APEO-Menge verteilt sich auf ganz unterschiedliche Produktbereiche: In Textil- und Lederhilfsmitteln werden sie als waschaktive Substanz bzw. als Hilfsstoff mit emulgierender Wirkung eingesetzt, in Pflanzenschutzmitteln dienen sie als Formulierungshilfsmittel (Spritzmittel-Konzentrate). In bauchemischen Produkten finden sie sich ebenfalls als Formulierungshilfsmittel in Betonzusätzen wie Luftporen- und Schaumbildnern sowie in Formtrennmitteln und bei Wachs- und Bitumenemulsionen. In Erzeugnissen der Mineralölindustrie sind sie als Additive, Emulgatoren und Dispergiermittel bei Kühlschmierstoffen, Schmier- und Hydraulikölen sowie bei Motorölen enthalten. Weiter sind zu nennen: Hilfsmittel für die Herstellung von Kunststoffen, Farben und Lacken, Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie, medizinische und veterinärmedizinische Produkte sowie für ethoxylierte Nonylphenolformaldehydharze die Verwendung als Offshore-Chemikalie (Hilfsmittel zur Ölförderung). Die früheren Hauptanwendungsgebiete als Haushalts- und Industriereiniger sowie die Verwendung im Bereich Flockungshilfsmittel spielen inzwischen in Deutschland aufgrund stoffspezifischer Regelungen keine Rolle mehr. Die Bedeutung der verschiedenen Verwendungsbereiche in der EU bzw. in Deutschland unterscheidet sich deshalb deutlich voneinander.

In Tabelle 5.4.1 sind die in Deutschland eingesetzten Mengen aufgeführt. Zusätzlich sind die Zahlenwerte für Import und Export der Fertigprodukte ergänzt. Insgesamt wurden in 1997 ca.

45 Prozent und im Jahr 2000 über 60% der in Deutschland verarbeiteten Nonylphenoethoxylate in Fertigprodukten wieder exportiert (UBA, 1999; Hager 2002). Die NPEO-Menge zur Herstellung von Zubereitungen für den deutschen Markt ist deutlich zurückgegangen, vor allem bedingt durch den Rückgang des Einsatzes im Bereich der Industriereiniger, der Textil- und Lederhilfsmittel sowie der Flockungshilfsmittel. Aufgrund der erhöhten Exportrate sind aber die Verwendungsmengen von NPEO in Deutschland relativ stabil geblieben.

NPEO-Anwendung	1997			2000		
	Verwendete Menge	Im-/Export	Verbleibende Menge	verwendete Menge	Im-/Export	verbleibende Menge
Emulsions-Polymerisation	4.000 t	- 50%	2.000 t	3.500 t	- 60%	1.400 t
Leder- / Textilhilfsmittel	3.000 t	- 70%	900 t	4.000 t	- 92%	320 t
Bauchemie	2.000 t	- 30%	1.400 t	1.500 t	- 45%	825 t
Industriereiniger	1.000 t	+/- 0%	1.000 t	70 t	+/- 0%	70 t
Kühlschmierstoffe	800 t	- 30%	600 t	300 t	- 30%	210 t
Agrarindustrie	700 t	- 60%	300 t	1000 t	- 75%	250 t
Flockungsmittel	200 t	+/- 0%	200 t	30 t	+/- 0%	30 t
Farben und Lacke	200 t	- 50%	100 t	400 t	- 50%	200 t
Sonstige Anwendungen	300 t	+/- 0%	300 t	700 t	+/- 0%	700 t
Summe	12.200 t		6.800 t	11.500 t		4.005 t

Tabelle 5.4.1: Nonylphenoethoxylate: Verbleib in Deutschland bereinigt durch Im- und Exportmengen der Fertigprodukte für die Jahre 1997 (UBA, 1999) und 2000 (Hager, 2002)

5.4.1.4 APEO-Emissionen

Im Rahmen eines Ende 2002 abgeschlossenen Forschungsvorhabens wurden die verfügbaren Informationen zu APEO-Emissionen in Deutschland ausgewertet (Böhm et al., 2002). Die darauf aufbauenden Berechnungen ergaben die in Tabelle 5.4.2 und 5.4.3 dargestellten Ergebnisse. Die Ergebnisse zeigen, dass die Emissionen aus dem Bereich Produktion und Verarbeitung sehr gering sind. Hauptemissionsquellen sind dagegen die Anwendung im Bereich Agrarchemie, die Einträge durch Importtextilien sowie die Anwendung im Bereich der Bauchemie. Im Folgenden werden einige für Deutschland wichtige Anwendungsbereiche beschrieben und die dafür abgeschätzten Emissionen erläutert.

NPEO-Anwendung	in Deutschland verwendete Menge (Stand 2000)	NPEO-Abwasser-Emissionen
Emulsions-Polymerisation	1.400 t	7 t
Leder-/ Textilhilfsmittel	320 t	37 t
Bauchemie	825 t	83 t
Industriereiniger	70 t	63 t
Kühlschmierstoffe	210 t	6 t
Flockungshilfsmittel	30 t	30 t
Farben und Lacke	200 t	1 t
Offshore-Anwendungen	?	-
Photoindustrie	ca. 25 t	?
(veterinär) medizinische Produkte	10 t	?
sonst. Anwendungen	700 t	35 t
Roh-/ Fertigtextilienimport		ca. 500 t (?)
Agrarchemie	250 t	25 t (Gewässeremissionen)

Tabelle 5.4.2: Übersicht über NPEO-Verwendungsmengen für die verschiedenen Anwendungen (Stand 2000) und resultierende Abwasseremissionen

	Abwasser-Emissionen (NPEO; t/a)	Emissionen in die Gewässer (NP; t/a)
Produktion und Verarbeitung		< 1
Nutzungsphase		
Anwendungen im Nicht-Agrarbereich	262	6,6
Import von Roh-/ Fertigtextilien	500	12,5
Agrarchemie		10,4
diffuse Emissionspfade		?
Entsorgung		Gering

Tabelle 5.4.3: Zusammenfassung der Emissions-Abschätzungen für Deutschland

Verwendung in Polymerdispersionen

Die Verwendung von APEO als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation ist mengenmäßig die wichtigste. Sie werden eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Stabilität, Verträglichkeit oder Haftung zu erreichen. Die Mengenanteile liegen bei max. 4%, im Mittel bei 1,5% APEO bezogen auf die Polymerdispersion. Eingesetzt werden die APEO-enthaltenden Polymerdispersionen vor allem in den Gebieten Farben/Lacke, Papierbeschichtung, Textil-/Teppichrückenbeschichtung, Klebstoffe und Bauchemie. Aufgrund der Einbindung der APEO bei der Polymerisation in die Matrix ist in diesem Bereich nur mit geringen Emissionen aus den Produkten zu rechnen. Allerdings können bei der Anwendung Emissionen entstehen, z.B. beim Auswaschen von Pinseln oder dem Entsorgen nicht ausgehärteter Farbreste.

Verwendung in Textil- und Lederhilfsmitteln

In der Textil- und Lederindustrie wurden APEO zum einen als waschaktive Substanzen bei allen Waschvorgängen eingesetzt, zum anderen dienen sie als Hilfsstoffe mit emulgierender bzw. dispergierender Wirkung. Der überwiegende Teil der in Deutschland produzierten, APEO-enthaltenden Textil- und Lederhilfsmittel wird exportiert. Der Verband TEGEWA hat für das Jahr 1997 bei den möglichen Verwendern von APEO unter seinen Mitgliedern eine Umfrage zum APEO-Verbrauch, -verbleib und zur Abwasserrelevanz durchgeführt, aus der sich eine abwasserrelevante Menge von 37 t/a ergibt. Zusätzlich zu den in Deutschland produzierten und verarbeiteten APEO-Mengen werden auch über Importtextilien (sowohl Roh-textilien als auch Fertigware) APEO-Emissionen verursacht. Diese auf den Textilien haftenden Mengen werden bei der (Haushalts-)Wäsche zumindest teilweise ausgewaschen und gelangen damit ins Abwasser. Nach einer allerdings sehr groben Abschätzung durch Hersteller und die TEGEWA könnte dieser Pfad eine Abwasserbelastung von ca. 500 t APEO verursachen.

Verwendung im Bereich „Bauchemie“

APEO werden im Bereich der Bauchemie u.a. in Betonzusatzmitteln, in Formtrennmitteln und in Bitumen und Wachsemulsionen eingesetzt (Leisewitz, Schwarz, 1997). Bspw. finden APEO in den als Betonzusatzmittel eingesetzten Luftporenbildnern Verwendung, die für frost- und tausalzbeständige Betonbauwerke (z.B. Brücken, Fahrbahnen) benötigt werden. Formtrennmittel werden eingesetzt, um das Ablösen von Betonteilen von Verschalungen und Formen zu gewährleisten, Bitumenemulsionen dienen als Anstrich- und Abdichtmittel. Für den Bereich Bauwesen wird innerhalb des EU Risk Assessments mit einem Emissionsfaktor von 0,1 gerechnet (Default-Wert¹ des Technical Guidance Documents; EU, 2001).

Verwendung in Kühlschmierstoffen

In wassermischbaren Kühlschmierstoffen werden APEO als Additive eingesetzt (UBA, 1999). In den letzten Jahren gab es jedoch deutliche Anstrengungen, die hier eingesetzten APEO zu substituieren. Da die APEO jedoch billig sind und einige technisch hervorragende Eigenschaften aufweisen, sind sie allerdings teilweise noch Bestandteil bereits eingeführter Produkte. Für die Berechnungen im Rahmen des EU Risk Assessments (EU, 2001) wird als Emissionsfaktor aufgrund fehlender genauere Informationen der Default-Wert des Technical Guidance Documents verwendet (0,316) mit dem zusätzlichen Hinweis, dass in Großbetrieben üblicherweise die Ölphase der anfallenden Abwässer bzw. Abfälle verbrannt wird. Durch die Entsorgung der Ölphase als Abfall und die damit verbundene Verringerung der Abwasserbelastung könnte der Emissionsfaktor um 90% reduziert werden, als „worst case“-Abschätzung wird jedoch mit dem Wert von 0,316 gerechnet. Für Deutschland (verwendete Menge: ca. 210 t in 2000) ist davon auszugehen, dass die Ölphasen ganz überwiegend getrennt entsorgt werden. Es wurde deshalb ein Emissionsfaktor von 0,03 verwendet. Die mit dieser Abschätzung verbundene Unsicherheit ist jedoch groß. Für eine genauere Abschät-

¹ „Voreingestellter“ Wert, wenn keine anderen Daten verfügbar sind.

zung wären Untersuchungen zur Entsorgungspraxis gerade in kleineren Betrieben notwendig (Zuverlässigkeit der Abtrennung der Ölphase, Art der externen Entsorgung, etc.).

5.4.2 Alternativen zu APEO-haltigen Emulgatoren und Tensiden

APEO konnten bereits in vielen Bereichen durch andere Produkte ersetzt werden (z.B. Haushalts- und Industriereiniger, Papier-, Leder- und Textilhilfsmittel, Flockungshilfsmittel). Als Substitut wurden vor allem Fettalkoholethoxylate eingesetzt (UBA, 1999; EU, 2001). Die Fettalkoholethoxylate sind im Bereich der nichtionischen Tenside bzgl. der Produktionsmenge die mit Abstand wichtigste Stoffgruppe.

Bei der Bewertung der Substitutionsmöglichkeiten für APEO ist zu berücksichtigen, dass bspw. Nonylphenoethoxylat keine einzelne chemische Verbindung darstellt, sondern eine Stoffgruppe, deren Einzelstoffe sich durch die Nonyl-Kette (verzweigt - nicht verzweigt), durch deren Anknüpfung an den Phenolring oder durch den Ethoxylierungsgrad unterscheiden können. Je nach Anforderungsprofil werden unterschiedliche technische Produkte angeboten, deren spezifische Eigenschaften auch durch die Substitute zu erfüllen sind. Auch die Gruppe der Fettalkoholethoxylate beinhaltet unterschiedliche Einzelverbindungen, die sich hinsichtlich des Ethoxylierungsgrads und der Kettenlänge des Alkohols unterscheiden. Dadurch können auch hier die Eigenschaften des Produkts an unterschiedliche Anforderungen angepasst werden.

5.4.2.1 Alternativen zu APEO im Bereich Polymerdispersionen

Als Substitut für APEO in diesem Bereich stehen vor allem Fettalkoholethoxylate zur Verfügung. Allerdings ist mit diesen Verbindungen nach Angaben des Industrieverbandes „European Polymer Dispersion and Latex Association“ keine vollständige Substitution möglich, da teilweise keine gleichwertige Funktionalität erreicht werden kann (UBA, 1999). Nach EU (2001) ist die Substitution von APEO in diesem Bereich sehr schwierig und aufwendig, da der Polymerisationsprozess und die Eigenschaften des Polymers vom eingesetzten Emulgator abhängig und ggf. anzupassen sind.

Für Vinylester- und Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersionen werden teilweise Derivate der APEO, die Alkylphenoethersulfate, als Emulgator eingesetzt. Als Ersatz für diese Verbindungen können Fettalkoholethersulfate verwendet werden.

5.4.2.2 Alternativen zu APEO im Bereich Bauchemie

Luftporenbildner

Luftporenbildner werden vorwiegend zum Erhöhen des Widerstands von Beton gegen Frost-Tausalz-Beanspruchung angewendet. Außerdem wirken sie etwas verflüssigend. Ihre besondere Wirkung besteht darin, dass sie in den Beton eine große Anzahl sehr kleiner Luftporen einführen.

Eingesetzt werden u. a. Seifen aus natürlichen Harzen wie z.B. Tallharze, Balsamharze (Kollophonium) oder Wurzelharze (Deutsche Bauchemie, 1999). Zur Abbaubarkeit dieser Stoffe liegen allerdings keine näheren Informationen vor. Sie sind im allgemeinen als reizend (z.T.

Kennbuchstabe Xi) sowie in die Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft. Als Alternative können auch verschiedene synthetische Tenside (Alkylpolyglykolether, Alkylsulfate, Alkylsulfonate) verwendet werden. Sie sind ebenfalls als reizend eingestuft, sind jedoch der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet. Aufgrund der Vielzahl an alternativen Produkten ist ein Verzicht auf den Einsatz von APEO möglich. Nach EU (2001) sind die wichtigsten Alternativen Alkylbenzolsulfonate sowie die Salze der Vinsolharze.

Betontrennmittel

Betontrennmittel werden vor dem Einbringen des Frischbetons auf die Schalung aufgetragen und sollen ein späteres einwandfreies Ablösen der Schalung vom Beton ermöglichen. Nach wie vor die größte Bedeutung besitzen dabei Trennmittel auf Mineralölbasis, Trennmittel auf Basis nachwachsender abbaubarer Rohstoffe werden jedoch in jüngster Zeit verstärkt eingesetzt. Bei beiden Produktgruppen wurden zusätzlich lösemittelfreie Produkte entwickelt, für deren Herstellung Emulgatoren und Konservierungsmittel eingesetzt werden müssen. In nichtwässrigen Trennmitteln können Tenside als Spreitungsmittel und als Additiv zur Porenunterdrückung an der Betonoberfläche eingesetzt werden (Deutsche Bauchemie, 2001). Als Alternativen zu APEO stehen Fettsäureester (ethoxiliert und nicht ethoxiliert), Fettalkohol- und Fettaminethoxylate zur Verfügung.

Bitumen- und Wachsemulsionen

Zur kalten Verarbeitung bitumenhaltiger Produkte werden wässrige Bitumenemulsionen hergestellt, für die Emulgatoren eingesetzt werden. In welchem Umfang in diesem Bereich APEO eingesetzt werden und ob ggf. Substitutionsprodukte zur Verfügung stehen, ist jedoch nicht bekannt.

5.4.2.3 Alternativen zu APEO in Farben und Lacken

NPEO werden in diesem Bereich als Emulgator bzw. als Emulsionsstabilisator und Dispergiermittel eingesetzt. Mögliche Substitute sind auch hier die Alkoholethoxylate, die jedoch in ihrer Anschaffung teurer sind als die APEO. Von verschiedenen Firmen werden bereits keine APEO mehr im Farben- und Lackbereich eingesetzt, teilweise werden derzeit die Rezepturen umgestellt. Auch wenn die Kosten für die Substitute deutlich höher sind, liegen die Mehrkosten für das „Endprodukt“ bei zwei Firmen bei unter 1% bis zu 2,5% (EU, 2001).

5.4.2.4 Alternativen zu APEO in Kühlschmierstoffen

Für die Herstellung wassermischbarer Schmierstoffe im Bereich der Metallverarbeitung werden NPEO verwendet. Sie dienen als Co-Emulgator zur Herstellung stabiler Emulsionen und werden in den Konzentraten mit Gehalten von 1 bis 5% eingesetzt. Als besondere Vorteile der APEO werden der geringe Preis, die hohe Effektivität und die geringere Schaumbildung im Vergleich zu den verfügbaren Substituten genannt. Als Ersatzstoff werden vor allem Fettalkoholethoxylate und Ethercarbonsäuren genannt. Diese werden häufig auch miteinander kombiniert, um die gewünschten technischen Anforderungen erfüllen zu können (Stabilität, Schaumverhalten und Schmierleistung). Eine andere Möglichkeit zum Ersatz der APEO ist die Umformulierung der Flüssigkeiten, so dass keine Co-Emulgatoren mehr benötigt werden.

Grundsätzlich erscheint jedoch ein Ersatz i.d.R. technisch möglich.

Bei den im Rahmen der Erarbeitung der „Risk Reduction Strategy“ befragten Unternehmen wurden teilweise bereits APEO substituiert. Die damit verbundene Preissteigerung der Produkte wird auf 3 bis 13% geschätzt (EU, 2001). Auf dem deutschen Markt werden inzwischen überwiegend APEO-freie Produkte angeboten².

5.4.2.5 Alternativen zu APEO in Pflanzenschutzmitteln

APEO dienen zur Konfektionierung von Pflanzenschutzmitteln zu selbstemulgierenden, lagerstabilen Konzentraten für flüssige Spritzmittel. In den letzten Jahren ist die Verwendung von APEO in diesem Bereich rückläufig. Grund für diese Entwicklung ist zum einen die allgemeine Tendenz, stärker wässrige bzw. feste Produkte einzusetzen anstatt der lösemittelhaltigen Produkte, für die APEO als Emulgator eingesetzt werden. Zum anderen stehen bspw. Fettalkoholethoxylate als Substitute zur Verfügung.

Nach Angaben der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft wurde die im Bereich der Pflanzenschutzmittel eingesetzten APEO-Mengen in den letzten Jahren deutlich reduziert. Bei der Umstellung ist es allerdings erschwerend, dass die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln für die Gesamtrezeptur erteilt wird, d.h. auch bei Änderungen, die nicht den bioziden Wirkstoff betreffen, ist die Zulassung neu zu beantragen. Zukünftig sollen jedoch nur noch APEO-freie Mittel zugelassen werden.

5.4.3 Ökologisch-gesundheitliche Bewertung

Die ökotoxikologischen Eigenschaften sowohl der APEO als auch der als Substitute eingesetzten Fettalkoholethoxylate sind von der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Stoffes abhängig. Grundsätzlich können jedoch folgende Punkte für die Bewertung zusammengefasst werden:

- Bei den Alkylphenoethoxylat-Verbindungen besonders problematisch ist der in der Umwelt stattfindende Abbau zu den gewässergiftigen und nur sehr schwer abbaubaren Alkylphenol-Verbindungen (z.B. Nonylphenol). Nonylphenol besitzt außerdem östrogene Wirkung. Beim Abbau der Fettalkoholethoxylate werden dagegen keine schwer abbaubaren Produkte gebildet, d.h. der Abbau läuft vollständig und rasch bis zu CO₂ und Wasser.
- Die Toxizität der unterschiedlichen Fettalkoholethoxylate variiert in einem breiten Bereich und ist teilweise vergleichbar der Toxizität von Nonylphenoethoxylat-Verbindungen.

Aus Umweltsicht ist insgesamt der Ersatz von APEO durch Alkohoethoxylat-Verbindungen zu empfehlen (EU, 2001).

² Persönliche Mitteilungen verschiedener Schmierstoffhersteller.

5.4.4 Empfehlungen zur Substitutionsstrategie

Aus den bislang vorliegenden Erfahrungen zur Substitution von APEO als Tensid bzw. als Emulgator sind folgende Punkte festzuhalten:

- Grundsätzlich stehen Alternativen zum Ersatz von APEO zur Verfügung. Insbesondere können Fettalkoholethoxylate als nichtionische Tenside eingesetzt werden. Diese sind aus Umweltsicht eindeutig den APEO vorzuziehen.
- Zum Teil hat die Substitution bereits statt gefunden, insbesondere dort, wo aufgrund der rechtlichen Situation bzw. aufgrund von freiwilligen Vereinbarungen gezielt Bemühungen unternommen wurden.
- Wesentlicher Vorteil von APEO ist das gute Preis-/Leistungsverhältnis. Je nach Aufbau der jeweiligen Formulierung können aufgrund des unterschiedlichen Emulgiervermögens beim Einsatz APEO-freier Produkte höhere Einsatzmengen notwendig sein.
- Die Substitution bedeutet i.d.R. Entwicklungsaufwand, da die jeweiligen Eigenschaften des verwendeten APEO-haltigen Produkts durch das Substitut erfüllt werden müssen. Die Eigenschaften beider Stoffgruppen (APEO und Fettalkoholethoxylate) sind in weiten Bereichen beeinflussbar, da beides Gemische unterschiedlicher Einzelstoffe sind.
- Die Substitution von APEO in umweltoffenen Anwendungen ist auch für Exportprodukte sinnvoll, da die umweltkritischen Eigenschaften der APEO unabhängig vom Einsatzort relevant sind und außerdem durch Importe von APEO-haltigen (Fertig-) Produkten wiederum APEO-Emissionen in Deutschland verursacht werden können (siehe durch importierte Roh- und Fertigtextilien verursachte Emissionen).

Anhang - Literatur

Böhm, E.; T. Hillenbrand; F. Marscheider-Weidemann; M. Herrchen; M. Klein (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt, Berlin

Deutsche Bauchemie (1999): Betonzusatzmittel und Umwelt. Sachstandsbericht, Mai 1999, Frankfurt

Deutsche Bauchemie (2001): Betontrennmittel und Umwelt. Sachstandsbericht, Mai 2001, Frankfurt

EU (2001a): EU Risk Assessment Nonylphenol, Dezember 2001 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)

EU (2001b): EU Risk Reduction Strategy Nonylphenol, (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)

Hager, C.-D. (2001): Pers. Mitteilung, Sasol Germany GmbH

UBA (1999): Alkylphenole, Alkylphenoethoxylate und ihre Derivate: Massenbilanz, Anwendung, Exposition und Substitutionsmöglichkeiten. Zusammenfassender Ergebnisbericht einer Anhörung durch das Umweltbundesamt am 15.06.1998. Fachgebiet: "Wirkungen auf Ökosysteme, II 1.3", Berlin.

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL FÜNF

Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe

5.5 Hochdruckzusätze in Kühlschmierstoffen

Februar 2003

Impressum

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autor: Böhm, Eberhard

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

5.5	Hochdruckzusätze in Kühlschmierstoffen	4
5.5.1	Stoffcharakterisierung Chlorparaffine	4
5.5.1.1	Funktionalität von Chlorparaffinen in Kühlschmierstoffen	4
5.5.1.2	Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen	4
5.5.1.3	Marktvolumen und Freisetzungspotenziale im Lebenszyklus	5
5.5.2	Verfügbare Alternativen	6
5.5.2.1	Organische Schwefelverbindungen	6
5.5.2.2	Organische Phosphorverbindungen	8
5.5.2.3	Polymerester	9
5.5.3	Strategie zur Substitution von Chlorparaffinen	10
	Anhang - Literatur	11

5.5 Hochdruckzusätze in Kühlschmierstoffen

5.5.1 Stoffcharakterisierung Chlorparaffine

5.5.1.1 Funktionalität von Chlorparaffinen in Kühlschmierstoffen (KSS)

Chlorparaffine mit 10-20 Kohlenstoffatomen¹ und Chlorgehalten zwischen 35-70% werden in der Metallverarbeitung als Hochdruckzusätze, so genannte EP-Additive, in Kühlschmierstoffen verwendet. Dabei kommen heute überwiegend Chlorparaffine mit mittlerer Kettenlänge (C14-17) zum Einsatz, die kurzkettigen Chlorparaffine werden nach Angaben der Schmierstoffindustrie von deutschen Herstellern schon seit einigen Jahren in Kühlschmierstoffen nicht mehr eingesetzt. Die Funktion dieser Additive besteht darin, unter Grenz- bzw. Mischreibungsbedingungen mit der Metalloberfläche zu reagieren und eine schützende bzw. reibungsvermindernde Schutzschicht auszubilden. Damit wird der Werkzeugverschleiß verringert und die Oberflächenqualität des Werkstücks verbessert. Bei Chlorparaffinen wird diese Wirkungsweise dadurch erklärt, dass Chlorverbindungen abgespalten werden, die mit der Metalloberfläche eine Bindung eingehen (Korff 94). Chlorparaffine erhöhen zudem die Hitzebeständigkeit der Kühlschmierstoffe.

5.5.1.2 Eigenschaften und stoffbezogene Regelungen

Die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP) besitzen eine hohe aquatische Toxizität, eine hohe Bioakkumulationsfähigkeit und sind biologisch schwer abbaubar. Ergebnis der EU-Risikobewertung (RA SCCP 99) ist, dass ein Risiko für aquatische Ökosysteme besteht, weshalb entsprechende Risikominderungsmaßnahmen für die Verwendung von SCCPs erforderlich sind. Außerdem besteht ein begründeter Verdacht auf eine kanzerogene Wirkung der SCCP (Kennzeichnungspflicht als Kanzerogen Kategorie III).

Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von MCCP²

Die mittelkettigen Chlorparaffine (MCCPs) weisen ein ähnliches ökotoxisches Profil wie kurzkettige Chlorparaffine auf:

- Abbauverhalten: schwer abbaubar im OECD Screening Test, persistent in der Umwelt.
- Bioakkumulation: MCCP sind stark bioakkumulierend im Fischttest (BCF > 1000).
- MCCPs werden in der menschlichen Muttermilch in Konzentrationen > 10 µg/kg Fett nachgewiesen. Die Klassifizierung mit R64 ist vorgeschlagen: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.

1 Bei den kurzkettigen (C10-13 = SCCP), mittelkettigen (C14-17 = MCCP) und langkettigen (> C18 = LCCP) Chlorparaffinen handelt es sich jeweils um komplexe Gemische homologer Polychlor-n-alkane mit unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorierungsgrad. SCCP können beispielsweise einen Chlorgehalt zwischen 48 und 71 Gewichtsprozent aufweisen.

2 Draft Risk Assessment MCCP (2003)

- Aquatische Toxizität: MCCPs wirken sehr giftig auf aquatische Organismen (R50).
- Im Entwurf der EU Risikobewertung ist eine Klassifizierung mit R50/53 vorgeschlagen.

Stoffbezogene Regelungen

- Gemäß EU-Richtlinie 2002/45/EG ist die Verwendung von SCCP in Stoffen und Zubereitungen in der Metallver- und Metallbearbeitung in Konzentrationen über 1% verboten. Diese Vorschrift ist von den Mitgliedsstaaten bis zum 6.7.2003 umzusetzen und spätestens am 6.1.2004 anzuwenden.
- EU Wasserrahmenrichtlinie: Priorisiert nach Wasserrahmenrichtlinie sind nur die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP). Aufgrund der sehr ähnlichen ökotoxikologischen Profile ist aber zu erwarten, dass für die mittelkettigen und die kurzkettigen Chlorparaffine vergleichbare Maßnahmen zu Minderung der Einträge in die Gewässer ergriffen werden.
- Risikobewertung nach EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG): Auch für MCCP liegt der Entwurf einer Risikobewertung (RA MCCP 03) vor. Minderungsbedürftige Risiken für Oberflächengewässer wurden unter anderem im Bereich der Einleitung von Abwässern identifiziert, die durch die Formulierung und Anwendung von Kühlschmierstoffen mit Chlorparaffinen verunreinigt sind.

5.5.1.3 Marktvolumen und Freisetzungspotenziale ³ im Lebenszyklus

Die Verwendung von mittelkettigen Chlorparaffinen als Hochdruckadditive in Kühlschmierstoffen stieg in Europa in den Jahren 1994-1997 von 2.611 t/a (4,6% des EU-Marktvolumens) auf 5.953 t/a (9% des EU-Marktvolumens von MCCP ⁴) an (RA MCCP 03). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die in EP-Additiven früher in größerem Umfang verwendeten SCCPs zum Teil durch MCCPs substituiert wurden. Auch die Substitution von MCCPs ist in Deutschland nach Angaben der Schmierstoffhersteller relativ weit fortgeschritten. In wassermischbaren KSS sind mittelkettige Chlorparaffine heute fast vollständig ersetzt. Praktisch werden sie nur noch in Metall-Umformungsprozessen mit hoher Beanspruchung verwendet.

Die Produktion von MCCPs wurde in Deutschland im Jahre 1998 eingestellt. Neben ihren negativen Umwelteigenschaften ist auch aus Sicht der Produktionstechnik die Substitution der Chlorparaffine sinnvoll: Da der Einsatz von Chlorparaffinen mit einem Chloreintrag in den Prozess verbundenen ist, kann durch die Substitution der zusätzliche Aufwand zum Korrosionsschutz in den nachgeschalteten Prozessschritten vermieden werden.

Auf europäischer Ebene entfallen 67% der als EP-Additive verwendeten MCCPs auf nicht-wassermischbare und 33% auf emulgierbare (wassermischbare) Kühlschmierstoffe (RPA MCCP 02). Der typische Gehalt in nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen beträgt 5-10%

³ Die Freisetzung ist nicht gleichbedeutend mit dem Umwelteintrag, weil z.B. eine Rückhaltung in Kläranlagen erfolgen kann.

⁴ Eine Übersicht über die allgemeine Verwendung von mittelkettigen Chlorparaffinen befindet sich in Kapitel 5.1.2.1.

(in Hochleistungsprozessen allerdings auch bis zu 70%). In emulgierbaren Kühlschmierstoffen liegt der MCCP-Gehalt im Bereich von 5% im Konzentrat und in der Anwendung entsprechend bei ungefähr 0,25% (RPA MCCP 02).

Marktvolumen MCCP etwa 65.000 t/a in der EU (1997)			
Anwendung in Kühlschmierstoffen: 5.953 t/a (RA MCCP 03)			
Davon 3.969 t/a in nichtwassermischbaren KSS und 1984 t/a in emulgierbaren KSS			
Lebenszyklus	Freisetzung MCCP pro Jahr	Eintragungspfad und Quelltyp	% im Vergleich zum jeweiligen Marktvolumen
Formulierung von KSS	12 t/a	Luft und Abwasser aus Anlagen	0,2%
Anwendung und Entsorgung von nichtwassermischbaren KSS	381 t/a	Abwasser aus Anlagen	10% v. 3969 t/a
Anwendung und Entsorgung von Emulsionen	992 t/a	Abwasser aus Anlagen	50% v. 1984 t/a
Summe	1384 t/a		23% v. 5953 t/a
Quelle: RA MCCP 03			

Tabelle 5.5.1: Marktvolumen und Freisetzung von MCCP in der EU (Verwendung als EP-Additiv)

5.5.2 Verfügbare Alternativen

Chlorierte Paraffine als EP-Additive können in vielen Metallbearbeitungsverfahren durch schwefel- oder phosphorhaltige Additive ersetzt werden. Auch synergistische Wirkungen durch die Kombination verschiedener Verbindungen (z.B. Phosphorsäureester und Schwefel-Additive) werden genutzt. Dabei sind es jeweils die Heteroatome (Schwefel, Phosphor), die unter Grenz- bzw. Mischreibungsbedingungen abgespalten werden und mit der Metalloberfläche zu Salzen reagieren, die eine verschleißmindernde Schutzschicht bilden. Schließlich haben polymere Ester, auch in Kombination mit anderen Additiven, in den letzten Jahren eine ständig zunehmende Bedeutung als EP-Additive erlangt.

Es gibt aber auch Anwendungen, in denen sich die Alternativen als ungeeignet erweisen. Um auch hier den Einsatz von Chlorparaffinen zu vermeiden kann es notwendig sein, den gesamten Prozess zu überprüfen und gegebenenfalls zu verändern oder umzuorganisieren (RPA MCCP 02).

5.5.2.1 Organische Schwefelverbindungen

Schwefelhaltige EP-Zusätze haben ein breites Anwendungsgebiet, und werden insbesondere in nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen eingesetzt. Polare Substanzen sind besonders geeignete Schwefelträger, da sie eine gute Adsorptionsfähigkeit haben und den Schwefel gleichzeitig gut verfügbar machen. Dadurch ist eine schnelle Reaktion zum Metallsulfid möglich. Sehr unterschiedliche schwefelhaltige, organische Verbindungen werden als EP-Additive eingesetzt (Kohlenwasserstoffe, Ester, Alkohole, Olefine, Fettsäuren, Fettsäureester). Sie basieren sowohl auf Mineralöl als auch auf nachwachsenden Rohstoffen. Polysulfide, in denen Schwefelbrücken aus 3-5 Schwefelatomen die organische Reste miteinander verbinden, sind besonders effizient (z.B. geschwefeltes Polyisobuten, Polypropylen oder Polystyrol (Korff 94, RPA MCCP 02).

Auch verschiedene, überbasische Sulfonate werden mit Erfolg als Alternative zu kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinen eingesetzt, insbesondere in Kombination mit geschwefelten Alkylestern (RPA MCCP 02). Typische Vertreter sind hochbasige Calciumsalze von verzweigten, langkettigen Alkyl- und Benzylsulfonsäuren. Diese Additive gelten als geeignet, Chlorparaffine in Bearbeitungsverfahren mit hohen Druck- und Temperaturbedingungen zu ersetzen.

Technische Eignung und Kosten

Die Polarität des organischen Restes und die Affinität zur Metalloberfläche, sowie die Länge der Schwefelbrücken bestimmen die Wirksamkeit der Schwefelverbindungen als verschleißmindernde EP-Additive. Welche schwefelhaltige Verbindung als Ersatz für MCCPs am besten geeignet ist, hängt sehr stark von den jeweiligen Prozessbedingungen (Temperatur, Bearbeitungsgeschwindigkeit, Reibung, Viskosität) ab. Am häufigsten kommen geschwefelte Ester in Frage, die überwiegend in paraffinischen Ölen gut löslich sind und in vielen Verfahren eingesetzt werden können. Polysulfide sind aufgrund des labilen Schwefels in den Brücken reaktiver und entsprechend effektiver (Korff 94, RPA MCCP 02). Die Kosten schwefelhaltiger Additive sind meist vergleichbar mit denen der Chlorparaffine. Zur Verbesserung der Leistung wird die Kombination u.a. mit Phosphorsäureestern empfohlen. Elementarer Schwefel und andere "aktive" Schwefelverbindungen sind besonders reaktiv gegenüber Kupfer. Um Kupferkorrosion zu vermeiden, dürfen entsprechende Additive nicht bei der Bearbeitung von Buntmetallen eingesetzt werden (Hübner 94).

Stand der Anwendung

Schwefelhaltige Additive haben aufgrund der Vielzahl möglicher Verbindungen ein breites Anwendungsfeld. Dies betrifft sowohl die Spanne der zulässigen Bearbeitungstemperaturen als auch der Bearbeitungsverfahren (von einfachen Anforderungen bis zur Bearbeitung schwer zerspanbarer Werkstoffe oder Hochdruckumformung bei komplizierten Geometrien der Werkstücke). Die meist gute Löslichkeit in paraffinischen Ölen ist die Voraussetzung dafür, dass diese Additive Chlorparaffine auch in Anwendungen mit Konzentrationen > 10% ersetzen können. Zu den meisten Produkten liegen mehrjährige positive Erfahrungen, auch in Kombination mit anderen Additiven vor, so dass für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen das spezifische Substitut für Chlorparaffine ausgewählt werden kann.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Geschwefelte Ester weisen im Gegensatz zu anderen Schwefelverbindungen eine helle Farbe, einen relativ guten Geruch und eine gute Hautverträglichkeit auf. Die Toxizität ist gering. Sie sind im Allgemeinen in die Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft.

Organische Polysulfide können dagegen hautreizend und sensitivierend wirken, einige sind mit R43 einzustufen und entsprechend zu kennzeichnen. Die Einstufung hängt teilweise auch von der Art der stabilisierenden Additive ab. Polysulfide sind außerdem brennbar und erzeugen bei thermischer Zersetzung brennbare und toxische Verbindungen (RPA MCCP 02). Die vorliegenden Sicherheitsdatenblätter deuten auf eine gute biologische

Primär-Abbaubarkeit und eine geringe Toxizität hin (Einstufung WGK 1). Allerdings sollten grundsätzlich zusätzliche Informationen über die Abbaubarkeit im OECD-Standard-Abbautest bei den Zulieferern eingeholt werden.

5.5.2.2 Organische Phosphorverbindungen

Als Additive in Kühlschmierstoffen findet auch eine Vielzahl organischer Phosphorverbindungen Verwendung. Zu nennen sind:

- neutrale Phosphorsäureester (Tri-n-butylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tri-oleylphosphat),
- neutrale Arylphosphate (Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Phenyldikresylphosphat),
- saure Phosphorsäure-monoester und -diester und deren Salze,
- saure Arylphosphate und deren Salze,
- Mono-, Di- und Triester der o-Phosphorsäure und alkylaryl- bzw. arylsubstituierte Phosphorsäuren mit Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen und deren Amin- bzw. Alkanolaminsalze,
- Phosphonsäuren, Phosphonsäurederivate und organische Phosphite.

Besondere Bedeutung haben hiervon die neutralen Phosphorsäureester sowie die sauren Phosphorsäure-monoester und -diester.

Aufgrund der Notwendigkeit Chlorparaffine in Kühlschmierstoffen zu ersetzen, finden organische Phosphorverbindungen, die bereits als Hilfsstoffe in verschiedenen anderen Branchen eingesetzt wurden, in den letzten Jahren auch zunehmend in Kühlschmierstoffen Verwendung. Ihr Einsatzgebiet reicht von den nichtwassermischbaren KSS bis zu den emulgierbaren Produkten (ggf. zusammen mit geeigneten Emulgatoren). Je nach Anwendungsfall können ihre Gehalte zwischen 3 und 25% variieren. Bei den phosphorhaltigen Additiven ist die Schutzwirkung geringer als bei den chlor- oder schwefelhaltigen Additiven, sie werden vorwiegend als Verschleißschutz (Schmierwirkung) eingesetzt. Ihre Bedeutung bei den EP-Additiven liegt vor allem in der Kombination mit schwefelhaltigen Additiven.

Technische Eignung und Kosten

Organische Phosphorverbindungen sind als Bestandteil von Kühlschmierstoffen insbesondere wegen ihrer Schmierwirkung für den Verschleißschutz bei der Metallbearbeitung von Bedeutung. Ein 1:1 Ersatz von Chlorparaffinen durch Organophosphate ist in der Regel nicht möglich.

Bei einer Reihe von organischen Phosphorverbindungen ist zu berücksichtigen, dass die Moleküle durch Hydrolyse zersetzt werden können (RPA MCCP 02). Das schränkt ihre Verwendbarkeit in emulgierbaren Kühlschmierstoffen entsprechend ein. Des Weiteren brennen manche Verbindungen (z.B. Zinkalkyldithiophosphat) unter den Temperaturen der Hochdruckmetallbearbeitung nicht rückstandsfrei von den bearbeiteten Werkstücken ab bzw. dun-

dunsten nicht ab. Die Rückstände müssen gegebenenfalls zeitaufwendig entfernt werden. Der Einsatz von Zinkphosphatverbindungen in KSS ist außerdem hinsichtlich einer erforderlichen Abwasserbehandlung nachteilig.

Die technische Eignung und die Kosten (Produkt- und Zusatzkosten) sind sehr fallspezifisch. Generelle Aussagen sind nicht möglich.

Stand der Anwendung

Insbesondere im Umgang mit unterschiedlichen Phosphorsäureestern wurden in der Regel positive Erfahrungen gemacht. Sie können wie die schwefelhaltigen Additive gezielt für spezifische Anwendungen genutzt werden. Aufgrund der Vielfalt der Verbindungen und ihrer Kombinierbarkeit, sind mit zunehmenden Erfahrungen weitere Verbesserungen und Anwendungserfolge zu erwarten.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Da eine Vielfalt von organischen Phosphorverbindungen zur Anwendung kommt, variieren auch die ökologisch-gesundheitlichen Eigenschaften. Die biologische Abbaubarkeit hängt stark von der Struktur der Verbindungen ab. Die den Autoren vorliegenden Sicherheitsdatenblätter für einige der Produkte deuten auf eine potentielle, nicht aber auf eine leichte biologische Abbaubarkeit hin. Eine Beurteilung möglicher toxischer Wirkungen in Gewässern oder des Bioakkumulationspotentials ist anhand der Sicherheitsdatenblätter hingegen nicht möglich: Daten zur Wasserlöslichkeit⁵ und zum $\log K_{ow}$ fehlen. Allerdings deutet die Einstufung in WGK 1 auf eher unproblematische Eigenschaften hin. Obwohl die Vorteile im Vergleich zu Chlorparaffinen offensichtlich sind, sollte die Datenlage im Hinblick auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften verbessert werden.

5.5.2.3 Polymerester

Polymerester, die aus Dicarbonsäuren und Diolen polykondensiert werden, finden ebenfalls zunehmend Anwendung als EP-Additive. Ein relativ neues Produkt mit besonders günstigen Eigenschaften sind Copolymerer aus Olefinen und ungesättigten Dicarbonsäuren, die mit Alkoholen kurzer bis mittlerer Kettenlänge verestert sind. Da diese speziellen Polymerester aus C=C-Bindungen verknüpft werden, sind es "echte" Polymere, deren Hydrolyse nicht das Molekül als Ganzes zerstört.

Mit den speziellen hydrolysefesten Polymerestern sind Additive verfügbar, die auch emulgierbaren Produkten lange Standzeiten verleihen. Nach Herstellerangaben ist die Prozesssicherheit bei Verwendung dieser Produkte hoch. Beim Verschleißschutz und der Oberflächengüte werden die Eigenschaften der Chlorparaffine erreicht. Die Gleiteigenschaften sind günstig, die Viskosität der Additive ist in einem relativ weiten Bereich einstellbar. Zusammen mit Verschleißschutzmitteln und anderen EP-Additiven können Kühlschmierstoffe hergestellt werden, die den chlorparaffinhaltigen technisch gleichwertig sind. Darüber hinaus eignen

⁵ Im akuten Fisch-Test wurden Effekte zwischen 10 und 100 mg/l beobachtet. Die Relevanz der Ergebnisse kann allerdings nur beurteilt werden, wenn die Daten zur Wasserlöslichkeit vorliegen.

sich diese Produkte auch für die Bearbeitung von Buntmetallen. Die besonderen Eigenschaften dieser speziellen Polymerester schlagen sich jedoch in wesentlich höheren Kosten verglichen mit phosphorhaltigen Additiven nieder.

Ökologisch-gesundheitliche Vorteile, Nachteile

Anhand der vorliegenden Daten lassen sich die umweltbezogenen Eigenschaften der Polymerester nicht beurteilen. Bevor diese Alternativen zum Einsatz kommen, sollte ermittelt werden, ob und in welchem Umfang eine Freisetzung in die Umwelt erfolgen kann und wie sich die entsprechenden Stoffe unter Umweltbedingungen verhalten werden.

5.5.3 Strategie zur Substitution von Chlorparaffinen

Chlorparaffine sind in fast allen traditionellen Verwendungen substituierbar, wie die technischen Erfahrungen im Bereich Teilefertigung für den Automobilbau zeigen. Besondere Probleme beim Ersatz von Chlorparaffinen gibt es allerdings bislang noch beim Umformen komplexer Werkstücke insbesondere aus Edelstahl.

In Deutschland wurde der Einsatz von Chlorparaffinen bereits weitgehend reduziert. In Zusammenarbeit zwischen Kühlschmierstoffherstellern und –anwendern wurden Substitutionsprodukte entwickelt und erprobt, die es z.B. den Automobilherstellern ermöglichen, heute vollständig auf den Einsatz von Chlorparaffinen zu verzichten.

Im Gegensatz zu den sehr universell einsetzbaren Chlorparaffinen sind beim Einsatz der Substitute die spezifischen Randbedingungen und technischen Anforderungen stärker zu berücksichtigen und aus der Vielzahl der angebotenen Ersatzprodukte ist das jeweils geeignete Produkt auszuwählen. Da die Substitute bereits seit einigen Jahren angeboten, erprobt und angewendet werden, liegen den Herstellern inzwischen detaillierte Erfahrungen vor, die bei der Auswahl genutzt werden können. Die Erfahrungen der Automobilhersteller und deren Zulieferer sind auf viele andere metallbearbeitende Betriebe übertragbar. Mögliche ökologische und gesundheitliche Vorteile der Ersatzstoffe gegenüber den Chlorparaffinen lassen sich anhand der vorliegenden Sicherheitsdatenblätter allerdings nur teilweise nachvollziehen. Genauere Informationen zum möglichen Umweltverhalten der jeweiligen Produktkomponenten sollten von den Zulieferern erfragt werden.

Anhang - Literatur

Hübner 94: J. Hübner: Aufbau moderner Kühlschmierstoffe. Tribologie + Schmierungstechnik. 41. Jg., 1994, Heft 2, S. 97 - 104

Korff 94: J. Korff: Additive für Kühlschmierstoffe; Band 433, Kontakt & Studium, Tribologie: Additive für Schmierstoffe; Expert Verlag, 1994

OSPAR CP: Draft OSPAR Background Document on the Grouping of Substances for Assessment Purposes, Based on the Example of Short-, Medium- and Long-Chained Chlorinated Paraffins

RPA MCCP 02: Risk & Policy Analysts Limited (Norfolk): Information on Substitutes for Medium Chain Chlorinated Paraffins, Task 2 Final Report, March 2002

RA MCCP 03: Draft EU Risk Assessment für chlorierte Paraffine, C14-17, CHLORO, Februar 2003 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)

RA SCCP 99: EU Risk Assessment für chlorierte Paraffine, C10-13, CHLORO, Dezember 1999 (Berichterstatter Vereinigtes Königreich)

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Kühlschmierstoffadditiven zur Verfügung gestellt haben:

Akzo Nobel Chemicals GmbH

Carl Becker Chemie, Niederlassung der Lubrizol Coating Additives GmbH

Clariant GmbH

DOG Deutsche Ölfabrik Gesellschaft für chemische Erzeugnisse mbH Co KG

Lubrizol Deutschland GmbH

Rhein Chemie Rheinau GmbH