

Texte

09

09

ISSN  
1862-4804

Biozide in Gewässern:  
Eintragspfade und Informationen  
zur Belastungssituation und  
deren Auswirkungen

Umwelt  
Bundes  
Amt 

Für Mensch und Umwelt



## Biozide in Gewässern

Eintragspfade und Informationen zur  
Belastungssituation und deren  
Auswirkungen

von

**Dr. Maren Kahle**

**Ingrid Nöh**

Umweltbundesamt

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter  
<http://www.umweltbundesamt.de>  
verfügbar.

Die Autorinnen danken allen Personen, die zugearbeitet haben.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 14 06  
06813 Dessau-Roßlau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet IV 1.2

Dessau-Roßlau, Juni 2009

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Biozid-Wirkstoffe und –Produkte	7
2.2 Biozidproduktarten	7
2.3 Biozidrecht	9
2.4 Stand des Biozid-Zulassungsverfahrens	10
2.5 Schnittpunkte zu anderen Umweltgesetzen	12
<b>3 Einträge und Auswirkungen von Bioziden in Gewässer</b>	<b>18</b>
3.1 Eintragungspfade und Belastungssituation	18
3.1.1 Direkter Eintrag ins Gewässer	20
3.1.2 Indirekte Einträge ins Gewässer	27
3.1.2.1 Eintragungspfad Kläranlage	27
3.1.2.2 Eintragungspfad Boden	32
3.1.2.3 Eintragungspfad Luft	34
3.2 Verhalten und Auswirkungen von Bioziden in Gewässern	34
<b>4 Handlungsbedarf und Ausblick</b>	<b>38</b>
<b>Gesetzestexte / vollzugsrelevante Literatur</b>	<b>44</b>
<b>Sonstige Literatur</b>	<b>47</b>

## ZUSAMMENFASSUNG

Biozid-Produkte sind dazu bestimmt, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen. Das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten ist in der Biozid-Richtlinie 98/8/EG geregelt. Danach bedürfen Biozid-Produkte einer Zulassung. Es dürfen nur solche Biozid-Produkte zugelassen werden, in denen Wirkstoffe verwendet werden, die im Anhang I der Biozid-Richtlinie aufgenommen wurden (Positiv-Liste). Die eingesetzten Wirkstoffe werden in einem EU-weiten Verfahren geprüft. Produktzulassungen erfolgen dagegen national. Mit dem Instrument der gegenseitigen Anerkennung werden Zulassungen zwischen verschiedenen Mitgliedstaaten autorisiert. Es bestehen Übergangsregelungen für Wirkstoffe, die schon vor Mai 2000 auf dem Markt waren. Diverse andere gesetzliche Regelungen, wie REACH, Wasserrahmen-Richtlinie, Wasserhaushaltsgesetz, Grundwasser-Richtlinie und Trinkwasserverordnung beinhalten zusätzliche Bestimmungen mit Bezug auf Biozide.

Die Anwendungsbereiche von Biozid-Produkten sind sehr breit gefächert und unterschiedlich. Die Biozid-Richtlinie unterscheidet die Hauptgruppen Desinfektionsmittel, Schutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und sonstige Biozid-Produkte, die sich in insgesamt 23 Biozid-Produktarten (PA) unterteilen.

Biozid-Anwendungen führen zu vielfältigen Einträgen in die Umwelt, wobei direkte und indirekte Eintragspfade in Gewässer möglich sind. Die Datenlage zu Einträgen aus Biozid-Anwendungen und zur Belastungssituation von Gewässern ist allerdings zurzeit noch sehr dünn und häufig auf einzelne Beispiele beschränkt. Ein direkter Eintrag von Bioziden in Gewässer ist beispielsweise bei Antifouling-Produkten oder Schutzmitteln für Flüssigkeiten in Kühlsystemen zu erwarten. Ein prominenter Antifouling-Wirkstoff, Irgarol, wird beispielhaft vorgestellt. Für diesen Stoff wurden umfangreiche UBA-Studien zur Wirkung in Binnengewässern durchgeführt, die zeigen, dass die Konzentrationen, bei denen in Mesokosmen negative Effekte bei Organismen auftreten, im Bereich der in der Umwelt gemessenen Konzentrationen liegen. Im Bereich der Kühlsysteme gibt es Abschätzungen zum Biozid-Verbrauch in Deutschland, während Informationen über Biozid-Wirkstoffkonzentrationen in abgelassenen Kühlwässern bisher nicht vorliegen.

Einen weiteren direkten Eintragspfad von Bioziden in die Umwelt stellen Regenwassereinleitungen (Trennkanalesystem) bzw. -überläufe dar. Durch Regenüberläufe gelangen Schätzungen zufolge in Deutschland 2,6 % vom in das Mischsystem eingeleiteten Schmutzwasser ohne Behandlung in die Gewässer. Regenwasser kann sowohl mit Schwermetallen als auch mit organischen Biozid-Wirkstoffen, die im Außenbereich (Fassaden, Dächer, Zäune u.a.) eingesetzt werden, belastet sein. Die Kenntnisse über Biozidanwendungen und die Austragung der Wirkstoffe sind allerdings gering. Für Kupfer aus Dach-, Dachrinnen- und Fassadenmaterial wurden Gewässereinträge von 32,1 t pro Jahr über Regenwasserkanäle in Deutschland geschätzt. Feldmessungen an zwei neuen Fassaden in der Schweiz ergaben Terbutryn-Konzentrationen im Bereich von einigen hundert µg/L. Terbutryn ist als Schutzmittel u.a. für Mauerwerk unter der Biozid-Richtlinie notifiziert. Als Pflanzenschutzmittel ist es dagegen in Deutschland seit 1997 nicht mehr zugelassen. In deutschen Oberflächengewässern wurden in den letzten Jahren dennoch Terbutryn-Konzentrationen von bis zu 48 ng/L festgestellt, im bayrischen Monitoring sogar Maximalwerte bis zu 140 ng/L in großen Flüssen. In zwei kleinen

Flusssystemen in Hessen lag die Terbutryn-Konzentration im Durchschnitt über dem Trigger-Wert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/L.

Der Pfad über die Kläranlage ist sehr bedeutend für den indirekten Eintrag von Bioziden in Gewässer. Dies gilt insbesondere für die Desinfektionsmittel. Die Gesamteinträge von fünf linearen quaternären Ammoniumverbindungen in Gewässer wurden in der Schweiz auf 5 t pro Jahr geschätzt. Krankenhäuser nehmen im Bereich Desinfektionsmittelverbrauch eine exponierte Stellung ein. Auch Schutzmittel u.a. für Fasern und Leder gelangen durch die Reinigung der behandelten Materialien (z.B. Textilien) in kommunale und gewerbliche Abwässer. Triclosan, ein Desinfektionsmittel und Schutzmittel für Fasern, und der Metabolit Methyl-Triclosan wurden in Abwässern und Oberflächengewässern nachgewiesen, wobei Methyl-Triclosan stabiler ist und stärker in Fischen bioakkumuliert als Triclosan. Auch diverse Schutzmittel für den Außen- und Innenbereich, sowie Schädlingsbekämpfungsmittel werden in Kläranlagen eingetragen. Die Fungizide Propiconazol und Tebuconazol, beides Schutzmittel aus diversen PAs, wurden sowohl in zahlreichen Schweizer Kläranlagen als auch in einigen Seen nachgewiesen. Ähnliches wurde für N,N-Diethyl-m-toluamid, ein Insektenschutzmittel, beobachtet.

Biozide, die auf den Boden gelangen, können nachfolgend in Gewässer durch Run-off-Ereignisse oder durch Auswaschungsprozesse in tiefere Bodenschichten eingetragen werden. So führt z.B. ortsnahe Versickerung von Regenwasser zu Boden-Einträgen von Bioziden, die im Außenbereich von Bebauungen eingesetzt werden. Daneben sind direkte Einträge in den Boden bei der Aufbringung von Putz, Farben, Lacken usw. möglich. Direkte Wirkstoffeinträge in den Boden beim Streichen eines Zaunes im Bereich von < 0,01 und 6 % wurden bei Holzschutzmitteln ermittelt. Indirekt gelangen Biozide auch über den Auftrag von Klärschlamm oder Gülle auf den Boden. In welchem Umfang dieser Pfad zu Biozid-Einträgen in Gewässer beiträgt, ist zurzeit schwierig zu beantworten. Dies gilt ebenso für Biozid-Depositionen (z.B. Desinfektionsmittel, Insektizide) aus der Luft, direkt oder gebunden an Aerosole, auf Wasser- oder Bodenoberflächen.

Im Gewässer unterliegen Biozide abiotischen und biotischen Abbauprozessen und einer Verteilung ins Sediment. Beispiele für sorbierende Biozide sind Permethrin (Holzschutzmittel u.a.) und Chlorkresol (Desinfektionsmittel u.a.), die in trockenen Meeressedimentproben in Konzentrationen von bis zu 20 µg/kg zu finden waren. Der Abbau von Bioziden wird in den allermeisten Fällen über Zwischenprodukte laufen, die wiederum langlebig und (öko)toxikologisch relevant sein können. Methyl-Triclosan, ein Abbauprodukt von Triclosan, und Demethylsulfamid, ein Metabolit von Tolyfluanid (Schutzmittel und Antifouling-Wirkstoff) sind hier Beispiele.

Für die Auswirkung auf das Gewässerökosystem gibt es bisher spezifisch bezogen auf Biozide-Einträge nur wenige Daten. In einigen Gewässern wurden z.B. für Irgarol die Toxizitätswirkschwelle bei empfindlichen Organismen überschritten. Auch von Dachablaufwasser direkt nach der Sanierung geht zumindest bei einer geringen Regenintensität ein deutliches Risiko für die aquatische Umwelt aus. Durch Bioakkumulation kann es zur Effektverstärkung von Wirkstoffen und zur Anreicherung in der Nahrungskette (Secondary poisoning) kommen. So wurde z.B. für die Rodentizide Difenacoum und Difethialon ein starkes Bioakkumulationspotenzial festgestellt. Eine besondere Beachtung erfahren in den letzten Jahren zudem Substanzen, die potenziell endokrin wirksam sind.

Für die Abschätzung der Gefährdung von Gewässern durch Biozid-Wirkstoffe ist zu berücksichtigen, dass diese häufig in mehreren Biozid-Anwendungen (verschiedene

PAs) und auch in anderen Bereichen (als Industriechemikalie, im Pflanzenschutz, in Kosmetika usw.) eingesetzt werden. Um Vermeidungspotenziale bei verschiedenen Einträgen aufzeigen zu können, ist eine Differenzierung der einzelnen Quellen notwendig. Das Vorliegen von Wirkstoff-Gemischen im Gewässer ist eine weitere Problematik, da Stoffgemische in der Regel eine stärkere Wirkung als die der jeweiligen Einzelstoffe hervorrufen.

Handlungsbedarf besteht im Rahmen der Thematik „Biozideinträge in Gewässer“ derzeit in diversen Bereichen:

- Verbesserung der Messdatengrundlage durch Monitoring
- Erarbeitung von Qualitätsnormen für Oberflächengewässer und von neuen Umweltzeichen
- Entwicklung der kumulativen Risikobewertung (für den mehrfachen Eintrag von Wirkstoffen aus verschiedenen Anwendungen) und der Möglichkeiten zur Berücksichtigung von Kombinationswirkungen bzw. von endokrinen Wirkungen in der Biozid-Zulassung
- Klärung der Rechtsgrundlage bezüglich der Berücksichtigung von Daten zur Herstellung und Formulierung bei der Bewertung von Bioziden
- Anpassung gesetzlicher Regelungen als Reaktion auf zunehmenden Einsatz von Biozid-behandelten Materialien und Bauprodukten
- Ausarbeitung der Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Bioziden und der Umsetzung der Informationspflicht über Alternativen zu Bioziden

# 1 EINLEITUNG

Biozide stellen innerhalb der Chemikalien eine Stoffgruppe dar, die zunehmend ins politische und auch wissenschaftliche Augenmerk rückt. Unter dem Begriff Biozide wurden diverse Anwendungsbereiche von Pestiziden, die bis dahin an keiner anderen Stelle gesetzlich geregelt waren, zusammengefasst. Am 16. Februar 1998 trat die Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten in Kraft und infolge dessen am 28. Juni 2002 das deutsche Biozid-Gesetz. Es integriert die Regelungen, die zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG erforderlich sind, in das Chemikaliengesetz (ChemG). Kern der Neuregelung im ChemG ist der Abschnitt IIa, der das Zulassungsverfahren für Biozide regelt. Zuvor waren Biozid-Produkte ungeprüft auf dem Markt.

Laut Definition sind Biozid-Produkte Wirkstoffe und Zubereitungen, deren Zweck es ist, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen (z.B. Bakterien, Pilze, Insekten, Nagetiere) abzuschrecken, unschädlich zu machen oder zu zerstören. Zudem soll der Einsatz von Bioziden die Schädigung von diversen Gütern (u.a. Lebensmittel, Gebrauchsgegenstände, Holz, Mauerwerk) verhindern. So gehören zu den Biozid-Produkten z.B. Desinfektionsmittel aller Art, Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel, Konservierungsmittel für Fertigerzeugnisse, Mauerwerk- und Holzschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Unterwasseranstriche. Die Biozid-Richtlinie 98/8/EG unterscheidet 23 Produktarten (vgl. Kap. 2.2). Die breit gefächerte Anwendungspalette von Bioziden beinhaltet verschiedenste Wege der Umwelt-Exposition.

Es ist davon auszugehen, dass für viele Biozide relevante Emissionen in das aquatische System vorliegen. Insbesondere trifft dies für Biozid-Produkte zu, die direkt in wässriger Umgebung eingesetzt werden, wie z.B. Desinfektionsmittel für Schwimmbäder, Biozide für Kühlwassersysteme oder Antifouling-Produkte. Einträge ins aquatische System sind aber auch indirekt über diverse Pfade zu erwarten. So gelangen zahlreiche Stoffe, z.B. Biozide für die menschliche Hygiene oder Desinfektionsmittel für Oberflächen im privaten und öffentlichen Bereich, nach der Anwendung im häuslichen und gewerblichen Abwasser und anschließend in der Kläranlage. Aufmerksamkeit erhält zunehmend auch die Auswaschung von Bioziden von Gebäudefassaden und -dächern. Diese Substanzen können über die Regenwasserkanalisation in die Kläranlage oder, bei Trennkanalisation, auch direkt in den Vorfluter gelangen. Bei Biozid-Produkten für die Hygiene im Veterinärbereich ist dagegen ein Eintrag in die Gülle zu erwarten. Wird diese auf das Feld gebracht, findet ein Eintrag in das Bodenkompartment statt, von dem aus wiederum ein Eintrag in Oberflächengewässer, z.B. über Abschwemmung (run-off), oder durch Auswaschungsprozesse vom Boden ins Grundwasser möglich ist. Das gleiche gilt für Biozid-Produkte, die direkt auf oder in den Boden gelangen, wie z.B. Holzschutzmittel, oder die aufgrund sorptiver Eigenschaften mit dem Klärschlamm auf das Feld gebracht werden. Zu guter Letzt sind auch atmosphärische Einträge von leicht- und mittelflüchtigen Bioziden (z.B. aus Desinfektionsmitteln oder Insektiziden) in Böden und Gewässer zu beachten.

Die Datenlage zu Einträgen aus Biozidanwendungen und zur Belastungssituation von Gewässern ist zurzeit noch sehr dünn und häufig auf einzelne Beispiele beschränkt. Somit sind auch Aussagen über die Auswirkungen von Bioziden auf aquatische Ökosysteme im Moment äußerst schwierig. Erschwerend kommt hinzu, dass viele Biozid-Wirkstoffe nicht ausschließlich als Biozide, sondern auch in



anderen Anwendungen, z.B. im landwirtschaftlichen Sektor, eingesetzt werden. Somit können sich die Einträge aus verschiedenen Quellen im Gewässer aufsummieren.

Im Folgenden werden zunächst die biozidrechtlichen Grundlagen, der Stand des Zulassungsverfahrens für Biozid-Wirkstoffe und -Produkte und Schnittpunkte zu anderen Umweltgesetzen vorgestellt. Anschließend werden - vornehmlich anhand von Beispielen - Informationen zu Eintragungspfaden von Bioziden, Belastungssituationen und Auswirkungen dargestellt. Im abschließenden Ausblick wird der Handlungsbedarf aufgezeigt.

## **2 GRUNDLAGEN**

### **2.1 Biozid-Wirkstoffe und -Produkte**

Gemäß § 3 b Abs. 1 Nr. 1 & 2 ChemG gelten folgende Definitionen:

#### Biozid-Wirkstoffe

Stoffe mit allgemeiner oder spezifischer Wirkung auf oder gegen Schadorganismen, die zur Verwendung als Wirkstoff in Biozid-Produkten bestimmt sind; als derartige Stoffe gelten auch Mikroorganismen einschließlich Viren oder Pilze mit entsprechender Wirkung und Zweckbestimmung.

#### Biozid-Produkte

Biozid-Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Biozid-Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen, die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen, und die

- a) einer Produktart zugehören, die in Anhang V der Richtlinie 98/8/EG in der jeweils geltenden Fassung aufgeführt ist, und
- b) nicht einem der in Artikel 1 Abs. 2 der Richtlinie 98/8/EG aufgeführten Ausnahmereiche unterfallen.

### **2.2 Biozidproduktarten**

Laut Anhang V der Richtlinie 98/8/EG werden Biozidprodukte in vier Hauptgruppen eingeteilt:

- Desinfektionsmittel und allgemeine Biozid-Produkte
- Schutzmittel
- Schädlingsbekämpfungsmittel
- sonstige Biozid-Produkte.

Die Hauptgruppen sind wiederum in insgesamt 23 Biozid-Produktarten (PA) unterteilen (Tab. 1). In Deutschland werden in §4 der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG (Biozid-Zulassungs-VO) Beschränkungen der Zulassungsfähigkeit bei bestimmten Biozid-Produkten formuliert. Demnach dürfen Biozidprodukte der PA 15, 17 und 23 nicht in Deutschland zugelassen oder registriert werden und eine

Anerkennung ausländischer Zulassungen oder Registrierungen darf nicht erteilt werden.

Haben Biozid-Wirkstoffe ein breites Wirkspektrum, fallen sie häufig in mehrere PA. Ist dies der Fall, muss der Wirkstoff für jede PA einzeln geprüft und zugelassen werden. In der Praxis zeigte sich inzwischen, dass die Abgrenzung der PA untereinander teilweise schwierig ist.

**Tabelle 1.** Übersicht über die 4 Hauptgruppen (HG) und die 23 Produktarten (PA) laut Biozid-Richtlinie 98/8/EG

<b>Nr.</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>HG 1</b>	<b>Desinfektionsmittel</b>
PA 1	Biozid-Produkte für die menschliche Hygiene
PA 2	Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte
PA 3	Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich
PA 4	Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich
PA 5	Trinkwasserdesinfektionsmittel
<b>HG 2</b>	<b>Schutzmittel</b>
PA 6	Topf-Konservierungsmittel
PA 7	Beschichtungsschutzmittel
PA 8	Holzschutzmittel
PA 9	Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
PA 10	Schutzmittel für Mauerwerk
PA 11	Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen
PA 12	Schleimbekämpfungsmittel
PA 13	Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten
<b>HG 3</b>	<b>Schädlingsbekämpfungsmittel</b>
PA 14	Rodentizide
PA 15	Avizide
PA 16	Molluskizide
PA 17	Fischbekämpfungsmittel
PA 18	Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden
PA 19	Repellentien und Lockmittel
<b>HG 4</b>	<b>Sonstige Biozid-Produkte</b>
PA 20	Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel
PA 21	Antifouling-Produkte
PA 22	Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie
PA 23	Produkte gegen sonstige Wirbeltiere

### 2.3 Biozidrecht

Die Biozid-Richtlinie 98/8/EG über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten wurde am 16.02.1998 verabschiedet. Sie regelt das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten in den Mitgliedstaaten. Eine Ergänzung stellt die Richtlinie 2006/50/EG dar, die die Anhänge IVA und IVB der Biozid-Richtlinie 98/8/EG für Mikroorganismen (inklusive Viren und Pilze) anpasst. Mit Bioziden behandelte Materialien, z.B. Textilien oder Hölzer, sind von der Biozid-Richtlinie nicht erfasst.

Seit Dezember 2003 bedürfen Biozid-Produkte einer Zulassung. Sie dürfen keine unvermeidbaren Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit haben und müssen hinreichend wirksam sein. Es dürfen nur solche Biozid-Produkte zugelassen werden, in denen Wirkstoffe verwendet werden, die im Anhang I oder IA der Biozid-Richtlinie aufgenommen wurden (Positiv-Liste). Eine Zulassung kann nur für maximal 10 Jahre ausgesprochen werden. Die eingesetzten Wirkstoffe werden in einem EU-weiten Verfahren geprüft. Produktzulassungen erfolgen dagegen national. Mit dem Instrument der gegenseitigen Anerkennung werden Zulassungen zwischen verschiedenen Mitgliedstaaten autorisiert.

Es bestehen Übergangsregelungen für Wirkstoffe und Produkte, die schon vor Mai 2000 auf dem Markt waren. Dafür waren die Wirkstoffe zu identifizieren (ca. 955 Stoffe, mussten ab dem 01.09.2006 vom Markt) oder zu notifizieren (ca. 365 Stoffe, dürfen bis 2010 auf dem Markt bleiben). Diese notifizierten Wirkstoffe werden seit 2004 im EU-Altwirkstoffprogramm (Review-Programm) geprüft. Für diese Bewertung ist jeweils ein EU-Mitgliedstaat hauptverantwortlich (Berichterstattender Mitgliedstaat), alle anderen EU-Mitgliedstaaten begleiten die Bewertung in einem Konsultationsverfahren. Nach Dringlichkeit der Prüfung wurden die PA zu 4 Prioritätenlisten zugeordnet, die zeitlich gestaffelt bearbeitet werden.

**Tabelle 2:** Prioritätenlisten im EU Altwirkstoff-Programm

<b>Prioritäten- liste</b>	<b>Produktarten</b>	<b>Einreichfrist für Dossiers</b>
1	8 Holzschutzmittel 14 Rodentizide	28.03.2004
2	18 Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden 21 Antifouling-Produkte	30.04.2006
3	1 - 5 Desinfektionsmittel für verschiedene Bereiche 6 Topf-Konservierungsmittel 13 Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten	31.07.2007
4	7 Beschichtungsmittel 10 Schutzmittel für Mauerwerke 12 Schleimbekämpfungsmittel u.a.	31.10.2008

Zur Durchführung des EU-Altwirkstoffprogramms hat die Kommission auf EU-Ebene zusätzlich zur Biozid-Richtlinie die Review-Verordnungen erlassen (bisher vorhanden sind Review-Verordnungen 1-5), die detaillierte Regeln für die zweite Phase des Arbeitsprogramms zur systematischen Prüfung aller Altwirkstoffe enthalten. Desweiteren wird dort der jeweils aktuelle Stand des Review-Verfahrens (Notifizierungen im Altwirkstoff-Programm) veröffentlicht.

Für die Vermarktung von Biozid-Produkten, die notifizierte und somit im Altwirkstoff-Programm zu bewertende Wirkstoffe enthalten, gilt ebenfalls eine Übergangsfrist. Diese Produkte dürfen so lange in Verkehr gebracht werden, bis über die Aufnahme der betreffenden Wirkstoffe in den Anhang I der Biozid-Richtlinie entschieden wurde, längstens jedoch bis zum 13.05.2010.

Das Chemikaliengesetz (ChemG) setzt in Abschnitt IIa (Zulassung von Biozid-Produkten) die Biozid-Richtlinie 98/8/EG in deutsches Recht um. Zulassungsstelle für Biozid-Produkte in Deutschland ist die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Über Aspekte zum Schutz der Umwelt entscheidet sie im Einvernehmen mit dem Umweltbundesamt (UBA). Darüber hinaus sind weitere Behörden im Zulassungsverfahren eingebunden (BfR, FB 4 der BAuA).

Mehrere Verordnungen konkretisieren zusätzlich die Umsetzung der gesetzlichen Regelungen im Biozid-Bereich. Zu nennen sind hier die Biozid-Zulassungsverordnung (ChemBiozidZuV), die Biozid-Melde-Verordnung (ChemBiozidMeldeV) und die Chemikalien-Kostenverordnung (ChemKostV). Die Melde-Verordnung wurde 2005 als Übergangsregelung bis zur Zulassung von Produkten erlassen. Danach sind alle Produkte, die bereits auf dem Markt waren oder in Verkehr gebracht werden sollen, der BAuA zu melden.

Derzeit steht eine Novellierung der Biozid-Richtlinie 98/8/EG an. Die Europäische Kommission wird zum Ende des Jahres einen Vorschlag vorlegen, wobei sie angekündigt hat, eine unmittelbar geltende Verordnung zu entwerfen. Darüber hinaus wird die Europäische Kommission rechtliche Regelungen zur nachhaltigen Verwendung von Bioziden analog zu den Pflanzenschutzmitteln erarbeiten (Umsetzung der thematischen Strategie für Pestizide).

## **2.4 Stand des Biozid-Zulassungsverfahrens**

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht die Entscheidung über die Aufnahme von Biozid-Wirkstoffen in Anhang I oder IA der Biozid-Richtlinie 98/8/EG auf Basis einer umfassenden Prüfung im Vordergrund. Neben einigen Neustoffen betrifft dies v.a. das Altwirkstoff-Programm der EU. Einen Überblick über den Stand des Altwirkstoff-Programms enthält die Tabelle 2. Schon jetzt kann festgehalten werden, dass das Altwirkstoff-Programm zu einer Marktbereinigung im Bereich der Biozid-Wirkstoffe geführt hat, von ehemals ca. 1000 Stoffen sind derzeit noch rund 320 Wirkstoffe im Verfahren, viele davon aber jeweils in mehreren PA. In den meisten Fällen wurden entweder keine Dossiers eingereicht oder Dossiers zurückgezogen.

Für einige wenige Wirkstoffe der 1. Prioritätenliste ist die Prüfung bereits abgeschlossen. Für folgende Wirkstoffe wurde die Aufnahme in den Anhang I der Biozid-Richtlinie positiv beschieden:

- Produktart 8: Sulfuryl fluoride, Dichlofluanid, K-HDO, Etofenprox, Clothianidin, IBPC, Thiamethoxam, Propiconazole, Tebuconazole, Thiabendazole
- Produktart 14: Kohlenstoffdioxid (Anhang I und IA), Difenacoum, Difethialone

Alle anderen Wirkstoffe der 1. bis 3. Prioritätenliste befinden sich derzeit in unterschiedlichen Bearbeitungsphasen. Ende Oktober 2008 werden die Wirkstoffdossiers für die bislang noch nicht bewerteten Produktarten erwartet.

Sind alle Wirkstoffe eines Biozid-Produktes in den Anhang I der Biozid-Richtlinie aufgenommen, ist innerhalb von 24 Monaten ab Veröffentlichung der Aufnahmeentscheidung ein Zulassungsantrag für das betreffende Produkt zu stellen. Die Behörden entscheiden dann innerhalb von 24 Monaten über die Zulassung. Erste Anträge werden bereits 2009 erwartet. Auf nationaler wie auf EU Ebene wird daher derzeit intensiv an den technischen Voraussetzungen und den fachlichen Leitfäden für die Produktzulassung gearbeitet. Sobald erste Biozid-Produkte in anderen EU-Mitgliedsländern zugelassen sind, wird die gegenseitige Anerkennung von Zulassungen anstehen.

Derzeit sind laut ChemBiozidMeldeV ca. 18.000 Produkte auf dem deutschen Markt. Die am häufigsten enthaltenen Wirkstoffe sind in Tabelle 3 aufgezeigt.

Da das in der Biozid-Richtlinie definierte Ziel, das Altwirkstoff-Programm bis Mai 2010 abzuschließen, nicht eingehalten werden kann, soll in Kürze seitens der EU Kommission ein Vorschlag zur zeitlichen Verlängerung des Review-Programms und der Vermarktungsfähigkeit von Biozid-Produkten vorgelegt werden (voraussichtlich bis 2014).

**Tabelle 3:** Die häufigsten nach Biozid-Meldeverordnung gemeldeten Wirkstoffe

<b>Wirkstoff</b>	<b>Produktanzahl</b>
5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on / 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on	1042
Natriumhypochlorit	927
Wasserstoffperoxid	625
Didecyldimethylammoniumchlorid	600
2-Octyl-2H-isothiazol-3-on	522
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-16-alkyldimethyl-, Chloride	509
Glutaral	469
Bronopol	450
3-Iod-2-propinyl butylcarbammat	441
Peressigsäure	434
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on	392
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-18-alkyldimethyl-, Chloride	307
Propan-2-ol	277
Formaldehyd	230
Ethanol	222
(Ethylendioxy)dimethanol	221
2,2-Dibrom-2-cyanacetamid	221
Chlorpyrifos	217
m-Phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat / Permethrin	215

## **2.5 Schnittpunkte zu anderen Umweltgesetzen**

Die Abgrenzung der Biozid-Richtlinie 98/8/EG zu anderen Richtlinien ist in Artikel 1, Abschnitt 2 geregelt. Für Produkte, die in den genannten 18 Richtlinien und Verordnungen aus dem Veterinär- und Humanarzneimittelrecht, Lebensmittelrecht, Pflanzenschutzmittelrecht u.a. definiert sind oder in deren Anwendungsbereich fallen, gilt die Biozid-Richtlinie nicht.

Biozid-Produkte fallen laut §1 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) beim Inverkehrbringen unter die Bestimmungen von Abschnitt 2 GefStoffV, der die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung regelt. Dies betrifft auch Biozid-Produkte, die nicht gefährliche Stoffe oder Zubereitungen im Sinne des §3a ChemG sind. Die neue Verordnung des europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (GHS-VO) behält diese Regelung bei.

Biozide werden auch in anderen Umweltgesetzen zusätzlich zum eigentlichen Biozidrecht betrachtet. Im Folgenden werden die Schnittpunkte mit einzelnen Gesetzen kurz erläutert.

- **REACH**

REACH steht für die Verordnung EG Nr. 1907 / 2006 des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) und trat am 01.07.2007 in Kraft. Am 19.12.2007 wurde die REACH-Verordnung mit dem REACH-Anpassungsgesetz in deutsches Chemikalienrecht (ChemG) überführt. Künftig sind die Hersteller oder Importeure – und nicht mehr die Behörden - zur Ermittlung der gefährlichen Eigenschaften (wie z.B. giftig, krebserregend, umweltgefährlich) von Stoffen (Chemikalien und Naturstoffe) und zur Abschätzung der Wirkungen auf die Gesundheit und die Umwelt verpflichtet. Die Industrie übernimmt die Verantwortung für einen sicheren Umgang mit den von ihr auf den Markt gebrachten Chemikalien.

Biozide gelten nach Artikel 15, Absatz 2 REACH-Verordnung als registriert. Allerdings unterliegen Stoffe, die nicht ausschließlich in Biozid-Anwendungen eingesetzt werden, z.B. Propanole, auch den Registrierungspflichten unter REACH. Auf EU Ebene wird aktuell über die Zusammenhänge zwischen REACH und Biozid-Richtlinie intensiv diskutiert, insbesondere zum Daten- und Informationstransfer zwischen beiden Gesetzen. Auch Beistoffe in Biozidprodukten unterliegen REACH.

Da die Risikobewertung für die beiden Lebenszyklen „Herstellung des bioziden Wirkstoffes“ und „Formulierung des bioziden Produktes“ in der Biozid-Richtlinie nur unzureichend abgedeckt ist, arbeiten die Behörden derzeit an einer nationalen Strategie und prüfen, inwieweit die REACH-Verordnung hier Möglichkeiten zur Risikominimierung bietet.

- **Wasserrahmenrichtlinie**

Die Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (WWRL) verfolgt im Hinblick auf Stoffeinträge und ihre Wirkungen im Gewässer einen kombinierten Immissions- und Emissionsansatz. Durch geeignete Maßnahmenkombinationen soll sichergestellt werden, dass wissenschaftlich abgeleitete Qualitätsziele nicht überschritten werden

und somit keine Beeinträchtigung der aquatischen Ökosysteme stattfindet. Dieser Ansatz hat zur Konsequenz, dass am Regelungsort, dem Gewässer, kumulativ die Wirkungen aller relevanten Einträge, seien es Einträge aus verschiedenen Anwendungsbereichen eines Stoffes (Biozid, Pflanzenschutzmittel, Konsumgüter) oder auch aus nicht sachgemäßen Anwendungen, bewertet werden.

Angeknüpft an den Artikel 16 (Strategien gegen Wasserverschmutzung) der WRRL wurde von der EU-Kommission ein Richtlinienvorschlag über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik erarbeitet, der noch in diesem Jahr veröffentlicht werden und in Kraft treten soll. Diese Richtlinie soll die chemische Belastung der Gewässer in der Europäischen Union mit prioritären Stoffen verringern und dient somit dem Erreichen der Umweltziele der WRRL. Das Europäische Parlament und der Rat haben 2001 eine Liste von zunächst 33 prioritären Stoffen verabschiedet. Der Eintrag dieser Stoffe soll in den nächsten Jahren schrittweise reduziert werden (prioritäre Stoffe) beziehungsweise innerhalb der kommenden 20 Jahre ganz eingestellt werden (prioritäre gefährliche Stoffe). Unter den als prioritär eingestuften Substanzen finden sich auch drei, die zurzeit noch als Biozid-Wirkstoffe notifiziert sind: Diuron (PA 7, 10), Isoproturon (PA 7, 9, 10, 11, 12), Naphthalin (PA 19). Analog sollen die Mitgliedstaaten bei Stoffen vorgehen, die in ihren Flussgebieten relevant sind. Deutschland hat dies umgesetzt und Qualitätsnormen für etwa 140 Stoffe in einheitlichen Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der WRRL erlassen. Darunter finden sich mehrere Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Wenn diese Qualitätsnormen überschritten werden, verfehlen die betroffenen Wasserkörper den „guten ökologischen Zustand“.

- **Wasserhaushaltsgesetz/Abwasserverordnung**

Ein Grundsatz des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG; §1a) ist die Sicherung der Gewässer als Bestandteil des Naturhaushaltes und als Lebensraum für Pflanzen und Tiere. Für die Einleitung von Abwasser, welches einen wesentlichen Eintragspfad von Schadstoffen in Gewässer darstellt, gelten daher konkrete Anforderungen, die in der Abwasserverordnung nach §7a des WHG unter Beachtung des Standes der Technik geregelt sind. Zuordnungskriterien sind dabei nicht Einzelstoffe oder Stoffgruppen, sondern Abwasserherkunft bzw. Branchen, die in den Anhängen aufgeschlüsselt sind. Dies bietet den Vorteil, dass ein Abwasser einleitender Betrieb ganzheitlich betrachtet werden kann und so die Vermeidungs- und Verminderungsmaßnahmen eher optimiert werden können, also am Ort des Anfalls oder vor der Vermischung. In der Abwasserverordnung finden sich aktuell 56 Anhänge, von denen 14 bei der Betrachtung der Biozid-Emissionen relevant sind (Anhänge 9, 13, 22, 23, 25, 27, 28, 31, 38, 40, 48, 49, 52, 55). Für den Vollzug verbindlich sind die für die einzelnen Branchen festgelegten Grenz- und Überwachungswerte, deren Einhaltung mit Hilfe von genormten chemisch-/physikalischen und biologischen Testverfahren (Biotests) überwacht wird. Bei der Betrachtung der Biozide sind die Ergebnisse der Biotests (z.B. Giftigkeit gegenüber Fischeiern:  $G_{Ei}$ ) maßgeblich.

Niederschlagswasser gelangt größtenteils durch die kommunale Kanalisation über kommunale Kläranlagen in die Gewässer. Handlungsbedarf bestünde, wenn bei der Bewertung des Biozid-Eintrags durch Niederschlagswasser über kommunale Kläranlagen eine Relevanz nachgewiesen werden kann. Im diesbezüglichen Anhang 1 der Abwasserverordnung wird nicht konkret auf Biozide bzw. auf deren Wirkparameter eingegangen.

- **Grundwasserverordnung**

Die Grundwasserverordnung (GrWV) regelt die Anwendung der wasser- und abfallrechtlichen Vorschriften des Bundes zum Schutz des Grundwassers auf die Einleitung und den sonstigen Eintrag bestimmter gefährlicher Stoffe. Damit setzt die GrWV die Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe um. Die GrWV enthält zwei Stofflisten. Biozide fallen grundsätzlich unter die GrWV, da die Liste II Biozide und davon abgeleitete Verbindungen, die nicht in der Liste I enthalten sind, umfasst.

In der Biozid-Richtlinie 98/8/EG wird auf die Richtlinie 80/68/EWG verwiesen (Anhang IIIA, Punkt VIII 1). Im Rahmen der Dossiererstellung für die Zulassung von Biozid-Wirkstoffen muss auf die Listung der jeweiligen Stoffe in der Richtlinie 80/68/EWG und auf die daraus folgenden Maßnahmen hingewiesen werden.

- **Grundwasserrichtlinie**

Die Grundwasserrichtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung ist am 16. Januar 2007 in Kraft getreten. Sie enthält u.a. EU-einheitliche Qualitätsnormen für Nitrat und Pestizide. Der Anhang I nennt die Grundwasserqualitätsnorm von 0,1 µg/L für Wirkstoffe in Pestiziden, einschließlich relevanter Stoffwechselprodukte, Abbau- und Reaktionsprodukte und 0,5 µg/L für die Summe aller nachgewiesenen Pestizide. Als Pestizide werden dabei ausdrücklich Pflanzenschutzmittel und Biozid-Produkte verstanden. Die neue Grundwasserrichtlinie muss bis zum 16. Januar 2009 in nationales Recht umgesetzt werden. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit beabsichtigt, dies mit einer Bundesverordnung zur Umsetzung der Grundwasserrichtlinie durchzuführen. Ein Kernelement wird die Festlegung einheitlicher Schwellenwerte für die Beschreibung und Bewertung des guten Grundwasserzustandes sein. Geringfügigkeitsschwellen, die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) erarbeitet wurden, sind dabei Grundlage für die weiteren Überlegungen zur Werteableitung. Die o.a. genannten EU-weit geltenden Grundwasserqualitätsnormen für Nitrat und Pestizide (PSM und Biozide) werden durch diese Verordnung ebenfalls in deutsches Recht überführt werden.

- **Trinkwasserverordnung**

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) setzt die Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch um. Die TrinkwV 2001 enthält in Anlage 2 Grenzwerte für chemische Parameter, die in Wasser für den menschlichen Gebrauch nicht überschritten werden dürfen. Für einzelne Pflanzenschutzmittel und Biozid-Produkte wird dort ein Wert von 0,1 µg/L festgehalten. Die Summe der bei dem Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte darf 0,5 µg/L nicht überschreiten. In der Verordnung sind Pflanzenschutzmittel und Biozid-Produkte definiert als organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u.a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozid-Produkte über-



wacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist.

In der Biozid-Richtlinie 98/8/EG befindet sich in Anhang VI ein Verweis auf die Richtlinien 80/778/EWG (diese wurde durch Richtlinie 98/83/EG angepasst) und 75/440/EWG. Infolgedessen ist der Wert 0,1 µg/L in der Biozid-Zulassung ein Trigger-Wert und wird für die Beurteilung eines Risikos im Grundwasserbereich herangezogen.

Die TrinkwV 2001 regelt zudem den Einsatz von Desinfektionsmitteln in Wasserversorgungs- oder Wassergewinnungsanlagen beziehungsweise Leitungsnetzen (§5 TrinkwV 2001). Gemäß §11 TrinkwV 2001 werden die Stoffe bzw. Mittel, die dem Trinkwasser zur Desinfektion zugesetzt werden können, in einer Liste (<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/trinkwasseraufbereitung-stoffliste.htm>) der Aufbereitungsstoffe aufgeführt. In Teil 1c der Liste (Aufbereitungsstoffe, die zur Desinfektion des Wassers eingesetzt werden) sind derzeit fünf erlaubte Desinfektionsmittel enthalten. Daneben sind dort der Verwendungszweck, die Reinheitsanforderungen, die zulässige Zugabe, der Konzentrationsbereich nach Abschluss der Aufbereitung und die zu beachtenden Reaktionsprodukte geregelt. Grundlegende Aussagen u.a. zur Herstellung, Dosierung, Handhabung der Desinfektionsmittel werden in den zu beachtenden technischen Regeln aufgeführt. Alle gelisteten Stoffe und Produkte unterliegen der Zulassungspflicht nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG (PA 5).

- **Ballastwasser-Konvention**

Um die Ausbreitung von Krankheiten und von fremden Organismen durch das Ballastwasser von Schiffen in Meeresökosystemen zu verhindern, wurde im Februar 2004 die Ballastwasser-Konvention (<http://www.imo.org/conventions/>) von der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (IMO) verabschiedet.

Die Konvention schreibt die Behandlung des von Schiffen aufgenommenen Ballastwassers sowie die Prüfung und Zulassung von Behandlungsanlagen und – Desinfektionsmitteln vor. Die Anforderungen an Ballastwasserbehandlungsanlagen werden im Artikel D-2 der Konvention beschrieben und in der Guideline 8 geregelt. Viele Ballastwasserbehandlungsanlagen werden in Zukunft neben physikalisch-mechanischen Behandlungsmethoden auch Biozide zur Desinfektion des Ballastwassers verwenden. Dabei unterliegen sie der Guideline 9 der Ballastwasserkonvention, die vorschreibt, dass Biozid-behandeltes Ballastwasser nach 5 Tagen Lagerung in den Ballasttanks der Schiffe kein erhebliches Risiko für die Meeresumwelt mehr darstellen darf und die vorzulegende Daten vorschreibt. Da viele Oxidationsmittel nicht sehr persistent sind, ist mit dem Einsatz insbesondere solcher Stoffe wie Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlor, Chlordioxid zur Ballastwasserdesinfektion zu rechnen. Eine Anlage wurde bereits zugelassen, drei weitere sollen bis Ende des Jahres folgen.

Noch ist unklar, ob Ballastwasserdesinfektionsmittel in der EU der Biozid-Richtlinie 98/8/EG unterliegen sollen oder nicht.

Die Konvention soll bis Ende 2009 in Kraft gesetzt werden. Hierfür müssen 30 Staaten, die 35% der weltweiten Schiffstonnage repräsentieren, die Konvention ratifiziert haben (Deutschland hat bisher noch nicht ratifiziert).

Mit dem im April 2008 geänderten Seeaufgabengesetz (SeeAufgG) ist das UBA bei der Bewertung von Ballastwasserdesinfektionsmitteln durch das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrologie (BSH) eingebunden und führt die Bewertung von Ballastwasserbehandlungsanlagen hinsichtlich des Risikos für die Umwelt durch.

- **Antifouling-Systeme-Konvention**

Am 17. September 2008 trat eine Konvention der Internationalen Schifffahrts-Organisation in Kraft, die den Einsatz von Tributylzinn (TBT)-haltigen Antifouling-Produkten weltweit für alle Schiffstypen verbietet (<http://www.imo.org/>). Daneben enthält die Konvention Mechanismen zur Evaluation von anderen Antifouling-Systemen. Bisher wurde die Konvention, die bereits im Jahre 2001 verabschiedet worden war, von 34 Staaten ratifiziert, wobei Deutschland noch nicht ratifiziert hat. Allerdings wurde der Einsatz von TBT-haltigen Schiffsanstrichen in der EU mit der Verordnung 782/2003 bereits verboten, die auch in deutsches Recht umgesetzt ist (ChemVerbotsV). Damit ist in der EU bereits seit 2003 die Verwendung TBT-haltiger Schiffsanstriche verboten; seit dem 01.01.2008 gilt auch ein Verbot für TBT-haltige Schiffsanstriche in europäischen Häfen.

- **Infektionsschutzgesetz**

Der Zweck des Infektionsschutzgesetzes (IfSG) ist es, übertragbaren Krankheiten beim Menschen vorzubeugen, Infektionen frühzeitig zu erkennen und ihre Weiterverbreitung zu verhindern. Wenn zum Schutz des Menschen vor übertragbaren Krankheiten behördlich angeordnete Entseuchungen (Desinfektion), Entwesungen (Bekämpfung von Nichtwirbeltieren) und Maßnahmen zur Bekämpfung von Wirbeltieren, durch die Krankheitserreger verbreitet werden können, angeordnet werden, dürfen dabei nur Mittel und Verfahren verwendet werden, die von der zuständigen Bundesoberbehörde in einer Liste im Bundesgesundheitsblatt bekannt gemacht worden sind. Die Aufnahme in die Liste erfolgt nur dann, wenn die Mittel und Verfahren hinreichend wirksam sind und keine unverträglichen Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt haben. Das UBA ist Einvernehmensbehörde in Bezug auf die Auswirkungen auf die Umwelt und die Wirksamkeit von Mitteln und Verfahren zur Entwesung sowie zur Bekämpfung von Ratten und Mäusen. Derzeit laufen die Listung unter Infektionsschutzgesetz und die Zulassung nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG, die entscheidend für die Verkehrsfähigkeit der Produkte ist, noch parallel, auch wenn es sich um die gleichen Produkte handelt.

Desinfektionsmittel im Bereich der Schwimm- und Badebeckenwasserhygiene fallen unter die Biozid-Richtlinie 98/8/EG (PA 2). Bei ihrer Anwendung gilt zudem §37, Abs. 2 IfSG. Demnach dürfen im Schwimm- und Badebeckenwasser von öffentlichen Frei- und Hallenbädern keine chemischen Stoffe enthalten sein, die die menschliche Gesundheit schädigen können.

- **IVU-Richtlinie/BVT**

Seit die EG-Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) 1996 in Kraft ist, muss der Betrieb emissionsrelevanter Industrieanlagen in allen Mitgliedstaaten der Europäischen Union genehmigt werden. Dabei ist vorgeschrieben, dass besonders umweltrelevante neue Industrieanlagen die besten verfügbaren Techniken (BVT) anwenden.

Seit dem 30. Oktober 2007 gilt dies auch für besonders umweltrelevante alte Industrieanlagen.

Die BVT im Einzelnen sind in der IVU-Richtlinie nicht konkretisiert. Artikel 17 (2) der IVU-Richtlinie sieht einen Informationsaustausch über die besten verfügbaren Techniken vor, wobei die Ergebnisse in sogenannten BVT-Merkblättern niedergeschrieben werden. Diese werden von der Europäischen Kommission veröffentlicht und sind bei der Festlegung von Genehmigungsaufgaben zu berücksichtigen ([Download der BVT-Merkblätter](#)). Anstelle verbindlicher Grenzwerte werden in den BVT-Merkblättern die BVT und die damit verbundenen erreichbaren Emissions- und Verbrauchswerte beschrieben. Die Mitgliedstaaten können daraus geeignete Emissionsgrenzwerte und sonstige Genehmigungsanforderungen ableiten. Deutschland legt den Stand der Technik weiterhin bundeseinheitlich fest. Die BVT-Merkblätter werden allerdings als Hintergrundinformation, als Argumentationshilfe und für die Genehmigung untypischer Anlagen verwendet.

Einige BVT-Merkblätter nehmen Bezug auf Biozide. Ein Beispiel ist das BVT-Merkblatt Lederindustrie. Bei der Lederherstellung können Biozide in Weiche-, Pickel- und Gerbprozessen eingesetzt werden. Das BVT-Merkblatt Lederindustrie enthält eine Schätzung zu Emissionen von Bioziden und BVT-Schlussfolgerungen zum Biozid-Einsatz. Als Biozide sollen Produkte mit der niedrigsten Umweltbelastung und der niedrigsten Toxizität, in der niedrigsten Dosis eingesetzt werden, z.B. Natrium- oder Kaliumdimethylthiocarbamat. Zu Einsatz und Einsatzbegrenzung der Biozide, die für die Ausrüstung von feuchten gegerbten Zwischenprodukten verwendet werden, liegen im BVT-Merkblatt Lederindustrie allerdings keine BVT-Schlussfolgerungen vor. Das BVT-Merkblatt Textilindustrie konzentriert sich bei den BVT-Schlussfolgerungen zum Biozid-Einsatz auf die Mottenschutz-ausrüstung. Für verschiedene Aufmachungsarten der Textilmaterialien werden Maßnahmen benannt, um die Einsatzmenge von Insektenschutzmitteln und Emissionen zu begrenzen. Das BVT-Merkblatt Textilindustrie enthält keine Informationen zu Emissionen oder emissionsbegrenzenden Maßnahmen für weitere Biozid-Ausrüstungen von Textilien (z.B. antibakteriell ausgerüstete Sportbekleidung, Socken). Auch das BVT-Merkblatt Industrielle Kühlsysteme beschäftigt sich mit dem Einsatz von oxidierenden und nicht oxidierenden Bioziden in Kühlsystemen. Zudem sind Maßnahmen zur Verminderung von Emissionen genannt.

In der Biozid-Zulassung könnten BVT-Merkblätter bei der Auflagenerteilung zur Risikominderung oder im Bereich der nachhaltigen Verwendung von Bioziden eine Rolle spielen.

- **TA Luft**

In der TA Luft sind die Anlagen zur Herstellung von Ausgangssubstanzen für Pflanzenschutzmittel und von Bioziden unter 5.4.4.1r geregelt. Die staubförmigen Emissionen im Abgas (Gesamtstaub, einschließlich schwer abbaubarer, leicht anreicherbarer und hochtoxischer organischer Stoffe) dürfen als Mindestanforderung den Massenstrom 5 g/h oder die Massenkonzentration 2 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

Ferner sind Anlagen, in denen Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel oder ihre Wirkstoffe gemahlen oder maschinell gemischt, abgepackt oder umgefüllt werden, unter 5.4.4.2 geregelt. Staubhaltige Abgase sind an der Entstehungsstelle zu erfassen und einer Entstaubungseinrichtung zuzuführen. Die staubförmigen Emissionen im Abgas (Gesamtstaub, einschließlich schwer abbaubarer, leicht anreicherbarer und hochtoxischer organischer Stoffe) dürfen als Mindestanforderung

den Massenstrom 5 g/h oder die Massenkonzentration 5 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten. Bei staubförmigen Emissionen, die zu 10 vom Hundert oder mehr aus sehr giftigen Stoffen oder Zubereitungen bestehen, darf die Massenkonzentration im Abgas 2 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.

- **Bauprodukte-Richtlinie**

Unter der Bauprodukte-Richtlinie (89/106/EWG) bekommen nach harmonisierten Europäischen Normen hergestellte Bauprodukte die CE-Kennzeichnung und dürfen dann in der EU frei verkehren. Bisher ist es nicht gelungen, Umwelt- und Gesundheitsaspekte in die harmonisierten Normen zu integrieren. Dies soll in der nächsten Normengeneration geschehen. Da die Normen offen geschrieben sind, ist es für die Normanwender (Bauherren, Bauaufsicht, Bauwirtschaft, Architekten, Baumarktkunden) heute meist nicht möglich, anhand der CE-Kennzeichnung und ihrer Begleitdokumentation zu erfahren, ob ein Bauprodukt mit Bioziden behandelt worden ist oder nicht. In einigen Normen steht in der CE-Kennzeichnung PT für preservative treatment (ohne nähere Angaben). Um die Gewässerbelastung durch Biozidauswaschung aus behandelten Bauprodukten künftig erfassen und beschränken zu können, ist es wichtig, dass die Schnittstelle zwischen der Biozid-Richtlinie 98/8/EG und der heutigen Bauprodukte-Richtlinie (wird im Moment überarbeitet und ab ca. 2011 durch eine Bauprodukte-Verordnung ersetzt) in Zukunft präziser ausgestaltet wird.

- **Altholz-Verordnung**

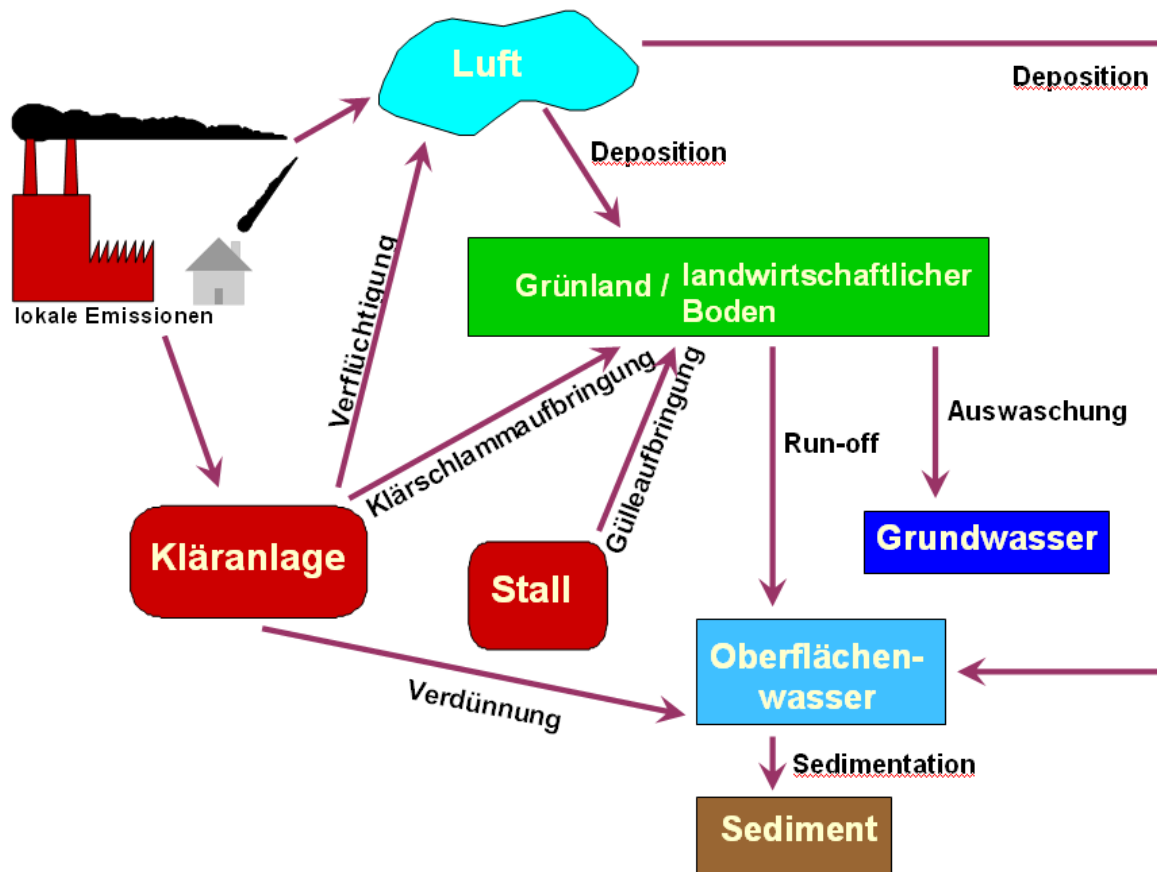
Die Altholzverordnung (AltholzV) regelt die stoffliche und energetische Verwertung sowie die Beseitigung von Altholz. In der Verordnung wird Altholz in vier Altholzkategorien eingeteilt, wobei unter A IV mit Holzschutzmitteln behandeltes oder mit einer anderweitigen entsprechend hohen Schadstoffbelastung behaftetes Altholz fällt. Ausgenommen ist PCB-haltiges Altholz im Sinne des §2 Nr. 5 AltholzV. Altholz der Kategorie IV darf nur für die Gewinnung von Synthesegas zur weiteren chemischen Nutzung und zur Herstellung von Aktivkohle/Industrieholzkohle genutzt werden. Betreiber einer Altholzbehandlungsanlage haben sicherzustellen, dass bei der vorgesehenen Verwertung nur die hierfür zugelassenen Altholzkategorien eingesetzt werden. Der Anhang III enthält hierzu eine Auflistung der Zuordnung gängiger Altholzsortimente im Regelfall.

## **3 EINTRÄGE UND AUSWIRKUNGEN VON BIOZIDEN IN GEWÄSSER**

### **3.1 Eintragspfade und Belastungssituation**

Wie im Folgenden detailliert erläutert, führen Biozid-Anwendungen zu vielfältigen Einträgen in die Umwelt, wobei direkte und indirekte Eintragspfade in Gewässer vorliegen (Bild 1). Zurzeit sind reale Messdaten zu Biozidbelastungen nur vereinzelt zu finden. Hinzu kommt, dass häufig eine Zuordnung der festgestellten Umweltbelastung zu verschiedenen Quellen kaum möglich ist, da Biozide-Wirkstoffe auch anderweitig (z.B. als Pflanzenschutzmittel oder für nicht biozide Zwecke als Industrie-

chemikalie) verwendet werden. Auch die Informationen über die Einsatzmengen von Biozid-Produkten beschränken sich derzeit auf Schätzungen, die in wenigen Ländern (z.B. Dänemark oder Schweiz) oder für bestimmte Produktgruppen (z.B. Produkte des täglichen Bedarfs, Kühlwasser-Biozide, Desinfektionsmittel in Krankenhäusern) durchgeführt wurden (Gartiser et al. 2000, Lassen et al. 2000, Gartiser & Ulrich 2002, Hahn et al. 2005, Bürgi et al. 2007).



**Bild 1** Indirekte Eintragspfade für Biozide in Gewässer

Um im Vollzug Biozide einer Risikobewertung unterziehen zu können, werden Umweltexpositionsschätzungen unter dem Aspekt einer realistischen worst-case Betrachtung durchgeführt. Dabei wird versucht, den gesamten Lebenszyklus einer Substanz (Produktion, Formulierung, Anwendung, Gebrauchsphase) zu berücksichtigen. Für jeden Lebenszyklusabschnitt erfolgt die:

- Schätzung der Emissionen in verschiedene Umweltkompartimente (Zielgröße = Emissionsrate z.B. in kg pro Tag);
- Beurteilung des Verhaltens, des Transports und des Verbleibs des Stoffes in der Umwelt;
- Schätzung der Expositionshöhe für jedes betroffene Umweltkompartiment (Zielgröße = Predicted Environmental Concentration (PEC) z.B. in g pro L oder g pro kg)

Bei der Umweltexpositionsschätzung werden hauptsächlich produktart-spezifische EU- oder OECD-Emissionsszenariendokumente (engl. emission scenario documents, ESDs) als Leitfäden verwendet. Für die Mehrzahl der PA nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG stehen bereits ESDs zur Verfügung. Trifft dies nicht zu oder sind einzelne Anwendungen in den biozidspezifischen ESDs nicht enthalten, werden auch ESDs aus dem Industriechemikalien-Bereich eingesetzt. In Einzelfällen erfolgt auch eine generische Emissionsschätzung mit Hilfe der A- und B-Tabellen des EU Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment (2003).

### 3.1.1 Direkter Eintrag ins Gewässer

Ein direkter Eintrag von Bioziden in Gewässer ist bei zahlreichen Anwendungen von Biozid-Produkten verschiedenster Produktarten (PA) zu erwarten. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Antifouling-Produkte (PA 21) schon auffällig geworden. Betroffen sind allerdings auch z.B. Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl-systemen (PA 11). Das Thema Ballastwasser in der Schifffahrt muss an dieser Stelle ebenfalls erwähnt werden. Bisher wird der Einsatz von Desinfektionsmitteln in Ballastwasser jedoch nicht über die Biozid-Richtlinie geregelt (siehe Kapitel 4).

Desweiteren erfolgt ein direkter Eintrag von Bioziden, v.a. von Schutzmitteln für Mauerwerk (PA 10), durch die direkte Einleitung von Regenwasser in Vorfluter. Bei Regenwasserentlastungen erreichen zudem Biozide aus häuslichen und gewerblichen Abwässern unbehandelt das Gewässer.

Im Folgenden sollen diese Bereiche anhand konkreter Beispiele beleuchtet werden:

- **Antifouling-Produkte**

Unter Antifouling-Produkten versteht man Produkte zur Bekämpfung des Wachstums und der Ansiedlung von bewuchsbildenden Organismen (Mikroben und höhere Pflanzen- und Tierarten) an Wasserfahrzeugen, Ausrüstungen für die Aquakultur und anderen im Wasser eingesetzten Bauten. Ins öffentliche Bewusstsein geraten ist diese Produktgruppe durch den großmaßstäblichen Einsatz von Antifoulingfarben, die auf **Tributylzinn** (TBT) basierten. Das Wirkprinzip dieser Antifoulingfarben beruht auf einer kontinuierlichen Abgabe von TBT an das umgebende aquatische Milieu. In zahlreichen Untersuchungen wurde TBT ubiquitär in aquatischen Systemen nachgewiesen, wobei entlang von Schifffahrtsrouten und besonders in Häfen sogenannte „hot spots“ anzutreffen waren (Klingmüller & Watermann 2003, BMU 2006). Insbesondere stellten Sedimente eine Senke für TBT dar. Da für TBT zudem gezeigt wurde, dass sich endokrine Wirkungen bei besonders sensitiven aquatischen Organismen schon bei Konzentrationen von wenigen ng/L einstellen (Klingmüller & Watermann 2003), wurde der Einsatz von TBT-haltigen Antifouling-Produkten z.B. in Deutschland verboten (ChemVerbotsV).

Im Bereich des Biozidvollzugs wird derzeit die Aufnahme von zehn Antifouling-Wirkstoffen in Anhang I unter PA 21 geprüft (s. 5. Review-Verordnung), darunter Tolyfluanid und Irgarol. Da das Wirkprinzip aller Antifouling-Produkte voraussichtlich die kontinuierliche Abgabe der Biozide in die aquatische Umgebung ist, kann aus den Erkenntnissen zum TBT abgeleitet werden, dass für den Fall der Zulassung ein relevanter direkter Eintrag in Binnen- und marine Gewässer zu erwarten ist. Messdaten liegen für diese Substanzen bis jetzt aber nur vereinzelt vor.

**Tolyfluanid**, das auch noch bei den Schutzmitteln (PA 7, 8 und 10) notifiziert ist, wurde in den letzten Jahren auffällig, da festgestellt wurde, dass aus dem stabilen Metaboliten Dimethylsulfamid bei der Trinkwasserozonierung krebserregendes N-Nitroso-Dimethylamin entsteht. Aus diesem Grund hat das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit im Februar 2007 die Anwendung tolyfluanidhaltiger Pflanzenschutzmittel im Freiland ausgesetzt ([www.bvl.bund.de/](http://www.bvl.bund.de/)).

**Irgarol** (Cybutryne), das auch bei den Schutzmitteln (PA 7, 9 und 10) notifiziert ist, dient seit Mitte der 80er Jahre verstärkt als Ersatzstoff für TBT in Schiffsanstrichen. Da Studien in Salzwasser zeigten, dass Irgarol in der Umwelt nicht nur sehr stabil, sondern auch toxisch gegenüber Algen ist, hatten einige EU-Länder (DK, S, GB, NL) bereits nationale Anwendungsbeschränkungen oder Verbote ausgesprochen. Auch im UBA-Bericht „Meeresumweltschutz – Reduzierung des Eintrags gefährlicher Stoffe“ an das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurde 2004 unter anderem für Irgarol ein Anwendungsverbot als Antifoulingmittel vorgeschlagen. Für PA 21 wurde dennoch ein Dossier für Irgarol eingereicht, das Salzwasseranwendungen beantragt. Federführender Mitgliedstaat im Rahmen der Biozid-Bewertung von Irgarol sind die Niederlande, die Bewertung des Dossiers wird in Kürze erwartet.

Während für Salzwasser bereits Kenntnisse über Umweltkonzentrationen von Irgarol vorliegen (Boxall et al. 2000, BMU 2006, UBA 2007, MUDAB 2008) war für Binnengewässer die Datenlage lange Zeit sehr dürftig. Aus diesem Anlass hat das UBA (Fachgebiet IV 2.5) ab 2004 eine umfangreiche Studie zum Vorkommen, Verhalten und zu den Auswirkungen von Irgarol durchgeführt (UBA 2007). Neben der Untersuchung von Gewässern und Sedimenten in Nord-Ost Deutschland, vor allem in der Nähe von Yachthäfen und Steganlagen, fanden Mesokosmen-Studien in der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage statt.

Die Untersuchungen in den Teich-Mesokosmen zeigten, dass die Aufwuchs- und Makrophytengemeinschaften sehr sensibel auf eine nur einmalige Zugabe des Irgarols reagierten. Signifikante Effekte ( $EC_{10}$ , Konzentration bei der ein 10%iger Effekt im Vergleich zur Kontrolle auftritt, Parameter Gesamtbiomasse) waren z.B. bei Chlorophyceen (Grünalgen, Bestandteil des Aufwuchses) bereits bei 10 ng/L zu beobachten. Auch die hormonelle Wirkungen von Irgarol auf die zwitterige Süßwasserschlamm-Lungenschnecke *Radix balthica* ( $EC_{10}$ : 32 ng/L, Parameter Spermatogenese) konnte im Auftrag des UBA gezeigt werden (Untersuchungen durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Oehlmann (Universität Frankfurt a. Main), sowie Dr. B. T. Watermann, LimnoMar, Hamburg). Dass Irgarol relativ persistent in Oberflächengewässern ist, zeigte sich an der im Mesokosmos ermittelten Halbwertszeit von  $\geq 100$  Tagen für das Gesamtsystem (Wasser, Sediment). Ein Teil des Irgarols wurde dabei zum kaum minderpotenten Metaboliten M1 umgewandelt.

Die vom UBA 2005/2006 stichprobenartig durchgeführten Analysen von Oberflächengewässern in unterschiedlichen Bundesländern zeigen, dass in der Nähe von Yachthäfen (Marinas) und Steganlagen häufig Wasser-Konzentrationen von Irgarol im Bereich von 20 - 50 ng/L zu finden sind (Maximum 226 ng/L). Die Sedimentkonzentrationen lagen dabei im Bereich von 8 – 36  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Trockenmasse). Auch der Metabolite M1 wurde nachgewiesen (Wasser-Konzentrationen häufig 5 - 20 ng/l). Dass die Wirkstoff- und Metabolitenkonzentrationen in Oberflächengewässern deutlich ansteigen, wenn im Frühjahr die angestrichenen Boote zu Wasser gelassen werden, wurde 2007 in Messungen an einem Berliner Standort gezeigt. Höhere Konzentrationen konnten 2007 auch an anderen Standorten in Deutschland gemessen werden.

Insgesamt verdeutlichen die Studien, dass die Konzentrationen, bei denen in den Mesokosmen negative Effekte bei Organismen auftreten, im Bereich der in der Umwelt gemessenen Konzentrationen liegen. Eine Beeinträchtigung verschiedener Organismengemeinschaften in den untersuchten Gewässerbereichen durch Irgarol ist wahrscheinlich, zumal in der Mesokosmenstudie Irgarol nur einmalig appliziert wurde, unter natürlichen Bedingungen jedoch eine länger andauernde Belastung mit Irgarol durch Leaching-Prozesse aus Bootsrümpfen zu erwarten ist. Aus der hohen Wirksamkeit gekoppelt mit hormonellen Wirkungen und der schweren Abbaubarkeit lässt sich schließen, dass Irgarol kein geeigneter Ersatzstoff für TBT ist.

Die Untersuchungsergebnisse zu Irgarol wurden deshalb im Februar 2007 dem Technical Meeting on Biocides (TM I 07, EU-Kommission, Brüssel) vorgestellt. Der UBA-Bericht wird nun im Rahmen der Biozid-Bewertung von Irgarol berücksichtigt werden.

Für den LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ wurde 2007 zudem vom UBA ein "Stoffdatenblattentwurf Irgarol" erarbeitet und eine Umweltqualitätsnorm für Binnenoberflächengewässer von 2 ng/L vorgeschlagen. Auch der Arbeitskreis des BLAC „Fachfragen und Vollzug“ wurde 2008 über die vorliegenden Ergebnisse informiert. Einzelne Bundesländer berücksichtigen infolge der UBA-Studie den Wirkstoff Irgarol schon in ihren Messprogrammen.

Da biozidhaltige Antifouling-Produkte aufgrund ihrer Wirkweise vermutlich durchweg Bedenken aus Umweltgesichtspunkten auslösen werden, aus wirtschaftlicher Sicht die Verwendung solcher Produkte für die Schifffahrt aber von großer Bedeutung ist, versucht das UBA seit geraumer Zeit, die Entwicklung von und die Diskussion über Alternativen anzuregen. So wurde eine Machbarkeitsstudie für ein Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 für biozidfreie Antifouling-Produkte (Watermann et al. 2004) und die Prüfung der Auswirkungen von Siliconölen (Bestandteile von nicht-erodierenden Antihaft-Beschichtungen auf Siliconbasis) auf die marine Umwelt in Auftrag gegeben (Nendza & Herbst 2007). Auch ein Gutachten zum Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen befindet sich derzeit in der Bearbeitung (s. Kapitel 4).

Leider stieß der Vorschlag für ein Umweltzeichen für biozidfreie Antifouling-Produkte bislang nicht auf Interesse seitens der Industrie, so dass bisher keine Vergabekriterien verabschiedet werden konnten.

- **Kühlwasser**

Biozide werden in Kühlwasseranlagen eingesetzt, um den Befall durch Schadorganismen wie z.B. Mikroben, Algen und Muscheln zu verhindern. Dabei hängt die Verwendung der Biozide sehr stark vom Kühlwassersystem ab, wie im UBA-Forschungsprojekt „Environmentally compatible cooling water treatment chemicals“ festgestellt wurde (Gartiser & Ulrich 2002). Prinzipiell kann zwischen der Kreislaufkühlung (offen oder geschlossen) und der Durchflussskühlung unterschieden werden. In Durchflussskühlungssystemen wird das erwärmte Wasser direkt ins angeschlossene Gewässer abgegeben, wobei auch ein Kühlturm zwischengeschaltet sein kann, um einen Teil der Wärme abzuführen. Durchflussskühlungssysteme, die hauptsächlich in Kraftwerken eingesetzt werden, sind durch einen hohen Wasserbedarf charakterisiert. Der starke Wasseraustausch hat aber den Vorteil, dass Konditionierungschemikalien in weniger als 10 % der Anlagen verwendet werden müssen (Gartiser & Ulrich 2002).



Bei der offenen Kreislaufkühlung (die Wärme wird an die Luft abgegeben) wird deutlich weniger Frischwasser benötigt, nur 2 - 5 % verglichen mit der Durchflusskühlung. Dafür muss das Wasser jedoch mit Bioziden oder anderen Zusätzen konditioniert werden, um Ablagerungen und Biomassewachstum zu verhindern. Um dem zu starken Aufkonzentrieren von Wasserinhaltsstoffen in der offenen Kreislaufkühlung entgegenzuwirken, wird ein Teil des Wassers regelmäßig ausgetauscht. Das benutzte Kühlwasser wird dabei direkt oder über eine Kläranlage entsorgt. In geschlossenen Kreislaufkühlungen wird das Wasser selten ausgetauscht.

Insgesamt schätzte die UBA-Studie deutschlandweit einen Kühlwasserverbrauch von 27 Milliarden m<sup>3</sup> durch Kraftwerke (v.a. Durchflusssysteme) und von 5 Milliarden m<sup>3</sup> durch industrielle Anlagen, wobei 376 Millionen m<sup>3</sup> aus offenen Kreislaufkühlsystemen stammten. Der Verbrauch an oxidierenden Bioziden in Kühlsystemen wurde auf ca. 4000 t/a extrapoliert (v.a. in Durchflusssystemen), nicht oxidierende Biozide wurden in der Größenordnung von 125 t/a eingesetzt (v.a. in offenen Kreislaufsystemen). Während bei den oxidierenden Bioziden v.a. Chlorgas, Chlorfreisetzende Verbindungen, Wasserstoffperoxid und 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantion (BCDMH) verwendet wurden, kamen bei den nicht oxidierenden Bioziden v.a. Isothiazolinone, 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA) und quartäre Ammoniumverbindungen zum Einsatz (Gartiser & Ulrich 2002). Nicht oxidierende Biozide werden dabei generell portionsweise als Schockbehandlung dem Kühlwasser zugesetzt.

Viele Biozide, v.a. die oxidierenden, werden bei der beabsichtigten bioziden Wirkung durch Hydrolyse, Adsorption, biologischen Abbau oder Verflüchtigung im Kühlsystem eliminiert, wobei allerdings stabile Desinfektionsnebenprodukte wie Trihalomethane, AOX oder Bromate entstehen können. Bei den nicht oxidierenden Bioziden soll in der Praxis die Biozid-Elimination im Kühlwasser über einen Biotest kontrolliert werden. Laut Anhang 31 der Abwasserverordnung ist bei der Abflutung von Hauptkühlkreisläufen von Kraftwerken und sonstigen Kühlkreisläufen die Abgabe von Kühlwasser in die Umwelt nur bei einem Wert von  $G_L \leq 12$  ( $G_L$  = Giftigkeit gegenüber Leuchtbakterien) erlaubt. Häufig werden aber sogenannte Eliminationskurven im Labor ermittelt, aus denen die Wartezeit nach einer Schockbehandlung entnommen wird. Vorgeschriebene Bedingungen, nach denen ein solcher Test durchgeführt werden muss, gibt es allerdings nicht.

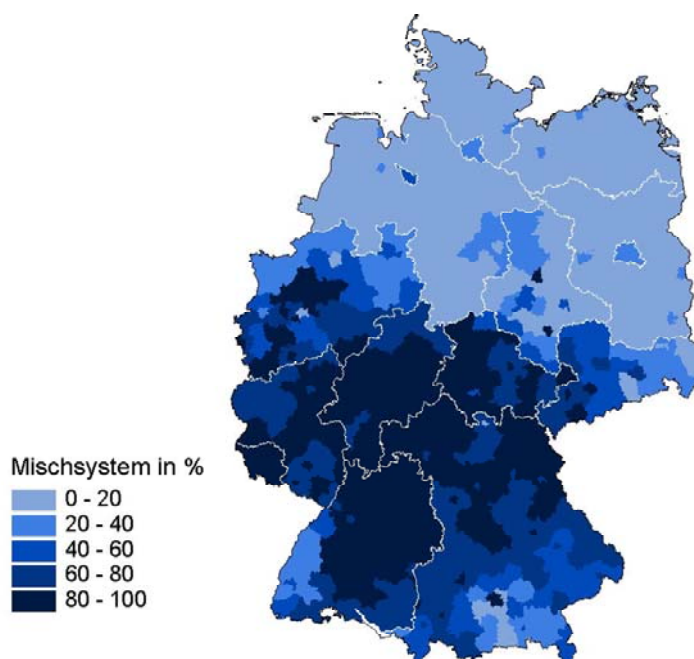
Testweise wurden in der UBA-Studie 12 Kühlwasserproben nach dem festgelegten Zeitraum untersucht. Sie zeigten generell eine geringe Ökotoxizität gegenüber Algen, Daphnien und Leuchtbakterien. Ein positiver Befund eines Kühlwassers in einem Genotoxizitätstest (umu-assay) konnte einem Biozid mit Isothiazolinonen und Bronopol zugeordnet werden (Gartiser & Ulrich 2002). Informationen über Biozid-Wirkstoffkonzentrationen in abgelassenen Kühlwässern liegen dagegen bisher nicht vor. In einem Einzelfall (2006) wurde Irgarol durch das UBA (Fachgebiet IV 2.5) in einer Oberflächenwasserprobe, die im Bereich der Abwassereinleitung eines Kraftwerkes in Sachsen entnommen wurde, in einer Konzentration von 25,6 µg/L bestimmt. Die Anwendung von Irgarol in der Kühlwasseranlage wurde mittlerweile eingestellt.

- **Regenwassereinleitung und -überläufe**

In Deutschland wird Niederschlagswasser in den meisten bebauten oder flächenhaft versiegelten Gebieten zu einem erheblichen Anteil über die Kanalisation abgeleitet. Dabei beträgt der Anteil des Trennsystems an der öffentlichen Kanalisation derzeit

39,8 % (Hillenbrand et al. 2005, Bild 2). In Trennsystemen wird das Regenwasser getrennt vom Schmutzwasser direkt zum Vorfluter geleitet. Nur Oberflächenabflüsse mit einem hohen Verschmutzungspotenzial werden dabei in Regenklärbecken vorbe-handelt.

Auch im Mischsystem können direkte Einträge ins Gewässer bei Starkregenereignissen stattfinden, da die Systeme nur zum Teil in der Lage sind, die plötzlich anfallenden Wassermengen zwischenzuspeichern, um sie anschließend der Kläranlage zuzuleiten. Nicht speicherbare Wassermengen werden über Regenüberläufe und Regenüberlaufbecken in die Gewässer entlastet. Bei diesem Wasser handelt es sich um Mischwasser aus Niederschlags- und Schmutzwasser. Schätzungen zufolge gelangen auf diesem Wege in Deutschland 2,6 % vom in das Mischsystem eingeleiteten Schmutzwasser ohne Behandlung in die Gewässer (Hillenbrand et al. 2005). Dies hat zur Folge, dass nicht nur Biozide im Regenwasser, sondern auch Biozide, die vorwiegend ins Abwasser gelangen (s. Kapitel 3.1.2.1), teilweise direkt in Gewässer emittiert werden.



**Bild 2** Verbreitung von Misch- und Trennsystem in Deutschland (2004)

Da Niederschlagswasser vor der Einleitung in die Kanalisation häufig Dächer, Fassaden und Straßen abspült, ist es nicht frei von umweltbelastenden Stoffen. So werden, nach einer Abschätzung innerhalb des UBA-Forschungsprojektes „Einträge von **Kupfer**, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen“ (Hillenbrand et al. 2005), in Deutschland pro Jahr 58,9 t Kupfer aus Dach-, Dachrinnen- und Fassadenmaterial in Gewässer eingetragen, wovon 32,1 t über Regenwasserkanäle eingebracht werden. Kupfer gehört zu den traditionell verwendeten Materialien im Hochbau. Es wird aber wegen seiner bioziden Wirkung auch als Biozid-Wirkstoff betrachtet und wurde deshalb in mehreren PA notifiziert, darunter bei den Schutzmitteln für Mauerwerk (PA 10) und den Antifouling-Wirkstoffen (PA 21).

Neben der Belastung des Regenwassers mit Schwermetallen rücken die organischen Biozid-Wirkstoffe, die im Fassaden- und Dachbereich eingesetzt werden, immer mehr ins Bewusstsein. Die Kenntnisse über Biozidanwendungen in diesem Bereich und die Austragung der Wirkstoffe in Gewässer sind allerdings gering, obwohl der biozide Materialschutz im Gebäudebereich bereits vielfach Stand der Technik ist. Besonders wärmegeämmte Kompaktfassaden an Neubauten und sanierten Gebäuden sind häufig vom Algen- und Pilzbefall betroffen, wenn keine Biozide verwendet werden (Burkhardt et al. 2008). Eine Umfrage im Schweizerischen Maler- und Gipsunternehmer-Verband zeigte, dass biozidhaltige Fassadenbeschichtungen auf mehr als der Hälfte der im Jahr 2005 bearbeiteten Fläche eingesetzt wurden, mit zunehmender Tendenz (Burkhardt et al. 2006).

Die im Fassaden- und Dachbereich eingesetzten Biozide fallen nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG größtenteils unter die Schutzmittel für Mauerwerk (PA 10) oder die Beschichtungsschutzmittel (PA 7). Je nach Einsatz können auch Holzschutzmittel (PA 8, s. Kapitel 3.1.2.2) betroffen sein. Es ist zudem bekannt, dass Farben und Putze auch Topfkonservierungsmittel (PA 6) zum Schutz der Produkte in Lagerbehältern und Gebinden enthalten (Burkhardt et al. 2006). Derzeit sind allein in PA 10 noch 80 Biozid-Wirkstoffe notifiziert. Produktrecherchen und Umfragen in der Schweiz deuten aber darauf hin, dass zurzeit in der Praxis im Fassadenbereich v.a. Carbendazim, Diuron, 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), 3-Iodo-2-Propinylbutylcarbamate (IPBC), Irgarol, Octyl-Isouthiazolinon (OIT), Terbutryn und Zinkpyrithion eingesetzt werden (Burkhardt et al. 2006; Bürgi et al. 2007). Die Anwendungskonzentration der Wirkstoffe kann dabei bis zu 4% betragen (Bürgi et al. 2007). Nach einer Befragung von Dachfarben-Herstellern in Deutschland werden in diesem Segment v.a. Isothiazolinone (BIT, OIT, Methylisothiazolinon (MIT)), Diuron, Terbutryn und Carbendazim verwendet (LUA NRW 2005). In dieser Studie zeigte sich zudem, dass Dachfarben-Hersteller zum Teil andere Biozide angeben als tatsächlich in den Farben zu finden sind. Als ein möglicher Grund wurden hier unbekannte Rezepturänderungen der Biozid-Zulieferer genannt (LUA NRW 2005, Jungnickel et al. 2008).

An der Fassade sind Biozide nur wirksam, wenn sie aus der Fassadenmatrix in die wässrige Phase gelangen und so die Zielorganismen erreichen können. Um eine lang anhaltende Wirksamkeit zu erreichen, sind die Produkte so entwickelt, dass Biozide bei ausreichender Feuchte in der Fassade an die Oberfläche diffundieren (Burkhardt et al. 2009). Somit werden bei jedem abflusswirksamen Regenereignis Biozide abtransportiert. In Laborstudien wurde die Auswaschung von Diuron, Irgarol, Terbutryn und Carbendazim mittels Schlagregenintervallen von verputzten Fassadenpanelen nachgewiesen, wobei unter den Versuchsbedingungen die Konzentrationen im Abfluss mit der Zeit über beinahe 2 Größenordnungen exponentiell abnahmen (Burkhardt et al. 2009). Der Irgarol Metabolit M1 trat nur unter Einfluss von UV-Bestrahlung auf. Konzentrationsunterschiede zwischen den Wirkstoffen ließen auf eine Abhängigkeit des Austrags von der Wasserlöslichkeit, dem Photoabbau, der Verflüchtigung und dem Bindungsvermögen in der Putzmatrix schließen. Bezogen auf die gesamte Verwitterungsdauer wurden von der eingesetzten Menge 7% Carbendazim, 19 % Irgarol, 21% Terbutryn und 29% Diuron im Fassadenabfluss wiedergefunden (Burkhardt et al. 2008b). In einer schwedischen Studie wurde die Auswaschung von Bioziden aus Holzfassaden-Farben untersucht. Unter Freilandbedingungen (32 Tage, 191 mm Regen) wurden dabei Auswaschungsraten von 13 mg IPBC und 38 mg Bronopol pro m<sup>2</sup> aus bemalten Holzplatten festgestellt (Togerö 2004). Eine Zusammenfassung weiterer Laborstudien zur Auswaschung von Bioziden aus Fassaden ist bei Schoknecht et al. (2002) zu finden.

Zehn reale Abflussereignisse an drei exponierten biozidhaltigen Westfassaden wurden in einem Feldversuch von Walser et al. (2008) beprobt. An zwei neuen Fassaden wurden dabei Terbutryn-Konzentrationen im Bereich von einigen hundert µg/L und an einer vierjährigen Fassade Irgarol- bzw. Diuron-Konzentrationen von einigen 10 bis wenigen hundert ng/L gemessen.

Auch für vier Dachfarben wurde die Auswaschung von Bioziden im Laborexperiment (Farbauftrag auf Glasplatten, Eintauchen in synthetischen Regen) nachvollzogen (LUA NRW 2005, Jungnickel et al. 2008). Im Auswaschungswasser wurden Terbutryn und Carbendazim nachgewiesen, wobei für eine 95%ige Auswaschung eine Zeit von 200 - 2000 h ermittelt wurde. Wie schnell ein Wirkstoff aus einer Farbe eluierte, hing dabei von der spezifischen Kombination aus Farbe und Wirkstoff ab. Isothiazolinone, die ebenfalls in den Farben enthalten waren, konnten im Auswaschungswasser nicht detektiert werden. Sie wurden anscheinend sehr schnell, vermutlich durch Bio- und Photoabbau, im Wasser abgebaut (LUA NRW 2005, Jungnickel et al. 2008). Eine mit Hilfe der Laborergebnisse erfolgte Modellierung der Biozidkonzentrationen im Dachabflusswasser zeigte abnehmende Konzentrationen mit (a) Zunahme der Regendauer und (b) Zunahme der Regenintensität. Da die modellierten Konzentrationen signifikante Werte erreichten, kommt die Studie zum Schluss, dass die Nutzung von Dachabflusswasser von frisch mit biozid-haltigen Farben gestrichenen Dächern nicht ratsam ist (LUA NRW 2005, Jungnickel et al. 2008).

**Terbutryn**, das sowohl in PA 7, 9 und 10 notifiziert ist, darf in fast der gesamten EU seit 2004 nicht mehr als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden (in Deutschland lief die Zulassung schon 1997 aus), weshalb diese Eintragsquelle in die Gewässer in den darauffolgenden Jahren weggefallen sein sollte. Somit besteht theoretisch die Möglichkeit, spezifisch die Einträge aus der Biozidanwendung ins Gewässer zu verfolgen. Eine unerlaubte Nutzung von Terbutryn-Pflanzenschutzmitteln, verzögerte Emissionen aus landwirtschaftlich genutzten Böden oder eine Rücklösung aus Sedimenten könnten die Ergebnisse hierbei allerdings verfälschen.

Parallel zu Irgarol wurde Terbutryn 2005/2006 durch das UBA (Fachgebiet IV 2.5) in Oberflächengewässern aus 6 Bundesländern untersucht. Es wurde fast überall nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen lagen im Bereich von nicht nachweisbar bis 48 ng/L, stets jedoch unterhalb der Irgarol-Konzentrationen. In den großen Fließgewässern Bayerns wurde Terbutryn während des Monitorings 2006 des Bayerischen Landesamtes für Umwelt ebenfalls nachgewiesen. Die Maximalwerte lagen bei 20 ng/L (Donau), 110 ng/L (Main) und 140 ng/L (Regnitz) (LfU Bayern 2007). In der Unterelbe wurde eine Terbutryn-Konzentration von 2,4 ng/L gemessen (Gerwinski 2002). Weitere Messergebnisse aus dem Jahr 2003 für Flussmündungen und Nordsee sind in BMU-Bericht Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 enthalten (BMU 2006).

In vier kleinen Flusssystemen in Hessen wurde Terbutryn zwischen September 2003 und September 2006 durchweg gefunden, ohne dass ein abnehmender Trend zu verzeichnen war (Quednow & Püttmann 2007). In zwei Flusssystemen lag die durchschnittliche Terbutryn-Konzentration über dem Trigger-Wert der Trinkwasser-verordnung von 0,1 µg/L, als maximale Konzentration wurden 5,6 µg/L gefunden. Auch die Gewässerqualitätsnorm von 30 ng/L in Oberflächengewässern, vorgeschlagen durch die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), wurde somit häufig überschritten. Als einen signifikanten Eintragspfad in die Flüsse für Terbutryn wurden Kläranlagen-Abflüsse identifiziert, in denen an zwei Terminen Konzentrationen von

bis zu 2,53 µg/L gemessen wurden. Die Messresultate weisen allerdings auch darauf hin, dass es weitere, nicht identifizierte Quellen gab (Quednow & Püttmann 2007).

Terbutryn wurde in den vergangenen Jahren auch in einigen Grundwasser-Monitoring-Programmen der Bundesländer gemessen. In einigen Proben konnte Terbutryn dabei in Konzentrationen von  $\leq 0,1$  µg/L nachgewiesen werden, in wenigen Fällen auch in Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 µg/L (UBA-Grundwasser-Datenbank aus Messdaten der Länder). Auch Carbendazim wurde in ein Grundwasser-Monitoring-Programm integriert und in einigen Proben mit Konzentrationen von  $\leq 0,1$  µg/L gefunden. Diuron haben fast alle Bundesländer in den letzten Jahren überwacht. Es wurde regelmäßig in Grundwässern nachgewiesen, zum Teil mit Konzentrationen über 1 µg/L (UBA-Grundwasser-Datenbank aus Messdaten der Länder). Da bei den ans UBA gemeldeten Messdaten keine Informationen über die Herkunft der Grundwasserproben (ländliches oder urbanes Gebiet) mitgeliefert werden, ist eine Quellenzuordnung der Stoffeinträge nicht möglich.

### **3.1.2 Indirekte Einträge ins Gewässer**

Die Eintragungsmöglichkeiten von Bioziden in Gewässer über indirekte Eintragungspfade sind sehr vielfältig. Auch wenn die Datenlage für Biozide selbst noch sehr dünn ist, kann das Umweltverhalten dieser Stoffgruppe anhand von Erkenntnissen zu anderen Umweltschadstoffen, wie Human- und Veterinärpharmaka, abgeleitet werden. Da zahlreiche Biozide, die in Haushalt oder Gewerbe eingesetzt werden, zumindest teilweise im Abwasser landen, ist der Pfad über die Kläranlage sehr bedeutend. Entscheidend für den Eintrag ins Gewässer ist dabei, inwieweit die angeschlossene Kläranlage in der Lage ist, die entsprechende Substanz aus dem Abwasser zu eliminieren. Zu unterscheiden ist allerdings zwischen der Elimination infolge eines definitiven biologischen Abbaus und der Sorption an den Belebtschlamm. Ist der biologische Abbau unvollständig, werden Metabolite, die mitunter kaum weniger potent wirken als die Ausgangssubstanz und persistent sein können, ins angeschlossene Gewässer eingetragen. An den Klärschlamm sorbierte Biozide gelangen, vorausgesetzt sie werden nicht bei den anaeroben Prozessen im Faulturn zersetzt, über den Austrag auf landwirtschaftlich genutzte Böden in die Umwelt. Ungeachtet, ob die Biozide direkt auf den Boden gelangen oder als ein Bestandteil von Gülle und Klärschlamm, sind nachfolgend Einträge in Gewässer möglich. Eine Ursache können Run-off Ereignisse ins Oberflächengewässer sein. Aber auch die Auswaschung in tiefere Bodenschichten und somit mögliche Einträge ins Grundwasser sind nicht zu vernachlässigen. Abschließend ist der Eintragungspfad über die Luft ins Gewässer zu nennen. Biozide, die in die Luft austreten, können direkt oder gebunden an Aerosole, auf Wasser- oder Bodenoberflächen abgelagert werden (trockene und nasse Deposition).

#### **3.1.2.1 Eintragungspfad Kläranlage**

Ein Eintrag in die Kläranlage kann für sehr viele Biozide aus verschiedenen PA vorausgesetzt werden. Insbesondere sind hier die Desinfektionsmittel (PA 1, 2, 4) zu nennen. Auch Schutzmittel für Fasern und Leder (PA 9) gelangen durch die Reinigung der entsprechenden Produkte in kommunale und gewerbliche Abwässer. Diverse Schutzmittel für Beschichtungen, Holz und Mauerwerk für den Außenbereich können über Regenwasser in die Kläranlage eingetragen werden (s. auch Kapitel

3.1.1). Bei einem Einsatz in Innenräumen können diese Schutzmittel nach dem Putzen mit dem Reinigungswasser in die Kanalisation gelangen. Auch der Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln im Haushalt oder Gewerbe kann auf diese Weise zu Biozid-Einträgen in der Kläranlage führen. Eine Besonderheit stellt hier der direkte Einsatz von Rodentiziden (PA 14) in der Kanalisation dar.

- **Desinfektionsmittel**

Bei den Desinfektionsmitteln müssen für einen Eintrag in die Kläranlage vor allem Biozide für die menschliche Hygiene (PA 1), für den Privatbereich und das öffentliche Gesundheitswesen (PA 2) und für den Lebens- und Futtermittelbereich (PA 4) betrachtet werden. Unter die Biozid-Produkte für die menschliche Hygiene fallen die Hand- und Hautdesinfektionsmittel. Diese enthalten häufig große Anteile an Alkoholen und werden vorwiegend in Krankenhäusern und Arztpraxen, in der Pflege und im lebensmittelverarbeitenden Bereich eingesetzt (Bürgi et al. 2007). Marktstudien zeigten, dass auch Handwaschmittel im Verbraucherbereich vermehrt mit Triclosan und Isopropanol formuliert werden, wobei nicht eindeutig ist, ob diese Produkte unter die Desinfektionsmittel oder unter die Kosmetika fallen (Bürgi et al. 2007). PA 2 umfasst Biozid-Produkte zur Desinfektion der Luft sowie von Oberflächen, Stoffen, Einrichtungen und Möbeln, die nicht direkt mit Lebens- oder Futtermitteln in Berührung kommen, und zwar sowohl im privaten als auch im öffentlichen und industriellen Bereich, einschließlich Krankenhäuser. Hierunter fallen auch Putzmittel für private Haushalte, die mit einer antimikrobiellen Wirkung deklariert sind. Allerdings enthalten konventionelle, nicht deklarierte Putzmittel zum Teil die gleichen Inhaltsstoffe (Bürgi et al. 2007). Unter PA 4 sind Produkte zur Desinfektion von Einrichtungen, Behältern, Besteck und Geschirr, Oberflächen und Leitungen, die bei der Herstellung, Beförderung, Lagerung oder dem Verzehr von Lebens- oder Futtermitteln und Getränken verwendet werden, zusammengefasst.

Im Bereich Desinfektionsmittelverbrauch nehmen Krankenhäuser eine exponierte Stellung ein. Über Krankenhausabwässer ist demzufolge mit einem hohen Eintrag an Desinfektionsmitteln in Kläranlagen zu rechnen. Dort kommt es dann in der Regel zu einer Verdünnung. Der durchschnittliche Anteil von Krankenhausabwasser an der hydraulischen Belastung kommunaler Kläranlagen liegt bei etwa 2 - 3% (Gartiser et al. 2000).

Für zwei Krankenhäuser (Universitätsklinikum, Kreiskrankenhaus) wurde 1995 in einer ersten UBA-Studie der Desinfektionsmittelverbrauch abgeschätzt (Gartiser et al. 1995). Dabei wurde ein durchschnittlicher Verbrauch von 3,0 und 5,1 g Wirkstoffe pro Tag und Bett ermittelt. Im Zentralkanal ergaben sich daraus theoretische Konzentrationen von 3,2 und 7,9 mg/L. In beiden Häusern wurden zur Desinfektion überwiegend Aldehyde beziehungsweise Aldehydabspalter eingesetzt. Für Flächen-desinfektionen setzte man im Kreiskrankenhaus zudem Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV) ein (Gartiser et al. 1995).

In einer Anschlussstudie wurden die Einträge von Desinfektionsmitteln an sechs weiteren Kliniken bilanziert (Gartiser et al. 2000). Über alle acht Kliniken hinweg ergab sich ein mittlerer Gesamtverbrauch an Flächen-, Instrumenten- und Hautdesinfektionsmitteln von 27 g pro Tag und Bett, wobei der Hauptteil auf alkoholische Hautdesinfektionsmittel zurückzuführen war. Da diese zum großen Teil verdunsten, können sie als kaum abwasserrelevant angesehen werden. Ohne Berücksichtigung der Alkohole lag der Wirkstoffverbrauch an Desinfektionsmitteln bei 4,4 g pro Tag und Bett. Dies entsprach einer theoretischen mittleren Konzentration im Abwasser

von rund 9 mg/L. Haut- und Händedesinfektionsmittel erreichten dabei maximal 10 - 15% des Gesamtverbrauchs (Gartiser et al. 2000).

Das Wirkungsspektrum in den einzelnen Häusern war sehr heterogen und abhängig von den Hauptlieferanten. Einige Kliniken setzten überwiegend aldehydische Flächen- und Instrumentendesinfektionsmittel ein, während andere in diesem Bereich vor allem QAV verwendeten. Zum Teil waren auch Alkyl-Aminderivate, insbesondere Glucoprotamin, von Bedeutung. Bei den Haut- und Händedesinfektionsmitteln wurden Halogenabspalter (überwiegend PVP-Iod) und Ethacridinlactat, in geringerem Umfang auch Mecetroniumetilsulfat eingesetzt. Nicht zu vernachlässigen waren dabei die Einträge aus Küchenbetrieben und Wäschereien.

Inwieweit die ermittelten theoretischen Konzentrationen im Abwasser wirklich vorliegen, konnte in der Studie nicht festgestellt werden (Gartiser et al. 2000). Ein Teil der Wirkstoffe wird bereits während der Anwendung verdunsten (Alkohole, Aldehyde) oder reagiert mit anderen Abwasserinhaltsstoffen. So ist bekannt, dass QAV mit anionischen Tensiden ein Ionenpaar bilden und dabei inaktiviert werden. QAV, Aldehyde und andere Wirkstoffe reagieren zudem mit Zellproteinen zu schwerlöslichen Verbindungen. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass eine Beeinträchtigung der Klärleistung kommunaler Kläranlagen durch Desinfektionsmittel aus dem Krankenhausbereich in der Regel nicht zu erwarten ist. Bei kleineren Kläranlagen kann dies unter ungünstigen Bedingungen (Stoßbelastung) aber nicht ausgeschlossen werden (Gartiser et al. 2000).

Die **linearen quaternären Ammoniumverbindungen** (QAV) stellen bei den Desinfektionsmitteln eine wichtige Stoffgruppe dar. Als QAV bezeichnet man lineare organische Ammoniumverbindungen mit quartären Stickstoff-Atomen, d.h. das N-Atom hat vier Bindungen zu C-Atomen und ist permanent positiv geladen. QAV gehören zu den kationischen Tensiden. Neben dem Einsatz als Desinfektionsmittel (Notifizierungen in allen PAs) sind QAV in vielen PAs der Hauptgruppe Schutzmittel gemeldet. Daneben werden sie unter anderem in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

In der Schweiz wurden mittels einer Stoffflussanalyse die Einträge von fünf wichtigen QAV (4 Benzalkoniumchloride (BAC) & Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC-C10)) in Gewässer abgeschätzt und die zu erwartenden Umweltkonzentrationen modelliert (Morf et al. 2007). Der geschätzte Gesamtverbrauch bei bioziden Anwendungen in der Schweiz betrug pro Jahr für BAC 90 t und für DDAC rund 30 t. Die gesamten Emissionen wurden auf 8,4 t (BAC) und 2,6 t (DDAC) pro Jahr berechnet, wovon rund 5 t pro Jahr in Gewässer emittieren. Bei den Modellierungen zeigte sich ein sehr hoher Anteil an diffusen Emissionen für BAC und DDAC (>90%). Für QAV kann eine gute Eliminationsleistung in Kläranlagen über Sorption erwartet werden. Die Abschätzungen verdeutlichten, dass für sorptive Substanzen über Regenwasserentlastungen und Exfiltration aus defekten Abwasserkanälen mit höheren Einträgen in Gewässer zu rechnen ist als über gereinigtes Abwasser. Nicht-biozide Anwendungen spielten insbesondere für BAC Einträge eine große Rolle, sie waren aber auch für DDAC nicht vernachlässigbar (Morf et al. 2007).

Der Wirkstoff **Triclosan** ist derzeit bei den Desinfektionsmitteln in PA 1 und 3 notifiziert, genauso wie bei den Beschichtungsschutzmitteln (PA 7) und den Schutzmitteln für Fasern (PA 9). Es ist bekannt, dass Triclosan als Bakterizid in Textilien zum Einsatz kommt. Zudem wird es in vielen Kosmetikprodukten (Shampoo, Deodorant u.a.) als Konservierungsmittel verwendet. Eine Zusammenfassung des Einsatzes von Triclosan ist bei Rüdell et al. (2004) zu finden.

In der Schweiz wurde Triclosan in Abwässern und Oberflächengewässern nachgewiesen (Lindström et al. 2002). In den Abläufen von fünf Kläranlagen wurden dabei Triclosan-Konzentrationen zwischen 110 und 650 ng/L festgestellt; dies entsprach einer Fracht von 0,3 – 4,3 g pro 10`000 Personen und Tag. Die Eliminationsleistung der Kläranlagen für Triclosan lag dabei bei 44 - 92 %. Auch Methyl-Triclosan wurde in den Abwässern mit Konzentrationen von bis zu 11 ng/L nachgewiesen (Fracht  $\leq$  0,04 g pro 10`000 Personen und Tag, Lindström et al. 2002). Methyl-Triclosan wird wahrscheinlich durch biologische Methylierung aus Triclosan gebildet.

Während in einem Bergsee kein Triclosan nachweisbar war, wurden in zwei Seen und einem Fluss, die definitiv Abwässer aufnehmen, Konzentrationen von bis zu 74 ng/L gefunden (Methyl-Triclosan bis zu 2 ng/L, Lindström et al. 2002). Eine regionale Massenbilanz für einen der Seen deutete auf die Elimination von Triclosan im Oberflächenwasser hin, während Methyl-Triclosan sehr stabil war. In Laborexperimenten konnte daraufhin gezeigt werden, dass die Ursache für die Elimination vermutlich der schnelle direkte Photoabbau des dissoziiert vorliegenden Triclosan war (Lindström et al. 2002). Weitere Literatur über Triclosan-Funde in Abwässern und Oberflächengewässern wurde bei Rüdél et al. (2004) zusammengefasst.

Auch bei der Untersuchung von Fischproben aus diversen Schweizer Seen wurde Methyl-Triclosan nachgewiesen (Balmer et al. 2004). Der Anreicherungsfaktor (BCF) im Fisch (bezogen auf den Lipidgehalt) im Vergleich zur Wasserkonzentration lag dabei im Bereich von  $\log BCF_L$  5,0 – 5,4. Die Ergebnisse zeigten zudem einen positiven Zusammenhang zwischen der abgeschätzten Abwasserbelastung des Sees und der Konzentration im Fisch. Bei Fischen aus zwei unbelasteten Seen wurde kein Methyl-Triclosan nachgewiesen (Balmer et al. 2004).

In einem UBA-Forschungsprojekt der Umweltprobenbank wurden in einem aktuellen und retrospektiven Monitoring (1994-2003) ebenfalls Fischproben (Brassenmuskulatur) aus den Beständen der Umweltprobenbank auf Triclosan, Methyl-Triclosan und Clorofen analysiert (Rüdél et al. 2004). Clorofen ist ein weiterer notifizierter Desinfektionsmittelwirkstoff (PA 2, 3). Untersucht wurden Proben aus Rhein, Saar, Elbe, Mulde, Saale, Donau und dem Belauer See. Letzterer diente als Referenzstandort. In Brassen aus dem Belauer See konnte keine der analysierten Substanzen nachgewiesen werden. Relativ häufig wurden Triclosan und Chlorofen dagegen in Fischen aus Saar, Rhein und Saale gefunden. Die Methyl-Triclosan-Gehalte (64 – 650 ng/g Lipid) waren in allen Brassenproben signifikant höher als die Gehalte von Triclosan. Die Belastung der Brassenmuskulatur mit Methyl-Triclosan nahm in der Reihenfolge Belauer See <<< Elbe, Mulde, Donau < Rhein < Saar < Saale zu. Für einige Probenahmestandorte (Saale, Mulde, Rhein, Saar) war zudem über den Gesamtzeitraum ein signifikant ansteigender Trend der Methyl-Triclosan-Gehalte zu erkennen (Rüdél et al. 2004).

**Silber** wird zunehmend als Biozid eingesetzt, sowohl in Biozid-Produkten als auch in behandelten Materialien, z.B. in Textilien (in Sportkleidung, Unterwäsche, Socken und Schuhen), in Waschmaschinen (Silberelektrolyse), in der Lebensmittelindustrie (Bakterizid in beschichteten Kunststoffen) sowie als Desinfektionsmittel (in Schwimmbädern). Dadurch ist ein erhöhter Eintrag in die Umwelt gegeben. Silber gelangt aus unterschiedlichen Quellen in kommunale Kläranlagen, wobei Silber, das als Biozid verwendet wird, einen unbekanntem Anteil an den diffusen Quellen hat (Hund-Rinke et al. 2008). Biozid-Wirkstoffe mit Silber (u.a. Silberchlorid, Silbernitrat, Silberzeolith A, Silbernatriumhydrogenzirconiumphosphat) sind derzeit noch in sehr vielen PAs



notifiziert (PA 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 13). In einem UBA-Gutachten wurde eine erste Abschätzung der eingesetzten Menge an biozidem Silber durchgeführt, gestützt auf Veröffentlichungen und zahlreiche Interviews. Danach ergab sich für das Jahr 2007 eine Einsatzmenge von 8.000 kg für Deutschland, wovon ca. 6.600 kg im Bereich der Wasserbehandlung eingesetzt wurden (Hund-Rinke et al. 2008). Ca. 1.100 kg Silber kamen in Bereichen zum Einsatz, in denen es auch als Nanosilber benutzt werden kann. Der UBA-Bericht fasste die wenigen verfügbaren Messdaten zu Silber in Kläranlagen, Gewässern und Sedimenten zusammen und stellte sie den bekannten Effektdaten für eine erste Risikoabschätzung gegenüber (Hund-Rinke et al. 2008). Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das Umweltrisiko durch den erwarteten Silbereintrag vermutlich gering ist, aber weitere Daten erforderlich sind, um es gänzlich auszuschließen.

- **Schutzmittel**

In den letzten Jahren wurden vermehrt Biozide aus der Hauptgruppe der Schutzmittel in kommunalen Kläranlagen nachgewiesen. Wie bereits dargestellt, können diese zum Beispiel aus behandelten Textilien stammen (s. auch Triclosan, Kapitel 3.1.2.1 Desinfektionsmittel) oder durch Dach- und Fassadenabschwemmungen über das Regenwasser in die Kanalisation gelangen (s. auch Kapitel 3.1.1, Regenwassereinträge). Daneben werden Biozid-Wirkstoffe auch im Innenbereich von Gebäuden verwendet (Beschichtungsschutzmittel PA 7 und Holzschutzmittel PA 8) oder befinden sich als Konservierungsmittel in Fertigerzeugnissen (Topf-Konservierungsmittel PA 6). Diese Biozide können ebenfalls bei der Anwendung oder in der Gebrauchsphase freigesetzt und teilweise über das Abwasser in die Kläranlage eingebracht werden.

**Propiconazol** (s. auch Kapitel 3.1.2.2 Holzschutzmittel) und **Tebuconazol** gehören beide zu der Gruppe der Azol-Fungizide, die als potenziell endokrin wirksame Stoffe bekannt sind. Beide Biozid-Wirkstoffe sind derzeit in diversen PAs notifiziert (PA 7, 8, 9, 10, 12, 20). In einer Schweizer Studie wurden Propiconazol und Tebuconazol in allen untersuchten Kläranlagenabläufen nachgewiesen (Kahle et al. 2008). Die Propiconazol-Konzentrationen lagen dabei im Bereich von 5 - 40 ng/L (mittlere Fracht 0,0061 mg pro Person und Tag), während Tebuconazol im Bereich von 1 - 10 ng/L zu finden war (mittlere Fracht 0,0017 mg pro Person und Tag). Die Elimination in den Kläranlagen war für beide Substanzen gering. Auch in einer Reihe von Schweizer Seen konnten Propiconazol und Tebuconazol nachgewiesen werden (Konzentrationen <1 - 2 ng/L). Die für die Seen berechneten pro-Kopf-Frachten waren meist höher als die in den Kläranlagenabläufen, was auf zusätzliche Einträge in die Oberflächengewässer durch landwirtschaftliche Nutzung (beide Stoffe sind auch als Pflanzenschutzmittel zugelassen) oder direkte Regenwassereinträge hinweist. Imazalil, ein weiteres Azol-Fungizid, das in PA 3 und 20 notifiziert ist, wurde in einigen Kläranlagenabläufen in Konzentrationen von bis zu 10 ng/L detektiert (Kahle et al. 2008).

Propiconazol wurde in den letzten Jahren auch in einige Grundwasser-Monitoring-Programme der Bundesländer integriert. In einigen Proben konnte Propiconazol dabei in Konzentrationen von  $\leq 0,1 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden, in 2 Fällen auch in Konzentrationen zwischen  $0,1$  und  $1 \mu\text{g/L}$ , wobei eine Zuordnung zu Eintragsquellen auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht möglich ist (UBA-Grundwasser-Datenbank aus Messdaten der Länder).

- **Schädlingsbekämpfungsmittel**

Ein Eintrag von Schädlingsbekämpfungsmitteln in die Kläranlage ist für diverse Substanzen zu vermuten, insbesondere wenn diese im Haushalt und Gewerbe oder direkt in der Kanalisation verwendet werden. Zurzeit liegen allerdings nur wenige Messdaten vor.

In Kläranlagen weltweit wurde inzwischen **N,N-Diethyl-m-toluamid** (DEET), ein Insektenschutzmittel, notifiziert unter PA 19 und 22, nachgewiesen (Gerecke et al. 2002, Weigel et al. 2004, Glasmeyer et al. 2006., Nakada et al. 2006). In Deutschland wurde in einer Hamburger Kläranlage eine Konzentration von 210 ng/L im Zufluss und von 130 ng/L im Abfluss gemessen (Weigel et al. 2004). Die Elimination von DEET in Kläranlagen ist nicht effektiv (Nakada et al. 2006). Auch in zahlreichen Oberflächengewässern und im Meer (Tromsø Sund) wurde DEET nachgewiesen (Dsikowitzky et al. 2004, Weigel et al. 2004., Glasmeyer et al. 2006, Hollender 2007).

### **3.1.2.2 Eintragspfad Boden**

Biozide, die auf den Boden gelangen, können nachfolgend in Gewässer eingetragen werden. Run-off Ereignisse von Bodenoberflächen in Oberflächengewässer spielen hier ebenso eine Rolle wie Auswaschungsprozesse in tiefere Bodenschichten und der mögliche Eintrag ins Grundwasser. Vor allem Biozide, die im Außenbereich von Bebauungen eingesetzt werden, können in den Boden eingetragen werden. Zum einen ist hier die Abschwemmung von Dach- und Fassadenbereichen oder auch von Zäunen mit dem Regenwasser zu nennen (s. auch Kapitel 3.1.1 Regenwasser-einträge), wenn dieses nicht in die Kanalisation abgeleitet, sondern ortsnah versickert wird. Zum anderen können bei der Aufbringung von Putz, Farben, Lacken usw. auch direkte Einträge in den Boden stattfinden, zum Beispiel durch Tropfverluste beim Streichen. Auch Schädlingsbekämpfungsmittel wie Rodentizide (PA 14) und Molluskizide (PA 16) landen u.U. bei der Anwendung teilweise auf dem Boden. Ein Eintrag von Bioziden über die Gülle in den landwirtschaftlich genutzten Boden ist sowohl für Desinfektionsmittel, die für die Hygiene im Veterinärbereich eingesetzt werden (PA 3), als auch für Schädlingsbekämpfungsmittel, die in Tierställen verwendet werden (PA 18), möglich. Schließlich werden Biozide, die in der Kläranlage über die Sorption an Belebtschlamm eliminiert werden (s. Kapitel 3.1.2.1), bei der Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen mittransportiert, wenn sie nicht im Faulturn zersetzt werden konnten.

- **Holzschutzmittel**

Biozid-Wirkstoffe in Holzschutzmitteln (PA 8) unterliegen, ähnlich wie Biozide in Schutzmitteln für Mauerwerk (PA 10), der Auswaschung. Laborstudien zur Auswaschung von Holzschutzmitteln werden bei Schoknecht et al. (2002) zusammengefasst. In einem UBA-Projekt über den Einfluss von Testparametern in Leaching Tests auf die Biozid-Emission von behandelten Hölzern wurden unter anderem auch Freiland-Experimente durchgeführt (Schoknecht et al. 2004). Mit Propiconazol behandelte Hölzer von unterschiedlicher Länge und Oberfläche wurden in verschiedenen Ausrichtungen dem Regen ausgesetzt. Die kumulierten Verluste von Propiconazol lagen bei 100 bis 150 mg/m<sup>2</sup> innerhalb von 200 Tagen und einer Regenmenge von 350 bis 400 L/m<sup>2</sup>. Dies entsprach einer täglichen Emission von 0,4 mg/m<sup>2</sup> bei den kürzeren Hölzern mit glatter Oberfläche, während die längeren Hölzer mit der rauen Oberfläche 0,7 mg/m<sup>2</sup> pro Tag emittierten. Pro Liter Regenwasser

wurde ein Propiconazol-Verlust zwischen 0,1 und 6,5 mg/m<sup>2</sup> beobachtet (Schoknecht et al. 2004).

Entscheidend für Auswaschungsverluste ist der Zeitraum zwischen Imprägnierung und Auslieferung, in der das eingebrachte Schutzmittel dauerhaft im Holz fixiert wird. In einem UBA-Gutachten wurde in diesem Zusammenhang ein Prüfverfahren zur Ermittlung von Mindestfixierzeiten von Holzschutzmitteln entwickelt (Schoknecht et al. 2003). Insbesondere bei gewerblichen Imprägnierbetrieben, welche das behandelte Holz vor der Weiterverwendung auf offenen Lagerplätzen zwischenlagern, ist eine Gefährdung des Grundwassers durch Holzschutzmittel-Wirkstoffe oder deren Abbauprodukte zu erwarten, wie auch die historische Erfahrung zeigt (Klein & Hermann 2003). Um diese Gefährdung besser abschätzen zu können, hat das UBA die Weiterentwicklung eines Computermodells zur Versickerung (McPelmo) vergeben (Klein & Hermann 2003). Integriert wurden dabei die Resultate aus den Auswaschungsstudien von Holzschutzmitteln (Schoknecht et al. 2004) und aus einem Gutachten zur geographischen Verteilung von Holzschutzmittel anwendenden Betrieben in Deutschland (Langer & Forst 2001).

Neben der Auswaschung können Holzschutzmittel auch bei der Aufbringung auf den Boden gelangen. In einem UBA-Projekt wurden Wirkstoffverluste beim Streichen eines Zaunes durch nicht ausgebildete Personen mit und ohne Wind in einer Testserie mit verschiedenen Holzschutzformulierungen getestet (Uhlig et al. 2007). Die Verluste lagen bei Holzschutzmitteln mit Propiconazol (vier Formulierungen) zwischen <0,01 und 6 % des Wirkstoffs. Als Einflussgrößen für den Verlust wurden dabei der Wind, die Schnelligkeit beim Streichen und die Menge an Holzschutzmittel, die pro Streichgang mit dem Pinsel aufgenommen wurde, identifiziert. Bei einer Holzschutzformulierung, die Tolyfluanid enthielt, lagen die Verluste zwischen 0,03 und 0,6 % des Wirkstoffs (Uhlig et al. 2007).

- **Einträge über Klärschlamm und Gülle**

Viele Biozide, die in die Kläranlage gelangen (s. Kapitel 3.1.2.1), sorbieren zumindest teilweise an den Belebtschlamm. So wurde zum Beispiel mittels Belebtschlamm-Extraktion für Propiconazol, notifiziert für PA 7, 8, 9, 10, 12 und 20, ein Verteilungskoeffizient zwischen Schlamm und Wasser von  $\log K_d$  2,9 ermittelt (Kahle et al. 2008). Für Permethrin (PA 8, 9, 18, 19, 22) und Carbendazim (PA 7, 9, 10, 11, 12) sind  $\log K_d$  Werte von 3,5 und 2,2 für Belebtschlamm bekannt (Kupper et al. 2006). Die sorbierten Stoffe im abgezogenen Schlamm unterliegen im Faulturn dem anaeroben Bioabbau. Für einige Substanzen kann dies zu einer deutlichen Abnahme der Menge im Schlamm führen, wie es zum Beispiel für Permethrin gezeigt wurde (Kupper et al. 2006). Werden die sorbierten Biozid-Wirkstoffe allerdings nicht anaerob abgebaut, erfolgt ihr Eintrag in den Boden mit der Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen.

Ebenfalls auf landwirtschaftliche Böden aufgebracht werden Biozide, die sich in Gülle befinden. Nach den durchgeführten Expositionsschätzungen wird dies vermutlich z.B. für Cyfluthrin (Insektizid, PA 18) und Cyanamid (Desinfektionsmittel PA 3) der Fall sein. Nach dem Aufbringen können diese Biozide bei Regenereignissen partikelgebunden oder gelöst in angrenzende Oberflächengewässer oder in tiefere Bodenschichten bis hin zum Grundwasser transportiert werden. Untersuchungen aus dem Bereich der Veterinärpharmaka, die ebenfalls über die Gülle in die Umwelt gelangen, verdeutlichten dies. So wurden für einige Sulfonamide (Veterinär-Antibiotika) Testplot und Feldstudien durchgeführt, die unterschiedliche Verluste je nach Bodenart

und Versuchsbedingungen ergaben (Boxall et al. 2002, Burkhardt et al. 2005, Kreuzig et al. 2005, Stoob et al. 2005). Auch die Auswaschung von Sulfonamiden aus einem sandigen Boden in oberflächennahes Grundwasser wurde beobachtet (Hamscher et al. 2005). Für Biozide, die mit Klärschlamm oder Gülle auf den Boden aufgebracht werden, sind zurzeit keine Messdaten bekannt.

### 3.1.2.3 Eintragspfad Luft

Biozide, die einen Dampfdruck  $> 10^{-6}$  Pa haben, können in die Luft austreten und anschließend direkt oder gebunden an Aerosole wieder auf Wasser- oder Bodenoberflächen abgelagert werden. Die Verflüchtigung von Biozid-Wirkstoffen ist im Grunde bei fast jeder Anwendung von Biozid-Produkten möglich, wobei die physikalischen Eigenschaften der Substanzen über das Ausmaß entscheiden.

Der Biozid-Wirkstoff **2-Methyl-4-isothiazolin-3-on** (MIT) ist vielfältig notifiziert (PA 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 22). Unter anderem wird MIT als Konservierungsstoff in Dispersionsfarben verwendet. In einer UBA-Studie wurde die Verflüchtigung von MIT nach der Anwendung in Innenräumen untersucht. Die Konzentrationen lagen nach einem Tag zwischen der Bestimmungsgrenze ( $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) und  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , nach sieben Tagen wurde die Bestimmungsgrenze nicht mehr überschritten (Roßkamp et al. 2001).

In welchem Umfang Depositionen aus der Luft zur Gewässerbelastung mit Bioziden beitragen, kann zurzeit nicht beantwortet werden.

## 3.2 Verhalten und Auswirkungen von Bioziden in Gewässern

Biozide unterliegen nach dem Eintrag in Gewässer zum einen abiotischen und biotischen Abbauprozessen und zum anderen der Verteilung ins Sediment. Insbesondere persistente Substanzen, die sich in Gewässern mit langen Aufenthaltszeiten (und Sedimenten) beziehungsweise schlussendlich im Meeresökosystem anreichern, müssen hier beachtet werden.

Gleichzeitig werden im Gewässer diverse Organismen insbesondere den gelösten Anteilen der Biozid-Wirkstoffe ausgesetzt. Ob es dabei zu einem toxikologischen Risiko für eine bestimmte Spezies kommt, hängt sowohl von der Biozid-Konzentration als auch von der Empfindlichkeit des Organismus ab. Auch sehr niedrige Konzentrationen können bedeutend werden, wenn Bioakkumulationsprozesse und die Weitergabe der Substanzen in der Nahrungskette mit der Zeit zu einer Verstärkung führen.

Eine besondere Beachtung erfahren in den letzten Jahren Substanzen, die potenziell endokrin wirksam sind. Diese Eigenschaft wird mit den klassischen „Ökotox-Tests“ nicht erfasst, ist aber für die Beurteilung des Gefährdungspotenzials einer Substanz von großer Wichtigkeit. Auch die Bildung, Toxizität und Persistenz von Biozid-Wirkstoff-Metaboliten in Gewässern muss bei einer umfassenden Betrachtung berücksichtigt werden, wobei dies aus Machbarkeitsgründen in der Zulassung immer nur beschränkt möglich sein wird.

Spezifisch bezogen auf Biozide-Einträge gibt es für die Auswirkung auf das Gewässerökosystem bisher nur wenige Daten. Da die Biozid-Wirkstoffe jedoch häufig in anderen Bereichen (z.B. Industrie, Landwirtschaft) ebenfalls eingesetzt und auch aus diesen Quellen in die Gewässer eingetragen werden, ist für die Abschätzung der Gefährdung die Kenntnis der Gesamtkonzentration auch deutlich

wichtiger. Sollen allerdings Vermeidungspotenziale bei verschiedenen Einträgen aufgezeigt werden, ist eine Differenzierung der einzelnen Quellen notwendig. Schließlich ist das Vorliegen von Wirkstoff-Gemischen im Gewässer eine weitere Problematik, die bisher in der Gefährdungsabschätzung nicht berücksichtigt wird. Bei ähnlicher Wirkweise kann es hier zu einer verstärkenden Kombinationswirkung von verschiedenen Wirkstoffen kommen.

- **Überschreitungen von Effektschwellen**

Dass durch Biozid-Einträge in Gewässer die akuten und chronischen Toxizitätswirkschwellen bei empfindlichen Organismen überschritten werden können, wurde inzwischen schon an einigen Beispielen gezeigt. So verdeutlichten die UBA-Studien zu Irgarol (s. Kapitel 3.1.1, Antifouling-Wirkstoffe), dass die in der Umwelt gemessenen Konzentrationen im Bereich der Konzentrationen lagen, bei denen in Mesokosmen negative Effekte bei Organismen auftreten (UBA 2007).

Zur Abschätzung des Risikos nach einer Dachsanierung wurden in einem Projekt des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen für verschiedene aquatische Organismen  $EC_{50}$ -Werte bestimmt (Konzentration, bei der 50% der Organismen einer Spezies geschädigt werden) und mit den Konzentrationen im Dachablaufwasser beziehungsweise in der Regentonne verglichen (LUA NRW 2005). Dabei zeigte sich, dass für alle getesteten Dachfarben die Konzentration der Biozide Carbendazim und Terbutryn im Dachablaufwasser bei geringer Regenintensität deutlich höher lag als die  $EC_{50}$ -Werte der empfindlichsten aquatischen Organismen. Bei hohen Regenintensitäten war die Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser deutlich niedriger, so dass bei einem starken Regenfall bereits nach wenigen Regenstunden mit Konzentration im Bereich der  $EC_{50}$ -Werte für die empfindlichsten Organismen zu rechnen ist. Somit geht von Dachablaufwasser direkt nach der Sanierung zumindest bei einer geringen Regenintensität ein deutliches Risiko für die aquatische Umwelt aus (LUA NRW 2005).

Auch Stofftransportmodellierungen zum Eintrag der Biozide Terbutryn und Irgarol aus Fassadenabwaschungen in kleine angeschlossene Gewässer deuteten auf ein hohes Belastungspotenzial hin, unabhängig davon, ob akute oder chronische Wirkungen betrachtet werden (Burkhardt et al. 2008, Walser et al. 2008).

- **Metabolite**

Das Thema Metabolite ist bei der Umweltbewertung von organischen Chemikalien sehr bedeutend. Ein Abbau der Ausgangssubstanz in den Umweltkompartimenten und somit die Verhinderung der Anreicherung beziehungsweise die Verringerung der Gefährdung von Organismen ist erwünscht. In den allermeisten Fällen wird dieser Abbau aber über Zwischenprodukte laufen, die wiederum langlebig und (öko)toxikologisch relevant sein können. Methyl-Triclosan, ein Abbauprodukt des Biozids Triclosan, ist ein Beispiel für einen Metaboliten, der in der Umwelt persistenter ist und stärker bioakkumuliert als die Ausgangssubstanz (s. Kapitel 3.1.2.1, Desinfektionsmittel). Kaum abschätzbar sind Gefährdungen durch Metabolite für Mensch und Umwelt, wenn für die Wirkung erst verschiedenste Faktoren zusammentreffen müssen. Dies war bei Dimethylsulfamid (DMS), ein Metabolit des Biozids und Pflanzenschutzmittels Tolyfluanid, der Fall (s. Kapitel 3.1.1, Antifouling-Produkte). DMS war ein lange unbekannter Metabolit, der im Boden gebildet und von dort in Gewässer transportiert wird. Werden diese Wässer für die Trinkwasserproduktion

verwendet und zur Aufbereitung ozoniert, bildet sich aus DMS krebserregendes N-Nitroso-Dimethylamin.

In der Zulassung von Bioziden werden neben der Ausgangssubstanz auch alle relevanten Metabolite in der Risikoabschätzung berücksichtigt. Werden Wirkstoffe als nicht schnell biologisch abbaubar eingestuft, müssen Abbau-Simulationsstudien in den relevanten Umweltkompartimenten durchgeführt werden, in denen die Entstehung von Metaboliten idealerweise nachvollzogen werden kann. Auch die Bildung von Metaboliten durch abiotische Abbauprozesse (Photolyse, Hydrolyse) wird betrachtet. Aus Machbarkeitsgründen werden allerdings nur Metabolite als relevant eingestuft, wenn sie innerhalb einer Studie zu mindestens einer Probenahmezeit >10 % des zugegebenen Wirkstoffs ausmachen und durch sie ein potenzielles Risiko für Nichtzielorganismen oder die Wasserqualität zu erwarten ist. In diesem Fall können weitergehende Studien zum Umweltverhalten und zur Ökotoxikologie der Metabolite gefordert werden.

- **Kumulative Wirkung und Kombinationswirkungen**

Die gleichen Biozid-Wirkstoffe können zum einen aus verschiedenen Biozid-Anwendungen (verschiedene PAs) in Gewässer gelangen, zum anderen auch aus anderen Quellen (u.a. Landwirtschaft, Industrie). Im Gewässer kommt es dann zu einer Aufsummierung der Substanz und somit zu einer kumulativen Wirkung. Gleichzeitig gelangen zudem Abbauprodukte der Wirkstoffe, Beistoffe der Biozid-Produkte und zahlreiche andere Chemikalien ins Gewässer. Die Mischung kann im Gewässer eine Kombinationswirkung hervorrufen. Es ist bekannt, dass Stoffgemische in der Regel eine stärkere Wirkung als die jeweiligen Einzelstoffe hervorrufen. Von besonderer Relevanz sind in diesem Zusammenhang Synergisten, also Beistoffe von Biozid-Produkten, die gezielt die Wirksamkeit des eigentlichen Wirkstoffs verstärken, ohne selbst eine nennenswerte Wirksamkeit zu zeigen.

Die für die Umweltbewertung relevanten Tests im Rahmen der Biozid-Zulassung berücksichtigen bisher nur die Wirkungen der Einzelwirkstoffe (Einzelprüfung für jede PA) und in einem gewissen Maße die Toxizität des jeweiligen Produkts. Im Rahmen der Umweltrisikobewertung deckt ein Bewertungsfaktor neben anderen Unsicherheiten auch die der möglichen Kombinationswirkungen ab. Allerdings garantiert dieser im Falle von synergistischer Kombinationstoxizität, die zudem nur ungenügend vorausgesagt werden kann, kein ausreichendes Schutzniveau. Es ist noch ungeklärt, wie ein differenzierteres Konzept der Kombinationstoxizität in der Umwelt in die Stoffvollzüge eingebracht werden könnte und ob die derzeit praktizierten Bewertungskonzepte in dieser Hinsicht ausreichend protektiv sind.

Die kumulative Wirkung ist nach Art. 10(1) der Biozid-Richtlinie bei der Entscheidung über die Aufnahme von Wirkstoffen in den Anhang I der Richtlinie zu berücksichtigen. Noch ist aber unklar, wie dies geschehen soll. Als erster Schritt bemüht sich das UBA, auf EU-Ebene die Verwendung eines Wirkstoffes in verschiedenen Produktarten und die daraus resultierende Gesamtbelastung eines Umweltkompartiments bei der Wirkstoffbewertung zu berücksichtigen. Allerdings bleiben die Entscheidungen auf EU-Ebene abzuwarten. Ob auch Einträge aus anderen Anwendungs- und Regelungsbereichen berücksichtigt werden können, ist noch völlig offen und scheint derzeit nur schwer durchsetzbar zu sein, zumal es schwierig sein dürfte an belastbare Daten zu gelangen.

- **Endokrin wirksame Substanzen**

Die Biozid-Richtlinie 98/8/EG in ihrer gegenwärtigen Fassung sieht keine speziellen Datenanforderungen zur Abklärung eines endokrinen Wirkmechanismus vor. So ist es, selbst bei begründetem Verdacht auf eine solche Wirkung, sehr schwierig, entsprechende Studien vom Antragsteller zu fordern. Bei Biozid-Wirkstoffen, für die Deutschland federführend ist, bemüht sich das UBA bei Verdacht dennoch, Studien einzufordern.

Andere gesetzliche Regelungen zu Stoffen sind hier bereits viel weiter. In der REACH-Verordnung sind endokrine Wirkungen als besonders besorgniserregende Eigenschaften hervorgehoben, die zur Zulassungspflicht für Stoffe führen können. Die Pflanzenschutzmittel-Richtlinie 91/414 EWG nennt den Hormonhaushalt explizit als Schutzziel, das bei der Bewertung zu berücksichtigen ist.

Die Identifizierung eines Stoffes als endokrin wirksam hat direkte Konsequenzen für die Stoffbewertung. Bei der Bewertung der PBT-Eigenschaften (persistent, bioaccumulating and toxic) erfüllt ein Stoff mit endokrinen Eigenschaften das Toxizitäts-Kriterium.

- **Anreicherung im Sediment**

Abhängig von ihren Verteilungseigenschaften können Biozid-Wirkstoffe nach dem Eintrag in Gewässer am Sediment sorbieren. Dies kann zur Folge haben, dass die Substanzen gegen einen weiteren Abbau geschützt sind. Auch die Möglichkeit der Rücklösung besteht, wenn sich die Wasserkonzentration der Substanz verringern sollte. Bei sorbierenden Substanzen besteht zudem das Risiko, dass Sediment-Organismen gefährdet werden.

Beispiele für sorbierende Biozide sind Permethrin (notifiziert unter PA 8, 9, 18, 22) und Chlorkresol (notifiziert unter PA 1, 2, 3, 6, 9, 10, 13). Beide Substanzen, die auch aus anderen Quellen in die Umwelt gelangen können (Pflanzenschutzmittel, Pharmaka), finden sich in trockenen Meeressedimentproben in Konzentrationen von bis zu 20 µg/kg (deutsche Nordsee, s. Meeresdatenbank MUDAB).

- **Bioakkumulation**

Wenn Biozide sich in Organismen anreichern, besteht zum einen das Risiko einer unerwünschten Wirkung im Nichtziel-Organismus trotz einer sehr niedrigen Umweltkonzentration, zum anderen kann es zu Anreicherungen in der Nahrungskette kommen (Secondary poisoning), womit weitere Organismen gefährdet werden.

Im Biozid-Altwirkstoffprogramm wurde bei den Rodentizid-Wirkstoffen Difenacoum und Difethialon (PA 14) ein starkes Bioakkumulationspotenzial festgestellt. Beide Substanzen wurden zudem als potenzielle PBT-Stoffe (persistent, bioaccumulating and toxic) nach TGD (2003) eingestuft. Da Rodentizide jedoch aus Gründen der öffentlichen Gesundheit unerlässlich sind und bisher keine effektiven, weniger gefährlichen Alternativen bekannt sind, wurde die Aufnahme in Anhang I der Biozid-Richtlinie 98/8/EG dennoch vorgenommen. Die Zulassung ist allerdings auf 5 Jahre begrenzt, in der Hoffnung, dass dann das Konzept der vergleichenden Bewertung angewendet werden kann oder dass bis dahin Alternativen zur Verfügung stehen.

## 4 Ausblick und Handlungsbedarf

Die nachfolgend aufgelisteten Punkte geben einen Überblick über Themen, die derzeit im Zusammenhang mit Biozid-Einträgen in Gewässer in Diskussion sind und bei denen wir einen erhöhten Handlungsbedarf sehen.

- **Monitoring**

Insgesamt ist das Wissen über Biozid-Einträge (Ausmaß, Eintragspfade) in Gewässer noch sehr gering. Um die Datengrundlage zu erhöhen, wären spezifische Monitoring-Programme oder Forschungsprojekte notwendig. Hinweise über mögliche problematische Stoffe können hierbei zukünftig auch von Seiten der Zulassung von Biozid-Produkten geliefert werden. Erhobene Monitoring-Daten wiederum können dann in die Biozid-Zulassung einfließen. Ein erfolgreiches Beispiel ist in diesem Zusammenhang der Wirkstoff Irgarol (s. Kapitel 3.1.1, Antifouling-Produkte).

Aus Sicht der Biozid-Zulassung besteht derzeit ein Interesse an Messdaten zu Antikoagulanzen der 2. Generation (Rodentizide, PA 14, Difenacoum, Brodifacoum, Bromadiolone, Difethialone, Flocoumafen), die u.a. auch in Abwasserkanälen eingesetzt werden. Für diese Substanzen, die PBT-Eigenschaften aufweisen oder PBT-Verdachtsstoffe sind, wird ein Verbot oder eine zeitlich befristete Zulassung diskutiert, obwohl sie für die Nagerbekämpfung essentiell sind. Um eine qualifizierte Entscheidung treffen zu können, wäre es wichtig zu klären, ob die bisherigen Risikominderungsmaßnahmen ausreichend sind oder nicht. Ein Monitoring könnte dazu beitragen zu klären, ob diese Stoffe überhaupt ins Abwasser und in die Gewässer gelangen und falls ja, über welchen Pfad.

Eine Identifizierung von Quellen (z.B. Pflanzenschutzmittel-Einsatz, Industriechemikalie, Biozid-Anwendung, Kosmetikprodukte) und deren Anteilen wäre insbesondere für Wirkstoffe wichtig, deren Einträge in Gewässer gesenkt werden sollen.

- **Kumulative Risikobewertung**

In der Risikoabschätzung von Biozid-Wirkstoffen werden die Einträge einer Substanz aus verschiedenen Quellen in Gewässer bisher nicht berücksichtigt, obwohl zumindest Kumulationseffekten aufgrund der Verwendung von Biozid-Produkten mit denselben Wirkstoffen nach Biozid-Richtlinie 98/8/EG (Artikel 10, Absatz 1) Rechnung zu tragen ist. Die Umsetzung dieser Vorgabe ist jedoch noch unklar. Daher wird aktuell auf EU-Ebene eine kontroverse Diskussion geführt, ob und in welcher Form die kumulative Bewertung bei der Entscheidung über die Aufnahme von Wirkstoffen in den Anhang I umgesetzt werden kann und muss. Es fehlt allerdings an Erfahrung und an konkreten Leitfäden hierfür.

Es steht eine Entscheidung auf EU-Ebene aus, zumindest als ersten Schritt die Biozid-Verwendungen eines Wirkstoffs in seiner Gesamtheit zu betrachten. In einem zweiten Schritt wäre die Gesamtbelastung aus verschiedenen Anwendungen und Regelungsbereichen zu betrachten.



- **Kombinationswirkung**

Die Frage der Umweltrelevanz und der adäquaten Bewertung von Kombinationswirkungen bei der Zulassung von Bioziden ist derzeit ungeklärt. Hier wäre es notwendig abzuklären, inwiefern durch Nutzung bereits vorliegender Toxizitätsdaten für Einzelstoffe und von Prognosekonzepten zu Kombinationswirkungen eine realistischere Bewertung von in der Umwelt zu erwartenden Stoffgemischen möglich ist.

- **Metabolite**

In der Biozid-Zulassung ist das Vorgehen im Bereich Metabolite in verschiedenen Punkten noch unklar. So gibt es derzeit noch keine definitiven Vorgaben, wie die Abklärung der Metaboliten-Bildung in Kläranlagen und in Gülle zu erfolgen hat. In diesem Zusammenhang wurde in einem UBA-Projekt eine Methode zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Veterinärpharmazeutika in der Gülle entwickelt (Kreuzig et al. 2007). In einem laufenden Folgevorhaben werden die Eignung der Methode für Biozid-Wirkstoffe anhand von zwei Beispielen überprüft und Weiterentwicklungen vorgenommen. Noch steht die Finanzierung für eine Fortsetzung aus, um die Methode anschließend an die Anforderungen einer Testvorschrift anpassen zu können und um die Anerkennung durch die OECD zu erreichen, wofür zum Beispiel Ringversuche notwendig wären.

- **Berücksichtigung endokriner Wirkungen bei der Biozidbewertung**

Zur Anpassung der Biozid-Richtlinie an neue wissenschaftliche Erkenntnisse sollte der Anhang III A um einen spezifischen Endpunkt „endokrine Wirkungen“ ergänzt werden, um auf dieser Basis bei begründetem Verdacht Studien zur Abklärung einer endokrinen Wirkung einfordern zu können. Das UBA hat diesen Punkt in die Diskussion zur Novellierung der Biozid-Richtlinie eingebracht.

- **Paradigmenwechsel im Umgang mit Regenwasser**

Im Rahmen der Föderalismusreform ging im September 2006 das Recht zur konkurrierenden Gesetzgebung u.a. im Bereich der Abwasserentsorgung auf den Bund über. Eine Bund/Länder Arbeitsgruppe „Regenwasser“ erarbeitete eine Konzeption für bundeseinheitliche Regelungen für Abwasser aus Niederschlägen. Zurzeit wird der Entwurf dieses Anhangs „Regenwasser“ zur Abwasserverordnung mit den Vertretern der beteiligten Verbände beraten.

Ein zentrales Ziel bei Neuerschließungen von Siedlungsgebieten – die geplanten Regelungen sollen nicht für den Bestand gelten – ist es, die Veränderungen des natürlichen Wasserhaushaltes durch Siedlungsaktivitäten in mengenmäßiger und stofflicher Hinsicht so gering zu halten, wie dies technisch möglich sowie ökologisch notwendig und wirtschaftlich vertretbar ist. Eine – nach Verhältnismäßigkeitsgrundsätzen weitgehende – Vermeidung der direkten Ableitung von Niederschlagswasser wird am besten dem Verschlechterungsgebot der EU-Wasserrahmenrichtlinie gerecht.

Die Möglichkeiten der Versickerung und der ortsnahen Einleitung von Niederschlagswasser in ein Gewässer sollen stärker genutzt werden. Niederschlagswasser muss, soweit dies aufgrund seiner stofflichen Belastung erforderlich ist, dezentral zurückgehalten und behandelt werden. Insgesamt soll die Effizienz der Niederschlagswasserbehandlung auch unter ökonomischen Gesichtspunkten verbessert

werden. Inwieweit Biozid-Wirkstoffe in diesem Kontext Berücksichtigung finden werden, ist noch nicht bekannt. Die Bedeutung der Eintragspfade der Biozide, die im Regenwasser enthalten sind, könnte sich durch diese Pläne jedoch deutlich ändern.

- **Qualitätsnormen für Oberflächengewässer**

Das UBA stellt gemeinsam mit der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) in Stoffdatenblättern die fachlichen Hintergrundinformationen für die Ableitung von Qualitätsnormen für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern zusammen und vergleicht diese mit von den Ländern bereitgestellten Immissionsdaten. Für etwa 140 Stoffe wurden Normen in den Qualitätszielverordnungen und den Verordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V der WRRL durch die Bundesländer erlassen. Für weitere 110 liegen Entwürfe vor. Unter den genannten ca. 250 Stoffen finden sich diverse biozide Wirkstoffe, speziell solche, die auch in Pflanzenschutzmitteln eingesetzt werden.

Die experimentellen Arbeiten des UBA haben zu einem "Stoffdatenblattentwurf für Irgarol" geführt, der in den LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ eingebracht wurde. Für Binnenoberflächengewässer wird eine Qualitätsnorm von 2 ng/L vorgeschlagen. Die Ländervertreter wurden gebeten, Irgarol im Rahmen der Planung ihrer Monitoring Programme zu berücksichtigen, um eine Erprobung des Qualitätsnorm-Vorschlags vornehmen zu können. Einzelne Bundesländer (B, BY, BR, BW, H, HE, NRW, MP) haben den Wirkstoff Irgarol schon in ihr Messprogramm übernommen.

Im Rahmen eines Vorhabens der LAWA ist zudem die Entwicklung eines Umweltqualitätsnorm-Vorschlags für Triclosan geplant.

Es wäre aus Sicht des Gewässerschutzes sinnvoll, wenn für weitere Biozid-Wirkstoffe mit einem hohen direkten Eintragspotenzial in Gewässer Vorschläge zur Ableitung von Umweltqualitätsnormen erarbeitet würden.

- **Ballastwasser**

Bisher ist nicht klar, ob die Zulassung von Ballastwasserdesinfektionsmitteln in der EU unter die Biozidrichtlinie 98/8/EG fällt. Die Desinfektionsmittel können somit noch nicht einer bestimmten Produktart zugerechnet werden. Jedoch erfolgte die Erarbeitung der Guideline G9 der Ballastwasser-Konvention in Anlehnung an die Biozid-Richtlinie. Es bedarf somit der endgültigen Klärung, ob Ballastwasser-Desinfektionsmittel unter die Biozid-Richtlinie fallen oder nicht.

Da pro Schiff mehrere tausend Kubikmeter Ballastwasser direkt ins Meer abgelassen werden, sind insbesondere im Bereich von Häfen erhebliche Biozideinträge zu erwarten. Zurzeit existieren aber noch keine Monitoring- und Messdaten zur Umweltbelastung durch Ballastwassermanagementsysteme. Diese sind in Zukunft jedoch notwendig.

- **Neue Umweltzeichen**

Derzeit sind im Biozid-Bereich mehrere neue Umweltzeichen in Vorbereitung. So ist unter dem „Blauen Engel“ ein neues Umweltzeichen für Wärmedämmverbundsysteme geplant. Wärmedämmverbundsysteme werden zur Dämmung von Gebäudefassaden eingesetzt. Im Prinzip versteht man unter einem Wärmedämm-

verbundsystem, dass bestimmte - aufeinander abgestimmte - Materialien miteinander "verbunden" und auf die Außenwand aufgebracht werden, um eine verbesserte Wärmedämmung zu erreichen. Das Dämmmaterial wird in Form von Platten oder Lamellen mit Hilfe von Kleber und Dübel auf dem bestehenden Untergrund befestigt und mit einer Armierungsschicht versehen. Die Armierungsschicht besteht aus einem Armierungsmörtel (Unterputz), in den ein Armierungsgewebe eingebettet wird. Den Abschluss des Systems bildet ein Außenputz (Oberputz), der je nach Anforderung oder gestalterischen Aspekten noch eingefärbt oder gestrichen werden kann.

Wärmedämmverbundsysteme können neben dem positiven Effekt der Energieeinsparung auch Umweltbelastungen verursachen. Daher beziehen sich die Anforderungen des neuen Umweltzeichens sowohl auf die bei der Herstellung eingesetzten Werkstoffe und Materialien als auch auf die Nutzungsphase und die Entsorgung der Produkte. Hinzu kommt, dass die Belastung der Komponenten der Wärmedämmverbundsysteme mit Schadstoffen gering sein muss, um aus Umwelt- und Gesundheitssicht möglichst geringe Emissionen aus diesen Produkten zu erreichen. Aus diesen Gründen ist für die Vergabe des Umweltzeichens der Einsatz von Bioziden sowohl bei den Dämmstoffen wie auch bei Putzen oder Deckbeschichtungen (mit Ausnahme von Topfkonservierungsmitteln) nicht zulässig.

Für die Einführung eines neuen Umweltzeichens für biozidfreie Antifouling-Produkte wurde im UBA eine Machbarkeitsstudie durchgeführt (Watermann et al. 2004). Bisher konnte ein solches Umweltzeichen jedoch nicht durchgesetzt werden. Hier sollte ein neuer Anlauf genommen werden.

Darüber hinaus kann auch in anderen Biozid-Bereichen das Umweltzeichen einen Beitrag zur Minimierung des Biozideinsatzes leisten, wenn damit der Marktanteil der biozidfreien Alternativen gestärkt werden kann.

- **Schnittstelle Biozid-Richtlinie – Bauprodukte-Richtlinie**

Aus unserer Sicht müsste in der CE-Kennzeichnung von Bauprodukten als Mindestanforderung der Name des verwendeten Biozids und die Zulassungsnummer des Produktes eine Pflichtinformation werden. Hierzu wäre eine Ergänzung der nationalen Rechts- und Verwaltungsvorschriften zu prüfen oder die Möglichkeit einer Ergänzung der Biozid-Richtlinie.

- **Biozid-behandelte Materialien**

Der Marktanteil von Biozid-ausgerüsteten Materialien scheint sich stark zu erhöhen, auch wenn konkrete Daten dazu nicht vorliegen. Ein Beispiel sind hier Biozid-behandelte Textilien. Bei der Entwicklung von emissions- (und einsatz-) begrenzenden Maßnahmen sollten diese Biozid-ausgerüsteten (Bekleidungs-) Textilien daher zukünftig verstärkt berücksichtigt werden. Außer dem EU-Umweltzeichen Textilien sind uns keine Beschränkungen für Herstellung/Einsatz dieser Textilien bekannt. Das BVT-Merkblatt Textilien enthält keine Informationen zu Emissionen oder emissionsbegrenzenden Maßnahmen für Biozid-Ausrüstungen von Textilien (außer Mottenschutzrüstung, s. Kapitel 2.5). Das EU-Umweltzeichen wird derzeit überarbeitet. Die Industrie strebt an, Biozid-ausgerüstete Textilien auch für das Umweltzeichen zuzulassen. Die Diskussion zeigt, dass der Trend zu antibakteriell ausgerüsteten Textilien anhält.

Zunächst wäre es wichtig, die Mengenrelevanz, Emissionen und das Auswaschverhalten für Biozid-ausgerüstete Materialien zu untersuchen und in Studien zusammenzustellen. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf importierte Materialien gelegt werden. Auch dort sollten nur zugelassene Wirkstoffe verwendet werden dürfen.

Daher ist bei der Novellierung der Biozid-Richtlinie einzubringen, dass nur noch Biozid-Wirkstoffe zur Behandlung von Materialien eingesetzt werden können, die in den Anhang I der Richtlinie aufgenommen sind. Auch sollten aus unserer Sicht behandelte Materialien einer Kennzeichnung unterliegen (z.B.: Behandelt mit Biozid, Stoffname). Dieser Punkt sollte in die Diskussionen der Europäischen Kommission zur Novellierung der Biozid-Richtlinie 98/8/EG und Richtlinie zur nachhaltigen Verwendung von Bioziden eingebracht werden.

- **BVT-Merkblätter**

Zu Einsatz/Einsatzbegrenzung der Biozide, die für die Ausrüstung von feuchten gegerbten Leder-Zwischenprodukten verwendet werden, liegen im BVT-Merkblatt Lederindustrie keine BVT-Schlussfolgerungen vor (s. Kapitel 2.5). Diese sollen bei der zurzeit laufenden Überarbeitung des BVT-Merkblattes auf der Grundlage von Studien des Lederinstituts Gerbereischule Reutlingen und den Kriterien des RAL-Umweltzeichens 117 (Emissionsarme Polstermöbel) ergänzt werden. Konkrete BVT-Schlußfolgerung zum Biozideinsatz (z.B. Höchstkonzentrationen für Wirkstoffe) wären wünschenswert.

- **Lebenszyklusphasen Produktion, Formulierung und Entsorgung**

Die Biozid-Richtlinie wurde hauptsächlich geschaffen, um das Inverkehrbringen von Bioziden zu regeln. Identifizierte Risiken in den Lebenszyklen Herstellung des bioziden Wirkstoffes sowie Formulierung des bioziden Produktes führen nicht zu einem Ausschluss des Wirkstoffes von der Aufnahme in Anhang I oder zu einer Ablehnung der Zulassung des Produktes. Die Bewertungsbehörden klären derzeit, inwieweit Daten zur Herstellung und Formulierung bei der Bewertung von Bioziden berücksichtigt werden können, oder ob ggf. die beiden Lebenszyklen vom Beschränkungsverfahren der REACH-VO erfasst sind. Insgesamt scheint hier eine Regelungslücke in den Stoffgesetzen zu existieren. Zwar haben einige andere Vorschriften (IVU-Richtlinie, BImSchG, TA Luft) spezielle Regelungen für Biozide getroffen, die einen Teil der befürchteten Lücken schließen könnten. Eine eindeutige Rechtsgrundlage in REACH oder Biozid-Richtlinie 98/8/EG bezüglich Nachforderungen und Konsequenzen bei mangelhafter Datenlage oder festgestelltem Risiko für die Bewertung/Prüfung wäre wünschenswert.

Die Lebenszyklusphase Entsorgung beziehungsweise Recycling von biozid-behandelten Produkten wird bisher in der Bewertung des Risikos nicht ausreichend berücksichtigt, da hier sowohl die Datengrundlagen als auch die Leitfäden fehlen.

- **Nachhaltige Verwendung**

Die EU-Kommission arbeitet an der rechtlichen Umsetzung der thematischen Strategie zur nachhaltigen Nutzung von Pestiziden (Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozide) und deren Übertragung auf Biozide. Mit Vorlage eines Entwurfs für eine Rahmenrichtlinie hat sie eine Reihe von Maßnahmen vorgeschlagen, um das Risiko

aufgrund der Verwendung von Pestiziden zu mindern. Bei den Maßnahmen handelt es sich um grundsätzliche und nicht auf konkrete Produkte bezogene Ansätze, die bei Bioziden, anders als bei PSM, noch kaum ausgearbeitet sind. Für die Ausgestaltung der nachhaltigen Verwendungsstrategie ist es deshalb zunächst notwendig, die Möglichkeiten und Voraussetzungen für die Übertragung der Ansätze der o.g. Rahmenrichtlinie auf Bioziden zu prüfen und für die verschiedenen Verwendungen geeignete Maßnahmen zusammenzustellen.

- **Alternativen zu Bioziden**

In §22 ChemG ist die Informationspflicht über alternative Maßnahmen zur Minimierung des Biozideinsatzes enthalten. Im Rahmen eines UBA-Forschungsprojektes wurde zu dieser Thematik eine Machbarkeitsstudie durchgeführt und ein Prototyp für ein Web-Informationsportal entwickelt (Gartiser et al. 2006). Bei der Ausgestaltung der Informationspflicht bestehen zurzeit noch viele offene Fragen, die, auch in Zusammenarbeit mit anderen Behörden, angegangen werden müssen. Das Web-Portal kann eine geeignete Plattform für die Bereitstellung von Informationen rund um die Biozidanwendung sein und ist weiterzuentwickeln.

## Gesetzestexte / vollzugsrelevante Literatur

AbfKlärV, Klärschlammverordnung, 20.10.2006.

[http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/abfkl\\_rv\\_1992/gesamt.pdf](http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/abfkl_rv_1992/gesamt.pdf)

AbwV, Abwasserverordnung, Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von

Abwasser in Gewässer, 19.10.2007. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abwv/gesamt.pdf>

AltholzV, Altholzverordnung, Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und

Beseitigung von Altholz, 20.10.2006. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/altholzv/gesamt.pdf>

BImSchG, Bundes-Immissionsschutzgesetz, Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge, 23.10.2007.

<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschg/gesamt.pdf>

Biozid-Richtlinie 98/8/EG, Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:123:0001:0063:DE:PDF>

ChemBiozidMeldeV, Biozidmeldeverordnung, Verordnung über die Meldung von Biozid-Produkten nach dem Chemikaliengesetz, 24.05.2005.

<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chembiozidmeldev/gesamt.pdf>

ChemBiozidZulV, Biozid-Zulassungsverordnung, Verordnung über die Zulassung von Biozid-Produkten und sonstige chemikalienrechtliche Verfahren zu Biozid-Produkten und Biozid-Wirkstoffen, 04.07.2002.

<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chembiozidzulv/gesamt.pdf>

ChemG, Chemikaliengesetz, Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen,

02.07.2008. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemg/gesamt.pdf>

ChemKostV, Chemikalien-Kostenverordnung, Verordnung über Kosten für

Amtshandlungen der Bundesbehörden nach dem Chemikaliengesetz, 20.05.2008. [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemkostv\\_1994/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemkostv_1994/gesamt.pdf)

ChemVerbotsV, Chemikalien-Verbotsverordnung, Verordnung über Verbote und

Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz, 21.07.2008. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemverbotsv/gesamt.pdf>

DüngMG 1977, Düngemittelgesetz, 09.12.2006. [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d\\_ngmg\\_1977/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_ngmg_1977/gesamt.pdf)

GefStoffV, Gefahrstoffverordnung, Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen, 10.12.2007.

[http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/gefstoffv\\_2005/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/gefstoffv_2005/gesamt.pdf)

GHS-Verordnung, Vorschlag für eine Verordnung des europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen sowie zur Änderung der Richtlinie 67/548/EWG und der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 vom 27.06.2007.

[http://ec.europa.eu/enterprise/REACH/ghs\\_legislation\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/REACH/ghs_legislation_en.htm)

Grundwasser-Richtlinie 2006/118/EG, Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung, 12.12.2006.

[http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:DE:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:DE:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:DE:PDF)

GrWV, Grundwasserverordnung, Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe, 18.03.1997. <http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/grwv/gesamt.pdf>

IfSG, Infektionsschutzgesetz, Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen, 13.12.2007.

<http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/ifsg/gesamt.pdf>

IVU-Richtlinie 2008/1/EG, Richtlinie 2008/1/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (kodifizierte Fassung), 15.01.2008. [http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:DE:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:DE:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:DE:PDF)

KrW-/AbfG, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen, 19.07.2007.

<http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/krw-abfg/gesamt.pdf>

Pflanzenschutzmittel-Richtlinie 91/414/EWG, Richtlinie des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, 01.02.2007. [http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1991L0414:20070201:DE:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1991L0414:20070201:DE:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1991L0414:20070201:DE:PDF)

ESDs, Produkt-spezifische EU- oder OECD-Emissionsszenariodokumente (engl. emission scenario documents), <http://ecb.jrc.it/biocides> und

[http://www.oecd.org/document/46/0,2340,en\\_2649\\_34373\\_2412462\\_1\\_1\\_1\\_1\\_00.html](http://www.oecd.org/document/46/0,2340,en_2649_34373_2412462_1_1_1_1_00.html)

REACH-Verordnung, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission, 18.12.2006.

[http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2007/l_136/l_13620070529de00030280.pdf)

[lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2007/l\\_136/l\\_13620070529de00030280.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/oj/2007/l_136/l_13620070529de00030280.pdf)

Review-Verordnungen 1 bis 5, 2000 – 2007.

<http://ec.europa.eu/environment/biocides/regulation.htm>

Richtlinie 75/440/EWG, Richtlinie 75/440/EWG des Rates über die Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten, 16.06.1975.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31975L0440:DE:HTML>

Richtlinie 80/68/EWG, Richtlinie 80/68/EWG des Rates über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe, 17. 12.1979.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31980L0068:DE:HTML>

Richtlinie 80/778/EWG, Richtlinie 80/778/EWG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 15.07.1980. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31980L0778:DE:HTML>

Richtlinie 98/83/EG, Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 3. 11.1998. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:DE:PDF>

Richtlinie 2006/50/EG, Richtlinie der Kommission 2006/50/EG zur Änderung der Anhänge IVA und IVB der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten, 29.05.2006. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2006/l\\_142/l\\_14220060530en00060015.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2006/l_142/l_14220060530en00060015.pdf)

SeeAufgG, Seeaufgabengesetz, Gesetz über die Aufgaben des Bundes auf dem Gebiet der Seeschifffahrt, 02.06.2008. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bseeschg/gesamt.pdf>

TA Luft, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, 24. Juli 2002. <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/taluft.pdf>

TGD, European Commission. Technical Guidance Document on Risk Assessment , Part II, 2003, <http://ecb.jrc.it/biocides>

TrinkwV 2001, Trinkwasserverordnung, Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 30.10.2006. [http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/trinkwv\\_2001/gesamt.pdf](http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf)

Verordnung 782/2003, Verordnung (EG) Nr. 782/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Verbot zinnorganischer Verbindungen auf Schiffen vom 14.04.2003. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:115:0001:0011:DE:PDF>

WHG, Wasserhaushaltsgesetz, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, 10.05.2007. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/whg/gesamt.pdf>

Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG, Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, 15.12.2001. <http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wasserrichtlinie.pdf>



## Sonstige Literatur

- Balmer, M.E., Poiger, T., Droz, C., Romanin, K., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., Buser, H.-R. Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 390-395.
- BMU. Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2 – Gewässergüte. Reihe Umweltpolitik. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin, 2006. [http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql\\_medien.php?anfrage=Kennummer&Suchwort=3470](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennummer&Suchwort=3470)
- Boxall, A.B.A.; Comber, S.D.; Conrad, A.U.; Howcroft, J.; Zaman, N. Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* **2000**, *40*, 898-905.
- Boxall, A. B. A.; Blackwell, P.; Cavallo, R.; Kay, P.; Tolls, J. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicol. Lett.* **2002**, *131*, 19-28.
- Bürgi, D., Knechtenhofer, L., Meier, I., Giger, W. *PROJEKT BIOMIK Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen*. Bundesamt für Umwelt, Bern, Schweiz, 2007. <http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387/index.html?lang=de>
- Burkhardt, M.; Stamm, C.; Waul, C.; Singer, H.; Müller, S. Surface runoff and transport of sulfonamide antibiotics and tracers on manured grassland. *J. Environ. Qual.* **2005**, *34*, 1363-1371.
- Burkhardt, M., Kupper, T., Rossi, L., Boller, M. Einsatz von Bioziden in Fassaden. *APPLICA* **2006**, *12*, 2-6.
- Burkhardt, M., Kägi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Simmler, H., Vonbank, R., Brunner, S., Ulrich, A., Wichser, A., Boller, M. Nanopartikel in Fassadenbeschichtungen. *COVISS* **2008**, 14-17,.
- Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R., Simmler, H., Boller, M. Biozide in Gebäudefassaden– Ökotoxikologische Effekte und Belastungsrisiko. *UWSF* **2009**, online veröffentlicht.
- Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J., Kronimus, A., Littke, R. The anthropogenic contribution to the organic load of the Lippe River (Germany). Part I: qualitative characterisation of low-molecular weight organic compounds. *Chemosphere* **2004**, *57*, 1275-1288.
- Gartiser, S., Brinker, L., Willmund, R., Uhl, A., Erbe, T., Kümmerer, K. *Abwasserbelastende Stoffe und Abwassersituation in Kliniken*. UBA-Texte 74-95, Umweltbundesamt, Berlin, 1995.
- Gartiser, S., Stiene, G., Hartmann, A., Zipperle, J. *Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser*. UBA-Texte 1-00, Umweltbundesamt, Berlin, 2000.
- Gartiser, S., Ulrich, E. *Environmentally compatible cooling water treatment chemicals*. UBA-Forschungsbericht 200 24 233, Umweltbundesamt, Berlin, 2002.

- Gartiser, S., Hafner, C., Jäger, I., Reihlen, A., Ziesenitz, O., Luskow, H., Schneider, K., Kremers, H., Fiedler, T., Wacker, T., El Atawi, M. *Machbarkeitsstudie zur Unterstützung der Informationspflicht gemäß §22 BiozidG/ChemG über alternative Maßnahmen zur Minimierung des Biozid-Einsatzes*. UBA-Forschungsbericht 203 67 448/01 u. 02, Umweltbundesamt, Dessau. 2006.
- Gerecke, A.C., Schärer, M., Singer, H.P., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sägesser, M., Ochsenbein, U., Popow, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. *Chemosphere* **2002**, *48*, 307-315.
- Gerwinski, W. *Polare Pestizide in Nord- und Ostsee*. In: Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee AG Qualitätssicherung: Meeresmonitoring und Qualitätssicherung. Erfahrungsaustausch 05-06.11.2002. Umweltbundesamt, 2002.  
[www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/WS\\_bericht\\_vilm\\_2002.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/WS_bericht_vilm_2002.pdf)
- Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Cahill, J.D., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Meyer, M.T., Kryak, D.D. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5157-5169.
- Hahn, S., Melching-Kollmuß, S., Bitsch, A., Schneider, K., Oltmanns, J., Hassauer, M., Schuhmacher-Wolz, U., Voss, J.-U., Gartiser, S., Jäger, I., Mangelsdorf, I. *Gesundheitsrisiken durch biozidhaltige Produkte und Gegenstände des täglichen Bedarfs*. Forschungsbericht Umweltbundesamt, Hannover, 2005.  
[http://www.apug.de/archiv/pdf/Abschlussbericht\\_Kurzfassung\\_Biozide\\_deu.pdf](http://www.apug.de/archiv/pdf/Abschlussbericht_Kurzfassung_Biozide_deu.pdf)
- Hamscher, G.; Pawelzick, H. T.; Höper, H.; Nau, H. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*, 861-868.
- Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., Kreißig, J., Kotz, C. *Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen*. UBA Texte 19-05, Umweltbundesamt, Dessau, 2005. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2936.pdf>
- Hollender, J. Mikroverunreinigungen, Vorkommen in Gewässern der Schweiz und Bewertung. *GWA* **2007**, *11*, 843-852.
- Hund-Rinke, K., Simon, M., Marscheider-Weidemann, F., Kemper, M. *Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten*. UBA Texte 43-08, Umweltbundesamt, Dessau, 2008.  
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3673.pdf>
- Jungnickel, C., Stock, F., Brandsch, T., Ranke, J. Risk assessment of biocides in roof paints. *Env. Sci. Pollut. Res.* **2008**, *15*, 258-265.
- Kahle, M., Buerge, I.J., Hauser, A., Müller, M.D., Poiger, T. Azole fungicides: Occurrence and fate in wastewater and surface waters. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7193-7200.
- Klingmüller, D., Watermann, B. *TBT – Zinnorganische Verbindungen – Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme*. UBA Texte 16-03, Umweltbundesamt, Dessau, 2003. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2245.pdf>

- Kreuzig, R., Höltge, S., Brunotte, J., Berenzen, N., Wogram, J., Schulz, R. Test-plot studies on runoff of sulfonamides from manured soils after sprinkler irrigation. *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*, 777-781
- Kreuzig, R., Höltge, S., Heise, J., Schmanteck, I., Stein, F., Batarseh, M. *Veterinary Medicinal Products in Manures and Manured Soils: Development of a Technical Protocol for Laboratory Tests: The Manure Project*. UBA Texte 45-07.: Umweltbundesamt, Dessau, 2007.  
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3343.pdf>
- Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R.C., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Res.* **2006**, *40*, 2603-2612.
- Langer, W., Forst, S. Gutachten zur Erhebung struktureller Daten über industrielle und gewerbliche Anwender von Holzschutzmitteln in Deutschland. UBA-Bericht, Förderkennzeichen: 360 04008, Umweltbundesamt, Dessau, 2001.
- Lassen, C., Skårup, S., Hagen Mikkelsen, S., Kjølholt, J. *Inventory of biocides used in Denmark*. Danish Environmental Protection Agency, Danmark, 2000.
- LfU Bayern. *Chemikalien in der Umwelt – Medium Wasser*. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2007.  
[http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw\\_btb\\_7\\_chemikalien\\_umwelt\\_medium\\_wasser.pdf](http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_btb_7_chemikalien_umwelt_medium_wasser.pdf)
- Lindström, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., Buser, H.-R. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2322-2329.
- LUA NRW. *Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben – eine Risikoabschätzung*. Merkblätter Band 51, Landesumweltamt NRW, Essen, 2005. <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/merkbl/merk51/merk51.pdf>
- Morf, L., Buser, A., Gubler, A., Giger, W. *PROJEKT BIOMIK Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 2: Stoffflussanalyse für die Schweiz: Quartäre Ammoniumverbindungen*. Bundesamt für Umwelt, Bern, Schweiz, 2007.  
<http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387/index.html?lang=de>
- MUDAB, Meeresumweltdatenbank, 2008. <http://www.mudab.de>
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res.* **2006**, *40*, 3297-3303.
- Nendza, M., Herbst, T. *Prüfung der Auswirkung von in Antifouling-/Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen (Polydimethylsiloxanan) auf die marine Umwelt*. UBA Texte 15-07, Umweltbundesamt, Dessau, 2007.  
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3248.pdf>
- Quednow, K., Püttmann, W. Monitoring terbutryn pollution in small rivers of Hesse, Germany. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 1337-1343.
- Roßkamp, E., Horn, W., Ullrich, D., Seifert, B. Biozidemissionen aus Dispersionsfarben. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, **2001**, *61*, 41-47.

- Rüdel, H., Müller, M., Wenzel, A. *Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank. Teil II: Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank*. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie im Auftrag für das Umweltbundesamt, 2004.  
[http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/publikat/UPB\\_Triclosan\\_Brasse\\_n\\_Teil2\\_Bewertung.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/umweltproben/publikat/UPB_Triclosan_Brasse_n_Teil2_Bewertung.pdf)
- Schoknecht, U., Horn, W., Jann, O., Wegner, R. *Biozidemissionen aus Materialien*. UBA-Bericht, Förderkennzeichen 299 67 410, Berlin, 2002.
- Schoknecht, U., Mathies, H., Wegner, R., Bornkessel, C. Gutachten über die Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung von Mindestfixierzeiten von Holzschutzmitteln. UBA-Texte 83-03, Berlin, 2003.  
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2547.pdf>
- Schoknecht, U., Wegner, R., Melcher, E., Seidel, B., Kussatz, C., Maletzki, D. The influence of test parameters on the emission of biocides from preservative-treated wood in leaching tests. UBA-Bericht, Förderkennzeichen 203 67 441. Berlin, 2004.
- Stoob, K. *Veterinary Sulfonamide Antibiotics in the Environment: Fate in Grassland Soils and Transport to Surface Water*, PhD thesis, ETH Zürich, Switzerland, 2005. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/eserv/eth:28821/eth-28821-02.pdf#search=%22Stoob%22>
- Togerö, Å. *Leaching of hazardous substances from concrete constituents and painted wood panels*. PhD thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2004.
- UBA. *Meeresumweltschutz – Reduzierung des Eintrags gefährlicher Stoffe*. Berichtskennnummer II 2.3 – 20 031/36 (SRU), gemäß Erlass WA I 6 (M) – 23026/0 (vom 09. März 2004), Berichtsdatum 13. Mai 2004.
- UBA. *Field, fate and effect studies on the biocide N-tert-butyl-N'-cyclopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine - Irgarol (CAS-No 28159-98-0)*. Schmidt, R. Berghahn, R., Feibicke, M., Mailahn, W., Meineke, S., Mohr, S., Umweltbundesamt, Dessau, 2007.
- Uhlig, S., Simon, K., Antoni, S., Kunath, K. *Emissions of biocides through in-situ treatment with wood preservatives*. UBA-Bericht, Förderkennzeichen 360 04 019, Umweltbundesamt, Dessau, 2007.
- Watermann, B., Weaver, Hass, K. *Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 zu ausgewählten Produktgruppen. Teilvorhaben 3: Biozidfreie Antifouling (AF)-Produkte*. UBA-Texte 45-04, Umweltbundesamt, Dessau, 2004. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2829.pdf>
- Walser, A., Burkhardt, M., Zuleeg, S., Boller, M. Gewässerbelastung durch Biozide aus Gebäudefassaden. *GWA* **2008**, 8, 1-9.
- Weigel, S., Berger, U., Jensen, E., Kallenborn, R., Thoresen, H., Hühnerfuss, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* **2004**, 56, 583-592.